



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
C07C 67/287 (2006.01)
C07C 67/297 (2006.01)
C07C 67/14 (2006.01)
C07C 69/63 (2006.01)
C07C 69/708 (2006.01)
C07C 51/58 (2006.01)
C07C 53/46 (2006.01)
C07C 59/135 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2003112231/04, 27.09.2001

(24) Дата начала действия патента: 27.09.2001

(30) Приоритет: 27.09.2000 (пп.1-9) JP 2000-295141

(43) Дата публикации заявки: 20.09.2004

(45) Опубликовано: 27.01.2006 Бюл. № 03

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SU 349294 A1, 01.01.1972.
SU 795452 A3, 07.01.1981.
WO 9525082 A1, 21.09.1995.
WO 0056694 A1, 28.09.2000.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 28.04.2003

(86) Заявка РСТ:
JP 01/08433 (27.09.2001)

(87) Публикация РСТ:
WO 02/26688 (04.04.2002)

Адрес для переписки:

129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

ОКАЗОЕ Такаси (JP),
ВАТАНАБЕ Кунио (JP),
ТАТЕМАЦУ Син (JP),
СИРАКАВА Даисукэ (JP),
ЯНАСЕ Коити (JP),
СУЗУКИ Ясухиро (JP)

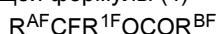
(73) Патентообладатель(ли):

АСАХИ ГЛАСС КОМПАНИ, ЛИМИТЕД (JP)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИРОВАННОГО СЛОЖНОЭФИРНОГО СОЕДИНЕНИЯ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения промышленно полезных фторсодержащих соединений, таких как фторированное сложноэфирное соединение и фторангидридное соединение. Предложено фторированное сложноэфирное соединение, являющееся углеводородным соединением, в котором все группы С-Н фторированы до С-Ф, общей формулы (4)



где R^{AF} , R^{1F} и R^{BF} имеют соответствующие значения. Получение фторированного сложноэфирного соединения включает фторирование сложноэфирного соединения (4), которое представляет собой сложный эфир соединения, имеющего гидроксильную(ые)

группу(ы), соединением, имеющим ацилфторидную(ые) группу(ы), и которое имеет структуру, которая может быть фторирована в жидкой фазе, с получением фторированного сложноэфирного соединения, где фторирование осуществляют в жидкой смеси сложноэфирного соединения и соединения, имеющего ацилфторидную(ые) группу(ы). Достигнутый технический результат заключается в разработке способа, который можно осуществлять без подготовки растворителя для каждой реакции и который можно осуществлять без отделения растворителя перед осуществлением следующей стадии. Также он является удобным способом, который можно осуществлять без использования неблагоприятного для окружающей среды растворителя, такого как R-113. 2 н. и 7 з.п. ф-лы, 7 табл.



(51) Int. Cl.

C07C 67/287 (2006.01)
C07C 67/297 (2006.01)
C07C 67/14 (2006.01)
C07C 69/63 (2006.01)
C07C 69/708 (2006.01)
C07C 51/58 (2006.01)
C07C 53/46 (2006.01)
C07C 59/135 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2003112231/04, 27.09.2001**

(24) Effective date for property rights: **27.09.2001**

(30) Priority: **27.09.2000 (cl.1-9) JP 2000-295141**

(43) Application published: **20.09.2004**

(45) Date of publication: **27.01.2006 Bull. 03**

(85) Commencement of national phase: **28.04.2003**

(86) PCT application:
JP 01/08433 (27.09.2001)

(87) PCT publication:
WO 02/26688 (04.04.2002)

Mail address:
**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**OKAZOE Takasi (JP),
VATANABE Kunio (JP),
TATEMATsU Sin (JP),
SIRAKAVA Daisuke (JP),
JaNASE Koiti (JP),
SUZUKI Jasukhiro (JP)**

(73) Proprietor(s):

ASAKHi GLASS KOMPANI, LIMITED (JP)

(54) FLUORINATED ESTER COMPOUND PREPARATION METHOD

(57) Abstract:

FIELD: industrial organic synthesis.

SUBSTANCE: invention relates to industrially useful fluorine-containing compounds such as fluorinated ester compounds and acyl fluoride compounds. Invention, in particular, provides ester compound wherein all C-H groups are fluorinated and which is depicted by general formula RAFCFR1FOCORBF (4), where RAF, CFR1, and RBF are specified elsewhere. Preparation of the ester compound comprises fluorination of ester (4), which has hydroxyl group(s), acyl

fluoride group(s) and which has a structure allowing compound to be fluorinated in liquid phase, fluorination being effected in mixture of ester compound and compound having acyl fluoride group(s). Method does not involve environmentally unfriendly solvent such as, for instance, R-113.

EFFECT: enabled fluorination requiring no specific solvent for each reaction and which can be carried out without separation of solvent before next stage.

9 cl, 8 ex

Описание

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу получения промышленно полезных фторсодержащих соединений, таких как фторированное сложноэфирное соединение и фторангидридное соединение.

Предшествующий уровень

Фторированное сложноэфирное соединение, являющееся углеводородным соединением, в котором все группы С-Н фторированы до С- F , может быть использовано, например, в качестве предшественника фторполимерного материала. В качестве способа фторирования углеводородного соединения, содержащего С-Н, известны способ с использованием трифторида кобальта, способ прямого фторирования с использованием фтора (F_2) и способ, при осуществлении которого реакцию фторирования проводят электролизом фтористого водорода в электролизере (далее в описании называемый как способ ECF).

В случае осуществления реакции фторирования с использованием фтора в жидкой фазе, обычно в качестве реакционного растворителя для образования жидкой фазы используется растворитель, который не взаимодействует с фтором, но растворяет фтор (такой как растворитель, состоящий из перфторсоединения). В качестве реакционного растворителя, используемого в традиционном способе, может быть назван хлорфторуглеводородный растворитель, такой как CCl_2FCClF_2 (далее в описании обозначенный как R-113), или фторсодержащий типичный растворитель, такой как перфторуглеводород или простой хлорперфторполиэфир (JP-A-4-500520). Из числа указанных растворителей хлорфторуглеводород обладает потенциальной способностью истощать озоновый слой, поэтому его производство ограничено и в будущем он будет больше не пригоден. Кроме того, углеводородное соединение, используемое в качестве субстрата в реакции фторирования, во многих случаях имеет невысокую растворимость в растворителе, вследствие чего реакцию фторирования осуществляют при чрезмерно низкой концентрации, что приводит к проблеме, связанной с низкой производительностью, или к проблеме, возникающей вследствие того, что реакцию осуществляют в суспензионной системе, которая является неблагоприятной для протекания реакции.

Описание изобретения

Заявитель настоящего изобретения обнаружил, что в случае получения сложного перфторэфира, способного превращаться, например, в исходный мономер фторполимера, такой как простой перфтор(алкилвиниловый эфир), за счет реакции фторирования в жидкой фазе, реакционный процесс будет очень эффективно осуществлен без затруднений, таких как уменьшение выхода реакции фторирования, когда используются сложноэфирное соединение и ацилфторид, соответствующий структуре сложноэфирного соединения. В частности, заявитель обнаружил, что когда в качестве субстрата в реакции фторирования используется частично фторированный сложный эфир, имеющий специфическую структуру, растворимость субстрата в жидкой фазе имеет тенденцию повышению, объемная производительность тенденцию к увеличению и реакционный процесс упрощается, и когда реакцию фторирования осуществляют в форме жидкой смеси с перфторацилхлоридом, соответствующим структуре частично фторированного сложного эфира, можно осуществить более эффективный реакционный процесс. Настоящее изобретение предусматривает следующие способы получения:

1. Способ получения фторированного сложноэфирного соединения, включающий фторирование сложноэфирного соединения, которое представляет собой сложный эфир соединения, имеющего гидроксильную(ые) группу(ы), соединением, имеющим ацилфторидную(ые) группу(ы), и которое имеет структуру, которая может быть фторирована в жидкой фазе, с получением фторированного сложноэфирного соединения, где фторирование осуществляют в форме жидкой смеси сложноэфирного соединения и соединения, имеющего ацилфторидную(ые) группу(ы).

2. Указанный выше способ, в котором сложноэфирное соединение представляет собой

соединение, полученное этерификацией соединения, имеющего гидроксильную(ые) группу(ы), и соединения, имеющего ацилфторидную(ые) группу(ы).

3. Указанный выше способ, в котором жидкую смесь сложноэфирного соединения и соединения, имеющего ацилфторидную(ые) группу(ы), получают этерификацией с использованием соединения, имеющего ацилфторидную(ые) группу(ы), где количество соединения, имеющего ацилфторидную(ые) группу(ы), больше стехиометрического количества, необходимого для этерификации всех гидроксильных групп в соединении, имеющем гидроксильную(ые) группу(ы), и количество является таким, при котором непрореагировавшее соединение, имеющее ацилфторидную(ые) группу(ы), остается в продукте реакции.

4. Указанный выше способ, в котором сложноэфирное соединение представляет собой соединение (3), приведенное ниже, соединение, имеющее ацилфторидную(ые) группу(ы), представляет соединение (2), приведенное ниже, и фторированное сложноэфирное соединение представляет собой соединение (4), приведенное ниже:

15 FCOR^{BF} (2)

$\text{R}^{\text{A}}\text{CHR}^1\text{OCOR}^{\text{BF}}$ (3)

$\text{R}^{\text{AF}}\text{CFR}^1\text{FCOR}^{\text{BF}}$ (4)

где каждый из R^{A} и R^{AF} , которые могут быть одинаковыми или различными, представляет одновалентную органическую группу и когда R^{A} и R^{AF} отличаются друг от друга, R^{AF} является одновалентной органической группой, полученной фторированием R^{A} . R^{BF} представляет одновалентную насыщенную органическую перфторгруппу. R^1 представляет атом водорода или одновалентную органическую группу. R^1F представляет атом фтора, когда R^1 представляет атом водорода, когда R^1 представляет одновалентную органическую группу, каждый из R^1 и R^1F , которые могут быть одинаковыми или различными, является одновалентной органической группой, и когда R^1 и R^1F отличаются друг от друга, R^1F представляет одновалентную органическую группу, полученную фторированием R^1 .

5. Указанный выше способ, в котором жидкая смесь соединения (3) и соединения (2) представляет собой продукт реакции, полученный взаимодействием соединения (1), приведенного ниже, с соединением (2), взятым в избытке по отношению к соединению (1):

$\text{R}^{\text{A}}\text{CHR}^1\text{OH}$ (1)

где R^{A} и R^1 являются такими, как определено выше.

6. Способ получения соединения (5), приведенного ниже, и/или следующего соединения (2), приведенного ниже, включающий реакцию диссоциации сложноэфирной связи в соединении (4), полученном указанным выше способом:

$\text{R}^{\text{AF}}\text{COR}^1\text{F}$ (5)

$\text{R}^{\text{BF}}\text{COF}$ (2),

где R^{AF} и R^1F являются такими, как определено выше.

7. Указанный выше способ, в котором реакцию диссоциации сложноэфирной связи соединения (4) осуществляют в форме жидкой смеси соединения (2) и соединения (4), полученной реакцией фторирования жидкой смеси соединения (3) и соединения (2).

8. Указанный выше способ, в котором реакцию диссоциации сложноэфирной связи осуществляют без добавления растворителя отличного от соединения (2), к жидкой смеси соединения (4) и соединения (2).

9. Указанный выше способ, в котором часть или все соединение (2), полученное указанным выше способом, или, когда R^1F является атомом фтора, часть или все соединение (5) и/или соединение (2) используют в качестве соединения (2) для взаимодействия с соединением (1).

10. Указанный выше способ, в котором R^{AF} и R^{BF} представляют группы, имеющие одинаковую структуру.

11. Указанный выше способ, в котором фторирование в жидкой фазе осуществляют

реакцией с фтором в жидкой фазе.

12. Указанный выше способ, в котором фторирование в жидкой фазе осуществляют в отсутствие растворителя, отличного от соединения (2).

Наилучший вариант осуществления изобретения

5 В настоящем описании органическая группа представляет собой группу, в которой существенными являются атомы углерода, и она может быть насыщенной группой или ненасыщенной группой. Атом, который может быть замещен фтором, может быть атомом водорода, связанным с углеродом.

10 Атомная группа, которая может быть замещена фтором, может быть, например, углерод-углеродной ненасыщенной двойной связью или углерод-углеродной ненасыщенной тройной связью. Так, например, в том случае, когда в органической группе присутствует углерод-углеродная двойная связь, фтор присоединяется к углерод-углеродной двойной связи фторированием в жидкой фазе с образованием углерод-углеродной простой связи. Кроме того, в том случае, когда в органической группе присутствует углерод-углеродная
15 тройная связь, фтор присоединяется к углерод-углеродной тройной связи фторированием в жидкой фазе с образованием углерод-углеродной простой связи и углерод-углеродной двойной связи. Насыщенная органическая группа, кроме того, представляет собой группу, имеющую в качестве углерод-углеродных связей в группе только простые связи.

20 В качестве одновалентной органической группы предпочтительна группа, выбранная из одновалентной углеводородной группы, одновалентной углеводородной группы, содержащей гетероатом, галогенированной одновалентной углеводородной группы и галогенированной (одновалентной углеводородной, содержащей гетероатом) группы, и в случае, когда одновалентная органическая группа представляет собой насыщенную группу, из числа указанных выше групп предпочтительной является насыщенная группа. С точки
25 зрения растворимости в жидкой фазе, используемой во время реакции фторирования, органическая группа имеет число атомов углерода, равное предпочтительно от 1 до 20, особо предпочтительно от 1 до 10.

30 Углеводородная группа может быть алифатической углеводородной группой или ароматической углеводородной группой, при этом предпочтительной является алифатическая углеводородная группа. Кроме того, в алифатической углеводородной группе в качестве углерод-углеродной связи может присутствовать простая связь, двойная связь или тройная связь. Алифатическая углеводородная группа может иметь любую линейную структуру, разветвленную структуру, циклическую структуру и структуру, имеющую частично циклическую структуру.

35 Одновалентная насыщенная органическая группа предпочтительно представляет собой одновалентную насыщенную углеводородную группу. Одновалентная насыщенная углеводородная группа может быть алкильной группой и ее структура может быть любой линейной структурой, разветвленной структурой, циклической структурой и структурой, являющейся частично циклической.

40 Число атомов углерода в алкильной группе предпочтительно составляет от 1 до 20, особо предпочтительно от 1 до 10. Алкильная группа, имеющая линейную структуру, может быть, например, метильной группой, этильной группой, пропильной группой или бутильной группой. Алкильная группа, имеющая разветвленную структуру, может быть, например, изопропильной группой, изобутильной группой, втор-бутильной группой или трет-
45 бутильной группой. Алкильная группа, имеющая циклическую структуру, может быть, например, циклоалкильной группой, бициклоалкильной группой или группой, имеющей алициклическую спироструктуру, она предпочтительно представляет собой 3-6-членную циклоалкильную группу и может быть, например, циклопентильной или циклогексильной группой.

50 Алкильная группа, содержащая циклическую часть, может быть алкильной группой (линейная структура или разветвленная структура), замещенной указанной выше алкильной группой, имеющей указанную выше циклическую структуру, или группой, имеющей циклическую часть в алкильной группе, дополнительно замещенной алкильной

группой (линейная структура или разветвленная структура). Предпочтительной является группа, имеющая, по меньшей мере, один атом водорода в алкильной группе, замещенной 3-6-членной циклоалкильной группой, и в особенности предпочтительны, например, циклопентилметильная группа, циклогексилэтильная группа и этилциклогексилметильная группа. В качестве другой группы может быть названа алкильная группа, имеющая ароматическое кольцо (например, аралкильная группа, такая как бензильная или фенетильная группа), или алкильная группа, имеющая гетероциклическое кольцо (например, пиридилметильная или фурфурильная группа).

Атом галогена в галогенированной группе представляет атом фтора, атом хлора, атом брома или атом иода, причем предпочтительным является атом фтора, атом хлора или атом брома, и, с точки зрения полезности соединения, в особенности предпочтителен атом фтора или атом фтора и атом хлора.

В настоящем описании галогенирование означает замещение, по меньшей мере, одного атома водорода атомом галогена. Неполное галогенирование означает замещение части атомов водорода атомами галогена. Таким образом, в частично галогенированной группе присутствует атом водорода. Пергалогенирование означает, что галогенированы все атомы водорода. Поэтому в пергалогенированной группе атом водорода отсутствует. Указанные значения терминов «галогенирование», «неполное галогенирование» и «пергалогенирование» подобны значениям в случае, где атом галогена точно определен.

Галогенированная насыщенная углеводородная группа представляет собой группу, имеющую, по меньшей мере, один атом водорода, присутствующий в указанной выше насыщенной углеводородной группе, замещенной атомом галогена. В галогенированной насыщенной углеводородной группе может присутствовать или может не присутствовать атом водорода. В качестве атома галогена в галогенированной насыщенной углеводородной группе предпочтительны атом фтора, атом хлора или атом фтора и атом хлора.

Частично галогенированная насыщенная углеводородная группа представляет собой группу, имеющую часть атомов водорода, присутствующих в указанной выше насыщенной углеводородной группе, замещенной атомами галогена. В частично галогенированной насыщенной углеводородной группе присутствует атом водорода.

Пергалогенированная насыщенная углеводородная группа представляет собой группу, где все имеющиеся в насыщенной углеводородной группе атомы водорода замещены атомами галогена. В пергалогенированной насыщенной углеводородной группе атомы водорода отсутствуют. Присутствующие в галогенированной группе или пергалогенированной группе атомы галогена могут быть одного или, по меньшей мере, двух видов.

Галогенированная насыщенная углеводородная группа может иметь линейную или разветвленную структуру, циклическую структуру или структуру, имеющую циклическую часть. Число атомов углерода в галогенированной одновалентной насыщенной углеводородной группе предпочтительно равно от 1 до 20. Галогенированная одновалентная насыщенная углеводородная группа может быть, например, фторалкильной группой или фтор(частично хлорированной)алкильной группой.

Пергалогенированная одновалентная насыщенная углеводородная группа предпочтительно представляет собой перфторалкильную группу или (частично хлорированную алкильную) перфторгруппу (т.е. группу, все атомы водорода которой в частично хлорированной алкильной группе фторированы). Кроме того, (частично фторзамещенная алкильная) перфторгруппа является такой же, как и перфторалкильная группа, и (частично фторированная алкиленовая) перфторгруппа является такой же, как перфторалкиленовая группа.

Содержащая гетероатом насыщенная углеводородная группа представляет собой группу, включающую гетероатом, такой как атом кислорода, азота или серы, атомы углерода и атомы водорода. Гетероатом может быть гетероатомом как таковым или он может представлять гетероатомную группу, имеющую гетероатомы или гетероатом и

другой атом, связанные друг с другом. Каждый из гетероатомов и гетероатомных групп предпочтительно не подвергается превращениям в реакции пиролиза. Гетероатом может быть, например, атомом кислорода в простом эфире (O в C-O-C) или =O и в особенности предпочтителен атом кислорода в простом эфире. Число атомов углерода в содержащей
5 гетероатом насыщенной углеводородной группе предпочтительно равно от 1 до 20. В качестве содержащей гетероатом насыщенной углеводородной группы, группы, имеющей двухвалентный гетероатом, или двухвалентной гетероатомной группы, вставленной между углерод-углеродной связью указанной выше насыщенной углеводородной группы, предпочтительной является группа, имеющая гетероатом, связанный с атомом углерода в
10 указанной выше насыщенной углеводородной группе, или группа, имеющая двухвалентный гетероатом или двухвалентную гетероатомную группу, связанную с атомом углерода в концевой связи указанной выше насыщенной углеводородной группы.

С точки зрения полезности, в качестве содержащей гетероатом группы особо предпочтительной является группа, содержащая атом кислорода в простом эфире. С точки
15 зрения доступности, простоты получения и полезности продукта, особо предпочтительной в качестве одновалентной группы является алкильная группа, содержащая атом кислорода (такая как алкоксиалкильная группа). Кроме того, в качестве одновалентной алифатической углеводородной группы, содержащей циклическую часть, имеющую атом кислорода в простом эфире, вставленный между углерод-углеродными атомами, может
20 быть названа, например, алкильная группа, имеющая скелет диоксолана.

В качестве алкоксиалкильной группы предпочтительной является группа, имеющая один атом водорода, присутствующий в алкильной группе, которая была указана для представленной выше одновалентной алифатической углеводородной группы, замещенной
25 алкоксильной группой. Число атомов углерода в алкоксильной группе предпочтительно составляет от 1 до 10. Алкоксиалкильная группа может быть, например, этоксиметильной группой, 1-пропоксиэтильной группой или 2-пропоксиэтильной группой.

В качестве галогенированной (содержащей гетероатом насыщенной углеводородной) группы предпочтительной является (содержащая гетероатом насыщенная углеводородная)
30 фторгруппа или (частично хлорированная (содержащая гетероатом насыщенная углеводородная)) фторгруппа. Число атомов углерода в галогенированной (содержащей гетероатом насыщенной углеводородной) группе предпочтительно равно от 1 до 20.

Пергалогенированная (содержащая гетероатом одновалентная насыщенная углеводородная) группа может иметь линейную структуру или разветвленную структуру. Она предпочтительно представляет собой (содержащую гетероатом одновалентную
35 насыщенную углеводородную) перфторгруппу или (частично хлорированную (содержащую гетероатом одновалентную насыщенную углеводородную)) перфторгруппу, особо предпочтительно (содержащую гетероатом алкильную) перфторгруппу или (частично хлорированную (содержащую гетероатом алкильную)) перфторгруппу, особо предпочтительно (алкоксильную) перфторгруппу или (частично хлорированную
40 (алкоксильную)) перфторгруппу. Конкретные примеры данных групп показаны в установленных соединениях, представленных в дальнейшем описании.

Сложноэфирное соединение в настоящем изобретении представляет собой соединение, которое является сложным эфиром соединения, имеющего гидроксильную(ые) группу(ы), и
45 соединения, имеющего ацилфторидную(ые) группу(ы) (FC(O)-группу), и которое имеет структуру, которая может быть фторирована. Способ его получения в особенности не ограничен до тех пор, пока сложноэфирное соединение представляет собой соединение, имеющее структуру, образованную в особенности, когда соединение, имеющее гидроксильную(ые) группу(ы), и соединение, имеющее ацилфторидную(ые) группу(ы),
50 подвергаются этерификации. Так, например, в качестве сложноэфирного соединения может быть названо соединение, полученное этерификацией соединения, имеющего гидроксильную(ые) группу(ы), по меньшей мере, одним соединением, выбранным из C(CO)-группы, BrC(O)-группы и карбоксильной группы. Кроме того, сложноэфирное соединение в настоящем изобретении может быть соединением, полученным с

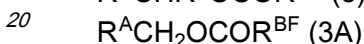
применением другого химического превращения в отношении части, отличной от сложноэфирной связи, после этерификации. Химическое превращение может быть реакцией присоединения хлора к углерод-углеродной двойной связи (C=C) с образованием вицинальной дихлорструктуры (CCl-CCl). Кроме того, число сложноэфирных связей в

5 сложноэфирном соединении в особенности не ограничено.

Сложноэфирное соединение предпочтительно представляет собой соединение, полученное этерификацией соединения, имеющего гидроксильную(ые) группу(ы), соединением, имеющим ацилфторидную(ые) группу(ы). В этом случае в качестве соединения, имеющего гидроксильную(ые) группу(ы), может быть использовано

10 соединение, имеющее, по меньшей мере, одну гидроксильную группу, и в качестве соединения, имеющего ацилфторидную(ые) группу(ы), может быть использовано соединение, имеющее, по меньшей мере, одну ацилфторидную группу.

Сложноэфирное соединение предпочтительно представляет собой соединение, полученное этерификацией соединения, имеющего одну гидроксильную группу, соединением, имеющим одну ацилфторидную группу, и особо предпочтительно соединение (3), приведенное ниже. Соединение (3) может быть соединением (3A), приведенным ниже, где R¹ является атомом водорода, или соединением (3B), приведенным ниже, где R¹ является одновалентной органической группой (R¹⁰):



R^A представляет одновалентную органическую группу, предпочтительно группу, имеющую атом водорода, с точки зрения доступности исходного сырья, более

25 предпочтительно насыщенную группу, имеющую атом водорода, с точки зрения эффективности имеющейся в виду реакции и полезности соединения, которое намереваются получить.

Кроме того, в качестве R^A предпочтительной является одновалентная насыщенная углеводородная группа, частично галогенированная одновалентная насыщенная

30 углеводородная группа, одновалентная насыщенная углеводородная группа, содержащая эфирный атом кислорода, или частично галогенированная (содержащая эфирный атом кислорода одновалентная насыщенная углеводородная) группа. Особо предпочтительно R^A представляет алкильную группу, частично хлорированную алкильную группу, алкоксиалкильную группу или частично хлорированную (алкоксиалкильную) группу.

R^A необязательно изменяется в зависимости от структуры R^{AF} в соединении, которое намереваются получить. Одно преимущество способа настоящего изобретения состоит в том, что могут быть использованы различные структуры с различными структурами R^A.

R^{BF} представляет одновалентную органическую перфторгруппу, предпочтительно группу, имеющую все атомы водорода, присутствующие в группе, выбранной из

40 одновалентной насыщенной углеводородной группы, частично галогенированной одновалентной насыщенной углеводородной группы, содержащей эфирный атом кислорода одновалентной насыщенной углеводородной группы и частично галогенированной (содержащей эфирный атом кислорода одновалентной насыщенной углеводородной) группы, замещенные атомами фтора (т.е. перфторированную группу),

45 особо предпочтительно группу, имеющую все атомы водорода, присутствующие в группе, выбранной из алкильной группы, частично галогенированной алкильной группы, алкоксиалкильной группы и частично галогенированной (алкоксиалкильной) группы, замещенные атомами фтора.

R¹ представляет атом водорода или одновалентную органическую группу.

50 Когда R¹ представляет одновалентную органическую группу, предпочтительной является алкильная группа, особо предпочтительной является метильная группа.

С точки зрения простоты реакции фторирования, описанной ниже, в частности реакции, в которой используется фтор, соединение (3) в настоящем изобретении предпочтительно

имеет содержание фтора, по меньшей мере, 30 мас.%, особо предпочтительно от 30 до 86 мас.%, наиболее предпочтительно от 30 до 76 мас.%. Если содержание фтора является слишком низким, растворимость в жидкой фазе также является чрезвычайно низкой, реакционная система реакции фторирования имеет тенденцию к неоднородности, и
 5 соединение (3), полученное в непрерывной реакции, не может быть попутно возвращено в реакционную систему. Верхний предел содержания фтора не ограничен, однако, если его содержание слишком высокое, это ведет к затруднению получения соединения (3) и возрастанию затрат, что является неэкономичным.

Для предотвращения неблагоприятной реакции фторирования в газовой фазе и гладкого
 10 проведения реакции фторирования в жидкой фазе молекулярная масса соединения (3) предпочтительно составляет от 200 до 1000. Если молекулярная масса слишком мала, соединение (3) имеет тенденцию к свободному испарению, вследствие чего во время реакции фторирования в жидкой фазе может происходить реакция диссоциации в газовой фазе. С другой стороны, если молекулярная масса слишком велика, очистка соединения
 15 (3) становится затруднительной.

В качестве конкретных примеров соединения (3A) могут быть представлены следующие соединения:

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OCOCF}_2\text{CF}_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$,
 20 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$,
 $\text{CHCl}=\text{CClO}(\text{CH}_2)_5\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$,
 $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_2\text{CFClCF}_2\text{CCl}$.

В качестве конкретных примеров соединения (3B) могут быть представлены следующие соединения:

$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$.

Соединение (3) предпочтительно представляет собой соединение, полученное
 30 этерификацией соединения (1) соединением (2). В качестве соединения (1) может быть указано соединение (1A), приведенное ниже, в котором R^1 является атомом водорода, и соединение (1B), приведенное ниже, в котором R^1 является одновалентной органической группой (R^{10}). В данном случае R^A , R^1 , R^{10} и R^{BF} являются такими, как определено выше.

$\text{R}^A\text{CHR}^1\text{OH}$ (1)
 35 FCOR^{BF} (2)
 $\text{R}^A\text{CH}_2\text{OH}$ (1A)
 $\text{R}^A\text{CHR}^{10}\text{OCOR}^{\text{BF}}$ (1B)

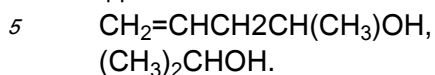
В качестве конкретных примеров соединения (1A) могут быть представлены следующие
 40 соединения:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$,
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$,
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
 45 $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
 $\text{CHCl}=\text{CClO}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$,
 50 $\text{CF}_2\text{ClCFClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Соединение (1A) является легкодоступным или оно может быть легко получено известным способом. Так, например, 3,4-дихлор-1-бутанол может быть легко получен известным способом, описанным, например, в патенте США 4261901. Кроме того, может быть легко получен 2-алкоксилированный спирт способом, раскрытым, например, в: J. Am.

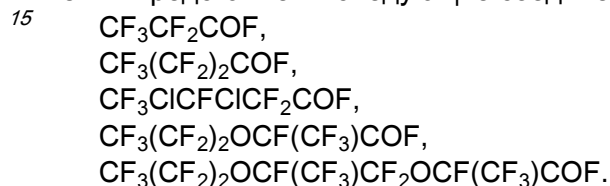
Chem. Soc., 49, 1080 (1927), Bull. Soc. Chim. Fr., 1813 (1960), Can. J. Chem., 43, 1030 (1965), Synthesis, 280 (1981).

В качестве конкретных примеров соединения (1B) могут быть представлены следующие соединения:



С точки зрения доступности соединение (1) предпочтительно представляет собой соединение, в котором R^A является группой, не содержащей атом фтора. Кроме того, соединение (1), в котором R^A является группой, содержащей атом фтора, предпочтительно представляет собой соединение, имеющее содержание фтора менее 20%, особо предпочтительно менее 10%.

R^{BF} в соединении (2) представляет одновалентную насыщенную органическую перфторгруппу. В качестве конкретных примеров соединения (2) могут быть представлены следующие соединения:



20 Само по себе соединение (2) не фторируется и поэтому оно удобно может быть использовано в качестве жидкого растворителя для образования жидкой фазы, предназначенной для реакции фторирования.

Что касается способа получения соединения (3) этерификацией соединения (1) соединением (2), поскольку они имеют различные структуры, и соединение (1) может быть доступно в виде соединения, имеющего R^A , соответствующий R^{AF} в целевом соединении (3), то соединения (3) могут быть получены с различными структурами. Кроме того, при осуществлении реакции фторирования с использованием соединения (3) может быть получено соединение (4), которое трудно получить традиционным способом. Соединение (4), которое трудно получить традиционным способом, может быть таким, в котором структура R^{AF} -части является коплексной, или может быть получено фторированное сложноэфирное соединение с низкой молекулярной массой, вследствие чего в результате реакции фторирования в газовой фазе образуется много побочных продуктов.

В настоящем изобретении фторирование осуществляют в форме жидкой смеси сложноэфирного соединения и указанного выше соединения, имеющего ацилфторидную(ые) группу(ы). Жидкая смесь может быть получена включением сложноэфирного соединения, полученного различными способами, в соединение, имеющее ацилфторидную(ые) группу(ы). Однако жидкую смесь в настоящем изобретении предпочтительно получают этерификацией соединения, имеющего гидроксильную(ые) группу(ы), соединением, имеющим ацилфторидную(ые) группу(ы).

40 Так, например, предпочтительно, чтобы жидкая смесь сложноэфирного соединения и соединения, имеющего ацилфторидную(ые) группу(ы), была получена этерификацией с использованием соединения, имеющего ацилфторидную(ые) группу(ы), причем количество соединения, имеющего ацилфторидную(ые) группу(ы), должно быть больше стехиометрического количества, необходимого для этерификации всех гидроксильных групп в соединении, имеющем гидроксильную(ые) группу(ы), и количество должно быть таким, чтобы непрореагировавшее соединение, имеющее ацилфторидную(ые) группу(ы), оставалось в продукте реакции.

50 Так, например, для получения жидкой смеси соединения (3) и соединения (2), когда соединение (1) и соединение (2) подвергаются этерификации при осуществлении реакции в присутствии соединения (2) в количестве больше стехиометрического количества по отношению к соединению (1) (далее в описании указывается как «избыточное количество»), продукт реакции может быть жидкой смесью соединения (3) и соединения (2). Поскольку этерификация представляет собой реакцию, которая может происходить с

высокой степенью превращения, когда ее осуществляют с использованием соединения (2), взятого в избыточном количестве, то по существу все соединение (1) расходуется на реакцию, и продукт реакции может быть жидкой смесью соединения (3), образованного этерификацией, и непрореагировавшего соединения (2). В данном случае соединение (2) предпочтительно используют в количестве, взятом в молях, по меньшей мере, в 1,1 раза больше, особо предпочтительно от 1,1 до 10 раз больше количества соединения (1), взятого в молях.

При осуществлении способа этерификации соединения, имеющего ацилфторидную(ые) группу(ы) (такого как соединение (2)), взятого в избыточном количестве по отношению к соединению, имеющему гидроксильную(ые) группу(ы) (такому как соединение (1)), по существу все соединение, имеющее гидроксильную(ые) группу(ы), расходуется на реакцию. В результате, преимущество состоит в том, что можно не проводить стадию извлечения соединения, имеющего гидроксильную(ые) группу(ы), из продукта реакции перед последующей реакцией фторирования. Кроме того, преимущество состоит в том, что можно избежать превращения гидроксильных групп в группы -OF в последующей реакции фторирования, которое требует аккуратного проведения реакции. То есть способ, в котором продукт этерификации соединения (1) с соединением (2), взятым в избыточном количестве, представляет собой жидкую смесь, является выгодным способом, поскольку последующую реакцию фторирования можно осуществлять без стадии выделения соединения (1) после этерификации.

Этерификацию соединения (1) с соединением (2) можно осуществлять в присутствии растворителя, отличного от соединения (2) (далее в описании указывается как «растворитель 1»), однако, с точки зрения эффективности процесса, ее предпочтительно осуществляют в избыточном количестве соединения (2) и в отсутствие растворителя 1. Этерификация может происходить надлежащим образом даже в том случае, если растворитель 1, в частности, не используется, поскольку избыточное количество соединения (2) действует также в качестве растворителя.

Кроме того, в реакции соединения (1) с соединением (2), будет образовываться HF и соответственно в реакционной системе в качестве поглотителя HF может присутствовать фторид щелочного металла (такой как фторид натрия). Поглотитель HF особо предпочтительно используется в случае, когда соединение (1) или соединение (2) является нестойким к действию кислоты. Кроме того, в том случае, когда поглотитель HF не используется, предпочтительно удаление HF из реакционной системы, которое осуществляют в токе азота. Когда используется фторид щелочного металла, его количество, взятое в молях, предпочтительно больше количества соединения (2) в 1-10 раз.

Температура реакции в реакции соединения (1) с соединением (2) предпочтительно составляет, по меньшей мере, -50°C и самое большее $+100^{\circ}\text{C}$ или обычно не превышает температуру кипения растворителя. Кроме того, время реакции может быть соответствующим образом изменено в зависимости от скорости подачи исходного сырья и количества соединений, используемых в реакции. Давление в реакции (монотрическое давление, что так же подразумевается и далее) предпочтительно составляет диапазон от нормального давления до 2 МПа.

В настоящем изобретении фторирование осуществляют в форме жидкой смеси сложноэфирного соединения и соединения, имеющего ацилфторидную(ые) группу(ы). Так, например, когда сложноэфирное соединение представляет собой соединение (3), реакцию фторирования осуществляют в форме жидкой смеси соединения (3) и соединения (2). Соединение (2) может выступать в качестве жидкой фазы для реакции фторирования.

Поскольку соединение, имеющее ацилфторидную(ые) группу(ы), представляет собой соединение, имеющее структуру, которая подобна или имеет общее со структурой сложноэфирного соединения, является соединением, которое может хорошо растворять сложноэфирное соединение. В частности, соединение (2) представляет собой соединение, в котором R^{BF} является фторсодержащей группой, при этом фтор может быть легко

растворен в жидкой смеси, содержащей соединение 2 в качестве необходимого компонента. Кроме того, часть структуры соединения (2) подобна или имеет общее со структурой соединения (3), и поэтому соединение (2) является хорошим растворителем для соединения (3).

5 Масса соединения (2) в жидкой смеси предпочтительно, по меньшей мере, в 5 раз, особо предпочтительно в 10-100 раз больше массы соединения (3). Кроме того, так как соединение (2) расходуется в реакции фторирования, предпочтительно регулировать его количество в указанном выше диапазоне необязательным добавлением соединения (2) в реакционную систему реакции фторирования.

10 Кроме того, предпочтительно структуру R^{BF} в соединении (2) приводят в соответствие со структурой R^A в соединении (1) с тем, чтобы соединение (3) легко растворялось в жидкой фазе во время фторирования. Так, например, предпочтительно структуру R^{BF} подбирают таким образом, чтобы содержание фтора в соединении 3 составляло, по меньшей мере, 30 мас.%. Кроме того, в случае, когда R^1 является атомом

15 водорода, особо предпочтительно чтобы R^{BF} был выбран аналогичным R^{AF} , что могло бы упростить стадию отделения продукта реакции.

Когда жидкую смесь получают реакцией этерификации, неочищенный продукт этерификации может быть использован непосредственно или он может быть подвергнут

20 дополнительной обработке, в случае необходимости. Дополнительная обработка неочищенного продукта может быть осуществлена, например, методом прямой перегонки неочищенного продукта, методом обработки неочищенного продукта разбавленным водным раствором щелочи с последующим жидкостным разделением, методом экстракции неочищенного продукта подходящим органическим растворителем с последующей

25 перегонкой или колоночной хроматографией на силикагеле. В том случае, когда в неочищенном продукте содержится соединение, имеющее гидроксильную(ые) группу(ы) (такое как соединение (1)), предпочтительно удалить соединение (1) как можно быстрее. Содержание в жидкой фазе соединения, имеющего гидроксильную(ые) группу(ы), предпочтительно составляет не более 10%, особо предпочтительно не более 3%, наиболее

30 предпочтительно не более 1%.

Реакция фторирования в настоящем изобретении представляет собой реакцию, в которой в сложноэфирное соединение вводится, по меньшей мере, один атом фтора. Реакцию фторирования осуществляют в виде жидкофазной реакции. Реакция фторирования может быть осуществлена ECF способом, способом фторирования с

35 использованием кобальта или способом, в котором используется реакция с фтором (F_2). Из числа указанных способов предпочтительным является способ, в котором используется реакция с фтором в жидкой фазе (далее способ обозначен как способ жидкофазного фторирования), который предусматривает высокий выход и преимущественно способствует фторированию сложноэфирного соединения.

В качестве фтора в способе жидкофазного фторирования может быть непосредственно

40 использован газообразный фтор или может быть использован газообразный фтор, разбавленный инертным газом. В качестве инертного газа предпочтителен газообразный азот или газообразный гелий, с экономической точки зрения особенно предпочтителен газообразный азот. Количество газообразного фтора в газообразном азоте особо не

45 ограничено, но с точки зрения эффективности, оно предпочтительно составляет, по меньшей мере, 10 об.%, особо предпочтительно, по меньшей мере, 20 об.%.

В качестве жидкой фазы в реакции жидкофазного фторирования необходимым является соединение, имеющее ацилфторидную(ые) группу(ы). При фторировании соединения (3) соединение (2) является необходимым в качестве жидкой фазы. Кроме того, в качестве

50 жидкой фазы может быть также использовано соединение (3), применяемое в качестве субстрата в реакции фторирования, или соединение (4), образующееся в реакции фторирования. В качестве жидкой фазы в реакции жидкофазного фторирования может содержаться растворитель, отличный от соединения (2), соединения (3) и соединения (4) (далее указан как растворитель 2), однако для получения наиболее полного эффекта в

настоящем изобретении растворитель 2 предпочтительно не используется.

Реакционная система для реакции жидкофазного фторирования предпочтительно представляет собой периодическую систему или непрерывную систему. Кроме того, реакцию жидкофазного фторирования соединения (3) предпочтительно осуществляют

5 способом фторирования 1 или способом фторирования 2, приведенными ниже, при этом способ фторирования 2 является предпочтительным с точки зрения выхода реакции и селективности. Кроме того, в качестве газообразного фтора в случае периодической системы или в случае непрерывной системы может быть использован фтор, разбавленный инертным газом.

10 Способ фторирования 1: Жидкую смесь соединения (3) и соединения (2) загружают в реактор и начинают перемешивание. Затем осуществляют реакцию при непрерывной подаче газообразного фтора в жидкую фазу в реакторе при заданных температуре реакции и давлении реакции.

15 Способ фторирования 2: Соединение (2) загружают в реактор и начинают перемешивание. Затем в жидкую фазу в реакторе при заданном молярном отношении, заданных температуре реакции и давлении непрерывно и одновременно подают жидкую смесь соединения (3) и соединения (2) и газообразный фтор.

20 В качестве жидкой смеси соединения (3) и соединения (2) в способе фторирования 2 может быть непосредственно использован продукт реакции, полученный взаимодействием соединения (1) с избыточным количеством соединения (2), или, в случае необходимости, может быть использован продукт реакции, содержащий дополнительно добавленное соединение (2). Кроме того, когда в способе фторирования 2 соединение (3) разбавляют, концентрация соединения (3) предпочтительно составляет не более 20 мас.%, особо предпочтительно не более 10 мас.%.

25 Что касается количества фтора, используемого в реакции фторирования, то предпочтительно осуществлять реакцию в состоянии, когда присутствует фтор, таким образом, чтобы количество фтора всегда было избыточно эквивалентным по отношению к атомам водорода в сложноэфирном соединении, или с точки зрения селективности, в случае осуществления реакции периодическим способом или в случае осуществления

30 реакции непрерывным способом, особо предпочтительно использовать фтор в количестве, по меньшей мере, в 1,5 раза больше эквивалентного (т.е., по меньшей мере, в 1,5 раза больше, взятого в молях). Кроме того, предпочтительно всегда поддерживать количество фтора в избыточном эквивалентном количестве от момента начала реакции до ее завершения.

35 Температура реакции фторирования обычно предпочтительно составляет, по меньшей мере, -60°C и самое большее температуру кипения сложноэфирного соединения, с точки зрения выхода реакции, селективности и промышленной применимости, особо предпочтительно она находится в диапазоне от -50°C до $+100^{\circ}\text{C}$, и наиболее предпочтительно от -20°C до $+50^{\circ}\text{C}$. Давление для реакции фторирования особо не

40 ограничено и с точки зрения выхода реакции, селективности и промышленной применимости оно особо предпочтительно находится в диапазоне от 0 до 20 МПа.

45 Кроме того, для обеспечения эффективности протекания реакции фторирования следует предпочтительно добавлять в реакционную систему соединение, содержащее связь С-Н, или осуществлять ультрафиолетовое облучение. Когда осуществляют указанную операцию, присутствующее в реакционной системе сложноэфирное соединение может быть эффективно фторировано, и может быть заметно увеличена степень превращения.

Соединение, содержащее связь С-Н, предпочтительно представляет собой органическое соединение, отличное от сложноэфирного соединения, особо предпочтительно ароматический углеводород, предпочтительно бензол, толуол или тому подобное.

50 Количество соединения, содержащего связь С-Н, предпочтительно составляет от 0,1 до 10 мол.% по отношению к атомам водорода в сложноэфирном соединении, особо предпочтительно от 0,1 до 5 мол.%. Кроме того, когда соединение, содержащее связь С-Н, разбавляют растворителем и затем добавляют, предпочтительно, чтобы растворитель

для разбавления тоже представлял собой соединение, имеющее ацилфторидную(ые) группу(ы) (такое как соединение (2)).

Соединение, содержащее связь C-H, предпочтительно добавляют в таком состоянии, чтобы в реакционной системе присутствовал газообразный фтор. Кроме того, в том случае, когда добавляют соединение, содержащее связь C-H, предпочтительно, чтобы в реакционной системе создавалось повышенное давление. Создаваемое давление предпочтительно составляет от 0,01 до 5 МПа.

Если атом водорода в реакции фторирования замещается атомом фтора, в качестве побочного продукта будет образовываться HF. Для удаления побочного продукта HF предпочтительно обеспечить в реакционной системе совместное существование поглотителя HF или обеспечить контактирование отходящего газа с поглотителем HF на выходе газа из реактора. В качестве поглотителя HF может быть использован такой же поглотитель, как указано выше, при этом предпочтительным является NaF.

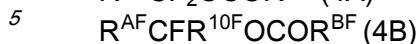
В случае, когда поглотителю HF дается возможность сосуществовать в реакционной системе, его количество предпочтительно составляет от 1 до 20 моль, особо предпочтительно от 1 до 5 моль по отношению к общему количеству атомов водорода, присутствующих в сложноэфирном соединении. В случае, когда поглотитель HF помещают в имеющееся в реакторе выпускное отверстие для газа, целесообразно последовательно расположить (а) холодильник (предпочтительно для поддержания температуры в диапазоне от 10°C до комнатной температуры, особо предпочтительно при около 20°C), (b) насадку из гранул NaF и (с) холодильник (предпочтительно для поддержания температуры от -78°C до +10°C, предпочтительно от -30°C до 0°C) в указанном порядке (а)-(b)-(с). Кроме того, для возврата конденсированной жидкости из холодильника (с) в реактор может быть предусмотрена линия возврата жидкости.

В настоящем изобретении при фторировании будет образовываться фторированное сложноэфирное соединение. В реакции фторирования будет образовываться фторированное сложноэфирное соединение, имеющее структуру, соответствующую углеродному скелету сложноэфирного соединения. В данном описании в случае присутствия в сложноэфирном соединении углерод-углеродной ненасыщенной связи для изменения состояния связи, по меньшей мере, к одной ненасыщенной связи могут быть добавлены атомы фтора. Так, например, при фторировании соединения (3) образуется соединение (4). Соединение (4) представляет собой соединение, у которого, по меньшей мере, один атом фтора введен в молекулу соединения (3).

R^{AF} в соединении (4) представляет группу, соответствующую R^A . Когда R^A является атомом водорода, который может быть фторирован, или одновалентной органической группой, имеющей ненасыщенную связь, и указанная группа при этом фторирована, R^{AF} в таком случае представляет группу, полученную фторированием R^A . Кроме того, в случае, когда R^A представляет одновалентную органическую группу, которая не может быть фторирована, или в случае, когда она не фторируется, даже если она представляет собой группу, которая может быть фторирована, она является группой, аналогичной R^A . В R^{AF} и R^A нет изменений в расположении углеродных атомов как до реакции фторирования, так и после нее. Кроме того, R^{BF} представляет группу, аналогичную R^{BF} в соединении (3). Когда R^1 является атомом водорода, R^{1F} представляет атом фтора. Когда R^1 является одновалентной органической группой, R^{1F} представляет одновалентную органическую группу, аналогичную или отличающуюся от R^1 , и когда R^1 и R^{1F} отличаются друг от друга, R^{1F} представляет одновалентную органическую группу, полученную фторированием R^1 .

Фторированное сложноэфирное соединение предпочтительно представляет собой соединение, полученное перфторированием сложноэфирного соединения. Поскольку R^A в соединении (3) предпочтительно представляет водородсодержащую группу, с точки зрения доступности соединения, R^{AF} в соединении (4) предпочтительно представляет фторированную группу, особо предпочтительно перфторированную группу.

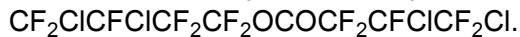
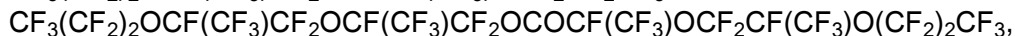
Соединение (4) может быть соединением (4А) или соединением (4В), приведенными ниже. В данном случае R^{AF} и R^{BF} являются такими, как определено выше.



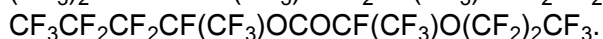
R^{AF} предпочтительно представляет группу, имеющую все атомы водорода, присутствующие в R^A , которые замещены атомами фтора, причем R^A представляет одновалентную насыщенную углеводородную группу, частично галогенированную одновалентную насыщенную углеводородную группу, одновалентную насыщенную углеводородную группу, содержащую эфирный атом кислорода, или частично галогенированную (одновалентную насыщенную углеводородную, содержащую эфирный атом кислорода) группу. В частности, предпочтительно R^{AF} представляет группу, имеющую все атомы водорода, присутствующие в R^A , которые замещены атомами фтора, при этом R^A представляет алкильную группу, частично хлорированную алкильную группу, алкоксиалкильную группу или частично хлорированную (алкоксиалкильную) группу.

R^{10F} в соединении (4В) представляет одновалентную органическую группу, которая может быть аналогичной или отличаться от R^{10} , и когда они отличаются друг от друга, она представляет собой одновалентную органическую группу, полученную фторированием R^{10} . R^{10F} предпочтительно представляет одновалентную органическую группу, полученную перфторированием R^{10} , особо предпочтительно перфторалкильную группу, наиболее предпочтительно, с точки зрения полезности соединения, трифторметильную группу.

В качестве конкретных примеров соединения (4А) могут быть представлены следующие соединения:



В качестве конкретных примеров соединения (4В) могут быть представлены следующие соединения:



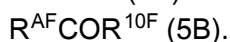
Фторированное сложноэфирное соединение в качестве продукта реакции фторирования является пригодным как таковое или в виде химически превращенного в другое соединение. Когда фторированное сложноэфирное соединение представляет собой соединение, имеющее способную к диссоциации сложноэфирную связь, в частности, когда оно является соединением (4), оно может быть введено в другое соединение осуществлением реакции диссоциации сложноэфирной связи.

Продукт реакции фторирования включает фторированное сложноэфирное соединение. Кроме того, в случае, когда реакцию фторирования осуществляют в присутствии соединения, имеющего ацилфторидную(ые) группу(ы), продукт реакции фторирования, в случае, когда соединение, имеющее ацилфторидную(ые) группу(ы), представляет собой соединение, которое не фторируется, включает такое же соединение, которое указано выше, и в случае, когда соединение, имеющее ацилфторидную(ые) группу(ы), фторируется, продукт реакции фторирования включает фторированное соединение, имеющее ацилфторидную(ые) группу(ы). Кроме того, в случае, когда используется поглотитель HF или растворитель 2, они могут присутствовать в продукте реакции.

Когда реакцию диссоциации сложноэфирной связи осуществляют во фторированном сложноэфирном соединении, фторированное сложноэфирное соединение может быть отделено от продукта реакции фторирования и очищено, или продукт реакции может быть

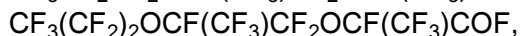
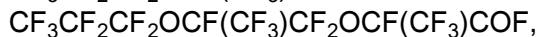
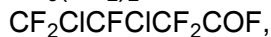
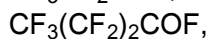
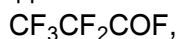
непосредственно использован для последующей реакции диссоциации сложноэфирной связи, и особо предпочтительно осуществлять реакцию диссоциации сложноэфирной связи последним способом. В случае очистки может быть применен, например, метод прямой перегонки неочищенного продукта при нормальном давлении или при пониженном давлении.

В том случае, когда реакцию диссоциации сложноэфирной связи осуществляют в соединении (4), будут образовываться соединения (5), приведенные ниже, и указанное выше соединение (2). Соединение (5) может представлять собой соединение (5A) и соединение (5B). В данном случае R^{AF} , R^{1F} и R^{10F} являются такими, как определено выше.

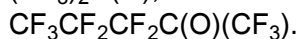
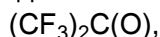


Соединение (5B), которое представляет собой фторсодержащий кетон, само по себе является полезным соединением, например, в качестве растворителя. Кроме того, оно может быть превращено во фторсодержащий спирт реакцией восстановления. Кроме того, в качестве мономера для получения фторполимера или фторсодержащего спирта полезным соединением является соединение (5A).

В качестве конкретных примеров соединения (5A) могут быть представлены следующие соединения:



В качестве конкретных примеров соединения (5B) могут быть представлены следующие соединения:



Реакцию диссоциации сложноэфирной связи предпочтительно осуществляют диссоциацией сложноэфирной связи нагревом или диссоциацией сложноэфирной связи в присутствии нуклеофила или электрофила.

В случае, когда сложноэфирная связь подвергается диссоциации нагревом (далее в описании указывается как «пиролиз»), целесообразно выбрать тип пиролиза в зависимости от температуры кипения и устойчивости фторированного сложноэфирного соединения. Так, например, в случае, когда пиролизу подвергается летучее фторированное сложноэфирное соединение, может быть выбран такой газофазный пиролиз, когда оно непрерывно подвергается пиролизу в газовой фазе и продукт, содержащий в отходящем газе, конденсируется и извлекается.

Температура реакции для газофазного пиролиза предпочтительно составляет от 50 до 350°C, особо предпочтительно от 50 до 300°C, более предпочтительно от 150 до 250°C. Кроме того, в реакционной системе может присутствовать инертный газ, который непосредственно не участвует в реакции. Может быть использован инертный газ, такой как газообразный азот или газообразный диоксид углерода. Предпочтительно, чтобы инертный газ был добавлен в количестве от около 0,01 до 50 об.% в расчете на количество фторированного сложноэфирного соединения. Если количество инертного газа является большим, количество извлеченного продукта может уменьшиться.

Кроме того, при газофазном пиролизе предпочтительно использовать трубчатый реактор. В случае использования трубчатого реактора время пребывания в реакторе предпочтительно составляет от около 0,1 секунды до около 10 минут в расчете на свободный объем колонны. Давление реакции особо не ограничено. Кроме того, в случае, когда фторированное сложноэфирное соединение представляет собой соединение с

высокой температурой кипения, реакцию следует предпочтительно осуществлять при пониженном давлении. Когда фторированное сложноэфирное соединение представляет собой соединение с низкой температурой кипения, реакцию следует предпочтительно осуществлять при повышенном давлении для подавления разложения продукта и

увеличения скорости реакции.

В том случае, когда газофазную реакцию осуществляют с использованием трубчатого реактора, для ускорения реакции реакционную трубку следует предпочтительно заполнять стеклом, солью щелочного металла или солью щелочноземельного металла. В том случае, когда реакцию диссоциации сложноэфирной связи осуществляют в форме смеси

фторированного сложноэфирного соединения и соединения, имеющего ацилфторидную(ые) группу(ы), или фторида указанного соединения, такой наполнитель предпочтительно выбирают из наполнителей, которые не ускоряют реакцию разложения соединения, имеющего ацилфторидную(ые) группу(ы).

Соль щелочного металла или соль щелочноземельного металла предпочтительно представляет собой карбонат или фторид. В качестве стекла может быть использовано обычное натриевое стекло и, в частности, предпочтительна стеклянная дробь, похожая на бисер, имеющая повышенную текучесть. Соль щелочного металла может быть карбонатом натрия, фторидом натрия, карбонатом калия или карбонатом лития. Соль щелочноземельного металла может быть, например, карбонатом кальция, фторидом кальция или карбонатом магния. Кроме того, когда реакционная трубка заполняется стеклом, солью щелочного металла или солью щелочноземельного металла, особо предпочтительно следует использовать стеклянную дробь или зольную пыль карбоната натрия, имеющую размер частиц от около 100 до около 250 мкм, благодаря чему может быть использована реакционная система типа псевдооживленного слоя.

С другой стороны, в том случае, когда фторированное сложноэфирное соединение представляет собой труднолетучее соединение, целесообразно проводить жидкофазный пиролиз, при котором оно нагревается в реакторе в состоянии жидкости. В данном случае давление реакции особо не ограничено. В обычном случае продукт реакции диссоциации сложноэфирной связи имеет более низкую температуру кипения, чем температура кипения фторированного сложноэфирного соединения, и соответственно его предпочтительно получают способом с использованием реакционной системы для перегонки, где продукт испаряется и непрерывно удаляется. Или же может быть использован способ, в котором после завершения нагрева весь продукт сразу же удаляется из реактора. Температура реакции при осуществлении жидкофазного пиролиза предпочтительно составляет от 50 до 300°C, особо предпочтительно от 100 до 250°C.

В случае, когда реакцию диссоциации сложноэфирной связи осуществляют жидкофазным пиролизом, с точки зрения эффективности процесса, реакцию предпочтительно следует осуществлять с использованием непосредственно продукта реакции фторирования. К продукту реакции может быть добавлен растворитель, однако предпочтительно растворитель не добавлять. Так, например, в реакции фторирования жидкой смеси соединения (2) и соединения (3) соединения (2) и соединения (4) содержатся в продукте и реакцию диссоциации сложноэфирной связи предпочтительно осуществляют в форме смеси соединения (2) и соединения (4), при этом растворитель, отличный от соединения (2) (далее указан как растворитель 3), не присутствует. В данном случае необязательно может быть добавлено соединение (2). Соединение (2) может также выступать в реакции диссоциации сложноэфирной связи в качестве жидкой фазы.

Кроме того, когда соединение (4) само по себе является жидкостью, реакция диссоциации сложноэфирной связи может быть осуществлена в отсутствие растворителя. Способ, осуществляемый в отсутствие растворителя, предпочтителен с точки зрения объемной производительности и подавления образования побочных продуктов. С другой стороны, в случае, когда используется растворитель 3, предпочтительно выбрать такой растворитель, который не взаимодействует с соединением (4), совместим с соединением

(4) и который не взаимодействует с продуктом.

В качестве конкретного примера растворителя предпочтителен инертный растворитель, такой как перфтортриалкиламин или хлорфторуглерод, в частности, олигомер хлортрифторэтилена, имеющий высокую температуру кипения (например, с торговым названием FLON LUBE).

Кроме того, в случае, когда реакцию диссоциации сложноэфирной связи осуществляют взаимодействием фторированного сложноэфирного соединения с нуклеофилом или электрофилом в жидкой фазе, такую реакцию можно осуществить в присутствии или отсутствии растворителя. В случае, когда реакцию соединения (4) осуществляют в присутствии растворителя, реакцию предпочтительно осуществляют в присутствии соединения (2). В качестве нуклеофила предпочтителен F^- , полученный из фторида щелочного металла. В качестве фторида щелочного металла могут быть использованы NaF , $NaHF_2$, KF или CsF и из числа указанных, с точки зрения экономической эффективности, особо предпочтителен NaF , а с точки зрения эффективности реакции, особо предпочтителен KF .

В случае, когда реакцию диссоциации сложноэфирной связи осуществляют способом взаимодействия соединения (4) с нуклеофилом (таким как F^-), F^- будет нуклеофильно добавлен к карбонильной группе, присутствующей в сложноэфирной связи в соединении (4), вследствие чего $R^{AF}CFR^{1F}O^-$ будет отщепляться и образовываться соединение (2).

Кроме того, от $R^{AF}CFR^{1F}O^-$ будет отщепляться F^- с образованием соединения (5). В зависимости от условий реакции диссоциации соединение (4) может дополнительно разлагаться с образованием другого соединения (такого как ненасыщенное соединение). Отщепленный F^- будет подобным образом взаимодействовать с другим соединением (4).

Соответственно, первоначально использованный в реакции нуклеофил может присутствовать в каталитическом количестве или в избыточном количестве. Количество нуклеофила, такого как F^- , предпочтительно составляет от 1 до 500 мол.%, особо предпочтительно от 10 до 100 мол.%, наиболее предпочтительно от 5 до 50 мол.% в расчете на соединение (4). Температура реакции предпочтительно составляет от $-30^\circ C$ до температуры кипения растворителя или соединения (4), особо предпочтительно от $-20^\circ C$ до $250^\circ C$. Данный способ также предпочтительно осуществляют в системе для перегонки реакционной массы.

В случае, когда фторированное сложноэфирное соединение в обычных условиях представляет собой соединение (4A), соединение (2) вместе с соединением (5) содержится в продукте реакции диссоциации сложноэфирной связи. Кроме того, в случае, когда реакцию диссоциации сложноэфирной связи осуществляют в присутствии соединения (2), соединение (2) содержится в продукте реакции.

Находящиеся в продукте реакции соединения (5A) и соединение (2) могут быть легко разделены обычным способом разделения. Однако в случае, когда соединения исходного сырья выбраны таким образом, что соединение (5A) имеет такую же структуру, как соединение (2), т.е. в случае, когда структура групп выбрана таким образом, что R^{AF} и R^{BF} имеют одинаковую структуру в соединении (4A), соединение (5) и соединение (2) в качестве продуктов реакции являются одним и тем же соединением, вследствие чего операция по разделению продуктов реакции может быть исключена.

В качестве предпочтительного варианта настоящего изобретения может быть указан способ, в котором структура групп выбрана таким образом, что R^{AF} и R^{BF} имеют одинаковую структуру, соединение (3A) фторировано в жидкой фазе, которая имеет избыточное количество соединения (2) в качестве необходимого компонента, и смесь соединения (4A), образованного фторированием, и соединения (2) вводится в следующую реакцию диссоциации сложноэфирной связи. В данном способе соединение (5A) в качестве продукта реакции диссоциации сложноэфирной связи представляет собой соединение, аналогичное соединению (2), и стадия разделения и очистки может быть упрощена. Кроме того, в случае, когда растворитель используется для каждой реакции, при использовании

в качестве растворителя только соединения (2), количество типов используемого растворителя может быть уменьшено, благодаря чему можно не осуществлять дополнительные операции.

В качестве другого предпочтительного варианта может быть указан способ, в котором, когда соединение (1) и соединение (2) подвергают этерификации, реакцию осуществляют в присутствии избыточного количества соединения (2) с получением жидкой смеси соединения (3) и соединения (2), которую используют в реакции фторирования. В данном способе операцию извлечения соединения (1) перед реакцией фторирования также можно не включать. Кроме того, может быть также указан способ, в котором реакцию диссоциации сложноэфирной связи осуществляют в форме смеси соединения (4), образованного реакцией фторирования, и соединения (2). Данную последовательность реакций можно осуществлять в одном реакторе.

В качестве еще одного предпочтительного варианта может быть указан способ, в котором соединение (5A) или соединение (2), полученное из продукта реакции диссоциации сложноэфирной связи, возвращают в цикл в виде соединения (2), подлежащего взаимодействию с соединением (1). Данный способ является способом, который обеспечивает возможность непрерывного получения соединения (5A). То есть соединение (2) получают из продукта реакции диссоциации сложноэфирной связи с использованием жидкой смеси соединения (4A) и соединения (2) и часть или все соединение (2) снова используют для реакции с соединением (1A), вследствие чего соединение (5A) может быть получено непрерывно. Данный способ является способом, который обеспечивает возможность непрерывного получения требуемого соединения (5A) из исходного сырья соединения (1A), которое является доступным при низких затратах.

Примеры

Теперь настоящее изобретение будет дополнительно объяснено со ссылкой на примеры, однако, настоящее изобретение никоим образом не ограничено данными примерами. Далее газовая хроматография обозначается ГХ, газовая хроматография с масс-спектрометрией обозначается ГХ-МС и миллилитр представлен как «мл». Данные спектра ЯМР показаны в диапазоне наблюдаемого химического сдвига. Стандартное значение для эталонного вещества CDCl_3 в ^{13}C -ЯМР установлено равным 76,9 м.д. Для количественного анализа ^{19}F -ЯМР в качестве внутреннего эталонного образца использовали C_6F_6 .

Пример 1

Пример 1-1: Пример получения жидкой смеси

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ и $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ (620,1 г) помещали в колбу и перемешивали при барботировании газообразного азота. При поддержании внутренней температуры в диапазоне от 25 до 35°C в течение 8 часов в колбу добавляли по каплям $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (3604 г). После завершения добавления по каплям продолжали перемешивание при комнатной температуре в течение 2-х часов при барботировании газообразного азота в продукт реакции, содержащий $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ и $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$, с получением указанной в заголовке жидкой смеси. Жидкую смесь непосредственно использовали в реакции примера 1-2.

Пример 1-2: Пример получения

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

В 3 л автоклав, изготовленный из никеля, добавляли $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (2340 г), перемешивали и поддерживали при 25°C. На выходе газа из автоклава последовательно устанавливали холодильник с температурой, поддерживаемой при 20°C, насадка из гранул NaF и холодильник с температурой, поддерживаемой при -10°C. Кроме того, для возврата жидкости, конденсированной из холодильника с температурой, поддерживаемой при -10°C, в автоклав, устанавливали линию для возврата жидкости. После подачи

газообразного азота в течение 1,5 часов подавали газообразный фтор, разбавленный до 20 об.% газообразным азотом (далее именуемым 20% газообразный фтор), в течение 3-х часов с объемным расходом 8,91 л/час.

Затем при подаче 20% газообразного фтора с тем же самым расходом в течение 45,6 часов впрыскивали 18 мл жидкой смеси (106 г), полученной в примере 1-1.

Затем при подаче с указанным объемным расходом 20% газообразного фтора впрыскивали раствор $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$, имеющий концентрацию бензола 0,01 г/мл, при повышении температуры от 25°C до 40°C, впускное отверстие автоклава для впрыскивания бензола закрывали, также закрывали выпускной клапан автоклава и, когда давление стало равным 0,20 МПа, закрывали впускной клапан автоклава для газообразного фтора и продолжали перемешивание в течение 1 часа. Затем опять устанавливали нормальное давление и при поддержании внутренней температуры реактора при 40°C впрыскивали 6 мл указанного выше раствора бензола, закрывали впускное отверстие автоклава для впрыскивания бензола, закрывали выпускной клапан автоклава и, когда давление становилось равным 0,20 МПа, закрывали впускной клапан автоклава для газообразного фтора и продолжали перемешивание в течение 1 часа. Указанную операцию повторяли один раз.

Общее количество введенного бензола составляло 0,309 г и общее количество введенного $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ составляло 30 мл. Кроме того, в течение 2-х часов подавали газообразный азот. После реакции для получения продукта реакции, содержащего указанное выше соединение (85,3 г) и $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$, осуществляли очистку перегонкой. Результаты анализа указанного выше соединения в продукте реакции показаны ниже.

Температура кипения: 46-51°C/5,2 кПа.

Масс-спектр высокого разрешения (CI метод) 664,9496 (M+N, теоретическое значение: $\text{C}_{12}\text{HF}_{24}\text{O}_4=664,9492$).

^{19}F -ЯМР (564,6 МГц, растворитель: $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$, эталон: CFCl_3) δ (м.д.):

-80,6(1F), -80,8

и -80,9(3F), -81,6 - -83,1(2F), -82,6(6F), -82,8(3F), -86,7(1F), -87,4(1F), -87,5(1F),

-130,6(4F), -132,2(1F), -145,7 и -145,9(1F).

^{13}C -ЯМР (150,8 МГц, растворитель: $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$, эталон: CDCl_3) δ (м.д.): 100,26 и

100,28, 102,8, 106,8, 107,0, 116,0, 116,2, 116,5 и 116,6, 117,4, 117,5, 117,9, 117,9,

152,2 и 152,3.

Пример 1-3: Пример получения $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$

Продукт реакции, содержащий $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (83,0 г), полученный в примере 1-2, загружали вместе с порошком NaF (1,1 г) в колбу и нагревали при 140°C в течение 15 часов на масляной бане при сильном перемешивании.

Через обратный холодильник с температурой 70°C, в верхней части колбы отбирали пробу

жидкости (81,3 г). Продукт, полученный перегонкой пробы жидкости для ее очистки, анализировали ГХ-МС, что подтверждало образование $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$.

Пример 1-4: Пример непрерывного получения $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$

Полученный по способу примера 1-3 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (81,2 г) и

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ (14,0 г) подвергали взаимодействию, следуя методике примера 1-1, получая жидкую смесь (94,0 г), содержащую

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ и $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$. Используя жидкую смесь, осуществляли аналогичные реакции примеров 1-2 и 1-3 с получением указанного в заголовке соединения.

Пример 2

Пример 2-1: Пример получения $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ (270 г) загружали вместе с NaF (334 г) в 2 л реактор, рассчитанный для работы под давлением, снабженный обратным холодильником, в котором при 20°C циркулировал хладагент, и перемешивали при -10°C. Во время выпуска

побочного продукта HF, образовавшегося в ходе реакции, из верхней части обратного холодильника барботированием газообразного азота, в реактор добавляли по каплям в течение 1,5 часов FCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃ (1055 г). В это время температуру регулировали таким образом, чтобы внутренняя температура реактора не превышала 0°C.

5 После завершения добавления по каплям перемешивание осуществляли при 30°C в течение 18 часов и затем реакцию завершали.

Содержащийся в неочищенной жидкости после завершения реакции NaF отфильтровывали с получением неочищенного продукта (981 г) (выход 86,4%). По результатам анализа ЯМР было подтверждено получение указанной выше смеси в виде жидкой смеси с FCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃. Результаты анализа указанного в заголовке соединения были следующими:

¹H-ЯМР (300,4 МГц, растворитель: CDCl₃, эталон: TMS) δ (м.д.): 3,29 (с, 3H), 3,85-3,90 (м, 1H), 4,24-4,45 (м, 2H), 5,34 (с, 1H), 5,39 (д, J=8,4 Гц, 1H), 5,59-5,71 (м, 1H).

15 ¹⁹F-ЯМР (282,7 МГц, растворитель: CDCl₃, эталон: CFCI₃) δ (м.д.): -81,8(3F), -82,6(3F), -79,9 - -87,5(2F), -130,2(2F), -132,3(1F).

Пример 2-2: Пример получения жидкой смеси
 CH₂ClCHClCH(OCH₃)CH₂OCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃ и
 FCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃

20 Жидкую смесь, содержащую CH₂=CHCH(OCH₃)CH₂OCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃ (981 г), полученную по способу примера 2-1, загружали в 2 л трехгорлую колбу, снабженную насадкой Димрота, охлажденную при 0°C, и при перемешивании при температуре от -10°C до 0°C вводили газообразный хлор с расходом 0,8 г/мин для осуществления реакции. Реакцию завершали, когда было введено 170 г газообразного хлора, и получали 1084 г неочищенной жидкости.

25 Для очистки полученную неочищенную жидкость отгоняли при пониженном давлении от 6 до 7 мм Hg с получением 744 г продукта. В результате анализа ЯМР и газовой хроматографией было подтверждено образование жидкой смеси, содержащей CH₂ClCHClCH(OCH₃)CH₂OCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃ и FCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃, при этом ГХ показала степень чистоты 98%. Результаты анализа
 30 CH₂ClCHClCH(OCH₃)CH₂OCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃ и FCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃ были следующими:

¹H-ЯМР (300,4 МГц, растворитель: CDCl₃, эталон: TMS) δ (м.д.): 3,45 (д, J=1,5 Гц) и 3,47 (с) и 3,55 (д, J=0,6 Гц) в целом 3H, 3,56-3,80 (м, 2H), 3,82-4,12 (м, 2H), 4,43-4,57 (м, 1H), 4,65 (дд, J=6,3 Гц, 11,4 Гц) и 4,89 (ддд, J=42,4 Гц, 12,0 Гц, 3,0 Гц) и 5,49 (кв, J=5,1 Гц) в целом 1H.

¹⁹F-ЯМР (376,0 МГц, растворитель: CDCl₃, эталон: CFCI₃) δ (м.д.): -79,93 - -80,65(1F), -81,72 - -81,80(3F), -82,47 - -82,56(3F), -86,46 - -87,22(1F), -130,07 - -130,19(2F), -132,26 - -132,47(1F).

40 Пример 2-3: Пример получения CF₂ClCFClCF(OCF₃)CF₂OCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃
 В 3 л автоклав, изготовленный из никеля, добавляли CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)COF (3523 г), перемешивали и выдерживали при 5°C. На выходе газа из автоклава устанавливали холодильник с температурой, поддерживаемой при -10°C. После подачи газообразного азота в течение 3,5 час подавали 20% газообразный фтор с объемным расходом 26,52 л/ч
 45 в течение 1 часа.

Затем при подаче 20% газообразного фтора с тем же объемным расходом в течение 22,5 час впрыскивали жидкую смесь, содержащую CH₂ClCHClCH(OCH₃)CH₂OCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃ (415 г), полученную по способу примеров 2-1 и 2-3, и затем неочищенную реакционную жидкость (261 г) извлекали
 50 (операция 1). Операции 2-3, указанные в следующей таблице, осуществляли таким же образом. Затем температуру в автоклаве доводили до 25°C и поддерживали в течение 22-х часов, затем подачу газообразного фтора прекращали, в течение 3-х часов подавали газообразный азот и неочищенную реакционную жидкость (3530 г) извлекали.

Неочищенные реакционные жидкости соединяли и анализировали ГХ-МС и в результате было подтверждено образование смеси, содержащей $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COF$ и указанное в заголовке соединения в качестве основных компонентов, причем выход указанного в заголовке соединения (1А) составлял 71%.

5

Операция	Вводимое количество (г)	Время впрыскивание (час)	Неочищенная реакционная жидкость (г)
1	415	22,5	261
2	642	22,0	533
3	471	22,8	270

10

Пример 3

Пример 3-1: Пример получения жидкой смеси

$(CH_3)_2CHOCOCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ и

$FCOCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$

15

$(CH_3)_2CHOH$ (7,0 кг) помещали в реактор и затем перемешивание осуществляли при барботировании газообразного азота. В течение 25 часов в реактор добавляли $FCOCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ (61,0 кг) при поддержании внутренней температуры реактора от 25 до 30°C. После завершения добавления перемешивание осуществляли в течение 24 часов при поддержании внутренней температуры реактора при 30°C с

20

получением 65,1 кг указанной в заголовке жидкой смеси в виде неочищенной жидкости. Степень чистоты $(CH_3)_2CHOCOCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$, измеренная ГХ, составляла 98%.

Пример 3-2: Пример получения $(CF_3)_2CFOCOCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$

В 4 л автоклав, изготовленный из никеля, добавляли

25

$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COF$ (4992 г), перемешивали и поддерживали при 20°C.

На выходе газа из автоклава устанавливали холодильник с температурой, поддерживаемой при 0°C. После подачи газообразного азота в течение 2,0 часов, подавали газообразный фтор, разбавленный до 50% газообразным азотом (далее именуется 50% газообразный фтор), с объемным расходом 50,10 л/час в течение 2,0 часов.

30

Затем внутреннюю температуру автоклава доводили до 25°C и при подаче 50% газообразного фтора с тем же объемным расходом потока жидкую смесь, содержащую $(CH_3)_2CHOCOCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ (208 г), полученную в примере 3-1, впрыскивали в течение 3,5 час и затем неочищенную реакционную жидкость (262 г) извлекали (операция 1). Указанные в следующей таблице операции 2-8 осуществляли

35

таким же образом.

Операция	Вводимое количество (г)	Время впрыскивание (час)	Неочищенная реакционная жидкость (г)	Выход (%)
1	208	3,5	262	41
2	202	4,0	264	55
3	235	4,0	527	67
4	466	8,0	534	82
5	282	4,0	532	85
6	450	8,0	266	88
7	219	4,0	265	87
8	456	8,0	271	90

40

45

После завершения операции 8 в реакторе оставалось 4950 г неочищенной реакционной жидкости. Неочищенные реакционные жидкости, извлеченные в операциях 1-8, соединяли и анализировали ГХ-МС, и в результате было подтверждено образование смеси, содержащей $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COF$ и указанное в заголовке соединения в качестве основных компонентов. Выходы указанного в заголовке соединения, содержащегося в неочищенных реакционных жидкостях, извлеченных на соответствующих операциях, определенные ГХ, показаны в таблице.

50

Пример 4

Пример получения $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

В 4 л автоклав, изготовленный из никеля, добавляли $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (5113 г), перемешивали и поддерживали при 20°C. На выходе газа из автоклава устанавливали

5 холодильник с температурой, поддерживаемой при 0°C. После подачи газообразного азота в течение 1,5 час подавали 50% газообразный фтор с объемным расходом 100,37 л/час в течение 1,5 часов.

Затем внутреннюю температуру автоклава доводили до 25°C и при подаче 50% газообразного фтора с таким же расходом в течение 8 часов впрыскивали жидкую смесь,

10 содержащую $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (190 г), полученную реакцией, аналогичной примеру 1-1, и затем неочищенную реакционную жидкость (262 г) извлекали (операция 1). Операции 2-7, указанные в следующей таблице, осуществляли таким же образом.

15

Таблица 3				
Операция	Вводимое количество (г)	Время впрыскивание (час)	Неочищенная реакционная жидкость (г)	Выход (%)
1	190	8,0	262	78
2	435	4,0	261	90
3	335	8,0	264	91
4	808	18,0	264	93
5	275	8,0	265	93
6	357	8,0	264	95
7	372	8,0	295	95

20

После завершения операции 7 в реакторе оставалось 4720 г неочищенной реакционной

25 жидкости. Неочищенные реакционные жидкости, извлеченные на операциях 1-7, анализировали ГХ-МС и в результате было подтверждено образование смеси, содержащей $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ и указанное в заголовке соединения в качестве основных компонентов. Выходы указанного в заголовке соединения, содержащегося в неочищенных реакционных жидкостях, извлеченных на соответствующих операциях, определенные ГХ,

30 показаны в таблице.

Пример 5

Пример 5-1: Пример получения жидкой смеси

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ и $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$

35 Для получения указанной в заголовке жидкой смеси осуществляли реакцию, аналогичную примеру 1-1, с использованием $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (11,6 кг) и $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (50,8 кг). Степень чистоты $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, измеренная ГХ, составляла 98%.

40 Пример 5-2: Пример получения

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

В 4 л автоклав, изготовленный из никеля, добавляли $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (5003 г), перемешивали и выдерживали при 25°C. На выходе газа из автоклава устанавливали холодильник с температурой, поддерживаемой

45 при -10°C. После подачи газообразного азота в течение 2,0 час подавали 50% газообразный фтор с объемным расходом 65,33 л/час в течение 1 часа.

Затем при подаче 50% газообразного фтора с тем же объемным расходом в течение 8 часов впрыскивали жидкую смесь, содержащую $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (214 г), полученную

50 способом примера 5-1, и затем неочищенную реакционную жидкость (264 г) извлекали (операция 1). Операции 2-10, указанные в следующей таблице, осуществляли тем же самым образом. На операции 3 и последующих операциях объемный расход 50% газообразного фтора изменяли до 98,00 л/час.

Таблица 4				
Операция	Вводимое количество (г)	Время впрыскивание (час)	Неочищенная реакционная жидкость (г)	Выход (%)
1	214	8,0	264	80
2	331	12,0	261	75
3	258	8,0	263	84
4	136	4,0	262	77
5	147	4,0	260	75
6	374	8,0	263	77
7	168	4,0	265	77
8	166	4,0	266	78
9	140	4,0	270	79
10	705	16,0	268	78

После завершения операции 10 в реакторе оставалось 4770 г неочищенной реакционной жидкости. Неочищенные реакционные жидкости, извлеченные на операциях 1-10, соединяли, анализировали ГХ-МС и в результате было подтверждено образование смеси, содержащей $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ и указанное в заголовке соединение в качестве основных компонентов. Выходы указанного в заголовке соединения, содержащегося в неочищенных реакционных жидкостях, извлеченных на соответствующих операциях, определенные ГХ, показаны в таблице.

Пример 6

Пример 6-1: Пример получения $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ (13,08 кг) помещали в реактор и перемешивали при барботировании газообразного азота. При поддержании внутренней температуры от 25 до 30°C загружали $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (54,29 кг) в течение 5 часов. После завершения загрузки при барботировании газообразного азота перемешивание осуществляли при внутренней температуре от 30 до 50°C в течение 70 часов.

Полученную неочищенную жидкость (58,32 кг) использовали на следующей стадии без очистки. Степень чистоты, измеренная ГХ, составляла 96,6%. Данные спектра ЯМР были следующими.

^1H ЯМР (300,4 МГц, растворитель: CDCl_3 , эталон: TMS): δ 1,32 (д, $J=6,0$ Гц, 3H), 2,30-2,50 (м, 2H), 5,07-5,21 (м, 3H), 5,61-5,76 (м, 1H).

^{19}F -ЯМР (282,7 МГц, растворитель: CDCl_3 , эталон: CFCl_3) δ (м.д.): -79,6(1F), -81,3(3F), -82,0(3F), -86,3(1F), -129,4(2F), -131,5(1F).

Пример 6-2: Пример получения $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$

В 5 л колбу, снабженную обратным холодильником, при 20°C загружали неочищенную жидкость, содержащую $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (5000 г), полученную в примере 6-1, и реактор охлаждали до -30°C. Затем непрерывно подавали Cl_2 и барботировали в реакционную жидкость, и скорость подачи Cl_2 регулировали таким образом, чтобы прирост температуры, за счет теплоты реакции, составлял не более 10°C. Когда при протекании реакции не наблюдалась генерация тепла, реакцию завершали. После завершения реакции температуру реактора доводили до комнатной температуры и в реакционную жидкость в течение 24 часов продували, барботируя газообразный азот для извлечения избыточного количества Cl_2 , при этом получали неочищенную жидкость (5900 г), содержащую $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ и указанное в заголовке соединение. Как показал анализ ГХ, выход $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ составлял 95%.

Пример 6-3: Пример получения $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

В 4 л автоклав, изготовленный из никеля, в качестве растворителя добавляли $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (4732 г), перемешивали и выдерживали при 25°C. На выходе газа из автоклава устанавливали холодильник с температурой, поддерживаемой при -10°C. После подачи газообразного азота в течение 2,0 час подавали 20% газообразный фтор с объемным расходом 144,30 л/час. в течение 1 часа.

Затем при подаче 20% газообразного фтора с объемным расходом 144,30 л/час в

течение 22 часов впрыскивали неочищенную жидкость, содержащую $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (740 г), полученную способом примера 6-2, и затем неочищенную реакционную жидкость (820 г) извлекали (операция 1).

5 Определенная ГХ степень чистоты указанного в заголовке соединения, содержащегося в неочищенной реакционной жидкости (исключая растворитель), составляла 28%. Указанные в следующей таблице операции 2-7 осуществляли таким же образом. После завершения операции 7 в реакторе оставалось 3731 г неочищенной реакционной жидкости.

Таблица 5					
Опера-ция	Вводимое количество (г)	Время впрыскивания (час)	Неочищенная реакционная жидкость (г)	Выход (г)	Степень чистоты(%)
1	740	22	144,30	840	28
2	765	21	80,57	1107	39
3	783	24	↑	1117	49
4	760	24	106,46	844	56
5	992	30	↑	1133	62
6	326	11	111,03	288	65
7	1161	42	↑	1145	71

Пример 7

Пример 7-1: Получение $\text{CHCl}=\text{CClO}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$

20 В 500 мл четырехгорлую колбу загружали тетрагидрофуран (ТГФ), 160 мл и гидрид натрия (60%, 24 г) и перемешивали, при охлаждении льдом в колбу добавляли по каплям $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ (260 г). После завершения добавления по каплям перемешивание осуществляли при комнатной температуре в течение 1 часа. Затем в течение 5 минут к смеси добавляли по каплям $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ (66 г). После завершения добавления по каплям перемешивание осуществляли при температуре бани 70°C в течение 2,5 часов. Смесь оставляли охлаждаться, затем при охлаждении льдом, к ней добавляли воду (400 мл) и метиленхлорид (400 мл) и осуществляли жидкостное разделение фаз с получением метиленхлоридного слоя в качестве органического слоя. Затем органический слой промывали водой (400 мл) и сушили для выделения указанного в заголовке соединения. Результаты анализа указанного в заголовке соединения были следующими.

30 ^1H -ЯМР (300,4 МГц, растворитель: CDCl_3 , эталон: TMS) δ 1,37-1,79 (м, 6H), 3,64 (т, $J=6,3$ Гц, 2H), 4,00 (т, $J=6,5$ Гц, 2H), 5,47 (с, 1H).

Пример 7-2: Пример получения $\text{CHCl}=\text{CClO}(\text{CH}_2)_5\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

35 $\text{CHCl}=\text{CClO}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ (1,3 кг), полученный способом по примеру 7-1, и триэтиламин (2,5 кг) помещали в реактор и перемешивали при охлаждении льдом. В реактор в течение 10 часов добавляли по каплям $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (3,4 кг) при поддержании внутренней температуры не более 10°C. После завершения добавления по каплям перемешивание осуществляли при комнатной температуре в течение 2 часов и при внутренней температуре, не превышающей 15°C, добавляли 30 л воды.

40 Полученную неочищенную жидкость подвергали разделению фаз, нижний слой дважды промывали 50 л воды, затем осуществляли жидкостное разделение фаз, дегидратацию с использованием молекулярного сита и фильтрацию, вследствие чего получали указанную выше жидкую смесь. Определенная ГХ степень чистоты указанного в заголовке соединения составляла 92%.

45 Результаты анализа

$\text{CHCl}=\text{CClO}(\text{CH}_2)_5\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ были следующими:

^1H -ЯМР (300,4 МГц, растворитель: CDCl_3 , эталон: TMS) δ 1,41-1,83 (м, 6H), 4,00 (т, $J=6,0$ Гц, 2H), 4,29-4,45 (м, 2H), 5,48 (с, 1H).

50 ^{19}F -ЯМР (282,7 МГц, растворитель: CDCl_3 , эталон:

CFCl_3) δ (м.д.) -79,9(1F), -81,4(3F), -82,2(3F), -86,5(1F), -129,5(2F), -131,5(1F).

Пример 7-3: Пример получения $\text{CF}_2\text{ClCFClO}(\text{CF}_2)_5\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

В 3 л автоклав, изготовленный из никеля, добавляли

CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)COF (3807 г), перемешивали и выдерживали при 20°C. На выходе газа из автоклава устанавливали холодильник с температурой, поддерживаемой при -10°C. После подачи газообразного азота в течение 1,5 час подавали 20% газообразный фтор с объемным расходом 205,23 л/час в течение 1,5 часов.

5 Затем внутреннюю температуру автоклава доводили до 25°C и при подаче 20% газообразного фтора с тем же расходом в течение 5 часов впрыскивали СНСI=ССIО(СН₂)₅ОСОСF(CF₃)ОСF₂CF(CF₃)CF₂CF₂CF₃ (169 г), полученный в примере 7-2, и затем неочищенную реакционную жидкость (262 г) извлекали (операция 1). Указанные в следующей таблице операции 2-6 осуществляли тем же самым образом.

10

Таблица 6				
Операция	Вводимое количество (г)	Время впрыскивания (час)	Неочищенная реакционная жидкость (г)	Выход (г)
1	169	5,0	262	41
2	137	4,0	265	43
3	432	12,0	267	45
4	180	4,0	269	54
5	182	4,0	268	54
6	185	4,0	267	62

15

20 После завершения операции 6 в реакторе оставалось 3386 г неочищенной реакционной жидкости. Неочищенные реакционные жидкости, извлеченные на операциях 1-6, соединяли и анализировали ГХ-МС, в результате была подтверждена смесь, содержащая CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)COF и указанное в заголовке соединения в качестве основных компонентов. Выходы указанного в заголовке соединения, содержащегося в неочищенных реакционных жидкостях, извлеченных на соответствующих операциях, определенные ГХ, показаны в таблице.

25

Пример 8

Пример получения CF₂CICFCICF₂CF₂OCOCF₂CFCICF₂CI

30 В 4 л автоклав, изготовленный из никеля, в качестве растворителя добавляли CF₂CICFCICF₂COF (3600 г), перемешивали и выдерживали при 25°C. На выходе газа из автоклава устанавливали холодильник с температурой, поддерживаемой при -10°C. После подачи газообразного азота в течение 2,0 час подавали 50% газообразный фтор 201,42 л/час в течение 1 часа. Затем при подаче 20% газообразного фтора с объемным расходом 201,42 л/час внутренняя температура реактора изменялась до 5°C и в течение 18 час впрыскивали жидкую смесь, содержащую СН₂CICHCICН₂СН₂ОСОСF₂CFCICF₂CI (590 г) и CF₂CICFCICF₂COF, и неочищенную реакционную жидкость (534 г) извлекали (операция 1). 35 Определенная ГХ степень чистоты указанного в заголовке соединения, содержащегося в неочищенной реакционной жидкости (исключая растворитель), составляла 11%. Указанные в следующей таблице операции 2-6 осуществляли таким же образом.

40

Таблица 7					
Операция	Вводимое количество (г)	Время впрыскивания (час)	Объемный расход газообразного фтора (л/час)	Неочищенная реакционная жидкость (г)	Степень чистоты (%)
1	590	18	201,42	534	11
2	662	16	258,50	538	18
3	663	16	↑	810	31
4	718	22	201,42	818	48
5	638	20	↑	564	55
6	717	24	↑	564	61

45

50 Затем при поддержании внутренней температуры реактора при 25°C подавали газообразный фтор, разбавленный до 20% газообразным азотом, с объемным расходом 240,57 л/час в течение 24 часов и, кроме того, дополнительно подавали газообразный фтор, разбавленный до 50% газообразным азотом, с объемным расходом 95,84 л/час в течение 8 часов. Затем извлекали 270 г неочищенной реакционной жидкости. Степень чистоты указанного в заголовке соединения, содержащегося в неочищенной реакционной

жидкости, составляла 70% (исключая растворитель).

Затем подавали газообразный фтор, разбавленный до 50% газообразным азотом, с объемным расходом 126,26 л/час и при поддержании внутренней температуры реактора при 25°C в течение 10 час впрыскивали жидкую смесь, содержащую

5 $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_2\text{CFClCF}_2\text{Cl}$ (249 г) и $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{COF}$. Извлекали 275 г неочищенной реакционной жидкости. В реакторе оставалось 2634 г неочищенной реакционной жидкости. Степень чистоты указанного в заголовке соединения, содержащегося в неочищенной реакционной жидкости, составляла 86% (исключая растворитель).

10 Промышленная применимость

В соответствии со способом настоящего изобретения фторированное сложноэфирное соединение может быть получено с высоким выходом при осуществлении реакции фторирования сложноэфирного соединения в присутствии соединения, имеющего ацилфторидную(ые) группу(ы), которое обладает высокой способностью растворять

15 сложноэфирное соединение и которое может также действовать в качестве жидкой фазы для реакции фторирования.

Жидкая смесь сложноэфирного соединения, используемого для реакции фторирования, и соединения, имеющего ацилфторидную(ые) группу(ы), может быть получена этерификацией соединения, имеющего ацилфторидную(ые) группу(ы), взятого в

20 избыточном количестве, и соединения, имеющего гидроксильную(ые) группу(ы). Этерификация является также удобной с той точки зрения, что количество соединения, содержащего гидроксильную группу, оставшееся в продукте реакции, может быть уменьшено. Кроме того, преимущество состоит в том, что осуществляемая после этерификации стадия очистки может быть упрощена.

25 Кроме этого, продукт реакции фторирования может быть смесью фторированного сложноэфирного соединения и соединения, имеющего ацилфторидную(ые) группу(ы). В случае, когда фторированное сложноэфирное соединение представляет, например, соединение (4), в котором сложноэфирная связь может быть подвергнута диссоциации, эффективным способом является способ осуществления реакции диссоциации с

30 непосредственным использованием продукта реакции фторирования.

Кроме того, когда в способе настоящего изобретения группы выбраны таким образом, что R^{AF} и R^{BF} являются одинаковыми, фторированное сложноэфирное соединение (5A), образованное реакцией диссоциации сложноэфирной связи, и соединение (2) являются

35 одинаковыми соединениями, благодаря чему разделение и очистка продукта могут быть упрощены.

Кроме того, способ использования соединения (2), полученного из продукта реакции диссоциации сложноэфирной связи соединения (4), в виде соединения (2), подвергаемого

40 взаимодействию с соединением (1), представляет собой удобный способ непрерывного получения требуемых соединений (4) и (5) с высокой эффективностью.

Способ настоящего изобретения является способом, который можно осуществлять без подготовки растворителя для каждой реакции. Более того, он представляет собой способ, который можно осуществлять без отделения растворителя перед осуществлением

45 следующей стадии. Кроме того, он является удобным способом, который можно осуществлять без использования неблагоприятного для окружающей среды растворителя, такого как R-113.

Формула изобретения

1. Способ получения фторированного сложноэфирного соединения (4), включающий фторирование сложноэфирного соединения (3), которое представляет собой сложный

50 эфир соединения (1), имеющего гидроксильную(ые) группу(ы), соединением (2), имеющим ацилфторидную(ые) группу(ы), и которое имеет структуру, которая может быть фторирована в жидкой фазе с получением фторированного сложноэфирного соединения (4), где фторирование осуществляют в жидкой смеси сложноэфирного соединения (3) и

соединения (2), имеющего ацилфторидную(ые) группу(ы), где формулы (1) - (4) приведены ниже:



где R^{BF} представляет группу, имеющую все атомы водорода, присутствующие в группе, выбранной из одновалентной насыщенной углеводородной группы, частично галогенированной одновалентной насыщенной углеводородной группы, одновалентной насыщенной углеводородной группы, содержащей эфирный атом кислорода, замещенных атомами фтора;

R^A представляет одновалентную насыщенную углеводородную группу, частично галогенированную одновалентную насыщенную углеводородную группу, одновалентную насыщенную углеводородную группу, содержащую эфирный атом кислорода или частично галогенированную одновалентную насыщенную углеводородную группу, содержащую эфирный атом кислорода;

R^1 представляет атом водорода или алкильную группу;

R^{1F} представляет атом фтора, если R^1 представляет атом водорода;

20 если R^1 представляет алкильную группу, то R^{1F} представляет алкильную группу, которая может быть такой же или отличной от R^1 ; и, когда R^1 и R^{1F} отличаются друг от друга, R^{1F} представляет фторированную алкильную группу, полученную фторированием R^1 ; и

25 R^{AF} представляет группу, имеющую все атомы водорода, присутствующие в группе R^A , замещенную атомами фтора в данном способе.

2. Способ по п.1, где жидкая смесь сложноэфирного соединения (3) и соединения, имеющего ацилфторидную(ые) группу(ы), получена этерификацией с использованием соединения (2), имеющего ацилфторидную(ые) группу(ы), и где количество соединения (2), имеющего ацилфторидную(ые) группу(ы), больше стехиометрического количества, которое необходимо для этерификации всех гидроксильных групп в соединении (1), имеющем гидроксильную(ые) группу(ы), и количество является таким, что непрореагировавшее соединение (2), имеющее ацилфторидную(ые) группу(ы), остается в продукте реакции.

35 3. Способ получения соединения (5), приведенного ниже, и/или соединения (2), приведенного ниже, включающий реакцию диссоциации сложноэфирной связи в соединении (4), полученном способом, определенным в п.1:



40 где R^{AF} и R^{1F} определены в п.1.

4. Способ по п.3, где реакцию диссоциации сложноэфирной связи осуществляют в жидкой смеси соединения (2) и соединения (4), полученной реакцией фторирования жидкой смеси соединения (3) и соединения (2).

45 5. Способ по п.3, где реакцию диссоциации сложноэфирной связи осуществляют без добавления растворителя, отличного от соединения (2), в жидкую смесь соединения (4) и соединения (2).

6. Способ по п.3, где часть или все соединение (2), полученное способом, определенным в одном из пп.3-5, или когда R^{1F} представляет атом фтора, часть или все соединение (5) и/или соединение (2) используют в качестве соединения (2), подвергаемого взаимодействию с соединением (1).

7. Способ по п.3, где R^{AF} и R^{BF} представляют группы, имеющие одинаковую структуру.

8. Способ по п.3, где фторирование в жидкой фазе осуществляют реакцией с фтором в жидкой фазе.

9. Способ по п.3, где фторирование в жидкой фазе осуществляют в отсутствие растворителя, отличного от соединения (2).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50