[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00807065.2

[51] Int. Cl[7]
C07D303/48
C07D303/08
C07D301/26
C07D301/03
C08G 65/00
C08F 16/26
C08G 65/22

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1224620C

[22] 申请日 2000.5.1 [21] 申请号 00807065.2

[30] 优先权

[32] 1999. 5. 4 [33] US [31] 60/132,453

[86] 国际申请 PCT/US2000/011746 2000.5.1

[87] 国际公布 WO2000/066575 英 2000.11.9

[85] 进入国家阶段日期 2001.11.1

[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 V·A·佩特罗夫 A·E·菲林格 J·菲尔德曼

审查员 彭晓琦

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 生产氟化环氧化物的方法和有关聚合物

[57] 摘要

描述了生产部分氟化的环氧化物以及这些多氟化环氧化物的相应聚醚均聚物的一种方法。 还描述了将氟代醇官能团作为侧基结合到聚合物中的一种方法。 还描述了某些多氟化烯烃。 这些多氟化环氧化物和有关的聚合物以及涉及它们的方法在光刻胶，特别是在低紫外波长(例如，157nm)下使用的平板印刷光刻胶中均是有用的。

ISSN1008-4274

1. 一种生产氟化环氧化物的方法，包含使具有以下结构的氟化烯键不饱和化合物：

$$(R_1)(R_2)C=C(R_3)(R_4)$$

与金属次卤酸盐氧化剂在相转移催化剂的存在下进行反应的步骤以生产具有以下结构的氟化环氧化物：

$$(R_1)(R_2)C\text{—}C(R_3)(R_4)$$
$$\backslash\ /$$
$$O$$

其中 R_1 选自 H 和 OR，其中 R 是 C_1-C_{10} 烷基；R_2 为 H；R_3 和 R_4 为 C_1-C_{10} 全氟烷基。

2. 一种生产多氟化聚醚的方法，包含使具有以下结构的氟化环氧化物：

$$(R_1)(R_2)C\text{—}CH_2$$
$$\backslash\ /$$
$$O$$

与一种碱性化合物在溶液中进行反应的步骤以生产具有以下重复单元的多氟化聚醚：

$$-((R_1)(R_2)C\text{–}CH_2\text{-}O\text{-})-$$

其中 R_1 和 R_2 独立地是 C_1-C_{10} 全氟烷基。

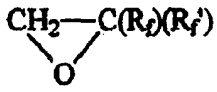
3. 将具有以下结构的氟代醇官能团作为侧基结合到聚合物中的一种方法：

$$-XCH_2C(R_f)(R_f')OH$$

其中 R_f和 R_f' 是 1 到 10 个碳原子的相同或不同的氟代烷基；X 为氧；

所说方法包含以下步骤：

a. 使具有以下结构的环氧化物



与 2-羟基乙基乙烯基醚或 5-降冰片烯-2-甲醇进行反应以生产包含以下结构的烯键不饱和共聚单体：

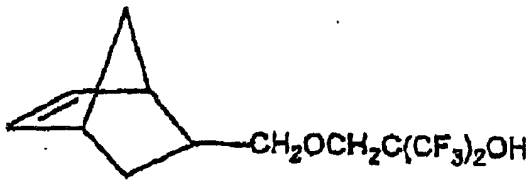
$$-XCH_2C(R_f)(R_f')OH;$$

和

b. 使包含烯键不饱和共聚单体的反应混合物聚合来生产聚合物。

4. 权利要求 3 的方法，其中 R_f和 R_f' 是 CF_3。

5. 权利要求 3 的方法，其中所述烯键不饱和共聚单体是



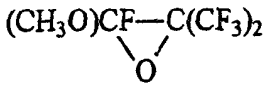
生产氟化环氧化物的方法和有关聚合物

技术领域

本发明属于多氟化环氧化物领域并且包括生产这些环氧化物的方法，这些环氧化物参与的某些化学反应，以及从这些环氧化物和/或其衍生物衍生出来的单体和聚合物。

背景技术

已知有各种多氟化环氧化物。举一个例子说明，1,1-双(三氟甲基)环氧乙烷是已知的并且可以通过重氮甲烷和六氟丙酮的反应来生产：见 Chang, I.S., Willis, C.J., Can.J.Chem. 1997,55,2465。尽管这种生产方法可以在实验室规模进行，但是它确实涉及使用有危险的重氮甲烷并且不能扩大规模以大批量生产。举第二个例子说明，如下式所示的化合物也是已知的。



通过用臭氧来氧化相应的烯烃以生产此化合物的方法已经有报道，该方法也涉及一种危险试剂。见日本专利公开 08333302 A2。由于以上原因上述生产方法中任何一种对于商业化生产来说都不具备吸引力。

使用次氯酸钠或者次溴酸钠来制备全氟化或全卤化的环氧化物是已知的。见：Kolenko, I.P., Filaykova, T.I., Zapevalov, A.Yu., Lur'e, E.P.Izv. AN USSR. Ser.Khim. 1979, p.2509；和 Coe, P.L., Mott, A.W., Tatlow, J.C., J.Fluorine Chemistry（氟化学杂志）, 1985, V30, p.297。

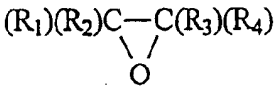
需要一种安全和有效的生产方法来生产多氟化环氧化合物以及安全有效的工艺来把它们转化为有用的聚合产品。

发明内容

在一个具体实施方案中，本发明是以高产率生产氟化环氧化物的一种方法，所说方法包含使具有以下结构的氟化烯键不饱和化合物：

$$(R_1)(R_2)C=C(R_3)(R_4)$$

与金属次卤酸盐氧化剂在相转移催化剂的存在下进行反应的步骤以生产具有以下结构的氟化环氧化物:

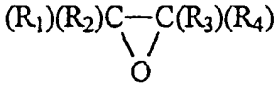


其中 R_1 选自 H 和 OR，其中 R 是 C_1-C_{10} 烷基；R_2 选自 H 和 F；R_3 和 R_4 选自 C_1-C_{10} 全氟烷基和 C_1-C_{10} 全氟烷氧基。

在另一个具体实施方案中，本发明是以高产率生产氟化环氧化物的一种方法，所说方法包含使具有以下结构的氟化烯键不饱和化合物:

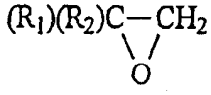
$$(R_1)(R_2)C=C(R_3)(R_4)$$

与金属次卤酸盐氧化剂在相转移催化剂的存在下进行反应的步骤以生产具有以下结构的氟化环氧化物:

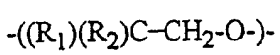


其中 R_1 选自 H 和 OR，其中 R 是 C_1-C_{10} 烷基；R_2 选自 H、F、C_1-C_{10} 全氟烷基、以及 X 取代的 C_1-C_{10} 烷基，其中 X 为 F、Cl、Br、I、OH、或 OR；R_3 和 R_4 各自独立地选自 C_1-C_{10} 全氟烷基、$C(R_f)(R_f')OH$ 其中 R_f 和 R_f' 是 C_1-C_{10} 全氟烷基、C_1-C_{10} 全氟烷氧基、C_1-C_{10} 烷氧羰基、以及被羟基取代的 C_1-C_{10} 烷氧羰甲基所取代的 C_1-C_4 全氟烷基。

在另一个具体实施方案中，本发明是以高产率生产多氟化聚醚的一种方法，所说方法包含使具有以下结构的氟化环氧化物:



与一种碱性化合物在溶液中进行反应的步骤以生产具有以下重复单元的多氟化聚醚:



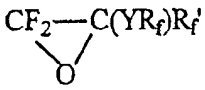
其中 R_1 和 R_2 分别是 C_1-C_{10} 全氟烷基。

在另一个具体实施方案中，本发明是一种含氟聚合物，包含从至少一种含有以下结构的氟代醇官能团的烯键不饱和化合物衍生出来的重复单元:



其中 R_f 和 R_f' 是 1 到约 10 个碳原子的相同或不同的氟代烷基，或者合在一起是 $(CF_2)_n$，其中 n 是 2 到 10；X 选自硫、氧、氮、磷、其它 Va 族元素和其它 VIa 族元素。

在又一个具体实施方案中，本发明是具有以下结构的一种全氟化环氧化物:



其中 R_f 和 R_f' 是 1 到约 10 个碳原子的相同或不同的全氟化烷基，或者合在一起是 $(CF_2)_n$，其中 n 是 2 到 10；Y 选自硫和氧。

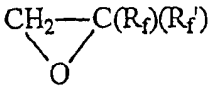
在再一个具体实施方案中，本发明是将具有以下结构的氟代醇官能团:

$$-XCH_2C(R_f)(R_f')OH$$

作为侧基结合到聚合物中的一种方法，其中 R_f 和 R_f' 是 1 到约 10 个碳原子的相同或不同的氟代烷基，或者合在一起是 $(CF_2)_n$，其中 n 是 2 到 10；X 选自硫、氧、氮、磷、其它 Va 族元素、以及其它 VIa 族的元素，

所说方法包含以下步骤：

a. 使具有以下结构的环氧化物



与含有取代基 X 的烯键不饱和化合物进行反应以生产一种包含以下结构的烯键不饱和共聚单体：

$$-XCH_2C(R_f)(R_f')OH;$$

和

b. 使包含烯键不饱和共聚单体的反应混合物聚合以生产聚合物。

在又一个具体实施方案中，本发明是一种结构如下的化合物：

$$R_aXCH_2C(R_f)(R_f')OH$$

其中 R_a 是 2 到 20 个碳原子的烯键不饱和烃基，任选地被一个或多个醚氧原子所取代，且 R_f 和 R_f' 是 1 到约 10 个碳原子的相同或不同的全氟化烷基，或者合在一起是 $(CF_2)_n$，其中 n 是 2 到 10，X 选自硫、氧、氮、磷、其它 Va 族元素、以及其它 VIa 族元素。

优选实施方案的详细描述

在一个具体实施方案中，本发明是生产氟化环氧化物的一种方

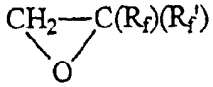
法，包含使氟化烯键不饱和化合物（结构已在前面给出）与金属次卤酸盐氧化剂在相转移催化剂的存在下进行反应的步骤以生产氟化环氧化物（结构也已在前面给出）。

一种合适的氧化剂是金属次卤酸盐。作为示范的金属次卤酸盐包括，但并不限于，各种金属次氯酸盐或金属次溴酸盐，包括次氯酸或次溴酸的锂、钠、钾和钙盐。优选的氧化剂是次氯酸的钠、钙或钾盐以及次溴酸的钠或钾盐。

合适的相转移催化剂的例子包括，但并不限于，氯化四乙铵、溴化四乙铵、氢氧化四甲铵、氯化四丁铵、溴化四丁铵、氢氧化四丁铵、氯化三甲基苄基铵、溴化三甲基苄基铵、甲基三辛酰卤、甲基三辛酰氢氧化物、和氢氧化三甲基苄基铵。优选甲基三辛酰卤或甲基三辛酰氢氧化物。

在另一个具体实施方案中，本发明是生产多氟化聚醚的一种方法，包含使具有前面给出结构的氟化环氧化物与一种碱性化合物在溶剂中或纯化合物进行反应的步骤以生产如前面所给出的多氟化聚醚。适用于该反应的碱性化合物包括，但并不限于，通式 $R_1R_2R_3N$ 所示的三烷基胺，其中 R_1-R_3 独立地是 C_1-C_6 的烷基；吡啶，醇的钠盐或钾盐（例如，甲醇盐、乙醇盐、叔丁醇盐），以及氢氧化钠或氢氧化钾。

本发明的多氟化环氧化物具有以下结构：



可以和多种化合物进行反应（如实施例 3-6、8 中所示）以提供包含如下结构的新化合物：

$$-X-CH_2C(R_f)R_f')OH$$

术语表

在化合物名称中术语“F-”是指此化合物为全氟化的。

实施例

实施例 1

1,1-双(三氟甲基)环氧乙烷（1）的制备

六氟异丁烯 $CH_2=C(CF_3)_2$（25ml，40g）冷凝在含有 NaOCl 溶液（在-5 到-3℃通过将 15g 氯气鼓入 50ml 50wt.% NaOH 和 100ml 水的混合物中制得）的烧瓶中，在-2 到+2℃在剧烈搅拌下加入 0.5g 相转移催化剂，即氯化甲基三辛酰铵（Aliquat™-336，Aldrich）。反应混合物在此温度下搅拌 1-1.5 小时。

得到的反应产物在真空下移出反应器，收集在冷阱（-78℃）中，经蒸馏后得到 37.5g（产率 86%）液体，沸点 41-42℃/760mm Hg，经鉴定为 1,1-双（三氟甲基）环氧乙烷（1）。基于如下所示的分析数据所得到的化合物 1 被确定为具有所指出的结构：

^{1}H NMR: 3.28 (s) ppm
^{19}F NMR: -73.34 (s) ppm
^{13}C {H} NMR: 46.75 (s), 54.99 (sept, 37 Hz), 126.76 (q, 275 Hz)
IR（气相，主要峰）: 1404 (s), 1388 (s), 1220 (s), 1083 (s), 997 (m), 871 (m), 758 (w), 690 (m), 636 (w) cm^{-1}
对 $C_4H_2F_6O$ 的分析计算值: C, 26.68, H1.12. 实测值: C, 27.64, H, 1.10

实施例 2

$CH_2=CHOCH_2CH_2OCH_2C(CF_3)_2OH$ 的合成（2）

装配有机械搅拌器、冷凝器和加料漏斗的干燥的 5 升圆底烧瓶用氮气冲洗并装入 14.2g（0.59mol）95%的氢化钠和 400ml 无水 DMF。此混合物冷却到 10℃并在 1/2 小时内逐滴加入 41.6g（1.85g, 0.47mol）2-羟基乙基乙烯基醚。加入另外的 250ml DMF 并将混合物搅拌 1 小时。在 1 小时内在 20-23℃加入 1,1-双(三氟甲基)环氧乙烷（1，六氟异丁烯环氧化物）（85g，0.47mol）。得到的悬浮液搅拌 22 小时。然后转移到单口烧瓶中，用旋转蒸发器在 0.1mm 和 29℃下除去大部分 DMF。将残余物溶于 250ml 水中，然后小心加入 10%盐酸直到溶液的 pH 值大约是 8。收集分离出的油状物，用水洗涤并用无水硫酸钠和碳酸钾的混合物干燥。将混合物过滤，滤液在库格尔若蒸馏器中

于 0.5mm 和 50-59℃下蒸馏以去除少量的无水碳酸钾，从而得到 89g（71%）的油状物，用碳酸钾保存并被表征为化合物 2.

^{1}H NMR (δ, C_6D_6)
3.12 (d, 2H), 3.28 (d, 2H), 3.60 (s, 2H), 3.90 (d, 1H), 4.07 (d, 1H), 6.20 (dd, 1H).
^{19}F NMR (δ, C_6D_6) -76.89 (s).

实施例 3

化合物 1 和$(CH_3)_3COK$的反应

18g 化合物 1 在 1 小时内逐滴加入到 12g $(CH_3)_3COK$ 在 100ml 无水二甲基甲酰胺的溶液中以保持反应混合物的温度在 5℃到 10℃。滴加完毕后让此反应混合物升温到 25℃并在此温度下保持 1 小时。将反应混合物倾入 200ml 10%盐酸的冷溶液中，用 CH_2Cl_2（2×50ml）萃取，用 $MgSO_4$ 干燥，除去溶剂后将残余物蒸馏，得到 13.5g 液体，沸点 139-140℃，即产物$(CH_3)_3COCH_2C(CF_3)_2OH$，纯度 95%。

^{1}H NMR: 1.26 (3H, s), 3.80 (2H, s), 4.20 (1H, br s) ppm
^{19}F NMR: -76.24 (s) ppm

实施例 4

化合物 1 和 $C_6H_5NH_2$ 的反应

15g 化合物 1 在 1 小时内在搅拌下滴加到 10ml $C_6H_5NH_2$ 中以保持反应混合物的温度低于 25℃。滴加完毕后让此反应混合物升温到 25℃，在此温度下保持 16 小时，经蒸馏后得到 15g 沸点为 112-113℃/10mm Hg 的产物，静置时结晶，熔点为 34-35℃。此产物的结构是 $C_6H_5NHCH_2C(CF_3)_2OH$.

^{1}H NMR: 3.75 (2H, s), 4.30 (1H, br s), 4.20 (1H, br s), 6.80 (2H, d), 6.95 (1H, t), 7.32 (2H, t) ppm
^{19}F NMR: -77.92 (s) ppm
对 $C_{10}H_9F_6NO$ 的分析计算值: C, 43.97, H, 3.32, F, 41.73, N, 5.13. 实测值: C, 43.46, H, 3.26, F, 40.53, N, 5.09.

实施例 5

化合物 1 和 4-F-$C_6H_4NH_2$ 的反应

10g 化合物 1 在搅拌下逐滴加入到 5g 4-F-$C_6H_4NH_2$ 在 10ml CH_2Cl_2 的溶液中。滴加完毕后让此反应混合物升温到 25℃，在此温度下保持 16 小时，除去溶剂，残余物蒸馏后得到 12g 沸点为 116.5-118.5℃/12mm Hg 的产物，静置时结晶，熔点为 34-36℃。此产物的结构是 4-F-$C_6H_4NH\ CH_2C\ (CF_3)_2OH$。

^1H NMR: 3.64 (2H, s), 4.20 (2H, br s),6.80 (2H, d), 6.75 (2H, m), 6.93 (2H, t) ppm

^{19}F NMR : -77.94 (6F, s), -123.08 (1F, m) ppm

对 $C_{10}H_8F_7NO$ 的分析计算值: C, 41.25, H, 2.77, F, 45.67, N, 4.81. 实测值: C, 41.00, H, 2.70, F, 45.78, N, 4.73.

实施例 6

化合物 1 和 $C_6F_{13}CH_2CH_2SH$ 的反应

4.5g 化合物 1 在搅拌下逐滴加入到 9.5g $C_6F_{13}CH_2CH_2SH$ 在 50ml 无水二甲基甲酰胺的溶液中，以保持温度低于 25℃。滴加完毕后此反应混合物在 25℃下保持 16 小时，然后倾入 100ml 10%HCl 的冷溶液中，分离出有机层，用 P_2O_5 干燥，蒸馏后得到 6g 沸点为 25-26℃/0.1mm Hg 的产物。此产物的结构为 $C_6F_{13}CH_2CH_2SCH_2C(CF_3)_2OH$。

^1H NMR: 2.50 (2H, m), 2.88 (2H, m), 3.18 (2H, s), 4.15 (1H, br s), ppm

^{19}F NMR: -77.90 (6F, s), -81.39 (3F, tt), -114.60 (2F, m), -122.36 (2F, m), -123.34 (2F, m), -123.83 (2F, m), -126.64 (2F, m) ppm

实施例 7

化合物 1 和 C_6H_6 的反应

10g 化合物 1 在 10℃逐滴加入到 20g C_6H_6 和 0.5g 无水 $AlCl_3$ 的混合物中，在 10℃搅拌 1 小时后倒入冰中。分离出有机层，用 $MgSO_4$ 干燥，经蒸馏后得到 9g 沸点为 101-103/53mm Hg 的产物，被确定为 $C_6H_5CH_2C\ (CF_3)_2\ OH$。

^{1}H NMR: 2.75 (1H,br s), 3.31 (2H, s), 7.28 (2H, m), 7.42 (3H, m)ppm

^{19}F NMR: -75.39 (s) ppm

对 $C_{10}H_8F_6O$ 的分析计算值: C, 45.53, H, 3.12, F, 44.15. 实测值: C, 46.30, H, 3.32, F, 43.94.

实施例 8

化合物 1 和 $HOSO_2CF_3$ 的反应

4g 化合物 1 在 10℃逐滴加入到 10ml $HOSO_2CF_3$ 中以保持温度低于 30℃. 反应混合物于 25℃搅拌 3 小时后倒入冰中. 分离出有机层, 用 $MgSO_4$ 干燥, 经蒸馏后得到 8g 产物, 被确定为 $CF_3SO_2OCH_2C(CF_3)_2OH$.

^{1}H NMR: 4.53 (2H,br s), 3.31 (1H, br s) ppm.

^{19}F NMR: -74.74 (3F, s), -76.24 (6F, s) ppm

IR (主要峰): 3507 (m), 1426 (s), 1226 (s), 1146 (s), 982 (s), 823 (w) cm^{-1}.

实施例 9

1-甲氧基-F-2,2-二甲基环氧乙烷的制备

烯烃 $CH_3OCF=C(CF_3)_2$ (4.8g) 在-2 到 0℃剧烈搅拌下逐滴加入到含有 NaOCl 溶液(在-5到-3℃下通过将 2.5ml 氯气加入到 10ml 50% 的 NaOH 在 20ml 水中的溶液中制得) 和 0.3g 相转移催化剂-氯化甲基三辛酰铵 (Aliquat^{TM}-336, Aldrich) 的烧瓶中. 反应混合物在此温度下保持 40 分钟, 用水稀释, 分离出有机层 (下层), 用水洗涤, 用 $MgSO_4$ 干燥后进行分析. 基于 NMR 数据粗产物确定为 80%的 1-甲氧基-F-2,2-二甲基环氧乙烷和 20%的 $(CF_3)_2CClC(O)OCH_3$ 的混合物.

环氧化物: ^{1}H NMR : 3.53 (d, 1 Hz) ppm.

^{19}F NMR: -69.06 (3F, dt, 8; 19 HZ), -64.40 (3F, qd, 8; 1 Hz), -110.90 (1F, m) ppm.

IR: 1490 (s, 环氧化物), cm^{-1}.

对比例 1

$C_4F_9CH=CH_2$ 氧化的尝试

在一个尝试性的反应中，5g $C_4F_9CH=CH_2$ 和 NaOCl 溶液（由 10ml 50%的 NaOH，20ml 水，3ml 氯气制得）和 0.3g 相转移催化剂-氯化甲基三辛酰铵（Aliquat™-336，Aldrich）在-2 到 0℃反应 2 小时后只回收到起始的氟化烯烃，没有发现可检测到的反应产物。

实施例 10

F-1-甲基-1-正丙基环氧乙烷的制备

烯烃 $CF_2=C(OC_3F_{7-n})CF_3$（60g）在-2 到 0℃剧烈搅拌下逐滴加入到含有 NaOBr 溶液（在-5 到-3℃下通过将 12ml 溴加入到 20g NaOH 在 150ml 水的溶液中制得）和 100ml CH_3CN 的烧瓶中。反应混合物在此温度下保持 4 小时，用水稀释，分离出有机层（下层），用水洗涤，用 P_2O_5 干燥，经蒸馏后得到 54g（产率 86%）液体，沸点 56-57℃，鉴定为 F-1-甲基-1-正丙基环氧乙烷。

^{19}F NMR: -79.57 (3F, s), -85.81 (3F, t), -87.29 (2Fm), -114.59 (2F, m), -134.00 (2F, m) ppm.

IR: 1517 (s), 环氧化物 , cm^{-1}.

实施例 11

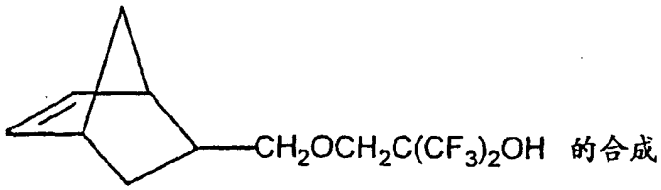
1,1-双（三氟甲基）环氧乙烷的聚合

在装有 5g 环氧化物（1）的玻璃反应器中加入 2 滴无水三乙胺，使玻璃反应器保持在 25℃。12 小时后在反应器内没有发现液体，而只有白色固体。此材料不溶于如四氢呋喃或二甘醇二甲醚、CFC-113 之类的溶剂中，但是微溶于丙酮中，且颇溶于 C_6F_6 中。聚合物的 C_6F_6 溶液的 ^1H、^{19}F 和 ^{13}C NMR 数据与聚醚的结构一致（即，具有如下所示结构的开环聚合物）：

$$(-C(CF_3)_2-CH_2-O-)_n$$

基于 NMR 数据计算出的分子量范围是 3000-5000。基于 DSC，此聚合物有明确的熔点，即 148.8℃（二次加热）并且当温度在 350℃以上时开始分解。

实施例 12



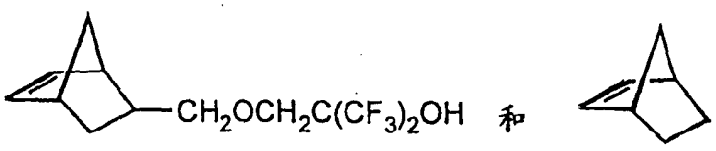
的合成

六氟异丙醇取代的降冰片烯

在氮气保护下，在装有机械搅拌器和冷凝器的干燥圆底烧瓶中装入 28.8g（1.2mol）95%的氢化钠和 400ml 无水 DMF. 在室温下 0.5 小时内逐滴加入 5-降冰片烯-2-甲醇（108.6g，0.875mol）。得到的混合物搅拌 3 小时. 在 2 小时内逐滴加入 1,1-双（三氟甲基）环氧乙烷（1，六氟异丁烯环氧化物）（173.2g，0.96mol）。得到的混合物在室温下搅拌 72 小时. 在 45℃和 1 mm 的条件下用旋转蒸发器将 DMF 蒸发掉。残余物用 300ml 含有 30ml 冰醋酸的冰水稀释。分离出下层并将此水层用 2 × 25ml 的二氯甲烷萃取. 合并后的有机层用 3 × 100ml 的水洗涤，用无水氯化镁干燥，过滤后在库格尔若蒸馏器中于真空下 65-87℃和 0.1mm 的压力下蒸馏. NMR 光谱表明产物被少量 DMF 污染，因此将其溶于 100ml 正己烷中，用 4 × 200ml 的水洗涤，用无水硫酸镁干燥，过滤后在库格尔若蒸馏器中于 70-80℃和 0.1mm 压力下蒸馏得到 233.9g（88%）标题产物（六氟异丙醇取代的降冰片烯，化合物 3）。在另一个制备中，此产物通过 12"的维格罗分馏柱进行蒸馏，表明在 0.1mm 的压力下沸点为 52-53℃.

^{1}H NMR (δ, CD_2Cl_2) 0.5 to 4.3 (复合多重峰，12 H), 5.90, 6.19 和 6.26 (m, 2H). ^{19}F NMR (δ, CD_2Cl_2) -77.4 (s).

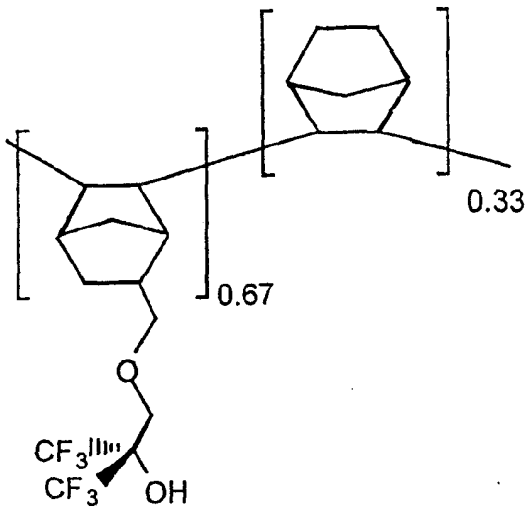
实施例 13



和

通过乙烯基加成聚合进行的共聚反应

在氮气保护下，0.125g（0.319mmol）的烯丙基钯络合物[(η^3-$MeCHCHCH_2$)$PdCl]_2$和 0.219g（0.637mmol)的六氟锑酸银悬浮在氯苯（40ml）中。得到的混合物在室温下搅拌 15 分钟。然后过滤除去沉淀的 AgCl。在得到的金色溶液中加入 6.46g（21.2mmol）六氟异丙醇取代的降冰片烯和 1.00g 降冰片烯（10.62mmol）溶于 5ml 氯苯的溶液。得到的反应混合物在室温下搅拌过夜。然后将反应混合物浓缩至干，聚合物用己烷洗涤，然后在真空烘箱中干燥。加成聚合物的产量=7.48g。聚合物的 ^1H NMR（CD_2Cl_2）数据与具有如下所示的近似摩尔组成的无规共聚物结构一致。



实施例 14

1,1-双(三氟甲基)-2-氯甲基环氧乙烷的合成

用 100ml NaOCl（Aldrich，含 12%氯气），0.5g 相转移催化剂氯化三辛酰甲基铵（Aliquat™-336，Aldrich）和在 5-15℃下缓慢加入的 28g $(CF_3)_2C=CHCH_2Cl$，反应混合物在 15-20℃搅拌 1 小时并分层后，分离出 26g 粗产物，含有 84%环氧化物和 16%$(CF_3)_2CHCH=CHCl$（NMR）。此粗产物用短旋带精馏塔进行蒸馏，得到 7g（计算产率为 78%，实际分离产率为 25%）环氧化物，纯度 98%，沸点 88.2-88.6℃。

NMR: ^{1}H (丙酮 -d_6): 4.12 (1H, m), 3.95 (1Hm). 4.20(1H,m); ^{19}F: 74.11 (3F, q; 7Hz), -67.21(3F, q;7Hz); ^{13}C (去偶质子) 34.42(q; 4Hz), 58.94(q; 3Hz), 59.53(sept.; 40Hz), 120.37(q. ; 281Hz), 120.96(q.; 281Hz).
IR : 1459 cm^{-1}.

实施例 15

1,1-双(全氟乙基)-2-全氟正丙基环氧乙烷的合成

用 18ml NaOCl (Aldrich, 含 12%氯气), 0.2g 相转移催化剂 (Aliquat ™-336, Aldrich, 氯化三辛酰甲基铵) 和在 5-15℃缓慢加入的 3g $(C_2F_5)_2C=CHC_3F_7$, 反应混合物在 15-20℃搅拌 15 小时后, 分离下层, 析出 2.5g 粗产物, 基于 NMR 数据为纯度>98%的环氧化物, 产率是 83%。

IR: 1354; 1353 cm^{-1}; ^{1}H NMR ($CDCl_3$): 3.85 (d.d); ^{19}F NMR: -81.55 (3F, d), -80.92(3F, t), -81.10 (3F, t), -11.50 (2F, AB 型), -119.00 (2F, AB 型), -119.80 (2F, AB 型), -127.80 (2F, AB 型).

实施例 16

$CH_2(O)C[C(CF_3)_2OH]C(O)OCH_3$ (3) 的合成

用 30ml NaOCl (Aldrich, 含 12%氯气), 0.2g 相转移催化剂 (Aliquat-336, Aldrich, 氯化三辛酰甲基铵) 和在 5-15℃缓慢加入的 7g $CH_2=C[C(CF_3)_2OH]C(O)OCH_3$, 反应混合物在 15-20℃下搅拌 1.5 小时后进行过滤. 分离出 4.0g 产物, 基于 NMR 数据为纯度>98%的环氧化物 3, 熔点 56-58℃, 产率 57%。

IR: 1744; 1450 cm^{-1}; ^{1}H NMR ($CDCl_3$): 3.15 (1H, d, 5.6Hz) 3.25 (1H, d, 5.6Hz); 3.87 (3H, s), 4.7 (1H, br.s); ^{19}F NMR: -66.39 (3F, q, 7.2Hz), -73.28(3F, q, 7.2Hz).

实施例 17

$CH_2(O)C[C(CF_3)_2OH]C(O)OCH_3$ (4) 的合成

用 18ml NaOCl (Aldrich, 含 12%氯气), 0.2g 相转移催化剂

（Aliquat -336，Aldrich，氯化三辛酰甲基铵）和在 5-15℃缓慢加入的 4g CH_2=C [$C(CF_3)_2OH$]C(O)OCH_3，反应混合物在 15-20℃下搅拌 1.5 小时后进行过滤分离出 2.5g 产物，基于 NMR 数据为纯度>98%的环氧化物 4，熔点 148-150℃，产率 83%。