



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101448806 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 02

(21) 申请号 200780018351. 3

代理人 郇春艳 樊卫民

(22) 申请日 2007. 04. 16

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C07D 307/20 (2006. 01)

60/747, 742 2006. 05. 19 US

C07D 309/10 (2006. 01)

11/567, 602 2006. 12. 06 US

(56) 对比文件

(85) PCT申请进入国家阶段日

W0 84/02909 A1, 1984. 08. 02, 说明书第 3 页
第 1-5 行, 第 18 页表格 III.

2008. 11. 19

(86) PCT申请的申请数据

审查员 施捷

PCT/US2007/066707 2007. 04. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02007/136948 EN 2007. 11. 29

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 丹尼尔·R·维特卡克

理查德·M·弗林

迈克尔·G·科斯特洛

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

权利要求书 2 页 说明书 33 页

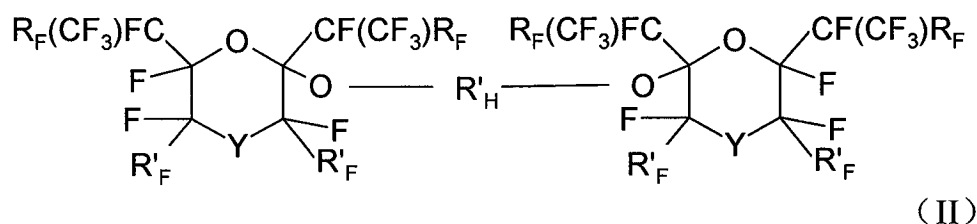
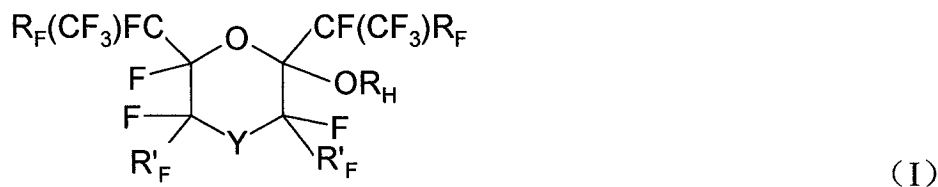
(54) 发明名称

环状氢氟醚化合物以及它们的制备方法和用途

(57) 摘要

一种氢氟醚化合物, 其包含至少一个五元或六元全氟化杂环, 每个环包含四或五个环碳原子和一个或两个选自二价醚氧原子和三价氮原子的链中杂原子, 至少一个链中杂原子是二价醚氧原子, 邻近二价醚氧原子的每个环碳原子带有包含直接键合至环碳原子的四氟亚乙基部分 $-(CF_3)CF-$ 的含氟化合物基团, 含氟化合物基团可选地包含至少一个选自二价醚氧原子和三价氮原子的链中杂原子。

1. 一种氢氟醚化合物, 包含至少一个五元或六元全氟化杂环, 所述环包含四或五个环碳原子和一个或两个选自二价醚氧原子和三价氮原子的链中杂原子, 至少一个所述链中杂原子是二价醚氧原子, 邻近所述二价醚氧原子的每个环碳原子带有包含直接键合至所述环碳原子的四氟亚乙基部分 $-(CF_3)CF-$ 的含氟化合物基团, 所述含氟化合物基团可选地包含至少一个选自二价醚氧原子和三价氮原子的链中杂原子, 其中所述化合物为由以下通式 (I) 和 (II) 中的一个表示的化合物中的一种:



其中 Y 是共价键、 $-O-$ 、 $-CF(R'_F)-$ 或 $-N(R'_F)-$, 其中 R'_F 为具有一至四个碳原子且可选地包含至少一个链中杂原子的直链或支链全氟烷基基团; 每个 R_F 为具有一至六个碳原子且可选地包含至少一个选自二价醚氧原子和三价氮原子的链中杂原子的直链或支链全氟烷基基团; 每个 R'_F 独立地为氟原子或具有一至四个碳原子的全氟烷基基团; R_H 为具有一至八个碳原子的直链或支链烷基或氟代烷基基团; 而 R'_H 为具有两个至八个碳原子和至少四个氢原子的直链或支链亚烷基或氟亚烷基基团。

2. 根据权利要求 1 所述的氢氟醚化合物, 其中每个所述 R_F 为具有一至三个碳原子且可选地包含至少一个链中二价醚氧原子的直链或支链全氟烷基基团; 每个所述 R'_F 独立地为氟原子或全氟甲基基团; 所述 Y 是共价键或全氟亚甲基基团; 所述 R_H 为具有一至四个碳原子的烷基基团; 而所述 R'_H 为具有两个至四个碳原子的亚烷基基团。

3. 根据权利要求 1 所述的氢氟醚化合物, 其中每个所述 R_F 为全氟甲基基团; 每个所述 R'_F 为氟原子; 所述 Y 是共价键; 所述 R_H 是乙基基团; 而所述的 R'_H 是亚丙基基团。

4. 根据权利要求 1 所述的氢氟醚化合物, 其中所述化合物为由所述通式 (I) 表示的化合物中的一种。

5. 根据权利要求 1 所述的氢氟醚化合物, 包含一个或两个五元全氟化杂环, 每个所述环包含四个环碳原子和一个链中二价醚氧原子, 邻近所述二价醚氧原子的每个环碳原子带有支链全氟烷基基团, 所述支链全氟烷基基团可选地包含至少一个链中二价醚氧原子, 且包含直接键合至所述环碳原子的四氟亚乙基部分 $-(CF_3)CF-$; 其中所述环碳原子中带有所述全氟烷基基团的那个还带有氟原子, 而另一个还带有烷氧基基团, 或者当存在第二个所述环时, 带有键合至所述第二环的环碳原子的二价氧代亚烷氧基基团; 且其中不邻近所述二价醚氧原子的环碳原子各自为未取代的或全氟烷基单取代的。

6. 一种用于将污染物从制品中除去的方法, 包括使所述制品与包含至少一种根据权利要求 1 所述的氢氟醚化合物的组合物接触。

7. 一种用于制备泡沫塑料的方法,包括在至少一种可发泡聚合物或至少一种可发泡聚合物前体的存在下蒸发发泡剂混合物,所述发泡剂混合物包含至少一种根据权利要求 1 所述的氢氟醚化合物。

8. 一种蒸汽相焊接的方法,包括通过在含氟液体的蒸汽体中浸入至少一种包含焊料的组分来熔化所述焊料,所述含氟液体的蒸汽体包含至少一种根据权利要求 1 所述的氢氟醚化合物。

9. 一种用于传递热的方法,包括通过使用包含至少一种根据权利要求 1 所述的氢氟醚化合物的热传递剂在热源与散热器之间传递热。

10. 一种在基板上沉积涂层的方法,包括将组合物施用到所述基底的至少一个表面的至少一部分上,所述组合物包含:

- (a) 含有至少一种根据权利要求 1 所述的氢氟醚化合物的溶剂组合物;和
- (b) 至少一种可溶解或可分散于所述溶剂组合物中的涂层材料。

11. 一种用于切割或研磨加工的方法,包括将工作流体施用到金属或复合材料工件和工具上,所述工作流体包含至少一种根据权利要求 1 所述的氢氟醚化合物和至少一种润滑添加剂。

12. 一种用于切割或研磨加工的方法,包括将工作流体施用到金属陶瓷工件和工具上,所述工作流体包含至少一种根据权利要求 1 所述的氢氟醚化合物和至少一种润滑添加剂。

13. 一种聚合方法,包括在至少一种聚合反应引发剂和至少一种根据权利要求 1 所述的氢氟醚化合物的存在下,使至少一种单体发生聚合。

环状氢氟醚化合物以及它们的制备方法和用途

[0001] 优先权声明

[0002] 本申请要求 2006 年 5 月 19 日提交的美国临时申请 No. 60/747, 742 以及 2006 年 12 月 6 日提交的美国专利申请 No. 11/567, 602 的优先权, 上述内容以引用的方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及部分氟化的醚化合物。在其它方面, 本发明还涉及用于制备部分氟化的醚化合物的方法以及它们的使用方法。

背景技术

[0004] 氢氟醚化合物 (HFE) 包括一类可商购获得的化合物。在众多应用中, 已发现氢氟醚可用作氯氟烃 (CFC) 的替代物。由于据信 CFC 对环境具有不利影响, 因此目前 CFC 不受欢迎且受管制。与 CFC 不同, 包含氟为惟一卤素的氢氟醚化合物基本上不会影响到地球的臭氧层。因此据称这种氢氟醚化合物表现出的“臭氧损耗潜势”为零。此外, 这种 HFE 在地球的大气层内更容易降解, 这可导致低的全球变暖的潜能。

[0005] 已经通过各种不同的方法制备氢氟醚化合物, 包括例如全氟化酰基氟 (通过电化学氟化或直接氟化制备) 的烷化反应、全氟化酮 (通过全氟化酰基氟与全氟化烯烃的反应制备) 的烷化反应和四氟乙烯 (TFE) 的光致氧化继之以还原稳定化。上述方法具有多种优缺点。例如, 后一种方法需要处理相对危险的试剂 TFE, 并且还会形成通常需要进一步纯化的多种产物的混合物。上述方法通常还不能适合于直接形成环状的 HFE (即, 适合于在烷化反应步骤期间形成环结构)。

发明内容

[0006] 鉴于对环境友好的化合物 (优选的是, 具有零臭氧损耗潜势和 / 或低全球变暖潜能的化合物) 的需求越来越多, 我们认识到对能够满足多种不同应用的性能要求 (例如, 150°C 或更高的沸点) 的 HFE 以及对它们的有效和节省成本的制备方法存在着持续的需求。上述方法将优选能够灵活且可控地制备具有定制结构和物理特性的氢氟醚化合物, 而不会产生多种产物混合物。

[0007] 简言之, 一方面, 本发明提供一种氢氟醚化合物, 所述氢氟醚化合物包含至少一个 (优选一个或两个) 五元或六元全氟化杂环, 每个环包含四或五个环碳原子和一个或两个选自二价醚氧原子和三价氮原子的链中 (即, 处于链中的) 杂原子, 至少一个链中杂原子是二价醚氧原子, 邻近二价醚氧原子的每个环碳原子带有包含直接键合至环碳原子的四氟亚乙基部分 $-(CF_3)CF-$ 的含氟化合物基团, 含氟化合物基团可选地包含至少一个选自二价醚氧原子和三价氮原子的链中杂原子。

[0008] 优选的是, 环碳原子中带有含氟化合物基团的那个还带有氟原子, 而另一个则还带有烷氧基或氟代烷氧基基团, 或者当至少存在第二环时, 带有键合至第二 (或更高级) 环的环碳原子的二价氧代亚烷氧基或氧代氟亚烷氧基基团。更优选的是, 余下的环碳原子

(即,不邻近于二价醚氧原子的那些)可以各自为未取代的(只带有氟)或全氟烷基单取代的(带有氟原子和可选地含至少一个链中杂原子的全氟烷基基团)。

[0009] 氢氟醚化合物的环优选是同样的。优选的是,每个环只包含一个链中杂原子,和/或每个含氟化合物基团为可选地包含至少一个链中杂原子的支链全氟烷基基团,所述链中杂原子选自二价醚氧原子和三价氮原子(优选二价醚氧原子)。

[0010] 已经发现可以用简单的方法以良好的收率制备出通用的新一类氢氟醚化合物,所述简单的方法包括含氟醇盐的烷化反应,所述含氟醇盐是通过某些含氟二酮(具有可选地包含至少一个链中杂原子的支链氟代烷基或全氟烷基端基的那些,所述链中杂原子选自二价醚氧原子和三价氮原子)与无水碱金属氟化物(例如,氟化钾或氟化铯)或无水氟化银(优选在无水极性非质子溶剂中)的反应制备的。意外的是,尽管存在着庞大的支链端基,在烷化反应步骤期间也发生了环化反应。通过改变起始二酮的结构,能够以可控的方式获得具有定制结构和物理特性的环状 HFE。

[0011] 本发明的 HFE 可用于许多不同的应用当中,包括例如用作涂层沉积中的溶剂、用作清洗或干燥流体、用作干洗流体、用作聚合反应介质、用作文献保存介质、用作传热剂、用作发泡中的泡孔尺寸调节剂、用作蒸汽相焊接中的传热剂以及用作金属切割或成形中的金属加工剂。至少一些 HFE 表现出意料不到的高热稳定性,从而使得它们尤其可用于高温应用中。因此,本发明的至少一些实施例可满足上述对 HFE 的持续需求(以及对它们有效且节省成本的制备方法的持续需求),所述 HFE 能够满足多种不同应用的性能要求。

[0012] 在另一方面,本发明提供可用作制备本发明的氢氟醚化合物的起始材料的含氟二酮化合物。这种含氟酮化合物包含两个端部的支化氟代烷基羰基或全氟烷基羰基基团和居间只具有 2 或 3 个链中原子的直链或支链(优选支链)全氟亚烷基链段,所述氟代烷基羰基或全氟烷基羰基基团可选地包含至少一个选自二价醚氧原子和三价氮原子的链中杂原子(优选的是全氟烷基羰基基团,所述全氟烷基羰基基团可选地包含至少一个选自二价醚氧原子和三价氮原子的链中杂原子),所述全氟亚烷基链段可选地包含选自二价醚氧原子和三价氮原子的链中杂原子,前提条件是,全氟代亚烷基链段链段在不包含链中杂原子时是支链的,且其中端部的氟代烷基羰基或全氟烷基羰基基团的支化位置是在所述基团邻近所述基团羰基部分的氟代烷基或全氟烷基部分的碳原子上。

[0013] 仍在另一方面,本发明还提供一种制备氢氟醚化合物的方法,包括:(a)使至少一种含氟酮化合物与至少一种氟化物源进行反应,从而形成至少一种含氟醇盐,所述含氟酮化合物包含两个端部的支化氟代烷基羰基或全氟烷基羰基基团和居间的直链或支链(优选直链)全氟代亚烷基链段链段,所述氟代烷基羰基或全氟烷基羰基基团可选地包含至少一个选自二价醚氧原子和三价氮原子的链中杂原子(优选的是全氟烷基羰基基团,所述全氟烷基羰基基团可选地包含至少一个选自二价醚氧原子和三价氮原子的链中杂原子),所述全氟亚烷基链段可选地包含一个或多个选自二价醚氧原子和三价氮原子的链中杂原子,其中端部的氟代烷基羰基或全氟烷基羰基基团的支化位置是在所述基团邻近所述基团羰基部分的氟代烷基或全氟烷基部分的碳原子上;以及(b)使含氟醇盐与至少一种烷化剂进行反应,从而形成至少一种氢氟醚化合物。

[0014] 在其它方面,本发明还提供了使用本发明的氢氟醚化合物的以下方法:

[0015] 用于将污染物(例如油或油脂、颗粒或水)从制品中除去的方法,包括使所述制品

与包含至少一种本发明的氢氟醚化合物的组合物接触。

[0016] 用于制备泡沫塑料的方法,包括在至少一种可发泡聚合物或至少一种可发泡聚合物前体的存在下蒸发发泡剂混合物,所述发泡剂混合物包含至少一种本发明的氢氟醚化合物。

[0017] 用于蒸汽相焊接的方法,包括通过在含氟液体的蒸汽体中浸入至少一种包含焊料的组分来熔化焊料,所述含氟液体的蒸汽体包含至少一种本发明的氢氟醚化合物。

[0018] 用于传递热的方法,包括通过使用包含至少一种本发明的氢氟醚化合物的热传递剂在热源和散热器之间传递热。

[0019] 用于在基板上沉积涂层的方法,包括将组合物施加到基板的至少一个表面的至少一部分上,所述组合物包含:(a) 包含至少一种本发明的氢氟醚化合物的溶剂组合物;和(b) 可溶解或分散在所述溶剂组合物中的至少一种涂层材料(例如,含氟聚醚或文献保存材料)。

[0020] 用于金属、金属陶瓷或复合材料加工的方法,包括将工作流体施用到金属、金属陶瓷或复合材料工件和工具上,所述工作流体包含至少一种本发明的氢氟醚化合物和至少一种润滑添加剂。

[0021] 聚合方法,包括在至少一种聚合反应引发剂和至少一种本发明的氢氟醚化合物的存在下,使至少一种单体(优选含氟单体)发生聚合。

具体实施方式

[0022] 定义

[0023] 如本专利申请中所使用的:

[0024] “链中杂原子”是指在碳链中与碳原子键合、形成碳-杂原子-碳链的非碳原子(例如氧、氮或硫);

[0025] “氟代”(例如,涉及基团或部分,如“氟代亚烷基”或“氟代烷基”或“氟烃”的情况)或“氟化”是指仅部分氟化,以至至少存在一个键合碳的氢原子;

[0026] “含氟”是指氟化或全氟化;以及

[0027] “全氟代”(例如,涉及基团或部分,如“全氟代亚烷基”或“全氟烷基”或“全氟烃”的情况)或“全氟化”是指完全氟化,以使得除非另外指明,不存在可由氟置换的键合碳的氢原子。

[0028] 氢氟醚化合物

[0029] 本发明的新型化合物包含至少一个(优选一个或两个)五元或六元全氟化杂环,每个环包含四或五个环碳原子和一个或两个选自二价醚氧原子和三价氮原子的链中(即,处于链中的)杂原子,至少一个链中杂原子是二价醚氧原子,邻近二价醚氧原子的每个环碳原子带有包含直接键合至环碳原子的四氟亚乙基部分 $-(CF_3)CF-$ 的含氟化合物基团,含氟化合物基团可选地包含至少一个选自二价醚氧原子和三价氮原子的链中杂原子。

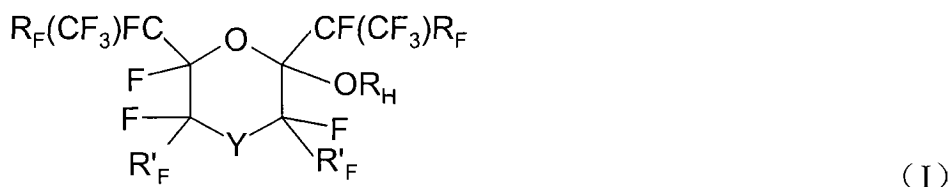
[0030] 优选的是,环碳原子中带有含氟化合物基团的那个还带有氟原子,而另一个则还带有烷氧基或氟代烷氧基基团,或者当存在第二(或更高级)环时,带有键合至第二(或更高级)环的环碳原子的二价氧代亚烷氧基或氧代氟亚烷氧基基团。更优选的是,余下的环碳原子(即,不邻近于二价醚氧原子的那些)可以各自为未取代的(只带有氟)或全氟烷

基单取代的（带有氟原子和可选地含至少一个链中杂原子的全氟烷基基团）。

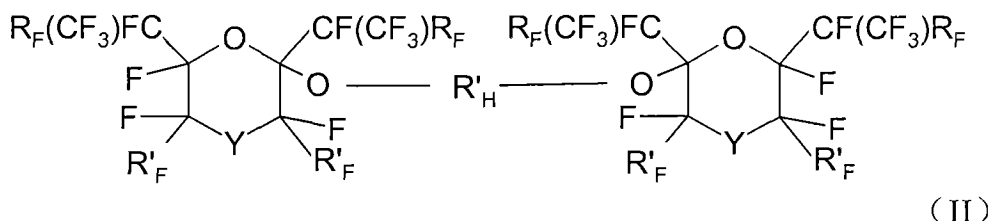
[0031] 氢氟醚化合物的环优选是同样的。优选的是，每个环只包含一个链中杂原子，和/或每个含氟化合物基团为可选地包含至少一个链中杂原子的支链全氟烷基基团，所述链中杂原子选自二价醚氧原子和三价氮原子。更优选的是，氢氟醚化合物只包含一个环，和/或支链全氟烷基基团可选地包含至少一个链中二价醚氧原子（最优选的是，支链全氟烷基基团为六氟异丙基基团）。

[0032] 本发明的两类化合物可以由以下通式 (I) 和 (II) 表示：

[0033]



[0034]

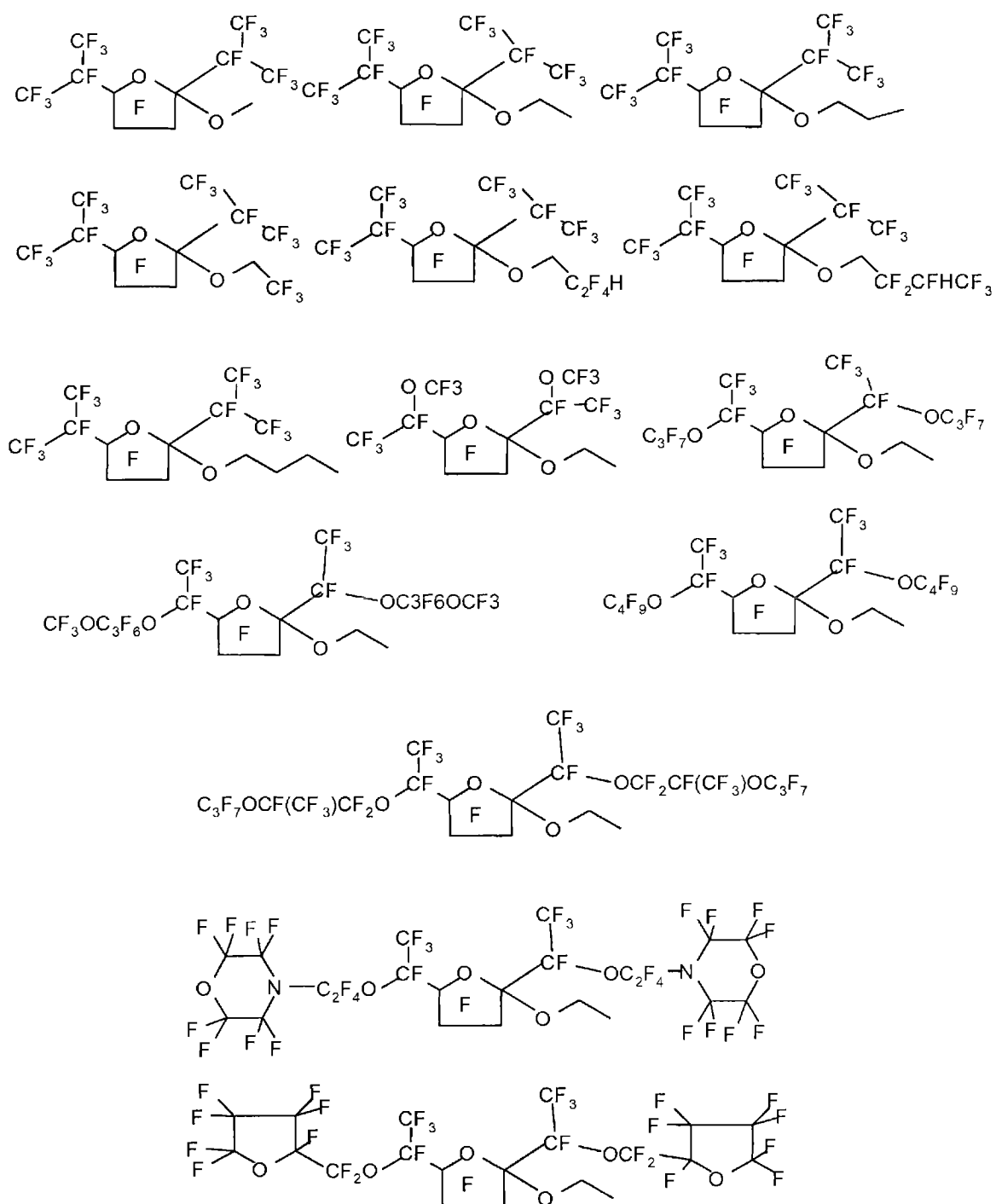


[0035] 其中每个 R_F 独立地为直链或支链全氟烷基基团，所述直链或支链全氟烷基基团可选地包含至少一个选自二价醚氧原子和三价氮原子的链中杂原子，且可选地包含选自 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CFHCF}_3$ 和 $-\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 的末端部分（优选的是具有一个至约六个碳原子且可选地包含至少一个选自二价醚氧原子和三价氮原子的链中杂原子的直链或支链全氟烷基基团；更优选的是具有一个至约三个碳原子且可选地包含至少一个链中二价醚氧原子的直链或支链全氟烷基基团；最优选的是全氟甲基基团）；每个 R'_F 独立地为氟原子或为直链或支链且可选地包含至少一个链中杂原子的全氟烷基基团（优选的是，具有一个至约四个碳原子和/或没有链中杂原子）； Y 是共价键、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CF}(\text{R}'_F)-$ 或 $\text{N}(\text{R}'_F)-$ ，其中 R'_F 为直链或支链且可选地包含至少一个链中杂原子的全氟烷基基团（优选的是，具有一个至约四个碳原子和/或没有链中杂原子）； R_H 是为直链、支链、环状或其组合形式的烷基或氟代烷基基团，可选地包含至少一个链中杂原子（优选的是直链或支链的，和/或具有一个至约八个碳原子，和/或没有链中杂原子）；而 R'_H 是为直链、支链、环状或其组合形式的亚烷基或氟代亚烷基基团，具有至少两个碳原子，且可选地包含至少一个链中杂原子（优选的是直链或支链的，和/或具有两个至约八个碳原子，和/或具有至少四个氢原子，和/或没有链中杂原子）。

[0036] 更优选的是，每个 R'_F 独立地为氟原子或全氟甲基基团； Y 是共价键或全氟亚甲基基团； R_H 为具有一个至约四个碳原子的烷基基团；而 R'_H 为具有两个至约四个碳原子的亚烷基基团。最优选的是，每个 R'_F 是氟原子； Y 是共价键； R_H 是乙基基团；而 R'_H 是亚丙基基团。化学式 (I) 的化合物通常是优选的。

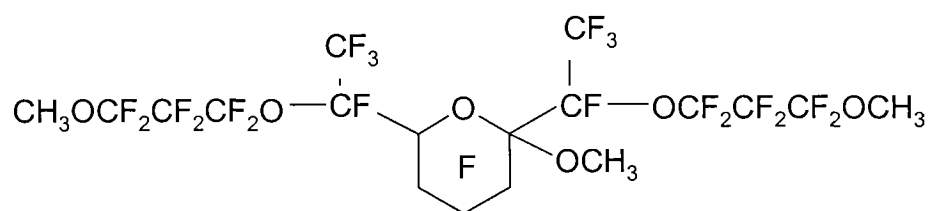
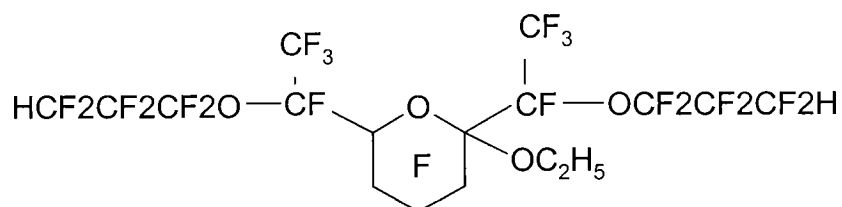
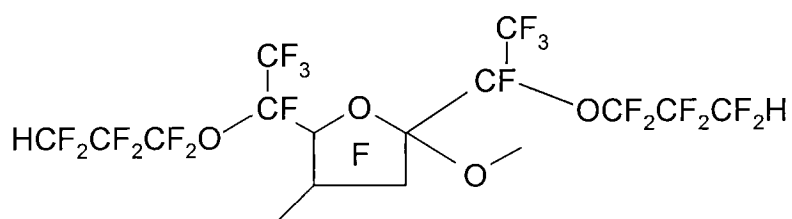
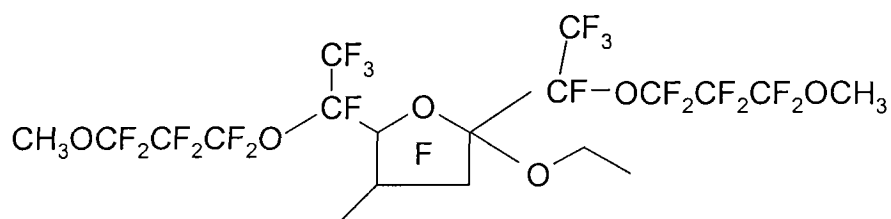
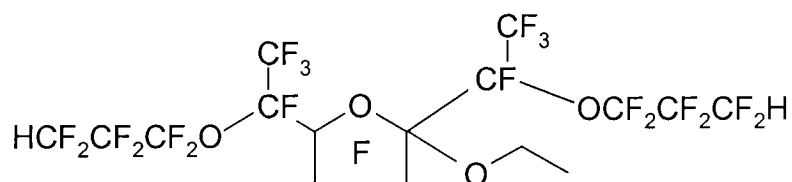
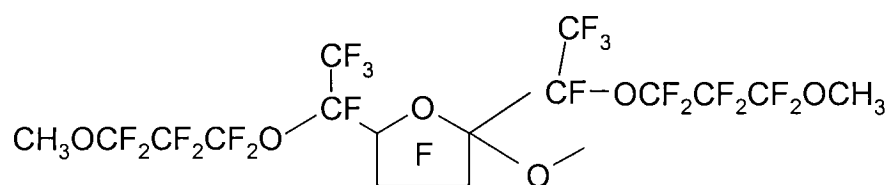
[0037] 本发明的氢氟醚化合物的代表性实例包括以下的化合物，其中环结构中心的“F”表示没有明确显示的所有环取代基均为氟：

[0038]

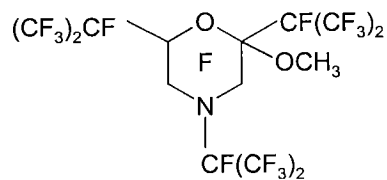
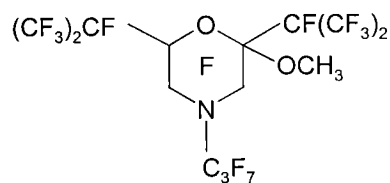
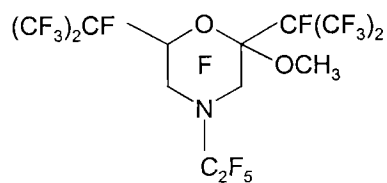
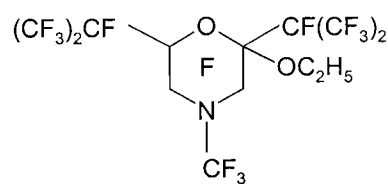
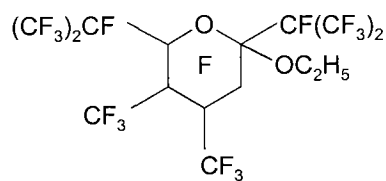
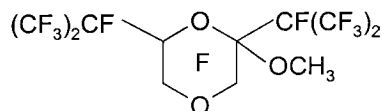
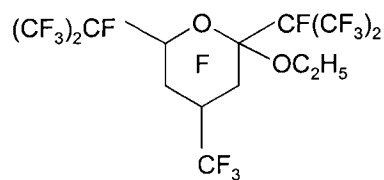
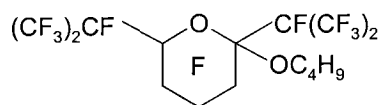
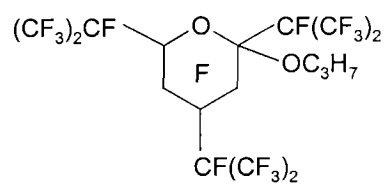
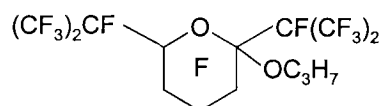
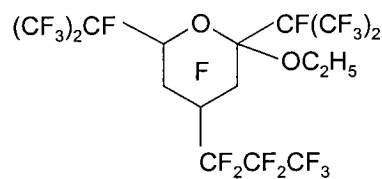
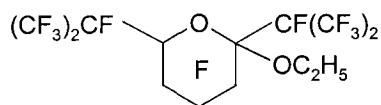
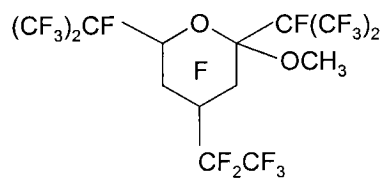
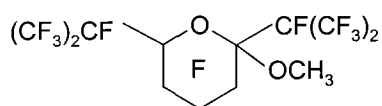


[0039]

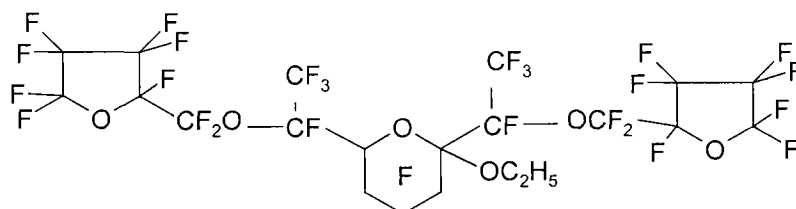
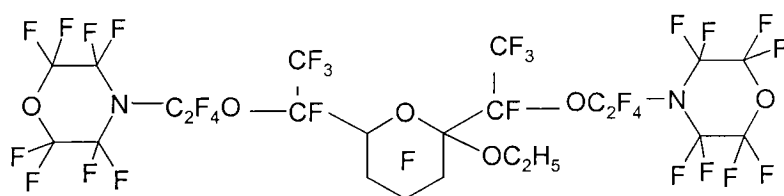
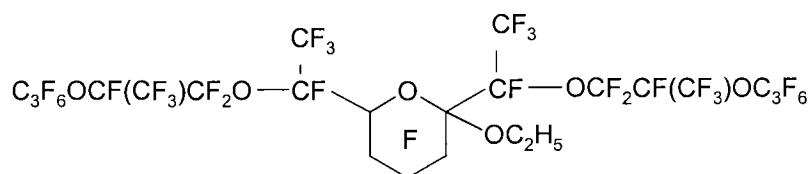
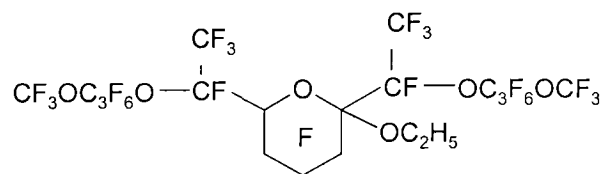
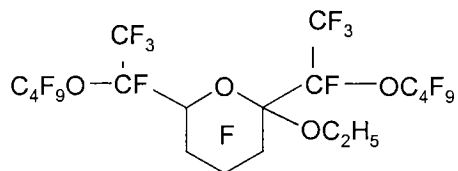
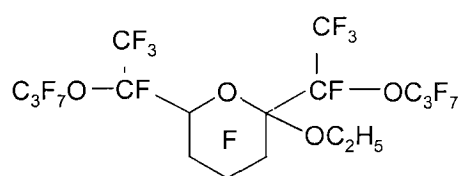
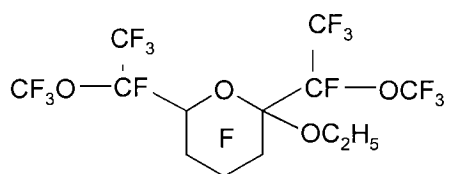




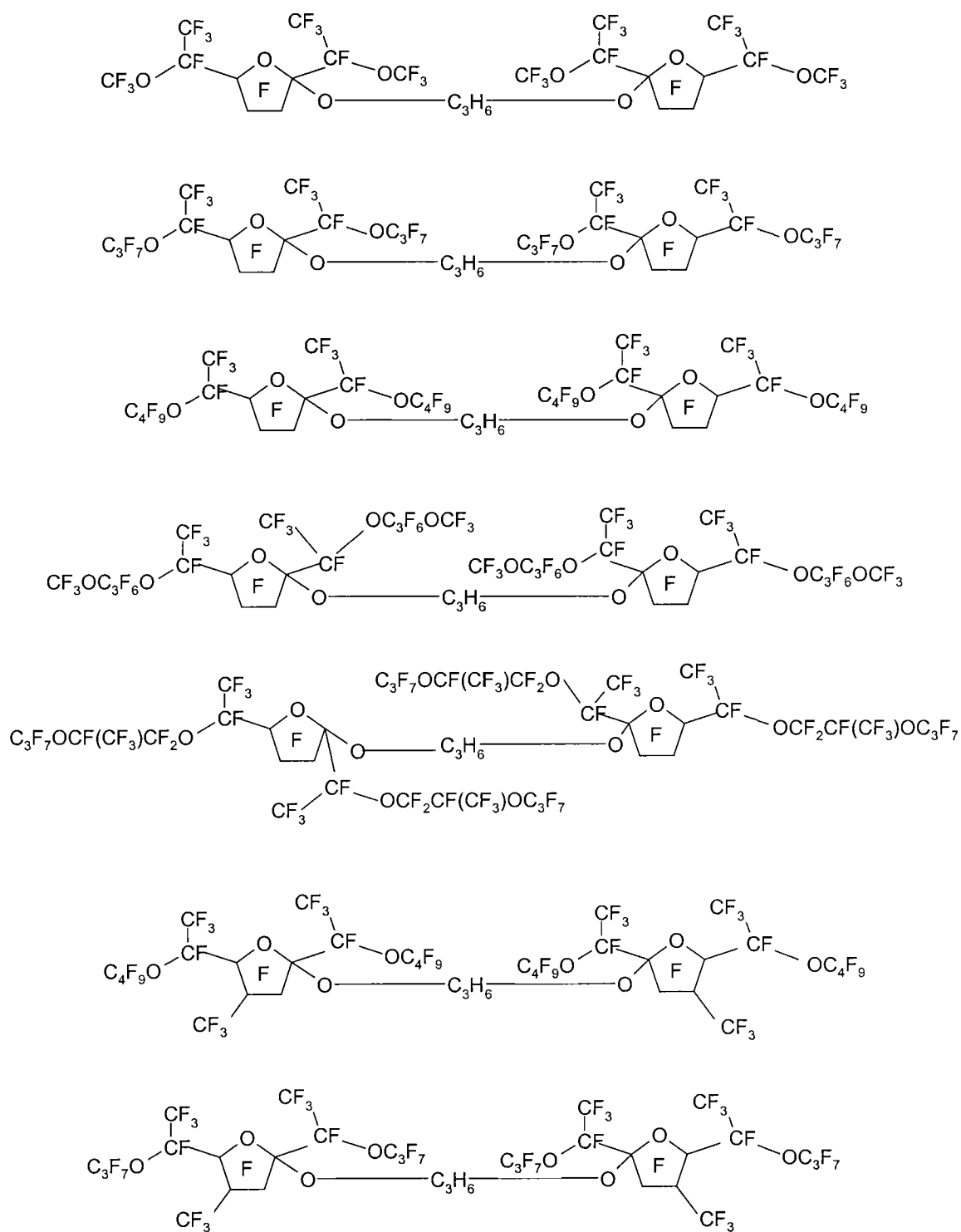
[0041]



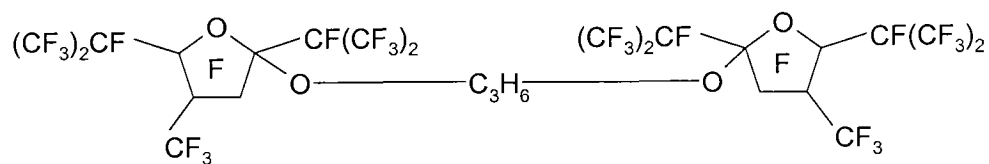
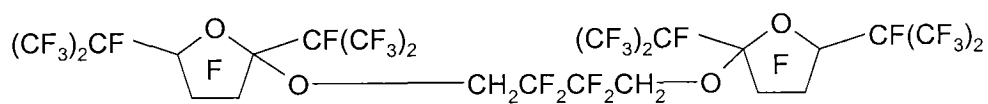
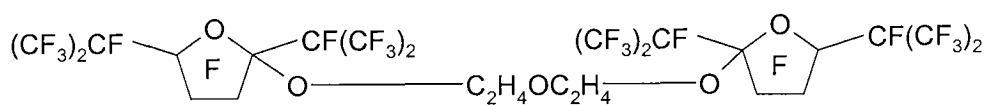
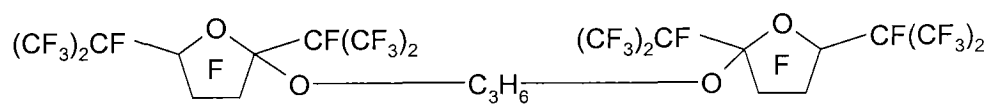
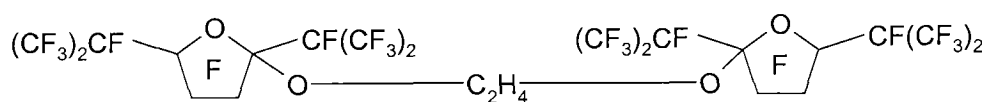
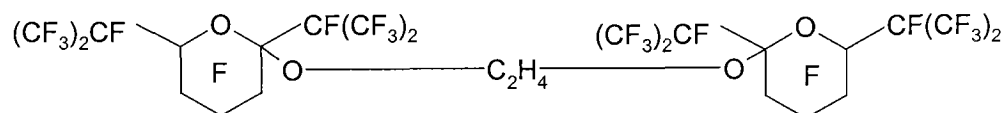
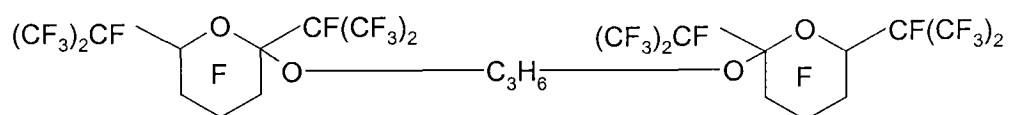
[0042]



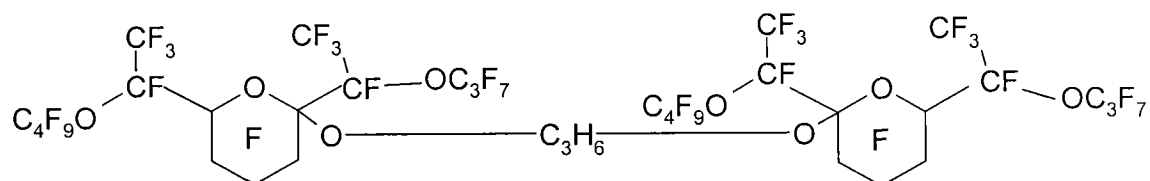
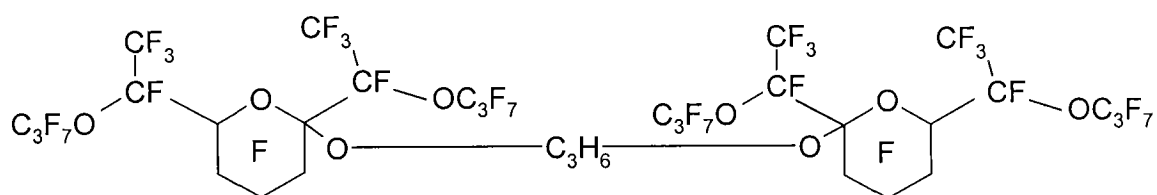
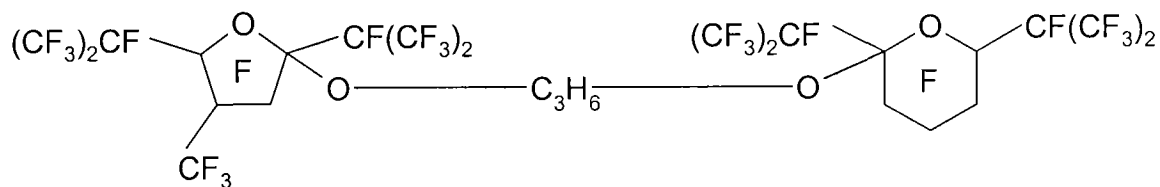
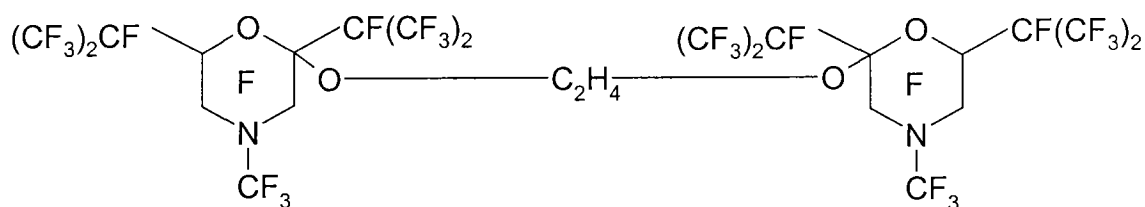
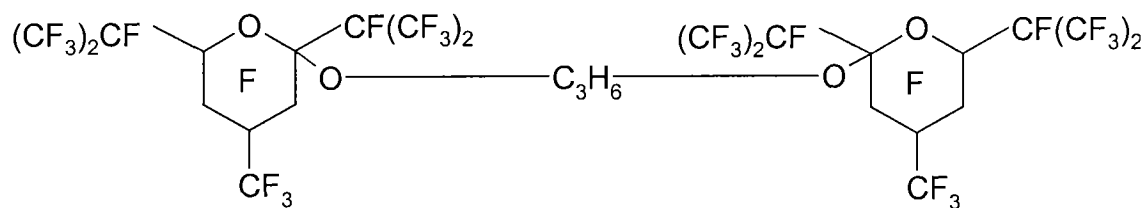
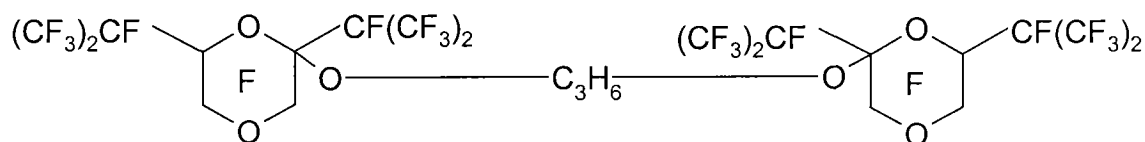
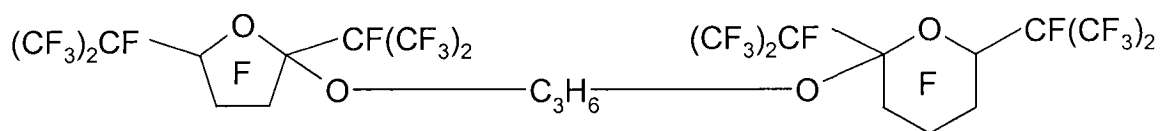
[0043]



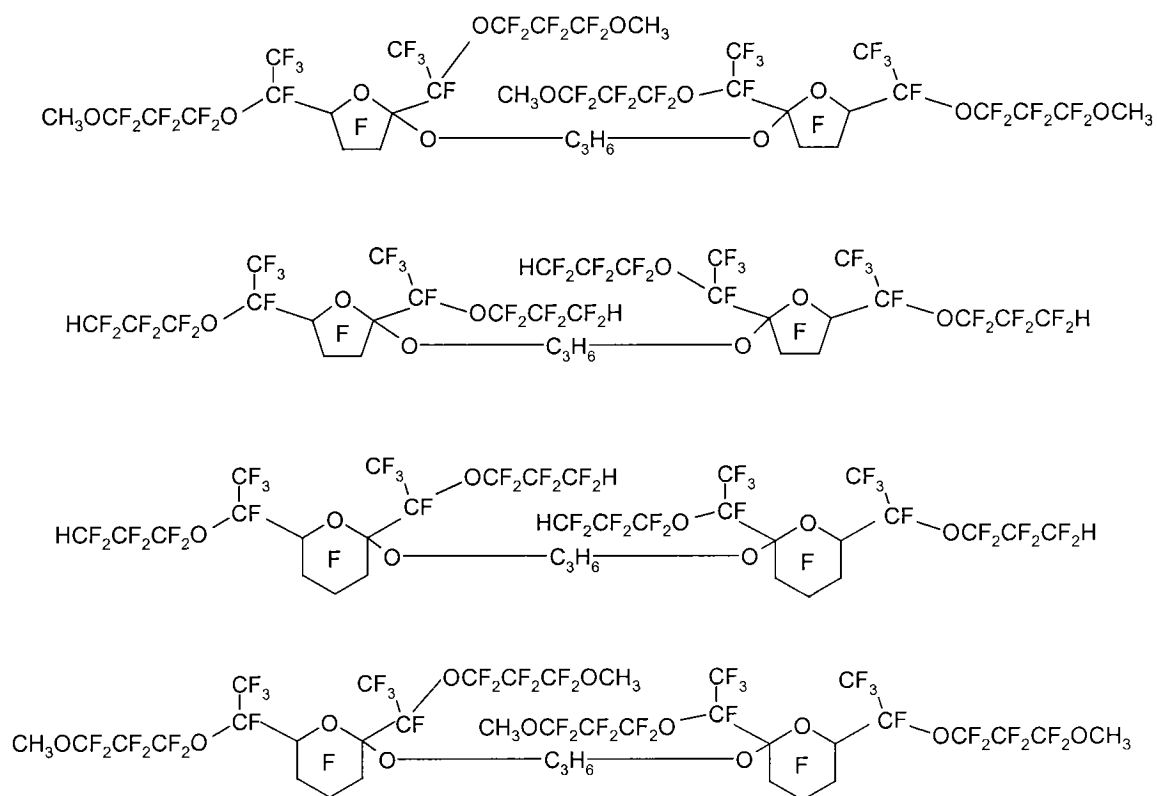
[0044]



[0045]



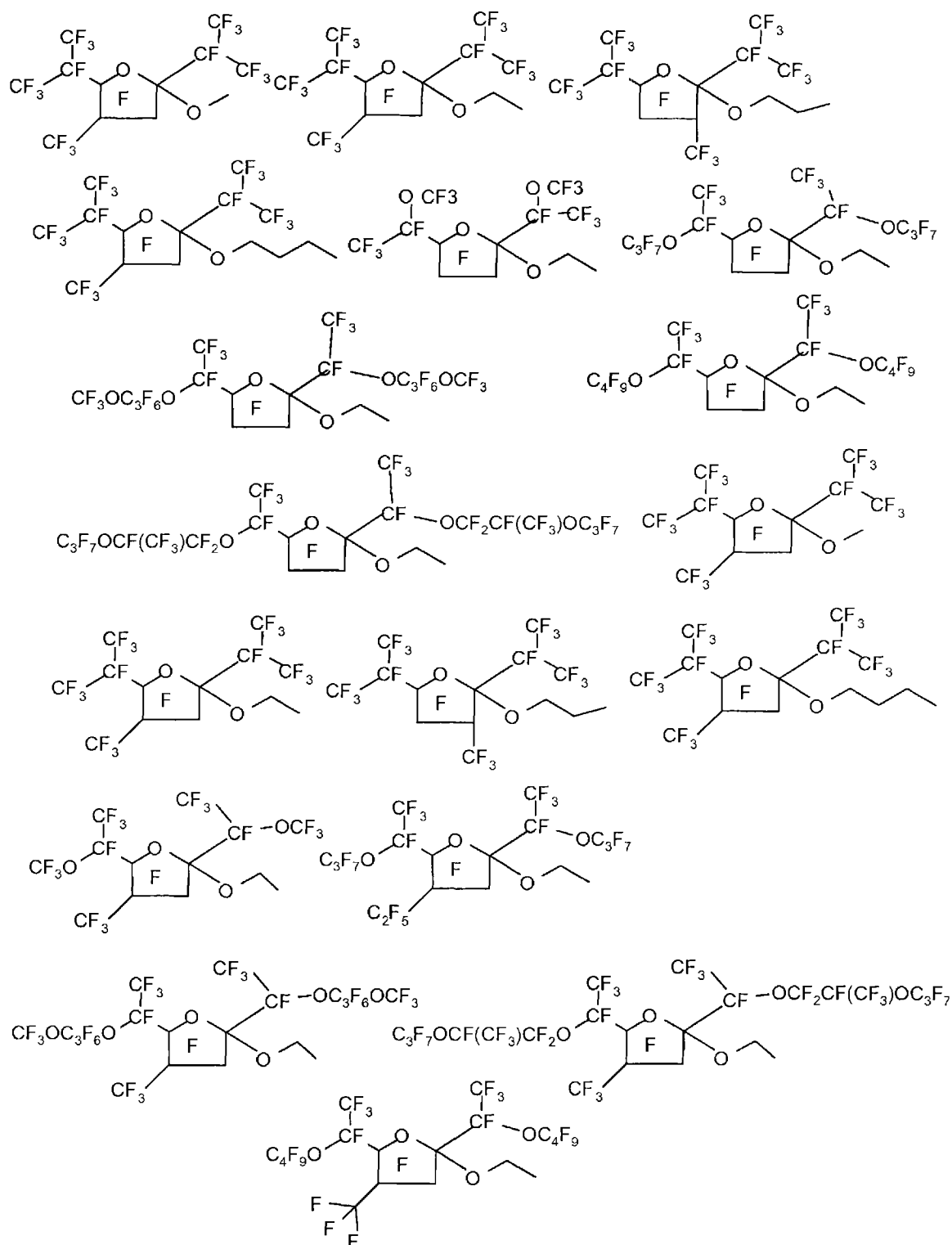
[0046]



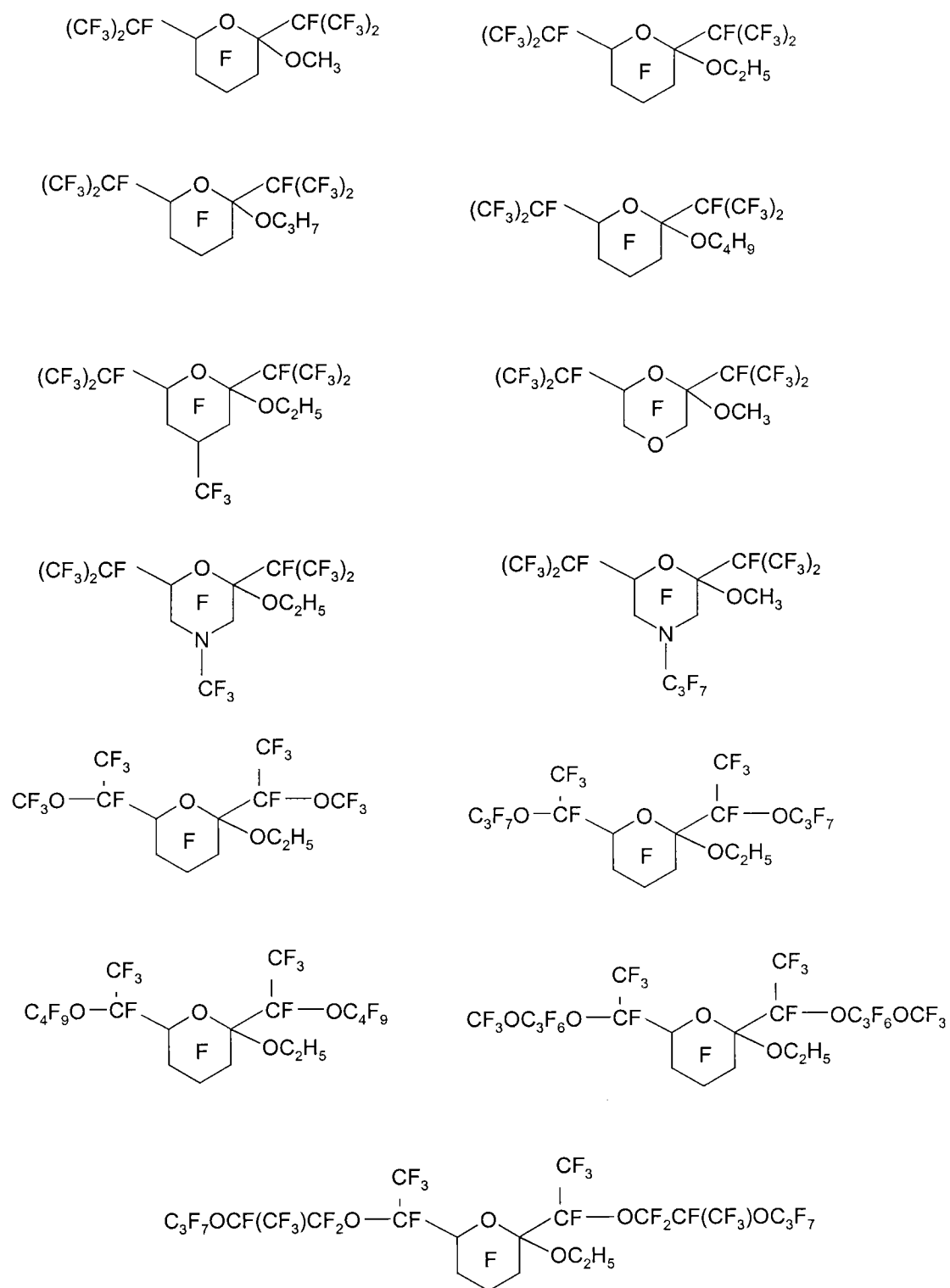
[0047] 等, 以及它们的混合物。

[0048] 优选的氢氟醚化合物包括

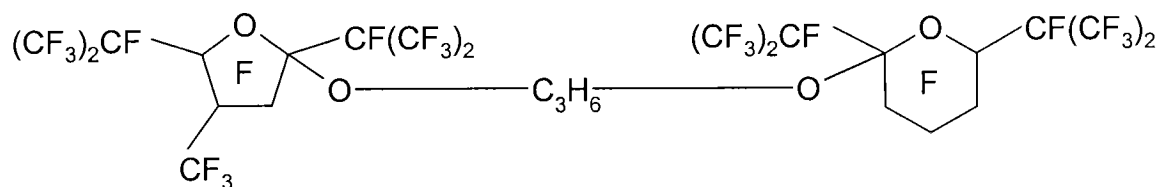
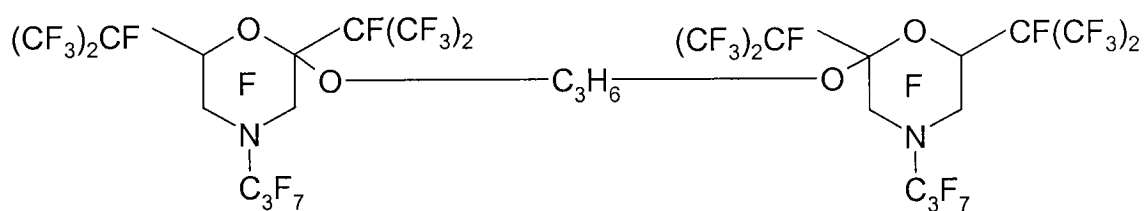
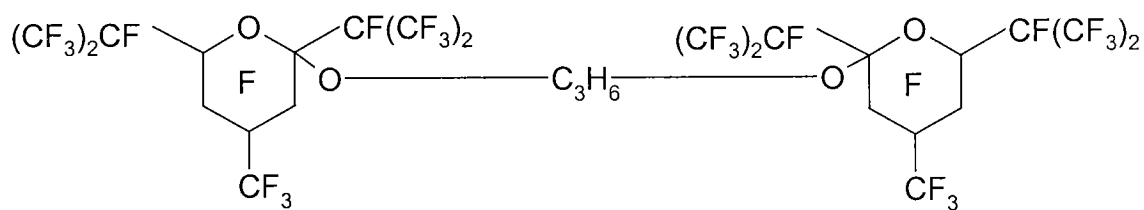
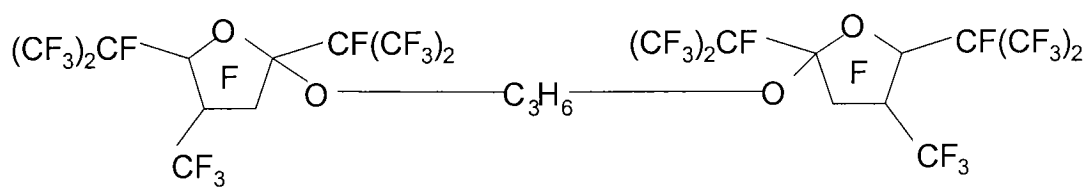
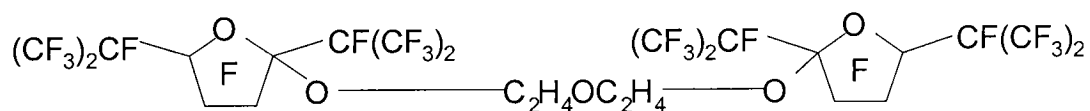
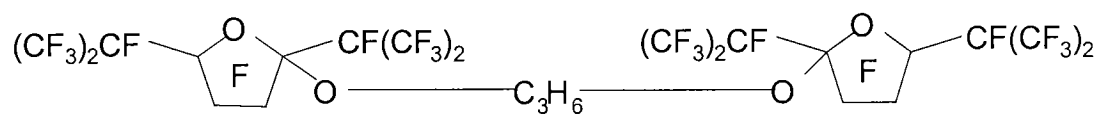
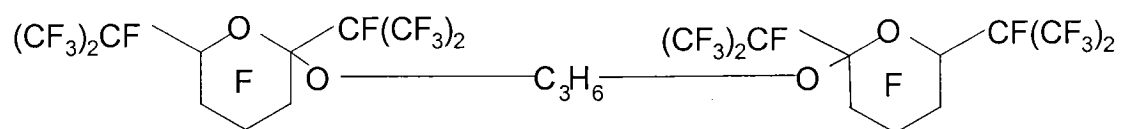
[0049]



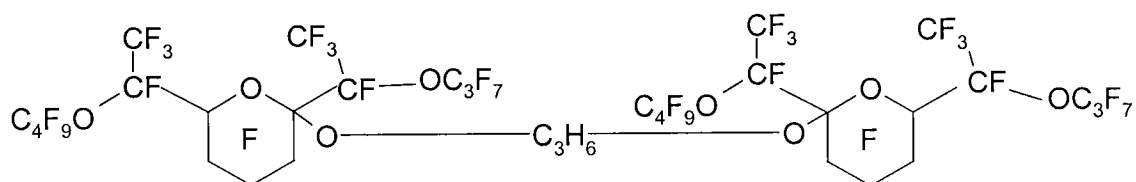
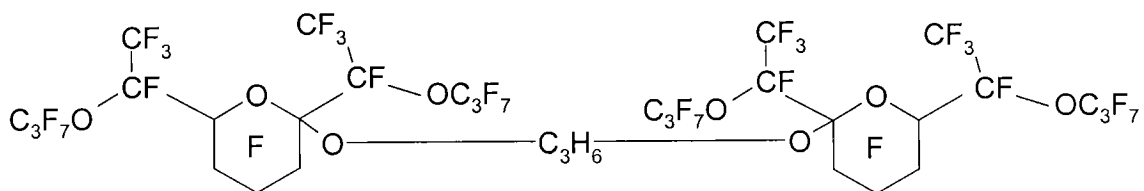
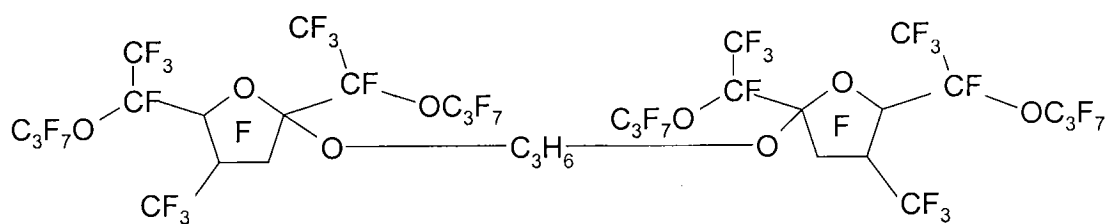
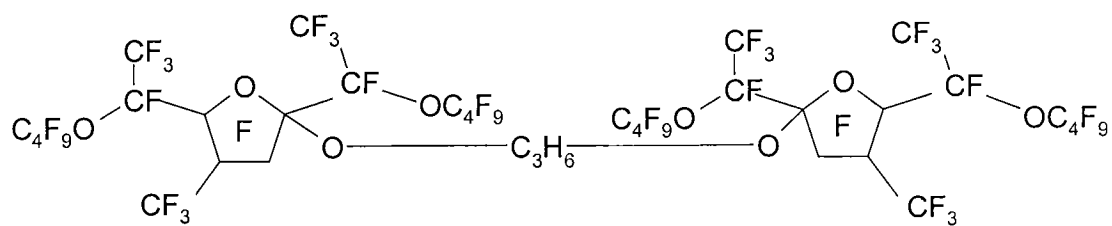
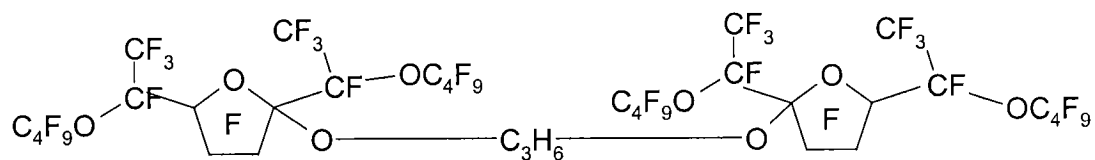
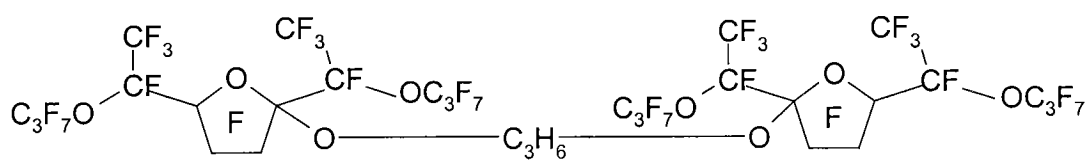
[0050]



[0051]



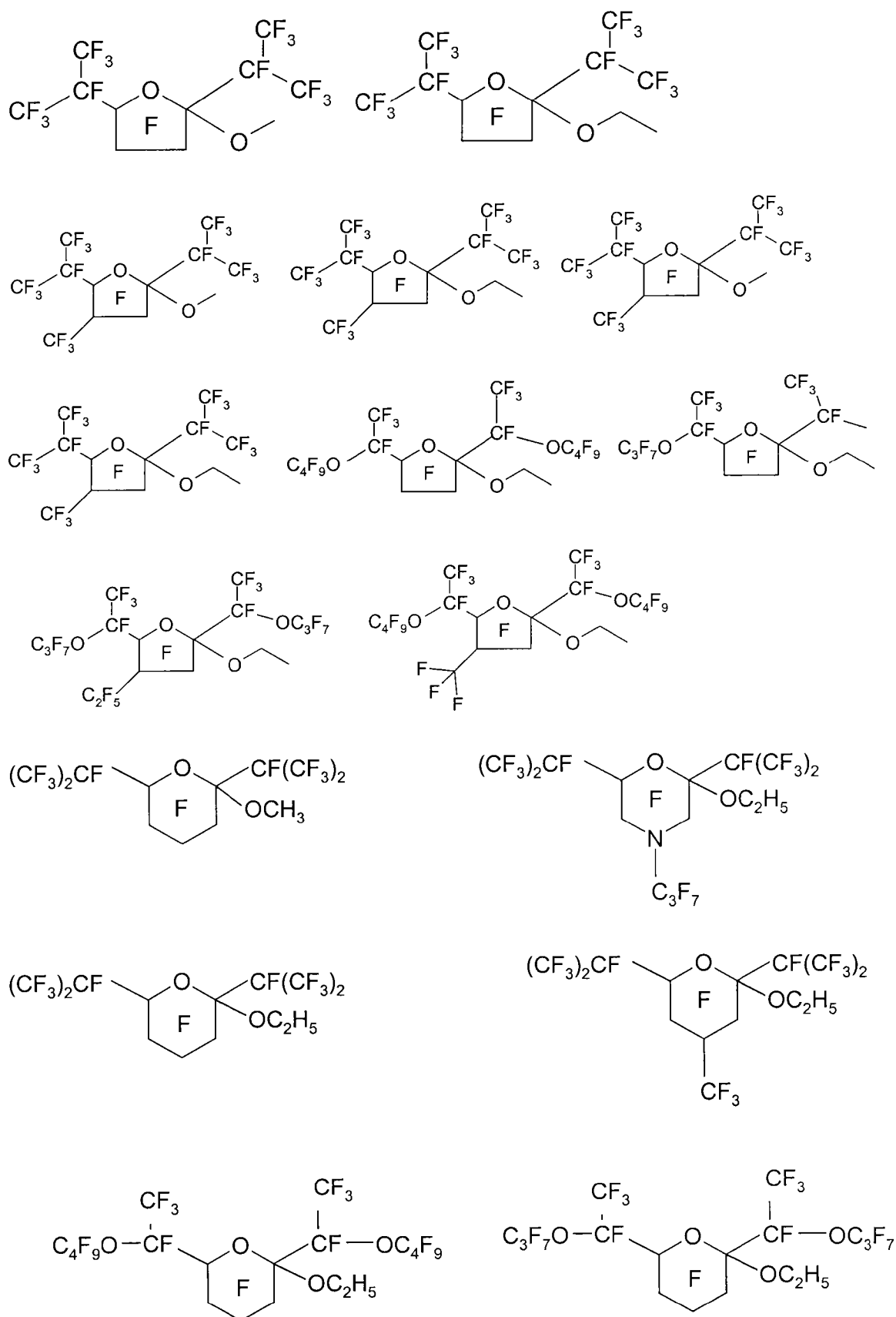
[0052]



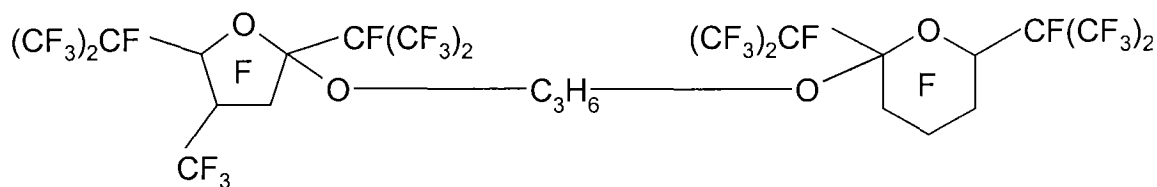
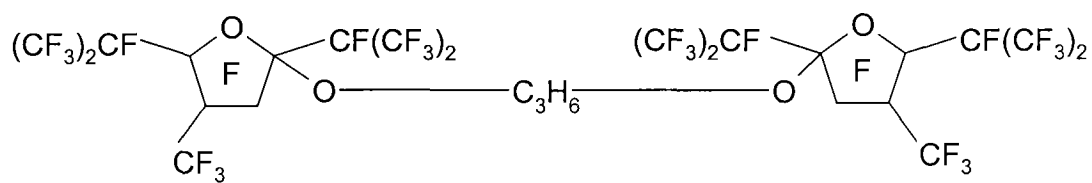
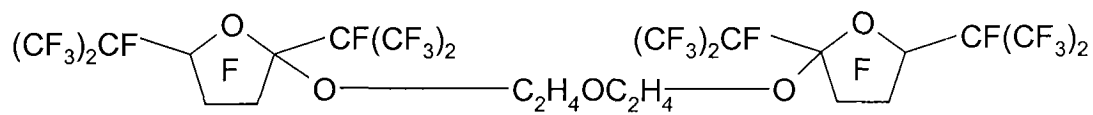
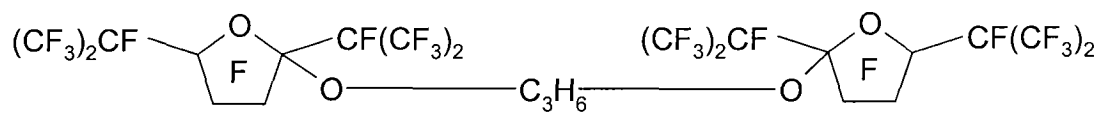
[0053] 以及它们的混合物；

[0054] 其中

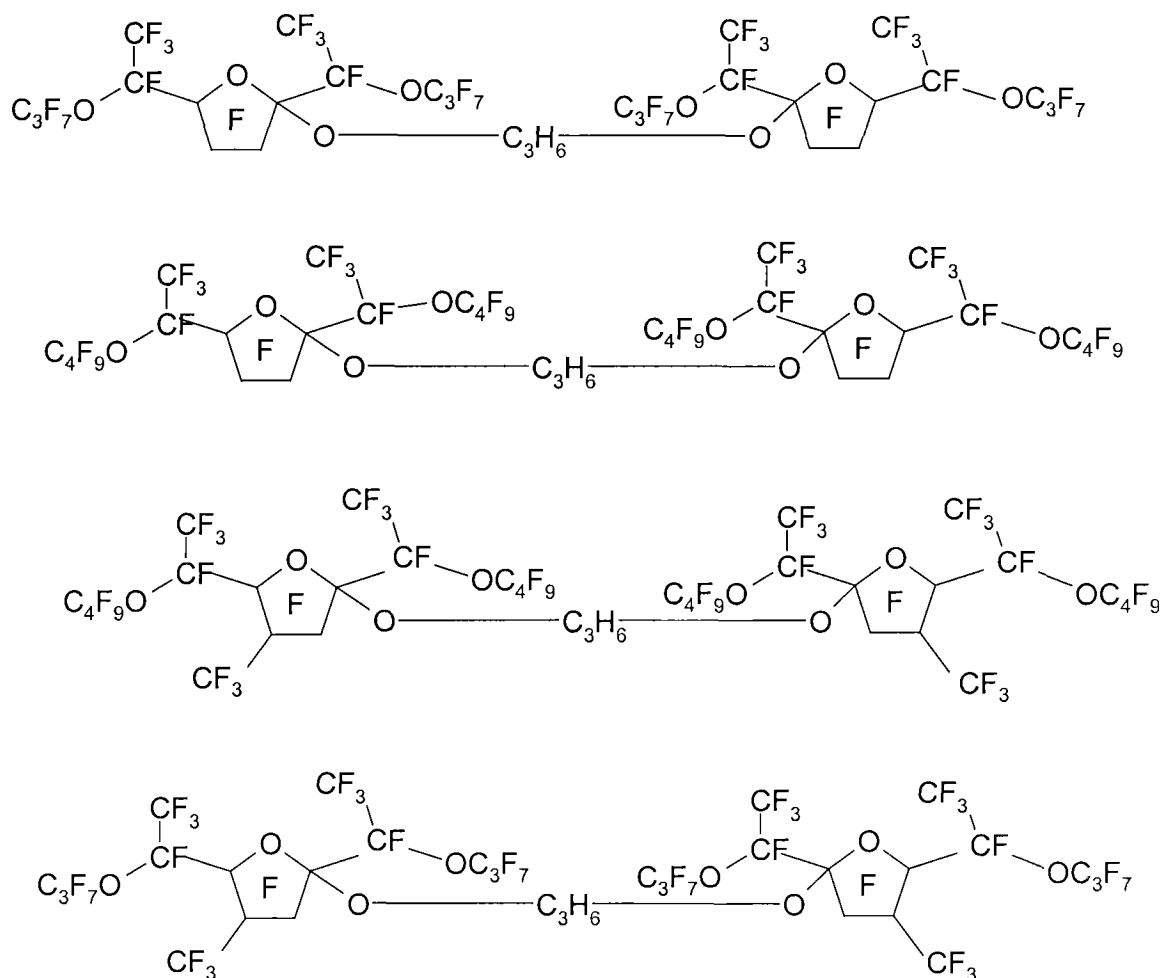
[0055]



[0056]



[0057]



[0058] 以及它们的混合物是更优选的。

[0059] 本发明的氢氟醚化合物具有疏水性和比它们的全氟醚类似物低的疏油性、相对化学惰性、热稳定性、水不溶性,可以根据本发明以高收率、高纯度和宽分子量范围进行制备。它们的共价碳-氢键通常可经由大气光氧化而降解,从而使得氢氟醚化合物是环境可接受的或环境可相容的。

[0060] 氢氟醚化合物的制备

[0061] 可以通过含氟醇盐的烷化反应制备本发明的氢氟醚化合物 (HFE),所述含氟醇盐是通过含氟酮(更具体而言,具有:(a)支链氟代烷基羰基或全氟烷基羰基端基,和(b)居间的直链或支链全氟代亚烷基链段的含氟二酮,所述支链氟代烷基羰基或全氟烷基羰基端基可选地包含至少一个选自二价醚氧原子和三价氮原子的链中杂原子)与无水碱金属氟化物(例如氟化钾或氟化铯)或无水氟化银(优选在无水极性非质子溶剂中)进行反应制备的。优选的是,全氟代亚烷基链段具有两个或三个链中原子。例如可参见法国专利公布 No. 2, 287, 432 和德国专利公布 No. 1, 294, 949 中所描述的制备方法以及美国专利 No. 5, 750, 797 (Vitcak 等) 中详细描述的方法,这些描述的内容以引用的方式并入本文。

[0062] 起始的含氟二酮化合物可以由相应的含氟化合物二酰氟制备,即在至少一种无水氟化物源(例如无水氟化钾)和至少一种无水极性非质子溶剂(例如二甘醇二甲醚(即,二乙二醇二甲基醚或二(2-甲氧基)乙基醚))的存在下,使至少一种含氟化合物二酰氟与至少一种全氟烯烃(例如六氟丙烯)或氟代或全氟代乙烯基醚化合。可根据需要利用相转移催化剂。

[0063] 例如,可以在任何适当的反应器(例如金属反应器;优选压力反应器)中按任意的顺序掺混含氟化合物二酞氟、无水氟化物源(通常为催化量)、溶剂和可选的相转移催化剂(通常为催化量),然后可以将所述反应器密封并在自生压力下加热到理想的反应温度(例如约 75℃)。然后可以将至少为化学计量数量(最多超过化学计量的百分之百或更多)的全氟烯烃或氟代或全氟代乙烯基醚添加到反应器中(或者可以连续或分批地添加),通常伴随反应器内物质的搅动或搅拌,优选使用温度控制。

[0064] 在全氟烯烃或氟代或全氟代乙烯基醚的添加完成后,或者在反应已经完成后,可以冷却反应器并排空,通过任何适当的分离方法纯化其内的物质。例如,可以将所得反应混合物过滤(例如,除去氟化物源)、相分离(例如,除去溶剂和催化剂)、用洗涤溶剂洗涤(例如,以丙酮洗涤以除去残余的氟化物源)、相分离(例如,除去洗涤溶剂),并使其接受旋转蒸发和/或蒸馏(例如,除去任何残余的挥发性物质并纯化所得的二酮产品)。

[0065] 含氟化合物二酞氟(用于制备起始的含氟二酮)例如可以由相应的烃二酞氟或二酞氯(后者是市售的)或某些内酯、酸酐或二甲基酯通过在水氟化氢中进行电化学氟化或通过使用元素氟直接氟化来制备。

[0066] 可用于制备起始含氟二酮的全氟烯烃包括含有至少一个碳原子键合至烯属双键的碳原子之一的那些。由这种全氟烯烃提供的含氟酮化合物通常的特征是存在端部的支化全氟烷基羰基基团。

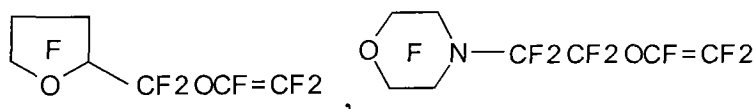
[0067] 可通过本领域熟知的多种标准合成方法的任意一种制备所述全氟烯烃。一些全氟烯烃(例如 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CF}=\text{CF}_2$ 和 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}=\text{CF}_2$)也可商购获得(例如从 Synquest 或从 Apollo Scientific, Ltd. 商购获得)。

[0068] 可用的全氟烯烃的代表性实例包括 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 等,以及它们的混合物。(如果需要,可使用混合物,但是一般来讲,混合物是次优选的,这是由于所得的产物混合物可能需要纯化)。 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 是优选的。

[0069] 可用于实施所述制备方法的氟代和全氟代乙烯基醚包括具有端部的全氟代乙烯基基团的那些。可选地可以还含有一个或多个链中杂原子(除氟代和全氟代乙烯基醚的醚氧原子之外)的这种氟代和全氟代乙烯基醚起始化合物,可以通过含氟酸氟化物酰基氟或含氟酮与六氟环氧丙烷(HFPO)反应而形成中间体的支链氟化酸酰基氟加合物而制备。然后可以使该加合物与碱反应以形成中间体羧酸盐,接着可将其在高温下脱羧(可选地,在存在惰性溶剂的情况下)。一些全氟代乙烯基醚(例如,诸如 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$)也是可商购获得的(例如从 Synquest 或从 ApolloScientific, Ltd. 商购获得)。

[0070] 可用于制备氢氟醚化合物的氟代和全氟代乙烯基醚的代表性实例包括 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$

[0071]



[0072] 等,以及它们的混合物。优选的乙烯基醚包括 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、

$\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF} = \text{CF}_2$ 以及它们的混合物。 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF} = \text{CF}_2$ 以及它们的混合物是更优选的。(如果需要,可使用混合物,但是一般来讲,混合物是次优选的,这是由于所得的产物混合物可能需要纯化)。

[0073] 合适的无水氟化物源包括可以离解以提供无水氟离子源的无水含氟化合物。这种化合物包括金属氟化物(例如氟化钾、氟化铷、氟化铯等,以及它们的混合物)、金属二氟化物、季铵氟化物、季磷氟化物等,以及它们的混合物。优选的无水氟化物源包括氟化钾、氟化铯以及它们的混合物;氟化钾是更优选的。

[0074] 合适的溶剂包括无水极性非质子溶剂,例如乙二醇醚溶剂(例如,甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚等,以及它们的混合物)、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、环丁砜、乙腈等,以及它们的混合物。优选的溶剂包括甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、二甲基甲酰胺,以及它们的混合物;甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二甲基甲酰胺、以及它们的混合物是更优选的,而二甘醇二甲醚是最优选的。

[0075] 合适的相转移催化剂包括季铵盐、季磷盐、冠醚、穴状配体等,以及它们的混合物。优选的盐抗衡离子包括市售的那些(例如氯化物)以及诸如单烷基硫酸盐、单烷基磺酸盐等和它们的混合物的那些。可用的冠醚包括 4'-氨基苄基-15-冠-5、1-氮杂-12-冠-5、1-氮杂-15-冠-5、1-氮杂-18-冠-5、双[(苯并-15-冠-5)-15-基甲基]庚二酸盐、二环己烷-18-冠-6、4'-甲酰基苯并-15-冠-5、2-(羟甲基)-15-冠-5、4'-硝基苯并-15-冠-5、聚[(二苯并-18-冠-6)-共甲醛]等,以及它们的混合物。可用的市售穴状配体包括 KRYPTOFIX21、211、222 和 222b(可得自威斯康辛州密尔沃基市的西戈玛-艾尔德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin))。优选的催化剂是季铵盐,这是由于它们相对丰富以及节省成本。可用的市售季铵盐包括 ADOGEN464(甲基三烷基($\text{C}_8\text{-C}_{10}$)氯化铵,可得自西戈玛-艾尔德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company))。另一种优选的相转移催化剂是 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}^+\text{CH}_3^-\text{OSO}_3\text{CH}_3$, 其可通过三辛胺与硫酸二甲酯反应制备。如果利用相转移催化剂,则通常将其以构成反应混合物的约 0.001 摩尔%至约 5.0 摩尔%的浓度添加。

[0076] 在本发明的氢氟醚化合物的制备中,可以在任何适当的反应器(例如金属反应器;优选压力反应器)中按任意的顺序掺混含氟二酮、无水氟化物源(通常为超过化学计量的)、烷化剂(通常为超过化学计量的)、溶剂和可选的相转移催化剂(通常为催化量)。然后将所述反应器密封并在自生压力下加热到理想的反应温度(例如约 30-50°C),加热的时间足以达到理想的转化水平(例如约 16-72 小时),通常伴随反应器内物质的搅动或搅拌,且优选使用温度控制。

[0077] 在反应已经完成后,可以冷却反应器并排空,通过任何适当的分离方法纯化其内的物质。例如,可以将所得反应混合物过滤(例如,除去氟化物源)、相分离(例如,除去溶剂和催化剂)、用洗涤溶剂洗涤(例如,用丙酮洗涤以除去残余的溶剂和催化剂)、相分离(例如,除去洗涤溶剂),并使其接受旋转蒸发和/或蒸馏(例如,除去任何残余的挥发性物质并纯化所得的 HFE 产品)。

[0078] 作为另外的选择,在反应器冷却以后,可以用含水氢氧化钾处理反应器内的物质,继之以另外的加热期(例如 60°C 下约 1-3 小时),用以与过量的烷化剂进行反应并去除之。然后可以如上所述纯化所得到的反应混合物,或者作为另外的选择,使所得到的反应混合

物经受蒸汽蒸馏,从所得到的馏出液中分离出所得到的含氟化合物下相,并例如通过分馏进一步纯化。

[0079] 用于制备本发明的氢氟醚化合物的合适(和优选)的无水氟化物源及相转移催化剂包括上述的那些。合适的起始含氟二酮化合物包括

[0080] $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{C}_2\text{F}_4\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$

[0081] $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{F}_4\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_3$

[0082] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{F}_4\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$

[0083] $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{F}_4\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_4\text{F}_9$

[0084] $\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{F}_4\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}_3\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{F}_4\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$

[0085] $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$

[0086] $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_3$

[0087] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$

[0088] $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_4\text{F}_9$

[0089] $\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}_3\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$

[0090] $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$

[0091] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$

[0092] $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_4\text{F}_9$

[0093] $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$

[0094] $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$

[0095] $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_3$

[0096] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$

[0097] $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_4\text{F}_9$

[0098] $\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}_3\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$

[0099] $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$

[0100] $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_3$

[0101] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$

[0102] $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_4\text{F}_9$

[0103] $\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}_3\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$

[0104] $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$

[0105] $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_4\text{F}_9$

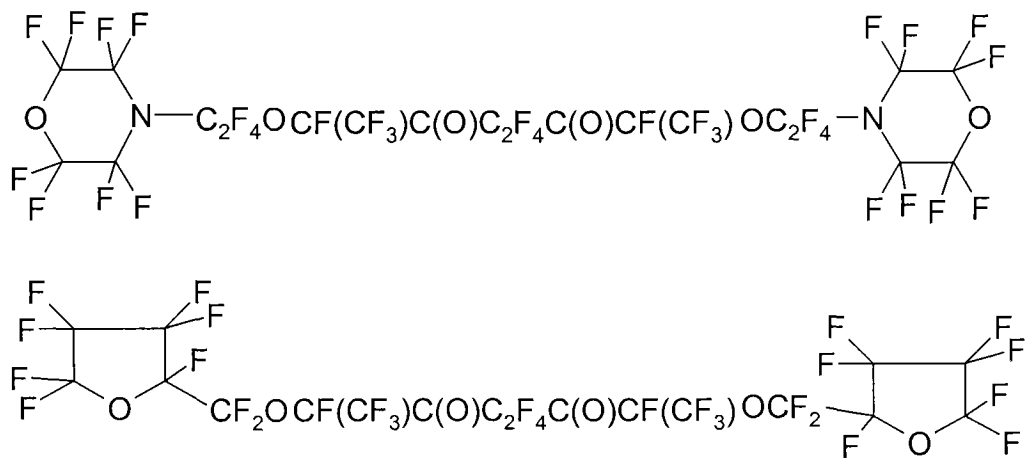
[0106] $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}[\text{CF}(\text{CF}_3)_2]\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$

[0107] $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$

[0108] $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$

[0109] $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{N}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$

- [0110] $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{N}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_3$
- [0111] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{N}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$
- [0112] $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{N}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_4\text{F}_9$
- [0113] $\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{N}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}_3\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{N}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$
- [0114] $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$
- [0115] $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{N}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$
- [0116] $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{N}[\text{CF}(\text{CF}_3)_2]\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$
- [0117] $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{F}_4\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$
- [0118] $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$
- [0119] $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$
- [0120] $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{F}_4\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{HHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$
- [0121] $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$
- [0122]



[0123] 等,以及它们的混合物。

[0124] 合适的烷化剂包括硫酸二烷基酯(例如硫酸二甲酯);卤代烷(例如碘甲烷);对-甲苯磺酸烷基酯(例如对甲苯磺酸甲酯);全氟烷磺酸烷基酯(例如全氟甲烷磺酸甲酯);全氟烷磺酸氟烷基酯(例如2,2,2-三氟乙基全氟丁烷磺酸酯;包括二对甲苯磺酸酯(例如1,3-丙二醇二对甲苯磺酸酯)、二-甲磺酸酯(例如1,4-丁二醇二(甲磺酸酯))和二(全氟烷磺酸酯)(例如1,3-丙二醇二(九氟丁烷磺酸酯))的双官能烷化剂;等等;以及它们的混合物。优选的烷化剂包括硫酸二烷基酯及其混合物。

[0125] 合适(和优选)的极性非质子溶剂包括上述的那些以及诸如二乙基醚、乙二醇二甲醚和二乙二醇二甲醚的无环醚;诸如甲酸甲酯、甲酸乙酯和乙酸甲酯的羧酸酯;诸如碳酸二乙酯、碳酸丙二酯和碳酸乙二酯的碳酸酯;诸如乙腈的烷基腈;诸如N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺和N-甲基吡咯烷酮的烷基酰胺;诸如二甲基亚砷的烷基亚砷;诸如二甲基砷、四亚甲基砷和其它环丁砷的烷基砷;诸如N-甲基-2-噁唑烷酮的噁唑烷酮;等等;以及它们的混合物。

[0126] 氢氟醚化合物的使用

[0127] 本发明的氢氟醚化合物（或包含所述氢氟醚化合物、由所述氢氟醚化合物组成或基本上由所述氢氟醚化合物组成的正常液体组合物）可用于各种应用当中。例如，所述化合物可以用作诸如磁盘或电路板的电子制品的精密或金属清洗用溶剂；用作热传递剂（例如，用于混合动力汽车冷却和半导体工业中集成电路工具的冷却或加热，包括诸如干式蚀刻机、集成电路测试器、光刻曝光工具（步进机）、灰化器、化学气相沉积设备、自动检测设备（探针）和物理气相沉积设备（溅射反应器）的工具的冷却或加热）；用作制造泡沫绝缘材料（例如聚氨酯、酚醛及热塑性塑料泡沫）中的泡孔尺寸调节剂；用作文献保存材料及润滑剂用的载体流体或溶剂；用作诸如热泵用的动力循环工作流体；用作聚合反应的惰性介质；用作从诸如金属的磨光表面上除去抛光研磨化合物的抛光研磨剂；用作例如从珠宝或金属零件上除水用的置换干燥剂；用作常规电路制造技术中的光阻显影剂，包括氯型显影剂；以及例如当与诸如 1,1,1-三氯乙烷或三氯乙烯的氯代烃联用时用作光阻剥除剂。

[0128] 所述氢氟醚化合物通常表现出高电介质强度（例如大于约 10^8ohm-cm ），这可使它们极其适合用于半导体工业中。表现出意料不到的高热稳定性的氢氟醚化合物能特别适用于高温应用当中，例如适用于半导体工业和平板电视面板生产的热传递应用当中。

[0129] 所述氢氟醚化合物可单独使用，或彼此混合使用，或与其它常用溶剂（例如醇、醚、烷烃、烯烃、全氟烃、全氟化叔胺、全氟醚、环烷烃、酯、酮、芳香物族化合物、硅氧烷、氢氯烃、氢氯氟烃、氢氟烃等以及它们的混合物）混合使用。选择上述助溶剂以针对具体的用途改善或增强组合物特性，并且可按（助溶剂与氢氟醚的）比率使用，以使得所得组合物优选不具有闪点。如果需要，所述氢氟醚化合物可以和其它具有非常类似的与具体用途相关的特性的化合物联合使用（例如其它氢氟醚化合物），以形成“基本上由”本发明的氢氟醚化合物组成的组合物。

[0130] 可将微量的可选组分加入到所述化合物中，从而赋予具体所需的特性用于具体用途。可用的组合物可以包括常规的添加剂，例如表面活性剂、着色剂、稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂等，以及它们的混合物。

[0131] 所述氢氟醚化合物可用作清洗和干燥应用中的溶剂，例如美国专利 No. 5,125,089 (Flynn 等人)、No. 3,903,012 (Brandreth)、No. 4,169,807 (Zuber) 和 No. 5,925,611 (Flynn 等人) 中所描述的那些，其描述的内容也并入本文。可以通过使有机和无机基板与包含至少一种本发明的 HFE 的组合物相接触对它们进行清洗。可以除去大多数污染物，包括烃污染物、氟烃污染物、颗粒和水。

[0132] 使用所述化合物来干燥或置换制品（诸如电路板）表面上的水时，可以采用例如美国专利 No. 5,125,978 (Flynn 等人) 中所描述的干燥或水置换方法。一般而言，上述方法包括使制品表面与包含至少一种本发明的氢氟醚化合物的液体组合物相接触，所述氢氟醚化合物优选与非离子氟代脂肪族表面活性试剂混合。将润湿的制品浸入到该液体组合物中，并在其中搅动，被置换的水与液体组合物分离，并将所得的无水制品从液体组合物中取出。该方法的进一步说明以及能处理的制品可见于所述美国专利 No. 5,125,978 中，其描述的内容也并入本文。

[0133] 在蒸汽相焊接中使用本发明的化合物时，可以采用例如美国专利 No. 5,104,034 (Hansen) 中所描述的方法，其描述的内容也并入本文。简而言之，上述方法包括将待焊接的部件浸入到包含至少一种本发明的氢氟醚化合物的蒸气体中以熔化所述焊

料。在上述方法的实施中,在槽罐中将氢氟醚组合物的液池加热至沸,从而在沸腾液体与冷凝装置之间的空间中形成饱和蒸汽,将待焊接的工件浸入到蒸汽中,由此使蒸汽在工件表面上冷凝,从而将焊料熔化和回流,然后将焊接的工件从包含蒸汽的空间中取出。

[0134] 在使用本发明的化合物为制备塑料泡沫(例如发泡聚氨酯)中的泡孔尺寸调节剂时,可以采用例如美国专利 No. 5, 210, 106 (Dams 等人) 和 No. 5, 539, 008 (Dams 等人) 中所描述的工艺反应物及反应条件,其描述的内容也并入本文。一种上述的方法包括在至少一种可发泡聚合物或至少一种可发泡聚合物前体的存在下蒸发发泡剂混合物,所述发泡剂混合物包含至少一种本发明的氢氟醚化合物。

[0135] 在使用本发明的化合物为热传递剂时,可以采用例如美国再颁专利 No. 37, 119E (Sherwood) 和美国专利 No. 6, 374, 907B1 (Tousignant 等人) 中所描述的方法,其描述的内容也并入本文。在上述方法的实施中,通过使用包含至少一种本发明的氢氟醚化合物的热传递剂,在热源(例如硅晶片或平板显示器部件)与散热器之间传递热。与用作热传递剂的一些 HFE 不同,本发明的 HFE 不是具有大范围全异分子量的组分的混合物。相反,所述 HFE 一般是单分散的(也就是说,具有单一分子量)。这意味着它们的物理特性随时间保持相对恒定,从而避免了显著的热传递性能劣化。此外,本发明的 HFE 一般表现出较宽的流动范围,该范围内的可用粘度,以及在最终使用温度下的较高热稳定性,这使得它们极其适合用作热传递流体。

[0136] 在使用本发明的氢氟醚化合物为涂层应用或文献保存应用中的沉积溶剂时,可以采用例如美国专利 No. 5, 925, 611 (Flynn 等人) 和 No. 6, 080, 448 (Leiner 等人) 中所描述的方法,其描述的内容也并入本文。用于在基板(例如磁记录介质或纤维素基材料)上沉积涂层的上述方法包括向所述基板的至少一个表面的至少一部分施加组合物,所述组合物包含:(a) 含有至少一种本发明的氢氟醚化合物的溶剂组合物;和(b) 至少一种可溶解或分散于所述溶剂组合物中的涂层材料。可用所述方法沉积的涂层材料包括颜料、润滑剂、稳定剂、粘合剂、抗氧化剂、染料、聚合物、医药品、脱离剂、无机氧化物、文献保存材料(例如用于纸脱酸的碱性材料)等,以及它们的组合。优选的材料包括全氟聚醚、烃和硅氧烷润滑剂;四氟乙烯的无定形共聚物;聚四氟乙烯;文献保存材料;以及它们的组合。最优选的是,所述材料为全氟聚醚润滑剂或文献保存材料。

[0137] 在切割或研磨加工操作中使用本发明的氢氟醚化合物时,可以采用例如美国专利 No. 6, 759, 374 (Milbrath 等人) 中描述的方法,其描述的内容也并入本文。用于金属、金属陶瓷或复合材料加工的上述方法包括将工作流体施加到金属、金属陶瓷或复合材料工件和工具上,所述工作流体包含至少一种本发明的氢氟醚化合物和至少一种润滑添加剂。所述工作流体可以另外包含一种或多种常规的添加剂(例如抗蚀剂、抗氧化剂、消泡剂、染料、杀菌剂、防冻剂、金属减活化剂、助溶剂等,以及它们的混合物)。

[0138] 在使用本发明的氢氟醚化合物为链转移剂时,可以采用例如在“研究公开 (Research Disclosures)” (No. 40576, 81 页, 1998 年 1 月) 及美国专利 No. 5, 182, 342 (Feiring 等人) 和 No. 6, 399, 729 (Farnham 等人) 中描述的方法,其描述的内容也并入本文。上述方法包括在至少一种聚合反应引发剂和至少一种本发明的氢氟醚化合物的存在下,使至少一种单体(优选至少一种含氟单体)发生聚合。

[0139] 实例

[0140] 下面的实例进一步说明了本发明的目的和优点,但是这些实例中提及的具体材料及其数量,以及其它条件和细节,均不应被解释为是对本发明的不当限制。这些实例仅仅是说明性的,并非意图限制所附权利要求书的范围。

[0141] 除非另外指明,否则实例以及说明书其余部分中的所有份数、百分数、比率等均按重量计。除非另外指明,否则溶剂以及所用的其它试剂均购自密苏里州圣路易斯的艾尔德里奇化学公司 (Aldrich Chemical Company, St. Louis, Missouri)。

[0142] 在以下实例中,由于分子中存在两个(或更多个)光学中心,因此获得非对映体混合物。这些非对映体具有彼此非常相近的沸点,因此无法通过蒸馏分离非对映体。然而,在某些情况下,这种非对映体易于通过气相色谱法进行分离。

[0143] 测试方法

[0144] 核磁共振 (NMR)

[0145] 在 Varian UNITYplus 400 傅里叶变换核磁共振光度计(可得自加利福尼亚州保罗奥托市的瓦里安核磁共振仪器公司 (Varian NMR Instruments, Palo Alto, CA)) 上进行 ^1H 和 ^{19}F NMR 光谱。

[0146] 气相色谱 / 质谱 (GCMS)

[0147] 在例如 Finnigan TSQ7000 质谱仪(可得自马萨诸塞州沃尔塞姆市的热电子公司 (Thermo Electron Corporation, Waltham, MA)) 上操作 GCMS 样本。

[0148] 气相色谱 (GC)

[0149] 在可购自加利福尼亚州保罗奥托市的安捷伦科技公司 (Agilent Technologies, Palo Alto, CA) 的 Hewlett Packard 6890 系列气相色谱仪上操作 GC 样本。

[0150] 红外光谱 (IR)

[0151] IR 谱在 THERMO-NICOLET, Avatar370 傅立叶红外变换 (FTIR) 光度计(可得自马萨诸塞州沃尔塞姆市的热电子公司 (Thermo Electron Corporation, Waltham, MA)) 上进行。

[0152] 缩写表

[0153]

缩写或商业名称	说明
b. p.	沸点,在大气压下测定,除非另外指明

[0154] 材料

[0155] 氯化钾:购自 Sigma Aldrich Company, St. Louis, MO.。经喷雾干燥储存在 125°C 烘箱中,当在使用前用研钵和研杵进行研磨。

[0156] 无水二甘醇二甲醚(无水二乙二醇二甲醚):购自密苏里州圣路易斯的西戈玛艾尔德里奇公司 (Sigma Aldrich Company, St. Louis, MO.)。

[0157] Adogen™464 相转移催化剂(甲基三烷基 ($\text{C}_8\text{--}\text{C}_{10}$) 氯化铵,在二甘醇二甲醚中的百分之 49(%) 的溶液):购自密苏里州圣路易斯的西戈玛艾尔德里奇公司 (Sigma Aldrich Company, St. Louis, MO.)。通常以包含 Adogen™ 464 的二甘醇二甲醚溶液的形式使用,经分馏除去异丙醇。

[0158] 六氟丙烯 (HFP):购自明尼苏达州圣保罗市的泰良 (Dyneon, St. Paul, MN.)。

[0159] 硫酸二乙酯:购自密苏里州圣路易斯的西戈玛艾尔德里奇公司 (Sigma Aldrich Company, St. Louis, MO.)。

[0160] 硫酸二丙酯:购自密苏里州圣路易斯的西戈玛艾尔德里奇公司 (Sigma Aldrich

Company, St. Louis, MO.)。

[0161] 氢氧化钾:购自密苏里州圣路易斯市的西戈玛艾尔德里奇公司 (Sigma Aldrich Company, St. Louis, MO.)。

[0162] 硫酸镁:购自密苏里州圣路易斯市的西戈玛艾尔德里奇公司 (Sigma Aldrich Company, St. Louis, MO.)。

[0163] 硫酸二正丙酯:购自俄勒冈州波特兰市的 TCI 美洲公司 (TCIAmerica, Portland, OR.)。

[0164] 1,3- 丙二醇二对甲苯磺酸酯:购自密苏里州圣路易斯市的西戈玛艾尔德里奇公司 (Sigma Aldrich Company, St. Louis, MO.)。

[0165] 甲基琥珀酸二甲酯:购自密苏里州圣路易斯市的西戈玛艾尔德里奇公司 (Sigma-Aldrich Company, St. Louis, MO.)。

[0166] Novec™HFE-7100 流体 (氢氟醚):购自明尼苏达州圣保罗市的 3M 公司 (3M Company, St. Paul, MN.)。

[0167] 全氟丙基乙烯基醚 ($C_3F_7OCF=CF_2$):购自明尼苏达州圣保罗市的泰良 (Dyneon, St. Paul, MN) 或佛罗里达州阿拉楚亚市的 Synquest 实验室 (Synquest Laboratories, Alachua, FL.)。

[0168] 四氟琥珀酰氟 ($FCOC_2F_4COF$) 中间体:通过基本上是美国专利 No. 2, 713, 593 (Brice 等人) 中所述类型的 Simons ECF 电池中进行丁内酯的电化学氟化 (ECF) 以及通过 R. E. Banks 在 Preparation and Industrial Applications of Organofluorine Compounds (有机氟化合物的制备和工业应用) (第 19-43 页, Halsted Press, New York (1982)) 中描述的方法制备四氟琥珀酰氟。通过分馏进一步纯化电池中所得到的气体产物, 产生约 83% 的四氟琥珀酰氟以及一些其它的氟化酰氟和惰性材料。该混合物无需进一步纯化即用于后续的反应中。

[0169] 六氟戊二酰氟 ($FCO(CF_2)_3COF$) 中间体:通过戊二酸酐的电化学氟化, 继之以基本上如上文对四氟琥珀酰氟中间体所述的那样进行分馏, 由此制备六氟戊二酰氟。这产生了基本上 100% 的若干异构体, 其中直链异构体是伯产物, 该混合物无需进一步纯化即用于后续的反应中。本文中使用的术语“全氟戊二酰氟”即指这种混合物。

[0170] 全氟甲基琥珀酰氟 ($FC(O)CF(CF_3)CF_2C(O)F$) 中间体:通过甲基琥珀酸二甲酯的电化学氟化, 继之以基本上如上文对四氟琥珀酰氟中间体所述的那样进行分馏, 由此制备全氟甲基琥珀酰氟。所得到的材料包含约 63.3% 的全氟甲基琥珀酰氟和 9.5% 的六氟戊二酰氟, 以及一些其它的惰性材料。该混合物无需进一步纯化即用于后续的反应中。本文中使用的术语“全氟甲基琥珀酰氟”即指这种混合物。

[0171] 十二氟-2,7-三氟甲基-3,6-辛二酮 ($(CF_3)_2CFCOC_2F_4COCF(CF_3)_2$) 中间体:该中间体制备如下:向清洁干燥的 600mL 不锈钢 Parr 压力反应器 (购自伊利诺斯州莫林市的帕尔仪器公司 (Parr Instrument Company, Moline, IL)) 中填装 23.2 克 (0.40 摩尔) 喷雾干燥的氟化钾、130 克无水二甘醇二甲醚和 15.0 克 (0.016 摩尔) Adogen™464 相转移催化剂 (包含 50.4 重量%催化剂的二甘醇二甲醚溶液)。密封反应器, 使之达到 0.03 大气压的真空, 然后与真空系统分离, 用干冰丙酮浴冷却, 填装 191 克 (0.91 摩尔) 全氟琥珀酰氟, 然后在搅拌下加热至 80℃。在 4 小时的期间中添加 292 克 (1.95 摩尔) 的六氟丙烯, 使由此产生

的反应进行 16 小时。16 小时结束后将混合物冷却至室温并转移到 500mL 圆底烧瓶中进行真空蒸馏 (0.05 大气压)。分离两个得到的馏出液相,从而得到按全氟琥珀酰氟计为 78 摩尔%的收率。将该材料用 10 穿孔板内波纹管列纯化至 98.3%的纯度。

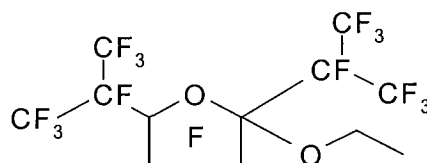
[0172] $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 和 $d(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 中间体:这些中间体制备如下:向清洁干燥的 600mL 不锈钢 Parr 压力反应器中填装 9.0 克 (0.15 摩尔) 喷雾干燥的氟化钾和 138 克无水二甘醇二甲醚。密封反应器,用干冰丙酮浴冷却至约 -50°C ,抽空并填装 135 克 (0.40 摩尔) 的全氟甲基琥珀酰氟。然后在搅拌下将反应器加热至 75°C ,在约 8 小时的期间中添加 144 克 (0.96 摩尔) 的六氟丙烯。反应器保持在 75°C 并另搅拌 16 小时。冷却反应器,释放多余的压力,打开并将反应器内的物质加入到分液漏斗中。分离得到 181 克含氟化合物下相,其在同心管柱上分馏得到 115 克纯度大于 99%的二酮。

[0173] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COC}_2\text{F}_4\text{COF}$ 和 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COC}_2\text{F}_4\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ 中间体:这些中间体制备如下:向清洁干燥的 600mL 不锈钢 Parr 压力反应器中填装 5.1 克 (0.088 摩尔) 喷雾干燥的氟化钾、238 克无水二甘醇二甲醚、8.3 克 Adogen™464 相转移催化剂 (包含 49 重量% 催化剂的二甘醇二甲醚溶液) 和 150.8 克 (0.57 摩尔) 全氟丙基乙烯基醚。密封反应器,使之达到约 0.006579 大气压的真空,然后与真空系统分离,用干冰丙酮浴冷却至约 -18°C 并填装 54 克 (0.28 摩尔) 全氟琥珀酰氟。然后在约 48 小时期间中在搅拌下将反应器加热至 75°C 。然后冷却反应器,打开,通过纱布过滤除去固体氟化钾。分离得到的含氟化合物下相并蒸馏 (馏程 $120-145^\circ\text{C}$, 约 87% 纯度的单加成物 (1:1 加成产物))。蒸馏容器中的剩余物为双加成物 (馏程大于 182°C , $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COC}_2\text{F}_4\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$, 纯度 96%)。IR 光谱显示出 1883.2cm^{-1} 处的 COF 谱带以及单加成物在 1782.1cm^{-1} 处和双加成物在 1779.2cm^{-1} 处的拉伸。

[0174] 实例 1:

[0175] 实例 1:制备 2-乙氧基-3,3,4,4-四氟-2,5-双(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基乙基)四氢呋喃

[0176]

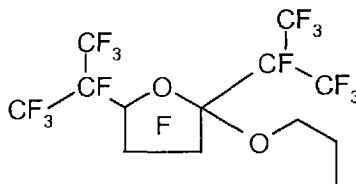


[0177] 向备以顶置式搅拌器、加热套、热电偶温度控制器、氮鼓泡器和冷凝器的 500mL 圆底烧瓶中填装 32.3 克 (0.56 摩尔) 喷雾干燥的氟化钾、104 克无水二甘醇二甲醚、12.7 克 (0.014 摩尔) Adogen™464 相转移催化剂、89.1 克 (0.58 摩尔) 硫酸二乙酯和 220 克 (0.445 摩尔) 98.3% 纯度的十二氟-2,7-三氟甲基-3,6-辛二酮。将烧瓶在 54°C 下保持 16 小时,然后使之冷却下来。冷却至 25°C 后,向烧瓶中加入 50 克 (0.40 摩尔) 含水氢氧化钾 (45% 的水溶液) 和 75 克水。将得到的溶液加热至 80°C 并保持 4 小时,通过蒸汽蒸馏分离所得到的粗产物并用等重量的水洗涤两次,从而以 82 摩尔%的收率得到纯度为 96.7% 的 2-乙氧基-3,3,4,4-四氟-2,5-双(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基乙基)四氢呋喃。通过真空分馏纯化至 98.6%。GCMS 和 ^{19}F -NMR 证实了期望的产物。

[0178] 实例 2:

[0179] 制备 2-丙氧基-3,3,4,4-四氟-2,5-双(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基乙基)四氢呋喃

[0180]



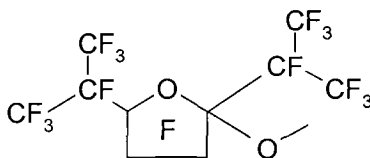
[0181] 按与实例 1 中所述基本相同的工序和方法完成实例 2,不同的是以相对于十二氟-2,7-三氟甲基-3,6-辛二酮而言相同的摩尔比,用硫酸二丙酯替换硫酸二乙酯进料,且 Adogen™464 相转移催化剂的摩尔比增加至 0.036。

[0182] 烷化反应的收率为 85%。所得到的材料在常压下(约 0.97 大气压)经分馏纯化至 97.1%, b. p. 185°C。产物的结构经 GCMS 和 ¹⁹F 得到证实。

[0183] 实例 3:

[0184] 制备 2-甲氧基-3,3,4,4-四氟-2,5-双(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基乙基)四氢呋喃

[0185]

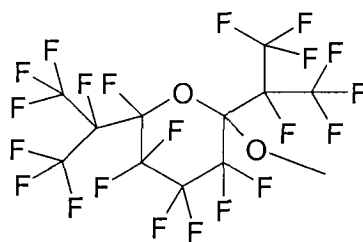


[0186] 向清洁干燥的 600mL 不锈钢 Parr 压力反应器中填装 42.7 克(0.74 摩尔)氟化钾、196 克二甘醇二甲醚和 121 克 75.7%纯度的(0.47 摩尔)全氟琥珀酰氟并加热至 70°C。在 4 小时的期间中将 208 克(1.39 摩尔)六氟丙烯加入到反应器中,使由此产生的反应另再进行一小时。一小时结束后,用干冰丙酮浴将反应器冷却到 0°C 以下,打开并进一步填装 26.6 克(0.027 摩尔)的 Adogen™464 相转移催化剂和 73.2 克(0.58 摩尔)硫酸二甲酯。再次密封反应器,搅拌并加热到 32°C 达 17 小时。从单独的圆筒中将 50 克(0.40 摩尔)含水氢氧化钾(45%的水溶液)和 30 克水压入到反应器当中,使反应在 32°C 下另再运行 24 小时。将得到的反应混合物转移至 1L 圆底烧瓶中,添加水以冲洗反应器。蒸汽蒸馏所得到的粗产物,然后用等重量的水洗涤两次,从而得到 2-甲氧基-3,3,4,4-四氟-2,5-双(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基乙基)四氢呋喃,收率相对于全氟琥珀酰氟为 76 摩尔%,纯度为 87%。通过蒸馏将所得到的产物纯化至 95.4%, b. p. 为 170°C。产物的结构经 GCMS 和 ¹⁹F NMR 得到证实。

[0187] 实例 4:

[0188] 制备 2,3,3,4,4,5,5-七氟-6-甲氧基-2,6-双(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基乙基)四氢吡喃

[0189]

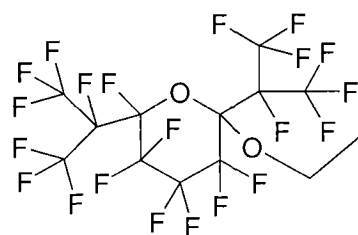


[0190] 除了使用六氟戊二酰氟代替全氟琥珀酰氟外,按与实例 3 中所述基本相同的方法和条件完成实例 4。得到 39%的烷化反应收率。所得到的材料经分馏纯化至 90%的纯度。GCMS 证实了所得到的产物包含期望材料的三种异构体。

[0191] 实例 5:

[0192] 制备 2,3,3,4,4,5,5- 七氟 -6- 乙氧基 -2,6- 双 (1,2,2,2- 四氟 -1- 三氟甲基乙基) 四氢吡喃

[0193]



[0194] 按与实例 3 基本上相同的方式如下所述完成实例 5:向清洁干燥的 600mL 不锈钢 Parr 压力反应器中填装 36.3 克 (0.625 摩尔) 喷雾干燥的氟化钾、174 克二甘醇二甲醚和 122 克 (0.50 摩尔) 全氟戊二酰氟,在搅拌下加热到 80-85℃。在 8 小时期间中向所得到的混合物中加入 172.5 克 (1.15 摩尔) 六氟丙烯,将该混合物在 80℃下另再保持 16 小时。16 小时结束后将反应器冷却至 25℃,打开并填装 14.3 克 (0.0155 摩尔) 的 Adogen™464 相转移催化剂和 106.3 克 (0.69 摩尔) 硫酸二乙酯。然后再次密封反应器,并在搅拌下加热至 54℃达 72 小时。使用加料圆筒向反应器中加入 50 克 (0.40 摩尔) 的 45%含水氢氧化钾和 50 克水并在 65℃下保持 24 小时。将所得到的反应混合物转移至 1L 圆底烧瓶中,用水冲洗反应器若干次,接着进行蒸汽蒸馏。将所得到的产物与上层水相分离,水洗两次,从而得到 2,3,3,4,4,5,5- 七氟 -6- 乙氧基 -2,6- 双 (1,2,2,2- 四氟 -1- 三氟甲基乙基) 四氢吡喃,收率相对于全氟戊二酰氟为 29 摩尔%,纯度为 77%。产物经 GCMS 证实含期望材料的 3 种异构体。

[0195] 实例 6:

[0196] (CF₃)₂CFC(O)CF(CF₃)CF₂C(O)CF(CF₃)₂ 和 (CF₃)₂CFC(O)CF₂CF₂CF₂C(O)CF(CF₃)₂ 与硫酸二乙酯的反应

[0197] 向 1L 圆底烧瓶中填装 115.0 克 (0.21 摩尔) 基本上如上所述制备的 (CF₃)₂CFC(O)CF(CF₃)CF₂C(O)CF(CF₃)₂ 和 (CF₃)₂CFC(O)CF₂CF₂CF₂C(O)CF(CF₃)₂ 的异构体混合物、33 克 (0.57 摩尔) 氟化钾、11 克 (0.024 摩尔) Adogen™464 相转移催化剂 (含 50 重量%催化剂的二甘醇二甲醚溶液)、88.0 克 (0.57 摩尔) 硫酸二乙酯和 182 克作为溶剂的二甘醇二甲醚。将烧瓶的温度设定到 52℃,将所得到的混合物搅拌 2 天。用 88 克蒸馏水和 106 克 45%的 KOH 抑制所产生的反应,使得到的混合物经受蒸汽蒸馏。使用同心管柱蒸馏该混合物 (b. p. = 189℃)。GCMS 和 NMR 证实了如下所示的结构。

[0198]



[0199] 实例 7 :

[0200] $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 和 $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 与硫酸二正丙酯的反应

[0201] 向 2L 圆底烧瓶中填装 231.6 克 (0.43 摩尔) 基本上如上所述制备的 $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 和 $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 的异构体混合物、30 克 (0.51 摩尔) 氟化钾、11 克 (0.024 摩尔) Adogen™464 相转移催化剂 (含 50 重量% 催化剂的二甘醇二甲醚溶液)、93.9 克 (0.52 摩尔) 硫酸二正丙酯和 400mL 作为溶剂的二甘醇二甲醚。将烧瓶的温度设定到 75℃, 将所得到的混合物搅拌 3 天。用 200mL 蒸馏水抑制所产生的反应, 从罐中蒸汽蒸馏得到的混合物。使用同心管柱蒸馏该混合物 (b. p. = 196–198℃), 得到 55 克纯度为 99.9% 的期望产物的异构体。GCMS 和 NMR 证实了如下所示的结构。

[0202]

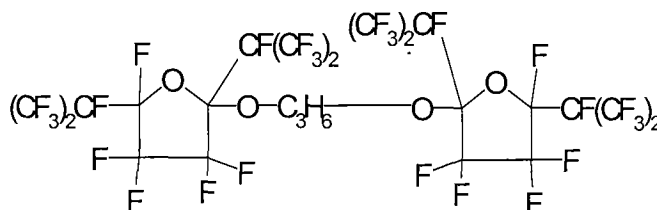


[0203] 实例 8 :

[0204] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCOC}_2\text{F}_4\text{COCF}(\text{CF}_3)_2$ 与 1,3- 丙二醇二甲苯磺酸酯的反应

[0205] 向清洁干燥的 600ml 不锈钢 Parr 压力反应器中填装 12.8 克 (0.22 摩尔) 喷雾干燥的氟化钾、200mL 无水二甘醇二甲醚、6.6 克 Adogen™464 相转移催化剂 (含 49 重量% 催化剂的二甘醇二甲醚溶液)、74.4 克 (0.14 摩尔) 95% 的 $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{C}_2\text{F}_4\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 和 25 克 (0.065 摩尔) 98% 的 1,3- 丙二醇二对甲苯磺酸酯。75℃ 下反应 96 小时后, 打开反应器, 真空过滤其内的物质并分离所得到的含氟化合物下相。真空蒸馏含氟化合物相, 取出按规格预切的一小部分 (被丢弃), 发现在 (125–128℃) / 0.003 大气压下蒸馏时所得到的粘性油在静止的情况下发生固化。通过 GLC 确定出这部分由 27/62/7/4% 比例的四种主要组分构成。主要的两种组分通过 GCMS 确定为如下所示的预期产物的异构体。

[0206]



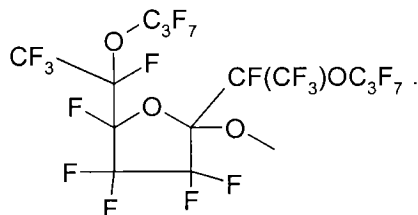
[0207] 所得到的产物用等体积的 45% 含水氢氧化钾回流 18 小时进行处理。添加 Novec™HFE-7100 流体, 分离得到的含氟化合物下相, 水洗, 用硫酸镁干燥, 过滤并通过旋转蒸发除去溶剂。所得产物的 GLC 只显示出前两种上述的组分。其 IR 光谱显示无羰基基团。

[0208] 实例 9 :

[0209] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COC}_2\text{F}_4\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ 与硫酸二甲酯的反应

[0210] 使 8.2 克 (0.011 摩尔) 的 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COC}_2\text{F}_4\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ 、1.4 克 (0.024 摩尔) 氟化钾、3.8 克 Adogen™464 相转移催化剂 (含 49 重量% 催化剂的二甘醇二甲醚溶液)、75 克二甘醇二甲醚和 3.1 克 (0.025 摩尔) 硫酸二甲酯在备有磁力搅拌器的 250mL 圆底烧瓶中合并。将得到的混合物加热至 32℃ 达 18 小时。然后将 3.6 克 (0.029 摩尔) 含水氢氧化钾的溶液 (45% 水溶液) 和 100 克水加入到混合物中, 将混合物加热至 60℃ 达一小时。然后将得到的产物共沸蒸馏并水洗一次, 得到 6.3 克产物。该产物由具有符合期望结构的相同质量 ($m/e = 760$) 的两种主要组分 (约 88%) 构成。还注意到有一个非常小的羰基吸收。然而产物经含水 KOH 另外处理后, 羰基峰完全消失, 产物的 IR 光谱符合期望的结构。

[0211]



[0212] 本文所引用的专利、专利文献和专利公开中包含的引用描述以引用方式全文并入本文, 如同每个均单独引入一样。对于本领域的技术人员显而易见的是, 在不脱离本发明的范围和精神的条件下, 可对本发明进行各种不可预见的修改和更改。应该理解, 本发明不旨在不当地受限于本文所述的示例性实施例和实例, 并且上述实例和实施例仅以举例的方式提出, 本发明的范围仅旨在受限于如下所述的权利要求: