



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107614560 A

(43)申请公布日 2018.01.19

(21)申请号 201680032493.4

迈克尔·G·科斯特洛

(22)申请日 2016.05.27

凯·A·史密斯 肖恩·M·史密斯

(30)优先权数据

62/171,446 2015.06.05 US

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 牛海军

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.11.29

(51)Int.Cl.

C08G 18/48(2006.01)

C08J 9/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/034514 2016.05.27

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/196240 EN 2016.12.08

(71)申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州圣保罗市邮政信箱
33427,3M中心

(72)发明人 威廉·M·拉曼纳

迈克尔·J·布林斯基

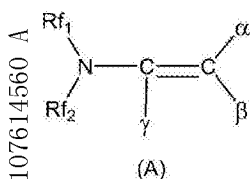
权利要求书5页 说明书33页

(54)发明名称

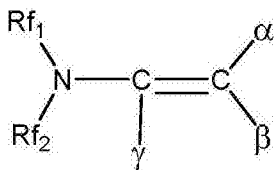
氢氟烯烃及其使用方法

(57)摘要

氢氟烯烃由以下通式(A)表示:其中,Rf₁和Rf₂(i)独立地为具有1至8个碳原子的直链或支链的氟代烷基基团且任选地包含一个或多个链中杂原子;或者(ii)键合在一起以形成具有4至8个碳原子的环结构且任选地包含一个或多个链中杂原子;α为CF₃、F、H;β为F或H;γ为CF₃、F、CF₂H、CFH₂、或CH₃,并且所述化合物包含总共1至4个H原子;并且条件是α和γ中的至少一者为F或H;当γ为CF₃或F时,α和β中的至少一者为H;当γ为CH₃时,α和β中的至少一者为F,并且当α为CF₃时,则β为H且γ为F;其中Rf₁和Rf₂中的至少一者具有两个或更多个碳原子。



1. 一种氢氟烯烃化合物,所述氢氟烯烃化合物由以下通式(A)表示:



(A)

其中,Rf₁和Rf₂(i)独立地为具有1至8个碳原子的直链或支链的氟代烷基基团且任选地包含一个或多个链中杂原子;或者(ii)键合在一起以形成具有4至8个碳原子的环结构且任选地包含一个或多个链中杂原子;

α为CF₃、F、H;

β为F或H;

γ为CF₃、F、CF₂H、CFH₂、或CH₃,并且

所述化合物包含总共1至4个H原子;并且

条件是α和γ中的至少一者为F或H;

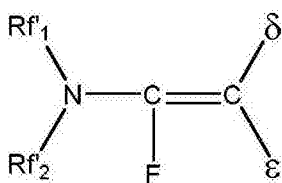
当γ为CF₃或F时,α和β中的至少一者为H;

当γ为CH₃时,α和β中的至少一者为F,并且

当α为CF₃时,则β为H且γ为F;

其中Rf₁和Rf₂中的至少一者具有两个或更多个碳原子。

2. 一种氢氟烯烃化合物,所述氢氟烯烃化合物由以下通式(I)表示:



(I)

其中,Rf'₁和Rf'₂(i)独立地为具有1至8个碳原子的直链或支链的氟代烷基基团且任选地包含一个或多个链中杂原子;或者(ii)键合在一起以形成具有4至8个碳原子的环结构且任选地包含一个或多个链中杂原子,并且

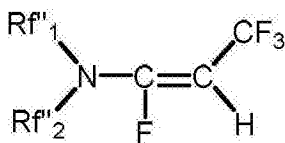
δ和ε为H或F,

条件是δ和ε中的至少一者为H,并且其中Rf'₁和Rf'₂中的至少一者具有两个或更多个碳原子。

3. 根据权利要求2所述的氢氟烯烃化合物,其中δ为H且ε为F。

4. 根据权利要求2所述的氢氟烯烃化合物,其中δ为H且ε为H。

5. 一种氢氟烯烃化合物,所述氢氟烯烃化合物由以下通式(II)表示:



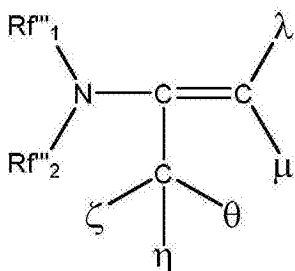
(II)

其中,Rf''₁和Rf''₂(i)独立地为具有1至8个碳原子的直链或支链的氟代烷基基团且任选

地包含一个或多个链中杂原子;或者 (ii) 键合在一起以形成具有4至8个碳原子的环结构且
任选地包含一个或多个链中杂原子;并且

其中Rf^m₁和Rf^m₂中的至少一者具有两个或更多个碳原子。

6. 一种氢氟烯烃化合物,所述氢氟烯烃化合物由以下通式(III)表示:



(III)

其中,Rf^m₁和Rf^m₂(i) 独立地为具有1至8个碳原子的直链或支链的氟代烷基基团且任
选地包含一个或多个链中杂原子;或者 (ii) 键合在一起以形成具有4至8个碳原子的环结构
且任选地包含一个或多个链中杂原子;并且

元素ζ、η、θ、λ和μ为H或F;并且

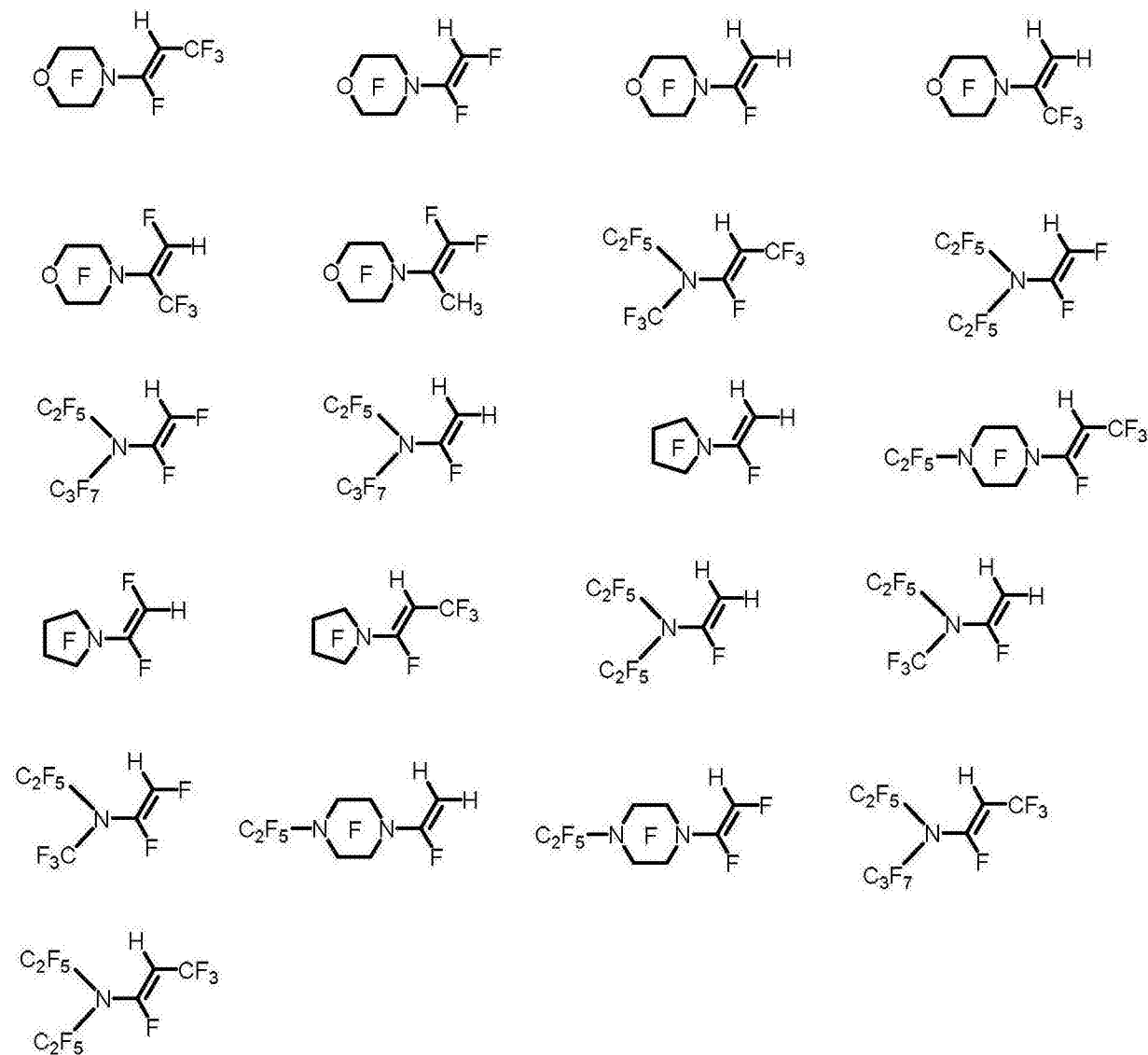
条件是ζ、η、θ、λ和μ中的至少一者为H。

7. 根据权利要求6所述的氢氟烯烃化合物,其中ζ、η和θ为F,并且λ和μ为H。

8. 根据权利要求6所述的氢氟烯烃化合物,其中ζ、η和θ为F,并且λ和μ中至少一者为H,
并且λ和μ中的另一者为F。

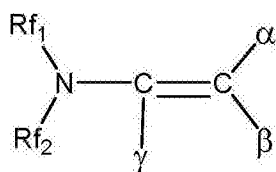
9. 根据权利要求6所述的氢氟烯烃化合物,其中ζ、η和θ为H,并且λ和μ为F。

10. 根据权利要求1所述的氢氟烯烃化合物,其中所述氢氟烯烃化合物包含以下化合物
中的一种或多种:



11. 一种工作流体,所述工作流体包含根据权利要求1的氢氟烯烃化合物,其中基于所述工作流体的总重量计,所述氢氟烯烃化合物以至少25重量%的量存在于所述工作流体中。

12. 一种工作流体,所述工作流体包含由以下通式(A)表示的氢氟烯烃化合物:



(A)

其中, Rf₁和Rf₂ (i) 独立地为具有1至8个碳原子的直链或支链的氟代烷基基团且任选地包含一个或多个链中杂原子;或者 (ii) 键合在一起以形成具有4至8个碳原子的环结构且任选地包含一个或多个链中杂原子;

α为CF₃、F、H;

β为F或H;

γ 为CF₃、F、CF₂H、CFH₂、或CH₃, 并且

中用于保持电子器件的温度或温度范围的组件。

18. 一种传递热的方法,所述方法包括:

提供器件;以及

使用热传递流体向或从所述器件传递热,所述热传递流体包含根据权利要求1的氢氟烯烃化合物。

氢氟烯烃及其使用方法

技术领域

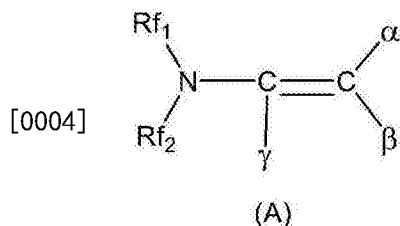
[0001] 本公开涉及氢氟烯烃,其制造和使用方法以及包含其的工作流体。

背景技术

[0002] 各种氢氟烯烃描述在例如Paul L.Coe等人,J.Chem.Soc.Perkin Trans.1, Organic and Bioorganic Chemistry,1974,1732-1736;A.E.Tipping等人,J.Chem.Soc. [部分]C:Organic (1971), (22), 3289;M.G.Barlow,Chem.Commun, (1966), (19), 703; A.E.Tipping等人,J.Chem.Soc.Perkin Trans.1:Organic and Bio-Organic Chemistry (1972), (15), 1877;和A.E.Tipping等人,J.Chem.Soc. [部分]C:Organic (1968), (4), 398 中。

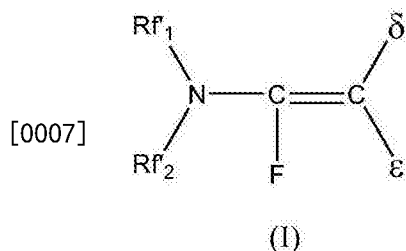
发明内容

[0003] 在一些实施方案中,提供了氢氟烯烃化合物。氢氟烯烃由以下通式 (A) 表示:



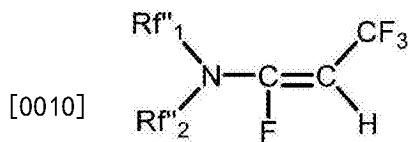
[0005] 其中,Rf₁和Rf₂ (i) 独立地为具有1至8个碳原子的直链或支链的氟代烷基基团且任选地包含一个或多个链中杂原子;或者 (ii) 键合在一起以形成具有4至8个碳原子的环结构且任选地包含一个或多个链中杂原子;α为CF₃、F、H;β为F或H; γ 为CF₃、F、CF₂H、CFH₂、或CH₃, 并且该化合物包含总共1至4个H原子;并且条件是α和γ 中的至少一者为F或H;当γ 为CF₃或F时,α和β中的至少一者为H;当γ 为CH₃时,α和β中的至少一者为F,并且当α为CF₃时,则β为H且γ 为F;其中Rf₁和Rf₂中的至少一者具有两个或更多个碳原子。

[0006] 在一些实施方案中,提供了氢氟烯烃化合物。氢氟烯烃由以下通式 (I) 表示:



[0008] 其中,Rf'₁和Rf'₂ (i) 独立地为具有1至8个碳原子的直链或支链的氟代烷基基团且任选地包含一个或多个链中杂原子;或者 (ii) 键合在一起以形成具有4至8个碳原子的环结构且任选地包含一个或多个链中杂原子,并且δ和ε为H或F,条件是δ和ε中的至少一者为H;并且其中Rf'₁和Rf'₂中的至少一者具有两个或更多个碳原子。

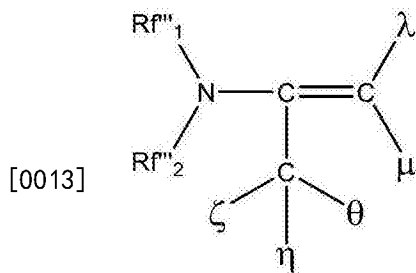
[0009] 在一些实施方案中,提供了氢氟烯烃化合物。氢氟烯烃由以下通式 (II) 表示:



(II)

[0011] 其中, Rf''_1 和 Rf''_2 (i) 独立地为具有1至8个碳原子的直链或支链的氟代烷基基团且任选地包含一个或多个链中杂原子; 或者 (ii) 键合在一起以形成具有4至8个碳原子的环结构且任选地包含一个或多个链中杂原子; 并且其中 Rf''_1 和 Rf''_2 中的至少一者具有两个或更多个碳原子。

[0012] 在一些实施方案中, 提供了氢氟烯烃化合物。氢氟烯烃由以下通式 (III) 表示:



(III)

[0014] 其中, Rf'''_1 和 Rf'''_2 (i) 独立地为具有1至8个碳原子的直链或支链的氟代烷基基团且任选地包含一个或多个链中杂原子; 或者 (ii) 键合在一起以形成具有4至8个碳原子的环结构且任选地包含一个或多个链中杂原子; 并且元素 ζ 、 η 、 θ 、 λ 和 μ 为 H 或 F; 并且条件是 ζ 、 η 、 θ 、 λ 和 μ 中的至少一者为 H。

[0015] 本公开的以上概述不旨在描述本公开的每个实施方案。本公开中的一个或多个实施方案的细节也阐述在以下说明中。依据说明书和权利要求书, 本公开的其它特征、目标和优点将显而易见。

具体实施方式

[0016] 鉴于对环境友好和低毒性化合物不断增长的需求, 人们已经认识到存在对新型工作流体的持续需要, 该新型工作流体提供进一步降低的环境影响和毒性, 并且其能满足多种不同应用 (例如, 热传递、溶剂清洁、沉积涂覆溶剂和电解质溶剂以及添加剂) 的性能要求 (例如, 不可燃性、溶解能力和操作温度范围) 并且具有生产成本效益。目前, 这些应用中使用的材料是氟化流体, 诸如氢氟醚 (HFE)、氢氟烃 (HFC)、全氟化碳 (PFC) 和氢氯氟烃 (HCFC)。

[0017] 一般来讲, 本公开提供可用作工作流体的一类新型的氟化化合物。这些新型的氟化化合物为含氮的氢氟烯烃 (HFO), 其提供与现有氟化流体类似的物理特性, 但是通常表现出较低的全局变暖潜势和有利的毒性特性。此外, 本发明的某些氢氟烯烃提供低的 Log KOW, 指示在动物组织中生物累积的趋势降低。令人惊奇地, 新型的含氮氢氟烯烃可经由包括相应含氮全氟化烯烃的氢化物还原的简单的低成本工艺以高收率容易地制备。含氮全氟化烯烃前体化合物为可由相应全氟化酸氟化物前体得到的相对较低成本的中间体, 它们通过电化学氟化容易地制成。因此, 本公开描述的含氮氢氟烯烃代表一类新型的有用且潜在低成本的氢氟烯烃, 其在包括清洁、溶剂类涂料沉积、热传递、泡沫吹塑和电池电解质应用

的各种应用中提供潜在的优点。

[0018] 如本文所用,“链中杂原子”意指除了碳之外的原子(例如,氧、氮或硫),该原子键合至碳链(直链或支链或在环内)中的至少两个碳原子以便形成碳-杂原子-碳链。

[0019] 如本文所用,“氟-”(例如,涉及基团或部分,诸如“氟代亚烷基”或“氟代烷基”或“氟烃”)或“氟化的”意指(i)部分氟化使得存在至少一个碳键合的氢原子,或者(ii)全氟化。

[0020] 如本文所用,“全氟-”(例如,涉及基团或部分,诸如“全氟亚烷基”或“全氟烷基”或“全氟烃”)或“全氟化的”意指完全地氟化,使得除非另外指示,否则不存在可被氟替代的键合碳的氢原子。

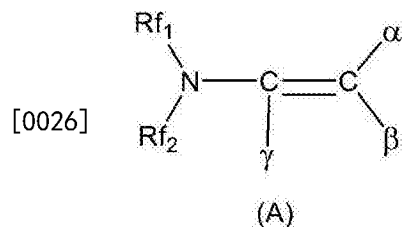
[0021] 如本文所用,“取代的”(涉及基团或部分)意指至少一个键合碳的氢原子被卤素原子替换。卤素原子可包括F、Cl、Br和I。

[0022] 如本文所用,单数形式“一个”、“一种”和“所述”包括复数指代,除非所述内容清楚地表示其它含义。如本说明书和所附实施方案中所用,除非内容清楚指示其它含义,否则术语“或”一般以其包括“和/或”的含义使用。

[0023] 如本文所用,通过端点表述的数值范围包括该范围内所包含的所有数值(如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.8、4和5)。

[0024] 除非另外指明,否则本说明书和实施方案中所使用的所有表达数量或成分、特性量度等的数值在所有情况下均应理解成由术语“约”修饰。因此,除非有相反的说明,否则在上述说明书和所附实施方案列表中示出的数值参数可根据本领域的技术人员利用本公开的教导内容寻求获得的期望特性而变化。在最低程度上并且在不试图将等同原则的应用限制到受权利要求书保护的实施方案的范围内的情况下,至少应根据所报告的有效数位的数值并通过应用惯常的舍入技术来解释每个数值参数。

[0025] 在一些实施方案中,本公开涉及由以下通式(A)表示的氢氟烯烃化合物:



[0027] 其中Rf₁和Rf₂(i)独立地为具有1至8个、1至6个或1至4个碳原子的直链或支链的氟代烷基基团且任选地包含一个或多个链中杂原子(例如,氧(O)、氮(N)或硫(S));或者(ii)键合在一起以形成具有4至8个或4至6个碳原子的环结构且任选地包含一个或多个链中杂原子(例如,O、N或S);

[0028] α为CF₃、氟(F)或氢(H);

[0029] β为F或H;

[0030] γ为CF₃、F、CF₂H、CFH₂、或CH₃,并且

[0031] 该化合物包含总共1至4个、1至3个或1至2个H原子;并且

[0032] 条件是α和γ中的至少一者为F或H;

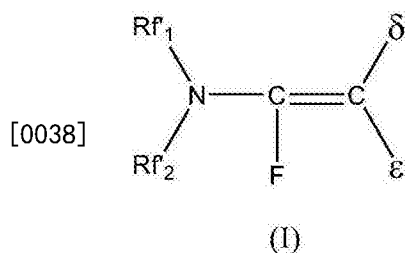
[0033] 当γ为CF₃或F时,α和β中的至少一者为H;

[0034] 当γ为CH₃时,α和β中的至少一者为F,并且

[0035] 当 α 为 CF_3 时,则 β 为H且 γ 为F。

[0036] 在一些实施方案中, Rf_1 和 Rf_2 中的至少一者具有两个或更多个碳原子。在一些实施方案中, Rf_1 和 Rf_2 中的任一者或两者为全氟化的。

[0037] 在一些实施方案中,本公开涉及由以下通式(I)表示的氢氟烯烃化合物:



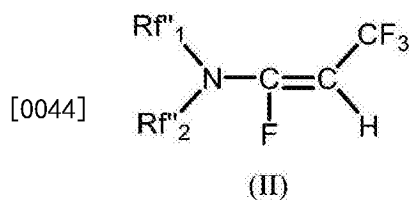
[0039] 其中 Rf'_1 和 Rf'_2 (i) 独立地为具有1至8个、1至6个或1至4个碳原子的直链或支链的氟代烷基基团且任选地包含一个或多个链中杂原子(例如, O、N或S);或者(ii) 键合在一起以形成具有4至8个或4至6个碳原子的环结构且任选地包含一个或多个链中杂原子(例如, O、N或S), 并且

[0040] δ 和 ϵ 为H或F,

[0041] 条件是 δ 和 ϵ 中的至少一者为H。

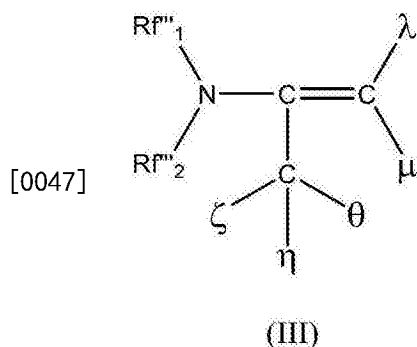
[0042] 在一些实施方案中, δ 为H且 ϵ 为F。在另一实施方案中, δ 和 ϵ 两者皆为H。在一些实施方案中, Rf'_1 和 Rf'_2 中的至少一者具有两个或更多个碳原子。在一些实施方案中, Rf'_1 和 Rf'_2 中的任一者或两者为全氟化的。

[0043] 在一些实施方案中,本公开涉及由以下通式(II)表示的氢氟烯烃化合物:



[0045] 其中 Rf''_1 和 Rf''_2 (i) 独立地为具有1至8个、1至6个或1至4个碳原子的直链或支链的氟代烷基基团且任选地包含一个或多个链中杂原子(例如, O、N或S);或者(ii) 键合在一起以形成具有4至8个或4至6个碳原子的环结构且任选地包含一个或多个链中杂原子(例如, O、N或S)。在一些实施方案中, Rf''_1 和 Rf''_2 中的至少一者具有两个或更多个碳原子。在一些实施方案中, Rf''_1 和 Rf''_2 中的任一者或两者为全氟化的。

[0046] 在一些实施方案中,本公开涉及由以下通式(III)表示的氢氟烯烃化合物:



[0048] 其中 Rf'''_1 和 Rf'''_2 (i) 独立地为具有1至8个、1至6个或1至4个碳原子的直链或支链的氟代烷基基团且任选地包含一个或多个链中杂原子(例如, O、N或S);或者(ii) 键合在一

起以形成具有4至8个或4至6个碳原子的环结构且任选地包含一个或多个链中杂原子(例如,O、N或S),并且

[0049] 元素 ζ 、 η 、 θ 、 λ 和 μ 可为H或F,

[0050] 条件是 ζ 、 η 、 θ 、 λ 和 μ 中的至少一者为H。

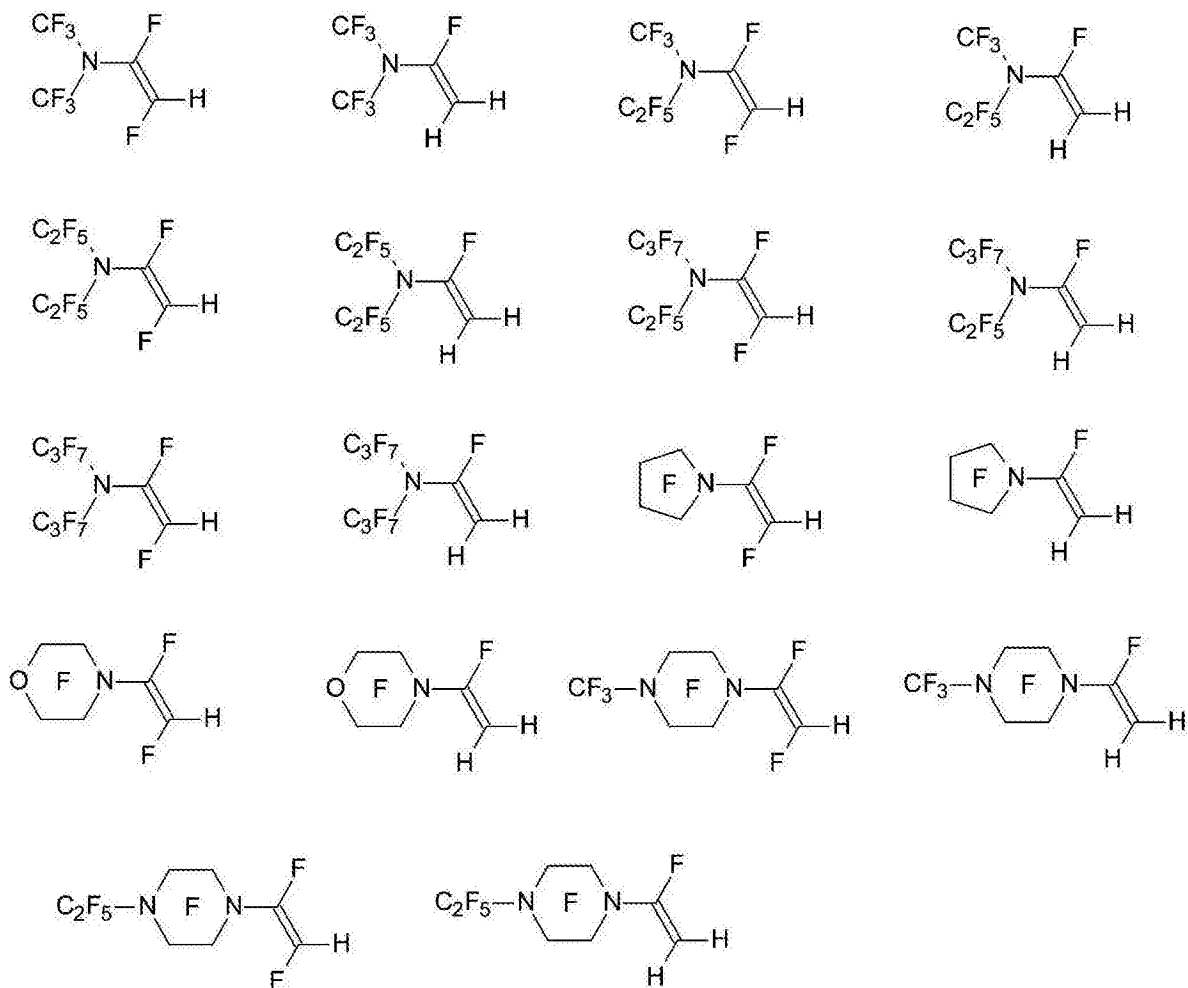
[0051] 在一些实施方案中, ζ 、 η 和 θ 为F原子,并且 λ 和 μ 为H。在另一实施方案中, ζ 、 η 和 θ 为F原子, λ 和 μ 中的一者为H,并且 λ 和 μ 中的另一者为F。在又一实施方案中, ζ 、 η 和 θ 为H原子,并且 λ 和 μ 为F。在一些实施方案中,Rf¹和Rf²中的任一者或两者为全氟化的。

[0052] 在一些实施方案中,任何上述链中杂原子均可作为仲O杂原子,其中O键合到两个碳原子上。在一些实施方案中,任何上述链中杂原子均可作为叔N杂原子,其中N键合到三个全氟化碳原子上。在一些实施方案中,任何上述链中杂原子均可作为仲S杂原子,其中S键合到两个全氟化碳原子上,并且S上的剩余化合价(如果存在的话)被F占据。

[0053] 在一些实施方案中,本公开的氢氟烯烃化合物中的氟含量可足以使化合物根据ASTM D-3278-96e-1试验方法(“通过小规模封闭杯装置测得的液体的闪点(Flash Point of Liquids by Small Scale Closed Cup Apparatus)”)不易燃。

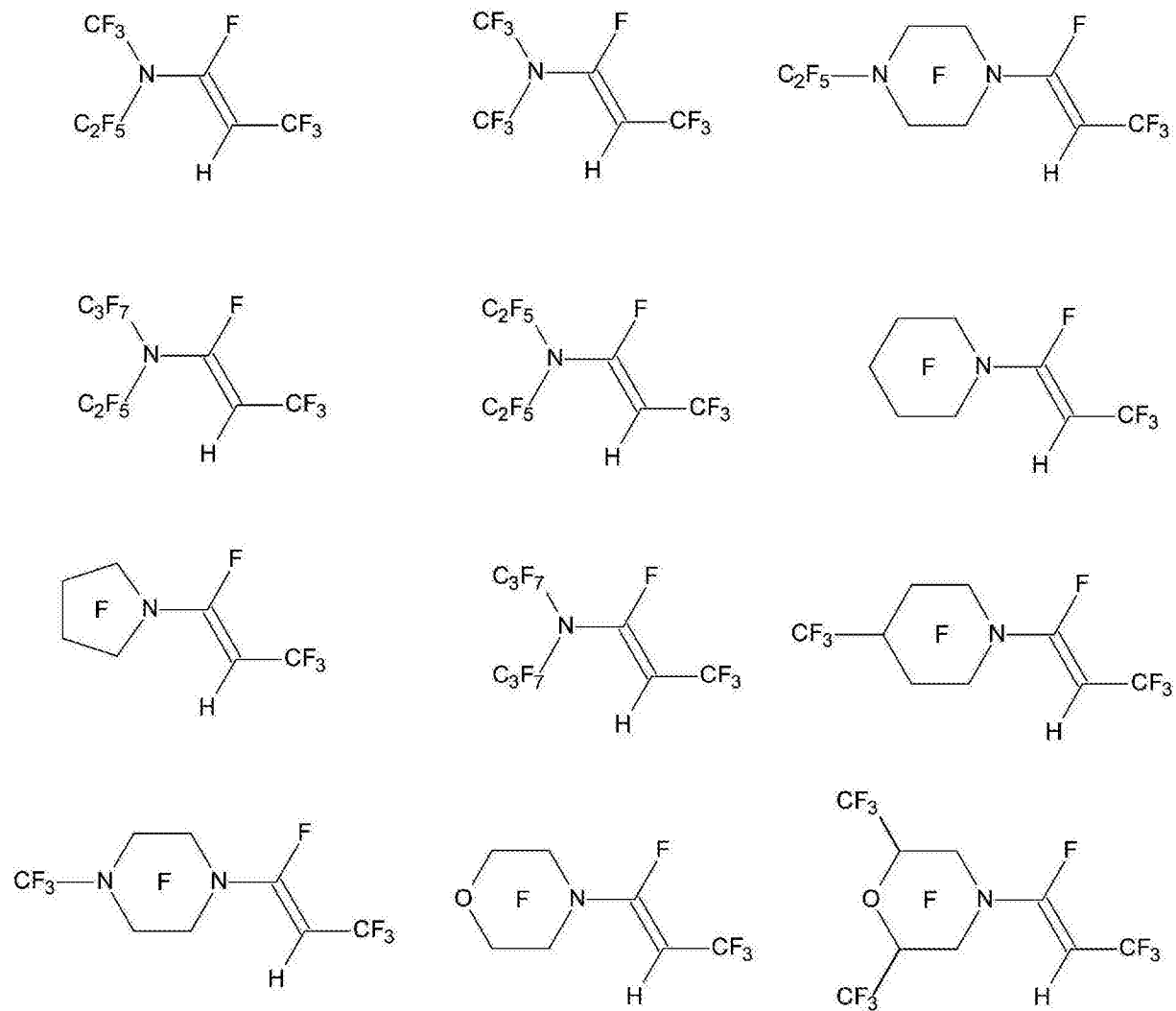
[0054] 在各种实施方案中,通式(I)的化合物的代表性示例包括下列化合物:

[0055]



[0056] 在各种实施方案中,通式(II)的化合物的代表性示例包括下列化合物:

[0057]



[0058] 在各种实施方案中,通式(III)的化合物的代表性示例包括下列化合物:

会 (IPCC) 于1990年定义且于2007年更新的化合物的GWP计算为在指定积分时间范围 (ITH) 内, 相对于释放1千克CO₂引起的变暖, 释放1千克化合物引起的变暖。

$$[0062] \quad GWP_i(t') = \frac{\int_0^{ITH} a_i [C(t)] dt}{\int_0^{ITH} a_{CO_2} [C_{CO_2}(t)] dt} = \frac{\int_0^{ITH} a_i C_0 e^{-t/\tau} dt}{\int_0^{ITH} a_{CO_2} [C_{CO_2}(t)] dt}$$

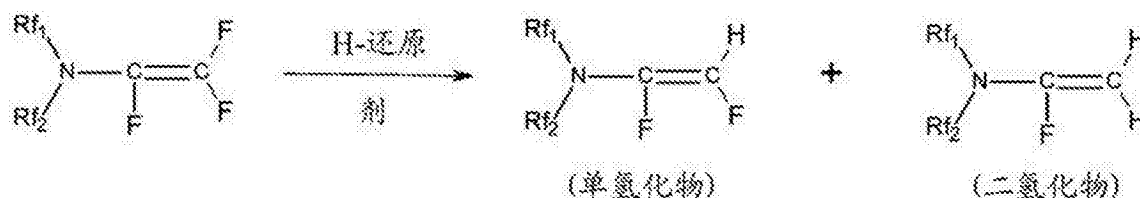
[0063] 在该公式中, a_i 为大气中每单位质量的化合物增加的辐射强迫 (由于该化合物的 IR 吸收引起的穿过大气的辐射通量的改变), C 为化合物的大气浓度, τ 为化合物的大气寿命, t 为时间, 并且 i 为受关注的化合物。通常接受的 ITH 为 100 年, 这表示短期效应 (20 年) 和长期效应 (500 年或更长) 之间的折中。假定大气中有机化合物 i 的浓度遵循以下准一级动力学 (即, 指数式衰减)。相同时间间隔内的 CO₂ 浓度采用从大气交换和除去 CO₂ 的更复杂模型 (Bern 碳循环模型)。

[0064] 在该公式中, a_i 为大气中每单位质量的化合物增加的辐射强迫 (由于该化合物的 IR 吸收引起的穿过大气的辐射通量的改变), C 为化合物的大气浓度, τ 为化合物的大气寿命, t 为时间, 并且 i 为受关注的化合物。通常接受的 ITH 为 100 年, 这表示短期效应 (20 年) 和长期效应 (500 年或更长) 之间的折中。假定大气中有机化合物 i 的浓度遵循以下准一级动力学 (即, 指数式衰减)。相同时间间隔内的 CO₂ 浓度采用从大气交换和除去 CO₂ 的更复杂模型 (Bern 碳循环模型)。

[0065] 在一些实施方案中, 由通式 (I) 表示的氢氟烯烃化合物可通过全氟化乙烯胺前体用常见的氢化物还原剂还原来制备, 如在方案 1 中所示。

[0066] 方案 1:

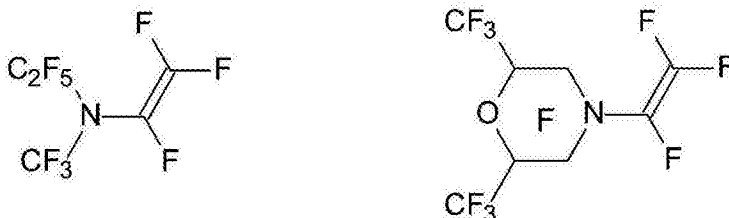
[0067]



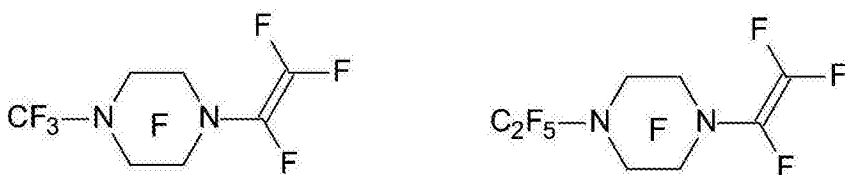
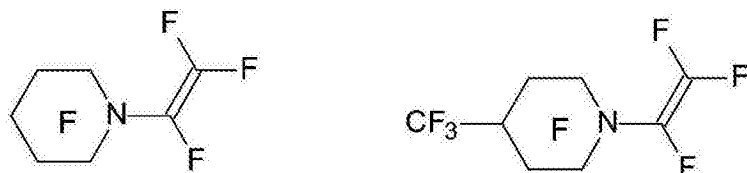
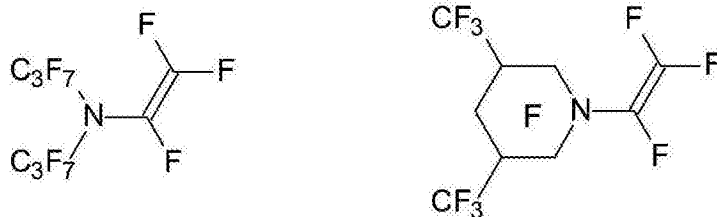
[0068] 一般来讲, 可控制方案 1 的反应以根据反应条件、化学计量、溶剂体系和所选定的氢化物还原剂选择性地制备作为主要产物的单氢化物或二氢化物 (示于方案 1 中)。示于方案 1 中的氢化物还原反应可通过在溶剂中组合全氟化乙烯胺起始化合物与氢化物还原剂来实现。可用的氢化物还原剂包括例如 NaBH₄、LiBH₄、(CH₃)₄NBH₄、LiAlH₄、NaAlH₄、NaAlH₂(OCH₂CH₂OCH₃)₂、LiAlH(OC(CH₃)₃)₃、LiAlH(OCH₃)₃、NaBH₃F、NaBH₃CN、BH₃、BH₃-THF、B₂H₆、AlH₃、AlH₃-THF、((CH₃)₂CHCH₂)₂AlH 等等、以及它们的混合物。用于该反应的溶剂可为水性或非水性的, 质子或非质子的, 并且可包括水、醚类、醇类和各种其它有机溶剂, 包括它们的混合物, 它们对于所选定的氢化物还原剂充分稳定。反应物可以在反应器 (例如, 玻璃反应器或金属压力式反应器) 中以任意次序组合, 并且反应可在上述条件下在搅拌下在期望的温度 (例如, 约 -80 °C 至约 100 °C) 下进行。然而, 一般来讲, 可以使用非反应性极性有机溶剂 (例如, 四氢呋喃、甲基-四氢呋喃、二乙醚、甲基叔丁基醚、环戊基甲基醚、甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、异丙醇或者它们中的两种或更多种的混合物)。所形

成的大部分产物(单氢化物或二氢化物)一般通过选择氢化物还原剂和溶剂及反应条件来确定。强氢化物还原剂、质子溶剂、高反应温度和长反应时间通常有利于二氢化物产物,而弱氢化物还原剂、非质子溶剂、低反应温度和短反应时间通常有利于单氢化物产物。

[0069] 在一些实施方案中,全氟化乙烯胺起始化合物可以通过使适当的含氮烃羧酸酯衍生物的电化学全氟化,然后使用诸如在以下文献中描述的本领域已知的过程使全氟化含氮羧酸酯脱羧来制备:T.Abe,E.Hayashi,H.Baba,H.Fukaya,J.Fluorine Chem.48(1990)257; T.Abe,E.Hayashi,H.Fukaya,H.Baba,J.Fluorine Chem.50(1990)173;T.Abe,E.Hayashi,T.Shimizu,Chem.Lett.1989,905;T.Abe,美国专利4,782,148;和T.Abe,E.Hayashi,Chem.Lett.1988,1887,其全文以引用方式并入本文中。可用作用于制备由通式(I)表示的氢氟烯烃化合物的起始化合物的全氟化乙烯胺的代表性示例包括但不限于以下结构:



[0070]



[0071] 在一些实施方案中,由通式(II)表示的氢氟烯烃化合物可通过全氟化1-丙烯胺前

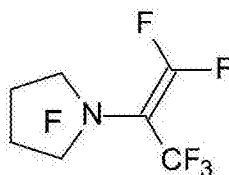
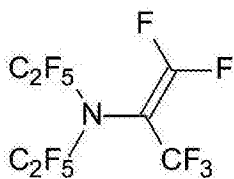
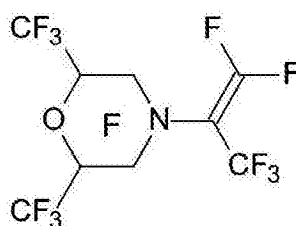
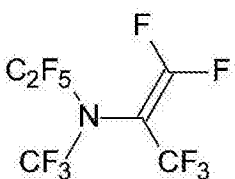
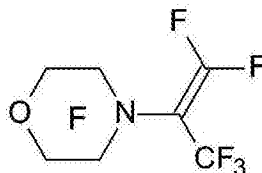
体用常见的氢化物还原剂(如上所述)还原来制备,如在方案2中所示。

[0072] 方案2:

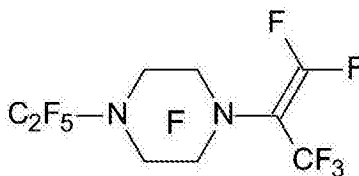
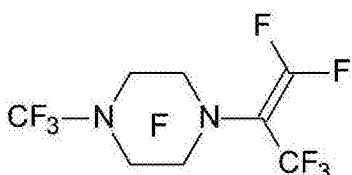
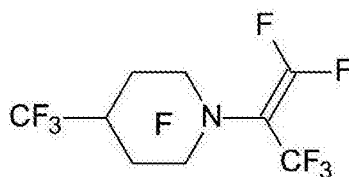
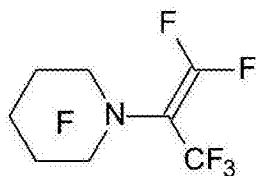
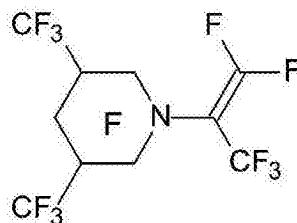
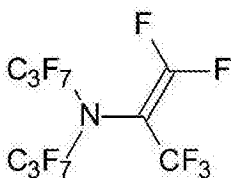


[0074] 一般来讲,可以控制在方案2中描述的反应以通过反应条件、化学计量、溶剂和氢化物还原剂的选择而选择性地制备所示的单氢化物产物。方案2中所示的氢化物还原反应可以使用与对于方案1所述相同的氢化物还原剂、相同的溶剂和相同的一般工艺和反应条件进行,除了氟化起始化合物(或前体)是全氟化的1-丙烯胺。全氟化1-丙烯胺起始化合物可以通过适当的含氮羧酸酯衍生物的电化学全氟化,然后使用包括在以下文献中描述的那些的本领域已知的过程使全氟化含氮羧酸酯脱羧来制备:T.A.e, JP 01070444A和T.Abe, JP 0107445A,其全文以引用方式并入本文中。可用作用于制备通式II的含氮HF0组合物的起始化合物的全氟化1-丙烯胺的代表性示例包括但不限于以下:

化物还原剂来控制。方案3中所示的氢化物还原反应可以使用与对于方案1所述相同的氢化物还原剂、相同的溶剂和相同的一般工艺和反应条件进行,除了氟化起始化合物(或前体)是全氟化的2-丙烯胺。全氟化2-丙烯胺起始化合物可以通过适当的含氮烃羧酸酯衍生物的电化学全氟化,然后使用包括在以下文献中描述的那些的本领域已知的过程使全氟化含氮羧酸酯脱羧来制备:T.A.e, JP 01070444A和T.Abe, JP 0107445A,其全文以引用方式并入本文中。可用作用于制备通式(III)的含氮HF0组合物的起始化合物的全氟化2-丙烯胺的代表性示例包括但不限于以下:



[0080]



[0081] 另外,本公开的氢氟烯烃(通式I、II和III)可通过本领域已知的供选方法制备,包括相应的全氟化烯烃(上文所示)经由一系列的供选催化氢化(用H₂)和脱氟化氢步骤反应。这种氢化和脱氟化氢步骤可在常规间歇式反应器或连续流动反应器中在一种或多种已知

对于氟化烯烃的氢化或氢氟烃的脱氟化氢具有活性的催化剂的存在下进行。这种氢化和脱氟化氢催化剂和工艺在本领域中公知,并且已经广泛应用于氟化基底,如在美国专利7,560,602、5,986,151、5,396,000、6,369,284和8,530,708中所述。

[0082] 在一些实施方案中,本公开进一步涉及包含上述氢氟烯烃化合物作为主要组分的工作流体。例如,工作流体可包含基于工作流体的总重量计至少25重量%、至少50重量%、至少70重量%、至少80重量%、至少90重量%、至少95重量%或至少99重量%的上述氢氟烯烃化合物。除了氢氟烯烃化合物,根据工作流体的总重量计,工作流体还可包含总计至多75重量%、至多50重量%、至多30重量%、至多20重量%、至多10重量%或至多5重量%的一种或多种下列组分:醇类、醚类、烷烃、烯烃、卤代烯烃、全氟化碳、全氟化叔胺、全氟醚、环烷烃、酯类、酮类、环氧乙烷类、芳族化合物、硅氧烷、氢氯烃、氢氯氟烃、氢氟烃、氢氟烯烃、氢氯烯烃、氢氯氟烯烃、氢氟醚、或它们的混合物。可选择这类附加组分以改变或增强用于特定用途的组合物的特性。

[0083] 在一些实施方案中,本公开进一步涉及用于热传递的设备,该设备包括向或从该器件传递热的器件和机构。用于传递热的机构可包括包含本公开的氢氟烯烃化合物的热传递工作流体。

[0084] 所提供的用于热传递的设备可包括器件。器件可为待冷却、加热或维持在预定温度或温度范围内的组件、工件、组件等。这种器件包括电子组件、机械组件和光学组件。本公开的器件的示例包括但不限于微处理器、用于制造半导体器件的晶片、功率控制半导体、配电开关装置、电力变压器、电路板、多芯片模块、封装和未封装的半导体器件、激光器、化学反应器、燃料电池以及电化学电池。在一些实施方案中,器件可包括冷却器、加热器或它们的组合。

[0085] 在其它实施方案中,器件可包括电子器件,诸如处理器(包括微处理器)。由于这些电子器件的功率变得越来越大,因此每单位时间产生的热的量增多。因此,热传递机构在处理器性能中起重要作用。热传递流体通常具有良好的热传递性能、良好的电相容性(甚至用于“间接接触”应用中,诸如那些使用冷却板的应用),以及低毒性、低(或非)易燃性和低环境影响。良好的电相容性表明候选热传递流体表现出高介电强度、高体积电阻率、以及对极性物质的低溶解力。此外,热传递流体应表现出良好的机械相容性,即,其不应以不利方式影响典型的构造材料。

[0086] 所提供的设备可包括用于传递热的机构。该机构可包括热传递流体。热传递流体可包含一种或多种本公开的氢氟烯烃化合物。可通过将热传递机构放置成与器件热接触来传递热。当将热传递机构放置成与器件热接触时,热传递机构从器件除去热或向器件提供热,或将器件维持在选定温度或温度范围。热流的方向(从器件流出或流向器件)由器件和热传递机构之间的相对温差决定。

[0087] 热传递机构可包括用于管理热传递流体的设施,包括但不限于泵、阀门、流体约束系统、压力控制系统、冷凝器、换热器、热源、散热器、制冷系统、主动温度控制系统和被动温度控制系统。合适的热传递机构的示例包括但不限于:等离子体增强化学气相沉积(PECVD)工具中的温控晶片承载器、用于模具性能测试的温控测试头、半导体处理设备内的温控工作区、热冲击测试浴贮液器和恒温浴。在一些系统中,诸如蚀刻器、灰化器、PECVD室、蒸汽相焊接器件和热冲击测试仪,所期望的操作温度上限可以为高达170°C、高达200°C或甚至高

达230℃。

[0088] 可通过将热传递机构放置为与器件热接触来传递热。当将热传递机构放置为与器件热接触时,热传递机构从该器件除去热或向该器件提供热,或将该器件维持在选定温度或温度范围。热流的方向(从器件流出或流向器件)由该器件和该热传递机构之间的相对温差决定。所提供的设备还可包括制冷系统、冷却系统、测试设备及加工设备。在一些实施方案中,所提供的设备可为恒温浴或热冲击测试浴。

[0089] 在一些实施方案中,本公开涉及灭火组合物。该组合物可包含一种或多种本公开的氢氟烯烃化合物和一种或多种共灭火剂。

[0090] 在示例性实施方案中,共灭火剂可包括氢氟烃、氢氯氟烃、全氟化碳、全氟聚醚、氢氟醚、氢氟聚醚、氯氟烃、溴氟烃、溴氯氟烃、氢溴烃、碘氟烃、氟化酮、氢氟烃、氢氯氟烃、全氟化碳、氢氟醚、全氟聚醚、氢氟醚、氯氟聚醚、氯氟烃、溴氟烃、溴氯氟烃、碘氟烃、氢溴氟烃、氟化酮、氢溴烃、氟化烯烃、氢氟烯烃、氟化砷、氟化乙烯基醚、不饱和氟代醚、溴氟烯烃、氯氟烯烃、碘氟烯烃、氟化乙烯基胺、氟化氨基丙烯以及它们的混合物。

[0091] 可选择此类共灭火剂以提高灭火能力或改变用于特定类型(或大小或位置)的火的灭火组合物的物理特性(例如,通过充当推进剂而改变引入速率),并且可优选以使得所得组合物不在空气中形成易燃混合物(共灭火剂与氢氟烯烃化合物)的比例来使用此类共灭火剂。

[0092] 在一些实施方案中,氢氟烯烃化合物和共灭火剂可以足以抑制火或灭火的量存在于灭火组合物中。氢氟烯烃化合物和共灭火剂的重量比可为约9:1至约1:9。

[0093] 在一些实施方案中,本公开涉及在朗肯循环中将热能转换为机械能的设备。该设备可包含包含一种或多种本公开的氢氟烯烃化合物的工作流体。该设备还可包括:热源,用于气化工作流体并且形成气化的工作流体;涡轮,气化的工作流体经其通过,从而将热能转换为机械能;冷凝器,用于在气化的工作流体通过涡轮之后将其冷却;以及泵,用于再循环工作流体。

[0094] 在一些实施方案中,本公开涉及在朗肯循环中将热能转换为机械能的工艺。该工艺可包括使用热源气化包含一种或多种本公开的氢氟烯烃化合物的工作流体以形成气化的工作流体。在一些实施方案中,将热从热源传递到在蒸发器或锅炉中的工作流体。气化的工作流体受到压力并且可以用于通过膨胀做功。热源可以为任何形式,诸如来自化石燃料,例如油、煤或天然气。另外,在一些实施方案中,热源可以来自核能、太阳能、或燃料电池。在其它实施方案中,热可以为将以其它方式损失到大气环境的来自其它热传递系统的“废热”。在一些实施方案中,“废热”可以是第二朗肯循环系统中的冷凝器或第二朗肯循环中的其它冷却器件中回收的热。

[0095] “废热”的另外来源可在甲烷气闪燃(flared off)的填埋处发现。为防止甲烷气进入环境并因此促进全球变暖,填埋产生的甲烷气可以通过“闪燃”燃烧,从而产生二氧化碳和水,它们就全球变暖潜力而言均比甲烷对环境较少危害。可用于所提供工艺的“废热”的其它源为地热源和来自其它类型发动机诸如燃气轮机的热,所述燃气轮机在其排出气体中释放大量热并且冷却液体,诸如水和润滑剂。

[0096] 在所提供的工艺中,通过可以将受压工作流体转换为机械能的器件,可使气化的工作流体膨胀。在一些实施方案中,气化的工作流体通过涡轮膨胀,该涡轮可以通过气化的

工作流体膨胀的压力使轴转动。该涡轮随后可以用于做机械功,诸如在一些实施方案中,操作发电机,从而产生电。在其它实施方案中,涡轮可以用于驱动皮带、轮、齿轮,或可以传递用于附接或连接器件中的机械功或能量的其它器件。

[0097] 在气化的工作流体已被转换为机械能之后,气化的(和现已膨胀的)工作流体可以使用冷却源来冷凝以液化用于再使用。由冷凝器释放的热可用于其它目的,包括被再循环到相同或另一朗肯循环系统,从而节约能量。最终,冷凝的工作流体可以通过泵被泵送回到锅炉或蒸发器中以便在封闭系统中再使用。

[0098] 有机朗肯循环工作流体所需的热力学特征对普通技术人员是熟知的,并且论述于例如美国专利申请公告2010/0139274 (Zyhowski 等人)。在冷凝之后,热源的温度和冷凝液体或冷凝后提供的散热器的温度之间的差异越大,朗肯循环热力学效率越高。通过使工作流体匹配热源温度,影响热力学效率。工作流体的蒸发温度越接近源温度,则系统的效率越高。甲苯可例如在79°C至约260°C的温度范围使用,然而,甲苯具有毒理学和易燃性问题。流体诸如1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷和1,1,1,3,3-五氟丙烷可以作为替代形式用于此温度范围。但1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷可以在300°C以下形成毒性化合物并且需要被限制为约93°C至约121°C的蒸发温度。因此,需要其它环境友好的具有较高临界温度的朗肯循环工作流体,从而源温度诸如燃气轮机和内燃机废气可以被更好地匹配工作流体。

[0099] 在一些实施方案中,本公开涉及本公开的氢氟烯烃化合物作为成核剂在聚合物型泡沫的制备中,并且具体地在聚氨酯泡沫和酚醛泡沫的制备中的用途。就这一点而言,在一些实施方案中,本公开涉及可发泡组合物,该可发泡组合物包含一种或多种发泡剂、一种或多种可发泡聚合物或其前体组合物、以及一种或多种包含本公开的氢氟烯烃化合物的成核剂。

[0100] 在一些实施方案中,所提供的可发泡组合物中可使用多种发泡剂,包括气化以使聚合物发泡的液态或气态发泡剂,或者原位产生以使聚合物发泡的气态发泡剂。发泡剂的示例性示例包括氢氯氟烃(HCFC)、氢氟烃(HFC)、氢氯烃(HCC)、碘氟烃(IFC)、烃类、氢氟烯烃(HFO)和氢氟醚(HFE)。在所提供的可发泡组合物中使用的发泡剂可以在大气压下具有约-45°C至约100°C的沸点。通常,在大气压下,发泡剂的沸点为至少约15°C,更通常地,介于约20°C和约80°C之间。发泡剂可以具有介于约30°C和约65°C之间的沸点。可用于本发明的发泡剂的其它示例性示例包括具有约5至约7个碳原子的脂族烃和脂环族烃,诸如正戊烷和环戊烷;酯类,诸如甲酸甲酯;HFC,诸如CF₃CF₂CHFCHF₂CF₃、CF₃CH₂CF₂H、CF₃CH₂CF₂CH₃、CF₃CF₂H、CH₃CF₂H(HFC-152a)、CF₃CH₂CH₂CF₃和CHF₂CF₂CH₂F;HCFC,诸如CH₃CCl₂F、CF₃CHCl₂和CF₂HCl;HCC,诸如2-氯丙烷;和IFC,诸如CF₃I;HFE,诸如C₄F₉OCH₃;以及HFO,诸如CF₃CF=CH₂、CF₃CH=CHF和CF₃CH=CHCl。在某些制剂中,由水与泡沫前体诸如异氰酸酯的反应产生的CO₂可以用作发泡剂。

[0101] 在多种实施方案中,所提供的可发泡组合物还可包含一种或多种可发泡聚合物或其前体组合物。适合于在所提供的可发泡组合物中使用的可发泡聚合物包括例如聚烯烃,例如聚苯乙烯、聚(氯乙烯)和聚乙烯。可以使用常规挤出方法由苯乙烯聚合物制备泡沫。可以将发泡剂组合物注入到挤出机内的热塑化苯乙烯聚合物流中并在挤出形成泡沫前与之混合。适宜的苯乙烯聚合物的代表性示例包括例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、环烷基化苯乙烯和环卤化苯乙烯的固体均聚物,以及这些单体与少量其它易于共聚的烯烃单体(例如,甲基

丙烯酸甲酯、丙烯腈、马来酸酐、柠康酐、衣康酸酐、丙烯酸、N-乙基哌啶、丁二烯和二乙烯基苯)的共聚物。合适的氯乙烯聚合物包括例如氯乙烯均聚物和氯乙烯与其它乙烯基单体的共聚物。乙烯均聚物以及乙烯与(例如)2-丁烯、丙烯酸、丙烯或丁二烯的共聚物也是可用的。可以使用不同类型的聚合物的混合物。

[0102] 在多种实施方案中,本公开的可发泡组合物中可具有的成核剂和发泡剂的摩尔比不超过1:50、1:25、1:9、或1:7、1:3或1:2。

[0103] 泡沫制剂的其它常规组分可以任选地存在于本公开的可发泡组合物中。例如,可以使用交联剂或链延伸剂、泡沫稳定剂或表面活性剂、催化剂和阻燃剂。其它可能的组分包括填充剂(例如炭黑)、着色剂、杀真菌剂、杀菌剂、抗氧化剂、增强剂、防静电剂和其它添加剂或加工助剂。

[0104] 在一些实施方案中,聚合物泡沫可以在至少一种可发泡聚合物或其前体组合物和如上所述的成核剂存在的情况下,通过气化至少一种液态或气态发泡剂或生成至少一种气态发泡剂来制备。在另外的实施方案中,可以使用所提供的可发泡组合物通过在存在如上所述的成核剂、至少一种有机多异氰酸酯和至少一种含有至少两个反应性氢原子的化合物的情况下通过蒸发(例如,通过利用前体反应的热)至少一种发泡剂来制备聚合物型泡沫。在制备多异氰酸酯基泡沫时,通常可以将多异氰酸酯、含有反应性氢的化合物和发泡剂组合物合并,彻底混合(例如,使用任何多种已知类型的混合头和喷洒设备)并允许膨胀和固化为蜂窝聚合物。在多异氰酸酯和含有反应性氢的化合物反应之前将可发泡组合物的某些组分预混合通常是方便的,但不是必需的。例如,通常可用的是首先将除了多异氰酸酯之外的含有反应性氢的化合物、发泡剂组合物和任何其它组分(例如,表面活性剂)共混,然后将所得的混合物与多异氰酸酯合并。另选地,可以单独地引入可发泡组合物的所有组分。还可能将含有反应性氢的化合物的全部或部分与多异氰酸酯预反应以形成预聚物。

[0105] 在一些实施方案中,本公开涉及包含本公开的一种或多种氢氟烯烃化合物的电介质流体,以及涉及包括此类电介质流体的电子器件(例如,电容器、开关设备、变压器、或电缆或总线)。就本申请的目的而言,术语“电介质流体”包括液态电介质和气态电介质两者。在使用电子器件的温度和压力的操作条件下确定流体、气体或液体的物理状态。

[0106] 在一些实施方案中,电介质流体包含本公开的一种或多种氢氟烯烃化合物以及任选的一种或多种第二电介质流体。适宜的第二电介质流体包括例如空气、氮气、氦气、氙气和二氧化碳或它们的组合。第二电介质流体可为非冷凝气体或为惰性气体。通常,第二电介质流体可以使得蒸气压力在25°C下或在电子器件的操作温度下为至少70kPa的量使用。

[0107] 本申请的电介质流体可用于电绝缘以及在电能的传输和分配中所用的电弧猝熄及电流中断装置。通常,存在三个主要类型的其中可使用本公开的流体的电子器件:(1)气体绝缘断路器和电流中断装置、(2)气体绝缘传输线和(3)气体绝缘变压器。这种气体绝缘装置是电力传输和分配系统的主要组件。

[0108] 在一些实施方案中,本公开提供了电子器件,诸如电容器,其包括彼此间隔的金属电极,使得气态电介质填充电极之间的空间。电子器件的内部空间也可包括与气态电介质流体平衡的液态电介质流体的贮存器。因此,贮存器可补充电介质流体的任何损失。

[0109] 在一些实施方案中,本公开涉及涂料组合物,其包含溶剂组合物(本公开的一种或多种氢氟烯烃化合物)以及一种或多种可溶解或分散在溶剂组合物中的涂覆材料。

[0110] 在多种实施方案中,所述涂料组合物的涂覆材料可包括颜料、润滑剂、稳定剂、粘合剂、抗氧化剂、染料、聚合物、药物、剥离剂、无机氧化物等等,以及它们的组合。例如,涂覆材料可包括全氟聚醚、烃和有机硅润滑剂;四氟乙烯的无定形共聚物;聚四氟乙烯;或者它们的组合。合适涂覆材料的另外示例包括:二氧化钛、氧化铁、氧化镁、全氟聚醚、聚硅氧烷、硬脂酸、丙烯酸类粘合剂、聚四氟乙烯、四氟乙烯的无定形共聚物,或者它们的组合。

[0111] 在一些实施方案中,上述涂料组合物可用于涂料沉积,其中氢氟烯烃化合物用作涂覆材料的载体,以使得所述材料能够沉积在基底的表面上。就这一点而言,本公开还涉及使用涂料组合物在基底表面上沉积涂层的工艺。该工艺包括如下步骤:在基底的至少一个表面的至少一部分上施用液体涂料组合物涂层,该液体涂料组合物包含(a)包含一种或多种氢氟烯烃化合物的溶剂组合物;和(b)一种或多种可溶解或分散在溶剂组合物中的涂覆材料。溶剂组合物还可包含一种或多种分散助剂或共溶剂和/或一种或多种添加剂(例如,表面活性剂、着色剂、稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂等等)。优选地,该工艺还包括如下步骤:通过例如蒸发法(可借助于施加例如热或真空)从涂层中移除溶剂组合物。

[0112] 在多种实施方案中,为了形成涂料组合物,涂料组合物的组分(即,(一种或多种)氢氟烯烃化合物、(一种或多种)涂覆材料和使用的(一种或多种)任何分散助剂或(一种或多种)共溶剂)可用任何常规混合技术进行组合以便溶解、分散或乳化涂覆材料,例如通过机械搅拌、超声搅拌、人工搅拌等等。溶剂组合物和涂覆材料可按任何比例混合,这取决于所需的涂层厚度。例如,该涂覆材料可占涂料组合物的约0.1重量%至约10重量%。

[0113] 在示出的实施方案中,本公开的沉积工艺可以通过用任何常规技术将该涂料组合物施加至基底上来进行。例如,可将该组合物刷涂或喷涂(例如以气溶胶形式)至基底上,或者可旋涂基底。在一些实施方案中,通过将基底浸入组合物中进行涂覆。浸渍可在任何合适的温度下进行并可保持任何适宜的时长。如果基底是管材诸如导管,则希望确保该组合物涂覆在导管的管腔壁上,可通过施加减压将组合物吸到管腔内。

[0114] 在多种实施方案中,在将涂层施加至基底上后,可通过例如蒸发将溶剂组合物从涂层中去除。如果需要,可以通过施加减压或温热来加快蒸发速率。该涂层可具有任何常规厚度,并且该厚度实际上将取决于诸如涂覆材料的粘度、施加涂层的温度和撤回速率(如果采用浸渍法的话)之类的因素。

[0115] 可通过本公开的工艺涂覆有机基底和无机基底两者。基底的代表性示例包括金属,陶瓷,玻璃,聚碳酸酯,聚苯乙烯,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物,天然纤维(以及由此衍生的织物)诸如棉、丝、毛皮、山羊皮、皮革、亚麻和羊毛,合成纤维(和织物)诸如涤纶、人造丝、丙烯酸树脂、尼龙或其共混物,包括天然纤维和合成纤维的共混物的织物,以及上述材料的复合材料。在一些实施方案中,可被涂覆的基底包括例如,带有全氟聚醚润滑剂的磁硬盘或电连接器,或带有硅酮润滑剂的医疗设备。

[0116] 在一些实施方案中,本公开涉及包含本公开的一种或多种氢氟烯烃化合物以及一种或多种共溶剂的清洁组合物。

[0117] 在一些实施方案中,基于氢氟烯烃化合物和(一种或多种)共溶剂的总重量计,氢氟烯烃化合物可以大于50重量%、大于60重量%、大于70重量%或大于80重量%的量存在。

[0118] 在多种实施方案中,清洁组合物还可包含表面活性剂。合适的表面活性剂包括那些在氟化烯烃中充分可溶,并且可通过溶解、分散或取代污物的方式促进去污的表面活性

剂。一类可用的表面活性剂是那些具有小于约14的亲水-亲脂平衡(HLB)值的非离子表面活性剂。示例包括乙氧基化醇、乙氧基化烷基酚、乙氧基化脂肪酸、烷基芳基磺酸盐、甘油酯、乙氧基化氟代醇和氟化磺酰胺。可使用具有互补特性的表面活性剂混合物,其中将一种表面活性剂加入到清洁组合物中以促进去除油性污渍,将另一种加入到清洁组合物中以促进去除水溶性污渍。表面活性剂,如果使用的话,可添加足够的量以促进污渍去除。通常,表面活性剂以清洁组合物的约0.1重量%至5.0重量%的量,优选约0.2重量%至2.0重量%的量添加。

[0119] 在示例性实施方案中,共溶剂可以包括醇类、醚类、烷烃、烯烃、卤代烯烃、全氟化碳、全氟化叔胺、全氟醚、环烷烃、酯类、酮类、芳族化合物、卤代芳族化合物、硅氧烷、氢氯烃、氢氯氟烃、氢氟烃、氢氟烯烃、氢氯烯烃、氢氯氟烯烃、氢氟醚、或它们的混合物。可用于清洁组合物的共溶剂的代表性示例包括甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、1,2-二甲氧基乙烷、环己烷、2,2,4-三甲基戊烷、正癸烷、萘烯(例如, α -蒎烯、蒎烯和柠檬烯)、反式-1,2-二氯乙烯、顺式-1,2-二氯乙烯、甲基环戊烷、萘烷、癸酸甲酯、乙酸叔丁酯、乙酸乙酯、邻苯二甲酸二乙酯、2-丁酮、甲基异丁基酮、萘、甲苯、对氯三氟甲苯、三氟甲苯、双(三氟甲基)苯、六甲基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、全氟己烷、全氟庚烷、全氟辛烷、全氟三丁胺、全氟-N-甲基吗啉、全氟-2-丁基氧杂环戊烷、二氯甲烷、氯环己烷、1-氯丁烷、1,1-二氯-1-氟代乙烷、1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷、1,1,1,2,2-五氟-3,3-二氯丙烷、1,1,2,2,3-五氟-1,3-二氯丙烷、2,3-二氢全氟戊烷、1,1,1,2,2,4-六氟丁烷、1-三氟甲基-1,2,2-三氟环丁烷、3-甲基-1,1,2,2-四氟环丁烷、1-氢十五氟庚烷、或它们的混合物。

[0120] 在一些实施方案中,本公开涉及用于清洁基底的工艺。清洁工艺可通过使受污染的基底与如上所述的清洁组合物接触来进行。氢氟烯烃化合物可单独使用或彼此混合使用或与其它常用的清洁溶剂(例如,醇类、醚类、烷烃、烯烃、卤代烯烃、全氟化碳、全氟化叔胺、全氟醚、环烷烃、酯类、酮类、环氧乙烷类、芳族化合物、卤代芳族化合物、硅氧烷、氢氯烃、氢氯氟烃、氢氟烃、氢氟烯烃、氢氯烯烃、氢氯氟烯烃、氢氟醚、或它们的混合物)混合使用。可选择此类共溶剂以针对具体用途改变或增强清洁组合物的溶解特性,并且可按使得所得组合物不具有闪点的比率(共溶剂与氢氟烯烃化合物的比率)来使用此类共溶剂。如果对于某些应用而言是理想的,则清洁组合物还可包含一种或多种溶解的或分散的气体、液体或固体添加剂(例如,二氧化碳气体、表面活性剂、稳定剂、抗氧化剂、或活性炭)。

[0121] 在一些实施方案中,本公开涉及包含本公开的一种或多种氢氟烯烃化合物以及任选的一种或多种表面活性剂的清洁组合物。适宜的表面活性剂包括那些在氢氟烯烃化合物中充分可溶,并且可通过溶解、分散或取代污物的方式促进去污的表面活性剂。一类可用的表面活性剂是那些具有小于约14的亲水-亲脂平衡(HLB)值的非离子表面活性剂。示例包括乙氧基化醇、乙氧基烷基酚、乙氧基化脂肪酸、烷基芳基磺酸盐、甘油酯、乙氧基化氟代醇和氟化磺酰胺。可使用具有互补特性的表面活性剂的混合物,其中将一种表面活性剂加到清洁组合物中以促进油性污渍去除,并将另一种加到清洁组合物中以促进水溶性污渍去除。表面活性剂,如果使用的话,可添加足够的量以促进污渍去除。通常,表面活性剂以清洁组合物的0.1重量%至5.0重量%,或0.2重量%至2.0重量%的量添加。

[0122] 本公开的清洁工艺也可用于从基底表面溶解或去除大部分污染物。例如,可移除轻质烃类污染物;高分子量烃类污染物诸如矿物油和油脂;氟烃类污染物诸如全氟聚醚、溴

三氟乙烯低聚体(回转流体)和三氟氯乙烯低聚体(液压流体、润滑剂);硅油和硅脂;焊剂;颗粒;水;以及在精密设备、电子器件、金属设备和医疗设备清洁过程中遇到的其它污染物。

[0123] 清洁组合物可以气态或液态(或两者)的形式使用,以及可使用任何已知或未来的“接触”基底的技术。例如,可将液态的清洁组合物喷洒或刷涂到基底上,可将气态的清洁组合物吹过基底,或可将基底浸在气态或液态的组合物中。高温、超声能量和/或搅拌可有利于清洁。各种不同的溶剂清洁技术由B.N.Ellis在Cleaning and Contamination of Electronics Components and Assemblies,Electrochemical Publications Limited, Ayr,Scotland,pages 182-94(1986)(B.N.Ellis,“电子元件和组件的清洁和污染”,电化学出版有限公司,苏格兰艾尔,第182-194页,1986年)中有所描述。

[0124] 有机基底和无机基底均可通过本公开的工艺进行清洁。基底的代表性示例包括金属,陶瓷,玻璃,聚碳酸酯,聚苯乙烯,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物,天然纤维(以及由此衍生的织物)诸如棉、丝、毛皮、山羊皮、皮革、亚麻和羊毛,合成纤维(和织物)诸如涤纶、人造丝、丙烯酸树脂、尼龙或其共混物,包括天然纤维和合成纤维的共混物的织物,以及上述材料的复合材料。在一些实施方案中,本工艺可用于精确清洁电子元件(例如电路板)、光学或磁介质或医疗设备。

[0125] 在一些实施方案中,本公开还涉及包含本公开的一种或多种氢氟烯烃化合物的电解质组合物。该电解质组合物可包含(a)包含一种或多种氢氟烯烃化合物的溶剂组合物;以及(b)至少一种电解质盐。本公开的电解质组合物表现出优异的氧化稳定性,并且当用于高电压电化学电池(诸如可充电锂离子电池)时提供较长的循环寿命和使用寿命。例如,当这类电解质化合物用于配备石墨电极的电化学电池时,电解质提供稳定的循环,以达到至少4.5V且最高6.0V(相对于Li/Li⁺)的最大充电电压。

[0126] 适宜用于制备本公开的电解质组合物的电解质盐包括:具有至少一种阳离子和至少一种弱配位阴离子(酸度大于或等于羟磺酸酸度的阴离子(例如,双(全氟烷基磺酰基)亚胺阴离子)的共轭酸)的那些盐;可至少部分溶于所选氢氟烯烃化合物(或其与一种或多种其它氢氟烯烃化合物或一种或多种传统电解质溶剂的共混物)中的那些盐;以及至少部分地解离以形成导电性电解质组合物的那些盐。所述盐可为在工作电压范围内保持稳定,是非腐蚀性的,并且是热稳定和水解稳定的。合适的阳离子包括碱金属、碱土金属、IIB族金属、IIIB族金属、过渡金属、稀土金属和铵(例如,四烷基铵或三烷基铵)阳离子、以及质子。在一些实施方案中,用于电池的阳离子包括碱金属和碱土金属阳离子。合适的阴离子包括:含氟无机阴离子,诸如(FSO₂)₂N⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻和SbF₆⁻;ClO₄⁻;HSO₄⁻;H₂PO₄⁻;有机阴离子,诸如烷烃、芳基和烷芳基磺酸盐;含氟和非氟化四芳基硼酸盐;碳硼烷和卤素-、烷基-或卤代烷基取代的碳硼烷阴离子,包括金属碳硼烷阴离子;以及含氟有机阴离子,诸如全氟烷基磺酸根、氰基全氟烷基磺酰胺、双(氰基)全氟烷基磺酰甲基化物、双(全氟烷基磺酰基)亚胺、双(全氟烷基磺酰基)甲基化物和三(全氟烷基磺酰基)甲基化物等。优选用于电池的阴离子包括含氟无机阴离子(例如,(FSO₂)₂N⁻、BF₄⁻、PF₆⁻和AsF₆⁻)和含氟有机阴离子(例如,全氟烷基磺酸根、双(全氟烷基磺酰基)亚胺和三(全氟烷基磺酰基)甲基化物)。含氟有机阴离子可以完全氟化,即全氟化,或者(在其有机部分内)部分氟化。在一些实施方案中,含氟有机阴离子为至少约80%氟化的(即,至少约80%阴离子的碳键合取代基为氟原子)。在一些实施方案中,阴离子为全氟化的(即完全氟化的,其中所有碳键合取代基均为氟原子)。阴离

子,包括全氟化阴离子,可包含一个或多个链接杂原子,诸如例如氮、氧或硫。在一些实施方案中,含氟有机阴离子包括全氟烷基磺酸根、双(全氟烷基磺酰基)亚胺和三(全氟烷基磺酰基)甲基化物。

[0127] 在一些实施方案中,电解质盐可包括锂盐。合适的锂盐包括例如六氟磷酸锂、双(三氟甲磺酰基)亚胺锂、双(全氟乙磺酰基)亚胺锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、三氟甲磺酸锂、三(三氟甲磺酰基)甲基锂、双(氟代磺酰基)亚胺锂(Li-FSI)以及它们中两种或更多种的混合物。

[0128] 制备本公开的电解质组合物的方法是使至少一种电解质盐与包含本公开的至少一种氢氟烯烃化合物的溶剂组合物组合,从而使得该盐在期望的工作温度下至少部分溶解于溶剂组合物中。氢氟烯烃化合物(或包括、由或基本上由其组成的正常液体组合物)可用于上述制备。

[0129] 在一些实施方案中,电解质盐以一定浓度用于电解质组合物,使得电解质组合物的电导性处于或接近其最大值(例如,锂电池电解质中Li的摩尔浓度通常为约0.1-4.0M或1.0-2.0M),然而也可采用广泛的其它浓度范围。

[0130] 在一些实施方案中,将一种或多种常规电解质溶剂与(一种或多种)氢氟烯烃化合物混合(例如,使(一种或多种)氢氟烯烃占所得溶剂组合物的约1%至约80%或90%)。可用的常规电解质溶剂包括例如有机和含氟电解质溶剂(例如,碳酸丙二酯、碳酸乙二酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、二甲氧基乙烷、7-丁内酯、二甘醇二甲醚(即二乙二醇二甲醚)、四甘醇二甲醚(即四乙二醇二甲醚)、碳酸亚单氟乙酯、碳酸亚乙烯酯、乙酸乙酯、丁酸甲酯、四氢呋喃、烷基取代的四氢呋喃、1,3-二氧戊环、烷基取代的1,3-二氧戊环、四氢吡喃、烷基取代的四氢吡喃等、以及它们的混合物)。如果需要,也可存在其它常规电解质添加剂(例如,表面活性剂)。

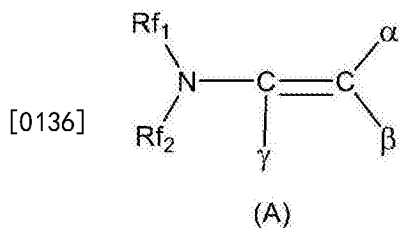
[0131] 本公开还涉及包括上述电解质组合物的电化学电池(例如,燃料电池、蓄电池、电容器、电致变色光窗)。此类电化学电池可包括正极、负极、分隔体和上述电解质组合物。

[0132] 在电化学电池中可使用多种负极和正极。代表性的负极包括石墨碳,例如,(002)晶体学平面之间的间距 d_{002} 为 $3.45\text{\AA} > d_{002} > 3.354\text{\AA}$ 并以诸如粉末、片状、纤维或球体(例如,中间相碳微球)的形式存在的那些;名称为“ELECTRODE FOR A LITHIUM BATTERY”(用于锂电池的电极)的美国专利6,203,944(Turner'944)和名称为“ELECTRODE MATERIAL AND COMPOSITIONS”(电极材料和组合物)的PCT公布专利申请W000103444(Turner PCT)中所述的 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 锂合金组合物;以及它们的组合。代表性的正极包括 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 以及它们的组合。负极或正极可包含添加剂,诸如本领域内的技术人员熟知的那些添加剂,例如用于负极的炭黑,以及用于正极的炭黑、片状石墨等。

[0133] 本发明的电化学装置可用于多种电子制品,诸如电脑、电动工具、汽车、电信装置等。

[0134] 实施方案

[0135] 1.一种氢氟烯烃化合物,其由以下通式(A)表示:



[0137] 其中, Rf_1 和 Rf_2 (i) 独立地为具有1至8个碳原子的直链或支链的氟代烷基基团且任选地包含一个或多个链中杂原子;或者 (ii) 键合在一起以形成具有4至8个碳原子的环结构且任选地包含一个或多个链中杂原子;

[0138] α 为 CF_3 、F、H;

[0139] β 为F或H;

[0140] γ 为 CF_3 、F、 CF_2H 、 CFH_2 、或 CH_3 , 并且

[0141] 所述化合物包含总共1至4个H原子;并且

[0142] 条件是 α 和 γ 中的至少一者为F或H;

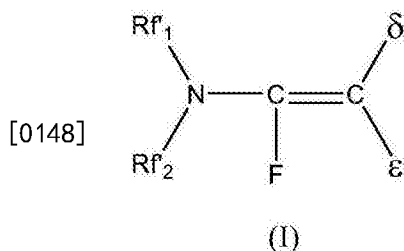
[0143] 当 γ 为 CF_3 或F时, α 和 β 中的至少一者为H;

[0144] 当 γ 为 CH_3 时, α 和 β 中的至少一者为F, 并且

[0145] 当 α 为 CF_3 时, 则 β 为H且 γ 为F;

[0146] 其中 Rf_1 和 Rf_2 中的至少一者具有两个或更多个碳原子。

[0147] 2. 一种氢氟烯烃化合物, 其由以下通式 (I) 表示:

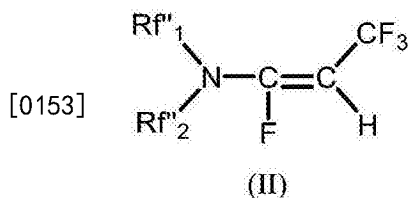


[0149] 其中, Rf'_1 和 Rf'_2 (i) 独立地为具有1至8个碳原子的直链或支链的氟代烷基基团且任选地包含一个或多个链中杂原子;或者 (ii) 键合在一起以形成具有4至8个碳原子的环结构且任选地包含一个或多个链中杂原子, 并且

[0150] δ 和 ϵ 为H或F,

[0151] 条件是 δ 和 ϵ 中的至少一者为H, 并且其中 Rf'_1 和 Rf'_2 中的至少一者具有两个或更多个碳原子。

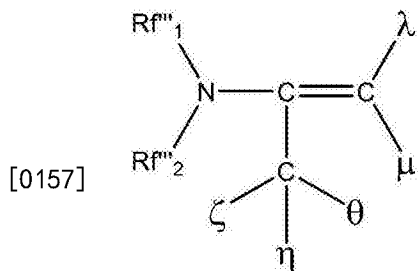
[0152] 3. 一种氢氟烯烃化合物, 其由以下通式 (II) 表示:



[0154] 其中, Rf''_1 和 Rf''_2 (i) 独立地为具有1至8个碳原子的直链或支链的氟代烷基基团且任选地包含一个或多个链中杂原子;或者 (ii) 键合在一起以形成具有4至8个碳原子的环结构且任选地包含一个或多个链中杂原子;并且

[0155] 其中 Rf''_1 和 Rf''_2 中的至少一者具有两个或更多个碳原子。

[0156] 4. 一种氢氟烯烃化合物, 其由以下通式 (III) 表示:



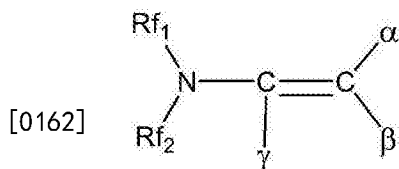
(III)

[0158] 其中, Rf'''_1 和 Rf'''_2 (i) 独立地为具有 1 至 8 个碳原子的直链或支链的氟代烷基基团且任选地包含一个或多个链中杂原子; 或者 (ii) 键合在一起以形成具有 4 至 8 个碳原子的环结构且任选地包含一个或多个链中杂原子; 并且

[0159] 元素 ζ 、 η 、 θ 、 λ 和 μ 为 H 或 F; 并且条件是 ζ 、 η 、 θ 、 λ 和 μ 中的至少一者为 H。

[0160] 5. 一种工作流体, 其包含根据前述实施方案中任一个所述的氢氟烯烃化合物, 其中基于所述工作流体的总重量计, 所述氢氟烯烃化合物以至少 25 重量% 的量存在于所述工作流体中。

[0161] 6. 一种工作流体, 其包含由以下通式 (A) 表示的氢氟烯烃化合物:



(A)

[0163] 其中, Rf_1 和 Rf_2 (i) 独立地为具有 1 至 8 个碳原子的直链或支链的氟代烷基基团且任选地包含一个或多个链中杂原子; 或者 (ii) 键合在一起以形成具有 4 至 8 个碳原子的环结构且任选地包含一个或多个链中杂原子;

[0164] α 为 CF_3 、F、H;

[0165] β 为 F 或 H;

[0166] γ 为 CF_3 、F、 CF_2H 、 CFH_2 、或 CH_3 , 并且

[0167] 所述化合物包含总共 1 至 4 个 H 原子; 并且

[0168] 条件是 α 和 γ 中的至少一者为 F 或 H;

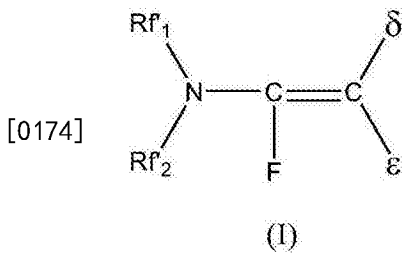
[0169] 当 γ 为 CF_3 或 F 时, α 和 β 中的至少一者为 H;

[0170] 当 γ 为 CH_3 时, α 和 β 中的至少一者为 F; 并且

[0171] 当 α 为 CF_3 时, 则 β 为 H 且 γ 为 F;

[0172] 其中基于所述工作流体的总重量计, 所述氢氟烯烃化合物以至少 25 重量% 的量存在于所述工作流体中。

[0173] 7. 一种工作流体, 其包含由以下通式 (I) 表示的氢氟烯烃化合物:



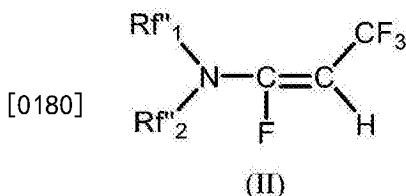
[0175] 其中, Rf'_1 和 Rf'_2 (i) 独立地为具有1至8个碳原子的直链或支链的氟代烷基基团且任选地包含一个或多个链中杂原子; 或者 (ii) 键合在一起以形成具有4至8个碳原子的环结构且任选地包含一个或多个链中杂原子, 并且

[0176] δ 和 ϵ 为 H 或 F,

[0177] 条件是 δ 和 ϵ 中的至少一者为 H,

[0178] 其中基于所述工作流体的总重量计, 所述氢氟烯烃化合物以至少25重量%的量存在于所述工作流体中。

[0179] 8. 一种工作流体, 其包含由以下通式 (II) 表示的氢氟烯烃化合物:



[0181] 其中, Rf''_1 和 Rf''_2 (i) 独立地为具有1至8个碳原子的直链或支链的氟代烷基基团且任选地包含一个或多个链中杂原子; 或者 (ii) 键合在一起以形成具有4至8个碳原子的环结构且任选地包含一个或多个链中杂原子; 并且

[0182] 其中基于所述工作流体的总重量计, 所述氢氟烯烃化合物以至少25重量%的量存在于所述工作流体中。

[0183] 9. 一种灭火组合物, 其包含:

[0184] (a) 根据实施方案1至8中任一个所述的氢氟烯烃化合物或工作流体;

[0185] (b) 至少一种共灭火剂, 其包含一种或多种氢氟烃、氢氯氟烃、全氟化碳、全氟聚醚、氢氟醚、氢氟聚醚、氯氟烃、溴氟烃、溴氯氟烃、碘氟烃、氢溴氟烃、氟化酮、氢溴烃、氟化烯烃、氢氟烯烃、氟化砜、氟化乙烯基醚、以及它们的混合物,

[0186] 其中 (a) 和 (b) 以足以抑制火或灭火的量存在。

[0187] 10. 根据实施方案9所述的灭火组合物, 其中 (a) 和 (b) 的重量比为约9:1至约1:9。

[0188] 11. 一种灭火的方法, 其包括:

[0189] 向火施加包含根据实施方案1至8中任一个所述的氢氟烯烃化合物或工作流体的灭火组合物; 以及

[0190] 抑制火。

[0191] 12. 根据实施方案11所述的灭火的方法, 其中所述灭火组合物还包含至少一种共灭火剂, 所述共灭火剂包含一种或多种氢氟烃、氢氯氟烃、全氟化碳、全氟聚醚、氢氟醚、氢氟聚醚、氯氟烃、溴氟烃、溴氯氟烃、碘氟烃、氢溴氟烃、氟化酮、氢溴烃、氟化烯烃、氢氟烯烃、氟化砜、氟化乙烯基醚、以及它们的混合物。

[0192] 13. 一种用于在朗肯循环中将热能转换为机械能的设备, 其包括:

- [0193] 工作流体；
- [0194] 热源,所述热源用于将工作流体气化并形成气化的工作流体；
- [0195] 涡轮,气化的工作流体流过所述涡轮从而将热能转换为机械能；
- [0196] 冷凝器,所述实施方案用于在气化的工作流体流过涡轮之后将其冷却；以及
- [0197] 泵,所述泵用于再循环工作流体，
- [0198] 其中所述工作流体包含根据实施方案1至8中任一个所述的氢氟烯烃化合物。
- [0199] 14.一种用于在朗肯循环中将热能转换为机械能的工艺,其包括：
- [0200] 用热源气化工作流体以形成气化的工作流体；
- [0201] 通过涡轮膨胀气化的工作流体；
- [0202] 使用冷却源冷却气化的工作流体以形成冷凝工作流体；以及泵送冷凝的工作流体；
- [0203] 其中所述工作流体包含根据实施方案1至8中任一个所述的氢氟烯烃化合物。
- [0204] 15.一种用于回收废热的工艺,其包括：
- [0205] 使液体工作流体通过与产生废热的工艺连通的换热器从而产生气化的工作流体；
- [0206] 从所述换热器中除去所述气化的工作流体；
- [0207] 使气化的工作流体通过膨胀器,其中废热转换成机械能；以及
- [0208] 在气化的工作流体通过所述膨胀器之后将其冷却；
- [0209] 其中所述工作流体包含根据实施方案1至8中任一个所述的氢氟烯烃化合物。
- [0210] 16.一种可发泡组合物,其包含：
- [0211] 发泡剂；
- [0212] 可发泡聚合物或其前体组合物；以及
- [0213] 成核剂,其中所述成核剂包含根据实施方案1至8中任一个所述的氢氟烯烃化合物或工作流体。
- [0214] 17.根据实施方案16所述的可发泡组合物,其中所述成核剂和所述发泡剂的摩尔比小于1:2。
- [0215] 18.根据实施方案16至17中任一个所述的可发泡组合物,其中所述发泡剂包含具有约5至约7个碳原子的脂族烃、具有约5至约7个碳原子的脂环族烃、烃酯、水或它们的组合。
- [0216] 19.一种用于制备聚合物泡沫的工艺,所述工艺包括：
- [0217] 在存在至少一种可发泡聚合物或其前体组合物和成核剂的情况下使至少一种液态或气态发泡剂气化或生成至少一种气态发泡剂,其中所述成核剂包含根据实施方案1至8中任一个所述的氢氟烯烃化合物或工作流体。
- [0218] 20.一种泡沫,其用根据实施方案19所述的可发泡组合物制成。
- [0219] 21.一种器件,其包括：
- [0220] 电介质流体,其包含根据实施方案1至8中任一个所述的氢氟烯烃化合物或工作流体；
- [0221] 其中所述器件为电子器件。
- [0222] 22.根据实施方案21所述的器件,其中所述电子器件包括气体绝缘断路器、电流中断装置、气体绝缘传输线、气体绝缘变压器或气体绝缘变电站。

- [0223] 23. 根据实施方案21至22中任一个所述的器件,其中所述电介质流体还包含第二电介质气体。
- [0224] 24. 根据实施方案21所述的器件,其中所述第二电介质气体包含惰性气体。
- [0225] 25. 根据实施方案24所述的器件,其中所述第二电介质气体包含氮气、氦气、氩气或二氧化碳。
- [0226] 26. 一种涂料组合物,其包含:
- [0227] 溶剂组合物,其包含根据实施方案1至8中任一个所述的氢氟烯烃化合物或工作流体;和
- [0228] 涂覆材料,其可溶解或分散在所述溶剂组合物中。
- [0229] 27. 根据实施方案26所述的涂料组合物,其中所述涂覆材料包含颜料、润滑剂、稳定剂、粘合剂、抗氧化剂、染料、聚合物、药物、剥离剂、无机氧化物。
- [0230] 28. 根据实施方案26所述的组合物,其中所述涂覆材料包含全氟聚醚、烃、有机硅润滑剂、四氟乙烯的共聚物或聚四氟乙烯。
- [0231] 29. 一种清洁组合物,所述清洁组合物包含:
- [0232] 根据实施方案1至8中任一个所述的氢氟烯烃化合物或工作流体;和
- [0233] 共溶剂。
- [0234] 30. 根据实施方案29所述的组合物,其中基于所述氟化烯烃化合物和所述共溶剂的总重量计,所述氢氟烯烃化合物或工作流体大于所述组合物的重量的50%。
- [0235] 31. 根据实施方案29至30中任一个所述的组合物,其中所述共溶剂包括醇类、醚类、烷烃、烯烃、卤代烯烃、全氟化碳、全氟化叔胺、全氟醚、环烷烃、酯类、酮类、环氧乙烷类、芳族化合物、卤代芳族化合物、硅氧烷、氢氯烃、氢氯氟烃、氢氟烃、氢氟烯烃、氢氯烯烃、氢氯氟烯烃、氢氟醚、或它们的混合物。
- [0236] 32. 一种清洁组合物,所述清洁组合物包含:
- [0237] 根据实施方案1至8中任一个所述的氢氟烯烃化合物或工作流体;和
- [0238] 表面活性剂。
- [0239] 33. 根据实施方案32所述的组合物,其中所述清洁组合物包含0.1重量%至5重量%的表面活性剂。
- [0240] 34. 根据实施方案32至33中任一个所述的组合物,其中所述表面活性剂包括非离子表面活性剂,所述非离子表面活性剂包含乙氧基化醇、乙氧基化烷基酚、乙氧基化脂肪酸、烷基芳基磺酸盐、甘油酯、乙氧基化氟代醇、氟化磺酰胺、或它们的混合物。
- [0241] 35. 一种用于从基底除去污染物的工艺,所述工艺包括以下步骤:
- [0242] 使基底与包含以下组分的组合物接触:
- [0243] 根据实施方案1至8中任一个所述的氢氟烯烃化合物或工作流体;和
- [0244] 共溶剂。
- [0245] 36. 一种电解质组合物,其包含:
- [0246] 溶剂组合物,其包含根据实施方案1至8中任一个所述的氢氟烯烃化合物或工作流体;和
- [0247] 电解质盐。
- [0248] 37. 一种制造根据实施方案1至8中任一个所述的氢氟烯烃化合物或工作流体的工

艺,所述工艺包括用能够用H替代全氟化乙烯基或丙烯基基团的一个或多个F原子的还原剂还原全氟化乙烯基或丙烯基胺。

[0249] 38. 根据实施方案37所述的工艺,其中所述还原剂为氢化物还原剂。

[0250] 本公开的操作将参照以下详述的实施例进一步描述。提供这些实施例以进一步说明多种实施方案和技术。然而,应当理解,可在不脱离本公开范围的前提下进行多种变型和修改。

[0251] 实施例

[0252] 材料清单:

[0253]

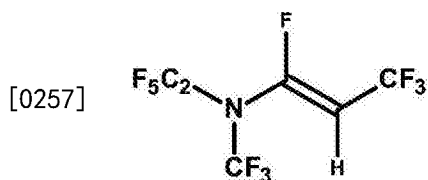
名称	描述	来源
硼氢化钠	NaBH ₄	美国奥德里奇公司 (Aldrich, USA)

[0254]

二甘醇二甲醚(无水)	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	美国奥德里奇公司 (Aldrich, USA)
磷酸	H ₃ PO ₄	美国奥德里奇公司 (Aldrich, USA)
氟化钠粉末	NaF	美国马林克罗特公司 (Mallinckrodt, USA)
丙酮	CH ₃ COCH ₃	美国 EMD 米利波尔 (EMD Millipore, USA)
三丁胺	(n-C ₄ H ₉) ₃ N	美国奥德里奇公司 (Aldrich, USA)
硫酸镁	MgSO ₄	美国 EMD 米利波尔 (EMD Millipore, USA)
四甘醇二甲醚	CH ₃ O(CH ₂ CH ₂ O) ₄ CH ₃	美国奥德里奇公司 (Aldrich, USA)
2-丙醇	CH ₃ CHOHCH ₃	美国奥德里奇公司 (Aldrich, USA)
甲醇	CH ₃ OH	美国杰帝贝柯公司(JT Baker, USA)
硫酸	H ₂ SO ₄	美国奥德里奇公司 (Aldrich, USA)
Novac 7100	C ₄ F ₉ OCH ₃	美国 3M 公司(3M Co., USA)
氯化钛(IV)	TiCl ₄	美国阿法埃莎公司(Alfa Aesar, USA)
锌粉	Zn	美国奥德里奇公司 (Aldrich, USA)

[0255] 在这些实施例中,Log KOW (辛醇/水分配系数)通过HPLC使用在OECD方法117中描述的方法测定。大气寿命使用相对速率方法以实验方法测定,以测定羟基基团速率常数。

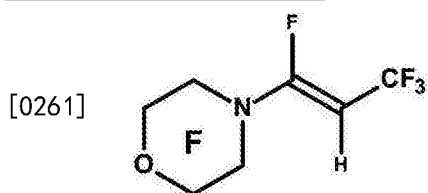
[0256] 实施例1: (C₂F₅) (CF₃) N-CF=CHCF₃, (E&Z)-1,3,3,3-四氟-N-(1,1,2,2,2-五氟乙基)-N-(三氟甲基)丙-1-烯-1-胺的合成



[0258] 将硼氢化钠 (6.560g, 0.1734mol) 装入装有磁力搅拌器、冰浴、热电偶探针、加料漏斗和装有氮气入口的水冷冷凝器的 1.0L 三颈烧瓶中。然后将无水二甘醇二甲醚溶剂 (188mL) 分批装入反应器烧瓶中。在反应混合物被冷却至 0℃ 附近之后, 将全氟化丙烯胺 (C₂F₅) (CF₃) N-CF=CF₃ (110.00g, 0.3303mol) 装入加料漏斗并在搅拌下滴加到反应混合物中, 同时保持冰浴冷却。滴加在 2.4 小时的时间内进行, 使得反应温度不超过 8℃。一旦加入了所有的全氟化丙烯胺起始原料, 在 0℃ 附近搅拌下允许反应再进行 2 小时。然后, 通过在 0℃ 至 12℃ 搅拌下逐渐添加去离子水 (363mL, 最初滴加) 淬灭反应混合物。一旦加水完成, 在 0℃ 至 6℃ 的搅拌下, 滴加 34.4 重量% 的 H₃PO₄ (水相) (52.8g) (以使放热和发泡最小化), 以调节反应溶液的 pH 并破坏残余的硼氢化物试剂。一旦加入了所有的 H₃PO₄ (水相), 将反应混合物在 0℃ 至 5℃ 下再搅拌 10 分钟, 然后在搅拌下逐渐温热至室温。一旦停止搅拌 (在室温下), 浓稠的氟化产物相作为澄清的下层液相从上层水性二甘醇二甲醚溶液中分离。该两相混合物被转移到 1.0L 分离漏斗中以允许分离并分离出下层产物相。然后粗氟化产物用三份 500mL 的去离子水洗涤, 使用一些浓 NaCl 盐水以破坏在每个洗涤步骤期间形成的乳液。然后将水洗的下层液相排入 250mL 锥形瓶中, 给出 74.4g (理论值的 71.5%) 粗产物。该材料的 GC 和 GC-MS 分析显露其含有 96% 作为顺式异构体和反式异构体的混合物的 (C₂F₅) (CF₃) N-CF=CHCF₃ (MW=315)。该材料用活化的 3A 分子筛 (10g) 干燥, 并且用少量粉末状 NaF (1.0g) 处理 (以除去可能的残余 HF), 以备通过分馏进行纯化。

[0259] 将基本如上所述制备的两批粗产物 (总计 108.1 克) 组合, 过滤以除去分子筛和 NaF, 并转移到 100mL 二颈圆底烧瓶中。向滤液中加入 3.8g 新鲜 NaF 粉末和磁力搅拌棒, 然后在搅拌下在大气压下在氮气氛下使用装有液体分离器蒸馏头和冷却至 -10℃ 的冷凝器的 40-板同心管蒸馏塔分馏该混合物。在 64.8℃ 至 65.8℃ (沸点) 的头部压力下收集期望的产物, 产生总共 79.2g 的 (C₂F₅) (CF₃) N-CF=CHCF₃ (顺式异构体和反式异构体的混合物), 总 GC 纯度为 98%。馏出的产物为澄清的非粘性无色液体。该材料通过定量 ¹H 和 ¹⁹F NMR 光谱法进一步分析, 显露其包含 76.4 绝对重量% E- (C₂F₅) (CF₃) N-CF=CHCF₃ 和 21.2 绝对重量% Z- (C₂F₅) (CF₃) N-CF=CHCF₃ (总共 97.6 绝对重量% 纯度)。主要杂质被鉴定为 Z- (C₂F₅) (CF₃) N-CH=CHCF₃ (MW=297) 和两种其它异构体 (总计 1.13 绝对重量%)。在 20℃ 下测定分馏产物的密度为 1.61g/mL (Anton Paar DMA 5000M 密度计), 并且比热容为 27.97 焦耳/克℃ (DSC)。产物混合物的平均 Log KOW (通过 HPLC 测量的辛醇/水分配系数) 为 4.57。

[0260] 实施例 2: 0 (C₂F₄)₂N-CF=CHCF₃, 2, 2, 3, 3, 5, 5, 6, 6-八氟-4- (E&Z)-1, 3, 3, 3-四氟丙-1-烯基] 吗啉的合成

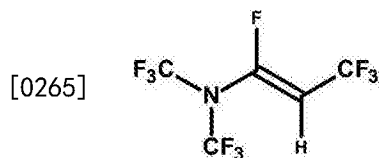


[0262] 硼氢化钠 (10.69g, 0.2825mol) 装入装有顶置式搅拌、冰浴、热电偶探针、加料漏斗

和装有氮气入口的水冷冷凝器的1.0L三颈烧瓶中。然后将无水二甘醇二甲醚溶剂(320mL)分批装入反应器烧瓶中。在反应混合物被冷却至0℃附近之后,将全氟化丙烯胺O(C₂F₄)₂N-CF=CF₃(200.00g,0.5539mol)装入加料漏斗中并在搅拌下滴加到反应混合物中,同时保持冰浴冷却。滴加在4小时的时间内进行,使得反应温度不超过8.1℃。一旦加入了所有的全氟化丙烯胺起始原料,在0℃附近搅拌下允许反应再进行15分钟。然后,通过在0℃至12℃搅拌下逐渐添加去离子水(350mL,最初滴加)淬灭反应混合物。一旦加水完成,在0℃至6℃的搅拌下,滴加34.4重量%的H₃PO₄(水相)(68.9g)(以使放热和发泡最小化),以调节反应溶液的pH并破坏残余的硼氢化物试剂。停止搅拌,并且将反应混合物转移到1.0L分离漏斗中,同时保持冷却以允许浓稠氟化产物相的分离和分离出。然后用三份350mL的去离子水洗涤粗氟化产物。将水洗的下层液相排入250mL锥形瓶中,给出158.5g(理论值的83.4%)的粗产物。该材料的GC和GC-MS分析显露其含有86%作为顺式异构体和反式异构体的混合物的O(C₂F₄)₂N-CF=CHCF₃(MW=343)。该材料用活化的3A分子筛(6.2g)干燥,并且用少量粉末状NaF(4.0g)处理(以除去可能的残余HF),以备通过分馏进行纯化。在干燥之后,材料经10微米聚乙烯一次性烧结过滤器过滤,以除去分子筛和NaF,然后转移到100mL三颈圆底烧瓶中。向滤液中另外装入6.4g新鲜NaF粉末和磁力搅拌棒,并且在搅拌下在大气压下在氮气氛下使用装有液体分离器蒸馏头和水冷冷凝器的40-板同心管蒸馏塔分馏该材料。

[0263] 在93.1℃至99.2℃(沸点)的头部温度下收集13种馏分的期望产物。馏分的纯度都不大于95.3%,因此重组各级分且从>10x摩尔过量的丙酮中共沸蒸馏以更好地从痕量的全氟化起始材料和二氢化物杂质中分离出期望的单氢化物产物。水洗收集的丙酮/产物馏出物以除去丙酮,产生80.22g粗的期望产物。粗产物用MgSO₄处理过夜以除去痕量的水。过滤混合物以除去MgSO₄并将混合物装入100mL三颈RB烧瓶中,在其中将其与三丁胺(20.0g,0.108mol)组合并分馏最后一次,产生总共56.5g的O(C₂F₄)₂N-CF=CHCF₃(顺式异构体和反式异构体的混合物),中心馏分的总体GC纯度为97.4%(B.P=94.8-95.5℃)。馏出的产物为澄清的非粘性无色液体。最纯的馏分(30.30g,纯度为97.81%)含有痕量的三丁胺。该馏分用1.023NHCl(水相)(10.0g)洗涤以除去胺杂质。将酸洗的材料用水洗涤两次,然后经分子筛干燥,之后送去在请求M14-2499下进行GC-MS、NMR和COA。分离出的期望产物经NMR证实是顺式异构体和反式异构体的97.1%纯的混合物。产物混合物的平均Log KOW(通过HPLC测量的辛醇/水分配系数)为4.80。大鼠中的毒性筛选研究指示该化合物的4小时吸入LC50>10,390ppm。对于该化合物测量到0.89年的大气寿命。

[0264] 实施例3: (CF₃)₂N-CF=CHCF₃, (E&Z)-1,3,3,3-四氟-N,N-双(三氟甲基)丙-1-烯-1-胺的合成

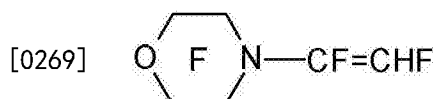


[0266] 将无水二甘醇二甲醚溶剂(200mL)分批装入装有磁力搅拌器、冰浴、热电偶探针、加料漏斗、克莱森适配器(Claisen adapter)和装有氮气入口的冷却器冷却的冷凝器的1.0L三颈烧瓶中。在烧瓶中的二甘醇二甲醚使用冰浴冷却到0℃且冷凝器冷却到-20℃。然后,在搅拌下将硼氢化钠粉末(13.021g,0.3442mol)分批装入冷的二甘醇二甲醚中以给出

流体悬浮液。在冰浴中保持反应混合物在0°C附近的同时,将全氟化丙烯胺(CF₃)₂N-CF=CFCH₃ (185.50g, 0.6554mol) 装入加料漏斗中,然后在搅拌下滴加到冷的反应混合物中。滴加在5.2小时的时间内进行,使得反应温度不超过8°C。一旦加入了所有的全氟化丙烯胺起始原料,在0°C附近搅拌下允许反应再进行2.5小时。然后,通过在0°C至7°C搅拌下逐渐添加去离子水(385mL,最初滴加)淬灭反应混合物。一旦加水完成,在0°C至5°C的搅拌下,滴加34.4重量%的H₃PO₄(水性) (115.24g) (以使放热和发泡最小化),以调节反应溶液的pH并破坏残余的硼氢化物试剂。一旦加入了所有的H₃PO₄(水性),将反应混合物在0°C至5°C下再搅拌30分钟,并且然后允许在搅拌下逐渐温热至室温。一旦停止搅拌(在室温下),浓稠的氟化产物相作为澄清的下层液相从上层水性二甘醇二甲醚溶液中分离。该两相混合物被再次冷却到0°C,然后转移到1.0L分离漏斗中以允许分离并分离出下层氟化产物相。然后粗氟化产物用三份475mL的冷去离子水洗涤,使用一些浓NaCl盐水以破坏在每个水洗步骤期间形成的乳液。最终的水洗之后,下层液体氟化化合物相排入125mL HDPE聚合物瓶中,给出117.5g(理论值的67.6%)的粗产物。该材料的GC和GC-MS分析显露其含有92.1%作为顺式异构体和反式异构体的混合物的(CF₃)₂N-CF=CHCF₃ (MW=265)。为了准备通过分馏纯化,该材料经活化的3A分子筛(7g)干燥1周,然后过滤并用粉末NaF(5.2g)再处理1周以除去可能的残余HF。

[0267] 在最终过滤之后,将粗氟化产物(103.9g)与过量的丙酮(114.0g)和新鲜NaF粉末(2.3g)在250mL三颈圆底烧瓶中组合,然后在磁力搅拌下在大气压下在氮气氛下使用装有液体分离器蒸馏头和冷却至-20°C的冷凝器的40-板同心管蒸馏塔分馏该混合物。在43.1°C至45.6°C的头部温度下收集作为与丙酮和最高纯度级分(级分3和4)的共沸物馏出的期望产物,产生总共76.9g的(CF₃)₂N-CF=CHCF₃ (顺式异构体和反式异构体的混合物)加丙酮。将在馏出物级分3和4中收集的馏出物/丙酮混合物组合,转移到250mL分离漏斗中,并用三份200mL冷去离子水洗涤以除去残余的丙酮。在各水洗步骤期间有必要添加一些浓NaCl盐水以破坏所形成的乳液。通过GC-FID进行的最终水洗产物的分析指示事实上已经除了所有的丙酮并且最终产物的纯度为99.4% (E&Z) - (CF₃)₂N-CF=CHCF₃。该材料经MgSO₄(2.0g)干燥几天,然后经0.2微米PVDF注射器过滤器过滤以产生59.0g作为澄清的非粘性无色液体的高纯度产物。该材料通过GC-MS和定量一维和二维¹H和¹⁹F NMR光谱学进一步分析显露其包含76.0绝对重量% (E) - (CF₃)₂N-CF=CHCF₃ (MW=265) 和22.7绝对重量% (Z) - (CF₃)₂N-CF=CHCF₃ (MW=265), 对应98.7绝对重量%总纯度的期望产物。经鉴定主要杂质包含0.31绝对重量% (E) - (CF₃)₂N-CH=CHCF₃ (MW=247)、0.45绝对重量% (Z) - (CF₃)₂N-CH=CFCH₃ (MW=265) 以及0.14绝对重量% (E) - (CF₃)₂N-CH=CFCH₃ (MW=265)。在20°C下测定分馏产物的密度为1.54g/mL (Anton Paar DMA 5000M密度计)。产物混合物的平均Log KOW(通过HPLC测量的辛醇/水分配系数)为4.12。对于该化合物测量到1.3年的大气寿命。

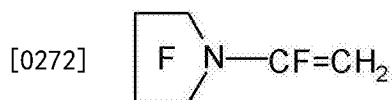
[0268] 实施例4:4-(E&Z)-(1,2-二氟乙基)-2,2,3,3,5,5,6,6-八氟吗啉的合成



[0270] 在装有顶置式搅拌、冷水冷凝器、干燥氮气鼓泡器和加料漏斗的带夹套的1000mL三颈圆底烧瓶中组合硼氢化钠(10.4g, 0.265mol)和二甘醇二甲醚(180g)。混合物使用-10°C的在冷却器上的设定值冷却以使溶液温度降到约0°C。然后将2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-4-(1,2,2-三氟乙基)吗啉(165g, 0.530mol)滴加到反应混合物中,同时将冷却器温度调低

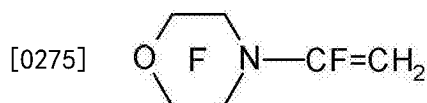
以保持烧瓶内的反应温度在约0℃下。在2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-4-(1,2,2-三氟乙烯基)吗啉的添加完成之后,搅拌反应30分钟,然后用水淬灭。在用水淬灭之后,添加35% (w/w) 磷酸以将pH调节到大约3并溶解任何的固体。下层含氟化合物相从水相中分离并用水洗涤,然后用无水硫酸镁干燥。收集的粗产物的总重量为149g,对应86.5%的分离收率。该材料通过分馏纯化。通过蒸馏测量的产物的沸点为79℃。结构通过GC/MS及¹H和¹⁹F NMR证实为期望产物的结构。通过NMR测量的纯度为97.6%。测量Log KOW为4.31。大鼠中的毒性筛选研究指示该化合物的4小时吸入LC50>10,000ppm。对于该化合物测量到0.078年的大气寿命。

[0271] 实施例5:2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(1-氟乙烯基)吡咯烷的合成



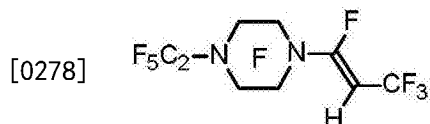
[0273] 在装有顶置式搅拌、热电偶、冷水冷凝器、干燥氮气鼓泡器和加料漏斗的三颈1000mL圆底烧瓶中装入硼氢化钠(19.5g,0.515mol)、四甘醇二甲醚(91g)和2-丙醇(15.5g,0.258mol)。搅拌反应并使用冷水浴保持冷却。然后经加料漏斗经约2小时的时间加入2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(1,2,2-三氟乙烯基)吡咯烷(150g,0.50mol)。在添加完成之后,在50℃下搅拌反应18小时。然后用甲醇淬灭反应,接着添加水和浓硫酸。分离下层含氟化合物相并且收集64g粗产物。通过GC/MS进行的分析确认期望的产物结构为混合物的主要组分之一。

[0274] 实施例6:2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-4-(1-氟乙烯基)吗啉的合成



[0276] 在装有磁力搅拌、冷水冷凝器、干燥氮气鼓泡器、热电偶和加料漏斗的300mL圆底烧瓶中装入硼氢化钠(7.9g,0.210mol)和四甘醇二甲醚(50g)。搅拌混合物且经由加料漏斗向混合物中加入2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-4-(1,2,2-三氟乙烯基)吗啉(39.5g,0.127mol)。一旦完成添加,将反应混合物加热到70℃,保持16小时。剩余的硼氢化物用甲醇淬灭,接着用水和浓硫酸淬灭。然后将下层含氟化合物相分离出并经无水硫酸镁干燥。分离出总共15g粗产物,然后通过GC和GC/MS分析显示含有约70%的期望产物。结构通过GC/MS及¹H和¹⁹F NMR确认为期望产物的结构。产物的沸点为73℃。log KOW测量为4.33。大鼠中的毒性筛选研究指示该化合物的4小时吸入LC50>10,000ppm。对于该化合物测量到0.095年的大气寿命。

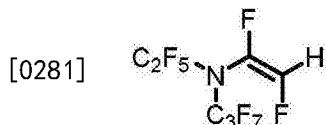
[0277] 实施例7:2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-1-(全氟乙基)-4-(E&Z)-(1,3,3,3-四氟丙-1-烯-1-基)哌嗪的合成



[0279] 在装有顶置式搅拌、热电偶、冷水冷凝器、干燥氮气鼓泡器和250mL加料漏斗的500mL圆底烧瓶中装入硼氢化钠(6.5g,170mmol)和二甘醇二甲醚(122g)。搅拌混合物并使用水/干冰浴冷却到0℃。然后经加料漏斗添加2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-1-(1,1,2,2,2-五氟乙基)-4-(1,2,3,3,3-五氟丙-1-烯基)哌嗪(156g,326.31mmol),同时通过控制添加速率保持温度低于5℃。在1小时之后,硼氢化物用水淬灭,然后使用35% (w/w) 磷酸调节pH到3。将

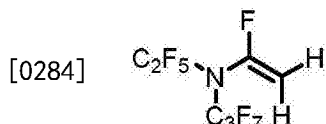
下层含氟化合物产物相分离出,用水洗涤,然后用无水硫酸镁干燥。回收的138g含氟化合物的纯度为约90% (GC)。该材料然后通过分馏进一步纯化。馏出的产物的沸点为137℃至138℃。结构通过GC/MS确认为期望产物的结构。如通过GC测量,分离出的材料的纯度为95%。

[0280] 实施例8:N-(E&Z)-(1,2-二氟乙烯基)-1,1,2,2,3,3,3-七氟-N-(全氟乙基)丙-1-胺的合成



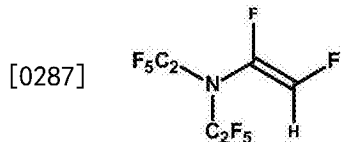
[0282] 在装有顶置式搅拌、热电偶、冷水冷凝器、干燥氮气鼓泡器和加料漏斗的1000mL三颈带夹套的圆底烧瓶中组合硼氢化钠(15.16g,400.7mmol)和二甘醇二甲醚(150g)。搅拌溶液并将其冷却到0℃,然后经加料漏斗经约2小时装入1,1,2,2,3,3,3-七氟-N-(1,1,2,2,2-五氟乙基)-N-(1,2,2-三氟乙烯基)丙-1-胺(307g,801.4mmol)。一旦添加完成,搅拌反应约30分钟,然后用水淬灭,然后用35% (w/w) 磷酸酸化到约pH 3。将下层含氟化合物产物相分离出,然后用水洗涤,并且用无水硫酸镁干燥。回收总共263g的粗产物,GC纯度为约90%。该材料通过分馏进一步纯化。其沸点测量为93℃。结构通过GC/MS确认为期望产物的结构。如通过GC-TCD测量,分离的材料的纯度为90%。测量Log KOW为4.97。

[0283] 实施例9:1,1,2,2,3,3,3-七氟-N-(1-氟乙烯基)-N-(全氟乙基)丙-1-胺的合成



[0285] 在装有磁力搅拌、热电偶、冷水冷凝器、干燥氮气鼓泡器和加料漏斗的250mL三颈圆底烧瓶中组合硼氢化钠(6.5g,164mmol)和二甘醇二甲醚(103g)。搅拌溶液,然后经加料漏斗经约2小时装入1,1,2,2,3,3,3-七氟-N-(1,1,2,2,2-五氟乙基)-N-(1,2,2-三氟乙烯基)丙-1-胺(62g,164mmol)。一旦添加完成,在70℃的温度下搅拌反应24小时,然后用水淬灭,然后用35% (w/w) 磷酸酸化到约pH 3。然后,将产物用水洗涤并经无水硫酸镁干燥。分离出总共24.6g粗产物,然后通过GC和GC/MS分析显示含有约39%的期望二氢化物产物。结构通过GC/MS确认为期望产物的结构。

[0286] 实施例10:(C2F5)2N-CF=CFH,N-[(E&Z)-1,2-二氟乙烯基]-1,1,2,2,2-五氟-N-(1,1,2,2,2-五氟乙基)乙胺的合成

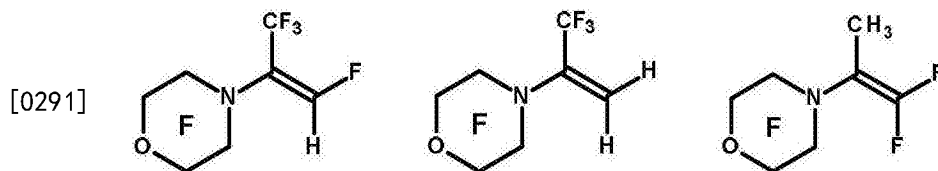


[0288] 将硼氢化钠(5.111g,0.1351mol)装入装有顶置式搅拌器、冰浴、热电偶探针、加料漏斗和装有氮气入口的水冷冷凝器的500mL三颈烧瓶中。然后将无水二甘醇二甲醚溶剂(135mL)分批装入反应器烧瓶中。在反应混合物被冷却至0℃附近之后,将全氟化乙烯胺(C2F5)2N-CF=CF2(90.00g,0.2702mol)装入加料漏斗中并在搅拌下滴加到反应混合物中,同时保持冰浴冷却。滴加进行70分钟的时间。一旦加入了所有的全氟化乙烯胺起始原料,在0℃附近搅拌下允许反应再进行15分钟。然后,通过在搅拌下逐渐添加去离子水(140mL,最初滴加)淬灭反应混合物。一旦加水完成,在0℃至6℃的搅拌下,滴加34.4重量%的

H₃PO₄ (水性) (22.43g) (以使放热和发泡最小化), 以调节反应溶液的pH并破坏残余的硼氢化物试剂。停止搅拌, 并且将反应混合物转移到1.0L分离漏斗中, 同时保持冷却以允许浓稠氟化产物相的分离和分离出。然后用五份150mL的去离子水洗涤粗氟化产物。将最终水洗的下层液相排入100mL锥形瓶中, 给出59.25g (理论值的69.6%) 的粗产物。该材料用活化的3A分子筛(6.2g)干燥, 并且用少量粉末状NaF(4.0g)处理, 以备通过分馏进行纯化。

[0289] 在干燥之后, 粗产物经10微米聚乙烯烧结的一次性过滤器过滤, 以除去分子筛和NaF, 然后转移到50mL三颈圆底烧瓶中。向滤液中另外装入0.63g新鲜NaF粉末和磁力搅拌棒, 并且在搅拌下在大气压下在氮气氛下使用装有液体分离器蒸馏头和水冷冷凝器的40-板同心管蒸馏塔分馏该产物。在70.5°C至71.1°C (沸点) 的头部压力下收集期望的产物, 产生总共40.8g (理论的47.9%) (C₂F₅)₂N-CF=CHF (顺式异构体和反式异构体的混合物)。期望产物的结构通过GC/MS及¹H和¹⁹F NMR确认, 总纯度为97.8%。

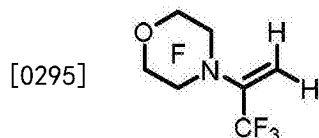
[0290] 实施例11: 0 (C₂F₄)₂N-C(CF₃)=CHF (2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-4-[(E&Z)-2-氟-1-三氟甲基]乙基]吗啉)、0 (C₂F₄)₂N-C(CF₃)=CH₂ (2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-4-[1-三氟甲基]乙基]吗啉) 和0 (C₂F₄)₂N-C(CH₃)=CF₂ (4-(2,2-二氟-1-甲基-乙基)-2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-吗啉) 的合成



[0292] 在装有磁力搅拌、冷水冷凝器、氮气鼓泡器、热电偶探针和加料漏斗的50mL三颈圆底烧瓶中装入硼氢化钠(0.55g, 14.5mmol)和二甘醇二甲醚(15g, 111.8mmol)。搅拌混合物并在冰浴中冷却到大约0°C。在搅拌下经加料漏斗滴加4-[2,2-二氟-1-(三氟甲基)乙基]-2,2,3,3,5,5,6,6-八氟吗啉(10.0g, 27.7mmol)到反应混合物中。以大约1/2滴/秒装入起始含氟化合物以控制反应放热。添加经40分钟完成, 在此期间, 反应混合物的最高温度达到20.2°C。一旦添加完成, 则将反应混合物在室温下再搅拌60分钟, 然后将反应用25mL水淬灭, 然后使用34.4%磷酸酸化到pH为3。然后分离出下层含氟化合物相, 并用另外的40g水洗涤。在从水相中相分离之后, 分离出的粗含氟化合物产物的质量为7.36g。粗产物被送去进行GC/MS分析及¹H、¹³C和¹⁹F NMR光谱法。GC-MS分析显露产物含有单氢化物、二氢化物和三氢化物取代的产物的混合物。¹H、¹³C和¹⁹F NMR分析允许指派含氟化合物产物混合物的主要组分为2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-4-[(E&Z)-2-氟-1-三氟甲基]乙基]吗啉(26.6重量%, 组合的顺式异构体和反式异构体)、2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-4-[1-三氟甲基]乙基]吗啉(22.7重量%) 和4-(2,2-二氟-1-甲基-乙基)-2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-吗啉(20.9重量%)。

[0293] 本发明的其它实施方案属于所附权利要求书的范围。

[0294] 实施例12: 2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-4-(3,3,3-三氟丙-1-烯-2-基)吗啉的合成



[0296] 将硼氢化钠(7.1g, 190mmol)装入装有磁力搅拌棒、水冷冷凝器、加料漏斗和温度探针的三颈500mL圆底烧瓶中。然后将烧瓶抽空并用N₂回填三次, 然后添加四甘醇二甲醚

(60g)。然后向加料漏斗中装入2,3,3,3-四氟-2-(全氟吗啉代)丙醇氟化物(49.9g, 132mmol), 然后经1小时的时间将其滴加到四甘醇二甲醚/硼氢化物混合物中。不允许反应混合物的内部温度达到50℃以上。在添加完成之后, 内部反应温度升到80℃。在搅拌过夜之后, 允许反应混合物冷却到室温, 然后滴加甲醇(80mL), 然后添加水(50mL)。收集含氟相且经单板真空蒸馏(0.1托, 27.5℃头部温度)纯化以给出为无色液体的2,3,3,3-四氟-2-(全氟吗啉代)丙-1-醇(26.4g, 55%收率)。所提供的产物在下一步骤中使用。

[0297] 将装有短程蒸馏头和顶置式搅拌器的三颈200mL圆底烧瓶抽空并用N₂回填三次, 之后添加三氯化钛(IV)(5.6mL, 51mmol), 然后缓慢添加2,3,3,3-四氟-2-(全氟吗啉代)丙-1-醇(12g, 33mmol)。使内部温度升到40℃, 然后搅拌30分钟。然后通过冰浴冷却混合物, 然后缓慢添加四甘醇二甲醚(50g)。初始添加四甘醇二甲醚引起放热, 导致内部温度峰值达到30℃。在完成添加之后, 将烧瓶从冰浴中移出并允许冷却达到室温。然后一次性加入锌粉(7.1g, 110mmol), 并且将所得混合物加热到85℃。在搅拌3小时之后, 温度缓慢升到210℃, 此时期望的产物从反应混合物中蒸馏出来。结构通过GC/MS及¹H、¹⁹F和¹³C NMR光谱法确认为期望产物的结构。