

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D251/70

C08F 20/68



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98809558.0

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1137108C

[22] 申请日 1998.7.16 [21] 申请号 98809558.0

[30] 优先权

[32] 1997.7.26 [33] GB [31] 9715709.3

[86] 国际申请 PCT/GB98/02104 1998.7.16

[87] 国际公布 WO99/05127 英 1999.2.4

[85] 进入国家阶段日期 2000.2.27

[71] 专利权人 英国国防部

地址 英国威尔特郡

[72] 发明人 C·R·维利斯 S·A·布鲁尔

B·G·琼斯

审查员 刘元霞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

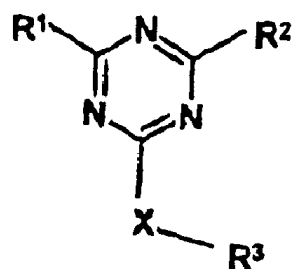
代理人 邵红 谭明胜

权利要求书 3 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 氟化三嗪单体

[57] 摘要

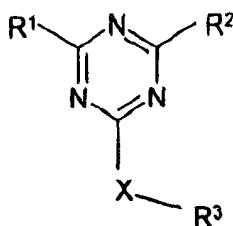
一种通式(I)的化合物, 其中 R^1 和 R^2 彼此独立地选自饱和碳氟化合物取代的侧链, 例如 NR^5 $(CH_2)_n C_m F_{2m+1}$ 、 $O(CH_2)_n C_m F_{2m+1}$ 、 $S(CH_2)_n C_m F_{2m+1}$ 、 $NR^5 S(O)_2 (CH_2)_p C_m F_{2m+1}$ 或 $CR^5 [CO_2 (CH_2)_n C_m F_{2m+1}]_2$, 其中 R^5 是氢或烷基, n 和 m 彼此独立地是 1~12 的整数, p 是 0 或 1~12 的整数, R^3 是可聚合的不饱和部分, X 是 O、S 或 NR^4 , 其中 R^4 是氢或烷基; 以及制备这类化合物的方法。通式(I)的化合物是制备防油及防水聚合物的有用单体。



(I)

ISSN 1008-4274

1. 一种通式(I)的化合物



(I)

- 5 其中 R^1 和 R^2 彼此独立地选自 $\text{NR}^5(\text{CH}_2)_n\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ 、 $\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ 、 $\text{NR}^5\text{S}(\text{O})_2(\text{CH}_2)_p\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ 或 $\text{CR}^5[\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\text{C}_m\text{F}_{2m+1}]_2$, 其中 R^5 是氢或烷基, n 和 m 彼此独立地是 1~12 的整数, p 是 0 或 1~12 的整数;

R^3 是可聚合的不饱和部分;

X 是 O 、 S 或 NR^4 , 其中 R^4 是氢或烷基。

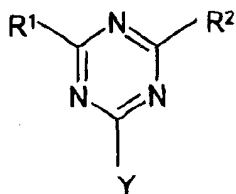
- 10 2. 权利要求 1 的化合物, 其中 R^1 与 R^2 彼此相同。

3. 权利要求 1 或 2 的化合物, 其中 R^1 和 R^2 选自 $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ 或 $\text{NR}^5\text{S}(\text{O})_2(\text{CH}_2)_p\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$, 其中 p 、 m 及 R^5 的定义如权利要求 1 中所示。

4. 权利要求 1 或 2 的化合物, 其中 R^3 是通式 $-(\text{CH}_2)_q\text{OC}(\text{O})\text{CR}^6=\text{CR}^7\text{R}^8$ 的基团, 其中 q 是 1~12 的整数, R^6 、 R^7 及 R^8 彼此独立地选自氢或 C_{1-4} 烷基。

5. 权利要求 4 的化合物, 其中 R^6 、 R^7 和 R^8 全部是氢。

6. 一种制备如权利要求 1 中所规定的通式(I)的化合物的方法, 该方法包括下列通式(II)的化合物与通式(III)的基团的反应:



(II)

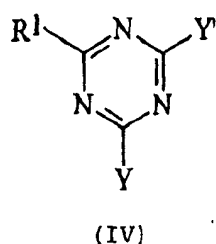
其中 R^1 和 R^2 按权利要求 1 的规定, Y 是离去基团;



其中 X 按权利要求 1 的规定, $R^{3'}$ 是如同通式 (I) 所规定的基团 R^3 或者是可通过反应生成基团 R^3 的前体基团, R^a 是氢或 C_{1-3} 烷基; 以及随后需要的话, 将基团 $R^{3'}$ 转变为基团 R^3 。

7. 权利要求 6 的方法, 其中 $R^{3'}$ 是通式 $(CH_2)_qOH$ 的基团, 它随后通过与通式 $ZC(O)C(R^6)=CR^7R^8$ 的酰卤在碱存在下起反应转变为 R^3 , 其中 Z 是卤素, q 、 R^6 、 R^7 及 R^8 如同权利要求 4 中的规定。

8. 权利要求 6 的方法, 其中通式 (II) 化合物是通过下列通式 (IV) 的化合物与通式 (V) 的化合物在碱的存在下进行反应制备的:

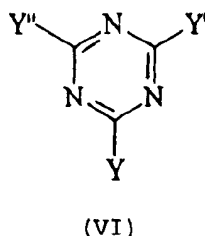


其中 R^1 的定义参照通式 (I), Y 的定义参照通式 (II), Y' 是离去基团;



其中 R^2 的定义参照通式 (I)。

9. 权利要求 8 的方法, 其中通式 (IV) 的化合物是通过下列通式 (VI) 的化合物与通式 (VII) 的化合物在碱存在下的反应制备的:



其中 Y 、 Y' 和 Y'' 是相同或不同的离去基团;

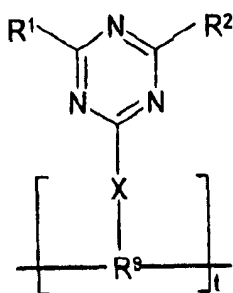


其中 R^1 的定义按权利要求 1 的规定。

10. 权利要求 9 的方法，其中通式 (IV) 的化合物在现场被转变为通式 (II) 的化合物。

11. 源于权利要求 1 的通式 (I) 的化合物的聚合化合物。

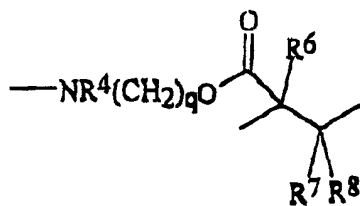
5 12. 权利要求 11 的聚合化合物，它包括含有下列通式 (VIII) 的重复单元的聚合物或共聚物：



(VIII)

10 其中 R^1 、 R^2 及 X 的定义参照通式 (I)， t 是大于 5 的整数， R^9 是如通式 (I) 所规定的 R^3 的饱和衍生物。

13. 权利要求 12 的聚合化合物，其中 XR^9 是下列通式 (IX) 的部分：



(IX)

其中 q 、 R^6 、 R^7 和 R^8 按权利要求 4 中的规定。

15 14. 涂布了权利要求 11 ~ 13 中任何一项的聚合化合物的基材。

15. 权利要求 14 的基材，它是布料。

氟化三嗪单体

5 本发明涉及一类新单体化合物，它可用于生产具有高度防水及防油性的、可固定到诸如服装之类的基材上的聚合物，还涉及该化合物的制备以及由其生产的聚合物。

10 防油及防水处理具有广泛应用，特别是用于户外服装领域、运动服、休闲服及军用品。这些处理通常要求将氟聚合物加入，或更具体地说，固定到服装布料的表面上。防水和防油的程度取决于可固定到可利用空间中的碳氟化合物基团或部分的数目。此种部分的含量越高，该整理剂的防护性越强。

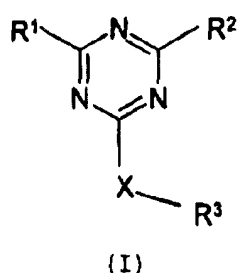
15 然而除此之外，该聚合化合物还必须能够与基材形成持久的结合。一般防水及防油纺织品处理剂的主要成分是以水乳液形式施涂到布料上的氟聚合物。涂布后，该布料依然维持对空气的通透性，因为该处理剂不过是以非常薄的液体-排斥性薄膜的形式包裹在纤维表面上的。为了使此种整理效果耐久，有时令它们和能使该氟聚合物处理剂与纤维相结合的交联性树脂共同施涂。虽然按此种方式可达到良好的耐湿洗和干洗指标，但交联树脂会严重损伤纤维素纤维并降低材料的机械强度。

20 WO 97/13024 公开了一类具有纤维反应性的聚合物，它包含诸如三嗪基团之类的官能团，该基团将聚合物与材料基材结合在一起。

英国专利 1,102,903 公开了某种用于防水及防油组合物中的含氟代烷基的化合物。

25 本发明人已制备出某种新型单体，用它可生产出每个单体单元具有高含量碳氟化合物取代基的聚合物。

本发明提供通式(I)的化合物



其中 R^1 和 R^2 彼此独立地选自饱和碳氟化合物取代的侧链；

R^3 是可聚合的不饱和部分；

5 X 是 O、S 或 NR^4 ，其中 R^4 是氢或烷基。

本文所使用的术语“烷基”是指直链或支链烷基或环烷基基团，特别是 1~12 个碳原子，优选 1~6 个碳原子的那些。术语“饱和”是指不含碳-碳双键的基团。反之，术语“不饱和”是指包含碳-碳双键的基团。

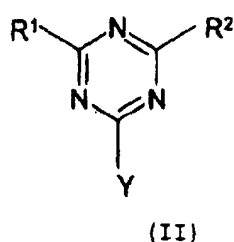
10 适合作 R^1 和/或 R^2 的碳氟化合物取代的侧链包括能够赋予所获聚合物防水和/或防油性的、本身为疏水基团的基团。具体地说， R^1 和 R^2 彼此独立地选自 $NR^5(CH_2)_nC_mF_{2m+1}$ 、 $O(CH_2)_nC_mF_{2m+1}$ 、 $S(CH_2)_nC_mF_{2m+1}$ 、 $NR^5S(O)_2(CH_2)_pC_mF_{2m+1}$ 或 $CR^5[CO_2(CH_2)_nC_mF_{2m+1}]_2$ ，其中 R^5 是氢或烷基， n 和 m 彼此独立地是 1~12 的整数， p 是 0 或 1~12 的整数。

15 方便的是， R^1 与 R^2 彼此相同。它们优选地选自 $O(CH_2)_nC_mF_{2m+1}$ 或 $NR^5S(O)_2(CH_2)_pC_mF_{2m+1}$ 。合适的 R^5 是甲基、乙基或正丙基，特别是乙基。优选的整数 n 和 p 为 1~3，以 2 为合适，同时优选的整数 m 为 6~10，最优选 8。

20 合适的可聚合基团 R^3 是烯或炔，它们还可包含诸如酰氧基之类的官能团。特别优选的基团 R^3 是通式 $(CH_2)_qOC(O)C(R^6)CR^7R^8$ 的基团，其中 q 是 1~12 的整数，较好 1~4，特别是 2， R^6 、 R^7 及 R^8 彼此独立地选自氢或诸如 C_{1-4} 烷基之类的烷基。优选的是， R^6 、 R^7 及 R^8 全部是氢。

通式 (I) 的化合物适于由下列通式 (II) 的化合物与通式 (III) 的基团的反应制备：

25



其中 R^1 和 R^2 的定义与通式 (I) 中相同, Y 是离去基团;



5

其中 X 的定义可参照通式 (I), $R^{3'}$ 是如同通式 (I) 所规定的基团 R^3 或者是可通过反应生成基团 R^3 的前体基团, R^a 是氢或烷基; 以及随后需要的话, 将前体基团 $R^{3'}$ 转变为基团 R^3 .

优选的是, R^a 是氢或低级烷基, 如 C_{1-3} 烷基, 特别是甲基.

10 合适的离去基团 Y 包括卤素, 如氟和氯, 特别是氯, 或者是胺离去基团, 如取代的吡啶, 如烟酸或可力丁(colladine).

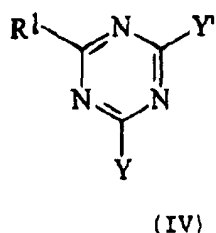
反应适于在有机溶剂, 如四氢呋喃(THF)、丙酮、甲苯或氯仿中进行. 它可在 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ 的温度, 较好在 $25 \sim 150^\circ\text{C}$ 进行, 视所用反应物及溶剂的具体性质而定. 方便的是, 反应可在室温下或者在回流条件下实施.

15 优选的是, 反应在碱性条件下进行. 弱碱就足够了, 而在某些情况下, 通式 (III) 的化合物本身便可充当除酸剂, 这时使用过量, 特别是 2 摩尔过量的通式 (III) 的化合物就将保证反应的顺利进行.

合适的基团 $R^{3'}$, 即 R^3 的前体基团, 对本领域技术人员来说是显而易见的. 例如, 当 R^3 是基团 $(\text{CH}_2)_q\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{R}^6)\text{CR}^7\text{R}^8$ 时, 合适的前体基团 $R^{3'}$ 将是 $(\text{CH}_2)_q\text{OH}$, 它可通过与合适的酰卤, 如通式 $\text{ClC}(\text{O})\text{C}(\text{R}^6)\text{CR}^7\text{R}^8$ 的酰氯, 在碱, 如弱碱, 例如吡啶或吡啶衍生物如可力丁的存在下进行反应, 而方便地转化为 R^3 . 该反应适于在诸如甲苯之类的有机溶剂中, 在升高的温度下, 方便地在溶剂回流温度条件下进行.

25 某些通式 (II) 的化合物是已知的 (例如参见, 英国专利 1,102,903). 这类化合物可通过下列通式 (IV) 的化合物与通式 (V) 的

化合物在碱存在下进行反应来制备：



其中 R¹ 的定义可参照通式 (I), Y 的定义参照通式 (II), Y' 是离去
5 基团；



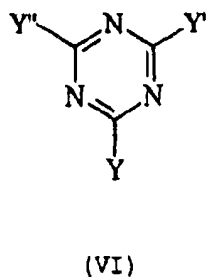
其中 R² 的定义可参照通式 (I)。

合适的碱是能与通式 (V) 的化合物起反应从而产生通式 (V') 的亲
核部分的那些



因此, 合适碱的选择将取决于基团 R² 的具体性质, 并且是本领域
技术人员容易理解和确定的。例如, 在 R² 是基团 O(CH₂)_nC_nF_{2n+1} 的情况
下, 可使用强碱, 如碱金属氢氧化物, 特别是氢氧化锂。或者, 在 R²
是基团 NR⁵S(O)₂(CH₂)_pC_nF_{2n+1} 的情况下, 可使用较强的碱, 如碱金属醇
15 盐, 特别是甲醇或乙醇的钠或钾盐。

通式 (IV) 的化合物适于通过下列通式 (VI) 的化合物与通式 (VII)
的化合物在碱存在下的反应来制备：



20 其中 Y、Y' 和 Y'' 是相同或不同的离去基团；



其中 R¹ 的定义可参照通式 (I) 中的规定。

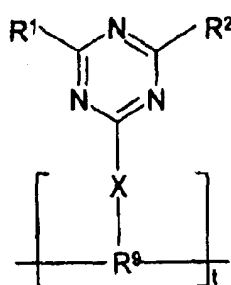
反应条件一般将类似于上面有关通式(IV)与通式(V)的化合物之间的反应所述。

在通式(V)与通式(VII)的化合物彼此相同的情况下,通式(II)的化合物可在1个容器中直接制备。需要的话,该反应可分步地进行控制,以便通过控制反应温度使目标化合物的收率达到最大。例如,在 R^1 和 R^2 是通式 $NR^5S(O)_2(CH_2)_nC_nF_{2n+1}$ 的情况下,通式(IV)的化合物可在低温下制备,例如在约 -78°C 。让反应混合物升温至约 0°C ,在经过适当的后加工之后将生产出通式(II)的化合物。

通式(III)、(V)、(VI)和(VII)的化合物则或者是已知化合物,或者可由已知化合物采用传统方法制备。优选的通式(VI)的化合物是氯尿酰氯。

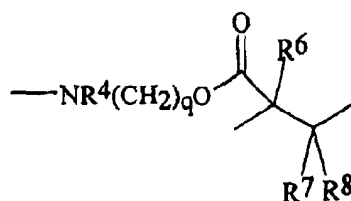
通式(I)的化合物可采用传统的技术,如乳液聚合,进行聚合或共聚。

包含下列通式(VIII)的重复单元的聚合物或共聚物构成本发明的优选实施方案:



(VIII)

其中 R^1 、 R^2 及 X 的定义可参照通式(I)中所述, t 是大于5的整数, R^9 是如通式(I)中所规定的 R^3 的饱和衍生物。特别是这样的 XR^9 ,它是一种通式(IX)的部分,



(IX)

合适的是，本发明的单体与包含例如 WO 97/13024 中所描述的具有纤维反应性部分的单体进行共聚。

5 现在将通过实施例具体地说明本发明。

实例 1

步骤 1

2-氯-4,6-双(N-乙基全氟辛基亚磺酰氨基)-1,3,5-三嗪的合成

金属钠(4.08 g, 177 mmol)与甲醇(150 mL)进行反应。加入 N-
 10 乙基全氟辛基磺酰胺(93.28 g, 177 mmol)，生成的溶液搅拌 30 min。
 由真空泵移出甲醇(最后痕量溶剂的移出需借助真空泵)。形成的粘稠
 固体在氩气保护下溶解在丙酮(300 mL)中，并冷却至-65℃。在该反
 应混合物中滴加再结晶的氰尿酸氯(16.33 g, 88.5 mmol)溶解在丙酮
 (100 mL)中的溶液，掌握滴加期间的温度升高不超过-50℃(约 1 h)。
 15 加毕后，让反应混合物慢慢热至室温(1 h)，然后再搅拌 3 h。沉淀出
 的固体借助过滤取出并在真空下干燥。通过以丙酮进行索格利特萃取
 以达到提纯，从而获得 61 g(56.9%)精细白色粉末。

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 4.20 (2H, q, $^3J_{\text{H-H}}$ 6.8 Hz, CH_2CH_3),

1.40 (3H, t, $^3J_{\text{H-H}}$ 6.8 Hz, CH_2CH_3).

^{13}C (^1H) NMR (CDCl_3) δ (ppm) 171.3, 165.0 (三嗪), 46.3

(CH_2CH_3), 14.5 (CH_2CH_3).

20 步骤 2

2-N-(4,6-双(N-乙基全氟辛基亚磺酰氨基)-1,3,5-三嗪-2-基)-
 氨基乙醇的合成

2-氯-4,6-双(N-乙基全氟辛基亚磺酰氨基)-1,3,5-三嗪(15 g,
 12.9 mmol)的 THF 溶液(85 mL)与乙醇胺(1.6 g, 26.2 mmol)在回流

下加热 1 h. 过滤该热溶液/悬浮体, 让产物结晶过夜, 从而获得 12.8 g (83%) 的产物.

^1H NMR (d_6 丙酮) δ (ppm) 4.85 (4H, m, NCH_2CH_3), 4.38 (2H, t, $^3J_{\text{H-H}}$ 5 Hz, CH_2O), 4.22 (2H, dt, 5, 5 Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.05 (6H, m NCH_2CH_3).

5 步骤 3

2-N-((4, 6-双(N-乙基全氟辛基亚磺酰氨基)-1, 3, 5-三嗪-2-基)-氨基乙基)的丙烯酸酯的合成

2-N-(4, 6-双(N-乙基全氟辛基亚磺酰氨基)-1, 3, 5-三嗪-2-基)-氨基乙醇(11.58, 9.7 mmol)与丙烯酰氯(1.32 g, 14.6 mmol), 溶解在热甲苯(80 mL)中. 顺着回流冷凝器加入可力丁(1.77 g, 14.6 mmol)在甲苯中的溶液(10 mL). 所获得的反应混合物在回流下加热 2 h, 然后趁热过滤. 由真空泵移出甲苯, 并将获得的固体溶解在乙醚(400 mL)中. 该乙醚溶液依次以 1 M 盐酸(2 x 50 mL), 蒸馏水(2 x 40 mL)洗涤, 然后在硫酸钠上干燥. 过滤, 并在抽真空条件下蒸出溶剂, 从而获得 8.8 g (73%) 产物.

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 6.42 (1H, dd, $^3J_{\text{H-H}}$ 17.3, 1.3 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$ 反式), 6.11 (1H, dd, $^3J_{\text{H-H}}$ 17.3, 10.5 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.88 (2H, m, NH, $\text{CH}=\text{CH}_2$ 顺式), 4.32 (2H, t, $^3J_{\text{H-H}}$ 5.3 Hz, CH_2O), 4.13 (4H, m, NCH_2CH_3), 3.72 (2H, m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.36 (6H, m, NCH_2CH_3).

^{13}C (^1H) NMR (CDCl_3) δ (ppm) 166.0, 165.6, 164.6, 164.3, (三嗪 /C=O), 131.5 (C=C), 127.8 (C=C), 62.5 (CH_2O), 45.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 40.5 (CH_2N), 14.9 (CH_3CH_2).

实例 2

2-[N-甲基-N-((4, 6-双(N-乙基全氟辛基亚磺酰氨基)-1, 3, 5-三嗪-2-基))]-氨基乙基的丙烯酸酯的合成

配制 2-氯-4, 6-双(N-乙基全氟辛基亚磺酰氨基)-1, 3, 5-三嗪(20

g, 17.2 mmol)在氯仿(150 mL)中的溶液/悬浮体。在30 min内滴加N,N-二甲基乙氨基的丙烯酸酯(N,N-dimethylethylamino acrylate)(2.45 g, 17.2 mmol)的氯仿溶液(50 mL)。反应混合物在室温下搅拌3 h。该氯仿溶液经Celite®(硅藻土)过滤, 浓缩(到约30 mL的体积), 然后通过二氧化硅短路蒸馏柱。产物以氯仿进行洗脱。蒸除溶剂, 便获得19 g(88%)粘稠油状物, 该产物随时间推移而结晶(2日)。

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 6.37 (1H, dd, $^3J_{\text{H-H}}$ 17.3, 1.5 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$ 反式), 6.09 (1H, dd, $^3J_{\text{H-H}}$ 17.3, 10.5 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.83 (1H, dd, $^3J_{\text{H-H}}$ 10.5, 1.5 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$ 顺式), 4.36 (2H, t, $^3J_{\text{H-H}}$ 5.6 Hz, CH_2O), 4.14 (4H, m, NCH_2CH_3), 3.86 (2H, t, $^3J_{\text{H-H}}$ 5.6 Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.20 (3H, s, CH_3N), 1.38 (6H, m, NCH_2CH_3)。

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ (ppm) 165.8, 164.5, 164.2, 164.0, (三嗪 $\text{C}=\text{O}$), 131.3 ($\text{C}=\text{C}$), 127.9 ($\text{C}=\text{C}$), 61.7 (CH_2O), 48.3 (CH_2N), 45.5 (CH_2N), 36.3 (CH_3N), 15.0 (CH_3CH_2)。

10

实例 3

步骤 1

2,4-双(1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛氧基)-6-氯-1,3,5-三嗪的合成

配制氢氧化锂(0.49 g, 11.7 mmol)与1H, 1H, 2H, 2H全氟辛醇(5.4 g, 11.7 mmol)在四氢呋喃(25 mL)中的溶液/悬浮体。加入氯尿酰氯(1.08 g, 5.8 mmol)及蒸馏水(1 mL), 反应混合物在室温下搅拌过夜。将获得的溶液/悬浮体沉淀到蒸馏水(200 mL)中, 然后以乙醚(2 x 200 mL)萃取。该有机萃取相在硫酸钠上干燥, 过滤, 然后在真空下驱除乙醚。所获得的白色固体在乙醚(50 mL)中进行再结晶, 从而获得3.3 g(54%)产物。

20

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 4.75 (2H, t, $^3J_{\text{H-H}}$ 6.6 Hz, OCH_2CH_2),
2.63 (2H, tt, $^3J_{\text{H-F}}$ 18.1 Hz, $^3J_{\text{H-H}}$ 6.6 Hz OCH_2CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ (ppm) 173.2, 171.7 (三嗪), 61.1
(OCH_2CH_2), 30.5 (t, $^2J_{\text{C-F}}$ 22.0 Hz $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$).

步骤 2

2-[N-甲基-N-((4,6-双(1H,1H,2H,2H-全氟辛氧基)1,3,5-三嗪
5 -2-基))]-氯乙基的丙烯酸酯的合成

配制 2,4-双(1H,1H,2H,2H-全氟辛氧基)-6-氯-1,3,5-三嗪(0.5
g, 0.48 mmol)在氯仿(10 mL)中的溶液/悬浮体。在室温下滴加 N,N-
二甲基乙氧基的丙烯酸酯(0.076 g, 0.53 mmol)纯液体, 反应混合物
搅拌 2 h. 该氯仿溶液依次以 2 M 盐酸(2 x 10 mL), 蒸馏水(2 x 10
10 mL)萃取, 在硫酸钠上干燥并过滤。蒸出溶剂后, 获得 0.48 g(90%)
蜡样固体产物。

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 6.30 (1H, d, $^3J_{\text{H-H}}$ 17.2 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$
反式), 6.00 (1H, dd, $^3J_{\text{H-H}}$ 17.3, 10.4 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.75
(1H, d, $^3J_{\text{H-H}}$ 10.4 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$ 顺式), 4.57 (4H, m, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$),
4.31 (2H, t, 5.5 Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.84 (2H, t, $^3J_{\text{H-H}}$ 5.5 Hz,
 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.14 (3H, s, CH_3N), 2.56 (4H, m, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ (ppm) 171.3, 171.1, 167.3, 165.8,
(三嗪 /C=O), 131.1 (C=C), 128.0 (C=C), 61.8 (CH_2O),
59.2 (CH_2N), 48.0 (CH_2N), 36.1 (CH_3N), 30.2 (t, 22 Hz,
 CH_2CF_2).