4.烏都 海德

UDO HEIDER

5.彼得 沙多利

PETER SARTORI

6.海吉 威納

HELGE WILLNER

7.麥可 史密特

MICHAEL SCHMIDT

8.艾利克斯傑 米勒

ALEXEJ MILLER

住居所地址：（中文/英文）

1.德國都斯伯格市普萊森街 104 號

PRINZENSTRASSE 104, 47058 DUISBURG, GERMANY

2.德國達斯達特市蘭格瑟維格路 48 號

LANGGAESSERWEG 48, 64285 DARMSTADT, GERMANY

3.德國海潘翰市拉賓街 103 號

REBENSTRASSE 103, 64646 HEPPENHEIM, GERMANY

4.英國威柴斯特市威渥斯格蘭吉路 4 號

4 WINTWERTH GRANGE, S 0224HZ WINCHESTER, UNITED KINGDOM

5.德國烏汀市魯威格修希路 28 號

ZUR LUDWIGSHOEHE 28, 86919 UTTING, GERMANY

6.德國暮爾翰/魯爾市佛蘭坎普路 3 號

FOEHRENKAMP 3, 45481 MUELHEIM/RUHR, GERMANY

7.德國希翰-朱根翰市溫伯格街 41 號

WEINBERGSTRASSE 41, 64342 SEEHEIM-JUGENHEIM, GERMANY

8.德國都斯伯格市普萊森路 35 號

PRINZENSTRASSE 35, 47058 DUISBURG, GERMANY

國　籍：（中文/英文）

1.烏克蘭　　UKRAINE

2-8.均德國　　GERMANY

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☑ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 德國；2002 年 04 月 18 日；10216998.5
2.
3.
4.
5.

☑ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國；2002 年 04 月 18 日；10216998.5
2.
3.
4.
5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.
2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

[發明所屬之技術領域]

本發明係有關全氟烷基膦之製備方法，該方法至少包括使至少一種氟(全氟烷基)磷烷與至少一種氫化物離子給予體反應，及有關全氟烷基膦作為全氟烷基化試劑之應用。

[先前技術]

全氟烷基膦本身係已知者。部分化合物係藉由文獻中所述之方法，使用$P[Si(CH_3)_3]_3$還原對應的二氟參(全氟烷基)磷烷而得(J.J. Kampa等人，Angew. Chem., 107, No. 11 (1995)，第1334至1337頁)。此方法的缺點尤其是全氟烷基膦的產率非常低且還原劑$P[Si(CH_3)_3]_3$的製備相當複雜。

[發明內容]

因此，本發明之目的係提供能簡單及廉價製備良好產率之全氟烷基膦的方法，所製得全氟烷基膦較佳為高純度。

上述目的係藉由本發明關於製備全氟烷基膦之方法所達成，該方法至少包括使至少一種氟(全氟烷基)磷烷與至少一種氫化物離子給予體反應。

[實施方式]

氟(全氟烷基)磷烷可藉由為熟習此項技術者所習知方法加以製備。

此等化合物較佳係藉由電化學氟化適當的起始化合物加以製備，如V. Ya. Semenii等人，Zh. Obshch. Khim., 55, No. 12 (1985)，第2716至2720頁；N. Igantiev, P. Sartori, J. of Fluorine Chem., 103 (2000)，第57至61頁和世界專利第00/21969號所述者。其對應之敘述係以引用的方式併入本文中且視為本發

明揭示內容的一部分。

根據本發明，在每個情形中，可以單獨或合併使用一或多種氫化物離子給予體(亦即能釋出一或多個氫化物離子(H^-)之化合物)，在每個情形中較佳為只使用一種氫化物離子給予體。

該氫化物離子給予體較佳係選自氫矽烷、烷基氫矽烷、金屬氫化物、硼氫化物及氫硼酸鹽所成組群。

如果本發明之方法所使用的氫化物離子給予體為烷基氫矽烷，則其較佳為三乙基矽烷或三丙基矽烷。

如果本發明之方法所使用的氫化物離子給予體為硼氫化物，則其較佳為硼氫化鈉。

於本發明方法之較佳具體實施例中，係根據本發明之方法，使通式I之至少一種氟(全氟烷基)磷烷化合物進行反應，

$$(C_nF_{2n+1})_mPF_{5-m}$$

I

式中，$1 \le n \le 8$，較佳為$1 \le n \le 4$，及在每個情形中，m為1、2或3。

特佳之氟(全氟烷基)磷烷化合物可選自二氟參(五氟乙基)磷烷、二氟參(正-九氟正丁基)磷烷、二氟參(正-七氟正丙基)磷烷及三氟雙(正-九氟正丁基)磷烷所成組群。

至少一種氟(全氟烷基)磷烷化合物之反應可在適當反應介質中或在沒有反應介質存在的情況下進行。在沒有反應介質的情況下進行本發明方法之反應為較佳，係由於藉此可提升本方法之環境平衡並降低成本之故。

在每個情形中，以所使用之氟(全氟烷基)磷烷的量為基準，本發明之方法中所使用的氫化物離子給予體較佳係過量使用，以確保能完全轉化成期望的全氟烷基膦。在每個情形中，以所使用之氟(全氟烷基)磷烷的量為基準，此氫化物離子給予體可同樣地以等莫耳量加以使用為較佳。

本發明之方法中，反應期間的溫度和反應時間例如可視每個情形中所使用的氟(全氟烷基)磷烷及所選擇的批量大小而大範圍地改變。在每個情形中參數的最佳化選擇可由熟習此項技術者透過簡單的初步實驗加以決定。

於本發明方法之較佳具體實施例中，在氟(全氟烷基)磷烷的反應過程中進行回流。

該反應時間較佳為0.5至20小時。如果使用三乙基矽烷作為氫化物離子給予體，則反應時間特佳為3至15小時，而硼氫化鈉的反應時間特佳為1至3小時。

藉由本發明之方法製備一或多種全氟烷基膦，必要時，可接著藉由熟習此項技術者已知的習知方法純化該等化合物。

於本發明方法之較佳具體實施例中，所製備之全氟烷基膦可加以純化，且必要時可在減壓下及/或必要時可在惰性氣體籠罩下，藉由必要時的單階蒸餾或多重蒸餾進行分離。

本發明關於製備全氟烷基膦之方法能廉價製備高產率及高純度之該等化合物。可藉由所使用的氫化物離子給予體為市售可得之廉價化合物，甚至能在龐大的工業規模上操作也沒有問題的事實而進一步地加以區別。用來作為起始

化合物的氟(全氟烷基)磷烷同樣可藉由電化學氟化法廉價地製備。

更為有利的是，本發明之方法能在沒有溶劑的情況下進行，可進一步降低全氟烷基膦的製備成本並可提升本發明之方法的環境平衡。

並且驚人地發現參(全氟烷基)膦適用於化學基材之全氟烷基化反應。

全氟烷基化反應為製備含氟化合物，特別是有機氟化合物的重要方法。常用的全氟烷基化試劑為全氟烷基化鹵化物，特別是全氟烷基碘化物，其係作為全氟烷基自由基的來源(R.E. Banks所編"Organofluorine Chemistry. Principles and Commercial Applications.", Plenum Press, New York 1994；G.G. Furin, "Some new aspects in the application of perfluoroalkyl halides in the synthesis of fluorine-containing organic compounds" (Review), Russ. Chem. Rev. (English Translation), 69, No. 6 (2000)，第491至522頁；N.O. Brace, "Syntheses with perfluoroalkyl iodides. A review, Part III.", J. of Fluorine Chem., 108(2001)，第147至175頁；N.O. Brace, "Syntheses with perfluoroalkyl iodides. Part II.", J. of Fluorine Chem. 96 (1999)，第101至127頁；N.O. Brace, "Syntheses with perfluoroalkyl radicals from perfluoroalkyl iodides. A rapid survey of synthetic possibilities with emphasis on practical applications. Part one: alkenes, alkynes and allylic compounds", J. of Fluorine Chem., 96 (1999)，第1至25頁；V.N. Boiko, "Ion-radical perfluoroalkylation. Part II.", J. of Fluorine

Chem., 69 (1994)，第207至212頁)。

此外，全氟烷基鹵化物係用以製備含有全氟烷基(特別是三氟甲基)的有機金屬化合物，其本身可用來將全氟烷基導入有機分子中(D.J. Burton, "Fluorinated organometallics: perfluoroalkyl and functionalised perfluoroalkyl organometallic reagents in organic synthesis", Tetrahedron, 48, No. 2 (1992)，第189至275頁)。

此外，已開發出親核三氟甲基化試劑$TMSCF_3$ (G.K. Surya Prakash, "Nucleophilic trifluoromethylation tamed", J. of Fluorine Chem., 112 (2001)，第123至131頁)。在氟三甲基矽烷的存在下，經由長鏈的全氟烷基碘化物與肆(二甲基胺基)乙烯的反應將此親核全氟烷基化之方法擴展到更多的有機和無機基材上(V.A. Petrov, Tetrahedron Letters, 42 (2001)，第3267至3269頁)。

然而，上述全氟烷基化之方法具有下列缺點：對應的全氟烷基鹵化物不是非常昂貴就是依照蒙特婁議定書(Montreal Protocol)，例如在化合物CF_3Br的情形中，該全氟烷基鹵化物只允許在非常多的限制下使用。

這些缺點導致新穎全氟烷基化試劑的開發，如J.R. Desmurs等人12th European Symposium on Fluorine Chemistry, Berlin, Germany, 1998, Abstracts A23 and A24之中所述者。但是這些試劑只能使用不易操作的高揮發性化合物CF_3H加以製備。此外，已開發出用於親核三氟甲基化反應的其他穩定全氟烷基化試劑，合成這些試劑係由三氟甲醛的甲基半縮

酮開始，其首先必須用相當複雜的方法製備。除此之外，這些試劑之應用限於三氟甲基化反應(G. Blond等人 Tetrahedron Letters, 42 (2001)，第2437至2475頁；T. Billard等人 Eur. J. Org. Chem., 2001，第1467至1471頁；T. Billard等人 Tetrahedron Letters, 41 (2000)，第8777至8780頁；G. Blond等人 J. Org. Chem., 66, No. 14 (2001)，第4826至4830頁)。

因此本發明更進一步有關至少一種參(全氟烷基)膦作為化學基材之全氟烷基化反應之應用。

使用全氟烷基膦的化學基材之全氟烷基化反應必須在與個別的全氟烷基膦反應之前或反應期間，用至少一種鹼來處理欲進行全氟烷基化之基材。使用至少一種全氟烷基膦的化學基材之全氟烷基化反應在至少一種鹼的存在下進行為較佳。

此處較佳者為強鹼，例如第三丁醇鈉、正丁基鋰及/或格林納(Grignard)試劑。

此全氟烷基化反應在適當的反應介質中進行為較佳，必要時此反應介質可藉由習知方法加以脫水，此反應介質例如環狀或脂族醚類，尤其是四氫呋喃或二乙醚。

適合的化學基材較佳為有機化合物，特別是三配位有機硼化合物及含羰基之有機化合物。

所使用之較佳的有機硼化合物為三(C_{1-3})烷基硼酸酯，特佳為硼酸三甲酯。

較佳的含羰基化合物為視需要經取代之二芳基酮化合物，特別是二苯基酮。

使用全氟烷基膦的化學基材之全氟烷基化反應較佳可在惰性氣體籠罩下(例如氬或氮)進行。

使用參(全氟烷基)膦作為全氟烷基化試劑係格外有利，此乃由於和許多其他全氟烷基化試劑相比，這些化合物為能夠簡單及安全操作的穩定化合物。

在具有下列頻率之Bruker Avance 300 NMR譜儀的輔助下記錄NMR光譜：

^{1}H：300.1 MHz；

^{19}F：282.4 MHz；及

^{11}B：96.3 MHz。

使用AMD 604儀器測量質譜。

參考下列實施例說明本發明。此等實施例僅用以說明本發明，而非限制本發明之概念。

實施例

實施例1a：

參(五氟乙基)膦之製備

在浴溫為110℃的FEP(氟乙烯聚合物)燒瓶中，將56.0 g (131.4 mmol)的二氟參(五氟乙基)磷烷和38.0 g (326.8 mmol)的三乙基矽烷在激烈攪拌下回流12小時。隨後將該反應混合物在大氣壓力之惰性氣體籠罩下進行蒸餾，收集到具有81至85℃沸點範圍的48.0 g餾分。接著將此餾分冷卻至-20℃，分離出下相(期望產物)。得到42.2 g的實質純參(五氟乙基)膦，以所使用的二氟參(五氟乙基)磷烷為基準，相當於82.8%的產率。

以^{19}F-、^{31}P-和^{1}H-NMR光譜法及質譜法記述所得產物之特徵：

^{19}F NMR光譜；δ, ppm：

(溶劑$CDCl_3$，內部參考CCl_3F)

-82.4 dt (CF_3); -106.5 dq (CF_2); $J^2_{P,F}$=49.3 Hz; $J^3_{P,F}$=15.8 Hz; $J^3_{F,F}$=3.1 Hz

^{31}P NMR光譜；δ, ppm：

(溶劑$CDCl_3$，參考85重量% H_3PO_4)

13.3 sep of dec

所發現的化學位移值相當於J.J. Kampa等人發表之Angew. Chem., 107, No. 11 (1995)，第1334至1337頁中所揭示的值。

高解析質譜：

計算(M+)：387.949812

發現(M+)：387.949842

實施例1b：

參(五氟乙基)膦之製備

在浴溫大約為110℃的玻璃燒瓶中，將230.0 g (0.54 mol)的二氟參(五氟乙基)磷烷和41.2 g (1.089 mol)的硼氫化鈉在激烈攪拌下回流3小時。隨後將該反應混合物在減壓下(2 kPa)進行蒸餾，分別在-78℃和-195℃的冷阱中收集到產物的兩種餾分。為了進一步純化，將由兩個阱所合併的產物在大氣壓力之惰性氣體籠罩下進行蒸餾，收集到具有85至87℃沸點範圍的餾分。得到194.0 g的純參(五氟乙基)膦。以所使用之二氟參(五氟乙基)磷烷的量為基準，產率為93%。

以 ^{19}F-和 ^{31}P-NMR光譜法記述所得產物之特徵。所發現的化學位移相當於得自實施例1a者。

實施例2：

參(正-九氟正丁基)膦之製備

在浴溫大約為140℃的FEP燒瓶中，將19.7 g (27.13 mmol)的二氟參(九氟正丁基)磷烷和10.0 g (86.0 mmol)的三乙基矽烷在激烈攪拌下回流15小時。隨後將該反應混合物在減壓下(1.73 kPa)進行蒸餾，收集到具有87℃沸點之餾分。得到15.0 g之參(正-九氟正丁基)膦的透明無色液體。以所使用之二氟參(正-九氟正丁基)磷烷的量為基準，產率為80.3%。

以 ^{19}F-和 ^{31}P-NMR光譜法及元素分析記述所得產物之特徵：

^{19}F NMR光譜；δ, ppm：

(溶劑 $CDCl_3$，內部參考 CCl_3F)

-81.4 t (CF_3); -102.2 dm (CF_2); -118.9 dm (CF_2); -126.3 m (CF_2);

$J^2_{P,F}$=37.7 Hz; $J^3_{P,F}$=35.2 Hz; $J^4_{F,F}$=9.6 Hz

^{31}P NMR光譜；δ, ppm：

(溶劑 $CDCl_3$，參考85重量% H_3PO_4)

23.3 m

所發現的化學位移值相當於J.J. Kampa等人發表之Angew. Chem., 107, No. 11 (1995)，第1334至1337頁中所揭示的值。

實施例3：

雙(正-九氟正丁基)膦之製備

在浴溫大約為70℃的FEP燒瓶中，將4.6 g (8.7 mmol)的三

氟雙(九氟正丁基)磷烷和4.32 g (27.3 mmol)的三丙基矽烷在激烈攪拌下回流3小時。隨後將該反應混合物在大氣壓力之惰性氣體籠罩下進行蒸餾，收集到具有130至135℃沸點範圍的餾分。得到3.0 g之雙(正-九氟正丁基)膦的透明無色液體。以所使用之三氟雙(正-九氟正丁基)磷烷的量為基準，產率為73.3%。

以^{19}F-和^{31}P-NMR光譜法記述所得產物之特徵。使用含有作為外鎖之乙腈-D_3膜及作為外部參考之CCl_3F或溶於D_2O中的85% H_3PO_4的FEP管來測量純液體之光譜。

^{19}F NMR光譜；δ, ppm：

-81.6 m (CF_3); -120.2 m (CF_2); -121.1 m (CF_2); -126.0 m (CF_2)

^{31}P NMR光譜；δ, ppm：

140.0 dm; $J^1_{P,H}$=1025 Hz

實施例4：

二苯基酮之全氟烷基化反應

在惰性氣體籠罩下，將5.81 g (14.97 mmol)的參(五氟乙基)膦添加至1.68 g (14.97 mmol)之第三丁醇鉀和2.72 g (14.93 mmol)之二苯基酮溶於20 cm^3之脫水四氫呋喃的溶液中，利用水浴使該反應混合物之溫度保持在大約20℃的情況下進行冷卻。隨後將該反應混合物於室溫下再攪拌1小時，添加20 cm^3之0.1 N的HCl溶液，並將該混合物以每次75 cm^3的二乙醚萃取兩次。用每次20 cm^3的水將合併的萃取物洗滌三次，並以無水硫酸鎂進行脫水。接著將溶劑餾出，使期望產物從正己烷中結晶生成2.8 g之具有在82至83℃範圍內之熔點

的2,2,3,3,3-五氟-1,1-二苯基丙-1-醇。

以所使用之二苯基酮的量為基準，產率為62%。

以^{19}F-和^{1}H-NMR光譜法，高解析質譜法及元素分析記述所得產物之特徵：

^{19}F NMR光譜；δ, ppm：

(溶劑$CDCl_3$，內部參考CCl_3F)

-77.6 s (CF_3); -116.9 m (CF_2)

^{1}H-NMR光譜；δ, ppm：

(溶劑$CDCl_3$，參考TMS)

7.53-7.67 m (2H), 7.30-7.47 m (3H), 2.85 br.s (OH)

所發現的熔點和化學位移相當於L.S. Chen等人發表之J. of Fluorine Chem., 20 (1982)，第341至348頁中所揭示的值。

高解析質譜：

計算(M+)：302.073006

發現(M+)：302.073115

元素分析：

發現：C 59.67%；H 3.62%

對於$(C_6H_5)_2C(OH)C_2F_5$之計算：C 59.61%；H 3.67%

實施例5：

五氟乙基三氟硼酸鉀 $(C_2F_5)BF_3K$

a)在惰性氣體籠罩下，將9.78 g (25.21 mmol)的參(五氟乙基)膦緩慢添加至30 mmol之正丁基鋰(溶於環己烷之15 cm^3的2 M溶液)溶於70 cm^3之脫水二乙醚的攪拌過溶液，使該反應混合物之溫度保持在大約-60℃的情況下進行冷卻。隨後

將該反應混合物於-55℃下再攪拌30分鐘，然後添加3.31 g (31.85 mmol)之硼酸三甲酯$(CH_3O)_3B$溶於5 cm^3之脫水二乙醚的溶液。

將所得反應混合物置於室溫，添加30 cm^3的氫氟酸(48%水溶液)，隨後將該混合物於室溫下再攪拌10小時。其後添加10.0 g (128 mmol)的二氟化氫鉀，將該混合物於室溫下再攪拌10小時。分離出有機相，以固態碳酸鉀攪拌中和，並使用無水硫酸鎂進行脫水。接著將溶劑餾出，使所得殘留物溶解於最少可能量之四氫呋喃中。然後添加氯仿使固體沉澱，過濾出此固體並加以乾燥，生成3.30 g之五氟乙基三氟硼酸鉀的白色固體。以所使用的參(五氟乙基)膦為基準，產率為58%。

以^{11}B-和^{19}F-NMR光譜法及元素分析記述所得產物之特徵：

^{11}B-NMR光譜；δ, ppm：

(溶劑丙酮-D6，外部參考$BF_3O(C_2H_5)_2$)

0.2 tq; $J^1_{B,F}$=41.0 Hz; $J^2_{B,F}$=20.0 Hz

^{19}F NMR光譜；δ, ppm：

(溶劑丙酮-D6，內部參考CCl_3F)

-83.3 q (CF_3); -136.2 q (CF_2); -153.5 q (BF_3); $J^1_{B,F}$=41.2 Hz; $J^2_{B,F}$=19.9 Hz; $J^4_{F,F}$=4.9 Hz

元素分析：

發現：C 10.56%

對於$(C_2H_5)BF_3K$之計算：C 10.63%

b)五氟乙基三氟硼酸鉀($(C_2F_5)BF_3K$)

在惰性氣體籠罩下，將20.81 g (53.63 mmol)的參(五氟乙基)膦緩慢添加至60 mmol之甲基氯化鎂(溶於四氫呋喃之20 cm^3的3 M溶液)溶於100 cm^3之脫水四氫呋喃的攪拌過溶液，使該反應混合物之溫度保持在大約-60℃的情況下進行冷卻。隨後將該反應混合物於-55℃下再攪拌30分鐘，然後添加6.24 g (60.04 mmol)之硼酸三甲酯($(CH_3O)_3B$)。將所得反應混合物置於室溫，添加25 cm^3的氫氟酸(48%水溶液)，隨後將該混合物於室溫下再攪拌10小時。其後添加15.0 g (192 mmol)的二氟化氫鉀，將該混合物於室溫下再攪拌10小時。分離出有機相，以固態碳酸鉀攪拌中和，並使用無水硫酸鎂進行脫水。接著將溶劑餾出，使所得殘留物溶解於最少可能量之四氫呋喃中。然後添加氯仿使固體沉澱，過濾出此固體並加以乾燥，生成6.30 g之五氟乙基三氟硼酸鉀的白色固體。以所使用的參(五氟乙基)膦為基準，產率為52%。

以^{11}B-和^{19}F-NMR光譜法及元素分析記述所得產物之特徵。其對應信號相當於5a中所述之信號。

實施例6：

將1.925 g (20.53 mmol)的四氟硼酸鋰($LiBF_4$)溶於10 cm^3之脫水碳酸二甲酯中。於室溫下添加4.639 g (20.53 mmol)之五氟乙基三氟硼酸鉀($(C_2F_5)BF_3K$)溶於19 cm^3之脫水碳酸二甲酯的溶液並同時攪拌。過濾出KBF_4的白色沉澱物。在減壓下(1.3 Pa)移除溶劑。殘留物(5.525 g，產率95%)係由五氟乙基三氟硼酸鋰與碳酸二甲酯(1:1)的錯合物($(C_2F_5)BF_3Li$•

$(CH_3O)_2CO$所組成。

其結構係由^{19}F-、^{11}B-和^{1}H-NMR光譜加以確認。

^{1}H-NMR光譜；δ, ppm：

(溶劑：乙腈-d_3，參考：TMS)

3.74 s, $(CH_3O)_2CO$

^{11}B-NMR光譜；δ, ppm：

(溶劑：乙腈-d_3，參考：BF_3•OEt_2外部)

-0.1 tq; $J^1_{B,F}$=40.4 Hz; $J^2_{B,F}$=19.9 Hz

^{19}F-NMR光譜；δ, ppm：

(溶劑：乙腈-d_3，參考：CCl_3F內部)

-83.27 q (CF_3); -136.14 q (CF_2); -154.03 q (BF_3); $J^1_{B,F}$=41.2 Hz; $J^2_{B,F}$=19.9 Hz; $J^4_{F,F}$=4.9 Hz

伍、中文發明摘要：

本發明係有關全氟烷基膦之製備方法，該方法至少包括使至少一種氟(全氟烷基)磷烷與至少一種氫化物離子給予體反應，及有關參(全氟烷基)膦作為全氟烷基化試劑之應用。

陸、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for the preparation of perfluoroalkylphosphines comprising at least the reaction of at least one fluoro(perfluoroalkyl)phosphorane with at least one hydride ion donor, and to the use of tris(perfluoroalkyl)phosphines as perfluoroalkylating reagents.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（　　）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

$$(C_nF_{2n+1})_mPF_{5-m}$$

I

I326686

公告本

98. 10. 08
年 月 日修正替換頁

發明專利說明書

中文說明書替換頁(98 年 10 月)

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：092108651

※ 申請日期：92.4.15　　※IPC 分類：C07F 9/50 (2006.01)

壹、發明名稱：（中文/英文）

全氟烷基膦化物之製備方法及其作為全氟烷基化試劑之應用

PROCESS FOR THE PREPARATION OF PERFLUOROALKYLPHOSPHINES AND THE USE THEREOF AS PERFLUOROALKYLATING REAGENTS

貳、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

德商馬克專利公司

MERCK PATENT GMBH

代表人：（中文/英文）

1.夏特勒

SCHUTTLER

2.依爾門

EIERMANN

住居所或營業所地址：（中文/英文）

德國達斯達特市法蘭克福路 250 號

FRANKFURTER STRASSE 250, 64293 DARMSTADT, GERMANY

國　籍：（中文/英文）

德國　　GERMANY

參、發明人：（共 8 人）

姓　名：（中文/英文）

1.尼可拉 英納亞

NIKOLAI IGNATYEV

2.麥可 威登

MICHAEL WEIDEN

3.俄斯 威姿-拜爾曼

URS WELZ-BIERMANN

拾、申請專利範圍：

1. 一種全氟烷基膦之製備方法，其特徵為該方法至少包括使至少一種通式I之氟(全氟烷基)磷烷：

$$(C_nF_{2n+1})_mPF_{5-m}$$

I

式中，$1 \leq n \leq 8$，及在每個情形中，m為1、2或3，

與至少一種氫化物離子給予體反應，其中在反應過程中，使該反應混合物回流。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵為所使用之氟(全氟烷基)磷烷係選自二氟參(五氟乙基)磷烷、二氟參(正-九氟正丁基)磷烷、三氟雙(正-九氟正丁基)磷烷及二氟參(正-七氟正丙基)磷烷所成組群之化合物。
3. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為該還原反應在沒有反應介質的情況下進行。
4. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為該氫化物離子給予體係選自氫矽烷、烷基氫矽烷、金屬氫化物、硼氫化物及氫硼酸鹽所成組群之化合物。
5. 如申請專利範圍第4項之方法，其特徵為該烷基氫矽烷係三乙基矽烷或三丙基矽烷。
6. 如申請專利範圍第4項之方法，其特徵為該硼氫化物係硼氫化鈉。
7. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為在每個情形中，以所使用之氟(全氟烷基)磷烷的量為基準，該氫化物離子給予體係以等莫耳量或過量加以使用。
8. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為該反應時間

為0.5至20小時，較佳為1至15小時。

9. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為該全氟烷基膦較佳係於惰性氣體籠罩下，必要時在減壓下，藉由蒸餾進行純化。