



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102076649 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 26

(21) 申请号 200980125434. 1

(22) 申请日 2009. 06. 01

(30) 优先权数据

12/164, 369 2008. 06. 30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 12. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/045775 2009. 06. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/002528 EN 2010. 01. 07

(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 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

代理人 张爽 樊卫民

(51) Int. Cl.

C07C 41/54 (2006. 01)

C07C 43/12 (2006. 01)

C09K 5/10 (2006. 01)

C07C 43/313 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2007030314 A2, 2007. 03. 15, 说明书第
1-28 页.

JP 2001048821 A, 2001. 02. 20, 说明书第
1-9 页.

审查员 耿胜燕

权利要求书3页 说明书13页

(54) 发明名称

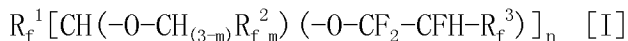
氢氟缩醛化合物以及它们的制备和使用方法

(57) 摘要

本发明提供根据如下化学式的化合物:

$$R_f^1[CH(-O-CH_{(3-m)}R_f^2)(-O-CF_2-CFH-R_f^3)]_n \quad [I],$$
 其中 n 是 1 或 2, 其中 m 是 1、2 或 3, 其中当 n 是 1 时, R_f^1 选自高度氟化的烷基基团, 该高度氟化的烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合, 其可任选地被取代, 并且可任选地包含一个或多个链中杂原子; 其中当 n 是 2 时, R_f^1 选自高度氟化的烷基基团, 该高度氟化的烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合, 其可任选地被取代, 并且可任选地包含一个或多个链中杂原子; 其中每个 R_f^2 独立地选自烷基基团, 该烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合, 其可任选地被取代, 并且可任选地包含一个或多个链中杂原子; 其中至少一个 R_f^2 是高度氟化的; 其中每个 R_f^3 独立地选自氟和高度氟化的烷基基团, 所述高度氟化的烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合, 其可任选地被取代, 并且可任选地包含一个或多个链中杂原子。本发明还提供了使用和制备这样的化合物的方法。

1. 一种根据如下化学式的化合物：



其中 n 是 1 或 2，

其中 m 是 1、2 或 3，

其中当 n 是 1 时， R_f^1 选自高度氟化的 C1-C4 烷基基团，该高度氟化的烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合，其任选地包含一个或多个链中氧杂原子；

其中当 n 是 2 时， R_f^1 选自高度氟化的 C1-C4 亚烷基基团，该高度氟化的亚烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合，其任选地包含一个或多个链中氧杂原子；

其中每个 R_f^2 独立地选自高度氟化的 C1-C4 烷基基团，该烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合，其任选地包含一个或多个链中氧杂原子；

其中每个 R_f^3 独立地选自氟和高度氟化的 C1-C4 烷基基团，所述高度氟化的烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合，其任选地包含一个或多个链中氧杂原子

其中“高度氟化的”表示含氟量为 40 重量 % 或更多。

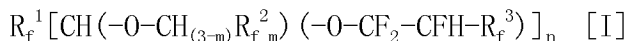
2. 根据权利要求 1 所述的化合物，其中 n 是 1。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的化合物，其中 m 是 1。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的化合物，其中 m 是 2。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的化合物，其中 R_f^1 、 R_f^2 和 R_f^3 是全氟化的。

6. 一种制备如下化合物的方法，所述化合物的化学式为：



其中 n 是 1 或 2，

其中 m 是 1、2 或 3，

其中当 n 是 1 时， R_f^1 选自高度氟化的 C1-C4 烷基基团，该高度氟化的烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合，其任选地包含一个或多个链中氧杂原子；

其中当 n 是 2 时， R_f^1 选自高度氟化的 C1-C4 亚烷基基团，该高度氟化的亚烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合，其任选地包含一个或多个链中氧杂原子；

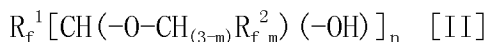
其中每个 R_f^2 独立地选自高度氟化的 C1-C4 烷基基团，该烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合，其任选地包含一个或多个链中氧杂原子；

其中每个 R_f^3 独立地选自氟和高度氟化的 C1-C4 烷基基团，所述高度氟化的烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合，其任选地包含一个或多个链中氧杂原子；

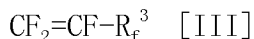
其中“高度氟化的”表示含氟量为 40 重量 % 或更多；

所述方法包括如下步骤：

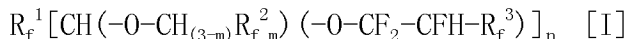
a) 使根据如下化学式的化合物：



与一种或多种根据化学式：



的化合物反应，以形成根据如下化学式的化合物：



其中 n 是 1 或 2，

其中 m 是 1、2 或 3，

其中当 n 是 1 时, R_f^1 选自高度氟化的 C1-C4 烷基基团, 该高度氟化的烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合, 其任选地包含一个或多个链中氧杂原子;

其中当 n 是 2 时, R_f^1 选自高度氟化的 C1-C4 亚烷基基团, 该高度氟化的亚烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合, 其任选地包含一个或多个链中氧杂原子;

其中每个 R_f^2 独立地选自高度氟化的 C1-C4 烷基基团, 该烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合, 其任选地包含一个或多个链中氧杂原子;

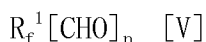
其中每个 R_f^3 独立地选自氟和高度氟化的 C1-C4 烷基基团, 所述高度氟化的烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合, 其任选地包含一个或多个链中氧杂原子;

其中“高度氟化的”表示含氟量为 40 重量 % 或更多。

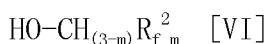
7. 根据权利要求 6 所述的方法, 其中步骤 a) 在存在碳酸钾催化剂的条件下进行。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的方法, 该方法还包括如下步骤:

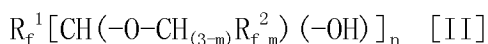
b) 使根据如下化学式的化合物:



与一种或多种根据化学式:



的化合物反应, 以形成根据如下化学式的化合物:



其中 n 是 1 或 2,

其中 m 是 1、2 或 3,

其中当 n 是 1 时, R_f^1 选自高度氟化的 C1-C4 烷基基团, 该高度氟化的烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合, 其任选地包含一个或多个链中氧杂原子;

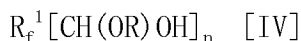
其中当 n 是 2 时, R_f^1 选自高度氟化的 C1-C4 亚烷基基团, 该高度氟化的亚烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合, 其任选地包含一个或多个链中氧杂原子;

其中每个 R_f^2 独立地选自高度氟化的 C1-C4 烷基基团, 该烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合, 其任选地包含一个或多个链中氧杂原子;

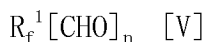
其中“高度氟化的”表示含氟量为 40 重量 % 或更多。

9. 根据权利要求 8 所述的方法, 该方法还包括如下步骤:

c) 使根据如下化学式的化合物



与一种或多种脱氢剂反应, 以形成根据如下化学式的化合物:



其中 n 是 1 或 2,

其中当 n 是 1 时, R_f^1 选自高度氟化的 C1-C4 烷基基团, 该高度氟化的烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合, 其任选地包含一个或多个链中氧杂原子;

其中当 n 是 2 时, R_f^1 选自高度氟化的 C1-C4 亚烷基基团, 该高度氟化的亚烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合, 其任选地包含一个或多个链中氧杂原子;

其中“高度氟化的”表示含氟量为 40 重量 % 或更多, 和

其中 R 选自 C1-C4 烷基基团, 该烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合, 其任选地包含一个或多个链中氧杂原子。

10. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中步骤 c) 在第一反应室中进行, 并且在其中形成的化学式为 V 的化合物在形成时从所述第一反应室蒸馏进入第二反应室中, 步骤 b) 在所述第二反应室中进行。

氢氟缩醛化合物以及它们的制备和使用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及新型氢氟缩醛化合物及其新型制备方法和用途。

发明内容

[0002] 简而言之,本发明提供根据如下化学式的化合物:

[0003] $R_f^1 [CH(-O-CH_{(3-m)}R_f^2)(-O-CF_2-CFH-R_f^3)]_n$ [I]

[0004] 其中 n 是 1 或 2, 其中 m 是 1、2 或 3, 其中当 n 是 1 时, R_f^1 选自高度氟化的烷基基团, 该高度氟化的烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合, 其可任选地被取代, 并且可任选地包含一个或多个链中杂原子; 其中当 n 是 2 时, R_f^1 选自高度氟化的烷基基团, 该高度氟化的烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合, 其可任选地被取代, 并且可任选地包含一个或多个链中杂原子; 其中每个 R_f^2 独立地选自烷基基团, 该烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合, 其可任选地被取代, 并且可任选地包含一个或多个链中杂原子; 其中至少一个 R_f^2 是高度氟化的; 其中每个 R_f^3 独立地选自氟和高度氟化的烷基基团, 所述高度氟化的烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合, 其可任选地被取代, 并且可任选地包含一个或多个链中杂原子。在一些实施例中, R_f^1 、 R_f^2 和 R_f^3 中的一些或全部是全氟化的。在一些实施例中, 每个 R_f^1 、 R_f^2 和 R_f^3 独立地选自全氟化和几乎全氟化的 C1-C4 烷基基团, 其可任选地包含一个或多个链中氧原子, 通常是全氟甲基或全氟乙基。

[0005] 在一些实施例中, 该化合物通常在化学式 I' 中在用星号标识的每个碳原子处可以具有特定的对映体形式, 化学式 I' 如下:

[0006] $R_f^1 [C^*H(-O-CH_{(3-m)}R_f^2)(-O-CF_2-C^*FH-R_f^3)]_n$ [I']

[0007] 在另一方面, 本发明提供制备一种化合物的方法, 所述化合物包含上述化合物, 所述方法包括如下步骤:

[0008] a) 使根据如下化学式的化合物:

[0009] $R_f^1 [CH(-O-CH_{(3-m)}R_f^2)(-OH)]_n$ [II]

[0010] 与一种或多种根据化学式:

[0011] $CF_2 = CF-R_f^3$ [III]

[0012] 的化合物反应, 以形成根据如下化学式的化合物:

[0013] $R_f^1 [CH(-O-CH_{(3-m)}R_f^2)(-O-CF_2-CFH-R_f^3)]_n$ [I]

[0014] 其中 n、m、 R_f^1 、 R_f^2 和 R_f^3 如上限定。在一些实施例中, 反应在存在催化剂的情况下进行, 催化剂通常是碳酸钾。在一些实施例中, 该方法还包括如下步骤:

[0015] b) 使根据如下化学式的化合物:

[0016] $R_f^1 [CHO]_n$ [V]

[0017] 与一种或多种根据化学式:

[0018] $HO-CH_{(3-m)}R_f^2$ [VI]

[0019] 的化合物反应, 以形成根据如下化学式的化合物:

[0020] $R_f^1 [CH(-O-CH_{(3-m)}R_f^2)(-OH)]_n$ [II]

[0021] 其中 n 、 m 、 R_f^1 和 R_f^2 如上限定。在一些实施例中，该方法还包括如下步骤：

[0022] c) 使根据如下化学式的化合物：

[0023] $R_f^1[CH(OR)OH]_n$ [IV]

[0024] 与一种或多种脱氢剂反应，以形成根据如下化学式的化合物：

[0025] $R_f^1[CHO]_n$ [V]

[0026] 其中 n 和 R_f^1 如上限定， R 选自由烷基基团，该烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合，其可任选地被取代，并且可任选地包含一个或多个链中杂原子。通常，一种或多种脱氢剂包括硫酸。

[0027] 在一些实施例中，步骤 c) 在第一反应室中进行，并且在其中形成的化学式为 V 的化合物在形成时从第一反应室蒸馏进入第二反应室中，步骤 b) 在所述第二反应室中进行。

[0028] 在另一个方面，本发明提供使用这些化合物的方法，所述化合物包含上述化合物，所述方法用于去除污染物；灭火；作为泡沫塑料制造过程中的发泡剂；进行汽相焊接；作为热传递剂；作为涂层溶剂；作为用于切割或研磨的工作流体；或作为聚合单体。

[0029] 如本专利申请中所用：

[0030] “链中杂原子”是指键合到碳链中的碳原子的除碳原子之外的原子（例如，氧、氮或硫），以形成碳-杂原子-碳链；

[0031] “高度氟化的”表示含氟量为 40 重量%或更多，更通常地为 45 重量%或更多，更通常地为 50 重量%或更多，最通常地为 60 重量%或更多；

[0032] “全氟-”（例如，关于基团或部分，例如“全氟亚烷基”或“全氟烷基”或“全氟化碳”的情况）或“全氟化的”是指完全氟化，使得不存在可被氟取代的键合碳的氢原子；

[0033] “几乎全氟化的”（例如，关于基团或部分）是指几乎完全被氟化，使得在部分中仅存在一个键合碳的氢原子可被氟取代；以及

[0034] “取代的”是指对于化学物类、基团或部分，由不与所需的产品或方法冲突的传统取代基取代的，例如，取代基可以是烷基、全氟烷基、烷氧基、全氟烷氧基、芳基、苯基、卤素（F、Cl、Br、I）、氰基、硝基等。

具体实施方式

[0035] 本发明提供了一类新型氢氟缩醛化合物及其合成新型方法和用途。

[0036] 氢氟缩醛化合物

[0037] 本发明提供一类根据如下化学式的新型氢氟缩醛化合物：

[0038] $R_f^1[CH(-O-CH_{(3-m)}R_f^2)(-O-CF_2-CFH-R_f^3)]_n$ [I]

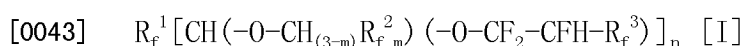
[0039] 在化学式 I 中， n 可以是 1 或 2，通常是 1。在化学式 I 中， m 可以是 1、2 或 3，通常是 1 或 2，更通常是 1。该类氢氟缩醛化合物的实施例包括根据化学式 I 的化合物，其中 m 和 n 具有下列值的组合： $n = 1, m = 1$ ； $n = 1, m = 2$ ； $n = 1, m = 3$ ； $n = 2, m = 1$ ； $n = 2, m = 2$ ； $n = 2, m = 3$ 。

[0040] 在化学式 I 中， R_f^1 在 n 是 1 时是单价的，在 n 是 2 时是二价的。当 n 是 1 时， R_f^1 选自氟化的（通常高度氟化的）烷基基团，该烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合，其可任选地被取代，并且可任选地包含一个或多个链中杂原子。在一些实施例中，单价的 R_f^1 选自全氟化或几乎全氟化的 C1-C4 的烷基基团，其可以任选地包含一个或多个链中氧

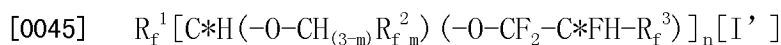
原子。通常单价 R_f^1 基团包括 CF_3- 、 C_2F_5- 、 HCF_2CF_2- 、 CF_3CFHCF_2- 、 $n-C_3F_7-$ 、 $iso-C_3F_7-$ 、 $n-C_4F_9-$ 、 $iso-C_4F_9-$ ，并且更通常包括 CF_3- 和 C_2F_5- 。当 n 是 2 时， R_f^1 选自氟化的（通常高度氟化的）亚烷基基团，该亚烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合，其可任选地被取代，并且可任选地包含一个或多个链中杂原子。在一些实施例中，二价 R_f^1 选自全氟化和几乎全氟化的 C1-C4 的亚烷基基团，其可任选地包含一个或多个链中氧原子。通常二价 R_f^1 基团包括 $-CF_2-$ 、 $-C_2F_4-$ 、 n 或异 $-C_3F_6-$ 、 n 或异 $-C_4F_8-$ ，并且更通常包括 $-C_2F_4-$ 和 $-C_3F_6-$ 。 R_f^1 可以是氟化的、高度氟化的、几乎全氟化或全氟化的，最通常是高度氟化的。

[0041] 在化学式 I 中，每个 R_f^2 独立地选自烷基基团，该烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合，其可任选地被取代，并且可任选地包含一个或多个链中杂原子。至少一个 R_f^2 是高度氟化的，因此，当 $m = 1$ 时， R_f^2 是高度氟化的，当 $m = 2$ 时，一个 R_f^2 可以是非氟化的，当 $m = 3$ 时，两个 R_f^2 基团可以是非氟化的。在一些实施例中， R_f^2 基团独立地选自全氟化的或几乎全氟化的 C1-C4 的烷基基团，其可任选地包含一个或多个链中氧原子。在一些实施例中， R_f^2 基团包含氧杂原子（如，醚键）。在一些实施例中， R_f^2 基团不包含杂原子。通常氟化 R_f^2 基团包括 CF_3- 、 C_2F_5- 、 n 或异 $-C_3F_7-$ 、 n 或异 $-C_4F_9-$ 、 C_2F_4H 、 CF_2CFHCF_3 、 n 或异 $-C_4F_8H-$ ，更通常包括 CF_3- 或 C_2F_5- 。 R_f^2 基团通常几乎全氟化的或全氟化的，最通常是全氟化的。通常非氟化的 R_f^2 基团包括 CH_3- 和 C_2H_5- ，其中 CH_3- 是最通常的。

[0042] 在化学式 I 中，每个 R_f^3 独立地选自氟和高度氟化的烷基基团，高度氟化的烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合，其可任选地被取代，并且可任选地包含一个或多个链中杂原子。在一些实施例中， R_f^3 基团独立地选自全氟化的或几乎全氟化的 C1-C4 的烷基基团，其可任选地包含一个或多个链中氧原子。在一些实施例中， R_f^3 基团包含氧杂原子（如，醚键）。在一些实施例中， R_f^3 基团不包含杂原子。通常 R_f^3 基团包括 $F-$ 、 CF_3- 、 C_2F_5- 、 $n-C_3F_7-$ 、异 $-C_3F_7-$ 、 $n-C_4F_9-$ 、异 $-C_4F_9-$ 、 CF_3O- 、 C_2F_5O- 、 $n-C_3F_7O-$ 、异 $-C_3F_7O-$ 、 $n-C_4F_9O-$ 、异 $-C_4F_9O-$ 、 $CF_3OCF_2CF_2CF_2O-$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2O-$ ，更通常， R_f^3 选自包括下列的组： F 、 CF_3- 、 CF_3O- 、 $CF_3OCF_2CF_2CF_2O-$ 和 C_3F_7O- ，最通常， CF_3- 、 R_f^3 基团通常几乎全氟化或全氟化，最通常是全氟化。根据如下化学式：



[0044] 的氢氟缩醛化合物通常包含至少两个手性碳原子，例如，化学式 I 中左起标记为“C”的第一碳原子。在一些实施例中，化合物以非对映体混合物存在。在一些实施例中，化合物以单个对映体或单个对映体富集的混合物存在。在一些实施例中，化合物以 (+) 对映体或 (+) 对映体富集的混合物存在。在一些实施例中，化合物以 (-) 对映体或 (-) 对映体富集的混合物存在。对映体可以通过任何合适的方法分离，该方法可以包括使用手性固定相的气相色谱法。在一些实施例中，化合物以一种或多种对映体存在，所述一种或多种对映体在化学式 I'：



[0046] 中，在每个用星号标记的碳原子处表现为 (R)- 对映体形式，或这些对映体富集的混合物。在一些实施例中，化合物以一种或多种对映体存在，所述一种或多种对映体在化学式 I' 中，在每个用星号标记的碳原子处表现为 (S)- 对映体形式，或这些对映体富集的混合物。在一些实施例中，化合物以一种或多种对映体存在，所述一种或多种对映体在化学式 I' 中，在用星号标记的碳原子中的一处表现为 (S)- 对映体形式，或这些对映体富集的混合

物,而在另一个用星号标记的碳原子处表现为(R)-对映体形式,或这些对映体富集的混合物。对映体可以通过任何合适的方法分离,该方法可以包括使用手性固定相的气相色谱法。非对映体可以通过任何合适的方法分离,该方法可以包括气相色谱法或蒸馏。

[0047] 本发明提供的一类氢氟缩醛化合物的代表性实施例包括下列化合物:

- [0048] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$
- [0049] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$
- [0050] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$
- [0051] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)_2)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$
- [0052] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$
- [0053] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$
- [0054] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$
- [0055] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)_2)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$
- [0056] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$
- [0057] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$
- [0058] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$
- [0059] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}(\text{OCH}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)_2)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$
- [0060] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$
- [0061] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$
- [0062] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$
- [0063] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}(\text{OCH}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)_2)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$
- [0064] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$
- [0065] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$
- [0066] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)_2)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$
- [0067] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$
- [0068] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_3$
- [0069] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_3$
- [0070] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
- [0071] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
- [0072] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
- [0073] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)_2)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
- [0074] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$
- [0075] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$
- [0076] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$
- [0077] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}(\text{OCH}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)_2)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$
- [0078] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_3$
- [0079] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_3$
- [0080] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_3$
- [0081] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}(\text{OCH}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)_2)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_3$
- [0082] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CFHOCF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$

- [illegible]

[0122] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$

[0123] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$

[0124] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CFHCF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$

[0125] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$

[0126] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$

[0127] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H})\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$

[0128] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$

[0129] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H})\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$

[0130] $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{OCH}_2\text{CF}_3$

[0131] $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5$

[0132] $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$

[0133] $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3)\text{OCH}_2\text{CF}_3$

[0134] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$

[0135] $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3)\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$

[0136] $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$

[0137] $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$

[0138] 由本发明提供的该类氢氟缩醛化合物的实施例在其经受水和稀释酸溶液处理考验时显示出令人惊讶的稳定性。

[0139] 氢氟缩醛化合物的制备

[0140] 根据本发明的一类新型氢氟缩醛化合物可由任何合适的方法制备。在一些实施例中，根据本发明的氢氟缩醛化合物可以根据下面公开的方法制备。

[0141] 在一些实施例中，根据化学式 I 的氢氟缩醛化合物可以通过使氟化半缩醛化合物与氟化烯烃反应来制备。在一些实施例中，根据化学式 I 的氢氟缩醛化合物可以通过下述方法制备，所述方法包括以下步骤：使根据化学式：

[0142] $\text{R}_f^1[\text{CH}(-\text{O}-\text{CH}_{(3-m)}\text{R}_f^2)(-\text{OH})]_n$ [II]

[0143] 的化合物与一种或多种根据化学式：

[0144] $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{R}_f^3$ [III]

[0145] 的化合物反应，其中 n 、 m 、 R_f^1 、 R_f^2 和 R_f^3 参照化学式 I 的限定。

[0146] 可以使用任何合适的反应条件。在一些实施例中，该反应步骤可在控制温度和/或高温条件下进行，在一些情况下在 30-50°C 的条件下进行。在一些实施例中，该反应步骤可在减压或惰性气氛条件下进行。该反应步骤可在任何合适的溶剂中，通常是对于反应呈惰性的溶剂中进行，或在无溶剂条件下进行。在一些实施例中，该反应步骤可在存在催化剂的情况下进行。最通常，催化剂是碳酸钾。

[0147] 如实例中所示，尽管使用了无机碱处理，但是该反应步骤仍可进行，而没有明显的半缩醛反应物分解。该结果是值得注意的，因为半缩醛在氟化的醇盐部分中包含相对良好的离去基团。此外，在多个实施例中，包括在实例中所示的一些实施例，根据该方法制备的氢氟缩醛化合物可以不含或基本上不含烯烃，不需要进一步化学处理（例如用无水 HF 处理）来将它们去除。

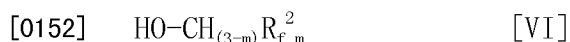
[0148] 根据化学式 II 和 III 的反应物可以从任何合适的来源获得，或以任何合适的方式

合成。在一些实施例中,根据化学式 II 的反应物通过使氟化醛与氟化醇反应制备。在一些实施例中,根据化学式 II 的反应物通过将氟化半缩醛转化为氟化醛然后与氟化醇反应来制备。

[0149] 在一些实施例中,根据化学式 II 的反应物通过下述方法制备,所述方法包括以下步骤:使根据如下化学式:



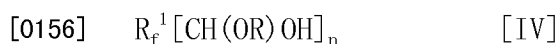
[0151] 的化合物与一种或多种根据化学式:



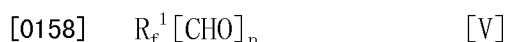
[0153] 的化合物反应,其中 n 、 m 、 R_f^1 、 R_f^2 和 R_f^3 如上限定的。

[0154] 可以使用任何合适的反应条件。在一些实施例中,该反应步骤可在控制温度和/或高温条件下进行。该反应步骤可在任何合适的溶剂中,通常是对于反应呈惰性的溶剂中,例如乙腈中,或在无溶剂下进行。

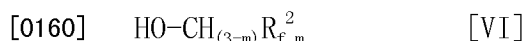
[0155] 在一些实施例中,根据化学式 II 的反应物通过下述方法制备,所述方法包括以下步骤:使根据如下化学式:



[0157] 的化合物与脱氢剂,例如硫酸反应生成根据如下化学式的化合物:



[0159] 并进一步使化合物 V 与根据如一种或多种下化学式的化合物:



[0161] 反应,其中 n 、 m 、 R_f^1 、 R_f^2 、 R_f^3 和 R 如上限定,并且 R 选自烷基基团,该烷基基团是直链的、支链的、环状的或它们的组合,其可任选地被取代,并且可任选地包含一个或多个链中杂原子。在一些实施例中, R 选自 C1-C4 的烷基基团,其可任选地包含一种或多种链中氧原子。通常, R 是甲基或乙基。

[0162] 可以使用任何合适的反应条件。在一些实施例中,化学式为 V 的化合物在第一反应室中形成,在形成时从第一反应室蒸馏进入第二反应室中,在第二反应室中形成化学式为 II 的化合物。在这些实施例中,可以使用合适的蒸馏、加热和冷凝设备。在一些实施例中,可以将化学式为 IV 的化合物缓慢或逐滴加入到第一反应室,该第一反应室可以预先加入脱氢剂。该反应步骤可在控制温度和/或高温条件下进行,在一些情况下在 60-90°C 或更高温度下进行,以驱使反应进行或使产品从反应混合物中蒸馏,或这两种情况都有。该反应步骤可以在任何合适的溶剂中或无溶剂条件下进行,通常所述溶剂对反应呈惰性。在一些实施例中,化学式为 V 的化合物被蒸馏到第二反应室,第二反应室预先加入化学式为 VI 的化合物。任何合适的反应条件可用于第二反应室中。在一些实施例中,该反应步骤可在控制温度和/或高温条件下进行。该反应步骤可在任何合适的溶剂中,通常是对于反应呈惰性的溶剂中进行,或在无溶剂条件下进行。

[0163] 在一些实施例中,然后可以将所得的产品分离为特定的对映体、或非对映体、或富集或贫化特定对映体或非对映体的混合物。对映体或非对映体可以通过任何合适的方法分离,该方法可以包括气相色谱法、手性柱或蒸馏气相色谱法。

[0164] 氢氟缩醛化合物的用途

[0165] 本发明的氢氟缩醛化合物(或包含氢氟缩醛化合物、由氢氟缩醛化合物组成或基

本上由氢氟缩醛化合物组成的正常液体组合物)可用于使用氯氟烃(CFC)的多种应用中。由于CFC被认为对环境有不利影响,因此现在被弃用和管制。例如,这些化合物可以用作用于电子制品,例如焊盘或电路板的精密清洁或金属清洁的溶剂;用作热传递剂;用作制备泡沫绝缘体(例如聚氨酯、酚醛树脂和热塑性泡沫)中的泡孔尺寸调节剂;用作手提式灭火器中的化学灭火剂;用作用于文献保存材料和用于润滑剂的载流体或溶剂;用作例如用于热泵的动力循环工作流体;用作用于聚合反应的情性介质;用作用于例如从珠宝或金属部件中去除水分的置换干燥剂;用作包括氯型显色剂的传统电路制造技术中的抗蚀显色剂;例如,当与1,1,1-三氯乙烷或三氯乙烯一起使用时,用作光致抗蚀剂剥离剂,并且在组织或微生物样品保存中用作例如甲醛置换剂。在这些应用中,通常可以使用这些氢氟缩醛化合物的非对映体混合物,而不用进一步分辨为对映体形式,但是,在一些实施例中,可以使用单个对映体。

[0166] 氢氟缩醛化合物通常呈现高的介电强度(例如大于约 10^8ohm-cm),这使得它们非常适合用于半导体工业中。呈现出乎意料高的热稳定性的氢氟缩醛化合物可以尤其用于高温应用中,例如在半导体工业和在平板显示屏制造中的热传递应用。

[0167] 氢氟缩醛化合物可以单独使用,或与彼此混合使用,或与其他常用溶剂(例如醇、醚、烷烃、烯烃、全氟化碳、全氟化叔胺、全氟醚、环烷烃、酯、酮、芳香族化合物、硅氧烷、氢氯烃、氢氯氟烃、氢氟烃等等,以及它们的混合物)。可以选择这些助溶剂以改性或提高组合物的性质,以用于特定应用,这些助溶剂可以按比例(助溶剂与氢氟缩醛的比例)使用,使得所得的组合物优选地不具有闪点。如果需要,氢氟缩醛化合物可以与相对于特定应用在性质上非常相似的其他化合物(例如,其他氢氟缩醛化合物)联合使用,以形成基本上由本发明的氢氟缩醛化合物组成的组合物。

[0168] 微量的可选组分可以添加到这些化合物中,以赋予它们用于特定用途所需的性质。可用的组合物可以包含传统添加剂,例如表面活性剂、染色剂、稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂等等,以及它们的混合物。

[0169] 氢氟缩醛化合物可作用于清洁和干燥应用的溶剂,例如,在美国专利 No. 5,125,089(Flynn 等人)、3,903,012(Brandreth)、4,169,807(Zuber)和5,925,611(Flynn 等人)中描述的那些。可以通过将有机和无机基底与包含本发明的至少一种HFE的组合物接触来清洁有机和无机基底。可以去除大部分的污染物,包括烃类污染物、氟烃污染物、颗粒和水。

[0170] 可以使用任何合适的方法来使用该化合物干燥和置换来自制品(例如电路板)表面的水,例如,在美国专利 No. 5,125,978(Flynn 等人)中描述的干燥或水置换的方法。广义地,该方法包括使制品表面与包含至少一种本发明的氢氟缩醛化合物,并且优选以与非离子氟代脂族表面活性剂混合的液体组合物接触。将润湿的制品浸入到液体组合物中,并在其中搅拌,将置换的水与液体组合物分离,并且将所得的不含水的制品从液体组合物中取出。该方法以及可进行处理的制品的进一步描述可见于美国专利 No. 5,125,978。

[0171] 可以使用任何合适的方法来将本发明的化合物用于汽相焊接中,例如,在美国专利 5,104,034(Hansen)中描述的方法。简而言之,该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缩醛化合物的蒸汽体中,以熔融焊料。在进行该方法时,在槽中将氢氟缩醛组合物的液体池加热到沸腾,以在沸腾液体和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,其中蒸汽在工件表面上冷凝,以熔融和重熔焊料,然后将焊接的工件从含有蒸汽的空间中取出。

[0172] 可使用任何合适的方法将本发明的化合物用作制造塑料泡沫(例如泡沫聚氨酯)中的泡孔尺寸调节剂,例如,在美国专利 No. 5, 210, 106 (Dams 等人) 和 5, 539, 008 (Dams 等人) 中描述的方法的反应物和反应条件。一种这样的方法包括在存在至少一种发泡性聚合物或至少一种发泡性聚合物前体的情况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缩醛化合物。

[0173] 可使用任何合适的方法将本发明的化合物用作热传递剂,例如,在美国再颁专利 No. 37, 119 E (Sherwood) 和美国专利 No. 6, 374, 907 B1 (Tousignant 等人) 中描述的方法。在实施这种方法时,热在热源(例如,硅晶片或平板显示器的元件)和散热器之间通过使用包含至少一种本发明的氢氟缩醛化合物的热传递剂来传递。

[0174] 可使用任何合适的方法将本发明的氢氟缩醛化合物用作涂层涂敷或文献保存应用中的沉积溶剂,例如在美国专利 Nos. 5, 925, 611 (Flynn 等人) 和 6, 080, 448 (Leiner 等人) 中描述的方法。这样的用于在基底(例如磁记录媒介或纤维素基材)上沉积涂层的方法包括将如下组合物涂敷到基底的至少一个表面的至少一部分,所述组合物包含 (a) 溶剂成分,所述溶剂成分包含至少一种本发明的氢氟缩醛化合物;。和 (b) 至少一种涂层材料,其可溶于或分散于所述溶剂成分中。可以通过该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、隔离剂、无机氧化物、文献保存材料(例如在纸张脱酸中使用的碱性材料)等等,以及它们的组合。优选的材料包括全氟聚醚、烃和有机硅润滑剂;四氟乙烯的非晶形共聚物;聚四氟乙烯;文献保存材料;以及它们的组合。最优选地,该材料是全氟聚醚或文献保存材料。

[0175] 可使用任何合适的方法将本发明的氢氟缩醛化合物用作灭火剂和防火剂,例如,在美国专利 No. 5, 718, 293 (Flynn 等人) 中描述的方法。这种用于灭火的方法包括将包含至少一种本发明的氢氟缩醛化合物的组合物应用于或引入到火。本发明的氢氟缩醛化合物可以单独使用,或与其他常用灭火剂或防火剂结合使用。

[0176] 可使用任何合适的方法将本发明的氢氟缩醛化合物用在切割或研磨加工操作中,例如在美国专利 No. 6, 759, 374 (Milbrath 等人) 中描述的方法。这种用于金属、金属陶瓷或复合材料加工的方法包括将工作流体施加到金属、金属陶瓷或复合工件和工具,该工作流体包含至少一种本发明的氢氟缩醛化合物和至少一种润滑添加剂。工作流体还可以包含一种或多种传统的添加剂(例如,抗蚀剂、抗氧化剂、去沫剂、染料、杀菌剂、凝固点抑制剂、金属钝化剂、助溶剂等等,以及它们的混合物)。

[0177] 可使用任何合适的方法将本发明的氢氟缩醛化合物用作聚合介质或用作链转移剂,例如,在 Research Disclosures, Number 40576, page 81 (January 1998) (研究披露, No. 40576, 第 81 页 (1998 年 1 月)) 和美国专利 No. 5, 182, 342 (Feiring 等人) 和 6, 399, 729 (Farnham 等人) 中描述的方法。这些方法包括在存在至少一重聚合引发剂和至少一种本发明的氢氟缩醛化合物的情况下聚合至少一种单体(优选地至少一种含氟单体)。

[0178] 本发明的目的和优点通过以下实例进一步说明,但是这些实例中提到的具体材料及其用量以及其他条件和细节,不应解释为对本发明的不适当限制。

[0179] 实例

[0180] 除非另外说明, 否则所有的试剂均得自或可得自 Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, Wisc.), 或者可通过已知的方法合成。

[0181] 在下列实例中, 由于分子中存在两个 (或多个) 光学中心而获得非对映体的混合物。这些非对映体通过提到的气相色谱法分离。

[0182] 实例 1: $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 的制备第 1 部分: $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OCH}_2\text{CF}_3$

[0183] 的合成将 250mL 的圆底烧瓶配备温度计、磁力搅拌棒、滴液漏斗以及干冰冷凝器, 该干冰冷凝器通到接收器, 接收器使用异丙醇冷却浴冷却, 异丙醇冷却浴根据需要添加部分干冰保持在约 -30°C 的。将硫酸 (175g) 置于 250mL 烧瓶中, 将 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Aldrich, 57.8g, 0.578 摩尔) 置于接收器中。将三氟乙醛缩甲基半醇 (Alfa Aesar, 50g, 纯度 90%, 0.346 摩尔) 置于滴液漏斗中, 并逐滴快速加入到硫酸溶液中, 硫酸溶液在滴加进行时加热至 75°C 。在加热锅温度约 64°C 下, 醛开始从硫酸溶液中蒸馏。在滴加完成后, 将硫酸溶液在 75°C 下再保持一小时。接收器获得 26.3 克的溶液, 并且该溶液在没有纯化的情况下用于以下步骤。

[0184] 第 2 部分: 与 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$

[0185] 反应将接收器的全部内容物 (包含所需的 $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OCH}_2\text{CF}_3$, 其为三氟乙醇中的溶液形式) 和乙腈 (167g) 以及粉末状碳酸钾 (3.0g) 一起置于 600mL 帕尔 (Parr) 反应器中。将反应器密封, 并通过将反应器由费尔斯通阀连接到抽气器和氮源来排气, 费尔斯通阀转向抽吸器, 然后转向氮源, 如此反复四次, 止于抽吸器。然后将反应器加热至 40°C 。将六氟丙烯 (100g, 0.67 摩尔) 在若干小时内按份加入到反应器中, 然后将反应器保持在某一温度 (40°C) 下另外的 3.5 小时。然后使反应器冷却至室温过夜。然后打开反应器, 将内容物转移到加入水的分液漏斗中。分离含氟化合物下相, 用水洗涤两次, 用饱和的氯化钠盐水洗涤一次, 并且在同心管蒸馏柱中将产品蒸馏两次。该产品在 119°C 下蒸馏出非对映体混合物, 其可容易地通过 GLC 分离。该产品种类通过 GC-MS 和 H-1 与 F-19NMR 确认为比率为 57/43% 的非对映体混合物。一种非对映体馏分被认为包含 SS 和 RR 对映体, 另一种包含 SR 和 RS 对映体。核磁共振数据显示该产品包含约 16.7% 的烯烃 $[-\text{OCF}=\text{CFCF}_3]$, 为 47/53% 的顺式/反式混合物。在环境温度下用无水 HF (大致在美国专利申请公开 No. 2005/0127322, Costello 等人中有所描述) 处理该材料起到完全去除烯烃的作用, 使它们转变为所需产品。过量的三氟乙醇被转变为 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$, 其在蒸馏期间被去除。

[0186] 稳定性测试方案 1:

[0187] 用去离子水 (20g) 在 50°C 下处理 $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ (5.2g) 6 小时, 并在环境温度下处理另外的 18 小时。分离下相 (4.2g, 81%), GLC 分析显示为 99.8% 的纯度 (基本上与原料相同), 没有迹象示出任何三氟乙醇形成物。水性上相含有微量三氟乙醇。

[0188] 稳定性测试方案 2:

[0189] 用包含一滴 50% 的盐酸溶液的去离子水 (20g) 在 50°C 下处理 $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ (4.3g) 6 小时, 并在环境温度下处理另外的 12 小时。回收的含氟化合物下相 (3.7g, 86%) 的 GLC 显示缩醛仍然未受损, 纯度为 99.7%。剩下的水性上相包含一些五氟丙醇, 但其量虽然比在中性水解反应中的量大, 但是仍然很小。

[0190] 实例 2: $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 的制备第 1 部分: $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5$

[0191] 的合成该反应按照实例 1 中描述的相同方式进行, 加入硫酸 (175g)、 $C_2F_5CH_2OH$ (86.7g, 0.578 摩尔) 和三氟乙醛缩甲基半醇 (AlfaAesar, 50g, 纯度 90%, 0.346 摩尔)。接收器得到 27.1g 重的溶液, 该溶液在没有纯化的情况下用于以下步骤。

[0192] 第 2 部分: 与 $CF_3CF=CF_2$ 反应

[0193] 将接收器的全部内容物 (包含所需的 $CF_3CH(OH)OCH_2C_2F_5$, 其为五氟丙醇中的溶液形式) 与乙腈 (162g) 和粉末状碳酸钾 (3.4g) 一起置于 600mL 帕尔反应器中。如实例 1 中描述的将反应器密封、排气并加热至 40°C。将六氟丙烯 (117g, 0.78mol) 按份在 1 小时内加入, 并且将反应器保持在某一 (40°C) 温度下过夜。使反应混合物如实例 1 中描述的分液, 并且蒸馏得到主要馏分沸腾范围在 128-129°C 的两种非对映体的混合物, 其可以通过 GLC 分离。产品种类由 GC-MS 和 H-1 以及 F-19NMR 确认为比率为 53/47% 的非对映体混合物。一种非对映体馏分被认为包含 SS 和 RR 对映体, 另一种包含 SR 和 RS 对映体。核磁共振显示该产品包含约 23.3% 的烯烃 [$OCF=CFCF_3$], 其也为 51/49% 的顺式 / 反式混合物。过量的五氟丙醇被转变为 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$, 其在蒸馏期间被去除。

[0194] 实例 3: $C_2F_5CH(OCH_2C_2F_5)OCF_2CFHCF_3$ 的制备 通过 $C_2F_5CO_2CH_2C_2F_5$ 与 $NaAlH_2(OC_2H_4OCH_3)_2$ 在 THF 中发生还原反应, 然后从浓硫酸中蒸馏来制备 C_2F_5CHO 。如实例 2 中所示, 将醛直接蒸馏得到 $C_2F_5CH_2OH$, 以形成在五氟丙醇中的 $C_2F_5CH(OH)OCH_2C_2F_5$ 溶液 (在五氟丙醇溶液中的重量增加 14.0g)。

[0195] 将五氟丙醇溶液的全部内容物 (包含所需的 $C_2F_5CH(OH)OCH_2C_2F_5$) 和乙腈 (167g) 以及粉末状的碳酸钾 (2.9g) 一起置于 600mL 帕尔反应器中。将反应器密封、排气并加热至 40°C。将六氟丙烯 (64.8g, 0.43 摩尔) 按份在约两小时内加入, 并且将反应器保持在某一温度下过夜。通过加入水使反应混合物分液, 用水洗涤所得的下相三次, 然后蒸馏。蒸馏得到的主馏分的沸点为 142°C。产品种类通过 GC-MS 和 H-1 以及 F-19NMR 确认为比率是 55/45% 的非对映体混合物。一种非对映体馏分被认为包含 SS 和 RR 对映体, 另一种包含 SR 和 RS 对映体。NMR 数据显示该产品包含约 4.2% 的烯烃 [$-OCF=CFCF_3$], 其为 43/57% 的顺式 / 反式混合物。过量的五氟丙醇被转变为 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$, 其在蒸馏期间被去除。

[0196] 实例 4: $CF_3CH(OCH_2C_4F_8H)OCF_2CFHCF_3$ 的制备 第 1 部分: $CF_3CH(OH)OCH_2C_4F_8H$

[0197] 的合成反应按照实例 1 描述的相同方式进行, 加入硫酸 (175g)、 $HC_4F_8CH_2OH$ (97.4g, 0.42 摩尔, 得自 Daikin) 和三氟乙醛缩甲基半醇 (Alfa Aesar, 50g, 纯度 90%, 0.346 摩尔)。接收器得到 25g 重量的溶液, 该溶液在没有纯化的情况下用于以下步骤。

[0198] 第 2 部分: 与 $CF_3CF=CF_2$

[0199] 反应将接收器的全部内容物 (包含所需的 $CF_3CH(OH)OCH_2C_4F_8H$, 以过量的 $HC_4F_8CH_2OH$ 中的溶液形式) 与乙腈 (170g) 和粉末状碳酸钾 (3.0g) 一起置于 600mL 帕尔反应器中。将反应器密封、排气并加热至 40°C。将六氟丙烯 (88.2g, 0.59 摩尔) 按份在一小时内加入, 并且将反应器保持在某一 (40°C) 温度下过夜。通过加入水使反应混合物分液, 用水洗涤所得的下相三次, 然后蒸馏。主馏分沸点为 181°C。产品种类通过 GC-MS 和 H-1 以及 F-19NMR 确认为比率是 53/47% 的非对映体混合物。一种非对映体馏分被认为是 SS 和 RR 对映体, 另一种是 SR 和 RS 对映体。NMR 数据显示该产品包含约 16% 的烯烃 [$-OCF=CFCF_3$], 其也为 53/47% 的顺式 / 反式混合物。过量的 $HC_4F_8CH_2OH$ 被转变为 $HC_4F_8CH_2OCF_2CFHCF_3$, 其在蒸馏期间被移除。

[0200] 实例 5 : $\text{CF}_3\text{CH}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 的制备第 1 部分 : $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$

[0201] 的合成该反应基本上按照实例 1 描述的方式进行, 加入硫酸 (175g)、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ (70.6g, 0.42 摩尔, Synquest Labs) 和三氟乙醛缩甲基半醇 (Alfa Aesar, 50g, 纯度 90%, 0.346 摩尔)。在这种情况下, 接收器在冰水浴中冷却至约 0°C , 以避免醇的凝固。接收器得到 8.6g 重量的溶液, 该溶液在没有纯化的情况下用于以下步骤。

[0202] 第 2 部分 : 与 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 反应

[0203] 将接收器的全部内容物 (包含所需的 $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$, 以过量六氟异丙醇中的溶液形式) 与乙腈 (167g) 和粉末状的碳酸钾 (3.4g) 一起置于 600mL 帕尔反应器中。将反应器密封、排气并加热至 40°C 。将六氟丙烯 (88g, 0.59 摩尔) 按份在一个小时内加入, 然后将反应器在某一 (40°C) 温度下保持过夜。通过加入水使反应混合物分液, 用水洗涤所得的下相三次, 然后蒸馏。主馏分的蒸馏范围为 $118\text{--}122^\circ\text{C}$ 。产品种类由 GC-MS 和 $^1\text{H-NMR}$ 确定。核磁共振数据显示该产品仅包含 4.5% 的烯烃 $[-\text{OCF}=\text{CFCF}_3]$, 其为顺式 / 反式混合物。过量的六氟异丙醇被转变成 $(\text{CF}_3)_2\text{CHOCH}_2\text{CFHCF}_3$, 其可在蒸馏期间被去除。

[0204] 实例 6 : $\text{CF}_3\text{CH}[\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5]\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$ 的制备第 1 部分 : $\text{CF}_3\text{CH}[\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5]\text{OH}$

[0205] 的合成该材料按照实例 2 的第 1 部分制备, 但仅使用 63 克 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{OH}$ 。反应器获得 25.4g 重量的溶液, 该溶液在没有纯化的情况下用于以下步骤。

[0206] 第 2 部分 : 与 $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$

[0207] 反应将反应器中的全部内容物 (包含所需的 $\text{CF}_3\text{CH}[\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5]\text{OH}$, 以过量 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{OH}$ 中的溶液形式) 与乙腈 (170g) 和粉末状碳酸钾 (3.1g) 一起置于 600mL 帕尔反应器中。将反应器密封、排气并加热至 40°C 。将三氟甲基三氟乙基醚 (76.7g, 0.46 摩尔, SynQuest Labs) 按份在一个小时内加入, 然后将反应器保持在某一 (40°C) 温度下过夜。通过加入水使反应混合物分液, 用水洗涤所得的下相三次, 然后蒸馏。主馏分的沸点为 130°C , 通过 GLC 测得的纯度为 97.4%。产品种类通过 GC-MS、IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 确定。没有观察到烯烃。过量的五氟丙醇被转变为 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$, 其在蒸馏期间被去除。

[0208] 实例 7 : $\text{CF}_3\text{CH}[\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_6\text{OCF}_3]\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 的制备第 1 部分 : $\text{CF}_3\text{CH}[\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_6\text{OCF}_3]\text{OH}$

[0209] 的合成该反应基本上按照实例 1 中描述的相同方式进行, 加热硫酸 (175g)、 $\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (55g, 纯度 78%, 由甲醇与 $\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}=\text{CF}_2$ 的自由基反应制备) 和三氟乙醛缩甲基半醇 (AlfaAesar, 18g, 纯度 90%, 0.125 摩尔)。反应器获得约 10g 重量的溶液, 将该溶液在没有纯化的情况下用于以下步骤。

[0210] 第 2 部分 : 与 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 反应

[0211] 将接收器的全部内容物 (包含所需的 $\text{CF}_3\text{CH}[\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_6\text{OCF}_3]\text{OH}$, 以过量 $\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 中的溶液的形式) 与乙腈 (165g) 和粉末状碳酸钾 (3.1g) 一起置于 600mL 帕尔反应器中。将反应器密封、排气并加热至 40°C 。将六氟丙烯 (31.7g, 0.21mole) 按份在 1 个小时内加入, 然后将反应器保持在某一温度 (40°C) 下过夜。通过加入水使反应混合物分液, 用水洗涤所得的下相三次, 然后蒸馏。主馏分的沸点为 190°C 。产品种类由 GC-MS 和 $^1\text{H-NMR}$ 确定。NMR 数据显示该产品包含约 15% 的烯烃 $[-\text{OCF}=\text{CFCF}_3]$, 其为顺式 / 反式混合物。过量醇被转变为 $\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$, 其在蒸馏期间被去除。

[0212] 实例 8 : $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CF}_3$ 的制备第 1 部分 :



[0213] 的合成该反应按照基本上与实例 1 描述的相同方式进行, 加入硫酸 (175g)、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (19.8g, 0.12 摩尔, 由硼氢化钠还原 $\text{MeOCOCF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Me}$ 来制备) 和三氟乙醛缩甲基半醇 (Alfa Aesar, 31.7g, 纯度 90%, 0.22 摩尔)。在这种情况下将固体二醇溶解于 100mL 的乙腈中, 然后将该溶液置于接收器中。接收器得到约 18.1g 重量的溶液, 该溶液在没有纯化的情况下用于以下步骤。

[0214] 第 2 部分: 与 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 反应

[0215] 将接收器的全部内容物 (包含所需的双 (半缩醛) $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OH})\text{CF}_3$) 与另外的乙腈 (总共 167g) 和粉末状碳酸钾 (3.0g) 一起置于 600mL 帕尔反应器中。将反应器密封、排气并加热至 40°C 。将六氟丙烯 (51.2g, 0.34 摩尔) 按份在 1 小时内加入, 然后将反应器保持在某一温度 (40°C) 下过夜。通过加入水使反应混合物分液, 用水将所得的下相洗涤三次, 然后真空蒸馏。主馏分沸点为 $102-106^\circ\text{C}/20\text{mmHg}$ 。产品种类由 GC-MS 和 $^1\text{H-NMR}$ 确定。核磁共振数据显示该产品包含约 19.2% 的烯烃 $[-\text{OCF}=\text{CFCF}_3]$, 其为顺式/反式混合物。

[0216] 对本领域技术人员而言显而易见的是, 可在不脱离本发明范围和原理的情况下对本发明做出各种修改和变更, 并且应当理解本发明并不受以上说明的示例性实施方案的不适当限制。