

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780008460.7

[51] Int. Cl.

C07C 31/38 (2006.01)
C07C 29/124 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01)
C07C 69/653 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009年4月1日

[11] 公开号 CN 101400633A

[22] 申请日 2007.3.9

[21] 申请号 200780008460.7

[30] 优先权

[32] 2006.3.10 [33] JP [31] 065188/2006

[86] 国际申请 PCT/JP2007/054678 2007.3.9

[87] 国际公布 WO2007/105633 日 2007.9.20

[85] 进入国家阶段日期 2008.9.9

[71] 申请人 优迈特株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 村田清一郎 堀内雅可 佐藤胜之
阿部秀辉 达春美

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 熊玉兰 李平英

权利要求书1页 说明书10页

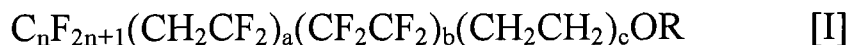
[54] 发明名称

多氟烷醇或其(甲基)丙烯酸衍生物及它们的制造方法

[57] 摘要

本发明提供通式 $C_n F_{2n+1} (CH_2 CF_2)_a (CF_2 CF_2)_b (CH_2 CH_2)_c OR$ (R: H、(甲基)丙烯酸基, n: 1~6、a: 1~4、b: 1~3、c: 1~3) 所示的多氟烷醇或其(甲基)丙烯酸衍生物。多氟烷醇(R: 氢原子)通过使通式 $C_n F_{2n+1} (CH_2 CF_2)_a (CF_2 CF_2)_b (CH_2 CH_2)_c I$ 所示的多氟烷基碘化物与N-甲基甲酰胺反应、然后在酸催化剂的存在下进行水解而制造。多氟烷醇的(甲基)丙烯酸衍生物(R: (甲基)丙烯酸基)通过使(甲基)丙烯酸与该多氟烷醇反应而制造。

1. 通式[I]所示的多氟烷醇或其(甲基)丙烯酸衍生物,



其中, R 为氢原子、丙烯酸基或甲基丙烯酸基, n 为 1~6 的整数, a 为 1~4 的整数, b 为 1~3 的整数, c 为 1~3 的整数, $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 基的相邻基团为 CH_2CF_2 基。

2. 通式[Ia]所示多氟烷醇的制造方法, 其特征在于, 使通式[II]所示的多氟烷基碘化物与 N-甲基甲酰胺反应, 然后在酸催化剂的存在下进行水解反应,



其中, n、a、b、c 与上述定义相同,



其中, n 为 1~6 的整数, a 为 1~4 的整数, b 为 1~3 的整数, c 为 1~3 的整数, $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 基的相邻基团为 CH_2CF_2 基。

3. 权利要求 2 所述的多氟烷醇的制造方法, 其中, 相对于多氟烷基碘化物使用 5~10 倍摩尔量的 N-甲基甲酰胺。

4. 权利要求 2 所述的多氟烷醇的制造方法, 其中, 酸催化剂为对甲苯磺酸。

5. 通式[Ib]所示多氟烷醇(甲基)丙烯酸衍生物的制造方法, 其特征在于, 使通式[Ia]所示的多氟烷醇与丙烯酸或甲基丙烯酸发生酯化反应,



其中, n 为 1~6 的整数, a 为 1~4 的整数, b 为 1~3 的整数, c 为 1~3 的整数, $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 基的相邻基团为 CH_2CF_2 基,



其中, R' 为氢原子或甲基, n、a、b、c 与上述定义相同。

多氟烷醇或其(甲基)丙烯酸衍生物及它们的制造方法

技术领域

本发明涉及多氟烷醇或其(甲基)丙烯酸衍生物及它们的制造方法。更详细地说,涉及作为表面活性剂、疏水疏油剂原料单体等有效使用的多氟烷醇或其(甲基)丙烯酸衍生物及它们的制造方法。

背景技术

多氟烷醇的丙烯酸衍生物、例如 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 作为纤维用疏水疏油剂合成单体大量地使用。另外,作为其丙烯酸酯化前体的多氟烷醇作为表面活性剂等广泛地使用。

专利文献 1: 特公昭 63-22237 号公报

而且,近年有报告指出,具有这些化合物的内碳原子数 8 左右的多氟烷基的化合物的生物蓄积性高,在环境上具有问题,今后有其制造或使用变难的顾虑。但是据说多氟烷基的碳原子数为 6 以下的化合物的生物蓄积性低。

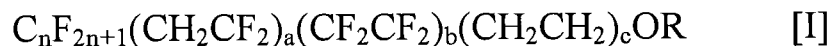
发明内容

发明所要解决的技术问题

本发明的目的在于提供作为生物蓄积性低的具有碳原子数 6 以下的多氟烷基的化合物、作为表面活性剂或疏水疏油剂原料单体等可以有效使用的多氟烷醇或其(甲基)丙烯酸衍生物及它们的制造方法。

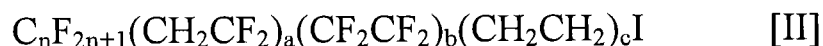
用于解决技术问题方法

本发明提供通式



(这里, R 为氢原子、丙烯酸基或甲基丙烯酸基, n 为 1~6 的整数, a 为 1~4 的整数, b 为 1~3 的整数, c 为 1~3 的整数, $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 基的相邻基团为 CH_2CF_2 基)所示的多氟烷醇或其(甲基)丙烯酸衍生物。

多氟烷醇(R: 氢原子) [Ia]如下制造: 使



所示的多氟烷基碘化物与 N-甲基甲酰胺反应、然后在酸催化剂的存在下

进行水解，从而制造。

另外，多氟烷醇的（甲基）丙烯酸衍生物（R：丙烯酸基或甲基丙烯酸基）[Ib]通过使丙烯酸或甲基丙烯酸与该多氟烷醇[Ia]发生酯化反应而制造。

发明效果

本发明的多氟烷醇或其（甲基）丙烯酸衍生物不仅多氟烷基由生物蓄积性低的碳原子数6以下构成，而且分子中偏二氟乙烯来源的 CH_2CF_2 基容易发生脱HF，形成双键，其由于受到臭氧分解而易于分解，因此阻碍环境少，进而与以往的化合物同样，多氟烷醇可以有效地作为表面活性剂使用，其（甲基）丙烯酸衍生物可以有效地作为疏水疏油剂合成单体使用。

具体实施方式

成为多氟烷醇[Ia]合成的起始原料的多氟烷基碘化物[II]通过使乙烯与通式



所示的末端碘化物加成反应而制造。乙烯的加成反应通过在过氧化物引发剂的存在下使加压乙烯与上述化合物[III]加成反应而进行，其加成数也决定于反应条件，为1~3、优选为1。应说明的是，反应温度与所用引发剂的分解温度也有关系，但反应一般在约80~120℃下进行，在使用低温下分解的过氧化物引发剂时，能够发生80℃以下的反应。

过氧化物引发剂为过氧化叔丁基、双（叔丁基环己基）过氧化二碳酸酯、过氧化二（十六烷基）二碳酸酯、二正丙基过氧化碳酸酯、二异丙基过氧化碳酸酯、二仲丁基过氧化碳酸酯等，从反应的进步性和控制性的观点出发，相对于上述化合物[III]以约1~5摩尔%的比例使用。

应说明的是，上述末端碘化物[III]经过以下一系列的工序合成。

(1) 在上述过氧化物引发剂（相对于原料化合物为0.1~0.5摩尔%的使用量）的存在下使通式 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$ （n：1~6）所示的多氟烷基碘化物与偏二氟乙烯反应，获得通式



所示的化合物。

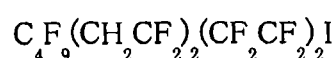
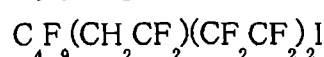
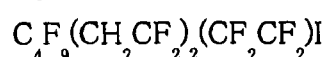
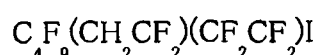
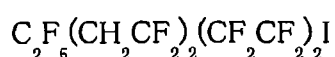
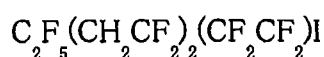
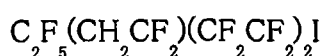
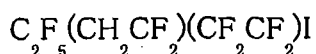
(2) 通过在过氧化物引发剂的存在下使四氟乙烯与上述通式[IV]

所示的化合物反应，获得上述通式[III]所示的末端碘化化合物。该通式[III]中，b为1~3、优选为1~2的整数。作为该反应中使用的过氧化物引发剂，如上所述以与(1)相同的比例使用有机过氧化物引发剂。

偏二氟乙烯和四氟乙烯加成反应的反应温度也决定于所用引发剂的分解温度，通过使用在低温下分解的过氧化物引发剂，即便在低压条件下也能进行80℃以下的反应。反应如下进行：将 $C_nF_{2n+1}I$ 或上述化合物[IV]放入高压釜内，提高其内温达到约10~60℃、例如50℃时，向其中添加溶解在 $C_nF_{2n+1}I$ 或化合物[IV]中的过氧化物系引发剂，当内温达到例如55℃后，一边保持约0.1~10MPa的压力，一边分批添加偏二氟乙烯或四氟乙烯，分批添加规定量后，在约55~80℃的温度下老化约1小时左右。通过反应加成的偏二氟乙烯或四氟乙烯骨架的数量a或b受到其添加量的左右。一般来说，作为各种a值和b值的混合物形成。

这些反应在低温下进行反应不仅能够减少能量的使用量，而且可以抑制设备内的氟酸等所导致的腐蚀、降低设备的更新频率。而且，由于能够使用更为便宜的材料，因此在减少更新频率的同时可以将设备投资费用抑制在很低。

作为乙烯加成的具体化合物[III]举出下述化合物。该化合物为具有各种a值和b值的寡聚物的混合物，具有特定a值和b值的寡聚物可以通过蒸馏混合物而分离。应说明的是，没有规定a值和b值的寡聚物可以在分离后或以混合物直接再次用于偏二氟乙烯或四氟乙烯的寡聚物数量增加反应中。



作为本发明目标物质之一的多氟烷醇[1a]如下制造：首先使多氟烷基碘化物[II]与N-甲基甲酰胺 $HCONH(CH_3)$ 反应，制成多氟烷醇及其甲

酸酯的混合物后，在酸催化剂的存在下将其水解，从而制造。该通式[Ia]中，c为1~3、优选为1~2的整数。该反应时，结合于多氟烷基碘化物中的偏二氟乙烯来源的 CH_2CF_2 发生脱HF，为了防止降低收率，优选使用5~10倍摩尔量左右的N-甲基甲酰胺，另外优选使用对甲苯磺酸的水溶液作为酸催化剂。与N-甲基甲酰胺的反应在约140~160℃的温度下进行约4~5小时左右，接下来进行的水解反应在约70~90℃的温度下进行约7~8小时左右。

所得多氟烷醇[Ia]可以用丙烯酸或甲基丙烯酸将其酯化反应后，制成(甲基)丙烯酸衍生物[Ib]。酯化反应时，向多氟烷醇中加入甲苯、苯等芳香族烃溶剂、对甲苯磺酸等催化剂和作为阻聚剂的氢醌，在约90~100℃加热后，向其中加入约1~2倍摩尔量的丙烯酸或甲基丙烯酸，在约110~120℃下进行约2~5小时左右，进行脱水、酯化反应。

实施例

接着对实施例说明本发明。

参考例 1

将全氟丁基碘化物 $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ (纯度82.9%)500g装入容量1200ml的高压釜中，提高其内温达到约50℃时，添加溶解在 $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ 60g的双(4-叔丁基环己基)过氧化碳酸酯引发剂(化药アクゾ制品バーカドックス16)0.75g，当内温达到55℃后，一边保持0.5~0.7MPa的压力，一边分批添加偏二氟乙烯至214g后，在55~65℃的温度下老化1小时，结束反应。反应结束后进行冷却，回收583g的产物。

另外，对于所得产物，在塔顶温度58℃、压力7.4kPa(56mmHg)的条件下通过蒸馏进行分离，获得 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)\text{I}$ (纯度99.5%)203g。将其用作参考例2和3的反应原料。应说明的是，对于反应产物 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)\text{I}$ ，在塔顶温度74℃、压力2.6kPa(20mmHg)的条件下通过蒸馏进行分离。

参考例 2

将 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)\text{I}$ (纯度99.5%)600g装入容量1200ml的高压釜中，提高其内温达到约50℃时，添加溶解在 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)\text{I}$ 300g的过氧化物系引发剂(バーカドックス16)1.35g，当内温达到55℃后，一边保持0.2~0.3MPa的压力，一边分批添加四氟乙烯，分批添加150g

后，在 55~74℃ 下老化 1 小时，结束反应。反应结束后进行冷却，回收 1010g 的产物。

另外，对于所得产物，在塔顶温度 71℃、压力 2.6kPa (20mmHg) 的条件下通过蒸馏进行分离，获得 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)\text{I}$ (纯度 99.8%) 347g。将其用作参考例 3 的反应原料。

参考例 3

将 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)\text{I}$ (纯度 99.5%) 和 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)\text{I}$ (纯度 99.8%) 的混合物 (重量比 35.4: 64.0) 830g 装入容量 1200ml 的高压釜中，提高其内温达到约 50℃ 时，添加溶解在该混合组成的混合物 300g 的过氧化物系引发剂 (パーカドックス 16) 1.68g，当内温达到 55℃ 后，一边保持 0.2~0.3MPa 的压力，一边分批添加四氟乙烯，分批添加 150g 后，在 55~78℃ 下老化 1 小时，结束反应。反应结束后进行冷却，回收 1257g 的混合产物。

另外，对于所得产物，通过蒸馏进行分离，获得 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)\text{I}$ (纯度 99.7%) 184g、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)\text{I}$ (纯度 99.4%) 575g 和 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{I}$ (纯度 99.3%) 302g。应说明的是，利用蒸馏的分离对于 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)\text{I}$ 和 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)\text{I}$ 而言，在上述各蒸馏条件下进行；对于 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{I}$ 而言，在塔顶温度 91℃、压力 0.8kPa (6.0mmHg) 的蒸馏条件下进行。

以上各参考例所得产物的利用气相色谱 (GC) 的分析结果作为下述表中具有各种 n、a、b 值的通式 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_a(\text{CF}_2\text{CF}_2)_b\text{I}$ 所示化合物的 GC% 表示。

n	a	b	参考例1		参考例2		参考例3	
			原料	产物	原料	产物	原料	产物
4	0	0	82.9	5.6				
4	1	0		61.4	99.5	44.7	35.4	14.8
4	2	0		20.2				
4	3	0		2.4				
4	4	0		0.2				
4	1	1				37.1	64.0	46.2
4	1	2				12.0		23.9
4	1	3				3.5		9.3
4	1	4				0.8		3.0
4	1	5				0.2		0.8
4	1	6						0.2
C ₆ F ₁₃ H			16.7	7.9				

注) C₆F₁₃H(CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂H)为原料 C₄F₉I 所含的杂质, 其沸点接近于 C₄F₉I, 是难以分离的物质, 但由于与反应无关, 因此不进行分离直接用于下面的反应。

实施例 1

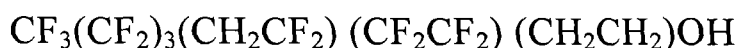
(1) 在带有搅拌机和温度计的容量 1200ml 的高压釜中放入 CF₃(CF₂)₃(CH₂CF₂)(CF₂CF₂)I (99.8GC%) 603g (1.17 摩尔) 和过氧化二叔丁基 7g (3.85 摩尔%), 利用真空泵对高压釜脱气。将内温加热至 80℃ 时, 逐次导入乙烯, 使内压为 0.5MPa。内压降至 0.2MPa 时, 再次导入乙烯使其为 0.5MPa, 重复上述过程。一边将内温保持在 80~115℃, 一边用约 3 小时的时间导入乙烯 49g (1.7 摩尔)。在内温 50℃ 以下回收内容物, 获得 CF₃(CF₂)₃(CH₂CF₂)(CF₂CF₂)(CH₂CH₂)I (98.3GC%) 635g (收率 98.8%)。

(2) 在带有冷凝器和温度计的容量 200ml 的三口烧杯中装入上述 (1) 获得的 CF₃(CF₂)₃(CH₂CF₂)(CF₂CF₂)(CH₂CH₂)I (98.3GC%) 100g (0.18 摩尔) 和 N-甲基甲酰胺 100g (1.68 摩尔), 在 150℃ 下搅拌 4 小时。反应结束后, 用水 30ml 洗涤反应混合物, 将其下层 (82.8g) 与 15

重量%对甲苯磺酸水溶液 83g 混合, 在 80°C 下搅拌 8 小时。静置反应混合物后, 作为下层获得 60g 常温下为无色透明液体的反应产物 (78.4GC%) (收率 62.6%)。

对于所得产物, 在内压 0.2kPa、内温 100~144°C、塔顶温度 58~59°C 的条件下进行减压蒸馏, 获得精制反应产物 (95.4GC%) 43.7g (蒸馏收率 88.2%)。

所得精制反应产物由 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{19}\text{F-NMR}$ 的结果可确认为下式所示的化合物。



$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}): \delta$ 2.89(CH_2CF_2)

2.35(CH_2CH_2)

3.95(CH_2CH_2)

2.61(OH)

$^{19}\text{F-NMR}((\text{CDCl}_3, \text{C}_6\text{F}_6): \text{ppm}$ -82.01(CF_3)

-126.71($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$)

-124.94($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$)

-113.08($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$)

-112.59($\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$)

-126.82($\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$)

-113.43($\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$)

实施例 2

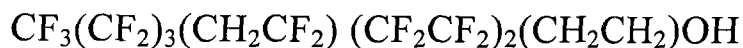
(1) 使用参考例 3 获得的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{I}$ (99.9GC%) 529g (0.86 摩尔) 和过氧化二叔丁基 5g (3.76 摩尔%), 与实施例 1 的 (1) 同样地进行导入乙烯 34g (1.2 摩尔) 的反应。结果获得 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{I}$ (99.1GC%) 550g (收率 99.4%)。

(2) 在带有冷凝器和温度计的容量 200ml 的三口烧杯中装入上述 (1) 获得的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{I}$ (99.1GC%) 150g (0.24 摩尔) 和 N-甲基甲酰胺 105g (1.78 摩尔), 在 150°C 下搅拌 5 小时。反应结束后, 用水 40ml 洗涤反应混合物, 将其下层 (132.3g) 与 15 重量%对甲苯磺酸水溶液 135g 混合, 在 80°C 下搅拌 7 小时。静

置反应混合物后，作为下层获得 103g 常温下为白色固体的反应产物 (65.5GC%) (收率 53.5%)。

对于所得产物，在内压 0.2kPa、内温 121~163℃、塔顶温度 76~77℃ 的条件下进行减压蒸馏，获得精制反应产物 (95.3GC%) 66.9g (蒸馏收率 94.2%)。

所得精制反应产物由 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{19}\text{F-NMR}$ 的结果可确认为下式所示的化合物。



$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}): \delta$ 2.91(CH_2CF_2)

2.39(CH_2CH_2)

3.99(CH_2CH_2)

1.83(OH)

$^{19}\text{F-NMR}((\text{CDCl}_3, \text{C}_6\text{F}_6): \text{ppm}$ -82.11(CF_3)

-126.92($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$)

-125.11($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$)

-113.11、-113.17($\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$)

-122.43($\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$)

-124.49($\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$)

-114.52($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)

-124.94($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)

实施例 3

将实施例 1 获得的反应产物 (95.4GC%) 40.0g (0.09 摩尔)、甲苯 21g、对甲苯磺酸 1.7g 和氢醌 0.05g 装入带有冷凝器和温度计的容量 100ml 的三口烧杯中，将内温加热至 100℃ 后，加入丙烯酸 10.2g (0.14 摩尔)，在内温 115℃ 下搅拌 2 小时。反应结束后进行冷却，回收 72g 的反应液，利用旋转蒸发器除去甲苯，用自来水洗涤剩余的残渣 44.5g，作为下层获得 40.9g 常温下为无色透明液体的反应产物 (86.3GC%) (收率 82.6%)。

对于所得产物，在内压 0.2kPa、内温 103~143℃、塔顶温度 60~61℃ 的条件下进行减压蒸馏，获得精制反应产物 (99.4GC%) 15.7g (蒸馏收率 44%)。

所得精制反应产物由 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{19}\text{F-NMR}$ 的结果可确认为下式所示的化合物。



$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}): \delta$ 2.91(CH_2CF_2)

2.52(CH_2CH_2)

4.46(CH_2CH_2)

6.13($\text{CH}=\text{CH}_2$)

6.41、5.88($\text{CH}=\text{CH}_2$)

$^{19}\text{F-NMR}((\text{CDCl}_3, \text{C}_6\text{F}_6): \text{ppm}$ -81.98(CF_3)

-126.71($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$)

-124.93($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$)

-113.00($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$)

-112.56($\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$)

-126.71($\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$)

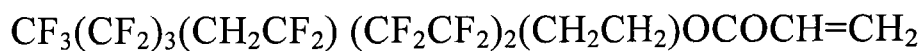
-113.57($\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$)

实施例 4

将实施例 2 获得的反应产物 (95.3GC%) 60.0g (0.11 摩尔)、甲苯 29g、对甲苯磺酸 1.6g 和氢醌 0.07g 装入带有冷凝器和温度计的容量 100ml 的三口烧杯中, 将内温加热至 100℃ 后, 加入丙烯酸 10g (0.14 摩尔), 在内温 118℃ 下搅拌 3 小时。反应结束后进行冷却, 回收 82g 的反应液, 利用旋转蒸发器除去甲苯, 用自来水洗涤剩余的残渣 63.9g, 作为下层获得 60.8g 常温下为无色透明液体的反应产物 (89.3GC%) (收率 86.4%)。

对于所得产物, 在内压 0.2kPa、内温 125~155℃、塔顶温度 84~86℃ 的条件下进行减压蒸馏, 获得精制反应产物 (99.4GC%) 42.2g (蒸馏收率 77%)。

所得精制反应产物由 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{19}\text{F-NMR}$ 的结果可确认为下式所示的化合物。



$$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}): \delta \text{ 2.91}(\text{CH}_2\text{CF}_2)$$

$$\text{2.51}(\text{CH}_2\text{CH}_2)$$

$$\text{4.46}(\text{CH}_2\text{CH}_2)$$

$$\text{6.13}(\text{CH}=\text{CH}_2)$$

$$\text{6.41, 5.88}(\text{CH}=\text{CH}_2)$$

$$^{19}\text{F-NMR}((\text{CDCl}_3, \text{C}_6\text{F}_6): \text{ppm } -81.95(\text{CF}_3)$$

$$-126.64(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)$$

$$-124.80(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)$$

$$-112.83(\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2)$$

$$-122.05(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)$$

$$-124.13(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)$$

$$-114.36(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$$

$$-124.45(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$$