

说明书

一种全氟-2-甲基-3-戊酮及中间物的制备方法

技术领域

本发明涉及一种全氟-2-甲基-3-戊酮及中间物的制备方法。

背景技术

全氟-2-甲基-3-戊酮是一个重要的化合物，可作为清洗剂、溶剂和灭火剂，其臭氧消耗值(ODP)为0，全球变暖潜值(GWP)为1，是新一代的ODS替代品，可以在灭火剂方面作为哈龙1301的替代品进行使用。

全氟-2-甲基-3-戊酮的制备方法主要有两类：(1)六氟丙烯二聚体氧化重排法，和(2)全氟丙酰氟与六氟丙烯加成法。

由全氟丙酰氟与六氟丙烯加成制备全氟-2-甲基-3-戊酮的方法可参见3M创新公司美国专利US6630075，此专利报道了利用全氟丙酰氟和六氟丙烯在压力容器中进行加成反应制备全氟-2-甲基-3-戊酮的方法。由于该方法需要带压操作，且全氟丙酰氟有强烈的腐蚀性，对容器材质要求高。

经由六氟丙烯二聚体氧化重排制备全氟-2-甲基-3-戊酮要先制备六氟丙烯二聚体。六氟丙烯二聚体包含两种异构体，分别为全氟-4-甲基-2-戊烯和全氟-2-甲基-2-戊烯。全氟-2-甲基-2-戊烯可被氧化成相应的环氧化物(全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷)。然后，将全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷催化重排得到全氟-2-甲基-3-戊酮。

全氟-2-甲基-2-戊烯的生产方法主要有两条，即以六氟丙烯齐聚而得，或以全氟-4-甲基-2-戊烯为原料异构化生成。齐聚法分为气相齐聚法和液相齐聚法。专利US4377717、专利US4296265和文献J. Org. Chem., 30, 3524 (1965)介绍的气相齐聚法是以六氟丙烯为原料，不需要溶剂，利用金属氟化物、活性炭、金属氟化物附着在活性炭上作催化剂。该方法存在着高温带压的特点，对设备要求高，产物中全氟-2-甲基-2-戊烯含量较低，主要以全氟-4-甲基-2-戊烯或六氟丙烯三聚体为主。中国专利US4042638、中国专利CN93121609和文献Fluorine Chem., 9, 94 (1977)介绍的液相齐聚法是在极性溶剂(N,N'-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷和乙腈等)和催化剂(氟化钾、硫酸钾、腈化钾、氟化铵等)的作用下发生齐聚反应，通过变更溶剂和催化剂来控制产物的生成，而冠醚的加入则可以提高催化剂在体系的溶解度，加快反应速率。该方法普遍应用于制备六氟丙烯二聚体，但主产物为全氟-4-甲基-2-戊烯，含量一般在90%以上。

目前有工业意义的全氟-2-甲基-2-戊烯制备方法是全氟-4-甲基-2-戊烯为原料，经异构化反应而得。专利 GB1511470 提出在氟化钾和 18-冠醚-6 的催化下，制备全氟-2-甲基-2-戊烯的方法。该方法是以乙腈为溶剂，通过变更催化剂比例、催化剂加入量、反应温度来改善反应结果。此方法中，反应的适宜温度是 40℃，催化剂加入量为 5 mol%，反应时间 3 小时，转化率为 99.3%。该方法需使用克氏烧瓶 (Kjeldahl flask) 中进行，在投料前需要进行预搅拌，反应时间较长。

一旦有全氟-2-甲基-2-戊烯或全氟-4-甲基-2-戊烯，经过适当的氧化就可以得到全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷或全氟-2,3-环氧-4-甲基戊烷。

例如，专利 SU666176、文献 Zhurnal Organicheskoi Khimii., 22(1), 93 (1986)、文献 Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya., 12, 2812 (1979) 和文献 Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya., 11, 2509-12 报道了以全氟-2-甲基-2-戊烯为原料制备全氟-2-甲基-3-戊酮的方法。该方法中使用相当于反应底物 5 倍体积的次氯酸钠作为氧化剂，二氧六环或乙腈以及水作为溶剂，反应温度为 15~25℃，反应时间 1 小时，产率分别为 68%、93%、94% 和 93%。该方法需要自制次氯酸钠作为氧化剂（该自制次氯酸钠浓度通常比市售的高，且不稳定），pH 控制在 9-11 之间得到全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷。文献 Tetrahedron Letters., 44(43), 7961 (2002) 报道了三乙胺氧化物氧化法。该方法是使用三乙胺氧化物作为氧化剂，N,N'-二甲基甲酰胺为溶剂，在 -30℃ 下反应 1 小时，收率 98%。该方法氧化效率高，反应时间短，但氧化物制备较为困难，且危险较大，同时反应温度较低，放大生产时成本较高。

文献 Zhurnal Organicheskoi Khimii., 22(1), 93 (1986)、文献 Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya., 12, 2812 (1979)、文献 Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya., 11, 2509-12 (1979)、文献 Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya., 11, 2611-18 (1991) 报道了氟化盐或三乙胺催化的制备方法。该方法是以全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷或全氟-2,3-环氧-4-甲基戊烷为底物，以氟化钠、氟化钾、氟化铯、五氟化锑或三乙胺为催化剂，以甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚或四甘醇二甲醚为溶剂，反应温度为 20-250℃，反应时间 2-10 小时，全氟-2-甲基-3-戊酮转化率最高为 94%。该方法大部分反应条件温和，但在五氟化锑作催化剂时反应温度高达 250℃，且有较多副产物产生，如全氟-4-甲基-2-戊酮或全氟-2,4-二甲基-1-氧杂环戊烷，选择性不高。

发明内容

本发明提供一种反应条件温和、反应速率快、反应选择性高的全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷和全氟-2-甲基-3-戊酮的制备方法。

为达到上述发明目的，本发明可采用以下任何一个技术方案：

本发明一方面提供制备全氟-2-甲基-3-戊酮的方法。根据本发明的方法，在氟化盐和醚类化合物存在下，在 10~70℃ 反应温度下，全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷发生催化重排反应生成全氟-2-甲基-3-戊酮；

以上所述的任何一个技术方案中，所述氟化盐可选自氟化锂、氟化钠、氟化钾、氟化铯和氟化铝中的一种、两种或三种以上组合；

在以上所述的任何一个技术方案中，所述醚类化合物可选自乙醚、环丁砜、15-冠醚-5 和 18-冠醚-6 中的一种、两种或三种以上组合；

在以上所述的任何一个技术方案中，所述醚类化合物与氟化盐的摩尔配比为 0.5~5.0:1（也就是从 0.5:1 到 5.0:1 之间任何比例都可以。註：本说明书里的任何数字范围包括两端数字及中间任何数字，虽然这些中间数字没有特别地被单独揭露，它们应该被看成已经被单独揭露。）；

在以上所述的任何一个技术方案中，所述氟化盐与全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷的摩尔配比为 0.02~0.5:1。

本发明提供的制备全氟-2-甲基-3-戊酮的方法利用催化剂和助催化剂来促进重排反应，其中氟化盐为催化剂，醚类化合物为助催化剂。氟化盐优选为选自氟化钾、氟化铯和氟化铝中的一种、两种或三种。醚类化合物优选为选自环丁砜、15-冠醚-5 和 18-冠醚-6 中的一种、两种或三种。催化剂和助催化剂的用量对反应有影响，氟化盐与全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷的摩尔配比优选为 0.05~0.35:1，进一步优选为 0.07~0.30:1；醚类化合物与氟化盐的摩尔配比优选为 0.75~3.0:1，进一步优选为 1.0~2.5:1。

本发明中反应温度对重排反应转化率有一定影响，升高温度有助于转化率的提升，但会造成选择性的下降。合适的反应温度为 10~70℃，优选为 30~60℃，进一步优选为 35~55℃。

以上所述的任何一个制备全氟-2-甲基-3-戊酮技术方案可进一步包括任何一个如下所述的全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷的制备方法。

本发明另一方面提供制备全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷的方法，所制得的全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷可以用于上述任何一个制备全氟-2-甲基-3-戊酮的技术方案。本发明的制备全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷的技术方案是以氨基化合物为环氧化催化剂，在非质子溶剂存在下，在反应温度-5~35℃下，让全氟-2-甲基-2-戊烯和氧化剂（例如，次氯酸钠）反应产生全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷；

在以上所述的任何一个技术方案中，所述氨基化合物可选自三甲胺、二乙胺、三乙胺、

尿素和四甲基尿素中的一种、两种或三种以上组合；

在以上所述的任何一个技术方案中，所述氧化剂可以选自次氯酸或次氯酸盐（例如，次氯酸钠，次氯酸钙，等）。

在以上所述的任何一个技术方案中，所述次氯酸钠与全氟-2-甲基-2-戊烯的摩尔配比为 1~2:1；

在以上所述的任何一个技术方案中，所述环氧化催化剂与全氟-2-甲基-2-戊烯的摩尔配比为 0.02~0.30:1。

本发明使用的氧化剂，可以是市售的次氯酸钙，次氯酸钠溶液（如，10%次氯酸钠溶液），当然也可以根据需要自行配置。氧化剂与全氟-2-甲基-2-戊烯的摩尔配比优选为 1.0~1.6:1，进一步优选为 1.1~1.4:1。

本发明使用的环氧化催化剂优选为选自三甲胺、二乙胺和尿素中的一种、两种或三种，进一步优选为三甲胺和/或尿素。环氧化催化剂的加入量对环氧化反应的转化率有影响，环氧化催化剂与全氟-2-甲基-2-戊烯的摩尔配比优选为 0.05~0.20:1，进一步优选为 0.07~0.15:1。

在本发明中，反应温度对环氧化反应转化率有影响。低温下有助于提高选择性，但升高反应温度有助于提高反应速率，同时会造成氧化剂（如，次氯酸钠）过快分解。因此一般环氧化反应温度为-5~35℃，优选为 5~20℃，进一步优选为 10~15℃。

在本发明中的技术方案中，氨基化合物和氧化剂可能在反应液里反应产生环氧化催化剂，此在原位产生的环氧化催化剂一产生可以立刻和全氟-2-甲基-2-戊烯反应产生环氧产物，效率高，而且没有稳定性的问题。所以，反应可以在比较方便的条件下（例如，靠近室温）进行。

在以上所述的任何一个技术方案中，所需的全氟-2-甲基-2-戊烯可由下面任何一个方法制备。因此，上述的任何一个技术方案，可以另外包括下列的任何一个制备方法。

本发明另一方面提供一种简便易行的、设备要求低的全氟-2-甲基-2-戊烯制备方法。本发明的技术方案包括：一种由全氟-4-甲基-2-戊烯催化异构化制备全氟-2-甲基-2-戊烯的方法，在非质子极性溶剂中，在催化剂的作用下，在 40~80℃温度下，将全氟-4-甲基-2-戊烯异构化生成全氟-2-甲基-2-戊烯，

全以上所述的任何一个技术方案中，所述催化剂由主催化剂和助催化剂组成，主催化剂选自氟化锂、氟化钠、氟化钾、氟化铯或氟化铝中的一种、两种或三种以上组合；

在以上所述的任何一个技术方案中，所述助催化剂选自乙醚、环丁砜、15-冠醚-5 或 18-冠醚-6 中的一种、两种或三种以上组合；

在以上所述的任何一个技术方案中，所述主催化剂与助催化剂的摩尔配比为 1~0.1:1；

在以上所述的任何一个技术方案中，所述主催化剂与全氟-4-甲基-2-戊烯的摩尔配比为 0.05~0.5:1；

在以上所述的任何一个技术方案中，所述助催化剂与全氟-4-甲基-2-戊烯的摩尔配比为 0.05~0.5:1；

在以上所述的任何一个技术方案中，所述非质子溶剂可选自甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚（简称 DG）、乙腈或 N,N'-二甲基甲酰胺中的一种、两种或三种以上组合。

在以上所述的任何一个技术方案中，主催化剂与助催化剂的摩尔配比可以是大于，小于或等于 1。但是，发明人在试验过程中发现，当主催化剂与助催化剂的摩尔配比小于或等于 1 时，转化率与主催化剂与助催化剂的摩尔配比成正比。因此，在以上所述的任何一个技术方案中，主催化剂与助催化剂的摩尔配比优选为 0.8~0.2:1。

在以上所述的任何一个技术方案中，上述反应温度优选为 40~70℃。

在以上所述的任何一个技术方案中，上述主催化剂优选为氟化钾和/或氟化铯，助催化剂优选为 18-冠-6 醚和/或环丁砜。

在以上所述的任何一个技术方案中，上述主催化剂与全氟-4-甲基-2-戊烯的摩尔配比优选为 0.1~0.2:1。

在以上所述的任何一个技术方案中，上述助催化剂与全氟-4-甲基-2-戊烯的摩尔配比优选为 0.15~0.35:1。

在以上所述的任何一个技术方案中，上述非质子溶剂优选为二甘醇二甲醚和/或乙腈。

本发明提供的制备方法与现有技术相比具有操作简便、无需高温高压、反应速度快、安全性好等特点。

具体实施方式

下面结合具体实施例来对本发明进行进一步说明，但并不将本发明局限于这些具体实施方式。本领域技术人员应该认识到，本发明涵盖了权利要求书范围内所可能包括的所有备选方案、改进方案和等效方案。

实施例 1

在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 158 g 全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷、2.1 g 氟化钠、6 g 环丁砜，100 mL 二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 30℃。反应 3 小时后，用气相色谱分析反应产物全氟-2-甲基-3-戊酮，以全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷计转化率为 57.9%。

实施例 2

在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中, 分别加入 158 g 全氟-2, 3-环氧-2-甲基戊烷、2.9 g 氟化钾、6 g 环丁砜, 100 mL 二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 30 °C。反应 3 小时后, 用气相色谱分析反应产物全氟-2-甲基-3-戊酮, 以全氟-2, 3-环氧-2-甲基戊烷计转化率为 65.6%。

实施例 3

在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中, 分别加入 158 g 全氟-2, 3-环氧-2-甲基戊烷、7.6 g 氟化铯、6 g 环丁砜, 100 mL 二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 30 °C。反应 3 小时后, 用气相色谱分析反应产物全氟-2-甲基-3-戊酮, 以全氟-2, 3-环氧-2-甲基戊烷计转化率为 70.1%。

实施例 4

在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中, 分别加入 158 g 全氟-2, 3-环氧-2-甲基戊烷、4.2g 氟化铝、6 g 环丁砜, 100 mL 二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 30 °C。反应 3 小时后, 用气相色谱分析反应产物全氟-2-甲基-3-戊酮, 以全氟-2, 3-环氧-2-甲基戊烷计转化率为 75.0%。

实施例 5

在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中, 分别加入 158 g 全氟-2, 3-环氧-2-甲基戊烷、2.1g 氟化钠、11 g 15 冠醚 5, 100 mL 二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 30 °C。反应 3 小时后, 用气相色谱分析反应产物全氟-2-甲基-3-戊酮, 以全氟-2, 3-环氧-2-甲基戊烷计转化率为 83.8%。

实施例 6

在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中, 分别加入 158 g 全氟-2, 3-环氧-2-甲基戊烷、4.2g 氟化铝、11 g 15 冠醚 5, 100 mL 二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 30 °C。反应 3 小时后, 用气相色谱分析反应产物全氟-2-甲基-3-戊酮, 以全氟-2, 3-环氧-2-甲基戊烷计转化率为 82.1%。

实施例 7

在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中, 分别加入 158 g 全氟-2, 3-环氧-2-甲基戊烷、2.1g 氟化钠、13.2g 18 冠醚 6, 100 mL 二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 30 °C。反应 3 小时后, 用气相色谱分析反应产物全氟-2-甲基-3-戊酮, 以全氟-2, 3-环氧-2-甲基戊烷计转化率为 89.3%。

实施例 8

在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中, 分别加入 158 g 全氟-2, 3-

环氧-2-甲基戊烷、2.9g 氟化钾、13.2g 18 冠醚 6，100 mL 二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 30 °C。反应 3 小时后，用气相色谱分析反应产物全氟-2-甲基-3-戊酮，以全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷计转化率为 90.5%。

实施例 9

在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 158 g 全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷、4.2g 氟化铝、13.2 g 18 冠醚 6，100 mL 二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 30 °C。反应 3 小时后，用气相色谱分析反应产物全氟-2-甲基-3-戊酮，以全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷计转化率为 67.3%。

表 1

实施例	催化剂	助剂	催化剂质量/g	助剂质量/g	转化率
1	氟化钠	环丁砜	2.1	6	57.9%
2	氟化钾	环丁砜	2.9	6	65.6%
3	氟化铯	环丁砜	7.6	6	70.1%
4	氟化铝	环丁砜	4.2	6	75.0%
5	氟化钠	15 冠醚 5	2.1	11	83.8%
6	氟化铝	15 冠醚 5	4.2	11	82.1%
7	氟化钠	18 冠醚 6	2.1	13.2	89.3%
8	氟化钾	18 冠醚 6	2.9	13.2	90.5%
9	氟化铝	18 冠醚 6	4.2	13.2	67.3%

实施例 10

反应装置和操作条件与实施例 6 相同，但催化剂和助剂的加料量有所改变。在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 158 g 全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷、2.1g 氟化铝、5.5g 15 冠醚 5，100 mL 二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 30 °C。反应 3 小时后，用气相色谱分析反应产物全氟-2-甲基-3-戊酮，以全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷计转化率为 60.8%。

实施例 11

反应装置和操作条件与实施例 6 相同，但催化剂和助剂的加料量有所改变。在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 158 g 全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷、6.3g 氟化铝、16.5g 15 冠醚 5，100 mL 二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 30 °C。反应 3 小

时后，用气相色谱分析反应产物全氟-2-甲基-3-戊酮，以全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷计转化率为 95.7%。

实施例 12

反应装置和操作条件与实施例 6 相同，但催化剂和助剂的加料量有所改变。在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 158 g 全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷、12.6g 氟化铝、33.0g 15 冠醚 5，100 mL 二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 30 °C。反应 3 小时后，用气相色谱分析反应产物全氟-2-甲基-3-戊酮，以全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷计转化率为 95.9%。

实施例 13

反应装置和操作条件与实施例 6 相同，但催化剂和助剂的加料量有所改变。在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 158 g 全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷、6.3g 氟化铝、33.0g 15 冠醚 5，100 mL 二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 30 °C。反应 3 小时后，用气相色谱分析反应产物全氟-2-甲基-3-戊酮，以全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷计转化率为 95.1%。

实施例 14

反应装置和操作条件与实施例 6 相同，但催化剂和助剂的加料量有所改变。在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 158 g 全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷、6.3g 氟化铝、49.5g 15 冠醚 5，100 mL 二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 30 °C。反应 3 小时后，用气相色谱分析反应产物全氟-2-甲基-3-戊酮，以全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷计转化率为 87.9%。

表 2

实施例	催化剂质量/g	助剂质量/g	转化率
10	2.1	5.5	60.8%
11	6.3	16.5	95.7%
12	12.6	33.0	95.9%
13	6.3	33.0	95.1%
14	6.3	49.5	87.9%

实施例 15

反应装置和操作条件与实施例 8 相同，但催化剂和助剂的加料量有所改变。在 500 mL 的

装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 158 g 全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷、1.5g 氟化钾、13.2g 18 冠醚 6，100 mL 二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 30 °C。反应 3 小时后，用气相色谱分析反应产物全氟-2-甲基-3-戊酮，以全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷计转化率为 79.5%。

实施例 16

反应装置和操作条件与实施例 8 相同，但催化剂和助剂的加料量有所改变。在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 158 g 全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷、2.9g 氟化钾、6.6g 18 冠醚 6，100 mL 二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 30 °C。反应 3 小时后，用气相色谱分析反应产物全氟-2-甲基-3-戊酮，以全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷计转化率为 87.4%。

实施例 17

反应装置和操作条件与实施例 8 相同，但催化剂和助剂的加料量有所改变。在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 158 g 全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷、4.5g 氟化钾、19.8g 18 冠醚 6，100 mL 二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 30 °C。反应 3 小时后，用气相色谱分析反应产物全氟-2-甲基-3-戊酮，以全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷计转化率为 99.9%。

表 3

实施例	催化剂质量/g	助剂质量/g	转化率
15	1.5	13.2	79.5%
16	2.9	6.6	87.4%
17	4.5	19.8	99.9%

实施例 18

反应装置和操作条件与实施例 13 相同，但反应温度改变为 50°C，反应 3 小时后，转化率以全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷计为 98.3%。

实施例 19

反应装置和操作条件与实施例 17 相同，但反应温度改变为 50°C，反应 1 小时后，转化率以全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷计为 99.2%。

实施例 20

在 1500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 900 mL 市售的有效氯含量为 10%的次氯酸钠水溶液，100 mL 的乙腈和 5.4 mL (4.9 g) 的 30%三甲胺水溶液。

开启搅拌，降温至 0℃，加入 150 g 的全氟-2-甲基-2-戊烯。反应 3 小时后，分液得到反应液下层粗品 145 g，收率 91.8%，用气相色谱分析分离后的反应液，产物为全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷，以全氟-2-甲基-2-戊烯计转化率为 77.2%。

实施例 21

在 1500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 900 mL 市售的有效氯含量为 10%的次氯酸钠水溶液，100 mL 的乙腈和 2.6mL(1.8 g)的二乙胺。开启搅拌，降温至 0℃，加入 150 g 的全氟-2-甲基-2-戊烯。反应 3 小时后，分液得到反应液下层粗品 145g，收率 91.1%，用气相色谱分析分离后的反应液，产物为全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷，以全氟-2-甲基-2-戊烯计转化率为 75.1%。

实施例 22

在 1500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 900 mL 市售的有效氯含量为 10%的次氯酸钠水溶液，100 mL 的乙腈和 3.5mL(2.5 g)的三乙胺。开启搅拌，降温至 0℃，加入 150 g 的全氟-2-甲基-2-戊烯。反应 3 小时后，分液得到反应液下层粗品 144g，收率 90.5%，用气相色谱分析分离后的反应液，产物为全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷，以全氟-2-甲基-2-戊烯计转化率为 60.0%。

实施例 23

在 1500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 900 mL 市售的有效氯含量为 10%的次氯酸钠水溶液，100 mL 的乙腈和 1.5g 的尿素。开启搅拌，降温至 0℃，加入 150 g 的全氟-2-甲基-2-戊烯。反应 3 小时后，分液得到反应液下层粗品 143g，收率 94.9%，用气相色谱分析分离后的反应液，产物为全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷，以全氟-2-甲基-2-戊烯计转化率为 83.5%。

实施例 24

在 1500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 900 mL 市售的有效氯含量为 10%的次氯酸钠水溶液，100 mL 的乙腈和 2.9g 的四甲基尿素。开启搅拌，降温至 0℃，加入 150 g 的全氟-2-甲基-2-戊烯。反应 3 小时后，分液得到反应液下层粗品 142.5g，收率 90.2%，用气相色谱分析分离后的反应液，产物为全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷，以全氟-2-甲基-2-戊烯计转化率为 58.5%。

表 4

实施例	催化剂	催化剂质量/g	催化剂体积/mL	收率	转化率
20	30%三甲胺	4.9	5.4	91.8%	77.2%
21	二乙胺	1.8	2.6	91.1%	75.1%

22	三乙胺	2.5	3.5	90.5%	60.0%
23	尿素	1.5	——	94.9%	83.5%
24	四甲基尿素	2.9	——	90.2%	58.5%

实施例 25

在 1500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中, 分别加入 900 mL 市售的有效氯含量为 10% 的次氯酸钠水溶液, 100 mL 的乙腈和 1.5g 的尿素。开启搅拌, 降温至 5℃, 加入 150 g 的全氟-2-甲基-2-戊烯。反应 3 小时后, 分液得到反应液下层粗品 150g, 收率 95.0%, 用气相色谱分析分离后的反应液, 产物为全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷, 以全氟-2-甲基-2-戊烯计转化率为 85.5%。

实施例 26

在 1500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中, 分别加入 900 mL 市售的有效氯含量为 10% 的次氯酸钠水溶液, 100 mL 的乙腈和 1.5g 的尿素。开启搅拌, 降温至 10℃, 加入 150 g 的全氟-2-甲基-2-戊烯。反应 3 小时后, 分液得到反应液下层粗品 151g, 收率 95.2%, 用气相色谱分析分离后的反应液, 产物为全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷, 以全氟-2-甲基-2-戊烯计转化率为 93.7%。

实施例 27

在 1500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中, 分别加入 900 mL 市售的有效氯含量为 10% 的次氯酸钠水溶液, 100 mL 的乙腈和 1.5g 的尿素。开启搅拌, 降温至 20℃, 加入 150 g 的全氟-2-甲基-2-戊烯。反应 3 小时后, 分液得到反应液下层粗品 149g, 收率 94.4%, 用气相色谱分析分离后的反应液, 产物为全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷, 以全氟-2-甲基-2-戊烯计转化率为 90.0%。

实施例 28

在 1500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中, 分别加入 900 mL 市售的有效氯含量为 10% 的次氯酸钠水溶液, 100 mL 的乙腈和 1.5g 的尿素。开启搅拌, 降温至 35℃, 加入 150 g 的全氟-2-甲基-2-戊烯。反应 3 小时后, 分液得到反应液下层粗品 139g, 收率 88.2%, 用气相色谱分析分离后的反应液, 产物为全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷, 以全氟-2-甲基-2-戊烯计转化率为 67.6%。

实施例 29

在 1500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中, 分别加入 900 mL 市售的有效氯含量为 10% 的次氯酸钠水溶液, 100 mL 的乙腈和 0.6g 的尿素。开启搅拌, 降温至 10℃, 加入 150 g 的全氟-2-甲基-2-戊烯。反应 3 小时后, 分液得到反应液下层粗品 151g, 收率 95.2%,

用气相色谱分析分离后的反应液，产物为全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷，以全氟-2-甲基-2-戊烯计转化率为 74.9%。

实施例 30

在 1500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 900 mL 市售的有效氯含量为 10%的次氯酸钠水溶液，100 mL 的乙腈和 3.0g 的尿素。开启搅拌，降温至 10℃，加入 150 g 的全氟-2-甲基-2-戊烯。反应 3 小时后，分液得到反应液下层粗品 151g，收率 95.2%，用气相色谱分析分离后的反应液，产物为全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷，以全氟-2-甲基-2-戊烯计转化率为 99.3%。

实施例 31

在 1500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 900 mL 市售的有效氯含量为 10%的次氯酸钠水溶液，100 mL 的乙腈和 6.0g 的尿素。开启搅拌，降温至 10℃，加入 150 g 的全氟-2-甲基-2-戊烯。反应 3 小时后，分液得到反应液下层粗品 150g，收率 95.2%，用气相色谱分析分离后的反应液，产物为全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷，以全氟-2-甲基-2-戊烯计转化率为 99.4%。

实施例 32

在 1500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 900 mL 市售的有效氯含量为 10%的次氯酸钠水溶液，100 mL 的乙腈和 3.0g 的尿素。开启搅拌，降温至 10℃，加入 150 g 的全氟-2-甲基-2-戊烯。反应 1 小时后，分液得到反应液下层粗 151g，收率 95.3%，用气相色谱分析分离后的反应液，产物为全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷，以全氟-2-甲基-2-戊烯计转化率为 99.3%。

对比实施例 1

反应装置和操作条件与实施例 20 相同，但不添加催化剂，市售的有效氯含量为 10%的次氯酸钠水溶液投料量改为 1400 mL，反应 3 小时后，分液得到反应液下层粗品 132 g，收率 83.54%，用气相色谱分析分离后的反应液，产物全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷的转化率以全氟-2-甲基-2-戊烯计为 50.2%。

表 5

实施例	反应温度/℃	催化剂质量/g	收率	转化率
25	5	1.5	95.0%	85.5%
26	10	1.5	95.2%	93.7%
27	20	1.5	94.4%	90.0%
28	35	1.5	88.2%	67.6%
29	10	0.6	95.2%	74.9%
30	10	3.0	95.2%	99.3%

31	10	6.0	95.2%	99.4%
32	10	3.0	95.3%	99.3%

实施例 33

在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 100 mL 的全氟-4-甲基-2-戊烯、1.05 g 氟化钠、6.6 g 18-冠醚-6，100 mL 的二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 40 °C。反应 3 小时后，用气相色谱分析反应产物，产物为全氟-2-甲基-2-戊烯，以全氟-4-甲基-2-戊烯计转化率为 45.1%。

实施例 34

在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 100 mL 的全氟-4-甲基-2-戊烯、1.45g 氟化钾、6.6 g 18-冠醚-6，100 mL 的二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 40 °C。反应 3 小时后，用气相色谱分析反应产物，产物为全氟-2-甲基-2-戊烯，以全氟-4-甲基-2-戊烯计转化率为 81.8%。

实施例 35

在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 100 mL 的全氟-4-甲基-2-戊烯、3.8g 氟化铯、6.6 g 18-冠醚-6，100 mL 的二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 40 °C。反应 3 小时后，用气相色谱分析反应产物，产物为全氟-2-甲基-2-戊烯，以全氟-4-甲基-2-戊烯计转化率为 85.0%。

实施例 36

在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 100 mL 的全氟-4-甲基-2-戊烯、3.8g 氟化铯、5.5g 15 冠 5 醚，100 mL 的二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 40 °C。反应 3 小时后，用气相色谱分析反应产物，产物为全氟-2-甲基-2-戊烯，以全氟-4-甲基-2-戊烯计转化率为 62.1%。

实施例 37

在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 100 mL 的全氟-4-甲基-2-戊烯、3.8g 氟化铯、3.0g 环丁砜，100 mL 的二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 40 °C。反应 3 小时后，用气相色谱分析反应产物，产物为全氟-2-甲基-2-戊烯，以全氟-4-甲基-2-戊烯计转化率为 87.3%。

实施例 38

在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 100 mL 的全氟-4-甲基-2-戊烯、11.4g 氟化铯、9.0g 环丁砜，100 mL 的二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 40 °C。

反应 3 小时后, 用气相色谱分析反应产物, 产物为全氟-2-甲基-2-戊烯, 以全氟-4-甲基-2-戊烯计转化率为 93.7%。

实施例 39

在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中, 分别加入 100 mL 的全氟-4-甲基-2-戊烯、19.0g 氟化铯、15.0g 环丁砜, 100 mL 的二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 40℃。反应 3 小时后, 用气相色谱分析反应产物, 产物为全氟-2-甲基-2-戊烯, 以全氟-4-甲基-2-戊烯计转化率为 93.7%。

实施例 40

在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中, 分别加入 100 mL 的全氟-4-甲基-2-戊烯、26.6g 氟化铯、21.0g 环丁砜, 100 mL 的二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 40℃。反应 3 小时后, 用气相色谱分析反应产物, 产物为全氟-2-甲基-2-戊烯, 以全氟-4-甲基-2-戊烯计转化率为 95.2%。

实施例 41

在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中, 分别加入 100 mL 的全氟-4-甲基-2-戊烯、11.4g 氟化铯、18.0g 环丁砜, 100 mL 的二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 40℃。反应 3 小时后, 用气相色谱分析反应产物, 产物为全氟-2-甲基-2-戊烯, 以全氟-4-甲基-2-戊烯计转化率为 95.1%。

实施例 42

在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中, 分别加入 100 mL 的全氟-4-甲基-2-戊烯、11.4g 氟化铯、27.0g 环丁砜, 100 mL 的二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 40℃。反应 3 小时后, 用气相色谱分析反应产物, 产物为全氟-2-甲基-2-戊烯, 以全氟-4-甲基-2-戊烯计转化率为 91.9%。

实施例 43

在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中, 分别加入 100 mL 的全氟-4-甲基-2-戊烯、11.4g 氟化铯、18.0g 环丁砜, 100 mL 的二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 55℃。反应 3 小时后, 用气相色谱分析反应产物, 产物为全氟-2-甲基-2-戊烯, 以全氟-4-甲基-2-戊烯计转化率为 98.3%。

实施例 44

在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中, 分别加入 100 mL 的全氟-4-甲基-2-戊烯、11.4g 氟化铯、18.0g 环丁砜, 100 mL 的二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 70℃。反应 3 小时后, 用气相色谱分析反应产物, 产物为全氟-2-甲基-2-戊烯, 以全氟-4-甲基

-2-戊烯计转化率为 99.5%。

实施例 45

在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 100 mL 的全氟-4-甲基-2-戊烯、11.4g 氟化铯、18.0g 环丁砜，100 mL 的二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 70℃。反应 1.5 小时后，用气相色谱分析反应产物，产物为全氟-2-甲基-2-戊烯，以全氟-4-甲基-2-戊烯计转化率为 99.5%。

实施例 46

在 500 mL 的装有回流冷凝管和机械搅拌装置的三口烧瓶中，分别加入 100 mL 的全氟-4-甲基-2-戊烯、11.4g 氟化铯、18.0g 环丁砜，100 mL 的二甘醇二甲醚。开启搅拌后升温至 70℃。反应 0.5 小时后，用气相色谱分析反应产物，产物为全氟-2-甲基-2-戊烯，以全氟-4-甲基-2-戊烯计转化率为 99.5%。

表 6

实施 例	催化剂	助剂	溶剂	反应温 度	催 化 剂 量 mol%	助剂量 mol%	催化剂 /助剂	反 应 时 间/h	转 化 率
33	氟化钠	18冠6醚	DG	40	5	5	1	3	45.1%
34	氟化钾	18冠6醚	DG	40	5	5	1	3	81.8%
35	氟化铯	18冠6醚	DG	40	5	5	1	3	85.0%
36	氟化铯	15冠5醚	DG	40	5	5	1	3	62.1%
37	氟化铯	环丁砜	DG	40	5	5	1	3	87.3%
38	氟化铯	环丁砜	DG	40	15	15	1	3	93.7%
39	氟化铯	环丁砜	DG	40	25	25	1	3	93.7%
40	氟化铯	环丁砜	DG	40	35	35	1	3	95.2%
41	氟化铯	环丁砜	DG	40	15	30	1/2	3	95.1%
42	氟化铯	环丁砜	DG	40	15	45	1/3	3	91.9%
43	氟化铯	环丁砜	DG	55	15	30	1/2	3	98.3%
44	氟化铯	环丁砜	DG	70	15	30	1/2	3	99.5%
45	氟化铯	环丁砜	DG	70	15	30	1/2	1.5	99.5%
46	氟化铯	环丁砜	DG	70	15	30	1/2	0.5	99.5%

权利要求书

1. 一种制备全氟-2-甲基-3-戊酮的方法,其特征在于在氟化盐和醚类化合物存在下,在10~70℃反应温度下,全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷发生催化重排反应生成全氟-2-甲基-3-戊酮;

所述氟化盐选自氟化锂、氟化钠、氟化钾、氟化铯和氟化铝中的一种、两种或三种以上组合;

所述醚类化合物选自乙醚、环丁砜、15-冠醚-5 和 18-冠醚-6 中的一种、两种或三种以上组合;

所述醚类化合物与氟化盐的摩尔配比为 0.5~5.0:1;

所述氟化盐与全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷的摩尔配比为 0.02~0.5:1。

2. 按照权利要求 1 所述的制备全氟-2-甲基-3-戊酮的方法,其特征在于所述氟化盐选自氟化钾、氟化铯和氟化铝中的一种、两种或三种。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的制备全氟-2-甲基-3-戊酮的方法,其特征在于所述醚类化合物选自环丁砜、15-冠醚-5 和 18-冠醚-6 中的一种、两种或三种。

4. 按照权利要求 1、2 或 3 所述的制备全氟-2-甲基-3-戊酮的方法,其特征在于所述醚类化合物与氟化盐的摩尔配比为 0.75~3.0:1。

5. 按照权利要求 1、2、3 或 4 所述的制备全氟-2-甲基-3-戊酮的方法,其特征在于所述氟化盐与全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷的摩尔配比为 0.05~0.35:1。

6. 按照权利要求 1、2、3、4 或 5 所述的制备全氟-2-甲基-3-戊酮的方法,其特征在于所述全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷是以氨基化合物为环氧化催化剂,在非质子溶剂中,全氟-2-甲基-2-戊烯和氧化剂反应制备,反应温度-5~35℃;

所述氧化剂选自次氯酸、次氯酸钠、和次氯酸钙中的一种、两种或三种组合;

所述氨基化合物选自三甲胺、二乙胺、三乙胺、尿素和四甲基尿素中的一种、两种或三种以上组合;

所述氧化剂与全氟-2-甲基-2-戊烯的摩尔配比为 1~2:1;

所述环氧化催化剂与全氟-2-甲基-2-戊烯的摩尔配比为 0.02~0.30:1。

7. 按照权利要求 6 所述的制备全氟-2-甲基-3-戊酮的方法, 其特征在于所述全氟-2-甲基-2-戊烯是在在非质子极性溶剂中, 在催化剂的作用下, 在 40~80℃温度下由全氟-4-甲基-2-戊烯异构化生成,

所述催化剂由主催化剂和助催化剂组成, 主催化剂选自氟化锂、氟化钠、氟化钾、氟化铯或氟化铝中的一种、两种或三种以上组合;

所述助催化剂选自乙醚、环丁砜、15-冠醚-5 或 18-冠醚-6 中的一种、两种或三种以上组合;

所述主催化剂与助催化剂的摩尔配比为 1~0.1:1;

所述主催化剂与全氟-4-甲基-2-戊烯的摩尔配比为 0.05~0.5:1;

所述助催化剂与全氟-4-甲基-2-戊烯的摩尔配比为 0.05~0.5:1;

所述非质子溶剂选自甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、乙腈或 N,N'-二甲基甲酰胺中的一种、两种或三种以上组合。

8. 一种制备全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷的方法, 其特征在于: 以氨基化合物为环氧化催化剂, 在非质子溶剂中, 全氟-2-甲基-2-戊烯和氧化剂反应制备全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷, 反应温度-5~35℃;

所述氧化剂选自次氯酸、次氯酸钠、和次氯酸钙中的一种、两种或三种组合;

所述氨基化合物选自三甲胺、二乙胺、三乙胺、尿素和四甲基尿素中的一种、

所述氨基化合物选自三甲胺、二乙胺、三乙胺、尿素和四甲基尿素中的一种、两种或三种以上组合;

所述氧化剂与全氟-2-甲基-2-戊烯的摩尔配比为 1~2:1;

所述环氧化催化剂与全氟-2-甲基-2-戊烯的摩尔配比为 0.02~0.30:1。

9. 按照权利要求 8 所述的制备全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷的方法, 其特征在于:

所述全氟-2-甲基-2-戊烯是在在非质子极性溶剂中, 在催化剂的作用下, 在 40~80℃温度下由全氟-4-甲基-2-戊烯异构化生成,

所述催化剂由主催化剂和助催化剂组成, 主催化剂选自氟化锂、氟化钠、氟化钾、氟化铯或氟化铝中的一种、两种或三种以上组合;

所述助催化剂选自乙醚、环丁砜、15-冠醚-5 或 18-冠醚-6 中的一种、两种或三种以上组合;

所述主催化剂与助催化剂的摩尔配比为 1~0.1:1;

所述主催化剂与全氟-4-甲基-2-戊烯的摩尔配比为 0.05~0.5:1;

所述助催化剂与全氟-4-甲基-2-戊烯的摩尔配比为 0.05~0.5:1;

所述非质子溶剂选自甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、乙腈或 N,N'-二甲基甲酰胺中的一种、两种或三种以上组合。

10. 一种由全氟-4-甲基-2-戊烯催化异构化制备全氟-2-甲基-2-戊烯的方法, 其特征在于: 在非质子极性溶剂中, 在催化剂的作用下, 在 40~80℃温度下全氟-4-甲基-2-戊烯异构化生成全氟-2-甲基-2-戊烯,

所述催化剂由主催化剂和助催化剂组成, 主催化剂选自氟化锂、氟化钠、氟化钾、氟化铯或氟化铝中的一种、两种或三种以上组合;

所述助催化剂选自乙醚、环丁砜、15-冠醚-5 或 18-冠醚-6 中的一种、两种或三种以上组合;

所述主催化剂与助催化剂的摩尔配比为 1~0.1:1;

所述主催化剂与全氟-4-甲基-2-戊烯的摩尔配比为 0.05~0.5:1;

所述助催化剂与全氟-4-甲基-2-戊烯的摩尔配比为 0.05~0.5:1;

所述非质子溶剂选自甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、乙腈或 N,N'-二甲基甲酰胺中的一种、两种或三种以上组合。