



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 053 214** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 07 C 19/08, 17/361**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 4900185/04, 04.12.1990

(46) Дата публикации: 27.01.1996

(56) Ссылки: 1. Патент США N 3555100, кл. 260 - 615, опублик. 1968. 2. Авторское свидетельство СССР N 659555, кл. C 07C 19/08, 1977. 3. Патент Великобритании N 1204706, кл. C 02C, опублик. 1968. (56)4. Патент Бельгии N 694371, кл. C 08F 19/08, опублик. 1967. 5. Патент США N 2790815, кл. 260-408, опублик. 1957. 6. Патент США N 3899541, кл. 260-408, опублик. 1967. 7. Haszeldine A, Reedman K. Chem Soc., 1953, 1948. 8. Сергучев Ю.А. и Давыдова В.Г. Окислительное декарбосилирование алифатических перфторкарбонных кислот. - Жорх, 1982, вып.12, 2610-2611.

(71) Заявитель:

Селищев Б.Н.,
Мосова Н.Н.,
Бахмутов Ю.Л.,
Нейфельд П.Г.

(72) Изобретатель: Селищев Б.Н.,
Мосова Н.Н., Бахмутов Ю.Л., Нейфельд П.Г.

(73) Патентообладатель:

Селищев Борис Николаевич

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИФТОРАЛКАНОВ

(57) Реферат:

Использование: получение ПАВ, мономеров и растворителей. Сущность изобретения: окислительное декарбосилирование солей кислот RCOOH или смесей RCOOH и R'COOH с получением полифторалканов общей формулы R - R или R-R' соответственно. Условия реакции: водный раствор персульфатов щелочных металлов, 90 - 110°C, концентрация исходных солей 28 - 55 мас.%. Исходные реагенты 1: Na-соль перфтормасляной кислоты R = C₃F₇, БФ C₄F₇NaO₂; Na-соль гидроперфторантановой кислоты, R = C₆HF₁₃, БФ C₇HF₁₃NaO₂. Продукты: перфторгексан, БФ C₆F₁₄, т. кип. 57,2°C; гидроперфторнонан, БФ C₉HF₁₉, т.кип. 139 °С; дигидроперфтордодекан, БФ C₁₂H₂F₂₄, т.кип. 202 - 204°C, т.пл. 68 - 69°C. Реагенты 2: Насоль перфторвалериановой кислоты, R = C₄F₉, БФ C₄F₉NaO₂; Na-соль 5-гидроперфторвалериановой кислоты, R = C₄HF₈, БФ C₄HF₈NaO₂. Продукты: перфтороктан, БФ C₈F₁₈, т.кип. 104°C;

гидроперфтороктан, БФ C₈HF₁₇, т. кип. 114 - 115°C; дигидроперфтороктан, БФ C₈H₂F₁₆, т.кип. 134 - 135°C. Реагенты 3: Na-соль перфтормасляной кислоты, R = C₃F₇, БФ C₄F₇NaO₂; Na-соль 7-хлорперфторэнантановой кислоты, R = C₆ClF₁₃, БФ C₇ClF₁₃NaO₂. Продукты: 1-хлорперфторнонан БФ C₉ClF₁₉, т. кип. 151,5°C; дихлорперфтордодекан, БФ C₁₂Cl₂F₂₄, т.кип. 221 - 222°C, т.пл. 90 - 91 °С. Реагент 4: Na-соль 9-гидроперфторпеларгоновой кислоты, R = C₈HF₁₆, БФ C₉H₁₆NaO₂. Продукт: 1,16-дигидроперфторгексадекан БФ C₁₆H₂F₃₂ т.кип. 262°C, т.пл. 120 - 123°C. Реагент 5: Na-соль 5,6-дихлорперфторкаприловой кислоты, R = C₇Cl₂F₁₃, БФ C₈Cl₂F₁₃NaO₂. Продукт: 2, 3, 12, 13-тетрахлорперфтортетрадекан БФ C₁₄Cl₄F₂₆ т.кип. 290°C. Реагент 6: Na-соль 13-гидроперфтортридекановой кислоты R = C₁₃HF₂₆, БФ C₁₄HF₂₆NaO₂. Продукт: 1,24-дигидроперфтортетракозан, БФ C₂₆H₂F₅₂, т.пл. 222°C. 1 табл.

RU 2 053 214 C1

RU 2 053 214 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 053 214** ⁽¹³⁾ **C1**
 (51) Int. Cl.⁶ **C 07 C 19/08, 17/361**

RUSSIAN AGENCY
 FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4900185/04, 04.12.1990

(46) Date of publication: 27.01.1996

(71) Applicant:
**Selishchev B.N.,
 Mosova N.N.,
 Bakhmutov Ju.L.,
 Neifel'd P.G.**

(72) Inventor: **Selishchev B.N.,
 Mosova N.N., Bakhmutov Ju.L., Neifel'd P.G.**

(73) Proprietor:
Selishchev Boris Nikolaevich

(54) **METHOD FOR PRODUCTION OF POLYFLUOROALKANES**

(57) Abstract:

FIELD: production of surfactants, monomers and solvents. SUBSTANCE: method is carried out by oxidizing decarboxylation of salts of RCOOH acids or mixture of RCOOH and R'COOH to produce polyfluoroalkanes having common formula R-R or R-R' respectively. Said reaction takes place at 90-110 C in aqueous solution of persulfates of alkali metals, initial concentration of origin salts being 28-55 mass %. Sodium salt of perfluorobutyric acid $R = C_3F_7$ having essential formula $C_4F_7NaO_2$ is used as reagent 1. Sodium salt off hydroperfluorante acid $R = C_6HF_{13}$ having essential formula $C_7HF_{13}NaO_2$. Desired products are: perfluoro hexane having essential formula C_6F_{14} and boiling point 57.2 C, hydroperfluoro nonane having essential formula C_9HF_{19} and boiling point 139 C, dihydroperfluoro dodecane having essential formula $C_{12}H_2F_{24}$, and boiling point is 202-204 C, and melting point is 68-69 C. Sodium salt of perfluorovaleric acid $R = C_4F_9$ having essential formula $C_4F_9NaO_2$ and sodium salt of 5-hydroperfluoro valeric acid $R = C_4HF_8$ having essential formula $C_4HF_8NaO_2$ are used as reagents 2. Desired products are perfluoro octane having essential formula C_8F_{18} and boiling point 104 C, hydroperfluoro octane having essential formula C_8HF_{17} and boiling point 114-115 C,

dihydroperfluoro octane having essential formula $C_8H_2F_{16}$ and boiling point 134-135 C. Sodium salt of perfluorobutyric acid $R = C_3F_7$ having essential formula $C_4F_7NaO_2$, sodium salt of 7-chloroperfluorenanthic acid $R = C_6ClF_{13}$ having essential formula $C_7ClF_{13}NaO_2$ are used as reagents 3. Desired products are: 1-chloroperfluoro nonane having essential formula C_9ClF_{19} and boiling point 151.5 C, dichloroperfluoro dodecane having essential formula $C_{19}Cl_2F_{24}$ and boiling point 221-222 C and melting point 90-91 C. Sodium salt of 9-hydroperfluoropelargonic acid $R = C_8HF_{16}$ having essential formula $C_9H_{16}NaO_2$ is used as reagent 4. Desired product is 1,16-dihydroperfluoro hexadecane having essential formula $C_{16}H_2F_{32}$ and boiling point 262 C and melting point 120-123 C. Sodium salt of 5,6-dichloroperfluorocaprylic acid $R = C_7Cl_2F_{13}$ having essential formula $C_8Cl_2F_{13}NaO_2$ is used as reagent 5. Desired product is 2,3,12,13-tetrachlorperfluoro tetradecane having essential formula $C_{14}Cl_4F_{26}$ and boiling point 290 C. Sodium salt of 13-hydroperfluorotridecanoic acid $R = C_{13}HF_{26}$ having essential formula $C_{14}HF_{26}NaO_2$ is used as reagent 6. Desired product is 1,24-dihydroperfluoro tetracosane having essential formula $C_{26}H_2F_{52}$ and melting point 222 C. EFFECT: improves efficiency of method. 1 tbl

RU 2 053 214 C1

RU 2 053 214 C1

Изобретение относится к органической химии, в частности к способу получения полифторалканов общей формулы R-R', где R и R' одинаковые или разные группы из числа $CF_3(CF_2)_n$, где $n=2-9$, $CClF_2(CF_2)_n$, где $n=2-9$, $CHF_2(CF_2)_n$, где $n=3-11$, $(CF_3)_2CF(CF_2)_3$, $CF_3(CClF)_2(CF_2)_4$, которые могут быть использованы для синтеза высших моно- и дикарбоновых кислот, поверхностно-активных веществ на их основе, смазочных материалов, мономеров, растворителей, диэлектриков.

Методы получения полифторалканов $X(CF_2)_nX'$, в которых $X=H$, $X'=F$ или $X=X'=F$, основаны на взаимодействии фторангидридов полифторированных кислот с SbF_5 в безводной среде при температуре 25-250°C в течение 10-30 ч с выходом 63-87% [1] или каталитическом декарбонилировании фторангидридов полифторированных кислот при температуре 225-500°C с выходом 90% и конверсией 40% [2]

Полифторалканы с $X'=F$, $X=H$, Cl получают фторированием при температуре 50-400°C полифторированных спиртов общей формулы $H(CF_2)_nCH_2OH$, ($n=2-8$) высшими фторидами металлов с выходом 52-62% [3] или галоидированием соответствующих фторпроизводных при температуре 450-700 °C с выходом 80% [4]

Основной недостаток перечисленных способов связан с использованием высокотоксичных и труднодоступных исходных компонентов и недостаточной универсальностью, так как длина фторуглеродной цепи получающихся полифторалканов во всех случаях лимитируется длиной цепи исходных компонентов. Последнее обстоятельство в значительной мере ограничивает возможности использования полифторалканов для синтеза, в частности, высших перфтор- и w-хлорперфторкарбоновых кислот [5] которые широко используются в качестве поверхностно-активных веществ в различных областях техники.

Увеличения длины фторуглеродной цепи образующихся перфторалканов позволяют достичь методы, основанные на димеризации. Так, димеризацией перфторалкилиодидов под действием CsF , RbF при температуре 350°C и саморазвивающемся давлении получены перфторалканы с выходом 80% [6] а пиролизом серебряных солей перфторкислот получены перфторалканы с выходом 81-85% [7]

Однако эти методы связаны с использованием дорогостоящего и малодоступного сырья. Наиболее близким к предлагаемому способу является метод получения перфторалканов путем окислительного декарбоксилирования перфторкислот в водной среде под действием надсернистого калия в присутствии азотнокислого серебра или декарбоксилирование 9%-ных водных растворов солей перфторкислот с выходом 62,5-99% [8] в расчете на конвертируемую кислоту или ее соль. Существенным преимуществом этого способа является то, что процесс протекает в мягких условиях в водной среде при температуре 95°C. Однако этот способ является недостаточно

универсальным, так как в условиях этого способа высокий выход перфторалкана наблюдается только при декарбоксилировании солей перфторэнантовой кислоты и падает по мере уменьшения длин фторуглеродной цепи исходных солей, что, по-видимому, связано с их эмульгирующими свойствами. Так, если из соли перфторэнантовой кислоты, являющейся хорошим эмульгатором, получен перфторалкан с выходом 99,0% из соли перфторвалериановой 90,6% то из соли перфтормасляной кислоты, где эмульгирующие свойства значительно слабее, только 62,5% Установлено, что для димеризации солей полифторированных кислот, обладающих слабыми эмульгирующими свойствами, например $H(CF_2)_4COONa$, метод становится малопригодным.

Недостатком приведенного способа является также нетехнологичность процесса при получении более крупных количеств целевого продукта, связанная с газовыделением и интенсивным пенообразованием, приводящим к выносу реакционной массы из реактора и падению выхода целевого продукта. Уменьшение же загрузок резко снижает съем продукта с единицы реакционного объема.

Целью изобретения является создание достаточно универсального и технологичного способа получения полифторалканов различного строения и длины фторуглеродной цепи с высоким выходом целевого продукта.

Цель достигается тем, что в качестве исходных берут 28-55%-ные растворы солей полифторкарбоновых кислот общей формулы R_fCOOM , где $R_f=CF_3(CF_2)_n$, где $n=2-9$, $CClF_2(CF_2)_n$, где $n=2-9$, $CHF_2(CF_2)_n$, где $n=3-11$, $(CF_3)_2CF(CF_2)_3$, $CF_3(CClF)_2(CF_2)_4$, $M=K, Na$, или их смесей, которые подвергают декарбоксилированию под действием персульфата натрия или калия, процесс проводят при повышении температуры от 90 до 110°C с одновременной отгонкой продуктов реакции.

Использование в процессе декарбоксилирования вместо 9%-ного раствора соли перфторкислот, как это имеет место в прототипе, более концентрированного 28-55% -ного раствора позволяет включить в процесс димеризации соли многих полифторированных кислот, в том числе обладающие слабыми эмульгирующими свойствами и неспособные к димеризации в условиях прототипа. Дальнейшее повышение концентрации раствора соли практически нецелесообразно, так как образующаяся густая реакционная масса затрудняет выделение целевого продукта. Снижение же концентрации раствора соли за указанные пределы усиливает пенообразование и снижает выход целевого продукта, а при использовании соли со слабыми эмульгирующими свойствами вместо димера наблюдается выделение исходной кислоты.

Использование в процессе декарбоксилирования смеси различных солей полифторкарбоновых кислот позволяет получать полифторалканы различного строения и различной длины фторуглеродной цепи. Реакция начинается при температуре 90

°С, постепенное повышение температуры реакционной смеси до 110°С и проведение одновременной отгонки продуктов реакции позволяет снизить возможность протекания побочных процессов и повысить выход целевого продукта (пример 10). Дальнейшее повышение температуры водного раствора солей практически невозможно.

Сущность предлагаемого способа иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. В круглодонную колбу вместимостью 1 л, снабженную газоподводящей трубкой, термометром, нисходящим холодильником, сборником и охлаждаемой ловушкой, загрузили 60 г (0,25 М) натриевой соли перфтормасляной кислоты, 60 г (0,16 М) натриевой соли 7-гидроперфторэнантовой кислоты, 115 г (0,42 М) надсернистого калия и 130 г воды (концентрация исходных солей 48%). Содержимое колбы продували током углекислого газа и нагревали на водяной бане. При температуре 90-97°С происходит реакция, сопровождающаяся газовыделением, вспениванием реакционной смеси и отгонкой смеси фторалканов с водой. Из отгона выделено 65 г продукта.

Кубовый остаток в колбе разбавляли водой, отфильтровывали и сушили на воздухе. Получили 20 г твердого продукта. Объединенный продукт 85 г (92%) содержит, по ГЖК, три основных компонента, составляющих в сырце соответственно 24, 41 и 32%. Анализ проводили на хроматографе ЛХМ-72 с детектором по теплопроводности и колонкой из нержавеющей стали длиной 3 м. В качестве сорбента использованы цветохром-1 к, пропитанный жидкостью ФС-169 в количестве 15% от массы цветохрома. При ректификации они выделены и идентифицированы с помощью ЯМР-спектроскопии на спектрометре WP-80SY фирмы Брукер как перфторгексан, 1-гидроперфторнонан и 1,2-дигидроперфтордодекан (соединения I-III). Результаты приведены в таблице.

Пример 2. В условиях, аналогичных примеру 1, из раствора 60 г (0,19 М) натриевой соли перфторвалериановой кислоты, 60 г (0,22 М) натриевой соли 5-гидроперфторвалериановой кислоты и 140 г (0,52 М) надсернистого калия в 300 мл воды (концентрация исходных солей 28,6%) получено 72 г (86,7%) смеси фторалканов, содержащей 27% перфтороктана, 47% 1-гидроперфтороктана и 22% 1,8-дигидроперфтороктана (соединения IV-VI).

Пример 3. 72 г (0,25 М) натриевой соли перфторвалериановой кислоты, 64 г (0,17 М) натриевой соли 7-гидроперфторэнантовой кислоты и 110 г (0,4 М) надсернистого калия в 110 мл воды (55%-ный раствор) загружали в колбу, снабженную газоподводящей трубкой, термометром, нисходящим холодильником, охлаждаемой ловушкой, и нагревали на глицериновой бане. Реакция начинается при 90°С. Для удаления продуктов реакции температуру в колбе постепенно повышали до 110°С. Получено 95 г (88,8%) смеси алканов, содержащей 20% перфтороктана, 58% 1-гидроперфтордекана и 18% 1,12-дигидроперфтордодекана (соединения IV, VII, III).

Пример 4. В условиях, аналогичных

примеру 1, из раствора 50 г (0,21 М) натриевой соли перфтормасляной кислоты, 60 г (0,15 М) натриевой соли 7-хлорперфторэнантовой кислоты и 100 г (0,37 М) надсернистого калия в 130 мл воды (45,8%-ный раствор) получено 74 г (86%) смеси фторалканов, содержащей 18% перфторгексана, 53% 1-хлорперфторнонана и 25% 1,12-дихлорперфтордодекана (соединение I, VII, IX).

Пример 5. Раствор 30 г (0,06 М) натриевой соли 9-гидроперфторпеларгоновой кислоты и 10 г (0,4 М) надсернистого натрия в 60 мл воды (33%-ный раствор) продували током углекислого газа и нагревали при 97°С на водяной бане в колбе с обратным холодильником. После окончания реакции содержимое колбы разбавляли водой, фильтровали, сушили и перегоняли под вакуумом. Получено 23,5 г (91,4%) 1,16-дигидроперфторгексадекана (соединение X).

Пример 6. В условиях примера 5 из раствора 60 г (0,12 М) калиевой соли 5,6-дихлорперфторкаприловой кислоты и 50 г (0,18 М) надсернистого калия в 60 мл воды (50%-ный раствор) получено 44 г (88%) 2,3,12,13-тетрахлорперфтортетрадекана (соединение XI).

Пример 7. В условиях примера 5 из раствора 50 г (0,08 М) натриевой соли 13-гидроперфтортридекановой кислоты и 30 г (0,11 М) надсернистого калия в 100 мл воды (33,3%-ный раствор) получено 41 г (93%) 1,2,4-дигидроперфтортетракозана (соединение XII).

Пример 8. Раствор 40 г (0,13 М) калиевой соли перфторвалериановой кислоты и 53 г (0,20 М) надсернистого калия в 400 мл воды (9%-ный раствор) загружали в колбу с обратным холодильником, продували инертным газом и нагревали на водяной бане при 95 °С. Реакция происходит с сильным пенообразованием. После окончания реакции образующийся продукт отделяли и промывали водой. Получено 13 г перфтороктана. Выход продукта (без учета конверсии) составляет 45%

Пример 9. Раствор 40 г (0,13 М) калиевой соли перфторвалериановой кислоты и 53 г (0,20 М) надсернистого калия в 70 мл воды (36%-ный раствор) загружали в колбу с обратным холодильником, продували инертным газом и нагревали на водяной бане при 95 °С. После окончания реакции продукт отделяли, промывали водой. Получено 20 г перфтороктана. Выход (без учета конверсии) составил 69%

Пример 10. Раствор 40 г (0,13 М) калиевой соли перфторвалериановой кислоты и 53 г (0,20 М) надсернистого калия в 70 мл воды (36%-ный раствор) загружали в колбу с нисходящим холодильником, продували инертным газом и нагревали на водяной бане при 95 °С. Реакцию проводили с одновременной отгонкой продукта реакции и воды, пенообразование умеренное. После окончания реакции продукт отделяли, промывали водой. Получено 28,8 г перфтороктана. Выход продукта без учета конверсии составил 99%

Пример 11. В условиях, аналогичных

примеру 3, из раствора 80 г калиевой соли перфторундекановой кислоты и 53 г надсернистого калия в 80 мл воды (50%-ный раствор) получено 65,5 г (92%) перфторэйкозана (соединение XIII).

П р и м е р 12. В условиях, аналогичных примеру 1, из раствора 8,8 г калиевой соли 4-хлорперфтормасляной кислоты, 15 г калиевой соли перфторэнантовой кислоты и 22 г надсернистого калия в 25 мл воды (48%-ный раствор) получено 15 г (88%) смеси алканов, содержащей 21% 1,6-дихлорперфторгексана, 52% 1-хлорперфторнонана и 27% перфтордодекана (соединения XIV, VIII, XV).

П р и м е р 13. В условиях, аналогичных примеру 1, из 70 г калиевой соли 11-хлорперфторундекановой кислоты, 58 г натриевой соли перфторвалериановой кислоты и 122 г надсернистого калия в 130 мл воды (50%-ный раствор) получена смесь алканов, содержащая 28% перфтороктана, 49% 1-хлорперфтортетрадекана и 23% 1,20-дихлорперфторэйкозана (соединения IV, XVI, XVII).

П р и м е р 14. В условиях примера 5 из раствора 1,6 г калиевой соли 4-трифторметилперфторкапроновой кислоты и 1,6 г надсернистого калия в 3 мл воды (35%-ный раствор) получено 1 г (80%) 2,9-диметилперфтордекана (соединение XVIII).

Предлагаемый способ получения полифторалканов обладает рядом технико-экономических преимуществ по сравнению с прототипом.

Использование в процессе декарбосилирования 28-55%-ного раствора солей полифторкарбоновых кислот вместо 9% в условиях прототипа не только позволяет за счет увеличения концентрации раствора в 3-5 раз увеличить съём продукта с единицы объема реактора, но и повышает выход целевого продукта. Так, если при декарбосилировании раствора соли перфторвалериановой кислоты в условиях прототипа выход перфтороктана составил

45% (пример 8), то при декарбосилировании 36%-ного раствора этой соли выход перфтороктана составил 69% (пример 9), а при одновременной отгонке продуктов реакции 99% (пример 10).

5 Повышение концентрации раствора солей полифторкарбоновых кислот в процессе декарбосилирования оказывает еще одно положительное воздействие на протекание процесса. Если декарбосилирование 9%-ных растворов солей полифторкарбоновых кислот, являющихся хорошими эмульгаторами, сопровождается чрезвычайно сильным вспениванием реакционной массы с выносом ее из реактора, то применение для декарбосилирования более

10 концентрированного 28-55%-ного раствора солей полифторкарбоновых кислот, позволило в значительной степени устранить и этот недостаток, подавить интенсивное пенообразование и повысить в 6-8 раз эффективность работы установки.

20 Формула изобретения:

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ

ПОЛИФТОРАЛКАНОВ общей формулы

$R-R'$,

25 где R и R' - одинаковые или различные, группы из числа $C_3 - C_{10}$ -перфторалкил, или $CHF_2(CF_2)_n$, где $n = 3 - 11$, или $CClF_2(CF_2)_n$, где $n = 2 - 9$, или $CF_3(CClF)_2(CF_2)_4$, или $(CF_3)_2CF(CF_2)_3$,

30 окислительным декарбосилированием

солей кислот общей формулы

$RCOON(R = R')$

или смесей солей кислот

$RCOON$ и $R'COON$,

где R и R' имеют указанные значения,

35 в водном растворе действием персульфатов щелочных металлов, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода целевого продукта и упрощения технологии, концентрацию исходных солей выбирают в пределах 28 - 55 мас.%, а процесс ведут при 90 - 110°C с

40 одновременной отгонкой продуктов реакции.

45

50

55

60

Физико-химические свойства и ЯМР¹⁹F спектры фторалканов

Соединение	Формула	Т, кип., С	Т, пл., С	Спектры ЯМР ¹⁹ F химические сдвиги м.д. относительно CFCl ₃				
				F ¹	F ²	F ³	F ⁴	F ⁵
I	F(CF ₂) ₆ F	57,2		81,0	124,5	120,1		
II	F(CF ₂) ₉ H	139		81,1	124,7	123,2	121,1	121,1
III	H(CF ₂) ₁₂ H	202-204		137,9	129,3	123,1	120,7	120,7
IV	F(CF ₂) ₈ F	104		81,0	124,5	120,2	120,2	121,0
V	F(CF ₂) ₈ H	114-115		81,1	124,7	123,2	121,0	121,0
VI	H(CF ₂) ₈ H	134-135		137,8	129,2	123,3	121,6	121,6
VII	F(CF ₂) ₁₀ H	158-160	32	81,1	124,6	123,1	120,9	120,9
VIII	F(CF ₂) ₉ Cl	151,5		81,1	124,8	123,1	120,7	120,7
IX	Cl(CF ₂) ₁₂ Cl	221-222	90-91	67,3	120,0	121,3	120,7	120,7
X	H(CF ₂) ₁₆ H	262	120-123	138,0	129,4	123,4	121,3	21,3
XI	CF ₃ (CFCl) ₂ (CF ₂) ₄ - -(CF ₂) ₄ (CFCl) ₂ CF ₉	290		73,8	126,4	126,4	108,6	116,6
XII	H(CF ₂) ₂₄ H		222	136,1	128,1	121,6	119,8	119,8
XIII	F(CF ₂) ₂₀ F		154-155	81,9	126,7	123,1	122,1	122,1
XIV	Cl(CF ₂) ₆ Cl	113		67,3	119,7	120,7		
XV	F(CF ₂) ₁₂ F	179	69-71	81,7	124,7	123,1	120,9	120,9
XVI	F(CF ₂) ₁₄ Cl			80,7	125,2	120,3	120,3	120,3
XVII	Cl(CF ₂) ₂₀ Cl			67,4	119,3	121,4	121,4	121,4
XVIII	(CF ₃) ₂ CF(CF ₂) ₆ - -CF(CF ₃) ₂	184-185		74,1	74,1	187,5	116,2	122,1

Продолжение таблицы

Соединение	Спектры ЯМР ¹⁹ F химических сдвигов м.д. относительно CFCl ₃													
	F ⁶	F ⁷	F ⁸	F ⁹	F ¹⁰	F ¹¹	F ¹²	F ¹³	F ¹⁴					
I	121,1	123,2	129,0	137,6										
II	120,7													
III														
IV	123,2	129,1	138,0											
V														
VI	120,9	120,9	123,1	129,1	137,9									
VII	120,7	120,7	119,8	67,3										
VIII	120,7													
IX	121,3	121,3												
X	119,5	119,5	121,3											
XI														
XII	119,8	119,8	119,8	119,8	119,8	119,8	119,8							
XIII	122,1	122,1	122,1	122,1	122,1									
XIV														
XV	120,9													
XVI	120,3	120,3	120,3	120,3	120,3	120,3	120,3	119,3	67,4					
XVII	121,4	121,4	121,4											
XVIII	122,1													