



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110759805 A

(43)申请公布日 2020.02.07

(21)申请号 201810832185.0 *C07C 315/00(2006.01)*  
(22)申请日 2018.07.26 *C07C 317/18(2006.01)*  
*C07C 317/04(2006.01)*

(71)申请人 中国科学院上海有机化学研究所  
地址 200032 上海市徐汇区零陵路345号

(72)发明人 肖吉昌 杜若冰

(74)专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283  
代理人 薛琦 袁红

(51) Int. Cl.  
*C07C 17/093(2006.01)*  
*C07C 19/16(2006.01)*  
*C07C 303/02(2006.01)*  
*C07C 309/82(2006.01)*  
*C07C 309/80(2006.01)*  
*C07C 41/26(2006.01)*  
*C07C 43/12(2006.01)*

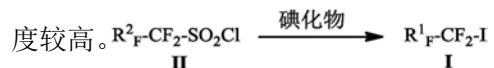
权利要求书5页 说明书10页

(54)发明名称

氟烷基碘代物的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种氟烷基碘代物的制备方法，具体公开了式(I)所示的氟烷基碘代物的制备方法，其包括以下步骤：第一溶剂中，将式(II)所示化合物与碘化物进行如下所示的碘代反应，即可。本发明方法使用的原料易得，且价格较为廉价。此外，该方法转化率及产率高，官能团容忍



1. 一种式 (I) 所示的氟烷基碘代物的制备方法, 其特征在于, 其包括以下步骤: 第一溶剂中, 将式 (II) 所示化合物与碘化物进行如下所示的碘代反应, 即可;



其中,  $\text{R}^2_{\text{F}}$  选自 H、卤素、取代或未取代的  $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$  的直链或支链烷基、取代或未取代的  $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$  的直链或支链杂烷基、取代或未取代的  $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$  的直链或支链烯基或取代或未取代的  $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$  的直链或支链杂烯基;

所述的取代是指被下列一个或多个取代基取代: 卤素、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$  的直链或支链烷基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$  的直链或支链卤代烷基、 $\text{C}_2\sim\text{C}_6$  的直链或支链烯基、 $\text{C}_2\sim\text{C}_6$  的直链或支链卤代烯基或  $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ , 当取代基为多个时, 取代基相同或不同;

当  $\text{R}^2_{\text{F}}$  不含有  $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$  基团时,  $\text{R}^1_{\text{F}}$  与  $\text{R}^2_{\text{F}}$  相同;

当  $\text{R}^2_{\text{F}}$  含有  $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$  基团时,  $\text{R}^1_{\text{F}}$  与  $\text{R}^2_{\text{F}}$  对应, 但将  $\text{R}^2_{\text{F}}$  中的  $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$  基团替换为  $\text{CF}_2\text{I}$  基团;

所述碘化物为碘化钾、碘化钠、碘化镁、碘化铯、碘化铵、四丁基碘化铵和碘化锂中的一种或多种。

2. 根据权利要求 1 所述的式 (I) 所示的氟烷基碘代物的制备方法, 其特征在于,

当  $\text{R}^2_{\text{F}}$  为卤素时, 所述卤素优选为氟或氯, 进一步优选为氟;

和/或, 当  $\text{R}^2_{\text{F}}$  为取代或未取代的  $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$  的直链或支链烷基时, 所述  $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$  的直链或支链烷基优选为  $\text{C}_1\sim\text{C}_{13}$  的直链或支链烷基;

和/或, 当  $\text{R}^2_{\text{F}}$  为取代或未取代的  $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$  的直链或支链杂烷基时, 所述  $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$  的直链或支链杂烷基优选为  $\text{C}_4\sim\text{C}_{12}$  的直链或支链杂烷基;

和/或, 当  $\text{R}^2_{\text{F}}$  为取代或未取代的  $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$  的直链或支链杂烯基时, 所述  $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$  的直链或支链杂烯基优选为  $\text{C}_4\sim\text{C}_{12}$  的直链或支链杂烯基, 进一步优选为  $\text{C}_4\sim\text{C}_{12}$  的直链或支链杂单烯基, 更优选为  $\text{C}_4\sim\text{C}_{12}$  的直链或支链杂单端烯基;

和/或, 当  $\text{R}^2_{\text{F}}$  为取代或未取代的  $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$  的直链或支链烯基时, 所述  $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$  的直链或支链烯基优选为  $\text{C}_4\sim\text{C}_{12}$  的直链或支链烯基, 进一步优选为  $\text{C}_4\sim\text{C}_{12}$  的直链或支链单烯基, 更优选为  $\text{C}_4\sim\text{C}_{12}$  的直链或支链单端烯基;

和/或, 当所述取代基为  $\text{C}_1\sim\text{C}_6$  的直链或支链烷基时, 所述  $\text{C}_1\sim\text{C}_6$  的直链或支链烷基优选为  $\text{C}_1\sim\text{C}_3$  的直链或支链烷基;

和/或, 当所述取代基为  $\text{C}_1\sim\text{C}_6$  的直链或支链卤代烷基时, 所述  $\text{C}_1\sim\text{C}_6$  的直链或支链卤代烷基优选为  $\text{C}_1\sim\text{C}_3$  的直链或支链卤代烷基;

和/或, 当所述取代基为  $\text{C}_2\sim\text{C}_6$  的直链或支链烯基时, 所述  $\text{C}_2\sim\text{C}_6$  的直链或支链烯基优选为  $\text{C}_2\sim\text{C}_4$  的直链或支链烯基;

和/或, 当所述取代基为  $\text{C}_2\sim\text{C}_6$  的直链或支链卤代烯基时, 所述  $\text{C}_2\sim\text{C}_6$  的直链或支链烯基优选为  $\text{C}_2\sim\text{C}_4$  的直链或支链卤代烯基;

和/或,  $\text{R}^2_{\text{F}}$  中与碳主链相连的原子超过 45% 为氟原子; 进一步地, 与碳主链相连的原子超过 90% 为氟原子; 更优选地, 与碳主链相连的原子全为氟原子;

和/或, 所述碘化物为碘化钾、碘化钠、碘化铵、四丁基碘化铵和碘化镁中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的式 (I) 所示的氟烷基碘代物的制备方法, 其特征在于,

$R^2_F$  选自 H、卤素、取代或未取代的  $C_1 \sim C_{13}$  的直链或支链烷基、取代或未取代的  $C_4 \sim C_{12}$  的直链或支链杂烷基、取代或未取代的  $C_4 \sim C_{12}$  的直链或支链烯基或取代或未取代的  $C_4 \sim C_{12}$  的直链或支链杂烯基, 其中, 所述杂烷基和/或所述杂烯基中的一个或多个饱和碳原子被氧原子替换;

或,  $R^2_F$  选自 H、卤素、取代的  $C_1 \sim C_{13}$  的直链或支链烷基、取代的  $C_4 \sim C_{12}$  的直链或支链杂烷基、取代的  $C_4 \sim C_{12}$  的直链或支链烯基或取代的  $C_4 \sim C_{12}$  的直链或支链杂烯基, 其中, 所述杂烷基和/或所述杂烯基中的一个或多个饱和碳原子被氧原子替换;

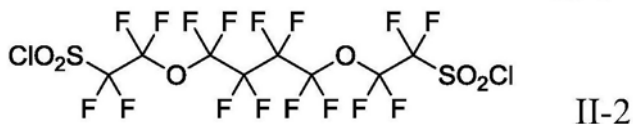
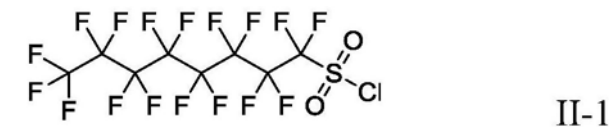
或,  $R^2_F$  选自 H、卤素、取代的  $C_1 \sim C_{13}$  的直链或支链烷基、取代的  $C_4 \sim C_{12}$  的直链或支链杂烷基、取代的  $C_4 \sim C_{12}$  的直链或支链烯基或取代的  $C_4 \sim C_{12}$  的直链或支链杂烯基, 其中, 取代基为卤素、 $C_1 \sim C_3$  的直链或支链卤代烷基、 $C_2 \sim C_4$  的直链或支链卤代烯基或  $CF_2SO_2Cl$ , 所述杂烷基和/或所述杂烯基中的一个或多个饱和碳原子被氧原子替换;

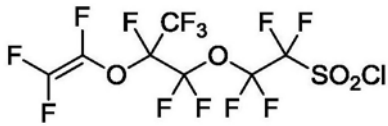
或,  $R^2_F$  选自 H、F、Cl、全取代的  $C_1 \sim C_{13}$  的直链或支链烷基、全取代的  $C_4 \sim C_{12}$  的直链或支链杂烷基、全取代的  $C_4 \sim C_{12}$  的直链或支链烯基或全取代的  $C_4 \sim C_{12}$  的直链或支链杂烯基, 其中, 取代基至少包含氟, 还可包含  $C_1 \sim C_3$  的直链或支链全氟烷基和/或  $CF_2SO_2Cl$ , 所述杂烷基和/或所述杂烯基中的一个或多个饱和碳原子被氧原子替换;

或,  $R^2_F$  选自 H、F、Cl、全取代的  $C_1 \sim C_{13}$  的直链或支链烷基、全取代的  $C_4 \sim C_{12}$  的直链或支链杂烷基、全取代的  $C_4 \sim C_{12}$  的直链或支链单烯基或全取代的  $C_4 \sim C_{12}$  的直链或支链杂单烯基, 其中, 取代基至少包含氟, 还可包含  $C_1 \sim C_3$  的直链或支链全氟烷基和/或  $CF_2SO_2Cl$ , 所述杂烷基和/或所述杂烯基中的一个或多个饱和碳原子被氧原子替换;

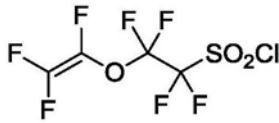
或,  $R^2_F$  选自 H、F、Cl、全取代的  $C_1 \sim C_{13}$  的直链或支链烷基、全取代的  $C_4 \sim C_{12}$  的直链或支链杂烷基、全取代的  $C_4 \sim C_{12}$  的直链或支链单端烯基或全取代的  $C_4 \sim C_{12}$  的直链或支链杂单端烯基, 其中, 取代基至少包含氟, 还可包含一个  $C_1 \sim C_2$  的直链或支链全氟烷基和/或一个  $CF_2SO_2Cl$ , 所述杂烷基和/或所述杂单端烯基中的一个或多个饱和碳原子被氧原子替换。

4. 根据权利要求1所述的式 (I) 所示的氟烷基碘代物的制备方法, 其特征在于, 所述的式 (II) 所示化合物为具有以下任一结构的化合物:

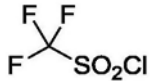




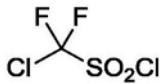
II-3



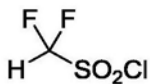
II-4



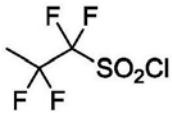
II-5



II-6



II-7



II-9。

5. 根据权利要求1所述的式(I)所示的氟烷基碘代物的制备方法,其特征在于,

所述第一溶剂为腈类溶剂、醚类溶剂、酰胺类溶剂和亚砷类溶剂中的一种或多种,进一步优选为乙腈、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺和二甲亚砷中的一种或多种;

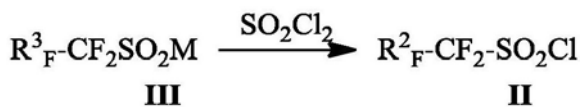
和/或,所述碘化物与式(II)所示化合物的摩尔比为 $m \sim 2m:n'$ , $m$ 为式(II)所示化合物中 $\text{SO}_2\text{Cl}$ 基团的数量, $n'$ 为碘化物中I的数量;

和/或,所述碘代反应的温度为 $20 \sim 180^\circ\text{C}$ ,优选为 $50 \sim 120^\circ\text{C}$ ;

和/或,先将式(II)所示化合物与第一溶剂混合后,升温,分批加入所述碘化物,并控制反应温度不超过回流温度;

和/或,所述碘代反应在搅拌下进行。

6. 根据权利要求1~5任一项所述的式(I)所示的氟烷基碘代物的制备方法,其特征在于,其还包括以下步骤:将式(III)所示化合物与 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 进行如下所示的氯代反应,得式(II)所示化合物,即可;



其中,M为碱金属;

$\text{R}^2_{\text{F}}$ 的定义同权利要求1所述;

当 $\text{R}^2_{\text{F}}$ 不含有 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 基团时, $\text{R}^3_{\text{F}}$ 与 $\text{R}^2_{\text{F}}$ 相同;

当 $\text{R}^2_{\text{F}}$ 含有 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 基团时, $\text{R}^3_{\text{F}}$ 与 $\text{R}^2_{\text{F}}$ 对应,但将 $\text{R}^2_{\text{F}}$ 中的 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 基团替换为 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{M}$ 基团。

7. 根据权利要求6所述的式(I)所示的氟烷基碘代物的制备方法,其特征在于,

所述氯代反应在无溶剂条件下进行,或在第二溶剂中进行,所述第二溶剂为卤代烷烃类溶剂、醚类溶剂、芳香烃类溶剂和烷基类溶剂中的一种或多种;优选为二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、正己烷、甲苯、乙醚和四氢呋喃中的一种或多种;

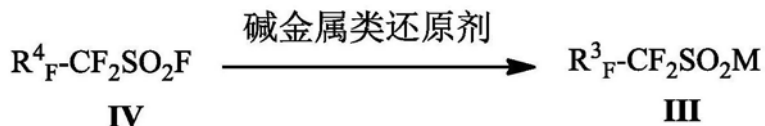
和/或,所述 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 与式(III)所示化合物的摩尔比 $m' \sim 20m':1$ , $m'$ 为式(III)所示化合

物中SO<sub>2</sub>M基团的数量,M为碱金属;

和/或,所述氯代反应的温度为-30~180℃;

和/或,所述氯代反应在搅拌下进行。

8. 根据权利要求6所述的式(I)所示的氟烷基碘代物的制备方法,其特征在于,其还包括以下步骤:第三溶剂中,将式(IV)所示化合物与碱金属类还原剂进行如下所示的还原反应,得式(III)所示化合物,即可;



R<sup>3</sup><sub>F</sub>和M的定义同权利要求6所述,

当R<sup>3</sup><sub>F</sub>不含有CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>M基团时,R<sup>4</sup><sub>F</sub>与R<sup>3</sup><sub>F</sub>相同;

当R<sup>3</sup><sub>F</sub>含有CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>M基团时,R<sup>4</sup><sub>F</sub>与R<sup>3</sup><sub>F</sub>对应,但将R<sup>3</sup><sub>F</sub>中的CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>M基团替换为CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F基团。

9. 根据权利要求8所述的式(I)所示的氟烷基碘代物的制备方法,其特征在于,其中,所述碱金属类还原剂为(M)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>或MBH<sub>n</sub>(R)<sub>4-n</sub>,其中,n为1、2、3或4,M为碱金属,R为OH、R'、OR'或OC(O)R',R'为直链或支链的C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>烷基;所述碱金属类还原剂优选为Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、NaBH<sub>4</sub>和KBH<sub>4</sub>中的至少一种;所述碱金属类还原剂进一步优选为Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>或NaBH<sub>4</sub>;

和/或,所述第三溶剂为卤代烷烃类溶剂、腈类溶剂、烷基类溶剂、芳香烃类溶剂、醚类溶剂和醇类溶剂中的一种或多种;优选为乙腈、四氢呋喃和乙醇中的一种或多种;

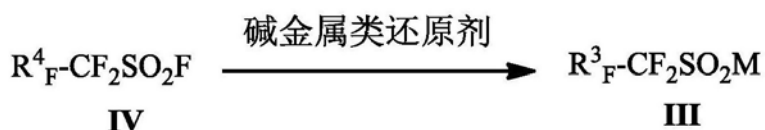
和/或,所述碱金属类还原剂与式(IV)所示化合物的摩尔比m''~3m'':1,m''为式(IV)所示化合物中CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F基团的数量;

和/或,所述还原反应的温度为-30~180℃;优选为0~80℃;

和/或,所述还原反应在搅拌下进行;优选为在50~1000转/分钟的搅拌下进行。

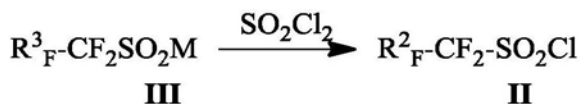
10. 根据权利要求1所述的式(I)所示的氟烷基碘代物的制备方法,其特征在于,其采用下述一锅法制备:

(1) 第四溶剂中,将式(IV)所示化合物与碱金属类还原剂进行如下所示的还原反应,得式(III)所示化合物;



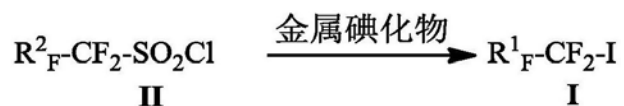
所述还原反应涉及的具体条件和参数同权利要求9所述;

(2) 步骤(1)得到的反应液无需进行后处理,直接与SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>混合进行如下所示的氯代反应,得式(II)所示化合物;



所述氯代反应涉及的具体条件和参数同权利要求7所述;

(3) 步骤(2)得到的反应液无需进行后处理,直接与KI混合进行如下所示的碘代反应,即可;



所述碘代反应涉及的具体条件和参数同权利要求5所述；

其中， $\text{R}^1_{\text{F}}$ 和 $\text{R}^2_{\text{F}}$ 的定义同权利要求1所述；

当 $\text{R}^2_{\text{F}}$ 不含有 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 基团时， $\text{R}^3_{\text{F}}$ 与 $\text{R}^2_{\text{F}}$ 相同；

当 $\text{R}^2_{\text{F}}$ 含有 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 基团时， $\text{R}^3_{\text{F}}$ 与 $\text{R}^2_{\text{F}}$ 对应，但将 $\text{R}^2_{\text{F}}$ 中的 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 基团替换为 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{M}$ 基团；

当 $\text{R}^3_{\text{F}}$ 不含有 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{M}$ 基团时， $\text{R}^4_{\text{F}}$ 与 $\text{R}^3_{\text{F}}$ 相同；

当 $\text{R}^3_{\text{F}}$ 含有 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{M}$ 基团时， $\text{R}^4_{\text{F}}$ 与 $\text{R}^3_{\text{F}}$ 对应，但将 $\text{R}^3_{\text{F}}$ 中的 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{M}$ 基团替换为 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 基团；

M为碱金属；

步骤(1)中，优选先将碱金属类还原剂加入第四溶剂中，室温中，在搅拌下加入式(IV)所示化合物；所述搅拌的速度优选为50~1000转/分钟。

## 氟烷基碘代物的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及氟烷基碘代物的制备方法。

### 背景技术

[0002] 含氟碘代烷是一类重要的有机含氟中间体,是生产含氟表面活性剂、氟醚橡胶、含氟织物整理剂和其他含氟精细化学品的主要原料,含氟化合物具有高表面活性、高耐候性、高化学稳定性及憎水憎油性等特点,在化工、材料、电子、军工、航空航天等行业都有着广泛的应用。

[0003] 自1956年3M公司推出含氟表面活性剂以来,美国、欧洲、日本等国的企业也相继推出种类繁多的产品,主要有美国的3M、DuPont,德国的Hoechst、Bayer及日本的Neos等。上述公司占据了绝大部分的市场份额,且增长速度较快。国内一些科研院校及企业也开发了氟表面活性剂和氟整理剂生产技术,但是相比于国外大公司优势不明显。尤其值得指出的是,除了全氟烷基碘代物以外,含有各种官能团的碘代物具有更加重要的应用。例如全氟烯基醚碘代物作为高性能氟醚橡胶的添加剂广泛应用于各种高端氟橡胶,聚合物中氢原子全被氟原子所取代,具有对高温及化学药品极其稳定的结构,如具有聚四氟乙烯(PTFE)的高温稳定性,能耐300℃高温,这种突出的性能使其在工业上种类繁多的特殊应用。目前杜邦、大金、苏威、3M等公司以达到工业化规模,但国内企业在全氟弹性体领域的市场竞争力与国外公司相比较差距较大。

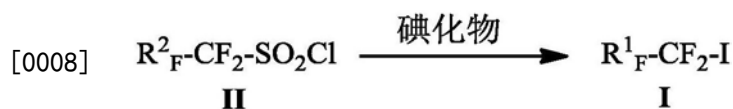
[0004] 含氟碘代物可以通过以下几种方式制备,(1)公开号为CN1752059A的中国专利文献利用全氟烷基氯通过脱卤亚磺化反应制备全氟烷基碘,(2)文献JACS.1953(75),5735通过全氟烷基羧酸盐与碘反应制备,(3)授权号为US7132578B1的美国专利文献通过氟化碘与三氟甲烷等底物反应制备,(4)文献JOC,1958(23),2016通过全氟酰氯与碘化钾在高温下反应制备。此外,各种长度的碘代烷可以通过全氟烷基碘通过与四氟乙烯调聚制得。上述所有制备碘代物的方法都存在原料不易得,成本较高等缺点。因此通过便宜廉价的原料制备含氟碘代物一直是人们关注的焦点。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是针对现有制备碘代物的方法都存在原料不易得,成本较高等缺点,提供了氟烷基碘代物的制备方法,该方法使用的原料易得,且价格较为廉价。此外,该方法转化率及产率高,官能团容忍度较高。

[0006] 本发明是通过以下技术方案解决上述技术问题的。

[0007] 本发明提供了一种式(I)所示的氟烷基碘代物的制备方法,其包括以下步骤:第一溶剂中,将式(II)所示化合物与碘化物进行如下所示的碘代反应,即可;



[0009] 其中, $\text{R}^2_{\text{F}}$ 选自H、卤素、取代或未取代的 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 的直链或支链烷基、取代或未取代的

C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>的直链或支链杂烷基、取代或未取代的C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>的直链或支链烯基或取代或未取代的C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>的直链或支链杂烯基；

[0010] 所述的取代是指被下列一个或多个取代基取代：卤素、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>的直链或支链烷基、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>的直链或支链卤代烷基、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>的直链或支链烯基、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>的直链或支链卤代烯基或CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl，当取代基为多个时，取代基相同或不同；

[0011] 当R<sup>2</sup><sub>F</sub>不含有CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl基团时，R<sup>1</sup><sub>F</sub>与R<sup>2</sup><sub>F</sub>相同；

[0012] 当R<sup>2</sup><sub>F</sub>含有CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl基团时，R<sup>1</sup><sub>F</sub>与R<sup>2</sup><sub>F</sub>对应，但将R<sup>2</sup><sub>F</sub>中的CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl基团替换为CF<sub>2</sub>I基团；

[0013] 所述碘化物为碘化钾、碘化钠、碘化镁、碘化铯、碘化铵、四丁基碘化铵和碘化锂中的一种或多种。

[0014] 所述杂烷基是指相应的烷基中的一个或多个碳原子被氧和/或硫原子替换。

[0015] 所述杂烯基是指相应的烯基中的一个或多个饱和碳原子被氧和/或硫原子替换。

[0016] 本发明中，当R<sup>2</sup><sub>F</sub>为卤素时，所述卤素优选为氟或氯，进一步优选为氟。

[0017] 当R<sup>2</sup><sub>F</sub>为取代或未取代的C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>的直链或支链烷基时，所述C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>的直链或支链烷基优选为C<sub>1</sub>~C<sub>13</sub>的直链或支链烷基，例如为甲基、正庚基、C<sub>13</sub>的直链烷基。

[0018] 当R<sup>2</sup><sub>F</sub>为取代或未取代的C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>的直链或支链杂烷基时，所述C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>的直链或支链杂烷基优选为C<sub>4</sub>~C<sub>12</sub>的直链或支链杂烷基，例如为C<sub>8</sub>的直链杂烷基。

[0019] 当R<sup>2</sup><sub>F</sub>为取代或未取代的C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>的直链或支链杂烯基时，所述C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>的直链或支链杂烯基优选为C<sub>4</sub>~C<sub>12</sub>的直链或支链杂烯基，进一步优选为C<sub>4</sub>~C<sub>12</sub>的直链或支链杂单烯基，更优选为C<sub>4</sub>~C<sub>12</sub>的直链或支链杂单端烯基，例如为C<sub>4</sub>的直链杂单端烯基、C<sub>7</sub>的直链杂单端烯基。

[0020] 当R<sup>2</sup><sub>F</sub>为取代或未取代的C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>的直链或支链烯基时，所述C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>的直链或支链烯基优选为C<sub>4</sub>~C<sub>12</sub>的直链或支链烯基，进一步优选为C<sub>4</sub>~C<sub>12</sub>的直链或支链单烯基，更优选为C<sub>4</sub>~C<sub>12</sub>的直链或支链单端烯基。

[0021] 当所述取代基为卤素时，所述卤素优选为氟或氯，进一步优选为氟。

[0022] 当所述取代基为C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>的直链或支链烷基时，所述C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>的直链或支链烷基优选为C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>的直链或支链烷基。

[0023] 当所述取代基为C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>的直链或支链卤代烷基时，所述C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>的直链或支链卤代烷基优选为C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>的直链或支链卤代烷基，例如为全氟甲基。

[0024] 当所述取代基为C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>的直链或支链烯基时，所述C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>的直链或支链烯基优选为C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>的直链或支链烯基。

[0025] 当所述取代基为C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>的直链或支链卤代烯基时，所述C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>的直链或支链烯基优选为C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>的直链或支链卤代烯基。

[0026] 在本发明一优选实施方案中，R<sup>2</sup><sub>F</sub>中与碳主链相连的原子超过45%为氟原子；进一步地，与碳主链相连的原子超过90%为氟原子；更优选地，与碳主链相连的原子全为氟原子。

[0027] 在本发明一优选实施方案中，R<sup>2</sup><sub>F</sub>选自H、卤素、取代或未取代的C<sub>1</sub>~C<sub>13</sub>的直链或支链烷基、取代或未取代的C<sub>4</sub>~C<sub>12</sub>的直链或支链杂烷基、取代或未取代的C<sub>4</sub>~C<sub>12</sub>的直链或支链烯基或取代或未取代的C<sub>4</sub>~C<sub>12</sub>的直链或支链杂烯基，其中，所述杂烷基和/或所述杂烯基



中的一个或多个饱和碳原子被氧原子替换。

[0028] 在本发明一优选实施方案中,  $R^2_F$  选自H、卤素、取代的 $C_1 \sim C_{13}$ 的直链或支链烷基、取代的 $C_4 \sim C_{12}$ 的直链或支链杂烷基、取代的 $C_4 \sim C_{12}$ 的直链或支链烯基或取代的 $C_4 \sim C_{12}$ 的直链或支链杂烯基, 其中, 所述杂烷基和/或所述杂烯基中的一个或多个饱和碳原子被氧原子替换。

[0029] 在本发明一优选实施方案中,  $R^2_F$  选自H、卤素、取代的 $C_1 \sim C_{13}$ 的直链或支链烷基、取代的 $C_4 \sim C_{12}$ 的直链或支链杂烷基、取代的 $C_4 \sim C_{12}$ 的直链或支链烯基或取代的 $C_4 \sim C_{12}$ 的直链或支链杂烯基, 其中, 取代基为卤素、 $C_1 \sim C_3$ 的直链或支链卤代烷基、 $C_2 \sim C_4$ 的直链或支链卤代烯基或 $CF_2SO_2Cl$ , 所述杂烷基和/或所述杂烯基中的一个或多个饱和碳原子被氧原子替换。

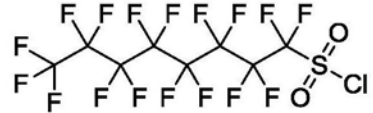
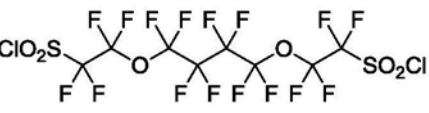
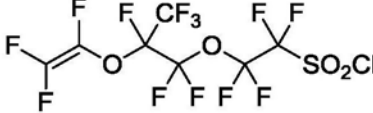
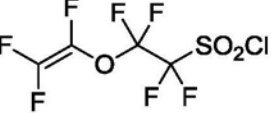
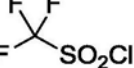
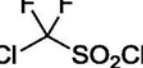
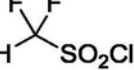
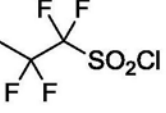
[0030] 在本发明一优选实施方案中,  $R^2_F$  选自H、F、Cl、全取代的 $C_1 \sim C_{13}$ 的直链或支链烷基、全取代的 $C_4 \sim C_{12}$ 的直链或支链杂烷基、全取代的 $C_4 \sim C_{12}$ 的直链或支链烯基或全取代的 $C_4 \sim C_{12}$ 的直链或支链杂烯基, 其中, 取代基至少包含氟, 还可包含 $C_1 \sim C_3$ 的直链或支链全氟烷基和/或 $CF_2SO_2Cl$ , 所述杂烷基和/或所述杂烯基中的一个或多个饱和碳原子被氧原子替换。

[0031] 在本发明一优选实施方案中,  $R^2_F$  选自H、F、Cl、全取代的 $C_1 \sim C_{13}$ 的直链或支链烷基、全取代的 $C_4 \sim C_{12}$ 的直链或支链杂烷基、全取代的 $C_4 \sim C_{12}$ 的直链或支链单烯基或全取代的 $C_4 \sim C_{12}$ 的直链或支链杂单烯基, 其中, 取代基至少包含氟, 还可包含 $C_1 \sim C_3$ 的直链或支链全氟烷基和/或 $CF_2SO_2Cl$ , 所述杂烷基和/或所述杂烯基中的一个或多个饱和碳原子被氧原子替换。

[0032] 在本发明一优选实施方案中,  $R^2_F$  选自H、F、Cl、全取代的 $C_1 \sim C_{13}$ 的直链或支链烷基、全取代的 $C_4 \sim C_{12}$ 的直链或支链杂烷基、全取代的 $C_4 \sim C_{12}$ 的直链或支链单端烯基或全取代的 $C_4 \sim C_{12}$ 的直链或支链杂单端烯基, 其中, 取代基至少包含氟, 还可包含一个 $C_1 \sim C_2$ 的直链或支链全氟烷基和/或一个 $CF_2SO_2Cl$ , 所述杂烷基和/或所述杂单端烯基中的一个或多个饱和碳原子被氧原子替换。

[0033] 本发明中, 所述的式 (II) 所示化合物进一步优选为具有以下任一结构的化合物:

[0034]

编号	结构式	编号	结构式
II-1		II-2	
II-3		II-4	
II-5		II-6	
II-7		II-8	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{13}\text{SO}_2\text{Cl}$
II-9			

[0035] 本发明中,所述碘化物优选为碘化钾、碘化钠、碘化铵、四丁基碘化铵和碘化镁中的一种或多种。

[0036] 在如式(I)所示的氟烷基碘代物的制备方法中,所述第一溶剂可为本领域此类反应常规的溶剂,本发明优选为腈类溶剂(例如乙腈)、醚类溶剂(例如四氢呋喃)、酰胺类溶剂(例如N,N二甲基甲酰胺)和亚砷类溶剂(例如二甲亚砷)中的一种或多种。进一步优选为乙腈、四氢呋喃、N,N二甲基甲酰胺和二甲亚砷中的一种或多种。

[0037] 在如式(I)所示的氟烷基碘代物的制备方法中,所述第一溶剂的用量可为本领域此类反应常规用量,以保证反应顺利进行为准。

[0038] 在如式(I)所示的氟烷基碘代物的制备方法中,所述碘化物与式(II)所示化合物的摩尔比可根据式(II)所示化合物中 $\text{SO}_2\text{Cl}$ 基团的数量进行选择,较佳地,所述碘化物与式(II)所示化合物的摩尔比为 $m \sim 2m:n'$ (例如为 $m:n'$ 、 $1.1m:n'$ 、 $1.2m:n'$ 、 $1.5m:n'$ 、 $2m:n'$ ), $m$ 为式(II)所示化合物中 $\text{SO}_2\text{Cl}$ 基团的数量, $n'$ 为碘化物中I的数量。

[0039] 在如式(I)所示的氟烷基碘代物的制备方法中,所述碘代反应的温度可为本领域此类反应的常规温度;本发明优选为 $20 \sim 180^\circ\text{C}$ ;进一步优选为 $50 \sim 120^\circ\text{C}$ (例如 $70^\circ\text{C}$ 、 $80^\circ\text{C}$ 、 $83^\circ\text{C}$ 、回流温度)。碘代反应的进程可以采用本领域中的常规测试方法(例如NMR)进行监测,一般以原料消失或不再反应作为反应的终点。

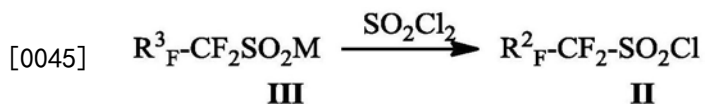
[0040] 在如式(I)所示的氟烷基碘代物的制备方法中,较佳地,先将式(II)所示化合物与第一溶剂混合后,升温,分批加入所述碘化物,并控制反应温度不超过回流温度。

[0041] 在如式(I)所示的氟烷基碘代物的制备方法中,可以在惰性气氛下进行反应,所述惰性气氛可为本领域此类反应的常规惰性气氛,本发明优选为氮气。

[0042] 在如式(I)所示的氟烷基碘代物的制备方法中,本发明优选在搅拌下进行反应。

[0043] 在如式(I)所示的氟烷基碘代物的制备方法中,所述碘代反应结束后,可采用本领域常规的后处理方法进行处理。

[0044] 在如式(I)所示的氟烷基碘代物的制备方法中,还可包括以下步骤:将式(III)所示化合物与 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 进行如下所示的氯代反应,得式(II)所示化合物,即可;



[0046] 其中,M为碱金属(例如Na或K,又例如Na);

[0047]  $\text{R}^2_{\text{F}}$ 的定义如前所述,

[0048] 当 $\text{R}^2_{\text{F}}$ 不含有 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 基团时, $\text{R}^3_{\text{F}}$ 与 $\text{R}^2_{\text{F}}$ 相同;

[0049] 当 $\text{R}^2_{\text{F}}$ 含有 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 基团时, $\text{R}^3_{\text{F}}$ 与 $\text{R}^2_{\text{F}}$ 对应,但将 $\text{R}^2_{\text{F}}$ 中的 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 基团替换为 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{M}$ 基团。

[0050] 在如式(II)所示化合物的制备方法中,所述氯代反应可以在无溶剂条件下进行,也可以在第二溶剂中进行,所述第二溶剂可为本领域此类反应常规的溶剂,本发明优选为卤代烷烃类溶剂(例如二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷)、醚类溶剂(例如乙醚、四氢呋喃)、芳香烃类溶剂(例如甲苯)和烷基类溶剂(例如正己烷)中的一种或多种;进一步优选为二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、正己烷、甲苯、乙醚和四氢呋喃中的一种或多种。当所述氯代反应在第二溶剂中进行时,所述第二溶剂的用量可为本领域此类反应常规用量,以保证反应顺利进行为准。

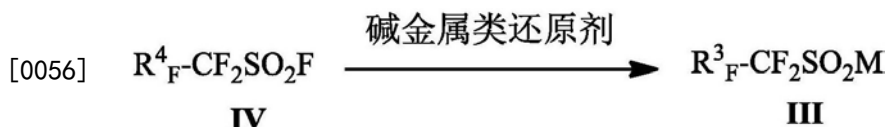
[0051] 在如式(II)所示化合物的制备方法中,所述 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 与式(III)所示化合物的摩尔比可根据式(III)所示化合物中 $\text{SO}_2\text{M}$ 基团的数量进行选择,较佳地,所述 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 与式(III)所示化合物的摩尔比 $m' \sim 20m' : 1$ (例如为 $2m' : 1$ 、 $5.8m' : 1$ ),其中, $m'$ 为式(III)所示化合物中 $\text{SO}_2\text{M}$ 基团的数量。

[0052] 在如式(II)所示化合物的制备方法中,所述氯代反应的温度可为本领域此类反应常规温度,本发明优选为 $-30 \sim 180^\circ\text{C}$ (例如室温)。氯代反应的进程可以采用本领域中的常规测试方法(例如NMR)进行监测,一般以原料消失或不再反应作为反应的终点。

[0053] 在如式(II)所示化合物的制备方法中,本发明优选在搅拌下进行反应。

[0054] 在如式(II)所示化合物的制备方法中,所述氯代反应结束后,可采用本领域常规的后处理方法进行处理。

[0055] 在如式(I)所示的氟烷基碘代物的制备方法中,还可包括以下步骤:第三溶剂中,将式(IV)所示化合物与碱金属类还原剂进行如下所示的还原反应,得式(III)所示化合物,即可;



[0057]  $\text{R}^3_{\text{F}}$ 和M的定义如前所述,

[0058] 当 $\text{R}^3_{\text{F}}$ 不含有 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{M}$ 基团时, $\text{R}^4_{\text{F}}$ 与 $\text{R}^3_{\text{F}}$ 相同;

[0059] 当 $\text{R}^3_{\text{F}}$ 含有 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{M}$ 基团时, $\text{R}^4_{\text{F}}$ 与 $\text{R}^3_{\text{F}}$ 对应,但将 $\text{R}^3_{\text{F}}$ 中的 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{M}$ 基团替换为 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 基团。

[0060] 在如式(III)所示化合物的制备方法中,所述碱金属类还原剂可为本领域此类反应常规的碱金属类还原剂,本发明优选为 $(M)_2SO_3$ 或 $MBH_n(R)_{4-n}$ ,其中,n为1、2、3或4,M的定义如前所述,R为OH、R'、OR'或OC(O)R',R'为直链或支链的 $C_1\sim C_6$ 烷基。例如,所述碱金属类还原剂为 $Na_2SO_3$ 、 $K_2SO_3$ 、 $NaBH_4$ 和 $KBH_4$ 中的至少一种,又例如,所述碱金属类还原剂为 $Na_2SO_3$ 或 $NaBH_4$ 。

[0061] 在如式(III)所示化合物的制备方法中,所述第三溶剂可为本领域此类反应常规的溶剂,本发明优选为卤代烷烃类溶剂(例如二氯甲烷、氯仿)、腈类溶剂(例如乙腈)、烷基类溶剂(例如正己烷)、芳香烃类溶剂(例如甲苯)、醚类溶剂(例如四氢呋喃)和醇类溶剂(例如乙醇)中的一种或多种。进一步优选为乙腈、四氢呋喃和乙醇中的一种或多种。

[0062] 在如式(III)所示化合物的制备方法中,所述第三溶剂的用量可为本领域此类反应常规用量,以保证反应顺利进行为准。

[0063] 在如式(III)所示化合物的制备方法中,所述碱金属类还原剂与式(IV)所示化合物的摩尔比可根据式(IV)所示化合物中 $CF_2SO_2F$ 基团的数量进行选择,较佳地,所述碱金属类还原剂与式(IV)所示化合物的摩尔比 $m''\sim 3m'':1$ (例如为 $m'':1$ 、 $1.1m'':1$ ),其中, $m''$ 为式(IV)所示化合物中 $CF_2SO_2F$ 基团的数量。

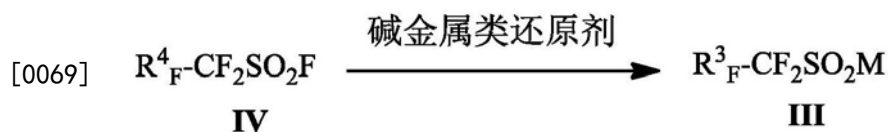
[0064] 在如式(III)所示化合物的制备方法中,所述还原反应的温度可为本领域此类反应常规温度;本发明优选为 $-30\sim 180^\circ C$ ;进一步优选为 $0\sim 80^\circ C$ (例如室温)。还原反应的进程可以采用本领域中的常规测试方法(例如NMR)进行监测,一般以原料消失或不再反应作为反应的终点。

[0065] 在如式(III)所示化合物的制备方法中,本发明优选在搅拌下进行反应,进一步优选为在 $50\sim 1000$ 转/分钟(例如800转/分钟)的搅拌下进行反应。

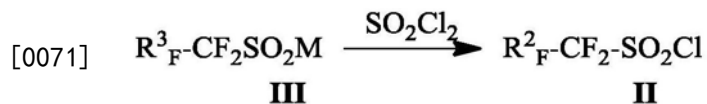
[0066] 在如式(III)所示化合物的制备方法中,所述还原反应结束后,可采用本领域常规的后处理方法进行处理。

[0067] 本发明中,所述式(I)所示的氟烷基碘代物的制备方法优选采用下述一锅法制备:

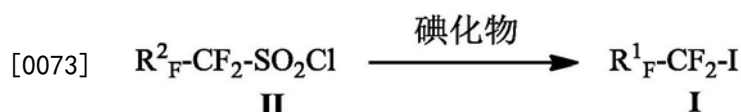
[0068] (1) 第四溶剂中,将式(IV)所示化合物与碱金属类还原剂进行如下所示的还原反应,得式(III)所示化合物;



[0070] (2) 步骤(1)得到的反应液无需进行后处理,直接与 $SO_2Cl_2$ 混合进行如下所示的氯代反应,得式(II)所示化合物;



[0072] (3) 步骤(2)得到的反应液无需进行后处理,直接与KI混合进行如下所示的碘代反应,即可;



[0074] 其中, $R^1_F$ 、 $R^2_F$ 、 $R^3_F$ 、 $R^4_F$ 和M的定义均如前所述。

[0075] 上述步骤(1)~(3)各步骤涉及的具体条件和参数如前所述。

[0076] 所述第四溶剂可为本领域此类反应的常规溶剂,本发明优选为卤代烷烃类溶剂(例如二氯甲烷、氯仿)、醚类溶剂(例如四氢呋喃)、芳香烃类溶剂(例如甲苯)、腈类溶剂(例如乙腈)和亚砷类溶剂(例如二甲亚砷)中的一种或多种。

[0077] 本发明中,所述第四溶剂的用量可为本领域此类反应常规用量,以保证反应顺利进行为准。

[0078] 在一锅法制备式(I)所示的氟烷基碘代物中,较佳地,步骤(1)中,先将碱金属类还原剂加入第四溶剂中,室温中,在搅拌下加入式(IV)所示化合物。所述搅拌的速度优选为50~1000转/分钟(例如800转/分钟)。

[0079] 在符合本领域常识的基础上,上述各优选条件,可任意组合,即得本发明各较佳实例。

[0080] 本发明所用试剂和原料均市售可得。

[0081] 本发明的积极进步效果在于:

[0082] (1) 使用碘化物替代单质碘制备碘代物,相比于单质碘来说其成本较低,更为重要的是碘化物不会与全氟烯烃等未饱和官能团发生加成反应,具有极好的官能团容忍性,有利于制备氟醚橡胶及质子交换膜等关键烯烃单体。

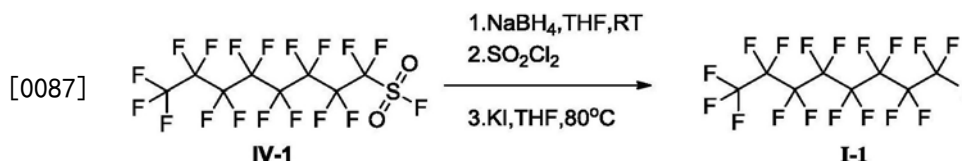
[0083] (2) 本发明路线设计新颖,从廉价易得的氟烷基磺酰氟制备氟烷基碘代物,具有广阔的应用前景。

### 具体实施方式

[0084] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0085] 化合物的结构和纯度通过核磁共振( $^{19}\text{F}$  NMR)来确定,使用Bruker AVANCE 300型核磁共振仪,测定溶剂为相应的反应所用溶剂。

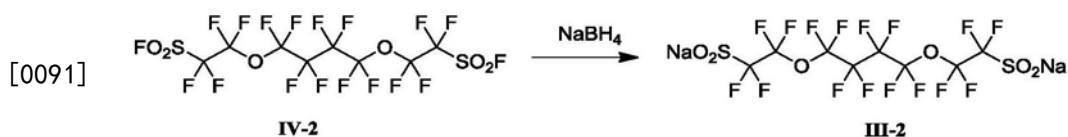
[0086] 实施例1



[0088] 在含有搅拌子的250mL敞口烧杯中加入100mL的THF溶液,称取1.14g(0.03mol)的硼氢化钠加入其中;调节转子转速800转/分钟左右(转速太低产生泡沫影响反应效果),将称取的15g(0.03mol)式(IV-1)所示的磺酰氟原料装载于10mL注射器的自动射泵上;室温下,调节以40mL/h的滴速滴入到体系中,滴加完毕后,室温反应2h。氟谱检测反应完全后加入 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ (0.06mol)在室温下反应30分钟,氟谱检测反应完全。随后加入水50mL洗涤,再加入5g KI反应,加热至80 $^\circ\text{C}$ 回流2h,蒸馏除去溶剂四氢呋喃后得到式(I-1)所示的全氟辛基碘,总产率为75%,纯度>92%。

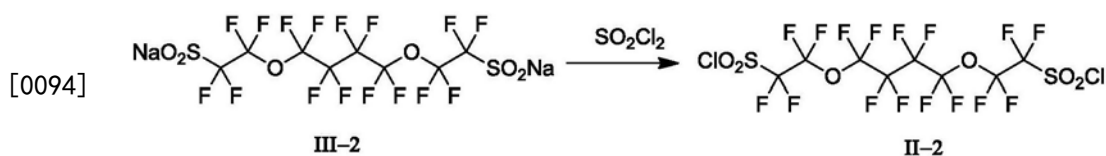
[0089] 实施例2

[0090] (1)



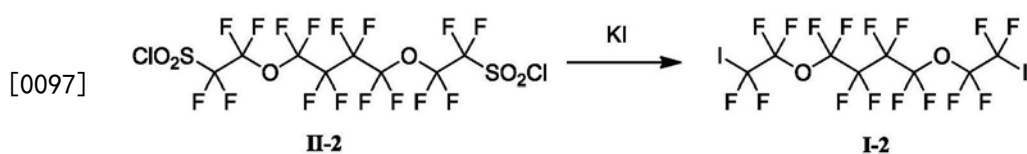
[0092] 在20L四口反应瓶中加入2Kg (3.34mol) 式 (IV-2) 所示的底物和4.5Kg乙腈。边搅拌边加热升温,控制内温升至70℃,分批加入279g (7.34mol) NaBH<sub>4</sub>,观察内温变化,控制内温不超过75℃,室温反应3h后,氟谱检测反应,待反应完后后滴加108g水淬灭过量的NaBH<sub>4</sub>。反应后抽滤,滤饼用DCM洗涤,40℃烘干,得式 (III-2) 所示的亚磺酸钠盐,收率90%左右。

[0093] (2)



[0095] 在10L反应瓶中加入3000mL硫酰氯,干冰浴降温至10℃左右,边搅拌边分批次加入1960g (3.23mol) 式 (III-2) 所示的亚磺酸钠盐,有大量气体产生,同时放出大量的热,气体用氢氧化钠碱液吸收。通过投料的快慢控制反应温度不超过30℃,防止原料结块。投完料后,室温搅拌两小时,反应体系没有气体放出,说明反应完全。常压蒸出过量的硫酰氯(外温100℃时,无液体滴下,表明基本蒸完)。加入1500g冰水,待温度降至室温(28℃),边搅拌边加入2100mL二氯甲烷萃取,二氯甲烷相分别用1500g水洗涤两次。有机相采用常压蒸出溶剂。得到式 (II-2) 所示产品1407g,收率79%。

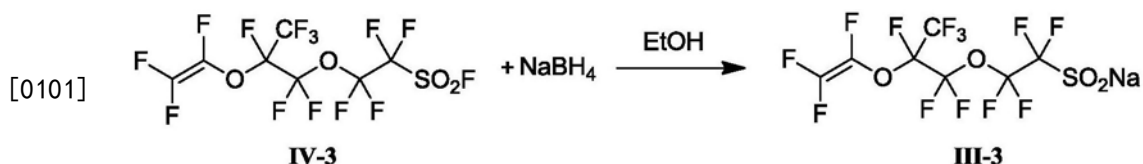
[0096] (3)



[0098] 在10L反应瓶中加入1407g (2.2mol) 上一步的产物和5160mL乙腈,抽换氮气3次。边搅拌边升温至70℃,分批加入943g KI (5.7mol),每次加40g左右,加入时有气体产生同时伴有回流。加料完毕后,回流2h。反应结束后先常压蒸去乙腈,然后加入1.5L二氯甲烷和1L水,分液。有机相用500mL水洗3次,然后常压蒸去DCM。得到式 (I-2) 所示产品1310g,收率86%,纯度95%。

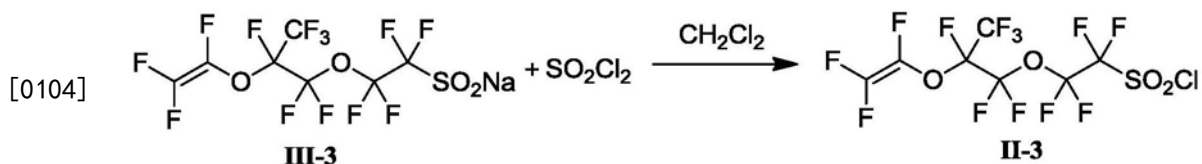
[0099] 实施例3

[0100] (1)



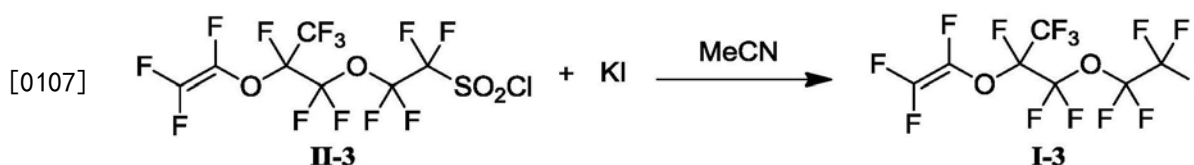
[0102] 在500mL三口烧瓶中加入89.2g (0.2mol) 式 (IV-3) 所示的磺酰氟原料和200mL乙醇,冰水浴降温,内温低于5℃时,分批加入NaBH<sub>4</sub>,控制内温不超过10℃。加入7.56g (0.2mol) NaBH<sub>4</sub>后取样做F谱检测,补加0.76g (0.02mol) 相应量的NaBH<sub>4</sub>使原料反应完全,同时避免NaBH<sub>4</sub>过量。减压蒸馏除去乙醇。得到式 (III-3) 所示的产物,氟谱产率为97%。

[0103] (2)



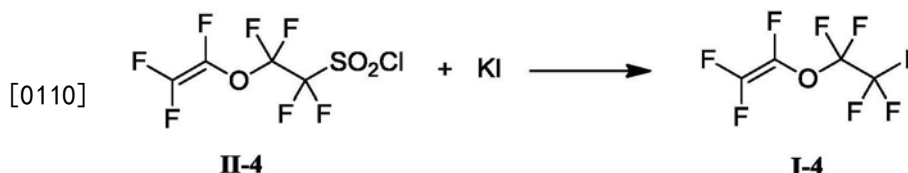
[0105] 往上一步的反应瓶中加入200mL二氯甲烷和32mL (0.4mol)  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , 充分搅拌, 使反应体系为均匀的白色乳浊液, 室温反应2h, 取样检测原料是否反应完。待原料全部反应完后, 在冰水浴下分批加入碎冰消耗掉多余的 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 。自然升温至室温, 补加适量的水, 分液。有机相水洗多次, 直到水相为弱酸性, 然后用无水 $\text{MgSO}_4$ 干燥。常压蒸出二氯甲烷, 再油泵减压蒸馏, 收集汽温 $30^\circ\text{C}$ 馏分, 得无色透明的液体, 氟谱产率96%。

[0106] (3)



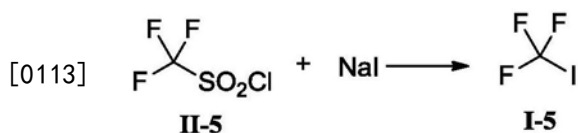
[0108] 在500mL三口烧瓶中加入上一步的产物40g (0.086mol) 和80mL乙腈, 加热至回流, 内温 $83^\circ\text{C}$ , 分批加入KI, 共加入21.53g (0.13mol), 反应1h。冷却至室温, 倒入1L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 稀溶液中, 充分搅拌, 分液。水相用与下层体积相当的二氯甲烷萃取2次, 合并有机相, 用500mL水洗2次, 先常压后水泵减压除去溶剂。油泵减压蒸馏, 收集汽温 $37^\circ\text{C}$  (乙腈未除干净, 形成共沸) 馏分, 馏分用水洗3次后, 干燥, 得粉红色透明液体88g, 步骤(1)~(3)的总收率约90%, 纯度 $>98\%$ 。

[0109] 实施例4



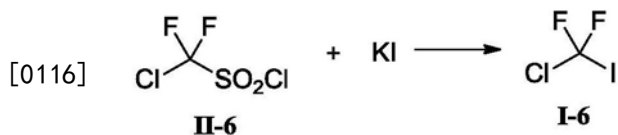
[0111] 在100mL三口烧瓶中加入式(II-4)所示的底物29.6g (100mmol) 和50mL乙腈, 加热至回流, 内温 $83^\circ\text{C}$ , 分批加入KI, 共加入20.0g (0.12mol), 反应1h。冷却至室温, 倒入100mL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 稀溶液中, 充分搅拌, 分液。水相用与下层体积相当的二氯甲烷萃取2次, 合并有机相, 用100mL水洗2次, 蒸馏除去溶剂后, 馏分用水洗3次后, 干燥, 得粉红色透明液体30g, 收率约93%, 纯度 $>97\%$ 。

[0112] 实施例5



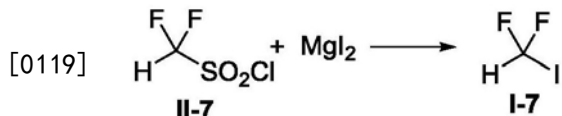
[0114] 在20mL封管中, 抽换氮气3次, 加入1.7g (0.01mol) 式(II-5)所示底物, 5mL乙腈, 加1.7g  $\text{NaI}$  (0.011mol), 升温至 $70^\circ\text{C}$ 反应2h。反应结束后通过液氮冷却收集产物, 得到式(I-5)所示产品1.5g, 收率约86%, 纯度 $>98\%$ 。

[0115] 实施例6



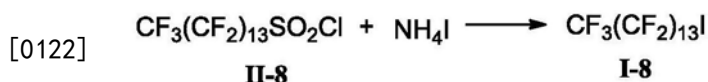
[0117] 在20mL封管中,抽换氮气3次,加入1.9g (0.01mol) 式(II-6)所示的底物,5mL乙腈,加1.8g KI (0.011mol),升温至70℃反应2h。反应结束后通过液氮冷却收集产物,得到式(I-6)所示产品1.6g,收率约85%,纯度>97%。

[0118] 实施例7



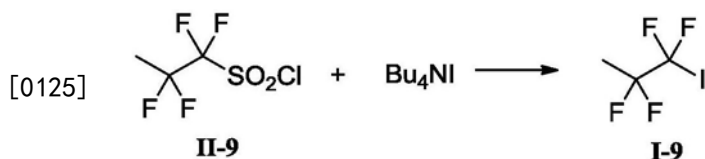
[0120] 在20mL封管中,抽换氮气3次,加入1.5g (0.01mol) 式(II-7)底物,5mL乙腈,加1.7g MgI<sub>2</sub> (0.006mol),升温至70℃反应2h。反应结束后通过液氮冷却收集产物,得到式(I-7)所示产品1.3g,收率约79%,纯度>95%。

[0121] 实施例8



[0123] 25mL反应瓶抽换氮气3次,加入11.2g (0.01mol) 式(II-8)底物,50mL乙腈,升温至70℃分批次加入2.9g NH<sub>4</sub>I (0.02mol),加入时有气体产生同时伴有回流。加料完毕后,反应2h后用水洗涤,得到式(I-8)所示产品9.3g,收率90%,纯度>98%。

[0124] 实施例9



[0126] 在20mL封管中,抽换氮气3次,加入2.2g (0.01mol) 式(II-9)所示的底物和5mL乙腈,加3.9g Bu<sub>4</sub>NI (0.011mol),升温至70℃反应2h。反应结束后通过液氮冷却收集产物,得到式(I-9)所示产品2.0g,收率约80%。