



(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)

(71)申请人 中国科学院上海有机化学研究所 *C07C 317/04*(2006.01)

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)

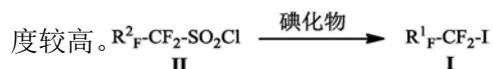
权利要求书5页 说明书10页

(54)发明名称

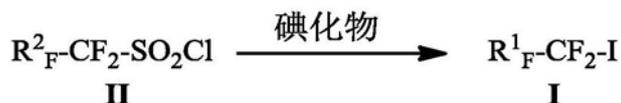
氟烷基碘代物的制备方法

(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,官能团容忍度较高。



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

当 R^2_{F} 含有 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 基团时, R^1_{F} 与 R^2_{F} 对应, 但将 R^2_{F} 中的 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 基团替换为 CF_2I 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 R^2_{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 R^2_{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 R^2_{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 R^2_{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 R^2_{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, R^2_{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;

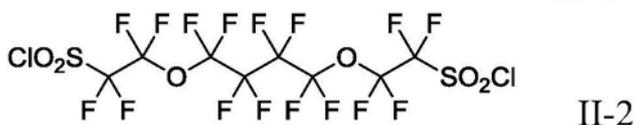
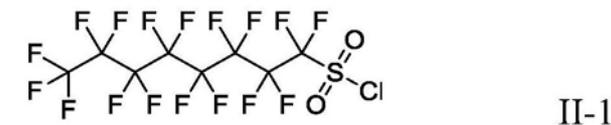
或, R^2_F 选自H、卤素、取代的 $C_1\sim C_{13}$ 的直链或支链烷基、取代的 $C_4\sim C_{12}$ 的直链或支链杂烷基、取代的 $C_4\sim C_{12}$ 的直链或支链烯基或取代的 $C_4\sim C_{12}$ 的直链或支链杂烯基,其中,取代基为卤素、 $C_1\sim C_3$ 的直链或支链卤代烷基、 $C_2\sim C_4$ 的直链或支链卤代烯基或 CF_2SO_2Cl ,所述杂烷基和/或所述杂烯基中的一个或多个饱和碳原子被氧原子替换;

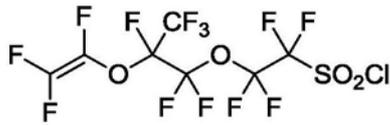
或, R^2_F 选自H、F、Cl、全取代的 $C_1\sim C_{13}$ 的直链或支链烷基、全取代的 $C_4\sim C_{12}$ 的直链或支链杂烷基、全取代的 $C_4\sim C_{12}$ 的直链或支链烯基或全取代的 $C_4\sim C_{12}$ 的直链或支链杂烯基,其中,取代基至少包含氟,还可包含 $C_1\sim C_3$ 的直链或支链全氟烷基和/或 CF_2SO_2Cl ,所述杂烷基和/或所述杂烯基中的一个或多个饱和碳原子被氧原子替换;

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;

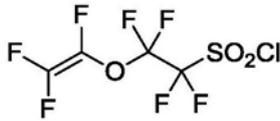
或, R^2_F 选自H、F、Cl、全取代的 $C_1\sim C_{13}$ 的直链或支链烷基、全取代的 $C_4\sim C_{12}$ 的直链或支链杂烷基、全取代的 $C_4\sim C_{12}$ 的直链或支链单端烯基或全取代的 $C_4\sim C_{12}$ 的直链或支链杂单端烯基,其中,取代基至少包含氟,还可包含一个 $C_1\sim C_2$ 的直链或支链全氟烷基和/或一个 CF_2SO_2Cl ,所述杂烷基和/或所述杂单端烯基中的一个或多个饱和碳原子被氧原子替换。

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:

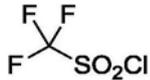




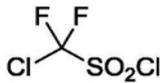
II-3



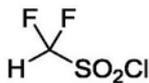
II-4



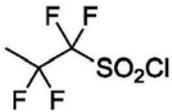
II-5



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;

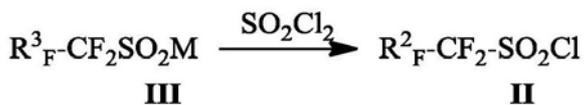
和/或,所述碘化物与式(II)所示化合物的摩尔比为 $m \sim 2m:n'$, m 为式(II)所示化合物中 SO_2Cl 基团的数量, n' 为碘化物中I的数量;

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 SO_2Cl_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;

R^2_{F} 的定义同权利要求1所述;

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

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

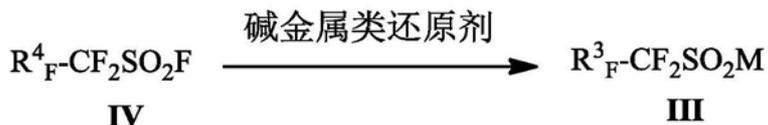
和/或,所述 SO_2Cl_2 与式(III)所示化合物的摩尔比 $m' \sim 20m':1$, m' 为式(III)所示化合

物中SO₂M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;



R³_F和M的定义同权利要求6所述,

当R³_F不含有CF₂SO₂M基团时,R⁴_F与R³_F相同;

当R³_F含有CF₂SO₂M基团时,R⁴_F与R³_F对应,但将R³_F中的CF₂SO₂M基团替换为CF₂SO₂F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)₂SO₃或MBH_n(R)_{4-n},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C₁~C₆烷基;所述碱金属类还原剂优选为Na₂SO₃、K₂SO₃、NaBH₄和KBH₄中的至少一种;所述碱金属类还原剂进一步优选为Na₂SO₃或NaBH₄;

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;

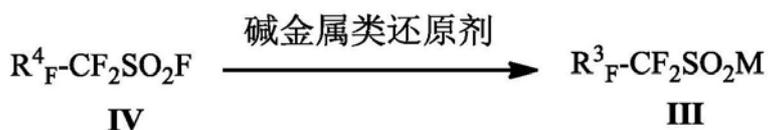
和/或,所述碱金属类还原剂与式(IV)所示化合物的摩尔比m''~3m'':1,m''为式(IV)所示化合物中CF₂SO₂F基团的数量;

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。

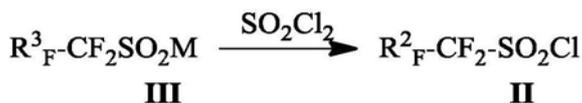
10.根据权利要求1所述的式(I)所示的氟烷基碘代物的制备方法,其特征在于,其采用下述一锅法制备:

(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;



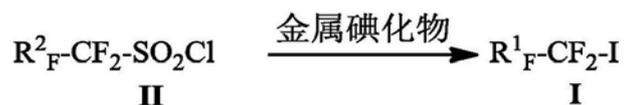
所述还原反应涉及的具体条件和参数同权利要求9所述;

(2)步骤(1)得到的反应液无需进行后处理,直接与SO₂Cl₂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， R^1_{F} 和 R^2_{F} 的定义同权利要求1所述；

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

当 R^2_{F} 含有 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 基团时， R^3_{F} 与 R^2_{F} 对应，但将 R^2_{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 R^3_{F} 不含有 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{M}$ 基团时， R^4_{F} 与 R^3_{F} 相同；

当 R^3_{F} 含有 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{M}$ 基团时， R^4_{F} 与 R^3_{F} 对应，但将 R^3_{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。

C₁~C₂₀的直链或支链杂烷基、取代或未取代的C₂~C₂₀的直链或支链烯基或取代或未取代的C₂~C₂₀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、C₁~C₆的直链或支链烷基、C₁~C₆的直链或支链卤代烷基、C₂~C₆的直链或支链烯基、C₂~C₆的直链或支链卤代烯基或CF₂SO₂Cl，当取代基为多个时，取代基相同或不同；

[0011] 当R²_F不含有CF₂SO₂Cl基团时，R¹_F与R²_F相同；

[0012] 当R²_F含有CF₂SO₂Cl基团时，R¹_F与R²_F对应，但将R²_F中的CF₂SO₂Cl基团替换为CF₂I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R²_F为卤素时，所述卤素优选为氟或氯，进一步优选为氟。

[0017] 当R²_F为取代或未取代的C₁~C₂₀的直链或支链烷基时，所述C₁~C₂₀的直链或支链烷基优选为C₁~C₁₃的直链或支链烷基，例如为甲基、正庚基、C₁₃的直链烷基。

[0018] 当R²_F为取代或未取代的C₁~C₂₀的直链或支链杂烷基时，所述C₁~C₂₀的直链或支链杂烷基优选为C₄~C₁₂的直链或支链杂烷基，例如为C₈的直链杂烷基。

[0019] 当R²_F为取代或未取代的C₂~C₂₀的直链或支链杂烯基时，所述C₂~C₂₀的直链或支链杂烯基优选为C₄~C₁₂的直链或支链杂烯基，进一步优选为C₄~C₁₂的直链或支链杂单烯基，更优选为C₄~C₁₂的直链或支链杂单端烯基，例如为C₄的直链杂单端烯基、C₇的直链杂单端烯基。

[0020] 当R²_F为取代或未取代的C₂~C₂₀的直链或支链烯基时，所述C₂~C₂₀的直链或支链烯基优选为C₄~C₁₂的直链或支链烯基，进一步优选为C₄~C₁₂的直链或支链单烯基，更优选为C₄~C₁₂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C₁~C₆的直链或支链烷基时，所述C₁~C₆的直链或支链烷基优选为C₁~C₃的直链或支链烷基。

[0023] 当所述取代基为C₁~C₆的直链或支链卤代烷基时，所述C₁~C₆的直链或支链卤代烷基优选为C₁~C₃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C₂~C₆的直链或支链烯基时，所述C₂~C₆的直链或支链烯基优选为C₂~C₄的直链或支链烯基。

[0025] 当所述取代基为C₂~C₆的直链或支链卤代烯基时，所述C₂~C₆的直链或支链烯基优选为C₂~C₄的直链或支链卤代烯基。

[0026] 在本发明一优选实施方案中，R²_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。

[0027] 在本发明一优选实施方案中，R²_F选自H、卤素、取代或未取代的C₁~C₁₃的直链或支链烷基、取代或未取代的C₄~C₁₂的直链或支链杂烷基、取代或未取代的C₄~C₁₂的直链或支链烯基或取代或未取代的C₄~C₁₂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。

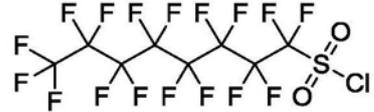
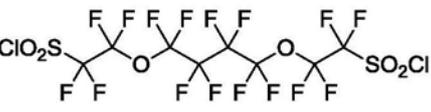
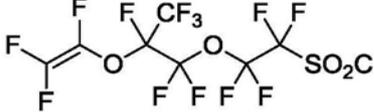
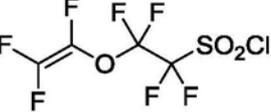
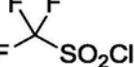
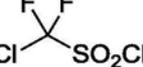
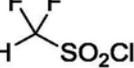
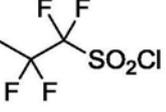
[0030] 在本发明一优选实施方案中, R^2_F 选自H、F、Cl、全取代的 $C_1 \sim C_{13}$ 的直链或支链烷基、全取代的 $C_4 \sim C_{12}$ 的直链或支链杂烷基、全取代的 $C_4 \sim C_{12}$ 的直链或支链烯基或全取代的 $C_4 \sim C_{12}$ 的直链或支链杂烯基, 其中, 取代基至少包含氟, 还可包含 $C_1 \sim C_3$ 的直链或支链全氟烷基和/或 CF_2SO_2Cl , 所述杂烷基和/或所述杂烯基中的一个或多个饱和碳原子被氧原子替换。

[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 SO_2Cl 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 SO_2Cl 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°C 、 80°C 、 83°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。

[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。

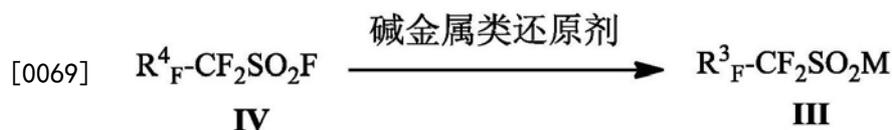
[0064] 在如式(III)所示化合物的制备方法中,所述还原反应的温度可为本领域此类反应常规温度;本发明优选为 $-30\sim 180^\circ C$;进一步优选为 $0\sim 80^\circ C$ (例如室温)。还原反应的进程可以采用本领域中的常规测试方法(例如NMR)进行监测,一般以原料消失或不再反应作为反应的终点。

[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。

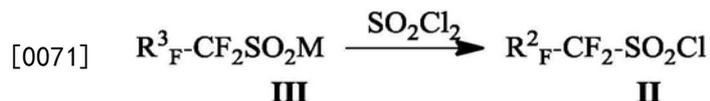
[0066] 在如式(III)所示化合物的制备方法中,所述还原反应结束后,可采用本领域常规的后处理方法进行处理。

[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:

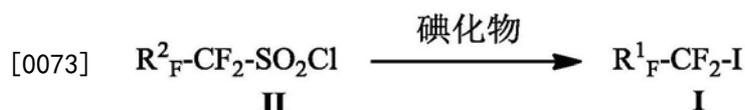
[0068] (1) 第四溶剂中,将式(IV)所示化合物与碱金属类还原剂进行如下所示的还原反应,得式(III)所示化合物;



[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。

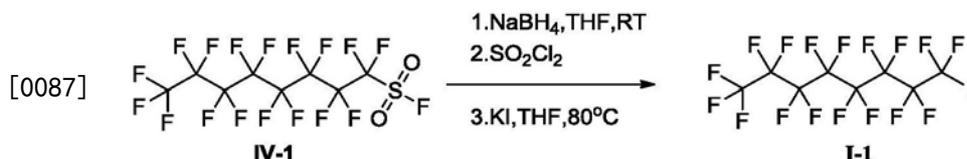
[0083] (2) 本发明路线设计新颖,从廉价易得的氟烷基磺酰氟制备氟烷基碘代物,具有广阔的应用前景。

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}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。

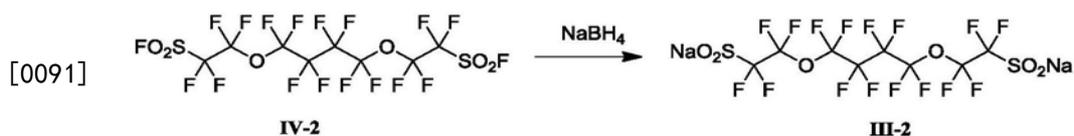
[0086] 实施例1



[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 SO_2Cl_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%。

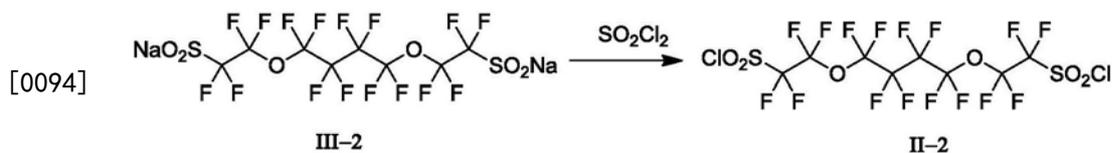
[0089] 实施例2

[0090] (1)



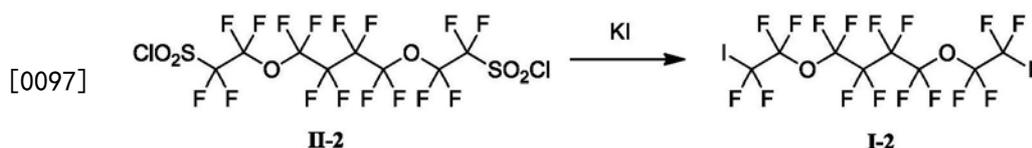
[0092] 在20L四口反应瓶中加入2Kg (3.34mol) 式 (IV-2) 所示的底物和4.5Kg乙腈。边搅拌边加热升温,控制内温升至70℃,分批加入279g (7.34mol) NaBH₄,观察内温变化,控制内温不超过75℃,室温反应3h后,氟谱检测反应,待反应完后后滴加108g水淬灭过量的NaBH₄。反应后抽滤,滤饼用DCM洗涤,40℃烘干,得式 (III-2) 所示的亚磺酸钠盐,收率90%左右。

[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%。

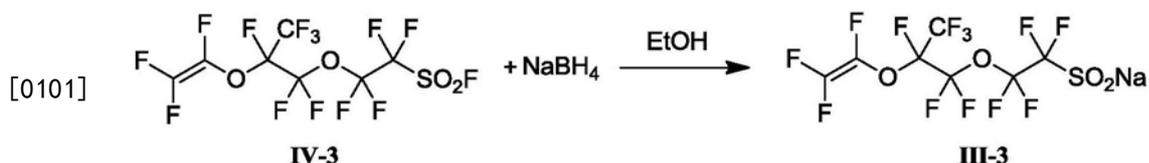
[0096] (3)



[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%。

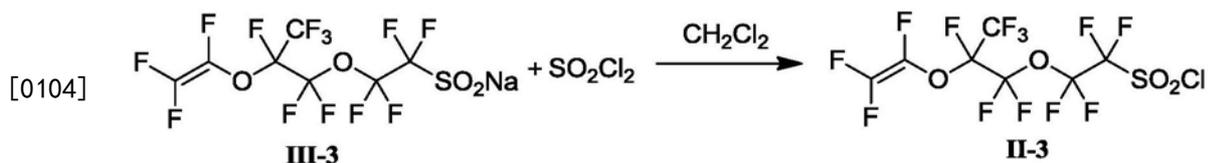
[0099] 实施例3

[0100] (1)



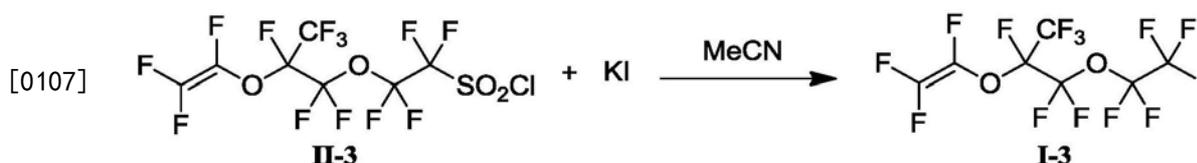
[0102] 在500mL三口烧瓶中加入89.2g (0.2mol) 式 (IV-3) 所示的磺酰氟原料和200mL乙醇,冰水浴降温,内温低于5℃时,分批加入NaBH₄,控制内温不超过10℃。加入7.56g (0.2mol) NaBH₄后取样做F谱检测,补加0.76g (0.02mol) 相应量的NaBH₄使原料反应完全,同时避免NaBH₄过量。减压蒸馏除去乙醇。得到式 (III-3) 所示的产物,氟谱产率为97%。

[0103] (2)



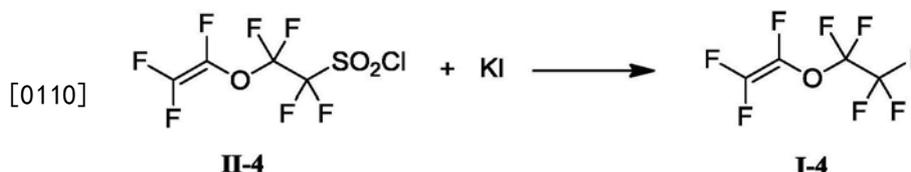
[0105] 往上一步的反应瓶中加入200mL二氯甲烷和32mL (0.4mol) SO_2Cl_2 ,充分搅拌,使反应体系为均匀的白色乳浊液,室温反应2h,取样检测原料是否反应完。待原料全部反应完后,在冰水浴下分批加入碎冰消耗掉多余的 SO_2Cl_2 。自然升温至室温,补加适量的水,分液。有机相水洗多次,直到水相为弱酸性,然后用无水 MgSO_4 干燥。常压蒸出二氯甲烷,再油泵减压蒸馏,收集汽温 30°C 馏分,得无色透明的液体,氟谱产率96%。

[0106] (3)



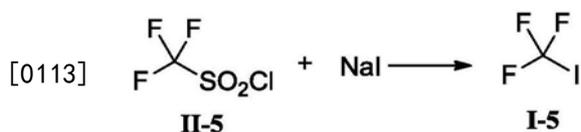
[0108] 在500mL三口烧瓶中加入上一步的产物40g (0.086mol) 和80mL乙腈,加热至回流,内温 83°C ,分批加入KI,共加入21.53g (0.13mol),反应1h。冷却至室温,倒入1L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 稀溶液中,充分搅拌,分液。水相用与下层体积相当的二氯甲烷萃取2次,合并有机相,用500mL水洗2次,先常压后水泵减压除去溶剂。油泵减压蒸馏,收集汽温 37°C (乙腈未除干净,形成共沸) 馏分,馏分用水洗3次后,干燥,得粉红色透明液体88g,步骤(1)~(3)的总收率约90%,纯度 $>98\%$ 。

[0109] 实施例4



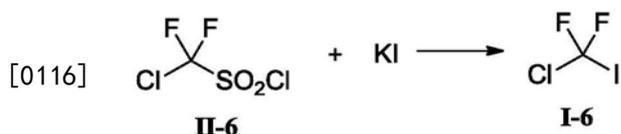
[0111] 在100mL三口烧瓶中加入式(II-4)所示的底物29.6g (100mmol) 和50mL乙腈,加热至回流,内温 83°C ,分批加入KI,共加入20.0g (0.12mol),反应1h。冷却至室温,倒入100mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 稀溶液中,充分搅拌,分液。水相用与下层体积相当的二氯甲烷萃取2次,合并有机相,用100mL水洗2次,蒸馏除去溶剂后,馏分用水洗3次后,干燥,得粉红色透明液体30g,收率约93%,纯度 $>97\%$ 。

[0112] 实施例5



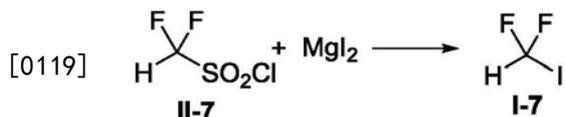
[0114] 在20mL封管中,抽换氮气3次,加入1.7g (0.01mol) 式(II-5)所示底物,5mL乙腈,加1.7g NaI (0.011mol),升温至 70°C 反应2h。反应结束后通过液氮冷却收集产物,得到式(I-5)所示产品1.5g,收率约86%,纯度 $>98\%$ 。

[0115] 实施例6



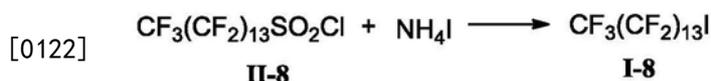
[0117] 在20mL封管中,抽换氮气3次,加入1.9g (0.01mol) 式(II-6)所示的底物,5mL乙腈,加1.8g KI (0.011mol),升温至70℃反应2h。反应结束后通过液氮冷却收集产物,得到式(I-6)所示产品1.6g,收率约85%,纯度>97%。

[0118] 实施例7



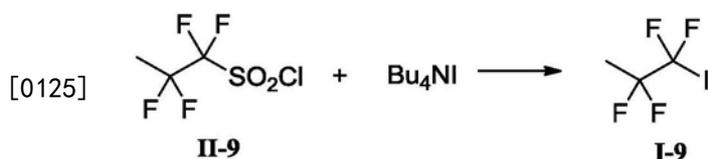
[0120] 在20mL封管中,抽换氮气3次,加入1.5g (0.01mol) 式(II-7)底物,5mL乙腈,加1.7g MgI₂ (0.006mol),升温至70℃反应2h。反应结束后通过液氮冷却收集产物,得到式(I-7)所示产品1.3g,收率约79%,纯度>95%。

[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 NH₄I (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 Bu₄NI (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%。