



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112004792 A

(43) 申请公布日 2020.11.27

(21) 申请号 201980023881.X

(22) 申请日 2019.03.29

(30) 优先权数据

2018-067377 2018.03.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.09.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/014277 2019.03.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/189861 JA 2019.10.03

(71) 申请人 大金工业株式会社

地址 日本国大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号

申请人 国立大学法人佐贺大学

(72) 发明人 东昌弘 岸川洋介 北村二雄

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444

代理人 龚敏 王刚

(51) Int.Cl.

C07C 67/307 (2006.01)

C07C 69/757 (2006.01)

权利要求书5页 说明书23页

(54) 发明名称

氟化有机化合物的制造方法

(57) 摘要

本发明所要解决的技术问题在于,提供一种能够容易地分离和回收亚碘酰苯衍生物的氟化有机化合物的制造方法。上述技术问题通过一种氟化有机化合物的制造方法得以解决,所述制造方法包括:步骤A,其中,在具有1个以上的高价碘代芳香环部的含碘聚合物(2ap)的存在下、在具有1个以上的碘代芳香环部的含碘聚合物(2bp)和氧化剂(2bo)的组合的存在下、或者、在具有1个以上的IF₂取代芳香环部的含碘聚合物(2cp)的存在下,使有机化合物(1)与氟源(3)[该氟源(3)是式:MF_n(该式中,M是H、IA族金属、或IIA族金属;n是1或2)所示的氟源(3a)、或上述具有IF₂取代芳香环部的聚合物(2cp)、或者它们的组合]反应从而发生氟化。

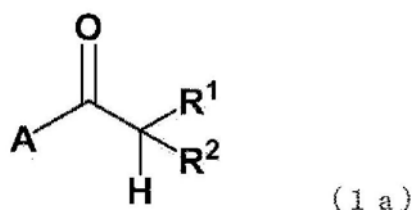
1. 一种氟化有机化合物的制造方法, 包括步骤A, 所述步骤A中:
 在具有1个以上的高价碘代芳香环部的含碘聚合物 (2ap) 的存在下、
 在具有1个以上的碘代芳香环部的含碘聚合物 (2bp) 和氧化剂 (2bo) 的组合的存在下、
 或

在具有1个以上的 IF_2 取代芳香环部的含碘聚合物 (2cp) 的存在下,
 使有机化合物 (1) 与氟源 (3) 反应从而发生氟化,
 所述氟源 (3) 为:

式: MF_n 所示的氟源 (3a), 该式中, M 是 H、IA 族金属、或 IIA 族金属, n 是 1 或 2; 或
 所述具有1个以上的 IF_2 取代芳香环部的含碘聚合物 (2cp); 或者
 它们的组合。

2. 根据权利要求1所述的制造方法, 其中, 所述有机化合物 (1) 是:
 具有氢原子的羰基化合物、或
 具有1个以上的不饱和碳-碳键的化合物。

3. 根据权利要求1或2所述的制造方法, 其中, 所述有机化合物 (1) 是:
 式 (1a) 所示的有机化合物:



式 (1a) 中,

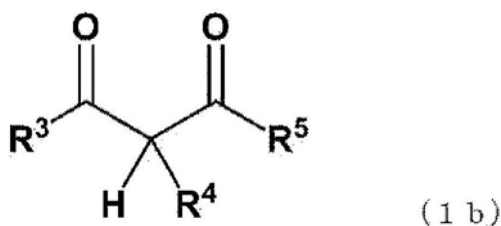
A 是氢原子、具有或不具有1个以上取代基的芳香族基团、或者、具有或不具有1个以上取代基的烷基、卤素原子、 $-\text{OR}$ 、或 $-\text{NR}_2$,

R^1 是氢原子、有机基团、或卤素原子,

R^2 是氢原子、有机基团、或卤素原子, 和

R 在每次出现时独立地为氢原子或有机基团;

式 (1b) 所示的有机化合物:



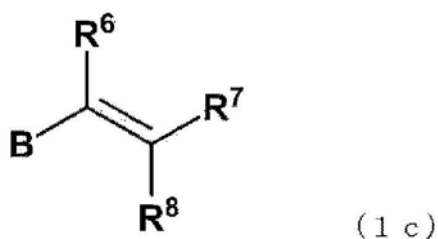
式 (1b) 中,

R^3 是氢原子、具有或不具有1个以上取代基的芳香族基团、具有或不具有1个以上取代基的烷基、卤素原子、 $-\text{OR}$ 、或 $-\text{NR}_2$,

R^4 是氢原子、具有或不具有1个以上取代基的芳香族基团、具有或不具有1个以上取代基的烷基、卤素原子、 $-\text{OR}$ 、或 $-\text{NR}_2$,

R^5 是氢原子、具有或不具有1个以上取代基的芳香族基团、具有或不具有1个以上取代基的烷基、卤素原子、 $-\text{OR}$ 、或 $-\text{NR}_2$, 和

R在每次出现时独立地为氢原子或有机基团；或
式(1c)所示的有机化合物：



式(1c)中，

B是具有或不具有1个以上取代基的芳香族基团、或具有或不具有1个以上取代基的烷基，

R⁶是氢原子、有机基团、或卤素原子，

R⁷是氢原子、有机基团、或卤素原子，和

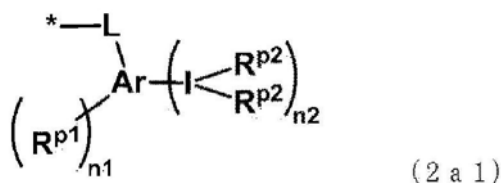
R⁸是氢原子、有机基团、或卤素原子。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的制造方法，其中，所述步骤A中：

在所述聚合物(2ap)的存在下，

使所述有机化合物(1)与所述氟源(3)反应从而发生氟化。

5. 根据权利要求4所述的制造方法，其中，所述具有1个以上的高价碘代芳香环部的聚合物(2ap)是式(2a1)所示的具有1个以上的高价碘代芳香环部的聚合物：



式(2a1)中，

Ar是芳香环，

R^{p1}在每次出现时独立地为：

烷基；

烷氧基；

基团： $-O-(CH_2)_q-NR_3X$ ，该式中，q是1以上的数，R是H、或C₁-C₂₀烷基，X是卤素原子、芳基磺酰氧基、或烷基磺酰氧基；

基团： $-(CH_2)_q-NR_3X$ ，该式中，q是1以上的数，R是H、或C₁-C₂₀烷基，X是卤素原子、芳基磺酰氧基、或烷基磺酰氧基；

卤素原子；

氰基；

硝基；羧酸基；或

磺酸基，

R^{p2}在每次出现时独立地为：

烷基；

烷氧基；

基团： $-O-(CH_2)_q-NR_3X$ ，该式中， q 是1以上的数， R 是H、或 C_1-C_{20} 烷基， X 是卤素原子、芳基磺酰氧基、或烷基磺酰氧基；

基团： $-(CH_2)_q-NR_3X$ ，该式中， q 是1以上的数， R 是H、或 C_1-C_{20} 烷基， X 是卤素原子、芳基磺酰氧基、或烷基磺酰氧基；

卤素原子；

氰基；

硝基；

羧酸基；

磺酸基；羟基；或

磺酰氧基；或者，

与1个碘原子键合的2个 R^{p2} 成为一体，形成或不形成 $=O$ ，

n_1 是0以上的数，

n_2 是1以上的数，

n_1 和 n_2 之和在1~11的范围内，

L 是键或连接基团，以及

*标记是键合部位。

6. 根据权利要求5所述的制造方法，其中， Ar 是苯环。

7. 根据权利要求5或6所述的方法，其中， R^{p1} 在每次出现时独立地为烷基、烷氧基、或卤素原子。

8. 根据权利要求5~7中任一项所述的制造方法，其中， R^{p2} 在每次出现时独立地为卤素原子、乙酰基、三氟乙酰基、对甲苯磺酸基、羟基、磺酰氧基、三氟甲磺酸基、丙酸基、3,3,3-三氟丙酸基、全氟丙酸基、全氟丁酸基、或甲磺酸基。

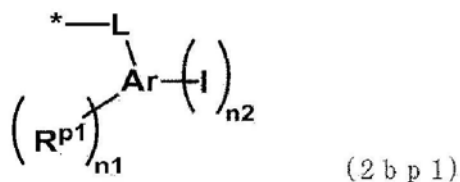
9. 根据权利要求4~8中任一项所述的制造方法，其中，所述聚合物(2ap)含有1质量%以上的所述式(2ap1)所示的部分，并且具有在500~1000000的范围内的质量平均分子量。

10. 根据权利要求1~3中任一项所述的制造方法，其中，在所述步骤A中：

在所述聚合物(2bp)和所述氧化剂(2bo)的组合的存在下，

使所述有机化合物(1)与所述氟源(3)反应从而发生氟化。

11. 根据权利要求10所述的制造方法，其中，所述具有1个以上的碘代芳香环部的聚合物(2bp)是式(2bp1)所示的具有1个以上的碘代芳香环部的聚合物：



式(2bp1)中，

Ar 是芳香环，

R^{p1} 在每次出现时独立地为：

烷基；

烷氧基；

基团： $-O-(CH_2)_q-NR_3X$ ，该式中， q 是1以上的数， R 是H、或 C_1-C_{20} 烷基， X 是卤素原子、芳基

磺酰氧基、或烷基磺酰氧基；

基团： $-(CH_2)_q-NR_3X$ ，该式中， q 是1以上的数， R 是H、或 C_1-C_{20} 烷基， X 是卤素原子、芳基磺酰氧基、或烷基磺酰氧基；

卤素原子；

氰基；

硝基；羧酸基；或

磺酸基，

n_1 是0以上的数，

n_2 是1以上的数，

n_1 和 n_2 之和在1~11的范围内，

L 是键或连接基团，以及

*标记是所述键合部位。

12. 根据权利要求11所述的制造方法，其中， Ar 是苯环。

13. 根据权利要求11或12所述的方法，其中， R^{p1} 在每次出现时独立地为烷基、烷氧基、或卤素原子。

14. 根据权利要求10~13中任一项所述的制造方法，其中，所述聚合物(2bp)含有1质量%以上的所述式(2bp1)所示的部分，并且具有在500~1000000的范围内的质量平均分子量。

15. 根据权利要求10~14中任一项所述的制造方法，其中，所述氧化剂(2bo)是选自由以下物质组成的组中的1种以上：

(i) 式： R^XCOO_0M 所示的化合物，

该式中，

R^X 是具有或不具有1个以上取代基的烃基，和

M 是氢原子或金属原子；

(ii) 式： R^XOO_0M 所示的化合物，

该式中，

R^X 是氢原子、或者、具有或不具有1个以上取代基的烃基，和

M 是氢原子或金属原子；以及

(iii) 金属氧化物。

16. 根据权利要求15所述的制造方法，其中，所述氧化剂(2bo)是选自由下述物质组成的组中的1种以上：

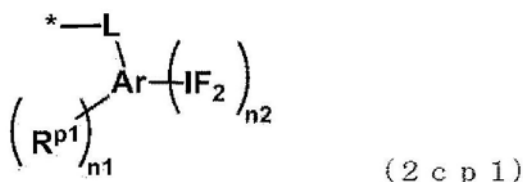
间氯过苯甲酸、过氧化氢、过氧乙酸、过苯甲酸、叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、过硫酸钾、过硫酸氢钾-硫酸氢钾-硫酸钾混合物、

高锰酸、重铬酸、氧化钨、氧化钼、氧化铈、氧化铪和三氧化硫。

17. 根据权利要求1~3中任一项所述的制造方法，其中，所述步骤A中：

使所述有机化合物(1)与具有1个以上的 IF_2 取代芳香环部的含碘聚合物(2cp)反应从而发生氟化。

18. 根据权利要求17所述的制造方法，其中，具有1个以上的 IF_2 取代芳香环部的含碘聚合物(2cp)是式(2cp1)所示的具有1个以上的 IF_2 取代芳香环部的聚合物：



式 (2cp1) 中,

Ar 是芳香环;

取代基 R^{p1} 在每次出现时独立地为烷基、烷氧基、卤素原子、氰基、硝基、羧酸基、或磺酸基;

$n1$ 是 0 以上的数;

$n2$ 是 1~5 的整数;

L 是键或连接基团; 和

* 标记是键合部位。

19. 根据权利要求 18 所述的制造方法, 其中, Ar 是苯环。

20. 根据权利要求 18 或 19 所述的方法, 其中, R^{p1} 在每次出现时独立地为烷基、烷氧基、或卤素原子。

21. 根据项 18~20 中任一项所述的制造方法, 其中, 所述具有 1 个以上的 IF_2 取代芳香环部的含碘聚合物 (2cp) 含有 1 质量% 以上的所述式 (2cp1) 所示的部分, 并且具有在 500~1000000 的范围内的质量平均分子量。

22. 根据权利要求 1~21 中任一项所述的方法, 所述方法包括:

步骤 B, 其中, 在所述步骤 A 开始后, 从反应液中分离所述聚合物 (2ap)、所述聚合物 (2bp)、或所述聚合物 (2cp)。

23. 根据权利要求 22 所述的方法, 所述方法包括:

步骤 C, 其中, 将在所述步骤 B 中从反应液中分离的所述聚合物 (2ap)、所述聚合物 (2bp)、或所述聚合物 (2cp) 用氧化剂 (C) 进行氧化。

24. 根据权利要求 23 所述的制造方法, 其中, 所述氧化剂 (C) 是选自由以下物质组成的组中的 1 种以上:

间氯过苯甲酸、过氧化氢、过氧乙酸、过苯甲酸、叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、过硫酸钾、过硫酸氢钾-硫酸氢钾-硫酸钾混合物、

高锰酸、重铬酸、氧化钨、氧化钼、氧化锑、氧化钨和三氧化硫。

25. 根据权利要求 24 所述的方法, 其中, 所述氧化剂 (C) 是选自由以下物质组成的组中的 1 种以上: 间氯过苯甲酸、过氧化氢、过氧乙酸、过苯甲酸、叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、过硫酸钾、以及过硫酸氢钾-硫酸氢钾-硫酸钾混合物。

氟化有机化合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氟化有机化合物的制造方法。

背景技术

[0002] 氟化有机化合物能够作为功能性材料、医药农药化合物、电子材料等各种化学产品、其中间体等,是极为重要的化合物。

作为氟化有机化合物的制造方法,例如在专利文献1中提出了一种单氟丙二酸衍生物的制造方法,其特征在于,

使丙二酸酯衍生物在亚碘酰苯衍生物存在下、或
在碘苯衍生物和氧化剂的存在下,
与氟化氢源反应。

现有技术文献

专利文献

[0003] 专利文献1:日本特开2015-157788号公报

发明内容

发明要解决的技术问题

[0004] 本发明人发现,在专利文献1记载的技术中,亚碘酰苯衍生物未被分离和回收,因此存在改善的余地。

本发明所要解决的技术问题在于,提供一种能够容易地分离和回收亚碘酰苯衍生物的氟化有机化合物的制造方法。

用于解决技术问题的手段

[0005] 本发明人进行深入研究的结果发现,通过下述制造方法,可以解决所述技术问题:
一种氟化有机化合物的制造方法,其包括:

步骤A,其中,

在具有1个以上的高价碘代芳香环部的含碘聚合物(2ap)的存在下、

在具有1个以上的碘代芳香环部的含碘聚合物(2bp)和氧化剂(2bo)的组合的存在下、

或

在具有1个以上的IF₂取代芳香环部的含碘聚合物(2cp)的存在下,使有机化合物(1)与氟源(3)反应并发生氟化

[该氟源(3)是

式:MF_n(该式中,M是H、IA族金属、或IIA族金属;n是1或2)所示的氟源(3a)、或

所述具有1个以上的IF₂取代芳香环部的含碘聚合物(2cp)、或者

它们的组合],

从而完成了本发明。

[0006] 本发明包括下述方式。

[0007] 项1.

一种氟化有机化合物的制造方法,其包括:

步骤A,其中,

在具有1个以上的高价碘代芳香环部的含碘聚合物 (2ap) 的存在下、

在具有1个以上的碘代芳香环部的含碘聚合物 (2bp) 和氧化剂 (2bo) 的组合的存在下、
或

在具有1个以上的IF₂取代芳香环部的含碘聚合物 (2cp) 的存在下,使有机化合物 (1) 与
氟源 (3) 反应并发生氟化

[该氟源 (3) 是

式:MF_n (该式中,M是H、IA族金属、或IIA族金属;n是1或2) 所示的氟源 (3a)、或
所述具有1个以上的IF₂取代芳香环部的含碘聚合物 (2cp)、或者
它们的组合]。

项2.

根据项1所述的制造方法,其中,所述有机化合物 (1) 是

具有氢原子的羰基化合物、或

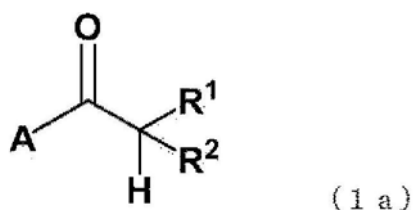
具有1个以上的不饱和碳-碳键的化合物。

项3.

根据项1或2所述的制造方法,其中,所述有机化合物 (1) 是

式 (1a) 所示的有机化合物:

[化1]



[式中,

A是氢原子、可具有1个以上取代基的芳香族基团、或可具有1个以上取代基的烷基、卤素原子、-OR、或-NR₂;

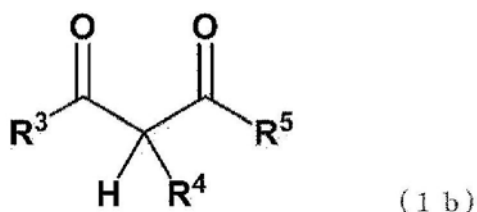
R¹是氢原子、有机基团、或卤素原子;

R²是氢原子、有机基团、或卤素原子;和

R在每次出现时独立地是氢原子或有机基团];

式 (1b) 所示的有机化合物:

[化2]



[式中,

R³是氢原子、可具有1个以上取代基的芳香族基团、可具有1个以上取代基的烷基、卤素

原子、-OR、或-NR₂;

R⁴是氢原子、可具有1个以上取代基的芳香族基团、可具有1个以上取代基的烷基、卤素原子、-OR、或-NR₂;

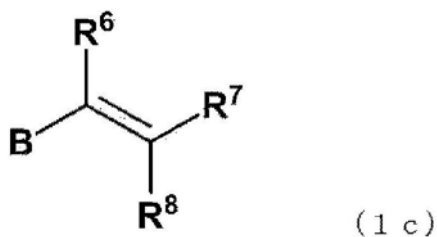
R⁵是氢原子、可具有1个以上取代基的芳香族基团、可具有1个以上取代基的烷基、卤素原子、-OR、或-NR₂; 和

R在每次出现时独立地是氢原子或有机基团];

或者,

式(1c)所示的有机化合物:

[化3]



[式中,

B是可具有1个以上取代基的芳香族基团、或可具有1个以上取代基的烷基;

R⁶是氢原子、有机基团、或卤素原子;

R⁷是氢原子、有机基团、或卤素原子; 和

R⁸是氢原子、有机基团、或卤素原子]。

项4.

根据项1~3中任一项所述的制造方法, 其中, 所述步骤A中,

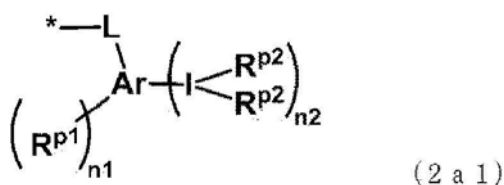
在所述聚合物(2ap)的存在下,

使所述有机化合物(1)与所述氟源(3)反应从而发生氟化。

项5.

根据项4所述的制造方法, 其中, 所述具有1个以上的高价碘代芳香环部的聚合物(2ap)是式(2a1)所示的具有1个以上的高价碘代芳香环部的聚合物:

[化4]



[式中,

Ar是芳香环;

R^{p1}在每次出现时独立地是:

烷基、

烷氧基、

基团: -O-(CH₂)_q-NR₃X (该式中, q是1以上的数; R是H、或C₁-C₂₀烷基; X是卤素原子、芳基磺酰氧基、或烷基磺酰氧基)、

基团: -(CH₂)_q-NR₃X (该式中, q是1以上的数; R是H、或C₁-C₂₀烷基; X是卤素原子、芳基磺

酰氧基、或烷基磺酰氧基)、

卤素原子、

氰基、

硝基、羧酸基、或

磺酸基;

R^{p2} 在每次出现时独立地是:

烷基、

烷氧基、

基团: $-O-(CH_2)_q-NR_3X$ (该式中, q 是1以上的数; R 是H、或 C_1-C_{20} 烷基; X 是卤素原子、芳基磺酰氧基、或烷基磺酰氧基)、

基团: $-(CH_2)_q-NR_3X$ (该式中, q 是1以上的数; R 是H、或 C_1-C_{20} 烷基; X 是卤素原子、芳基磺酰氧基、或烷基磺酰氧基)、

卤素原子、

氰基、

硝基、

羧酸基、

磺酸基、羟基、或

磷酰氧基、

或者

与1个碘原子键合的2个 R^{p2} 成为一体,可形成 $=O$;

n_1 是0以上的数;

n_2 是1以上的数;

n_1 和 n_2 之和在1~11的范围内;

L 是键或连接基团;和

*标记是键合部位]。

项6.

根据项5所述的制造方法,其中,Ar是苯环。

项7.

根据项5或6所述的方法,其中, R^{p1} 在每次出现时独立地为烷基、烷氧基、或卤素原子。

项8.

根据项5~7中任一项所述的制造方法,其中, R^{p2} 在每次出现时独立地为卤素原子、乙氧基、三氟乙氧基、对甲苯磺氧基、羟基、磷酰氧基、三氟甲磺氧基、丙氧基、3,3,3-三氟丙氧基、全氟丙氧基、全氟丁氧基、或甲磺氧基。

项9.

根据项4~8中任一项所述的制造方法,其中,所述聚合物(2ap)含有1质量%以上的所述式(2ap1)所示的部分,并且具有500~1000000的范围内的质量平均分子量。

项10.

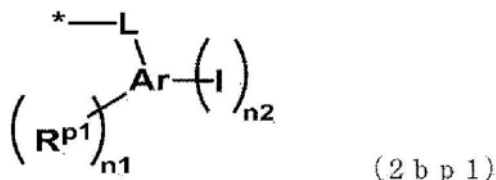
根据项1~3中任一项所述的制造方法,其中,所述步骤A中,在所述聚合物(2bp)和所述氧化剂(2bo)的组合的存在下,

使所述有机化合物 (1) 与所述氟源 (3) 反应从而发生氟化。

项11.

根据项10所述的制造方法,其中,所述具有1个以上的碘代芳香环部的聚合物 (2bp) 是式 (2bp1) 所示的具有1个以上的碘代芳香环部的聚合物:

[化5]



[式中,

Ar是芳香环;

R^{P1}在每次出现时独立地是:

烷基、

烷氧基、

基团: -O-(CH₂)_q-NR₃X (该式中, q是1以上的数; R是H、或C₁-C₂₀烷基; X是卤素原子、芳基磺酰氧基、或烷基磺酰氧基)、

基团: -(CH₂)_q-NR₃X (该式中, q是1以上的数; R是H、或C₁-C₂₀烷基; X是卤素原子、芳基磺酰氧基、或烷基磺酰氧基)、

卤素原子、

氰基、

硝基、羧酸基、或

磺酸基;

n₁是0以上的数;

n₂是1以上的数;

n₁和n₂之和在1~11的范围内;

L是键或连接基团; 和

*标记是所述键合部位]。

项12.

根据项11所述的制造方法,其中,Ar是苯环。

项13.

根据项11或12所述的方法,其中, R^{P1}在每次出现时独立地为烷基、烷氧基、或卤素原子。

项14.

根据项10~13中任一项所述的制造方法,其中,所述聚合物 (2bp) 含有1质量%以上的所述式 (2bp1) 所示的部分,并且具有500~1000000的范围内的质量平均分子量。

项15.

根据项10~14中任一项所述的制造方法,其中,所述氧化剂 (2bo) 是选自下述物质中的1种以上:

(i) 式: R^xCOO₂M所示的化合物

(该式中,

R^X 是可具有1个以上取代基的烃基;和

M是氢原子、或金属原子);

(ii) 式: R^XOOM 所示的化合物

(该式中,

R^X 是氢原子、或可具有1个以上取代基的烃基;和

M是氢原子、或金属原子);和

(iii) 金属氧化物。

项16.

根据项15所述的制造方法,其中,所述氧化剂(2bo)是选自下述物质中的1种以上:

间氯过苯甲酸、过氧化氢、过氧乙酸、过苯甲酸、叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、过硫酸钾、过硫酸氢钾-硫酸氢钾-硫酸钾混合物、

高锰酸、重铬酸、氧化钨、氧化钼、氧化锑、氧化钼和三氧化硫。

项17.

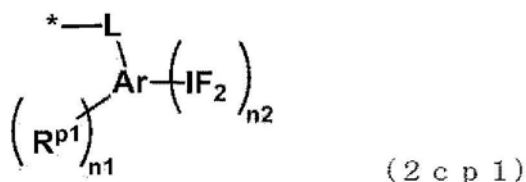
根据项1~3中任一项所述的制造方法,其中,所述步骤A中,

使所述有机化合物(1)与具有1个以上的 IF_2 取代芳香环部的含碘聚合物(2cp)反应从而发生氟化。

项18.

根据项17所述的制造方法,其中,具有1个以上的 IF_2 取代芳香环部的含碘聚合物(2cp)是式(2cp1)所示的具有1个以上的 IF_2 取代芳香环部的聚合物:

[化6]



[式中,

Ar是芳香环;

取代基 R^{p1} 在每次出现时独立地是烷基、烷氧基、卤素原子、氰基、硝基、羧酸基、或磺酸基;

$n1$ 是0以上的数;

$n2$ 是1~5的整数;

L是键或连接基团;和

*标记是键合部位]。

项19.

根据项18所述的制造方法,其中,Ar是苯环。

项20.

根据项18或19所述的方法,其中, R^{p1} 在每次出现时独立地是烷基、烷氧基、或卤素原子。

项21.

根据项18~20中任一项所述的制造方法,其中,所述具有1个以上的IF₂取代芳香环部的含碘聚合物(2cp)含有1质量%以上的所述式(2cp1)所示的部分,并且具有500~1000000的范围内的质量平均分子量。

项22.

根据项1~21中任一项所述的方法,其包括:步骤B,其中,在所述步骤A开始后,从反应液中分离所述聚合物(2ap)、所述聚合物(2bp)、或所述聚合物(2cp)。

项23.

根据项22所述的方法,其包括:步骤C,其中,将在所述步骤B中从反应液中分离的所述聚合物(2ap)、所述聚合物(2bp)、或所述聚合物(2cp)用氧化剂(C)进行氧化。

项24.

根据项23所述的制造方法,其中,所述氧化剂(C)是选自下述物质中的1种以上:

间氯过苯甲酸、过氧化氢、过氧乙酸、过苯甲酸、叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、过硫酸钾、过硫酸氢钾-硫酸氢钾-硫酸钾混合物、

高锰酸、重铬酸、氧化钨、氧化钼、氧化铌、氧化钽和三氧化硫。

项25.

根据项24所述的方法,其中,所述氧化剂(C)是选自间氯过苯甲酸、过氧化氢、过氧乙酸、过苯甲酸、叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、过硫酸钾、以及过硫酸氢钾-硫酸氢钾-硫酸钾混合物中的1种以上。

发明效果

[0008] 根据本发明,提供一种能够回收具有碘代芳香环部的化合物的、氟化有机化合物的新的制造方法。

具体实施方式

[0009] 术语

本说明书中的标记和简称在没有特别限定的情况下,可以按照本说明书的上下文,以本发明所属技术领域中通常使用的含义来理解。

本说明书中,句式“含有”意图包括句式“本质上由……组成”、和句式“由……组成”、“包含”而使用。

在没有特别限定的情况下,本说明书中记载的步骤、处理、或操作可以在室温下实施。

本说明书中,室温可以是指10~40℃的范围内的温度。

本说明书中,标记“C_n-C_m”(在此,n和m各自为数字)如本领域技术人员通常理解那样,表示碳原子数为n以上且m以下。

[0010] 本说明书中,“有机化合物”理解为通常的含义,可以是具有1个以上碳原子和1个以上氢原子的化合物。

[0011] 本说明书中,氟化有机化合物是指能够通过有机化合物被氟化而产生的化合物,可以不含氢原子。

[0012] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“卤代(基)”的例子可以包括氟代(基)、氯代(基)、溴代(基)和碘代(基)。

本说明书中,在没有特别限定的情况下,“卤素(原子)”的例子可以包括氟(原子)、氯

(原子)、溴(原子)和碘(原子)。

[0013] 本说明书中,“芳香环”的例子包括芳香族碳环和芳香族杂环。

[0014] 本说明书中,“芳香环部”是指具有1个以上的芳香环的部分(moiety)或基团。

[0015] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“芳香族碳环”的例子包括碳原子数6~14的芳香族烃环,并且,其具体例包括苯、萘、蒽、菲、和联苯。

[0016] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“芳香族杂环”的例子包括五元或六元芳香族杂环,并且,其具体例包括呋喃环、噻吩环、吡咯环、恶唑环、异恶唑环、噻唑环、异噻唑环、咪唑环、吡唑环、1,2,3-恶二唑环、1,2,4-恶二唑环、1,3,4-恶二唑环、呋咱环、1,2,3-噻二唑环、1,2,4-噻二唑环、1,3,4-噻二唑环、1,2,3-三唑环、1,2,4-三唑环、四唑环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、和三嗪环。

[0017] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,所述“芳香族杂环”的进一步的例子包括所述五元或六元芳香族杂环中的1个以上与芳香族碳环中的1个以上的稠合环。

[0018] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,所述“芳香族杂环”的进一步的例子包括所述五元或六元芳香族杂环中的1个以上与芳香族碳环中的1个以上的稠合环。

[0019] 本说明书中,“有机基团”是指含有1个以上碳原子的基团(或从有机化合物中除去1个氢原子而形成的基团)。

[0020] 该“有机基团”的例子可以包括:

可具有1个以上取代基的烷基、
可具有1个以上取代基的烯基、
可具有1个以上取代基的炔基、
可具有1个以上取代基的环烷基、
可具有1个以上取代基的环烯基、
可具有1个以上取代基的环二烯基、
可具有1个以上取代基的芳基、
可具有1个以上取代基的芳烷基、
可具有1个以上取代基的非芳香族杂环基、
可具有1个以上取代基的杂芳基、
氰基、
醛基、
 R^fO- 、
 R^fCO- 、
 R^fSO_2- 、
 R^fOCO- 、和
 R^fOSO_2-

(这些式中, R^f 独立地是:

可具有1个以上取代基的烷基、
可具有1个以上取代基的烯基、
可具有1个以上取代基的炔基、
可具有1个以上取代基的环烷基、

可具有1个以上取代基的环烯基、
可具有1个以上取代基的环二烯基、
可具有1个以上取代基的芳基、
可具有1个以上取代基的芳烷基、
可具有1个以上取代基的非芳香族杂环基、或
可具有1个以上取代基的杂芳基)。

[0021] 本说明书中,“有机基团”可以例如可具有1个以上取代基的烃基[该烃基中,可插入有选自 $-\text{NR}^\circ-$ 、 $=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-\text{NR}^\circ-$ 、 $-\text{NR}^\circ-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-\text{NR}^\circ-$ 、和 $-\text{NR}^\circ-\text{S}(=\text{O})-$ (这些式中, R° 独立地是氢原子或有机基团)中的1个以上的部分]。

[0022] 如基于化学领域的常识而通常理解那样,像这样插入了杂原子的烃基的例子可以包括非芳香族杂环基和杂芳基。

[0023] 本说明书中,“可具有1个以上取代基的烃基”中的“烃基”的碳原子数可以是例如1~100、1~80、1~60、1~40、1~30、1~20、或1~10(例如:1、2、3、4、5、6、7、8、9、10)。

[0024] 本说明书中,

“可具有1个以上取代基的烃基”、
“可具有1个以上取代基的烷基”、
“可具有1个以上取代基的烯基”、
“可具有1个以上取代基的炔基”、
“可具有1个以上取代基的环烷基”、
“可具有1个以上取代基的环烯基”、
“可具有1个以上取代基的环二烯基”、
“可具有1个以上取代基的芳基”、和
“可具有1个以上取代基的芳烷基”

中的“取代基”的例子分别可以包括卤代基、硝基、氰基、氧代基、硫代基、磺酰基、氨基磺酰基、氨基亚磺酰基(sulfinamoyl)、和氨基硫基(sulfenamoyl)。

该取代基的数量可以在从1个至可取代的最大个数的范围内(例如:1个、2个、3个、4个、5个、6个)。

[0025] 本说明书中,“烃基”的例子可以包括烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基、环二烯基、芳基、芳烷基、以及作为它们的组合的基团。

[0026] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“烷基”的例子可以包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基和癸基等直链状或支链状的C1-C10烷基。

[0027] 本说明书中,“氟烷基”是至少1个氢原子被氟原子取代得到的烷基。

本说明书中,“氟烷基”所具有的氟原子的数量可以为1个以上(例如:1~3个、1~6个、1~12个、1个至可取代的最大数)。

[0028] 如本领域技术人员通常理解那样,修饰语“全卤代”是指全部氢原子被卤代基取代。

如本领域技术人员通常理解那样,修饰语“全氟”是指全部氢原子被氟代基取代。

[0029] “氟烷基”包括全氟烷基。

[0030] “全氟烷基”是全部氢原子被氟原子取代得到的烷基。该全氟烷基的具体例包括三氟甲基(CF₃-)、和五氟乙基(C₂F₅-)。

[0031] 本说明书中,“氟烷基”可以是例如碳原子数1~20、碳原子数1~12、碳原子数1~6、碳原子数1~4、碳原子数1~3、碳原子数6、碳原子数5、碳原子数4、碳原子数3、碳原子数2、或碳原子数1的氟烷基。

[0032] 本说明书中,“氟烷基”可以是直链状或支链状的氟烷基。

本说明书中,作为“氟烷基”,具体而言,可以举出例如氟甲基、二氟甲基、三氟甲基(CF₃-)、2,2,2-三氟乙基、五氟乙基(C₂F₅-)、四氟丙基(例子:HCF₂CF₂CH₂-)、六氟丙基(例子:(CF₃)₂CH-)、九氟丁基、八氟戊基(例子:HCF₂CF₂CF₂CF₂CH₂-)、以及十三氟己基等。

[0033] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“烯基”的例子可以包括乙烯基、1-丙烯-1-基、2-丙烯-1-基、异丙烯基、2-丁烯-1-基、4-戊烯-1-基、和5-己烯-1-基等直链状或支链状的C₂-10烯基。

[0034] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“炔基”的例子可以包括乙炔基、1-丙炔-1-基、2-丙炔-1-基、4-戊炔-1-基、5-己炔-1-基等直链状或支链状的C₂-C₁₀炔基。

[0035] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“环烷基”的例子可以包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基等C₃-C₇环烷基。

[0036] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“环烯基”的例子可以包括环丙烯基、环丁烯基、环戊烯基、环己烯基、环庚烯基等C₃-C₇环烯基。

[0037] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“环二烯基”的例子可以包括环丁二烯基、环戊二烯基、环己二烯基、环庚二烯基、环辛二烯基、环壬二烯基、环癸二烯基等C₄-C₁₀环二烯基。

[0038] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“芳基”可以是单环、2环、3环、或4环。

本说明书中,在没有特别限定的情况下,“芳基”可以是C₆-C₁₈芳基。

本说明书中,在没有特别限定的情况下,“芳基”的例子可以包括苯基、1-萘基、2-萘基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基和2-蒎基。

[0039] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“芳烷基”的例子可以包括苯甲基、苯乙基、二苯基甲基、1-萘基甲基、2-萘基甲基、2,2-二苯基乙基、3-苯基丙基、4-苯基丁基、5-苯基戊基、2-联苯基甲基、3-联苯基甲基和4-联苯基甲基。

[0040] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“非芳香族杂环基”可以是单环、2环、3环、或4环。

本说明书中,在没有特别限定的情况下,“非芳香族杂环基”可以是例如作为成环原子,除了碳原子之外还含有选自氧原子、硫原子和氮原子中的1~4个杂原子的非芳香族杂环基。

本说明书中,在没有特别限定的情况下,“非芳香族杂环基”可以是饱和的或不饱和的。

本说明书中,在没有特别限定的情况下,“非芳香族杂环基”的例子可以包括四氢呋喃基、恶唑烷基、咪唑啉基(例子:1-咪唑啉基、2-咪唑啉基、4-咪唑啉基)、氮杂环丙烷基(例子:1-氮杂环丙烷基、2-氮杂环丙烷基)、氮杂环丁烷基(例子:1-氮杂环丁烷基、2-氮杂环丁烷基)、吡咯烷基(例子:1-吡咯烷基、2-吡咯烷基、3-吡咯烷基)、哌啶基(例子:1-哌啶基、2-

哌啶基、3-哌啶基)、氮杂环庚烷基(例子:1-氮杂环庚烷基、2-氮杂环庚烷基、3-氮杂环庚烷基、4-氮杂环庚烷基)、氮杂环辛烷基(例子:1-氮杂环辛烷基、2-氮杂环辛烷基、3-氮杂环辛烷基、4-氮杂环辛烷基)、哌嗪基(例子:1,4-哌嗪-1-基、1,4-哌嗪-2-基)、二氮杂萘基(例子:1,4-二氮杂萘-1-基、1,4-二氮杂萘-2-基、1,4-二氮杂萘-5-基、1,4-二氮杂萘-6-基)、二氮杂环辛烷基(例子:1,4-二氮杂环辛烷-1-基、1,4-二氮杂环辛烷-2-基、1,4-二氮杂环辛烷-5-基、1,4-二氮杂环辛烷-6-基、1,5-二氮杂环辛烷-1-基、1,5-二氮杂环辛烷-2-基、1,5-二氮杂环辛烷-3-基)、四氢吡喃基(例子:四氢吡喃-4-基)、吗啉基(例子:4-吗啉基)、硫代吗啉基(例子:4-硫代吗啉基)、2-恶唑烷基、二氢呋喃基、二氢吡喃基、和二氢喹啉基等。

[0041] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“杂芳基”的例子可以包括单环芳香族杂环基(例子:五元或六元的单环芳香族杂环基)、和芳香族稠合杂环基(例子:5~18元的芳香族稠合杂环基)。

[0042] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“五元或六元的单环芳香族杂环基”的例子可以包括吡咯基(例子:1-吡咯基、2-吡咯基、3-吡咯基)、呋喃基(例子:2-呋喃基、3-呋喃基)、噻吩基(例子:2-噻吩基、3-噻吩基)、吡唑基(例子:1-吡唑基、3-吡唑基、4-吡唑基)、咪唑基(例子:1-咪唑基、2-咪唑基、4-咪唑基)、异恶唑基(例子:3-异恶唑基、4-异恶唑基、5-异恶唑基)、恶唑基(例子:2-恶唑基、4-恶唑基、5-恶唑基)、异噻唑基(例子:3-异噻唑基、4-异噻唑基、5-异噻唑基)、噻唑基(例子:2-噻唑基、4-噻唑基、5-噻唑基)、三唑基(例子:1,2,3-三唑-4-基、1,2,4-三唑-3-基)、恶二唑基(例子:1,2,4-恶二唑-3-基、1,2,4-恶二唑-5-基)、噻二唑基(例子:1,2,4-噻二唑-3-基、1,2,4-噻二唑-5-基)、四唑基、吡啶基(例子:2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基)、哒嗪基(例子:3-哒嗪基、4-哒嗪基)、嘧啶基(例子:2-嘧啶基、4-嘧啶基、5-嘧啶基)、吡嗪基等。

[0043] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,“5~18元的芳香族稠合杂环基”的例子可以包括异吲哚基(例子:1-异吲哚基、2-异吲哚基、3-异吲哚基、4-异吲哚基、5-异吲哚基、6-异吲哚基、7-异吲哚基)、吲哚基(例子:1-吲哚基、2-吲哚基、3-吲哚基、4-吲哚基、5-吲哚基、6-吲哚基、7-吲哚基)、苯并[b]呋喃基(例子:2-苯并[b]呋喃基、3-苯并[b]呋喃基、4-苯并[b]呋喃基、5-苯并[b]呋喃基、6-苯并[b]呋喃基、7-苯并[b]呋喃基)、苯并[c]呋喃基(例子:1-苯并[c]呋喃基、4-苯并[c]呋喃基、5-苯并[c]呋喃基)、苯并[b]噻吩基(例子:2-苯并[b]噻吩基、3-苯并[b]噻吩基、4-苯并[b]噻吩基、5-苯并[b]噻吩基、6-苯并[b]噻吩基、7-苯并[b]噻吩基)、苯并[c]噻吩基(例子:1-苯并[c]噻吩基、4-苯并[c]噻吩基、5-苯并[c]噻吩基)、吲唑基(例子:1-吲唑基、2-吲唑基、3-吲唑基、4-吲唑基、5-吲唑基、6-吲唑基、7-吲唑基)、苯并咪唑基(例子:1-苯并咪唑基、2-苯并咪唑基、4-苯并咪唑基、5-苯并咪唑基)、1,2-苯并异恶唑基(例子:1,2-苯并异恶唑-3-基、1,2-苯并异恶唑-4-基、1,2-苯并异恶唑-5-基、1,2-苯并异恶唑-6-基、1,2-苯并异恶唑-7-基)、苯并恶唑基(例子:2-苯并恶唑基、4-苯并恶唑基、5-苯并恶唑基、6-苯并恶唑基、7-苯并恶唑基)、1,2-苯并异噻唑基(例子:1,2-苯并异噻唑-3-基、1,2-苯并异噻唑-4-基、1,2-苯并异噻唑-5-基、1,2-苯并异噻唑-6-基、1,2-苯并异噻唑-7-基)、苯并噻唑基(例子:2-苯并噻唑基、4-苯并噻唑基、5-苯并噻唑基、6-苯并噻唑基、7-苯并噻唑基)、异喹啉基(例子:1-异喹啉基、3-异喹啉基、4-异喹啉基、5-异喹啉基)、喹啉基(例子:2-喹啉基、3-喹啉基、4-喹啉基、5-喹啉基、8-喹啉基)、噌啉基(例

子:3-噻啉基、4-噻啉基、5-噻啉基、6-噻啉基、7-噻啉基、8-噻啉基)、酞嗪基(例子:1-酞嗪基、4-酞嗪基、5-酞嗪基、6-酞嗪基、7-酞嗪基、8-酞嗪基)、喹啉基(例子:2-喹啉基、4-喹啉基、5-喹啉基、6-喹啉基、7-喹啉基、8-喹啉基)、喹喔啉基(例子:2-喹喔啉基、3-喹喔啉基、5-喹喔啉基、6-喹喔啉基、7-喹喔啉基、8-喹喔啉基)、吡啶并[1,5-a]吡啶基(例子:吡啶并[1,5-a]吡啶-2-基、吡啶并[1,5-a]吡啶-3-基、吡啶并[1,5-a]吡啶-4-基、吡啶并[1,5-a]吡啶-5-基、吡啶并[1,5-a]吡啶-6-基、吡啶并[1,5-a]吡啶-7-基)、咪唑并[1,2-a]吡啶基(例子:咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基、咪唑并[1,2-a]吡啶-3-基、咪唑并[1,2-a]吡啶-5-基、咪唑并[1,2-a]吡啶-6-基、咪唑并[1,2-a]吡啶-7-基、咪唑并[1,2-a]吡啶-8-基)等。

[0044] 本说明书中,在没有特别限定的情况下,

“可具有1个以上取代基的非芳香族杂环基”、和

“可具有1个以上取代基的杂芳基”

中的各“取代基”的例子可以包括可具有1个以上取代基的烃基、卤代基、硝基、氰基、氧代基、硫代基、磺酰基、氨基磺酰基、氨基亚磺酰基、和氨基硫基。

该取代基的数量可以在从1个至可取代的最大个数的范围内(例子:1个、2个、3个、4个、5个、6个)。

[0045] 步骤A

本发明的氟化有机化合物的制造方法包括:

步骤A,其中,

在具有1个以上的高价碘代芳香环部的聚合物(2ap)的存在下、

在具有1个以上的碘代芳香环部的聚合物(2bp)和氧化剂(2bo)的组合的存在下、或

在具有1个以上的IF₂取代芳香环部的聚合物(2cp)的存在下,

使有机化合物(1)与氟源(3)反应从而发生氟化

[该氟源(3)是

式:MF_n(该式中,M是H、IA族金属、或IIA族金属;n是1或2)所示的氟源(3a)、或

所述具有1个以上的IF₂取代芳香环部的含碘聚合物(2cp)、或者

它们的组合]。

为了将作为本发明的制造方法的底物的所述有机化合物与作为本发明的制造方法的目标物的氟化有机化合物进行区分,本说明书中,有时将前者称为“有机化合物”,将后者称为“氟化有机化合物”。

[0046] 底物:有机化合物(1)、和

产物:氟化有机化合物

作为本发明的制造方法的底物的所述有机化合物(1)可以合适地为:

具有氢原子的羰基化合物(1a)、或

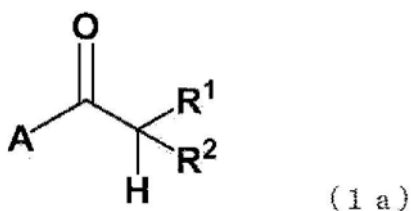
具有1个以上的不饱和碳-碳键的化合物。

[0047] 仅为了提示而描述,所述有机化合物(1)可以具有1个以上的氟原子。

[0048] 所述有机化合物(1)的适合的例子包括:

式(1a)所示的化合物[本说明书中有时称为有机化合物(1a)]:

[化7]



[式中,

A是氢原子、可具有1个以上取代基的芳香族基团、或可具有1个以上取代基的烷基、卤素原子、-OR、或-NR₂;

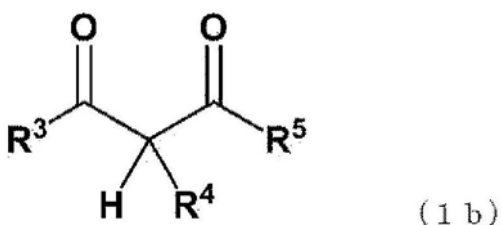
R¹是氢原子、有机基团、或卤素原子;

R²是氢原子、有机基团、或卤素原子;和

R在每次出现时独立地是氢原子或有机基团];

式(1b)所示的化合物[本说明书中有时称为有机化合物(1b)]:

[化8]



[式中,

R³是氢原子、可具有1个以上取代基的芳香族基团、可具有1个以上取代基的烷基、卤素原子、-OR、或-NR₂;

R⁴是氢原子、可具有1个以上取代基的芳香族基团、可具有1个以上取代基的烷基、卤素原子、-OR、或-NR₂;

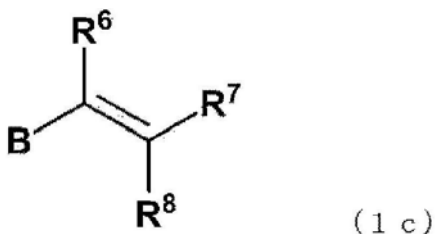
R⁵是氢原子、可具有1个以上取代基的芳香族基团、可具有1个以上取代基的烷基、卤素原子、-OR、或-NR₂;和

R在每次出现时独立地是氢原子或有机基团];

或

式(1c)所示的化合物[本说明书中有时称为有机化合物(1c)]:

[化9]



[式中,

B是可具有1个以上取代基的芳香族基团、或可具有1个以上取代基的烷基;

R⁶是氢原子、有机基团、或卤素原子;

R⁷是氢原子、有机基团、或卤素原子;和

R⁸是氢原子、有机基团、或卤素原子]。

[0049] 所述有机化合物(1a)中,优选例如:

A是可具有1个以上取代基的芳香族基团;

R¹是氢原子、可具有1个以上取代基的C1-C5烷基;和

R²是氢原子、可具有1个以上取代基的C1-C5烷基。

[0050] 所述有机化合物(1b)中,优选例如:

R³是可具有1个以上取代基的芳香族基团、可具有1个以上取代基的烷基、-OR、或-NR₂;

R⁴是氢原子、卤素原子、-OR、或-NR₂;

R⁵是可具有1个以上取代基的芳香族基团、可具有1个以上取代基的烷基、-OR、或-NR₂;

和

R在每次出现时独立地是氢原子或有机基团。

[0051] 所述有机化合物(1c)中,优选例如:

B是可具有1个以上取代基的芳香族基团;

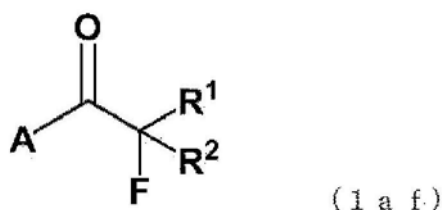
R⁶是氢原子、或C1-C5烷基;

R⁷是氢原子、或C1-C5烷基;和

R⁸是氢原子、或C1-C5烷基。

[0052] 通过本发明的制造方法,与所述有机化合物(1a)对应地,得到下述式的氟化有机化合物(1af)。

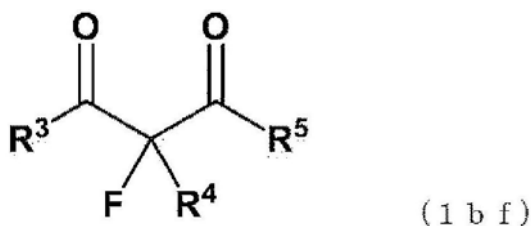
[化10]



[该式中的标记与前述式(1a)中的标记相同]。

[0053] 通过本发明的制造方法,与所述有机化合物(1b)对应地,得到下述式的氟化有机化合物(1af)。

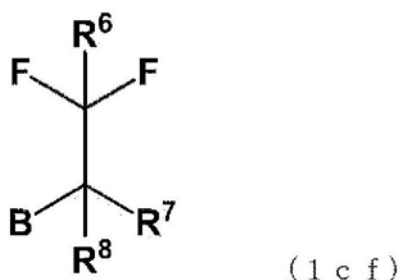
[化11]



[该式中的标记与前述式(1b)中的标记相同]。

[0054] 通过本发明的制造方法,与所述有机化合物(1c)对应地,得到下述式的氟化有机化合物(1c)。

[化12]



[该式中的标记与前述式 (1c) 中的标记相同]。

[0055] 聚合物类、以及氧化剂

步骤A中,使用:

具有1个以上的高价碘代芳香环部的聚合物[本说明书中,有时将该聚合物称为含高价碘代芳香环聚合物 (2ap)、或简称为聚合物 (2ap)]、具有1个以上的碘代芳香环部的聚合物[本说明书中,有时将该聚合物称为含碘代芳香环聚合物 (2bp)、或简称为聚合物 (2bp)]、以及氧化剂 (2bo) 的组合;或

具有1个以上的IF₂取代芳香环部的含碘聚合物[本说明书中,有时将该聚合物称为含IF₂取代芳香环聚合物 (2cp)、或简称为聚合物 (2cp)]。

[0056] 氧化剂 (2bo)

步骤A中,所述含高价碘代芳香环聚合物 (2ap) 适合地在不存在氧化剂的情况下使用。

在此,不存在氧化剂的情况下可以是指:相对于所述有机化合物 (1) 1摩尔,步骤A的反应体系中的氧化剂的量为0.1摩尔以下。

[0057] 步骤A中,所述含碘代芳香环聚合物 (2bp) 与氧化剂 (2bo) 一起使用。

该氧化剂 (2bo) 的例子、适合的例子、和更适合的例子包括后述步骤C中说明的氧化剂 (C) 的各个例子。

步骤A中使用的氧化剂 (2bo) 的量相对于所述有机化合物 (1) 1摩尔,通常可以在0.1~20摩尔的范围内。

[0058] 聚合物 (2ap)、聚合物 (2bp)、聚合物 (2cp)

所述聚合物中,1个以上的高价碘代芳香环部、1个以上的碘代芳香环部、或IF₂取代芳香环部各自可以在主链中,侧链中,或侧基中存在,或者作为侧链本身、或侧基本身而存在。

[0059] 所述含高价碘代芳香环聚合物 (2ap) 可以是例如含有选自-CH-CR-、-CR-C-、-CR-R-、-R-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR-、-NR-CO-、-O-、-CO-、-S-、和-SO- (这些式中,R是氢原子或有机基团) 中的1种以上且1个以上的结构单元的聚合物[其中,该聚合物在1个以上的R部分中具有1个以上的所述高价碘代芳香环]。

所述含碘代芳香环聚合物 (2bp) 可以是例如含有选自-CH-CR-、-CR-C-、-CR-R-、-R-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR-、-NR-CO-、-O-、-CO-、-S-、和-SO- (这些式中,R是氢原子或有机基团) 中的1种以上且1个以上的结构单元的聚合物[其中,该聚合物在1个以上的R部分中具有1个以上的所述碘代芳香环]。

所述含IF₂取代芳香环聚合物 (2cp) 可以是例如含有选自-CH-CR-、-CR-C-、-CR-R-、-R-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR-、-NR-CO-、-O-、-CO-、-S-、和-SO- (这些式中,R是氢原子或有机基团) 中的1种以上且1个以上的结构单元的聚合物[其中,该聚合物在1个以上的R部分中具有1个以上的所述碘代芳香环]。

[0060] 含高价碘代芳香环聚合物 (2ap) 可以是例如分别具有1个以上的高价碘代芳香环部的聚苯乙烯、聚酯、聚酰胺、聚醚、聚碳酸酯、或聚硫醚 (优选为聚苯乙烯)。

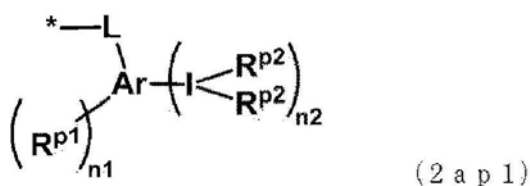
所述含碘代芳香环聚合物 (2bp) 可以是例如分别具有1个以上的碘代芳香环部的聚苯乙烯、聚酯、聚酰胺、聚醚、聚碳酸酯、或聚硫醚 (优选为聚苯乙烯)。

所述含IF₂取代芳香环聚合物 (2cp) 可以是例如分别具有1个以上的IF₂取代芳香环部的聚苯乙烯、聚酯、聚酰胺、聚醚、聚碳酸酯、或聚硫醚 (优选为聚苯乙烯)。

仅为了提示而记载的是,所述芳香环可以是与其聚合物的名称相关的必需的芳香环 (例子:聚苯乙烯中的苯环)。

[0061] 所述含高价碘代芳香环聚合物 (2ap) 中的所述高价碘代芳香环部优选为式 (2ap1) 所示的高价碘代芳香环部:

[化13]



[式中,

Ar是芳香环;

R^{p1}在每次出现时独立地是:

烷基、

烷氧基、

基团: -O-(CH₂)_q-NR₃X (该式中, q是1以上的数; R是H或C₁-C₂₀烷基; X是卤素原子、芳基磺酰氧基、或烷基磺酰氧基)、

基团: -(CH₂)_q-NR₃X (该式中, q是1以上的数; R是H或C₁-C₂₀烷基; X是卤素原子、芳基磺酰氧基、或烷基磺酰氧基)、

卤素原子、

氰基、

硝基、羧酸基、或

磺酸基;

R^{p2}在每次出现时独立地是:

烷基、

烷氧基、

基团: -O-(CH₂)_q-NR₃X (该式中, q是1以上的数; R是H或C₁-C₂₀烷基; X是卤素原子、芳基磺酰氧基、或烷基磺酰氧基)、

基团: -(CH₂)_q-NR₃X (该式中, q是1以上的数; R是H或C₁-C₂₀烷基; X是卤素原子、芳基磺酰氧基、或烷基磺酰氧基)、

卤素原子、

氰基、

硝基、

羧酸基、

磺酸基、羟基、或

磷酰氧基，

或者

与1个碘原子键合的2个 R^{p2} 成为一体，可形成 $=O$ ；

$n1$ 是0以上的数；

$n2$ 是1以上的数；

$n1$ 和 $n2$ 之和在1~11的范围内；

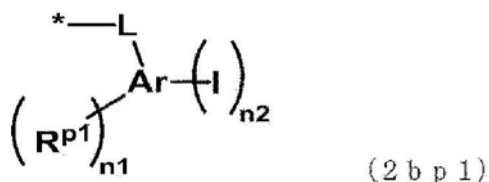
L 是键或连接基团；和

*标记是键合部位]。

[0062] 该式中， Ar 优选为苯环。

[0063] 所述含高价碘代芳香环聚合物(2bp)中的所述碘代芳香环部优选为式(2bp1)所示的碘代芳香环部：

[化14]



[式中，

Ar 是芳香环；

R^{p1} 在每次出现时独立地是：

烷基、

烷氧基、

基团： $-O-(CH_2)_q-NR_3X$ (该式中， q 是1以上的数； R 是H或 C_1-C_{20} 烷基； X 是卤素原子、芳基磺酰氧基、或烷基磺酰氧基)、

基团： $-(CH_2)_q-NR_3X$ (该式中， q 是1以上的数； R 是H或 C_1-C_{20} 烷基； X 是卤素原子、芳基磺酰氧基、或烷基磺酰氧基)、

卤素原子、

氰基、

硝基、

羧酸基、或

磺酸基；

$n1$ 是0以上的数；

$n2$ 是1以上的数；

$n1$ 和 $n2$ 之和在1~11的范围内；

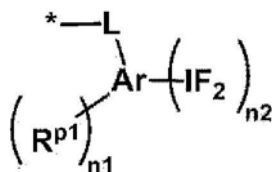
L 是键或连接基团；和

*标记是键合部位]。

[0064] 该式中， Ar 是苯环。

[0065] 所述含 IF_2 取代芳香环部聚合物(2cp)中的所述 IF_2 取代芳香环部优选为式(2cp1)所示的碘代芳香环部：

[化15]



(2 c p 1)

[式中,

Ar是芳香环;

 R^{p1} 在每次出现时独立地是:

烷基、

烷氧基、

基团: $-\text{O}-(\text{CH}_2)_q-\text{NR}_3\text{X}$ (该式中, q 是1以上的数; R 是H或 C_1-C_{20} 烷基; X 是卤素原子、芳基磺酰氧基、或烷基磺酰氧基)、

基团: $-(\text{CH}_2)_q-\text{NR}_3\text{X}$ (该式中, q 是1以上的数; R 是H或 C_1-C_{20} 烷基; X 是卤素原子、芳基磺酰氧基、或烷基磺酰氧基)、

卤素原子、

氰基、

硝基、

羧酸基、或

磺酸基;

 n_1 是0以上的数; n_2 是1以上的数; n_1 和 n_2 之和在1~11的范围内;和

*标记是键合部位]。

[0066] 仅为了提示而描述,在此“每次出现”这一表述用于表示,不仅包括在一个式中的各次出现,还包括聚合物的多个重复单元所具有的各高价碘代芳香环部中的各次出现。

[0067] 所述各聚合物分子的分子量各自可以为例如:

500~1000000的范围内。

[0068] 所述各式中的标记L所示的连接基团的主链的链长各自可以是例如1~100、1~70、1~50、1~30、1~20、或1~10。

L所示的连接基团的例子包括:

亚烷基

[在其中,可以插入有1个以上(例子:1~2个、3~5个、6~10个)的选自以下基团的二价基团:

(1) 二价含杂原子基团、

(2) 可具有1个以上取代基(例子:烷基)的1,2-亚乙烯基、和

(3) 1,2-亚乙炔基]。

该“2价的含杂原子基团”的例子包括 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_3-$ 、 $-\text{N}_2-$ 、和亚氨基[在其中可具有1个取代基(例子:烷基)]。

[0069] 所述各聚合物有机化合物优选:

含有10质量%以上的所述式 (p1) 所示的部分;和
具有在500~1000000、500~100000、500~10000、或500~1000的范围内的质量平均分子量。

R^{p1} 优选在每次出现时独立地是氢、烷基、环烷基、烷氧基、卤素原子、氰基、硝基、羧酸基和磺酸基。

[0070] R^{p2} 优选在每次出现时独立地是卤素原子、乙酰基、三氟乙酰基、对甲苯磺酸基、羟基、磷酸氧基、三氟甲磺酸基、丙酸基、3,3,3-三氟丙酸基、全氟丙酸基、全氟丁酸基、或甲磺酸基。

[0071] 像该“乙酰基”那样的使用化合物名的基团名是指源自该化合物的基团,特别地,在本说明书中,是指源自该化合物、且能够与高价碘键合的基团。

[0072] 所述聚合物 (2ap)、(2bp)、和 (2cp) 可以各自基于公知的制造方法而制造。

[0073] 氟源 (3)

步骤A中使用的氟源 (3) 可以是:

式: M^1F_n (该式中, M^1 是H、IA族金属、或IIA族金属; n 是1或2) 所示的氟源 (3a)、或所述聚合物 (2cp)、或者它们的组合。

即,在使用所述含 IF_2 取代芳香环聚合物 (2cp) 的情况下,该聚合物 (2cp) 可以兼做氟源 (3)。

[0074] M^1

可以适合地是H、Li、Na、K、Ca、或Cs;

可以更适合地是H、Na、K、或Ca;和

可以进一步适合地是H。

[0075] 该氟源可以适合地是氟化氢源。

[0076] 所述氟源的例子包括:

无水氢氟酸、

氢氟酸水溶液 (例子: 浓度10~70重量%的氢氟酸水溶液)、氢氟酸、有机碱和无机碱的混合物。

该混合物中,氢氟酸和有机碱具体而言,例如可以是:

氟化氢-三乙基胺盐 $[Et_3N \cdot nHF (n=1\sim5)]$ 、

氟化氢-吡啶盐 $[Py \cdot nHF (n=1\sim10)]$ 、和

氟化氢-四乙基氟化铵盐 $[Et_4NF \cdot nHF (n=1\sim10)]$

等盐,或源自它们。

该混合物中,氢氟酸和无机碱具体而言,例如可以是:

$HF-KF (KHF_2)$

等,或源自它们。

该氟源可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0077] 该氟源的使用量例如:

相对于作为本发明的制造方法的底物的有机化合物1摩尔,以氟化氢计,通常在0.5~100摩尔的范围内

优选在1~50摩尔的范围内、
更优选在2~30摩尔的范围内、和
更进一步优选在3~25摩尔的范围内。

[0078] 步骤A的底物可以向步骤A的反应体系中一次性投入,也可以分为多次投入,或也可以连续投入。

[0079] 步骤A的反应可以在溶剂的存在下或不存在下实施。

该溶剂可以为非极性溶剂、或极性溶剂均可。

该溶剂可以是酯、酮、芳香族化合物、醇、醚、胺、含氮极性有机化合物、腈、卤化烃、脂肪族烃、氟系溶剂、碳酸酯、或其他的溶剂、或者它们的组合。

[0080] 作为所述溶剂的酯的例子包括乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯,并且其适合的例子包括乙酸乙酯。

[0081] 作为所述溶剂的酮的例子包括丙酮、甲乙酮、二乙酮、己酮、甲基异丁基酮、庚酮、二异丁基酮、己二酮、甲基己酮、和苯乙酮、环己酮、双丙酮醇,并且其适合的例子包括丙酮。

[0082] 作为所述溶剂的芳香族化合物的例子包括苯甲醚、苯、甲苯、二甲苯、和乙苯,、并且其适合的例子包括苯和甲苯。

[0083] 作为所述溶剂的醇的例子包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、戊醇、己醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、1,2-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚丙二醇、1,3-丙二醇和己三醇,并且其适合的例子包括甲醇和乙醇。

[0084] 作为所述溶剂的醚的例子包括二乙醚、二丁醚、四氢呋喃、四氢吡喃、二氧杂环己烷、二甲氧基乙烷、二乙二醇二乙醚、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、丙二醇单甲醚(PGME;别名1-甲氧基-2-丙醇)、丙二醇单乙醚、三乙二醇二甲醚、三乙二醇二乙醚、四乙二醇二甲醚、和四乙二醇二乙醚,并且其适合的例子包括二乙醚和四氢呋喃。

[0085] 作为所述溶剂的胺的例子包括单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。

[0086] 作为所述溶剂的含氮极性有机化合物的例子包括N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、和1,3-二甲基-2-咪唑烷酮,并且其适合的例子包括N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0087] 作为所述溶剂的腈的例子包括乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈和己二腈,并且其适合的例子包括乙腈。

[0088] 作为所述溶剂的卤代烃的例子包括二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、四氯化碳、四氯乙烷、三氯乙烷、氯苯、二氯苯和氯甲苯,并且其适合的例子包括二氯甲烷和氯仿。

[0089] 作为所述溶剂的脂肪族烃的例子包括己烷、环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷和矿油精,并且其适合的例子包括环己烷、庚烷。

[0090] 所述氟系溶剂的例子包括全氟苯、三氟甲苯、二氟苯或三氟苯、三氟乙醇,并且其适合的例子包括全氟苯和三氟乙醇。

[0091] 作为所述溶剂的碳酸酯的例子包括四氢萘碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸亚乙酯、和碳酸丙烯酯,和其适合的例子包括碳酸亚乙酯和碳酸丙烯酯。

[0092] 所述其他的溶剂的例子包括乙酸、吡啶、二甲基亚砷、环丁砷和水。

该溶剂可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0093] 溶剂的使用量例如：

相对于作为本发明的制造方法的底物的有机化合物1质量份，通常在0~200质量份的范围内

优选在0~100质量份的范围内、和
更优选在0~50质量份的范围内。

[0094] 步骤A的温度，

通常在-78~200℃的范围内
优选在-10~100℃的范围内、和
更优选在0~100℃的范围内。

[0095] 步骤A的时间，

通常在0.1~72小时的范围内
优选在0.1~48小时的范围内，
更优选在、0.1~36小时的范围内，和
进一步优选在0.1~24小时的范围内。

[0096] 步骤B

本发明的方法中，优选在所述步骤A开始后，所述聚合物(2bp)中的所述高价碘代芳香环部变为碘代芳香环部。

本发明的方法优选包括：步骤B，其中，在所述步骤A开始后，从反应液中分离所述聚合物(2ap)、所述聚合物(2bp)、或所述聚合物(2cp) [优选为所述聚合物(2ap)]。

[0097] 该分离通常只要在所述步骤A开始后实施即可，不必在步骤A的反应完全结束后实施。

[0098] 该分离适合地通过以下方式实现：将作为固体的该聚合物和作为液体的生成液和/或反应液根据其形态的差异而分离。

作为该分离的手段，可以采用例如过滤等惯用的方法。

[0099] 步骤B的条件基于技术常识适当设定即可。

[0100] 步骤C

本发明的方法优选包括：步骤C，其中，将在所述步骤B中从反应液中分离的所述聚合物 [优选为所述聚合物(2ap)] 用氧化剂(C)进行氧化。

供于步骤C的所述聚合物可以在所述分离后，进行其他步骤(例子：洗涤)。

用步骤C进行了氧化的所述聚合物可以用于步骤A。

[0101] 所述氧化剂(C) 优选可以为例如选自以下物质中的1种以上：

(i) 式： R^XCOOM^{2a} 所示的化合物

(该式中，

R^X 是可具有1个以上取代基的烃基；和

M^{2a} 是氢原子或金属原子)、

(ii) 式： R^XOOM^{2b} 所示的化合物

(该式中，

R^X 是氢原子、或可具有1个以上取代基的烃基；和

M^{2b} 是氢原子或金属原子)、和

(iii) 金属氧化物。

[0102] 所述氧化剂 (C) 的例子包括

间氯过苯甲酸、过氧化氢、过氧乙酸、过苯甲酸、叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、过硫酸钾、过硫酸氢钾-硫酸氢钾-硫酸钾混合物、高锰酸、重铬酸、氧化钨、氧化钨、氧化锑、氧化钨和三氧化硫。

所述氧化剂 (C) 的适合的例子包括

间氯过苯甲酸、过氧化氢、过氧乙酸、过苯甲酸、叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、过硫酸钾、和过硫酸氢钾-硫酸氢钾-硫酸钾混合物。

[0103] 所述氧化剂 (C) 的更适合的例子包括间氯过苯甲酸。

[0104] 它们可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0105] 步骤C中使用的氧化剂的量,

相对于所述聚合物1质量份,

通常在0.1~100质量份的范围内

优选在0.4~50质量份的范围内、和

更优选在0.6~20质量份的范围内。

[0106] 步骤C的条件基于技术常识适当设定即可。

[0107] 以这样的方式得到的目标的氟化有机化合物根据期望,可以通过过滤、提取、溶解、浓缩、析出、脱水、吸附、或色谱等惯用的方法、或者它们的组合而分离或精制。

实施例

[0108] 以下,通过实施例进一步详细说明本发明,但本发明不限于此。

[0109] 实施例中的标记和简称的含义示于如下。

Py:吡啶

[0110] 实施例1 (2-氟-3-氧代-3-苯基丙酸乙酯的合成1)

将3-氧代-3-苯基丙酸乙酯 (0.2mmol)、聚[4-(二乙酸碘) 苯乙烯] (1.2eq.)、二氯甲烷 (1ml) 和Py • HF (10eq. HF) 混合,并在40℃下加热搅拌一小时。将反应液用F-NMR分析,确认以收率4%得到标题的目标物。

另一方面,通过将反应生成液过滤,以90%的回收量 (摩尔换算) 回收源自所述聚合物的聚合物。

[0111] 实施例2 (2-氟-3-氧代-3-苯基丙酸乙酯的合成2)

将聚[4-(二乙酸碘) 苯乙烯]变更为2.0eq.,将二氯甲烷变更为甲苯,将Py • HF变更为Et₃N • 5HF,并将反应时间延长为2天,除此之外,以与实施例1相同的方式,实施目标物的合成,确认以收率15%得到标题的目标物。

另一方面,通过将反应生成液过滤,以90%的回收量 (摩尔换算) 回收源自所述聚合物的聚合物。

实施例3 (2-氟-3-氧代庚酸乙酯的合成1)

将3-氧代庚酸乙酯 (0.2mmol)、聚[4-(二乙酸碘) 苯乙烯] (1.2eq.)、二氯甲烷 (1ml) 和Py • HF (10eq. HF) 混合,并在40℃下加热搅拌17小时。将反应液用F-NMR分析,确认以收率9%得到标题的目标物。

另一方面,通过将反应生成液过滤,以90%的回收量 (摩尔换算) 回收源自所述聚合物

的聚合物。