

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01811086. X

[51] Int. Cl.

*C07B 39/00 (2006.01)*  
*C07C 17/16 (2006.01)*  
*C07C 22/08 (2006.01)*  
*C07C 19/08 (2006.01)*  
*C07C 319/20 (2006.01)*  
*C07C 323/02 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1321951C

[51] Int. Cl. (续)

*C07C 323/22 (2006.01)*  
*C07C 323/51 (2006.01)*  
*C07C 29/64 (2006.01)*  
*C07C 33/20 (2006.01)*  
*C07C 17/18 (2006.01)*  
*C07C 17/361 (2006.01)*  
*C07C 25/02 (2006.01)*  
*C07C 37/62 (2006.01)*  
*C07C 39/24 (2006.01)*  
*C07C 45/30 (2006.01)*  
*C07C 49/687 (2006.01)*  
*C07C 41/22 (2006.01)*  
*C07C 43/225 (2006.01)*

[22] 申请日 2001.6.13 [21] 申请号 01811086. X

[30] 优先权

[32] 2000. 6. 13 [33] JP [31] 177453/00  
[32] 2000. 7. 13 [33] JP [31] 212447/00  
[32] 2000. 9. 18 [33] JP [31] 281515/00  
[32] 2000. 11. 6 [33] JP [31] 337929/00

[86] 国际申请 PCT/JP2001/005017 2001. 6. 13

[87] 国际公布 WO2001/096263 日 2001. 12. 20

[85] 进入国家阶段日期 2002. 12. 13

[73] 专利权人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 米田德彦 福原疆 下川和弘

足达健二 大石训司

审查员 张 靖

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 樊卫民 杨 青

权利要求书 2 页 说明书 46 页

[54] 发明名称

氟化的有机化合物的制备方法及氟化剂

[57] 摘要

一种制备氟化的有机化合物的方法，特征在于使用  $IF_5$  氟化具有氢原子的有机化合物；以及一种通过使用含有  $IF_5$  和选自酸、碱、盐和添加剂的至少一种的氟化剂氟化具有氢原子的有机化合物的新氟化方法。

1. 制备氟化的有机化合物的方法，包括在  $\text{IF}_5$  存在下使具有氢原子的有机化合物发生反应，以用氟取代与碳键合的氢。
2. 制备氟化的有机化合物的方法，在  $\text{IF}_5$  和  $\text{HF}$  存在下氟化具有氢原子的有机化合物。
3. 根据权利要求 2 的制备方法，其中在  $\text{IF}_5$ 、 $\text{HF}$  和有机碱和 / 或室温熔融盐的存在下使具有氢原子的有机化合物反应。
4. 根据权利要求 1 的制备方法，其中在  $\text{IF}_5$  和室温熔融盐的存在下使具有氢原子的有机化合物反应。
5. 根据权利要求 1 的制备方法，其中氟化反应在  $\text{IF}_5$  和选自酸、盐和添加剂的至少一种的存在下进行。
6. 根据权利要求 1 的制备方法，其中氟化反应在  $\text{IF}_5$  和选自碱、盐和添加剂的至少一种的存在下进行。
7. 用于氟化具有氢原子的有机化合物的氟化剂，其包含  $\text{IF}_5$ 、 $\text{HF}$  和有机碱和 / 或室温熔融盐。
8. 用于氟化具有氢原子的有机化合物的氟化剂，其包含  $\text{IF}_5$  和室温熔融盐。
9. 用于氟化具有氢原子的有机化合物的氟化剂，其包含  $\text{IF}_5$  和选自酸、盐和添加剂的至少一种。
10. 用于氟化具有氢原子的有机化合物的氟化剂，其包含  $\text{IF}_5$  和

选自碱、盐和添加剂的至少一种。

11. 用于氟化具有氢原子的有机化合物的氟化剂，其包含  $\text{IF}_5$ 、 $\text{HF}$  和三乙胺。

12. 根据权利要求 2 的制备方法，其中具有氢原子的有机化合物在  $\text{IF}_5$ 、 $\text{HF}$  和室温熔融盐的存在下反应。

13. 根据权利要求 2 的制备方法，其中氟化反应不包括用氟取代溴或碘，也不包括  $\text{IF}$  与双键或三键的加成反应。

14. 根据权利要求 13 的制备方法，其中氟化反应在  $\text{IF}_5$ 、 $\text{HF}$  和选自酸、盐和添加剂的至少一种的存在下进行。

15. 根据权利要求 13 的制备方法，其中氟化反应在  $\text{IF}_5$ 、 $\text{HF}$  和选自碱、盐和添加剂的至少一种的存在下进行。

## 氟化的有机化合物的制备方法及氟化剂

### 技术领域

本发明涉及使用  $\text{IF}_5$  氟化具有一个或多个氢原子的有机化合物的方法。

### 背景技术

已知的氟化的有机化合物的氟化剂如下： $\text{HF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{IF}$ 、 $\text{IF}_5$ 、四丁基氟化铵、三(二甲基氨基)硫(三甲基甲硅烷基)二氟化物(TASF)、 $\text{SF}_4$ 、二乙基氨基硫三氟化物(DAST)、氟气、 $\text{XeF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{OF}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOF}$ 、 $\text{ClO}_3\text{F}$ 、三氟乙酸(N-氟代吡啶鎓)(N-fluoropyridinium triflate)、1-氯甲基-4-氟-1,4-二氮鎓二环 [2.2.2] 辛烷双(四氟硼酸盐)、1-羟基-4-氟-1,4-二氮鎓二环 [2.2.2] 辛烷双(四氟硼酸盐)、N-氟代苯磺酰亚胺(N-fluorobenzene sulfonimide)等。(Sheppard, W.A.; Sharts, C.M.有机氟化学 (Organic Fluorine Chemistry), 1969, W.A. Benjamin.; Chambers, R.D.; 有机化学中的氟 (Fluorine in Organic Chemistry), 1973, Wiley-Interscience.; Hudlicky, M. 有机氟化合物化学 (Chemistry of Organic Fluorine Compounds), 1976, Ellis Horwood.; Hudlicky; M. and Pavlath, A.E., 有机氟化合物化学II (Chemistry of Organic Fluorine Compounds II), 1995, ACS Monograph 187.; N. Ishikawa and Y. Kobayashi, 氟化合物化学及其应用 (Fluorinated Compounds- Chemistry and their application), 1979, Kodansha Ltd.; 化学概论-新氟化学 (Outline of chemistry/New fluorine chemistry), 1980, Japan Scientific Societys Press; N. Ishikawa, T. Kitazume, and A. Takaoka, 合成有机化学会志 (Journal of the Society of Synthetic Organic Chemistry), 1979, 37,606.; T. Umemoto, 合成有机化学会志 (Journal of the Society of Synthetic Organic Chemistry), 1992, 50,338; S.D. Taylor, C.C. Kotoris, and G. Hum; 四面体 (Tetrahedron), 1999, 55,12431; 日本未审专利公开

No.1997-227531 等)。

在这些氟化剂中, HF、KF、IF、IF<sub>5</sub>、四丁基氟化铵以及硅酸铈(TASF)具有低的反应活性, 因此使用受到限制。SF<sub>4</sub>是沸点为-40.4℃的有毒气体, 其很难控制。氟气非常活泼, 以至于难于控制其反应。此外, 据报道 CF<sub>3</sub>OF、CH<sub>3</sub>COOF 和 ClO<sub>3</sub>F 是爆炸性的气体, 应该小心控制。二乙基氨基硫三氟化物(DAST)、XeF<sub>2</sub>、三氟乙酸 N-氟代吡啶鎓、1-氯甲基-4-氟-1,4-二氮鎓二环 [2.2.2] 辛烷双(四氟硼酸盐)、1-羟基-4-氟-1,4-二氮鎓二环 [2.2.2] 辛烷双(四氟硼酸盐)、N-氟代苯磺酰亚胺等很容易控制, 并且能够选择性地氟化; 然而, 它们是昂贵的试剂, 这使得工业上使用它们会带来一些问题。

IF<sub>5</sub>是工业上使用的氟化剂, 其既无爆炸性又容易控制, 是沸点为 100.5℃、熔点为 9.4℃的液体。使用 IF<sub>5</sub>的氟化只在下述方法中使用: 将 IF<sub>5</sub> 加到全氟烯烃上和用氟取代全氟碘烯烃中的碘 (M. Sakai, Organic Fluorine Chemistry I,1970, 348-351 页, GIHODO SHUPPAN Co., Ltd.: A. A. Banks,H. J. Haszeldine,and V. Kerrigan,J. Chem. Soc.,1948,2188.: R. D. Chambers, W. K. R. Musgrave, and J. Savory, J. Chem. Soc.,1961,3779.)。然而, 由于很难控制其高的氧化能力, 所以迄今大家并不知道使用 IF<sub>5</sub>氟化具有羟基、羰基等的化合物。

### 发明内容

本发明的发明人对上述问题进行了大量研究。结果, 他们发现可以使用 IF<sub>5</sub>氟化各种具有氢原子的有机化合物。

特别地, 本发明涉及下述 1-12 项。

第 1 项 在 IF<sub>5</sub>存在下通过氟化具有氢原子的有机化合物制备氟化的有机化合物的方法。

第 2 项 根据第 1 项的制备氟化的有机化合物的方法，其中在  $\text{IF}_5$  和  $\text{HF}$  存在下氟化具有氢原子的有机化合物。

第 3 项 根据第 1 项的制备方法，其中在  $\text{IF}_5$ 、 $\text{HF}$  和有机碱和 / 或室温熔融盐的存在下使具有氢原子的有机化合物反应。

第 4 项 根据第 1 项的制备方法，其中在  $\text{IF}_5$  和室温熔融盐的存在下使具有氢原子的有机化合物反应。

第 5 项 根据第 1 项的制备方法，其中氟化反应不包括用氟取代溴或碘，也不包括氟化碘 ( $\text{IF}$ ) 与双键或三键的加成反应。

第 6 项 根据第 5 项的制备方法，其中氟化反应在  $\text{IF}_5$  和选自酸、盐和添加剂的至少一种的存在下进行。

第 7 项 根据第 5 项的制备方法，其中氟化反应在  $\text{IF}_5$  和选自碱、盐和添加剂的至少一种的存在下进行。

第 8 项 用于氟化具有氢原子的有机化合物的氟化剂，其包含  $\text{IF}_5$ 、 $\text{HF}$  和有机碱和 / 或室温熔融盐。

第 9 项 用于氟化具有氢原子的有机化合物的氟化剂，其包含  $\text{IF}_5$  和室温熔融盐。

第 10 项 用于氟化具有氢原子的有机化合物的氟化剂，其包含  $\text{IF}_5$  和选自酸、盐和添加剂的至少一种。

第 11 项 用于氟化具有氢原子的有机化合物的氟化剂，其包含  $\text{IF}_5$  和选自碱、盐和添加剂的至少一种。

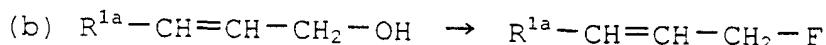
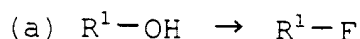
第 12 项 用于氟化具有氢原子的有机化合物的氟化剂，其包含  $\text{IF}_5$ 、 $\text{HF}$  和三乙胺。

本发明中，具有氢原子的有机化合物的例子包括：具有  $\text{OH}$  基团的化合物；酮类（包括二酮， $\beta$ -酮羧酸， $\beta$ -酮酯）；醛类；席夫碱（Schiff base），脎等亚胺；酯类；硫化物；烯烃或环氧类；芳香族化合物（苯肼衍生物，苯酚衍生物，2-萘酚衍生物，苯胺衍生物）；以及硫代羰基化合物等。

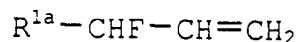
对具有氢原子的有机化合物进行氟取代时，用氟取代下述原子和基团：氢原子（ $\text{CH} \rightarrow \text{CF}$ ），羰基（ $\text{CO} \rightarrow \text{CF}_2$ ），肼基（ $\text{Ph-NHNH}_2 \rightarrow \text{Ph-F}$ ； $\text{C=N-NH}_2 \rightarrow \text{CF}_2$ ），羟基（ $\text{C-OH} \rightarrow \text{C-F}$ ），环氧基（ $\text{C-O} \rightarrow \text{C-F}$ ）等。

(1) 具有  $\text{OH}$  基团的化合物

可列举下述反应：



+



[上式中， $\text{R}^1$  表示可以带有取代基的烷基，可以带有取代基的芳烷基，可以带有取代基的链烯基，可以带有取代基的酰基，可以带有取代基的环烷基，可以带有取代基的杂环烷基，或可以带有保护基的单糖、二糖或三糖。 $\text{R}^{1a}$  表示可以带有取代基的烷基，可以带有取代基的芳基，可以带有取代基的芳烷基，可以带有取代基的链烯基，可以带有取代基的酰基，可以带有取代基的环烷基，可以带有取代基的杂环烷基，或可以带有保护基的单糖、二糖或三糖。]

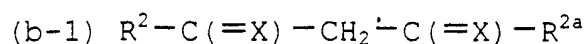
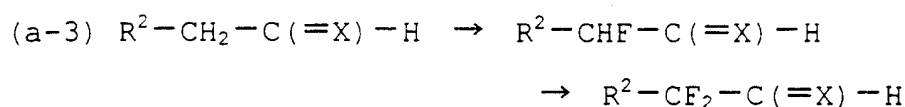
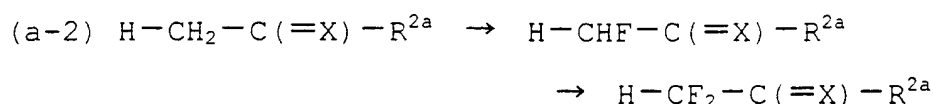
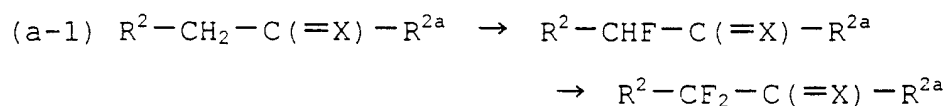
在本说明书中，“可以带有取代基”包括带有和不带有取代基的两种情况。例如，可以带有取代基的烷基包括烷基和带有取代基的烷基。

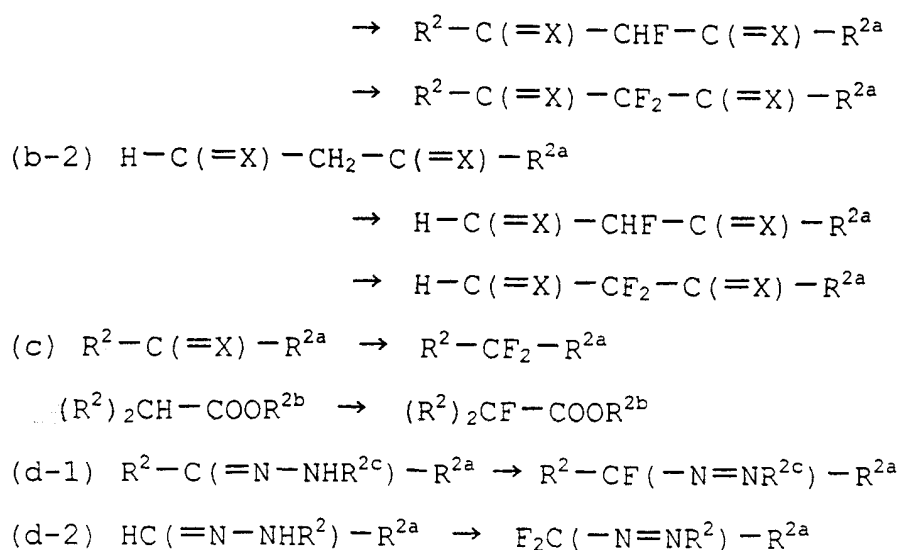
具有 OH 基团的化合物的具体例子包括脂肪族醇，例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇、辛醇、癸醇、棕榈醇、硬脂醇、油醇等；脂环族醇，如苜醇、具有至少一个非保护的羟基的单糖、二糖或三糖、环己醇、维生素 C 等；类固醇，例如胆固醇、胆酸、可的松等；和

羧酸，例如乙酸、三氟乙酸、丙酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、丁酸、戊酸、异戊酸、新戊酸、月桂酸、十四烷酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、肉桂酸等脂肪族一元羧酸，草酸、琥珀酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、马来酸、富马酸、柠檬酸等多元羧酸，苯甲酸、水杨酸、（邻、间、对）苯二甲酸、萘啉酮酸、烟酸等芳香族羧酸，泛酸、生物素等具有羧酸基团的维生素，甘氨酸、丙氨酸、苯丙氨酸、半胱氨酸、天冬氨酸、谷氨酸、苏氨酸、组氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、脯氨酸等 20 种天然氨基酸，乳酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸等羟基羧酸。

(2) 酮类（包括二酮， $\beta$ -酮羧酸， $\beta$ -酮酯），醛类，亚胺，例如席夫碱，腓等，和酯类

可列举下述反应：





[上式中, X 表示 O 或 NR' (R' 表示氢原子, 可以带有取代基的烷基, 可以带有取代基的芳烷基, 可以带有取代基的芳基, 可以带有取代基的链烯基, 可以带有取代基的环烷基, 可以带有取代基的杂环烷基, 可以带有取代基的杂环基, 可以带有取代基的烷氧基, 可以带有取代基的芳氧基, 氨基, 可以带有取代基的一烷基氨基, 可以带有取代基的二烷基氨基, 可以带有取代基的酰基, 或可以带有取代基的酰胺基)。R<sup>2</sup>, R<sup>2a</sup> 和 R<sup>2c</sup> 可以相同或不同, 各表示氢原子, 可以带有取代基的烷基, 可以带有取代基的芳烷基, 可以带有取代基的芳基, 可以带有取代基的链烯基, 可以带有取代基的环烷基, 可以带有取代基的杂环烷基, 可以带有取代基的杂环基, 可以带有取代基的烷氧基, 可以带有取代基的芳氧基, 可以带有取代基的一烷基氨基, 可以带有取代基的二烷基氨基, 可以带有取代基的酰基, 或可以带有取代基的酰胺基。R<sup>2</sup> 和 R<sup>2a</sup> 可以彼此结合形成环结构。R<sup>2b</sup> 表示可以带有取代基的烷基, 可以带有取代基的芳烷基, 或可以带有取代基的芳基。]

具有环结构的物质的例子包括可以带有取代基的脂肪族化合物的四元环、五元环、六元环和七元环等。

酮类的例子包括丙酮、甲乙酮、乙酰丙酮、乙酰乙酸、乙酰乙酸

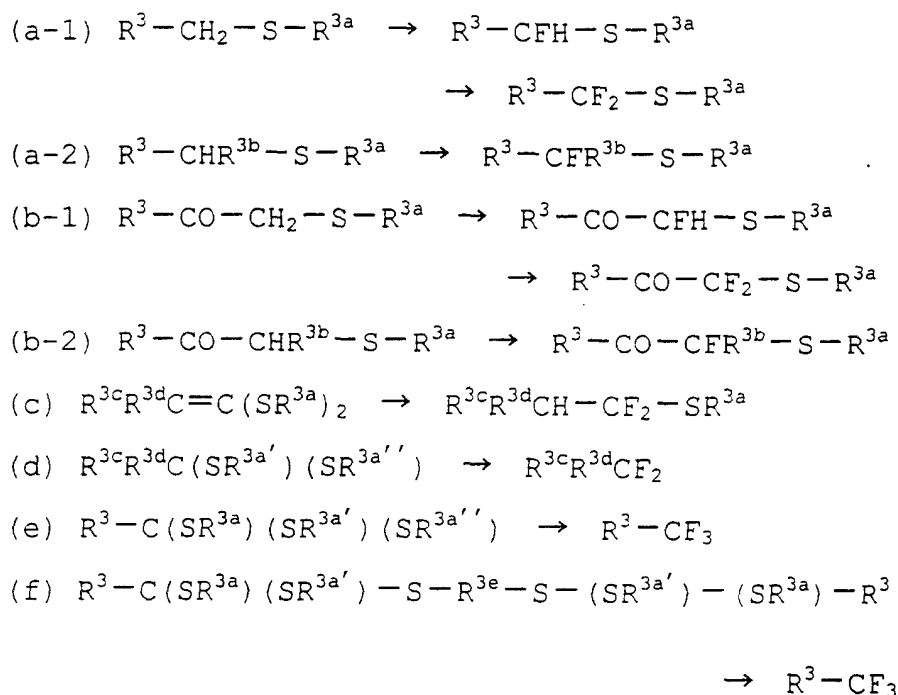
酯、环己酮、苯乙酮、二苯甲酮、苯丙酮、4-哌啶酮、1-氧代-1,2-二氢萘、苯亚甲基苯乙酮（查耳酮）、去氧安息香及它们的缩酮等。

醛类的例子包括乙酰乙醛、丙醛、丁醛、异丁醛、戊醛、异戊醛、丙烯醛、苯甲醛、肉桂醛、茴香醛、烟醛（nicotine aldehyde）或它们的缩醛等。

席夫碱、腙等亚胺的例子包括酮或醛与适合的伯胺的缩合物。

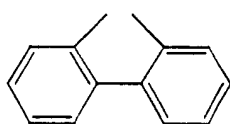
### (3) 硫化物（包括二硫缩醛和二硫缩酮）

用氟原子取代与硫原子相邻的亚甲基的一个或两个氢原子，或用氟取代硫原子：



[上式中， $R^{3a}$ ， $R^{3a'}$ 和 $R^{3a''}$ 可以相同或不同，各表示可以带有取代基的烷基，可以带有取代基的芳烷基，可以带有取代基的芳基，可以带有取代基的链烯基，可以带有取代基的环烷基，可以带有取代基的杂环烷基，可以带有取代基的杂环基，或 $R^{3a}$ 和 $R^{3a'}$ 可以彼此结合并表示可以带有取代基的脂肪族四元环、五元环、六元环或七元环。 $R^3$ 和 $R^{3b}$ 表示可以带有取代基的烷基，可以带有取代基的芳烷基，可以

带有取代基的芳基，可以带有取代基的链烯基，可以带有取代基的环烷基，可以带有取代基的杂环烷基，可以带有取代基的杂环基，可以带有取代基的烷氧基，可以带有取代基的芳氧基，氨基，可以带有取代基的一烷基氨基，可以带有取代基的二烷基氨基，可以带有取代基的酰基，可以带有取代基的酰胺基，氰基，可以带有取代基的烷基亚磺酰基，可以带有取代基的芳烷基亚磺酰基，可以带有取代基的芳基亚磺酰基，可以带有取代基的环烷基亚磺酰基，可以带有取代基的杂环烷基亚磺酰基，与可以带有取代基的杂环基结合的亚磺酰基，可以带有取代基的烷基磺酰基，可以带有取代基的芳烷基磺酰基，可以带有取代基的芳基磺酰基，可以带有取代基的环烷基磺酰基，可以带有取代基的杂环烷基磺酰基，或与可以带有取代基的杂环基结合的磺酰基。或者， $R^3$  和  $R^{3b}$  可以与碳原子共同形成环中有或没有杂原子的 4-8 元环。在该环中，它们可以被下述基团取代：卤原子，桥氧基，可以带有取代基的烷基，可以带有取代基的芳烷基，可以带有取代基的芳基，可以带有取代基的链烯基，氰基或氨基。 $R^{3c}$  和  $R^{3d}$  表示氢原子，可以带有取代基的烷基，可以带有取代基的芳烷基，可以带有取代基的芳基，可以带有取代基的链烯基，可以带有取代基的环烷基，可以带有取代基的杂环烷基，可以带有取代基的杂环基，可以带有取代基的烷氧基，可以带有取代基的芳氧基，可以带有取代基的一烷基氨基，可以带有取代基的二烷基氨基，可以带有取代基的酰基，或可以带有取代基的酰胺基。或者， $R^{3c}$  和  $R^{3d}$  可以形成可以带有取代基的脂肪族四元环、五元环、六元环或七元环，或  $R^{3c}$ ， $R^{3d}$  和 C 可以形成



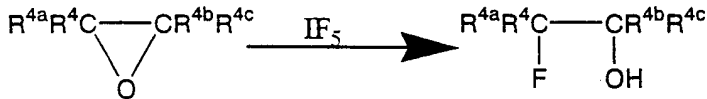
$R^{3e}$  表示亚烷基或亚芳基。]

硫化物的例子包括甲乙硫醚、甲基苄基硫醚、2-苯基硫代乙酸酯、2-苯基硫代苯乙酮、 $C_6H_5-CO-CH_2SCH_3$ 、二(甲硫基)甲基苯，2-辛基-1,3-二噻烷(dithiane)，2-苯基-2-三氟甲基-1,3-二硫戊环(dithiolane)，三(乙

硫基)己烷, 4-三(甲硫基)甲苯等。

#### (4) 烯炔或环氧类

可列举下述反应:



[上式中,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^{4a}$ ,  $\text{R}^{4b}$  和  $\text{R}^{4c}$  各自表示氢原子, 可以带有取代基的烷基, 可以带有取代基的芳烷基, 可以带有取代基的芳基, 可以带有取代基的链烯基, 可以带有取代基的环烷基, 可以带有取代基的杂环烷基, 或可以带有取代基的杂环基。]

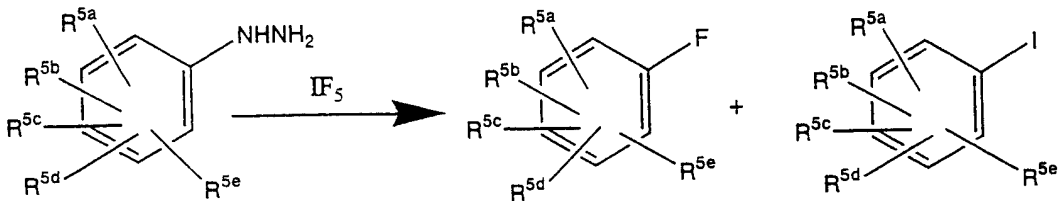
环氧类的例子包括环氧乙烷、1,2-环氧乙基苯、1-氯-2,3-环氧丙烷,  $\alpha, \alpha'$ -环氧联苳等。

#### (5) 芳香族化合物

通过下述反应向芳环上引入氟取代基。苯酚衍生物或苯胺衍生物的芳环氟化可通过下述方式进行: 使用  $\text{IF}_5$  等将其氟化, 然后用锌粉等还原剂还原, 以获得目标氟化物。

##### (5-1) 苯肼衍生物

可以带有取代基的苯肼残基可被氟原子取代。

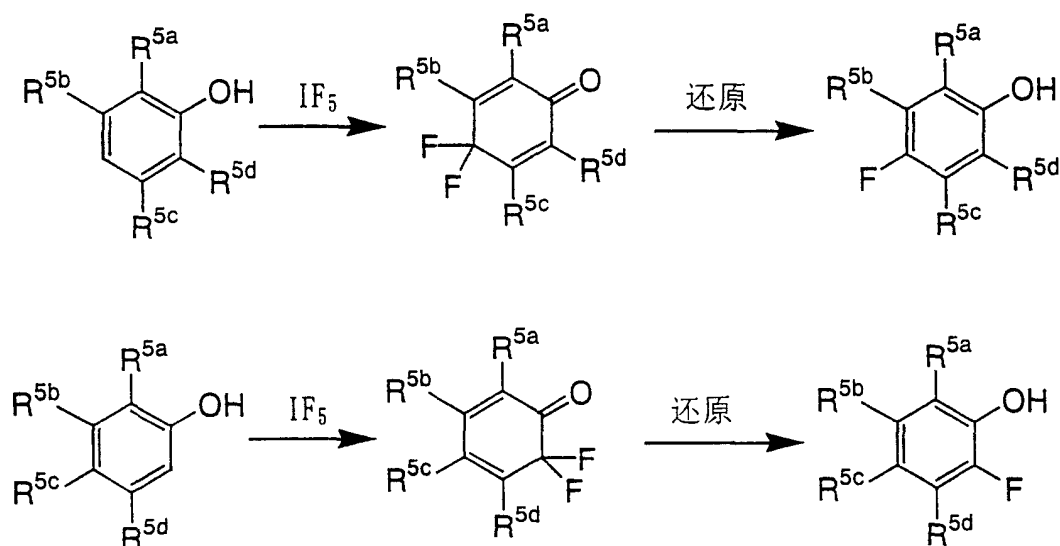


[上式中,  $\text{R}^{5a}$ 、 $\text{R}^{5b}$ 、 $\text{R}^{5c}$ 、 $\text{R}^{5d}$  和  $\text{R}^{5e}$  各自表示氢原子, 烷基, 芳烷基, 芳基, 烷氧基, 硝基, 氰基, 卤原子, 酰基, 氨基, 一烷基

氨基，二烷基氨基，酰胺基，或烷硫基。]

### (5-2) 苯酚衍生物

苯酚衍生物通过与  $\text{IF}_5$  反应形成如下所示的二氟化的醌型结构。之后，通过还原产物，制备在邻位或对位引入了氟的苯酚衍生物。



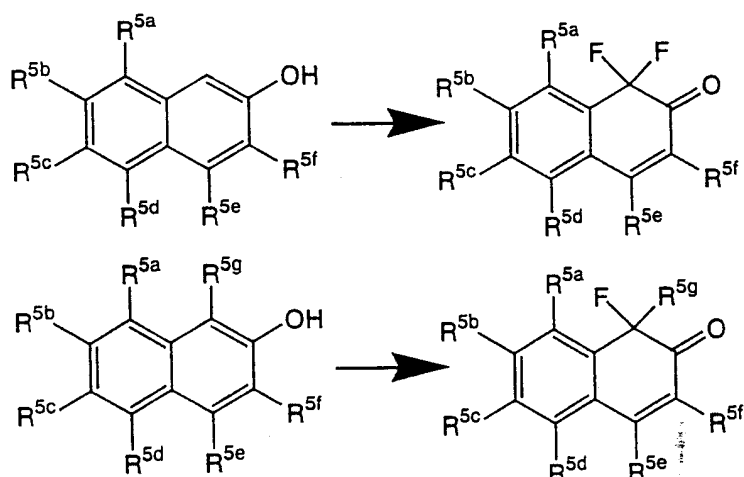
[上式中， $\text{R}^{5a}$ 、 $\text{R}^{5b}$ 、 $\text{R}^{5c}$  和  $\text{R}^{5d}$  各自表示氢原子，烷基，芳烷基，芳基，烷氧基，硝基，氰基，卤原子，酰基，氨基，一烷基氨基，二烷基氨基，酰胺基，或烷硫基。]

在其中邻位或对位的所有原子或基团都被取代的起始物中，将氟原子引入邻位或对位，形成具有氟化的醌型结构的化合物（例如，实施例 47）。

在上述例子中，将可以带有取代基的苯酚作为苯酚衍生物；然而，还可以将氟原子引入可以被取代且具有供电子基团例如羟基、烷氧基等的苯系芳香族化合物或稠合的多环烃中。

### (5-3) 2-萘酚衍生物

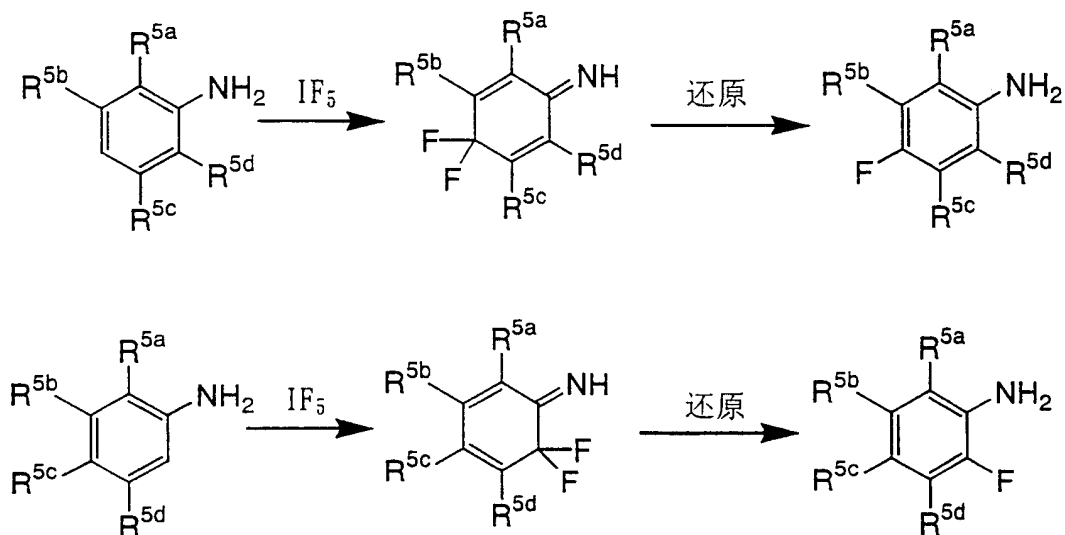
在萘酚 1 位的碳原子可进行一-或二-氟化。



[上式中， $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^{5c}$ 、 $R^{5d}$ 、 $R^{5e}$ 、 $R^{5f}$ 和 $R^{5g}$ 可以相同或不同，各自表示氢原子，烷基，芳烷基，芳基，烷氧基，硝基，氰基，卤原子，酰基，氨基，一烷基氨基，二烷基氨基，酰胺基，或烷硫基。]

#### (5-4) 苯胺衍生物

与苯酚衍生物同样，苯胺衍生物通过与 $IF_5$ 反应形成如下所示的二氟化的醌型结构。接着，通过还原产物，制备在邻位或对位引入了氟的苯胺衍生物。

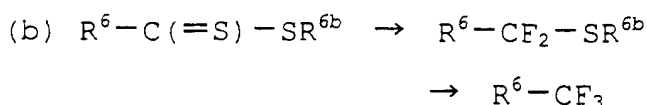
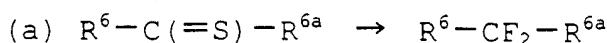


[上式中， $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^{5c}$ 和 $R^{5d}$ 各自表示氢原子，烷基，芳烷基，芳基，烷氧基，硝基，氰基，卤原子，酰基，氨基，一烷基氨基，二烷基氨基，酰胺基，或烷硫基。]

使用可以带有取代基的苯胺或可以带有取代基的萘胺作为苯胺衍生物，也可以向芳环中引入氟原子。

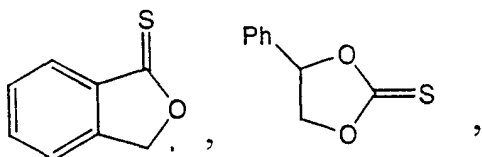
(6) 硫代羰基化合物（包括硫酮，硫代酸酯，硫代碳酸酯，硫代酰胺，二硫代羧酸酯和二硫代氨基甲酸酯）

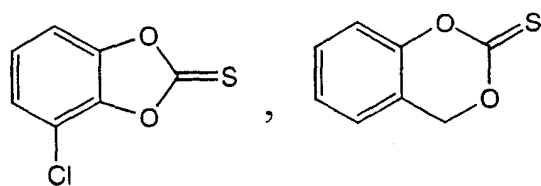
可列举下述反应：



[上式中， $\text{R}^6$  和  $\text{R}^{6a}$  可以相同或不同，各自表示氢原子，可以带有取代基的烷基，可以带有取代基的芳烷基，可以带有取代基的芳基，可以带有取代基的链烯基，可以带有取代基的环烷基，可以带有取代基的杂环烷基，可以带有取代基的杂环基，可以带有取代基的烷氧基，可以带有取代基的芳氧基，可以带有取代基的一烷基氨基，可以带有取代基的二烷基氨基，可以带有取代基的酰基，或可以带有取代基的酰胺基。 $\text{R}^6$  和  $\text{R}^{6a}$  可以彼此结合并形成环状结构。 $\text{R}^{6b}$  表示可以带有取代基的烷基，可以带有取代基的芳烷基，可以带有取代基的芳基，可以带有取代基的链烯基，可以带有取代基的环烷基，可以带有取代基的杂环烷基，或可以带有取代基的杂环基。]

硫代羰基化合物的例子包括环己烷硫代羧酸 O-甲酯、1-哌啶硫代羧酸 O-丙酯、二硫代苯甲酸甲酯、二苯甲硫酮、硫代苯甲酸 O-苯酯、N,N-二甲基苯基硫代酰胺、3-喹啉二硫代羧酸乙酯、三氟甲基硫代酰基萘（trifluoromethane carbothioylnaphthalene）、N-甲基-N-苯基三氟甲烷硫代酰胺，N-苄基-N-苯基七氟丙烷硫代酰胺，





等。

烷基的例子包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基等直链或支链  $C_1-C_{18}$  烷基，优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基等直链或支链  $C_1-C_6$  烷基。

烷氧基的例子包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基等直链或支链  $C_1-C_6$  烷氧基。

链烯基的例子包括乙烯基、烯丙基、3-丁烯基等  $C_2-C_6$  链烯基等。

卤素的例子包括氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

芳基的例子包括苯基、萘基等。

芳氧基的例子包括苯氧基、萘氧基等。

芳烷基的例子包括 2-苯乙基、苜基、1-苯乙基、3-苯丙基、4-苯丁基等  $C_7-C_{10}$  芳烷基等。

环烷基的例子包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基等  $C_3-C_8$  环烷基等。优选  $C_3-C_7$  环烷基。

杂环烷基的例子包括形成上述环烷基的环结构的一个或多个碳原子被氮、氧、硫等原子取代的基团。

一烷基氨基的例子包括用上述的  $C_1-C_6$  烷基一取代的氨基。

二烷基氨基的例子包括二甲基氨基、二乙基氨基、二正丙基氨基、二异丙基氨基、二丁基氨基、二戊基氨基、二己基氨基等用上述的  $C_1-C_6$  氨基二取代的氨基。

酰胺基的例子包括甲酰胺基、苯甲酰胺基、乙酰胺基、丙酰胺基、正丁酰胺基等  $C_1-C_8$  酰胺基。

烷硫基的例子包括  $-S-(C_1-C_6 \text{ 烷基})$  等。（ $C_1-C_6$  烷基与上述相同。）

杂环基的例子包括哌啶基、呋喃基、噻吩基、咪唑基、噁唑基、噻唑基、吡咯基、吡咯烷基、三唑基、苯并噻唑基、苯并咪唑基、噁二唑基、噻二唑基、吲哚基、吡唑基、哒嗪基、肉啉基、喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、吡嗪基、吡啶基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、四唑基等。

酰基的例子包括甲酰基、乙酰基、丙酰基、正丁酰基、异丁酰基、戊酰基、异戊酰基、新戊酰基等直链或支链  $C_1-C_6$  酰基，苯甲酰基和取代的酰基。

在烷基亚磺酰基、芳烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、环烷基亚磺酰基、杂环烷基亚磺酰基和与杂环基结合的亚磺酰基中，烷基、芳烷基、芳基、环烷基、杂环烷基和杂环基的具体例子如上所述。

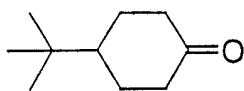
在烷基磺酰基、芳烷基磺酰基、芳基磺酰基、环烷基磺酰基、杂环烷基磺酰基和与杂环基结合的磺酰基中，烷基、芳烷基、芳基、环

烷基、杂环烷基和杂环基的具体例子如上所述。

在具有取代基的烷基、具有取代基的烷氧基或具有取代基的链烯基中，取代基的数量一般为 1-5，优选 1-3。取代基的例子包括卤素， $C_1-C_6$  烷氧基， $C_1-C_6$  烷硫基，氰基，硝基，氨基，羟基等。具有卤素的烷基的例子包括其中一个或多个氢原子被氟取代的烷基。

在具有取代基的芳烷基、具有取代基的芳基、具有取代基的芳氧基、具有取代基的环烷基、具有取代基的杂环烷基、具有取代基的杂环基、具有取代基的一烷基氨基、具有取代基的二烷基氨基、具有取代基的酰胺基、具有取代基的烷基亚磺酰基、具有取代基的芳烷基亚磺酰基、具有取代基的芳基亚磺酰基、具有取代基的环烷基亚磺酰基、具有取代基的杂环烷基亚磺酰基、与具有取代基的杂环基结合的亚磺酰基、具有取代基的烷基磺酰基、具有取代基的芳烷基磺酰基、具有取代基的芳基磺酰基、具有取代基的环烷基磺酰基、具有取代基的杂环烷基磺酰基、或与具有取代基的杂环基结合的磺酰基中，取代基的数量一般为 1-5，优选 1-3。取代基的例子包括  $C_1-C_6$  烷基，卤素， $C_1-C_6$  烷氧基， $C_1-C_6$  烷硫基，氰基，硝基，氨基，羟基等。

在 4-7 元环的具有取代基的脂肪族化合物中，取代基的数量一般为 1-5，优选 1-3。取代基的例子包括  $C_1-C_6$  烷基，卤素， $C_1-C_6$  烷氧基， $C_1-C_6$  烷硫基，氰基，硝基，氨基，羟基，羧基酯等。另外，



也包括在 4-7 元环的具有取代基的脂肪族化合物中。

具有取代基的酰基的例子包括氯乙酰基、溴乙酰基、二氯乙酰基、三氟乙酰基等取代的乙酰基，甲氧基乙酰基、乙氧基乙酰基等烷氧基

取代的乙酰基，甲硫基乙酰基等烷硫基取代的乙酰基，苯氧基乙酰基，苯硫基乙酰基，2-氯苯甲酰基，3-氯苯甲酰基，4-氯苯甲酰基，4-甲基苯甲酰基，4-叔丁基苯甲酰基，4-甲氧基苯甲酰基，4-氰基苯甲酰基，4-硝基苯甲酰基等取代的苯甲酰基等。

至于本发明的制备方法和氟化剂，除了使用  $IF_5$  外，优选使用选自酸、碱、盐和添加剂的 1-4 种，优选 1-3 种。更优选的是，使用除了酸、碱、盐组合之外的 1-3 种。

酸的具体例子包括硫酸、硝酸、磷酸、多磷酸、氟化氢、氟酸、盐酸、溴化氢、碘化氢、次氯酸、亚氯酸、氯酸、高氯酸、高溴酸、高碘酸等卤化氢，或氢卤酸，次卤酸，亚卤酸，卤酸和高卤酸；

氟磺酸、氯磺酸、甲磺酸、乙磺酸、三氟甲基磺酸、二氟甲基磺酸、三氯甲基磺酸、全氟丁基磺酸、全氟辛基磺酸、苯磺酸、甲苯磺酸、硝基苯磺酸等磺酸，或聚苯乙烯磺酸、氟化的磺酸树脂（Nafion-H）等聚合物负载的磺酸；

甲酸、乙酸、丙酸、氯乙酸、溴乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、三氟乙酸、乙醇酸、乳酸、苯甲酸、草酸、琥珀酸等一元羧酸或多元羧酸；

$SO_3$ 、 $BF_3$ 、 $BCl_3$ 、 $B(OCH_3)_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 $SbF_3$ 、 $SbCl_3$ 、 $SbF_5$ 、 $PF_3$ 、 $PF_5$ 、 $AsF_3$ 、 $AsCl_3$ 、 $AsF_5$ 、 $TiCl_4$ 、 $NbF_5$ 、 $TaF_5$  等路易斯酸或它们的醚络合物；

$HBF_4$ 、 $HPF_6$ 、 $HAsF_6$ 、 $HSbF_6$ 、 $HSbCl_6$  等路易斯酸与卤化氢形成的酸，或它们的醚络合物；

或上述的两种或多种的混合物。本发明使用的酸可以负载在几种载体上。载体的例子包括  $SiO_2$ 、甲基化的  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ -WB、 $MoO_3$ 、 $ThO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $SiO_2$ - $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ - $TiO_2$ 、 $SiO_2$ - $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ - $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ 、 $SiO_2$ - $WO_3$ 、 $SiO_2$ - $NH_4F$ 、 $HSO_3Cl$ - $Al_2O_3$ 、 $HF$ - $NH_4$ -Y、 $HF$ - $Al_2O_3$ 、 $NH_4F$ - $SiO_2$ - $Al_2O_3$ 、 $AlF_3$ - $Al_2O_3$ 、 $Ru$ - $F$ - $Al_2O_3$ 、 $F$ - $Al_2O_3$ 、 $KF$ - $Al_2O_3$ 、 $AlPO_4$ 、 $AlF_3$ 、矾土、高岭土、活性炭、石墨、铂-石墨、

离子交换树脂、金属硫酸盐、氯化物、Al 等金属、Al-Mg、Ni-Mo 等合金，聚苯乙烯等聚合物等。

本发明中所使用的上述酸的量可选自催化量至过量。相对于 1 摩尔含有被氟化的氢原子的有机化合物，优选量为 0.01-100 摩尔、更优选 0.1-20 摩尔。还可使用上述酸作为反应溶剂。此时，所使用的溶剂量选自少量至过量。

本发明中使用的碱或有机碱包括通常使用的碱，例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化铷、氢氧化铯、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钡等碱金属或碱土金属氢氧化物；

甲醇钠，乙醇钠，丁醇钠，甲醇钾，乙醇钾，丁醇钾，甲醇锂，乙醇锂等碱金属醇盐；

氢化钠，氢化钾，氢化锂，氢化钙等碱金属或碱土金属氢化物；

钠，钾，锂等碱金属；

氧化镁，氧化钙等碱土金属氧化物；

氨，氢氧化铵，四甲基氢氧化铵，四乙基氢氧化铵，四丁基氢氧化铵，辛基三乙基氢氧化铵，苄基三甲基氢氧化铵等氢氧化铵盐，或 AMBERLITE®树脂等聚合物负载的氢氧化铵盐等；

脂肪族胺（伯胺，仲胺，叔胺），脂环族胺（仲胺，叔胺），芳香族胺（伯胺，仲胺，叔胺），杂环胺等有机碱；及其混合物。

脂肪族伯胺的具体例子包括甲胺，乙胺，丙胺，丁胺，戊胺，己胺，环己胺，乙二胺等。脂肪族仲胺的具体例子包括二甲胺，二乙胺，二丙胺，二丁胺，二戊胺，二己胺，二环己胺等。脂肪族叔胺的具体例子包括三甲胺，三乙胺，二异丙基乙胺，N,N,N',N'-四甲基乙二胺等。

脂环族仲胺的具体例子包括哌啶、哌嗪、吡咯烷、吗啉等。脂环族叔胺的具体例子包括 N-甲基哌嗪、N-甲基吡咯烷、5-二氮杂二环

[4.3.0] 壬烷-5-烯、1,4-二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷等。

芳香族胺的具体例子包括苯胺、甲基苯胺、二甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、卤代苯胺、硝基苯胺等。

杂环胺的具体例子包括吡啶、嘧啶、哌嗪、喹啉、咪唑等，还包括聚芳基胺、聚乙烯基吡啶等聚合物负载的胺化合物等及其混合物。

本发明中所使用的上述碱的量可选自催化量至过量。相对于 1 摩尔含有被氟化的氢原子的有机化合物，优选量为 0.01-20 摩尔、更优选 0.1-10 摩尔。还可使用上述酸作为反应溶剂。此时，所使用的溶剂量选自少量至过量。

本发明中，当酸作为反应溶剂，并且金属、金属氢氧化物、金属氢化物、金属醇盐、金属氧化物或有机碱作为碱使用时，酸的金属盐或有机碱的盐很自然可以由酸和碱之间的反应产生。

本发明中所使用的盐是由酸和碱之间的反应所产生的化合物，并且主要包括由上述酸和碱之间的反应获得的化合物。

例如，硫酸或磺酸的金属盐或铵盐，例如硫酸钠、硫酸氢钠、硫酸钾、硫酸氢钾、硫酸锂、硫酸铯、硫酸钙、硫酸镁、硫酸铵、硫酸三乙铵、硫酸吡啶鎓、硫酸三甲基吡啶鎓、硫酸聚芳基铵 (polyarylammonium sulfate)、硫酸聚乙烯基吡啶鎓、甲磺酸钠、甲磺酸铵、甲磺酸四甲基铵、乙磺酸钾、丁磺酸锂、苯磺酸钠、甲苯磺酸钠、三氟甲基磺酸钠、聚苯乙烯磺酸钠等；

甲酸钠、甲酸铵、乙酸钠、乙酸钾、乙酸锂、乙酸镁、乙酸钙、乙酸铵、甲基乙酸铵、二乙基乙酸铵、三乙基乙酸铵、四乙基乙酸铵、乙酸吡啶鎓、丙酸钠、丙酸钾、丁酸钠、丁酸聚芳基铵、乙酸聚乙烯基吡啶鎓、异丁酸钠、戊酸钠、壬酸钠、氯乙酸钠、溴乙酸钠、三氯

乙酸钠、三氟乙酸钠、羟乙酸钠、乳酸钠、苯甲酸钠、草酸钠、琥珀酸钠、聚丙烯酸钠等羧酸的金属盐或铵盐；

LiBr、LiI、NaBr、NaI、KBr、KI、RbBr、RbI、CsBr、CsI、BeBr<sub>2</sub>、BeI<sub>2</sub>、MgBr<sub>2</sub>、MgI<sub>2</sub>、CaBr<sub>2</sub>、CaI<sub>2</sub>、SrBr<sub>2</sub>、SrI<sub>2</sub>、BaBr<sub>2</sub>、BaI<sub>2</sub>、ZnBr<sub>2</sub>、ZnI<sub>2</sub>、CuBr<sub>2</sub>、CuI<sub>2</sub>、CuBr、CuI、AgBr、AgI、AuBr、AuI、NiBr<sub>2</sub>、NiI<sub>2</sub>、PdBr<sub>2</sub>、PdI<sub>2</sub>、PtBr<sub>2</sub>、PtI<sub>2</sub>、CoBr<sub>2</sub>、CoI<sub>2</sub>、FeBr<sub>2</sub>、FeBr<sub>3</sub>、FeI<sub>2</sub>、FeI<sub>3</sub>、MnBr<sub>2</sub>、MnI<sub>2</sub>、CrBr<sub>2</sub>、CrI<sub>2</sub>、PbBr<sub>2</sub>、PbI<sub>2</sub>、SnBr<sub>2</sub>、SnI<sub>2</sub>、SnBr<sub>4</sub>、SnI<sub>4</sub>等金属盐；

NH<sub>4</sub>Br、NH<sub>4</sub>I、MeNH<sub>3</sub>Br、MeNH<sub>3</sub>I、Me<sub>4</sub>NBr、Me<sub>4</sub>NI、Et<sub>4</sub>NBr、Et<sub>4</sub>NI、Bu<sub>4</sub>NBr、Bu<sub>4</sub>NI、PhMe<sub>3</sub>NBr、PhMe<sub>3</sub>NI、PhCH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>I、溴化吡啶鎓、碘化吡啶鎓、碘化氯代吡啶鎓、碘化甲基吡啶鎓、碘化氰基吡啶鎓、碘化二吡啶鎓、碘化喹啉鎓、碘化异喹啉鎓、溴化 N-甲基吡啶鎓、碘化 N-甲基吡啶鎓、碘化 N-甲基喹啉鎓等吡啶鎓盐或铵盐；

Me<sub>4</sub>PBr、Me<sub>4</sub>PI、Et<sub>4</sub>PI、Pr<sub>4</sub>PI、Bu<sub>4</sub>PBr、Bu<sub>4</sub>PI、Ph<sub>4</sub>PBr、Ph<sub>4</sub>PI等磷盐；

氟化钠、氟化钾、氟化铯、氟化铵、四乙基氟化铵、四丁基氟化铵、氟化聚芳基铵、氯化钠、氯化铵、次氯酸钠、亚氯酸钠、氯酸钠、高氯酸钠、高溴酸钠、高碘酸钠等卤化氢、次卤酸、亚卤酸、卤酸或高卤酸的金属盐或铵盐；

碳酸钠、碳酸钾、碳酸锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢锂、碳酸钙、碳酸镁等碳酸盐；

磷酸钠、磷酸钾、磷酸氢钠、磷酸二氢钠、磷酸铵、磷酸吡啶鎓等磷酸的金属盐或铵盐；

硝酸钠、硝酸钾、硝酸铵、硝酸吡啶鎓等硝酸的金属盐或铵盐；

NaBF<sub>4</sub>、KBF<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、NaSbF<sub>6</sub>、NaAsF<sub>6</sub>、NaPF<sub>6</sub>、NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>SbF<sub>6</sub>、NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>等路易斯酸与卤化氢形成的金属盐或铵盐；

氟化四甲基磷、乙酸四甲基磷、氟化四苯基磷等磷盐；

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NF、氟化 1-乙基-3-甲基咪唑鎓、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N-(HF)<sub>n</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NF-(HF)<sub>n</sub>、(正丁基)<sub>3</sub>N-(HF)<sub>n</sub>、(正丁基)<sub>4</sub>NF-(HF)<sub>n</sub>、BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O-(HF)<sub>n</sub> (其中 n=1-20) 等具有氟化物阴离子或 HF 的室温熔融盐；

及它们的混合物。

本发明中所使用的添加剂的例子包括卤素、卤间化合物、多卤化物等。卤素的具体例子包括碘、溴、氯等。其中，优选碘和溴，更优选碘。卤间化合物的具体例子包括 ClF、BrF、ICl、IBr、I<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>、ICl<sub>3</sub>中的一种、两种或多种，但并不限于这些。多卤化物的具体例子包括一种、两种或多种 LiCl<sub>4</sub>I、NaCl<sub>4</sub>I、KCl<sub>4</sub>I、CsCl<sub>4</sub>I、RbCl<sub>4</sub>I、Me<sub>4</sub>NCl<sub>4</sub>I、Et<sub>4</sub>NCl<sub>4</sub>I、Pr<sub>4</sub>NCl<sub>4</sub>I、Bu<sub>4</sub>NCl<sub>4</sub>I、PhNMe<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>I、PhCH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>I、Me<sub>3</sub>SCl<sub>4</sub>I、Cl<sub>8</sub>IP、KCl<sub>3</sub>I<sub>2</sub>、Me<sub>4</sub>NCl<sub>3</sub>I<sub>2</sub>、μ-氯二氯二碘酸 2,2'-二吡啶鎓 (2,2'-bipyridinium μ-chlorodichlorodiodate)、μ-氯二氯二碘酸 2,2'-二喹啉鎓、KCl<sub>2</sub>I、Me<sub>4</sub>NCl<sub>2</sub>I、Me<sub>4</sub>NClI<sub>2</sub>、Et<sub>4</sub>NCl<sub>3</sub>、Ph<sub>4</sub>AsCl<sub>3</sub>、KClF<sub>2</sub>、Me<sub>4</sub>NClF<sub>4</sub>、CsClF<sub>4</sub>、CsCl<sub>3</sub>FI、KBrClI、NH<sub>4</sub>BrClI、Me<sub>4</sub>NBrClI、Me<sub>4</sub>NBrCl<sub>2</sub>、Bu<sub>4</sub>NBrCl<sub>2</sub>、Me<sub>4</sub>NBrCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub>、CsBrFI、NaBrF<sub>2</sub>、KBrF<sub>2</sub>、CsBrF<sub>2</sub>、Me<sub>4</sub>NBrF<sub>4</sub>、CsBrF<sub>6</sub>、Me<sub>4</sub>NBrF<sub>6</sub>、Et<sub>4</sub>NBr<sub>6</sub>Cl、CsBr<sub>3</sub>、Me<sub>4</sub>NBr<sub>3</sub>、Et<sub>4</sub>Br<sub>3</sub>、Bu<sub>4</sub>NBr<sub>3</sub>、PhCH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>、三溴化吡啶鎓、Br<sub>7</sub>P、CsBrI<sub>2</sub>、Me<sub>4</sub>NBrI<sub>2</sub>、Me<sub>4</sub>NBrI<sub>4</sub>、Me<sub>4</sub>NBrI<sub>6</sub>、KBr<sub>2</sub>Cl、Me<sub>4</sub>NBr<sub>2</sub>Cl、Bu<sub>4</sub>NBr<sub>2</sub>Cl、KBr<sub>2</sub>I、Me<sub>4</sub>NBr<sub>2</sub>I、Bu<sub>4</sub>NBr<sub>2</sub>I、μ-溴二溴二碘酸 2,2'-二吡啶鎓、NaF<sub>2</sub>I、KF<sub>2</sub>I、CsF<sub>4</sub>I、CsF<sub>6</sub>I、CsF<sub>8</sub>I、KI<sub>3</sub>、CsI<sub>3</sub>、Me<sub>4</sub>NI<sub>3</sub>、Et<sub>4</sub>NI<sub>3</sub>、Pr<sub>4</sub>NI<sub>3</sub>、Bu<sub>4</sub>NI<sub>3</sub>、三碘化吡啶鎓、Me<sub>4</sub>NI<sub>5</sub>、Et<sub>4</sub>NI<sub>7</sub>、Me<sub>4</sub>NI<sub>9</sub>、Me<sub>4</sub>PBr<sub>3</sub>、Me<sub>4</sub>PI<sub>3</sub>、Me<sub>4</sub>PIBr<sub>2</sub>、Me<sub>4</sub>PICl<sub>2</sub>、Et<sub>4</sub>PI<sub>3</sub>、Bu<sub>4</sub>PI<sub>3</sub>、Ph<sub>4</sub>PI<sub>3</sub>、Ph<sub>4</sub>PBr<sub>3</sub>、Ph<sub>4</sub>PIBr<sub>2</sub>，但并不限于这些。

在本发明的制备方法中，相对于 1 摩尔具有氢原子的有机化合物，所使用的 IF<sub>5</sub> 的量为 0.2-20 摩尔，优选 0.3-5 摩尔，更优选 0.4-2 摩尔，而且以在 -70℃-200℃、优选 -20℃-100℃ 下进行反应的有机化合物为基准，所使用的添加剂的量为 0.1-10 倍（摩尔比）。

反应溶剂的使用不是必须的，但优选使用反应溶剂。反应溶剂的具体例子包括戊烷、己烷、庚烷、环己烷、石油醚等脂肪族溶剂，二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氟三氯甲烷、1,1,2-三氯三氟乙烷、2-氯-1,2-二溴-1,1,2-三氯乙烷、1,2-二溴六氟丙烷、1,2-二溴四氟乙烷、1,1-二

氟四氯乙烷、1,2-二氟四氯乙烷、七氟-2,3,3-三氯丁烷、1,1,1,3-四氯四氟丙烷、1,1,1-三氯五氟丙烷、1,1,1-三氯三氟乙烷、聚氯三氟乙烯等脂肪族卤化物溶剂，甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、 $\gamma$ -丁内酯、碳酸亚丙基酯等酯溶剂，乙腈、丙腈等腈溶剂，苯、氯苯、甲苯、二氯苯、氟苯、硝基苯等芳香族溶剂，二乙醚、二丙醚、四氢呋喃等醚溶剂，N,N-二甲基甲酰胺（DMF）、二甲基亚砷（DMSO）、水、硝基甲烷、N,N-二乙基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮（DMI）、四甲基脲、1,3-二甲基亚丙基脲、六甲基磷酰胺（HMPA）等。它们可以单独或以两种或多种混合物的形式使用。

加入有机化合物和  $IF_5$ 、酸、碱、盐或添加剂的顺序可以是任意的，只要它们之间没有长久的间隔。

至于反应之后的后处理，可以加入各种有机或无机还原剂以还原过度氧化的有机化合物，或还原  $IF_5$  或来自过量存在的  $IF_5$  的氧化性化合物。

这样的还原剂的具体例子包括锌粉、锡、氯化锡、铁、铝、硫代硫酸钠、氢化丁基锡、硼氢化钠、氢化铝锂等；然而，只要它们是还原性化合物就可以，还原剂并不限于上述例子。

### 实施发明的最佳方式

将参考下面给出的实施例和比较例更加详细地说明本发明。然而，本发明的范围并不限于这些实施例。

### 实施例

使用  $IF_5$  在下表 1-6 所示的条件下氟化作为起始物的具有氢的有机化合物。结果示于表 1-6。

反应方法 A,B,C,D,D',E,F,G,H,I 和 J 的反应条件如下所述。

#### 方法 A

将  $\text{IF}_5 / \text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$  (1: 1 摩尔比) 溶液 (1.2mmol) 和反应溶剂 (4ml) 置入 PFA 容器 (15ml) 中。一边在室温搅拌, 一边向其中加入被作用物 (substrate) (1.0mmol), 并且在预定的温度下反应预定的时间。反应完成之后, 用碳酸氢钠水溶液中和反应混合物溶液, 并用 10% 硫代硫酸钠水溶液还原。用乙醚萃取产物, 使用柱色谱法分离和纯化产物。用 NMR、IR 和 MS 分析产物, 由相对于被作用物的产物的分离收率求出反应收率。在方法 B-E 和 H-J 中, 反应完成后的后处理和分析以与方法 A 相同的方式进行。

#### 方法 B

将  $\text{IF}_5 / \text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$  (1: 1 摩尔比) 溶液 (1.2mmol) 和反应溶剂 (4ml) 置入 PFA 容器 (15ml) 中。一边在室温搅拌, 一边向其中加入溶解在反应溶剂 (2ml) 中的被作用物 (1.0mmol), 并且在预定的温度下反应预定的时间。

#### 方法 C

将  $\text{IF}_5 / \text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$  (1: 1 摩尔比) 溶液 (1.2mmol) 和反应溶剂 (2ml) 置入 PFA 容器 (15ml) 中。一边在  $-78^\circ\text{C}$  搅拌, 一边加入溶解在反应溶剂 (2ml) 中的被作用物 (1.0mmol), 接着在室温下反应预定的时间。

#### 方法 D

将  $\text{IF}_5 / \text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$  (1: 1 摩尔比) 溶液 (1.2mmol) 和溶剂 (20ml) 置入 PFA 容器 (100ml) 中。一边在室温搅拌, 一边使用滴加装置在 1 小时内向其中加入溶解在反应溶剂 (20ml) 中的被作用物 (1.0mmol), 并且搅拌 1 小时。

### 方法 D'

方法 D 的反应完成之后, 向用水洗涤的有机层加入 3N 的 HCl 水溶液 (20ml), 并使用过量的锌粉搅拌 (室温, 1 小时)。在将固体反应物过滤之后, 进行分离和纯化。

在表 1-6 的方法栏中, 星号 (\*) 表示使用  $\text{IF}_5$  (1.2mmol) /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.46g) 溶液代替  $\text{IF}_5$  /  $\text{Et}_3\text{N}$ -3HF (1: 1 摩尔比) 溶液。

在表中, “\*2” 表示使用  $\text{IF}_5$  /  $\text{Et}_4\text{NF}$  (1: 1 摩尔比) 溶液代替  $\text{IF}_5$  /  $\text{Et}_3\text{N}$ -3HF (1: 1 摩尔比) 溶液, “\*3” 表示使用  $\text{IF}_5$  /  $\text{Et}_3\text{N}$ -5HF (1: 1 摩尔比) 溶液代替  $\text{IF}_5$  /  $\text{Et}_3\text{N}$ -3HF (1: 1 摩尔比) 溶液。

### 方法 E

将  $\text{IF}_5$  (1.2mmol) 和溶剂 (4ml) 置入 PFA 容器 (20ml) 中。一边在室温搅拌, 一边滴加  $\text{Et}_3\text{N}$  (1.2mmol)。5 分钟后, 加入被作用物 (1.0mmol) 并在室温搅拌 3 小时。向反应溶液中加入作为内标物的 2-氟硝基苯 (1.0mmol) 后, 取出部分反应溶液, 并用乙腈-d3 稀释, 使用  $^{19}\text{F}$ -NMR 求出氟化物的产率。

### 方法 F

将  $\text{IF}_5$  /  $\text{Et}_3\text{N}$ -3HF (1.2mmol) 和溶剂 (10ml) 置入 PFA 容器 (100ml) 中并加热到 40°C。接着, 向其中加入被作用物 (1.0mmol) 的溶剂 (10ml) 溶液并在 40°C 搅拌 30 分钟。冷却之后, 向反应溶液中加入作为内标物的氟苯 (1.0mmol), 取出部分反应溶液, 并用乙腈-d3 稀释, 使用  $^{19}\text{F}$ -NMR 求出氟化物的产率。

### 方法 G

将  $\text{IF}_5$  /  $\text{Et}_3\text{N}$ -3HF (1.5mmol)、碘 (3.0mmol) 和溶剂 (30ml) 置入 PFA 容器 (100ml) 中。在冰冷的气氛下, 向其中加入溶解在 10 ml 溶剂中的被作用物 (1.0mmol), 并在冰冷的气氛下搅拌 30 分钟以及

在室温下搅拌 30 分钟。冷却之后，向反应溶液中加入作为内标物的氟苯（1.0mmol），取出部分反应溶液，并用乙腈-d<sub>3</sub> 稀释，使用 <sup>19</sup>F-NMR 求出氟化物的产率。

#### 方法 H

将 IF<sub>5</sub> / Et<sub>3</sub>N-3HF（1: 1 摩尔比）溶液（1.2mmol）和反应溶剂（8ml）置入 PFA 容器（15ml）中。一边在室温搅拌，一边向其中加入被作用物（1.0mmol），并且在预定的温度下反应预定的时间。

#### 方法 I

将 IF<sub>5</sub> / Et<sub>3</sub>N-3HF（1: 1 摩尔比）溶液（1.2mmol）和反应溶剂（4ml）置入 PFA 容器（15ml）中。一边在室温搅拌，一边向其中加入溶解在反应溶剂（4ml）中的被作用物（1.0mmol），并且在预定的温度下反应预定的时间。

#### 方法 J

将 IF<sub>5</sub> / Et<sub>3</sub>N-3HF（1: 1 摩尔比）溶液（5.0mmole）和反应溶剂（4ml）置入 PFA 容器（15ml）中。一边在室温搅拌，一边向其中加入被作用物（1.0mmol），并且在预定的温度下反应预定的时间。

IF<sub>5</sub> / 3HF 和 IF<sub>5</sub> / Et<sub>3</sub>N / 3HF 的 <sup>19</sup>F-NMR 信号（F, δ ppm）如下所示。

(1) IF<sub>5</sub> / 3HF

IF<sub>5</sub>（1F, 55ppm），（4F, 6.4ppm），HF（3F, -194ppm）

(2) IF<sub>5</sub> / Et<sub>3</sub>N / 3HF

测定温度：25℃

在 δ 值为-53ppm 处观察到一个宽的单峰。

测定温度：-40℃

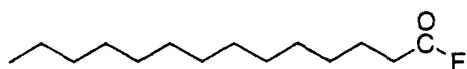
在  $\delta$  值为 7.5ppm 和 -160ppm 处观察到两个宽的单峰。(积分比: 约 1: 1)

测定温度:  $-60^{\circ}\text{C}$

在  $\delta$  值为 3ppm、-154ppm 和 -162ppm 处观察到三个宽的单峰。(积分比: 约 2: 1: 1)

从  $\text{IF}_5 / 3\text{HF}$  和  $\text{IF}_5 / \text{Et}_3\text{N} / 3\text{HF}$  的  $^{19}\text{F}$ -NMR 信号比较, 可以认为由  $\text{IF}_5 / \text{Et}_3\text{N} / 3\text{HF}$  所产生的化合物形成了络合物。

本发明所得化合物的光谱数据如下所示。对于没有表示出光谱数据的化合物, 通过将本发明实施例所获得的光谱数据与已知的光谱数据比较, 可以确认目标化合物。

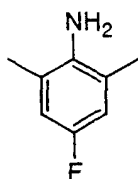


十四烷酰氟:

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.88 (3H, t,  $J=6.7$  Hz), 1.25-1.32 (20H, m), 1.64-1.71 (2H, m), 2.50 (2H, t,  $J=7.3$  Hz);

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  44.8 (s);

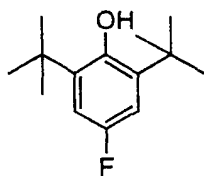
IR (纯物质 (neat),  $\text{cm}^{-1}$ ) 2925, 2854, 1845, 1467, 1081



4-氟-2,6-二甲基-苯胺:

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.16 (6H, s), 3.42 (2H, bs), 6.67 (2H, d,  $J=9.2$  Hz);

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -128.3 (1F, t,  $J=9.2$ ).



2,6-二叔丁基-4-氟-苯酚:

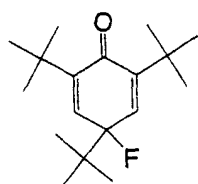
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.42 (18H, s); 4.94 (1H, s); 6.87 (2H, d,  $J=10.2$  Hz);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -124.7 (1F, t,  $J=10.2$ );

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3642; 2961; 1599; 1428; 1236; 1149; 964; 867; 776;

MS  $m/z$ : 224 ( $\text{M}^+$ ); 209 ( $\text{M}^+-\text{Me}$ ); 57;

HRMS:  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{OF}$  的计算值:  $m/z$  224.1576 测定值:  $m/z$  224.1571

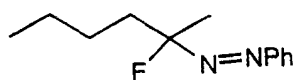


2,4,6-三叔丁基-4-氟-环己-2,5-二烯酮:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.99 (9H, s), 1.24 (18H, s), 6.63 (2H, d,  $J=10.5$  Hz);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -96.6 (1F, t,  $J=10.3$  Hz);

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2958, 2873, 1734, 1670, 1138, 1650, 1461, 1364, 1272, 1123, 1073, 965.

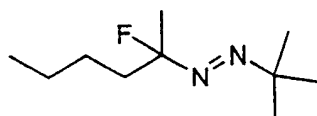


(1-氟-1-甲基-戊基)-苯基-二氮烯:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.90 (3H, t,  $J=7.1$  Hz), 1.30-1.55 (4H, m), 1.57 (3H, d,  $J=20.0$  Hz), 1.68-1.13 (2H, m), 7.47-7.50 (3H, m), 7.74-7.78 (2H, m);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -130.1--129.2 (1F, m);

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2957, 1526, 1455, 1141, 765, 689.

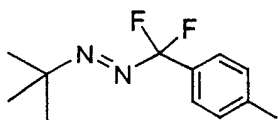


叔丁基-(1-氟-1-甲基-戊基)-二氮烯:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.89 (3H, t,  $J=7.1$  Hz), 1.22 (9H, s), 1.23-1.35 (4H, m), 1.39 (3H, d,  $J=20.0$  Hz), 1.68-1.88 (2H, m);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -130.9--131.2 (1F, m);

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2965, 1457, 1364, 1230, 1149, 905.

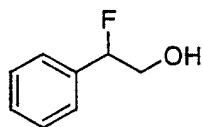


叔丁基-(二氟-对甲苯基-甲基)-二氮烯:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.24 (9H, s), 2.37 (3H, s), 7.22 (2H, d,  $J=8.1$  Hz), 7.44 (2H, d,  $J=8.1$  Hz);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -91.1 (2F, s);

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2978, 1809, 1614, 1364, 1288, 1150, 1103, 1039, 1002, 819.

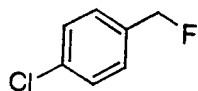


2-氟-2-苯基-乙醇:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.97 (1H, s), 3.77-3.99 (2H, m), 5.57 (1H, ddd,  $J=48.8$ ,  $J=7.8$ ,  $J=2.9$  Hz), 7.34-7.42 (5H, m);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -171.1--171.5 (1F,  $J=48.8$ ,  $J=29.9$ ,  $J=19.9$  Hz);

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3376, 3030, 2872, 1495, 1454, 1133, 756, 700.

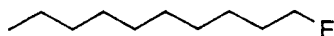


1-氯-4-氟甲基-苯:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.31 (2H, d,  $J=47.6$  Hz), 7.31 (2H, d,  $J=8.3$  Hz), 7.37 (2H, d,  $J=8.3$  Hz);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -208.02 (1F, t,  $J=47.6$  Hz);

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1601, 1493, 1410, 1376, 1215, 1091, 985, 840, 804.

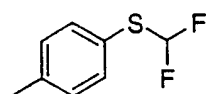


1-氟-正癸烷:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.88 (3H, t,  $J=6.8$  Hz), 1.27-1.40 (14H, m), 1.64-1.74 (2H, m), 4.43 (2H, dt,  $J=47.6$ ,  $J=6.1$  Hz);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -208.02 (1F, tt,  $J=47.6$ ,  $J=25.0$  Hz);

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2985, 2926, 2856, 1467, 1389, 1046, 1010, 722.

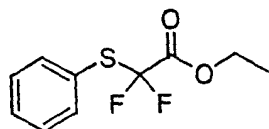


1-二氟甲硫基-4-甲基-苯:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 2.37 (3H, s), 6.78 (1H, t,  $J=57.3$  Hz), 7.19 (2H, d,  $J=8.0$  Hz), 7.46 (2H, d,  $J=8.0$  Hz);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -92.23 (2F, d,  $J=57.3$  Hz);

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2924, 1597, 1494, 1454, 1320, 1296, 1068, 1020, 818, 796.

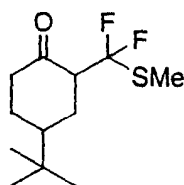


二氟-苯硫基-乙酸乙酯:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.26 (3H, t,  $J=7.3$  Hz), 4.25, (2H, q,  $J=7.3$  Hz), 7.32-7.75 (5H, m);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -82.77 (2F, s);

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2986, 1766, 1474, 1442, 1372, 1296, 1107, 978, 753, 690.

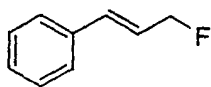


4-叔丁基-2-(二氟-甲硫基-甲基)-环己酮:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.93 (9H, s), 1.25-3.50 (10H, m);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -81.56--74.28 (2F, m);

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2961, 1714, 1440, 1368, 1330, 1175, 1030, 972.



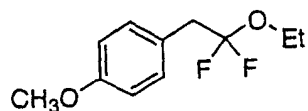
(3-氟-丙烯基)-苯:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.03 (2H, ddd,  $J=1.2$ ,  $J=6.1$ ,  $J=46.8$ ), 6.32-6.42 (1H, m), 6.70 (1H, dd,  $J=5.1$ ,  $J=15.9$ ) 7.27-7.42

(5H, m);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -211.09 (1F, ddt,  $J=5.1$ ,  $J=12.2$ ,  $J=46.8$  Hz);

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3027, 2930, 1726, 1495, 1450, 1377, 1114, 967, 746, 692.

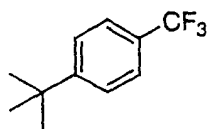


1-(2-乙氧基-2,2-二氟-乙基)-4-甲氧基-苯:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.22 (3H, t,  $J=7.2$  Hz), 3.17 (2H, t,  $J=11.0$  Hz), 3.80 (3H, s), 3.89 (2H, q,  $J=7.1$  Hz), 6.85 (2H,  $J=8.8$  Hz), 7.21 (2H,  $J=8.8$  Hz);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -74.94 (2F, t,  $J=11.0$  Hz);

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2987, 2838, 1615, 1517, 1347, 1351, 1247, 1179, 1036, 823.

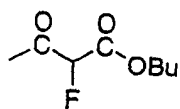


1-叔丁基-4-三氟甲基-苯:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.34 (9H, s), 7.49 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.55 (2H, d,  $J=8.6$  Hz);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -62.90 (3F, s);

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2968, 1617, 1328, 1166, 1115, 1070, 1015, 840, 706.

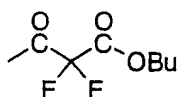


## 1-氟-3-氧代-丁酸丁酯:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.95 (3H, t,  $J=7.3$  Hz), 1.36-1.42 (2H, m), 1.66-1.69 (2H, m), 2.35 (3H, t,  $J=4.2$  Hz), 5.22 (2H, d,  $J=49.6$  Hz);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -193.66 (1F, dq,  $J=49.3$  Hz,  $J=4.3$  Hz);

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2964, 2876, 1748, 1735, 1466, 1362, 1261, 1164, 1109, 964.

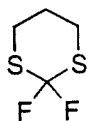


## 2,2-二氟-3-氧代-丁酸丁酯:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.95 (3H, t,  $J=7.5$  Hz), 1.37-1.44 (2H, m), 1.66-1.73 (2H, m), 2.42 (3H, t,  $J=1.6$  Hz), 4.32 (2H, t,  $J=6.7$  Hz);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -114.18 (2F, q,  $J=1.6$ );

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2964, 2876, 1759, 1465, 1362, 1312, 1134, 1056.



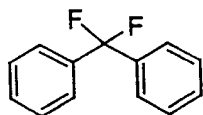
## 2,2-二氟-[1,3]二噻烷:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.07-2.15 (2H, m), 3.13-3.17 (2H, m);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -63.95 (2F, s);

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  23.43, 29.98, 130.77 (t,  $J_{\text{C-F}}=301.1$  Hz);

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2926, 1677, 1422, 1282, 1081, 998, 921, 873, 811.



二氟-二苯基-甲烷:

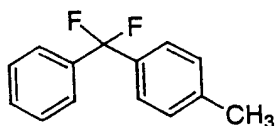
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.39-7.52 (10H, m);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -89.40 (2F, s);

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3067, 1453, 1273, 1223, 1026, 956, 771, 696, 647;

MS  $m/z$ : 204 ( $\text{M}^+$ ); 127, 77;

HRMS:  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{F}_2$  的计算值:  $m/z$  204.0753 测定值:  $m/z$  204.0755



二氟-(4-甲基苯基)-苯基-甲烷:

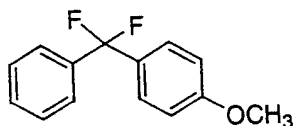
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.37 (3H, s), 7.19-7.51 (9H, m);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -88.78 (2F, s);

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3068, 2927, 2867, 1450, 1276, 1235, 1046, 958, 619, 582;

MS  $m/z$ : 218 ( $\text{M}^+$ ) 141, 65;

HRMS:  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_2$  的计算值:  $m/z$  218.0907 测定值:  $m/z$  218.0913



二氟-(4-甲氧基苯基)-苯基-甲烷:

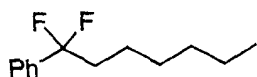
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.80 (3H, s), 6.89-7.51 (9H, m);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -87.41 (2F, s);

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3061, 2969, 2936, 2838, 1616, 1514, 1452, 1277, 1224, 1056, 957, 616, 588;

MS  $m/z$ : 234 ( $M^+$ ); 212, 135, 77;

HRMS:  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{O}$  的计算值:  $m/z$  234.0856 测定值:  $m/z$  234.0856



(1,1-二氟-庚基)-苯:

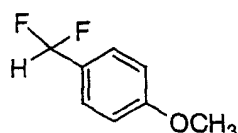
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.86 (3H, t,  $J=6.8$  Hz), 1.26-1.33 (6H, m), 1.37-1.44 (2H, m), 2.05-2.17 (2H, m), 7.40-7.45 (5H, m);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -89.40 (2F, t,  $J=16.5$ );

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2932, 2859, 1452, 1327, 1168, 1018, 966, 763, 698;

MS  $m/z$ : 212 ( $M^+$ ); 192, 169, 135, 127, 122, 91, 77;

HRMS:  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{F}_2$  的计算值:  $m/z$  212.1377 测定值:  $m/z$  212.1374



1-二氟甲基-4-甲氧基-苯:

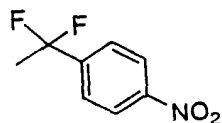
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.77 (3H, s), 6.32 (1H, t, 56Hz), 6.87-7.38 (4H, d, 9Hz);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -108.82 (1H, d, 57Hz);

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3011, 2966, 2842, 1617, 1520, 1308, 1176, 1069, 839;

MS  $m/z$ : 158 ( $M^+$ ); 139, 127, 115, 108, 95, 77;

HRMS:  $C_8H_8F_2O$  的计算值:  $m/z$  158.0543 测定值:  $m/z$  158.0549



1-(1,1-二氟-乙基)-4-硝基苯:

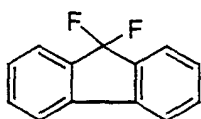
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  1.96 (3H, t, 18Hz), 7.69-8.31 (4H, q, 18Hz);

$^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  -89.71-(-89.56) (2F, q, 18Hz);

IR (neat,  $cm^{-1}$ ) 3122, 3089, 3010, 2927, 2862, 1937, 1798, 1612, 634, 476;

MS  $m/z$ : 187 ( $M^+$ ), 172, 141, 101, 91;

HRMS:  $C_8H_7F_2NO_2$  的计算值:  $m/z$  187.0445 测定值:  $m/z$  187.0449



9,9-二氟-9H-芴:

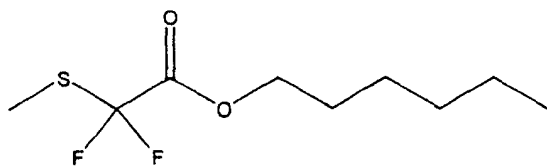
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  7.32-7.63 (8H, m);

$^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  -112.14 (2F, s);

IR (neat,  $cm^{-1}$ ) 1610, 1492, 1453, 1261, 1209, 1165, 939, 653, 585, 423;

MS  $m/z$ : 202 ( $M^+$ ); 183, 152, 101, 92, 76;

HRMS:  $C_{13}H_{18}F_2$  的计算值:  $m/z$  202.0594 测定值:  $m/z$  202.0594



## 二氟-甲硫基-乙酸己酯:

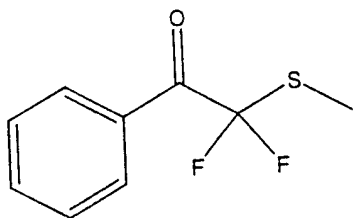
$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  0.90 (t, 3H,  $J=6.8\text{Hz}$ ), 1.25-1.42 (m, 6H), 1.69-1.76 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 4.30 (t, 2H,  $J=6.6\text{Hz}$ );

$^{19}\text{F-NMR}$  (90MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  -86.25 (s, 2F);

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2961.16, 2935.13, 2860.88, 1769.37, 1293.04, 1123.33, 1000.87;

MS  $m/z$ : 226 ( $\text{M}^+$ ), 142, 129, 97, 85, 43;

HRMS:  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{F}_2$  的计算值:  $m/z$  226.0839 测定值:  $m/z$  226.0846



## 2,2-二氟-2-甲硫基-1-苯基-乙酮:

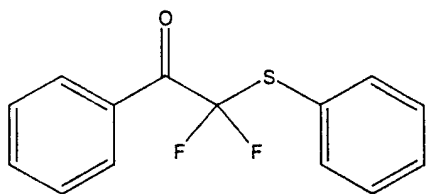
$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.37 (s, 3H), 7.49-8.15 (m, 5H);

$^{19}\text{F-NMR}$  (90MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -82.29 (s, 2F);

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1704, 1598, 1449, 1270, 1133, 1063, 1004;

MS  $m/z$ : 202 ( $\text{M}^+$ ), 105, 77, 51.

HRMS:  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{F}_2$  的计算值:  $m/z$  202.0264 测定值:  $m/z$  202.0266



## 2-2-二氟-1-苯基-2-苯硫基-乙酮:

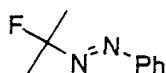
$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  7.37-8.14 (m, 10H);

$^{19}\text{F-NMR}$  (90MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  -77.78 (s, 2F);

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1704, 1598, 1449, 1272, 1132, 986, 852, 750, 712, 688;

MS m/z: 264 ( $\text{M}^+$ ), 105, 77, 51;

HRMS:  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{F}_2$  的计算值: m/z 264.0420 测定值: m/z 264.0426

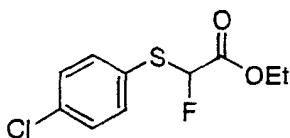


(1-氟-1-甲基-乙基)-苯基-二氮烯:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.60 (6H, d,  $J=19.8$  Hz), 7.47 (3H, m), 7.77 (2H, m);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -120.96 (1F, septet,  $J=19.8$  Hz);

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2292, 1526, 1455, 1366, 1178, 1145, 908, 756, 689.

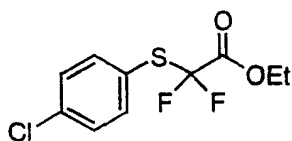


$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  1.21 (t, 3H,  $J=7.1\text{Hz}$ ), 4.16 (q, 2H,  $J=7.2\text{Hz}$ ), 6.03 (d, 1H,  $J=51.7\text{Hz}$ ), 7.34 (d, 2H,  $J=8.5\text{Hz}$ ), 7.49 (d, 2H,  $J=8.5\text{Hz}$ )

$^{19}\text{F-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  -159.40 (d, 2F,  $J=51.7\text{Hz}$ )

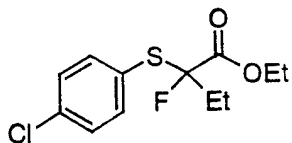
MS : 248 ( $\text{M}^+$ ), 175, 108, 75

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{FSCl}$  质谱测定值 248.0093, 计算值 248.0074



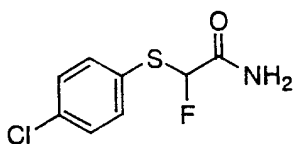
$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  1.30 (t, 3H,  $J=7.2\text{Hz}$ ), 4.29 (q, 2H,  $J=7.2\text{Hz}$ ), 7.38 (d, 2H,  $J=8.5\text{Hz}$ ), 7.55 (d, 2H,  $J=8.5\text{Hz}$ )

$^{19}\text{F-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  -82.66 (s, 1F)



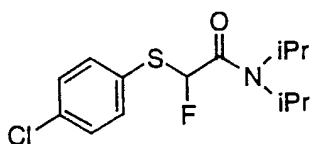
$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  1.06 (t, 3H,  $J=7.3$  Hz), 1.10 (t, 3H,  $J=7.1$  Hz), 2.10-2.36 (m, 2H), 3.97-4.08 (m, 2H), 7.31 (d, 2H,  $J=8.5\text{Hz}$ ), 7.48 (d, 2H,  $J=8.5\text{Hz}$ )

$^{19}\text{F-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  -138.53- -138.43 (m, 1F)



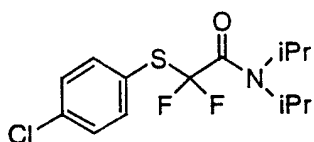
$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  5.58 (bs, 1H), 6.03 (bs, 1H), 6.07 (d, 1H,  $J=52.7\text{Hz}$ ), 7.35 (d, 2H,  $J=8.3\text{Hz}$ ), 7.53 (d, 2H,  $J=8.3\text{Hz}$ )

$^{19}\text{F-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  -155.46 (d, 1F,  $J=52.7\text{Hz}$ )



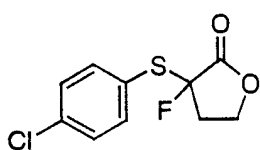
$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  1.24 (d, 3H,  $J = 6.3$  Hz), 1.25 (d, 3H,  $J = 6.3$  Hz), 1.35 (d, 3H,  $J=6.8\text{Hz}$ ), 1.42 (d, 3H,  $J=6.8\text{Hz}$ ), 3.42-3.49 (m, 1H), 4.16-4.22 (m, 1H), 6.16 (d, 1H,  $J=55.9\text{Hz}$ ), 7.33 (d, 2H,  $J=8.3\text{Hz}$ ), 7.50 (d, 2H,  $J=8.3\text{Hz}$ )

$^{19}\text{F-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  -152.36 (d, 1F,  $J=55.9\text{Hz}$ )



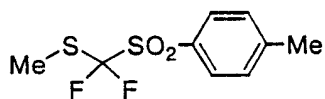
$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  1.22 (d, 6H,  $J=6.59\text{Hz}$ ), 1.43 (d, 6H,  $J=6.83\text{Hz}$ ), 3.47-3.55 (m, 1H), 4.40-4.46 (m, 1H), 7.37 (d, 2H,  $J=8.5\text{Hz}$ ), 7.56 (d, 2H,  $J=8.5\text{Hz}$ )

$^{19}\text{F-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  -73.46 (s, 2F)



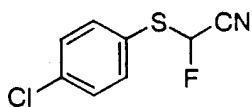
$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  2.55-2.60 (m, 1H), 2.74-2.86 (m, 1H), 4.32-4.45 (m, 2H), 7.36 (d, 2H,  $J=8.5\text{Hz}$ ), 7.51 (d, 2H,  $J=8.5\text{Hz}$ )

$^{19}\text{F-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  -135.76 (d, 1H,  $J=15.9\text{Hz}$ )



$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  2.49 (s, 3H), 2.53 (s, 3H), 7.42 (d, 2H,  $J=8.1\text{Hz}$ ), 7.88 (d, 2H,  $J=8.1\text{Hz}$ )

$^{19}\text{F-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  -83.83 (s, 2H)

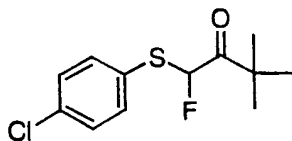


$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  6.18 (d, 1H,  $J=48.8\text{Hz}$ ), 7.43 (d, 2H,  $J=8.5\text{Hz}$ ), 7.57 (d, 2H,  $J=8.5\text{Hz}$ )

$^{19}\text{F-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  -153.90 (d, 1H,  $J=48.8\text{Hz}$ )

MS : 201(M<sup>+</sup>), 143, 63

$C_8H_5NFSCl$  质谱测定值 200.9798, 计算值 200.9815

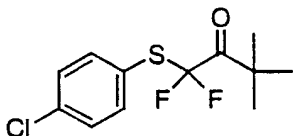


$^1H$ -NMR (400MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  1.24 (s, 9H), 6.29 (d, 1H,  $J=54.2Hz$ ), 7.34 (d, 2H,  $J=8.5Hz$ ), 7.48 (d, 2H,  $J=8.5Hz$ )

$^{19}F$ -NMR (400MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  -157.40 (d, 1F,  $J=54.2Hz$ )

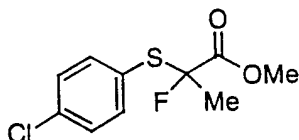
MS : 260(M<sup>+</sup>), 175, 108, 57

$C_{12}H_{14}OFSCl$ , 质谱测定值 260.0421, 计算值 260.0438



$^1H$ -NMR (400MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  1.29 (s, 9H), 7.37 (d, 2H,  $J=8.5Hz$ ), 7.53 (d, 2H,  $J=8.5Hz$ )

$^{19}F$ -NMR (400MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  -77.61 (s, 2F)



$^1H$ -NMR (400MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  1.91 (d, 3H,  $J=18.3Hz$ ), 3.60 (s, 3H), 7.33 (d, 2H,  $J=8.5Hz$ ), 7.47 (d, 2H,  $J=8.5Hz$ )

$^{19}F$ -NMR (400MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  -127.24 (q, 1F,  $J=18.3Hz$ )

表1

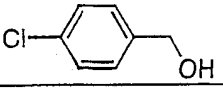
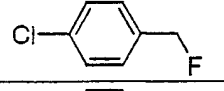
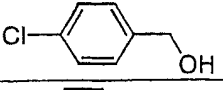
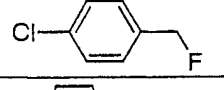
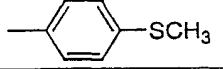
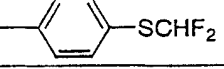
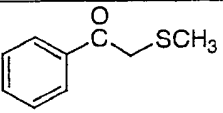
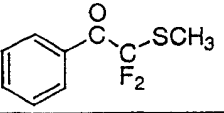
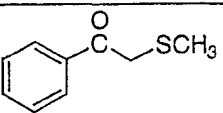
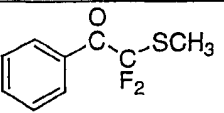
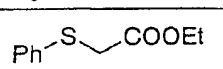
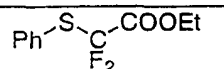
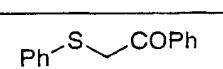
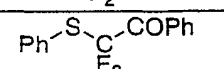
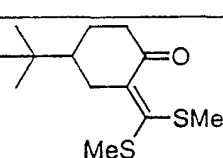
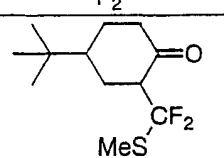
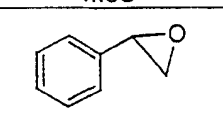
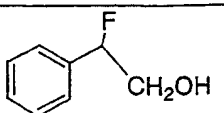
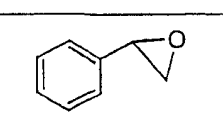
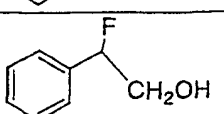
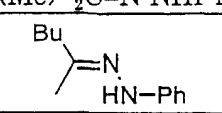
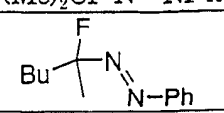
实施例	原料	温度 ℃	时间 (h)	溶剂	方法	生成物	产率 (%)
1	正十四烷酸	室温	12	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	A	正十四烷酰氟	75
2	正十四烷酸	125	12	无溶剂	A	正十四烷酰氟	65
3	正癸醇	80	48	庚烷	A	1-氟正癸烷	32
4		室温	1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	A		83
5		室温	1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	A*		6
6		100	1	庚烷	A		50
7		74	1	庚烷	A		82
8		70	1	庚烷	A*		51
9		63	4	己烷	A		59
10		63	4	己烷	A		45
11		室温	3	己烷	A		60
12		室温	5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	B		75
13		室温	5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	B*		62
14	PhCOPh	100	12	无溶剂	A	PhCF <sub>2</sub> Ph	23
15	(Ph) <sub>2</sub> C=NNH <sub>2</sub>	室温	1	EtOAc	D	PhCF <sub>2</sub> Ph	70
16	(Me) <sub>2</sub> C=N-NHP h	室温	0.5	EtOAc	C	(Me) <sub>2</sub> CF·N=NPh	51
17		室温	0.5	EtOAc	C		80

表2

实施例	原料	温度 ℃	时间 (h)	溶剂	方法	生成物	产率 (%)
18		室温	0.5	EtOAc	C		52
19		室温	1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	D		45
20	PhNHNH <sub>2</sub>	室温	0.5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	A	PhF, PhI	PhF(30) ) PhI(40)
21		室温	4	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	D'		50
22		室温	4	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	D'		27
23		室温	3	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	E		11
							6
24		40	1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	A		71
25		60	24	己烷	A		25
26	PhCH=CHCH <sub>2</sub> OH	室温	1	己烷	D	PhCH=CHCH <sub>2</sub> F PhCHF-CH=CH <sub>2</sub>	45 22
27		40	0.5	(CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub>	F		35
		0 室温	0.5 0.5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	G		56

表3

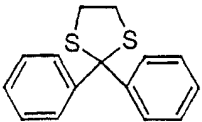
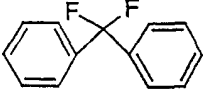
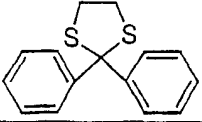
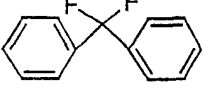
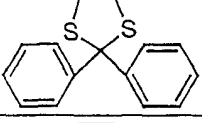

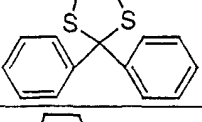

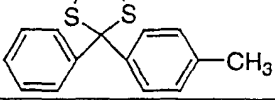
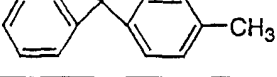
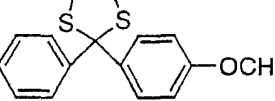
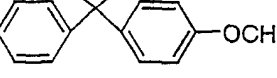
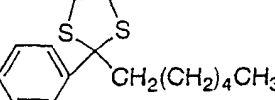
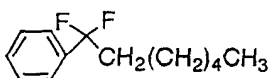
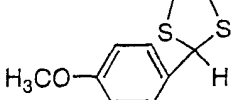
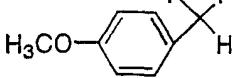
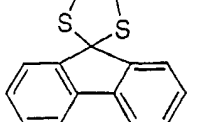
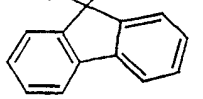
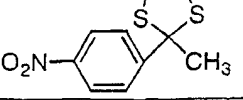
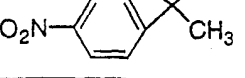
实施例	原料	温度 ℃	时间 (h)	溶剂	方法	生成物	产率 (%)
28		室温	0.5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	A		91
29		室温	0.5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	A <sup>2</sup>		56
30		室温	0.5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	A <sup>*</sup>		64
31		室温	0.5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	A <sup>3</sup>		62
32		室温	0.5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	A		99
33		室温	0.5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	A		87
34		室温	0.5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	A		64
35		室温	0.5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	A		58
36		室温	0.5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	A		96
37		室温	2	AcOEt	J		30

表4


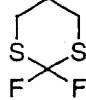
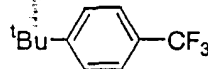
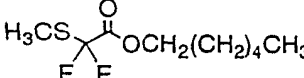
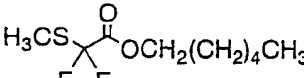
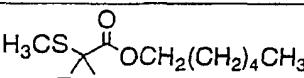
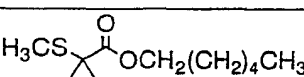
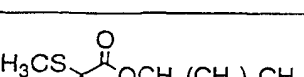
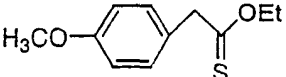
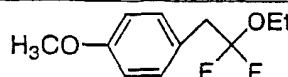
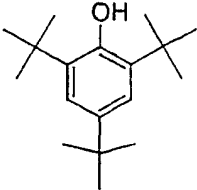
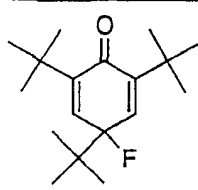
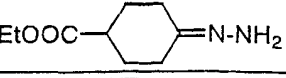

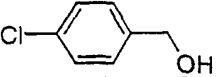
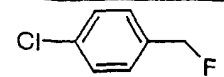
实施例	原料	温度 ℃	时间 (h)	溶剂	方法	生成物	产率 (%)
38		室温	2.5	AcOEt	H		51
39	$\left( \text{tBu-C}_6\text{H}_4\text{-S}_2\text{-CH}_2 \right)_2$	室温	0.5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	I		91
40	$\text{H}_3\text{CS-CO-OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	室温	12 6	庚烷	A		78
41	$\text{H}_3\text{CS-CO-OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	40	48	庚烷	A		73
42	$\text{H}_3\text{CS-CO-OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	60	7	庚烷	A		81
43	$\text{H}_3\text{CS-CO-OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	40	32	CHCl <sub>3</sub>	A		68
44	$\text{H}_3\text{CS-CO-OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	室温	6	庚烷	A*		59
45	PhCSPh	室温	1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	I	PhCF <sub>2</sub> Ph	72
46		室温	2.5	AcOEt	H		97
47		室温	1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	A* <sup>2</sup>		60
48		室温	1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	A		13
49		室温	0.5	己烷	A* <sup>2</sup>		47

表5

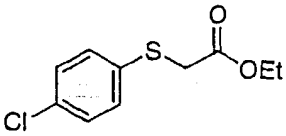
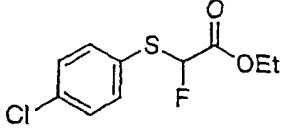
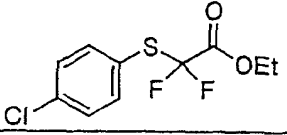
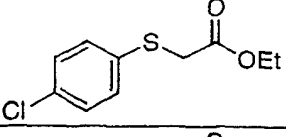
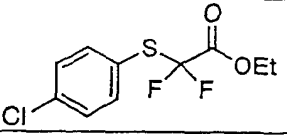
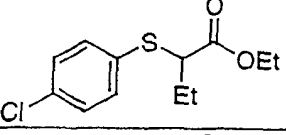
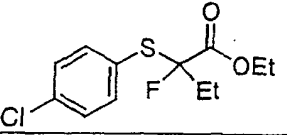
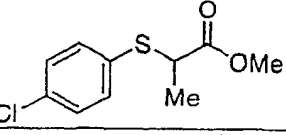
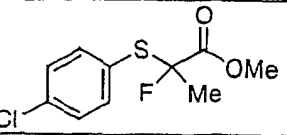
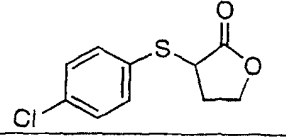
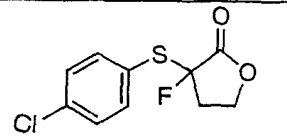
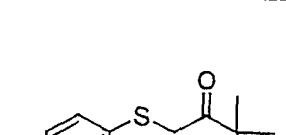
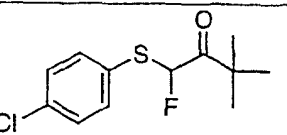
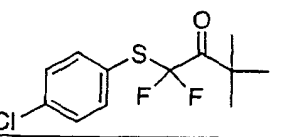
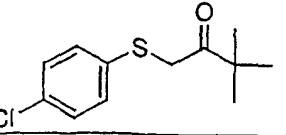
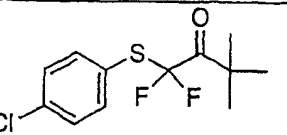
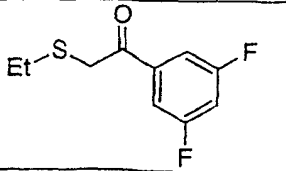
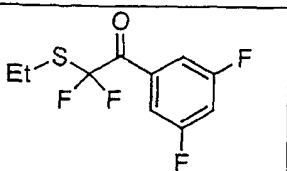
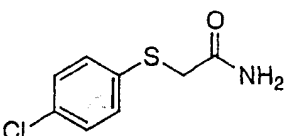
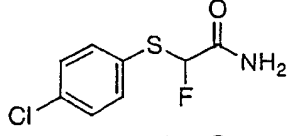
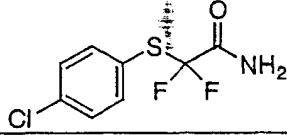
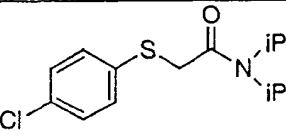
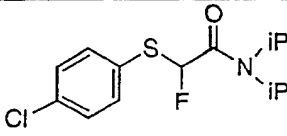
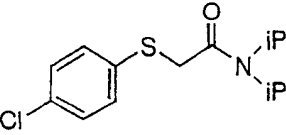
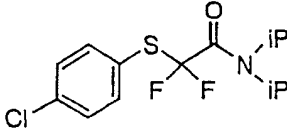
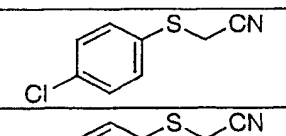
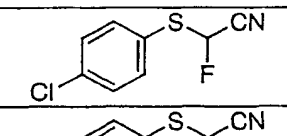
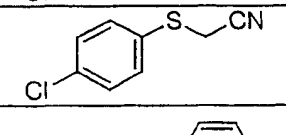
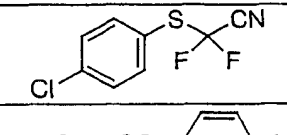
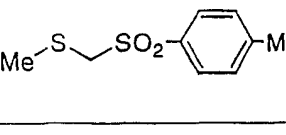
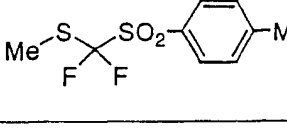
实施例	原料	温度 ℃	时间 (h)	溶剂	方法	生成物	产率 (%)
50		40	8	己烷	A		75
							15
51		80	72	庚烷	A		58
52		40	36	己烷	A		82
53		40	9	己烷	A		89
54		40	4	己烷	A		65
55		40	2	己烷	A		91
							4
56		80	72	庚烷	A		84
57		40	6	庚烷	A		79

表6

实施例	原料	温度 ℃	时间 (h)	溶剂	方法	生成物	产率 (%)
58		40	4	己烷	A		71
							7
59		40	5	己烷	A		88
60		80	96	庚烷	A		83
61		40	5	己烷	A		82
62		80	90	庚烷	A		76
63		60	24	己烷	A		88

在上述的表 1-6 中，“Tol”表示甲苯基（ $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$ ），“Ph”表示苯基，“Et”表示乙基，“Me”表示甲基，“Bu”表示丁基，“Ac”表示乙酰基，“iPr”表示异丙基。

如上所述，根据本发明，可以氟化各种具有氢原子的有机化合物并获得相应的氟化合物。

### 工业实用性

根据本发明，使用工业上适用的、非爆炸性的以及易于控制的、沸点为  $100.5^\circ\text{C}$  和熔点为  $9.4^\circ\text{C}$  的液体  $\text{IF}_5$ ，可以氟化各种具有氢原子的有机化合物并获得相应的氟化合物。