(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118439929 A
(43)申请公布日 2024.08.06

(21)申请号 202410496686.1

(22)申请日 2020.03.18

(30)优先权数据
1903909.8 2019.03.21 GB

(62)分案原申请数据
202080028271.1 2020.03.18

(71)申请人 墨西哥氟石股份公司
地址 墨西哥

(72)发明人 安德鲁·沙拉特 大卫·格伦迪 伊拉·萨克塞纳

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 梁笑

(51)Int.Cl.
*C07C 29/64*(2006.01)
*C07C 31/38*(2006.01)
*C07C 68/02*(2006.01)
*C07C 69/96*(2006.01)
*C07D 301/04*(2006.01)
*C07D 301/12*(2006.01)
*C07D 303/08*(2006.01)
*H01M 10/0569*(2010.01)
*H01M 10/0525*(2010.01)

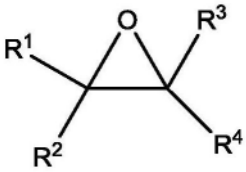
权利要求书5页 说明书9页 附图6页

(54)发明名称

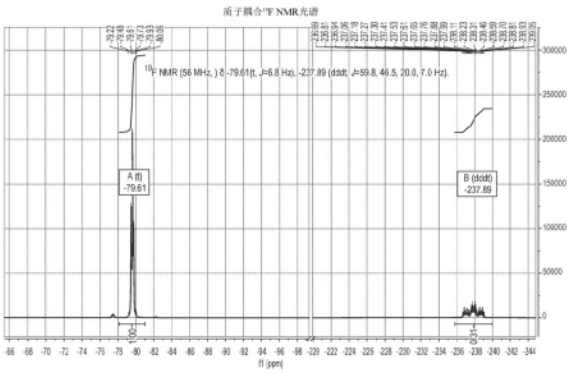
制备氟化醇的方法

(57)摘要

一种用于制备部分氟化醇的方法,其包含使以下环氧化物与氟化剂反应:

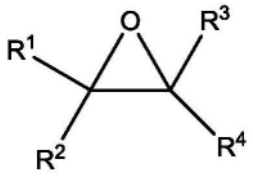



其中$R^1$、$R^2$、$R^3$和$R^4$独立地选自包含H、F、Cl、Br、I、$CF_3$、烷基、氟烷基、卤烷基的组。



CN 118439929 A

1.一种用于制备部分氟化醇的方法,其包含使以下环氧化物与氟化剂反应:



其中$R^1$、$R^2$、$R^3$和$R^4$独立地选自包含H、F、Cl、Br、I、$CF_3$、烷基、氟烷基、卤烷基的组。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述氟化剂包含亲核氟化剂。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其中所述氟化剂选自HF和HF与含氮物种的复合物例如Olah试剂(HF:吡啶复合物)、HF与尿素的复合物或HF与叔胺的复合物。

4.根据权利要求3所述的方法,其中按重量计,HF与吡啶的比率是7:3。

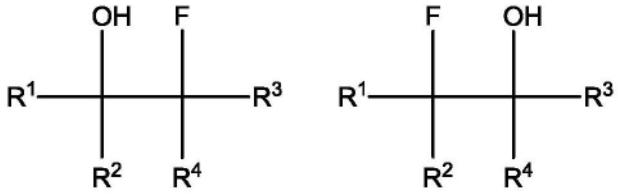
5.根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中$R^1$到$R^4$中的一者是-$CF_3$,$R^1$到$R^4$中的一者是-F,并且$R^1$到$R^4$中的两者是-H;优选地,$R^1$是-F并且$R^3$是-$CF_3$,$R^2$和$R^4$是-H,或优选地,$R^1$是-F并且$R^2$是-$CF_3$,$R^3$和$R^4$是-H。

6.根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中$R^1$到$R^4$中的两者是-$CF_3$并且$R^1$到$R^4$中的两者是-H;优选地,$R^1$是-$CF_3$并且$R^3$是-$CF_3$;$R^2$是-H并且$R^4$是-H。

7.根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中$R^1$到$R^4$中的一者是-$CF_3$并且$R^1$到$R^4$中的三者是-H;优选地,$R^1$是-$CF_3$,$R^2$、$R^3$和$R^4$是-H。

8.根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中$R^1$到$R^4$中的一者是-$CF_3$,$R^1$到$R^4$中的一者是-Cl并且$R^1$到$R^4$中的两者是-H;优选地,$R^1$是-Cl并且$R^3$是-$CF_3$,$R^2$和$R^4$是-H,或优选地,$R^1$是-Cl并且$R^2$是-$CF_3$,$R^3$和$R^4$是-H。

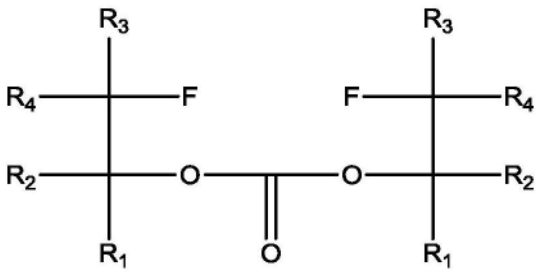
9.具有以下结构的化合物:



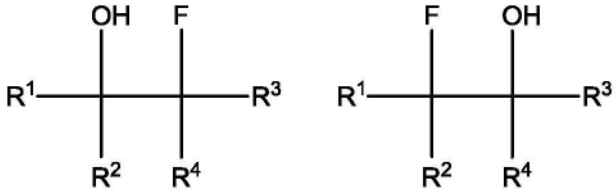
其中$R^1$、$R^2$、$R^3$和$R^4$独立地选自包含H、F、Cl、Br、I、$CF_3$、烷基、氟烷基、卤烷基的组,其条件是所述化合物不是1,1,1,3-四氟丙-2-醇。

10.根据权利要求9所述的化合物,其通过根据权利要求1至8中一项所述的方法形成。

11.一种用于制备部分氟化碳酸酯的方法,所述部分氟化碳酸酯具有以下结构:

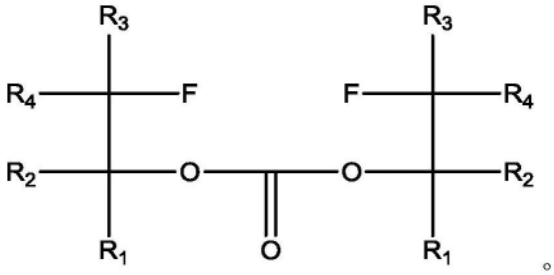


所述方法包含使具有以下结构的氟代醇与$COX_2$反应:

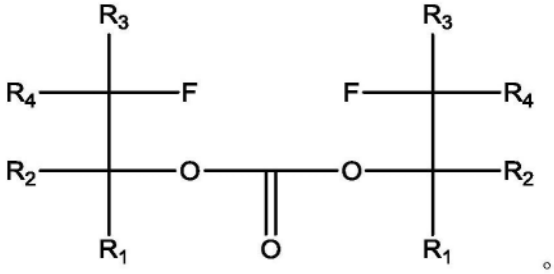


其中$R^1$、$R^2$、$R^3$和$R^4$独立地选自包含H、F、Cl、Br、I、$CF_3$、烷基、氟烷基、卤烷基的组,其中X选自包含-F、-Cl、-$OCH_3$、-$OCCl_3$、咪唑、琥珀酰亚胺基的组。

12.一种化合物,其具有以下结构:



13.一种组合物,其包含具有以下结构的化合物:

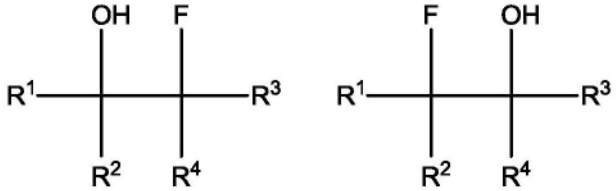


14.一种根据权利要求12所述的化合物或根据权利要求13所述的组合物的用途,其例如在电池应用中用作溶剂。

15.一种溶剂组合物,其包含根据权利要求12所述的化合物或根据权利要求13所述的组合物。

16.根据权利要求15所述的溶剂组合物,其中所述组合物包含电解质,所述电解质包含选自包含以下的组的锂盐:六氟磷酸锂($LiPF_6$)、三氟甲磺酸锂($LiSO_3CF_3$)、双(氟磺酰基)酰亚胺锂($Li(FSO_2)_2N$)和双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂($Li(CF_3SO_2)_2N$)。

17.一种用于制备氟化化合物的方法,其包含使以下化合物与氟化剂反应:



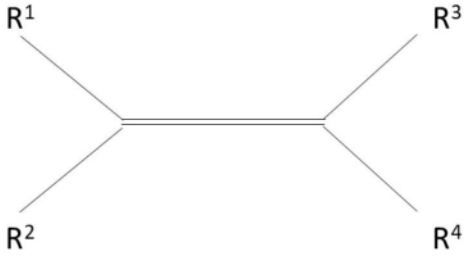
其中$R^1$到$R^4$中的至少2者独立地包含H、Cl、Br、I。

18.根据权利要求17所述的方法,其中在所述氟化化合物中,$R^1$到$R^4$中的至少2者独立地包含F、$CF_3$或氟烷基。

19.根据权利要求17或18所述的方法,其中在所述氟化化合物中,$R^1$到$R^4$中的至少1者包含H。

20.根据权利要求17、18或19所述的方法,其中所述氟化化合物包含六氟异丙醇。

21.一种用于制备部分氟化环氧化物的方法,其包含使以下部分氟化烯烃与氧化剂反应:




其中$R^1$、$R^2$、$R^3$和$R^4$独立地选自包含H、F、Cl、Br、I、$CF_3$、烷基、氟烷基、卤烷基的组。

22.根据权利要求21所述的方法,其中所述氧化剂选自包含以下的组:空气、氧气和含氧化合物例如过氧化物、过酸盐以及氧与其它元素的化合物例如次卤酸盐。

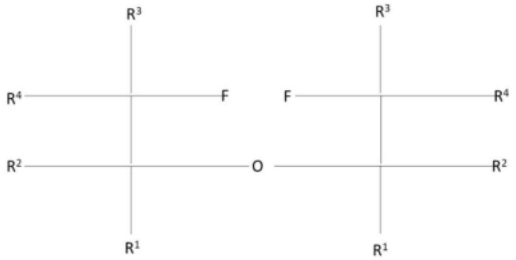
23.根据权利要求21或22所述的方法,其中所述氧化剂包含次卤酸盐例如亚氯酸盐。

24.根据权利要求20、21或22所述的方法,其中所述烯烃包含四氟丙烯例如1,3,3,3-四氟丙烯(1234ze)或2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf);或五氟丙烯例如1,1,3,3,3-五氟丙烯(1225zc)。

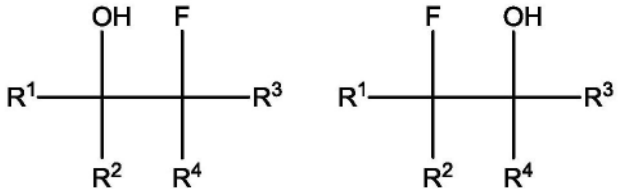
25.一种用于制备部分氟化醇的方法,其包含根据权利要求20至24中任一项所述的用于制备部分氟化环氧化物的方法和根据权利要求1至7中任一项所述的包含使环氧化物反应的方法。

26.一种用于制备部分氟化醇的方法,其包含根据权利要求20至24中任一项所述的用于制备部分氟化环氧化物的方法、根据权利要求1至7中任一项所述的包含使环氧化物反应的方法和根据权利要求16至19中任一项所述的用于制备氟化化合物的方法。

27.一种用于制备部分氟化醚的方法,所述部分氟化醚具有以下结构:

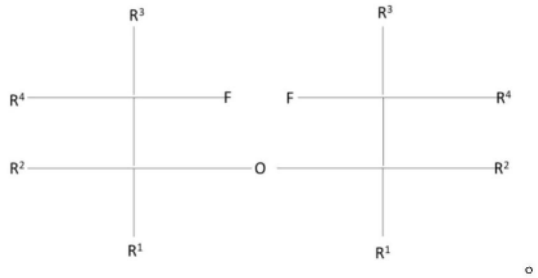



所述方法包含使具有以下结构的氟代醇反应:

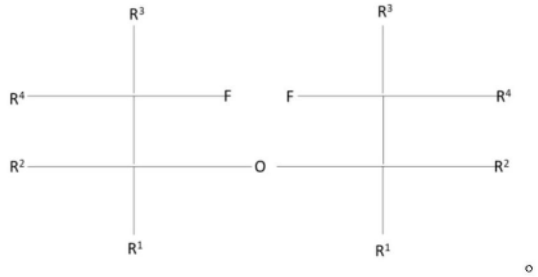



其中$R^1$、$R^2$、$R^3$和$R^4$独立地选自包含H、F、Cl、Br、I、$CF_3$、烷基、氟烷基、卤烷基的组。

28.一种化合物,其具有以下结构:



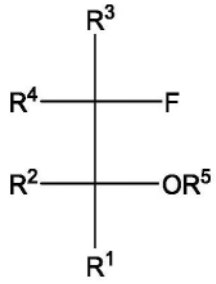
29.一种组合物,其包含具有以下结构的化合物:



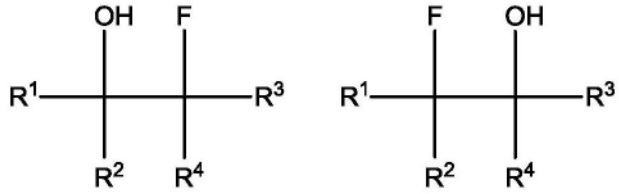
30.一种根据权利要求28所述的化合物或根据权利要求29所述的组合物的用途,其例如在电池应用中用作溶剂。

31.一种根据权利要求28所述的化合物或根据权利要求29所述的组合物的用途,其用作冷却剂,例如用作沉浸式冷却剂。

32.一种用于制备部分氟化醚的方法,所述部分氟化醚具有以下结构:

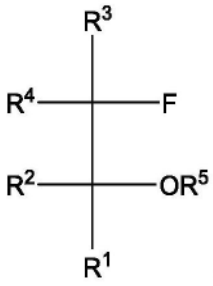


所述方法包含使具有以下结构的氟代醇反应:

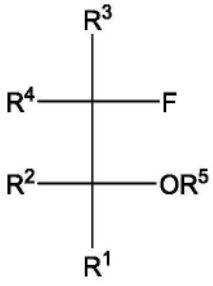


其中$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$独立地选自包含H、F、Cl、Br、I、$CF_3$、烷基、氟烷基、卤烷基的组,并且$R^5$独立地选自以下组:$CF_3$、烷基、氟烷基、全氟烷基、卤烷基全氟卤烷基。

33.一种化合物,其具有以下结构:




34.一种组合物,其包含具有以下结构的化合物:




35.一种根据权利要求33所述的化合物或根据权利要求34所述的组合物的用途,其例如在电池应用中用作溶剂。

36.一种根据权利要求33所述的化合物或根据权利要求34所述的组合物的用途,其用作冷却剂,例如用作沉浸式冷却剂。

# 制备氟化醇的方法

[0001] 本申请是申请日为2020年3月18日、申请号为“202080028271.1”、发明名称为“制备氟化醇的方法”的中国专利申请的分案申请,原申请是国际申请PCT/GB2020/050701的中国国家阶段申请。

## 技术领域

[0002] 本发明涉及由氟化环氧化物制备部分氟化醇(氟代醇)和由氟代醇制备氟化碳酸酯的方法。

## 背景技术

[0003] 氟代醇可以用作可以制备各种物种例如酯、醚、酮、醛和酸的溶剂和合成构建模块。特别令人感兴趣的是其在氟化碳酸酯制备中的效用,氟化碳酸酯是一类具有重大商业价值的重要材料。未被改性的氟化碳酸酯常用作电子器件例如电池(例如,锂离子电池)中的合成中间物和溶剂并且常用于制造产品例如润滑剂、密封剂和涂料。

[0004] 由环氧化物生产氟代醇是所属领域中已知的。举例来说,Olah描述了通过用亲核氟化物源使环氧化物开环来制备氟代醇的通用方法(G.A.Olah等人,《以色列化学杂志(Israel Jr.Chem.)》,17(1978),148-149)。然而,Olah并未将这项工作延伸到由氟化环氧化物制备氟代醇。

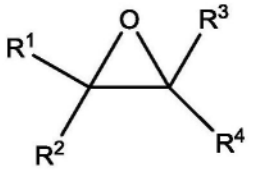
[0005] 用各种亲核试剂使氟化环氧化物2,3-环氧基1,1,1-三氟丙烷(TFPO)开环以形成氟代醇一般描述于Uneyama的《氟化学杂志(Jr.Fluorine Chem.)》,105(2000)285-293中的TFPO化学综述中。然而,这一综述没有提及尝试用Olah所教导的亲核氟化剂使TFPO或实际上任何其它氟化环氧化物开环的可能性或可能结果。

[0006] 由醇和羧化剂生产碳酸酯的通用方法是所属领域中已知的,参见例如《March高等有机化学(March’s Advanced Organic Chemistry)》,M.B.Smith和J.March,第6版,第1276页。然而,由氟代醇和羧化剂生产氟化碳酸酯是未知的,所述反应的产物也是未知的。

## 发明内容

[0007] 本发明的方法

[0008] 根据本发明的第一方面,提供了用于制备部分氟化醇的方法,所述方法包含使以下氟化环氧化物与氟化剂反应:

[0009] 

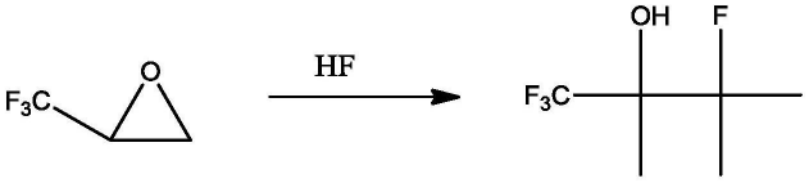

[0010] 其中$R^1$、$R^2$、$R^3$和$R^4$独立地选自包含H、F、Cl、Br、I、$CF_3$、烷基、氟烷基、卤烷基的组。

[0011] 优选地,$R^1$到$R^4$中的至少一者包含F、$CF_3$或氟烷基。

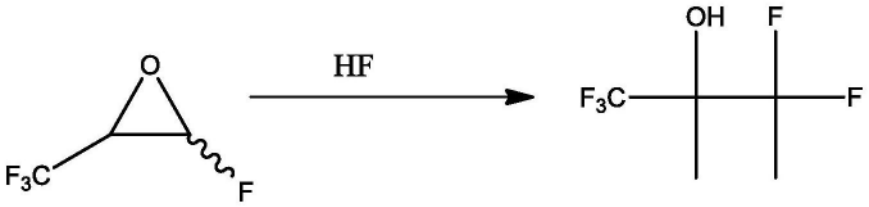
[0012] 优选地,氟化剂包含亲核氟化剂。氟化剂的优选实例包括HF和HF与含氮物种的复

合物例如Olah试剂(HF:吡啶复合物)、与尿素的复合物或与叔胺的复合物。

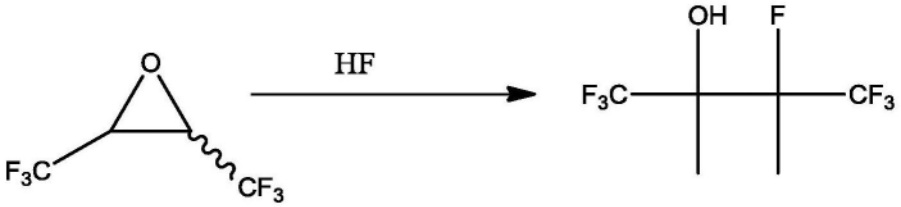
[0013] 所述方法可以包含使3,3,3-三氟丙烯(1243zf)的环氧化物与HF和/或Olah试剂反应以形成$CF_3CH(OH)CH_2F$。

[0014] 


[0015] 所述方法可以包含使1,3,3,3-四氟丙烯(1234ze)的环氧化物与HF和/或Olah试剂反应以形成$CF_3CH(OH)CHF_2$。

[0016] 


[0017] 所述方法可以包含使1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(1336mzz)的环氧化物与HF和/或Olah试剂反应以形成$CF_3CH(OH)CHF(CF_3)$。

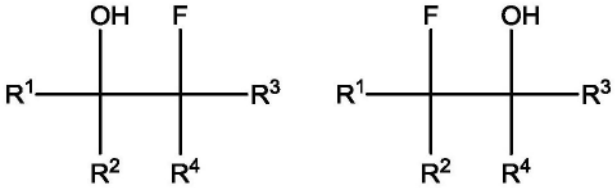
[0018] 


[0019] 所述方法可以包含使1,1,3,3,3-五氟丙烯(1225zc)的环氧化物与HF和/或Olah试剂反应以形成$CF_3CH(OH)CF_3$。

[0020] 


[0021] 本发明的化合物和组合物

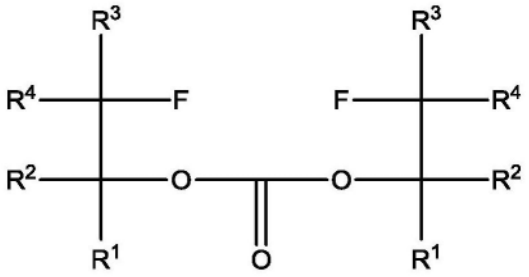
[0022] 根据本发明的第二方面,提供了具有以下结构的化合物:

[0023] 

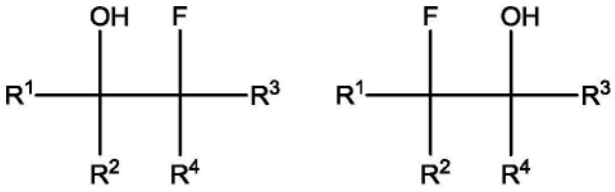

[0024] 其中$R^1$、$R^2$、$R^3$和$R^4$独立地选自包含H、F、Cl、Br、I、$CF_3$、烷基、氟烷基、卤烷基的组,其条件是所述化合物不是1,1,1,3-四氟丙-2-醇。

[0025] 本发明的第二方面的化合物可以用于制备碳酸酯。

[0026] 根据本发明的第三方面,提供了用于制备部分氟化碳酸酯的方法,所述部分氟化碳酸酯具有以下结构:

[0027] 

[0028] 所述方法包含使氟代醇反应

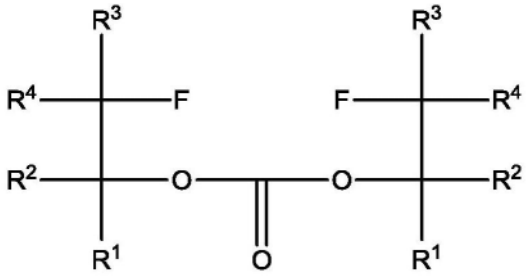
[0029] 

[0030] 其中$R^1$、$R^2$、$R^3$和$R^4$独立地选自包含H、F、Cl、Br、I、$CF_3$、烷基、氟烷基、卤烷基的组，与$COX_2$，其中X选自包含-F、-Cl、-$OCH_3$、-$OCCl_3$、咪唑、琥珀酰亚胺基的组。

[0031] 优选地，每1当量$COX_2$使用2当量(以摩尔计)氟代醇。

[0032] 或者，1当量本发明的氟代醇可以与1当量醇物种(支化或线性一元醇/多元醇)一起用于制备不对称碳酸酯。

[0033] 本发明的第四方面涵盖在根据本发明的第三方面的方法中产生的化合物。根据本发明的第四方面，提供了具有以下结构的化合物：

[0034] 

[0035] 其中$R^1$、$R^2$、$R^3$和$R^4$独立地选自包含H、F、Cl、Br、I、$CF_3$、烷基、氟烷基、卤烷基的组。

[0036] 本发明的第四方面的化合物还可以用作电池溶剂组分(例如，在锂离子电池中)。此处发现化合物由于其物理特性、电化学稳定性、与电池组件例如包括含碳和硅电极的电池电极(阴极和阳极)、含锂电解质盐、隔板、粘合剂、集电器的相容性以及低可燃性而为有益的。

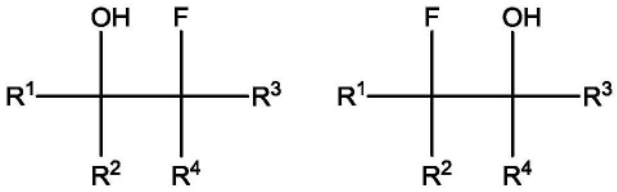
[0037] 本发明的第四方面的化合物还可以与其它溶剂和添加剂例如其它线性和环状碳酸酯一起使用。

[0038] 优选地，当用作溶剂时，所述组合物包含电解质盐。电解质盐的优选实例包括基于锂的电解质，例如选自包含以下的组的基于锂的电解质：六氟磷酸锂($LiPF_6$)、三氟甲磺酸锂($LiSO_3CF_3$)、双(氟磺酰基)酰亚胺锂(Li$(FSO_2)_2N$)和双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂(Li$(CF_3SO_2)_2N$)。

[0039] 本发明的第二方面的化合物可以用于制备(更高度)氟化衍生物。一个或多个R基团可以被氟取代。在所述过程中，待通过氟化加以更改的R基团优选地选自包含H、Cl、Br、I的组。

[0040] 取决于被改性的一个或多个R基团的性质,氟化衍生物的制备过程可以包含多阶段过程;优选地,二阶段过程。在优选的二阶段过程中,第一阶段是将所靶向的一个或多个R基团改性为(不同)卤素基团,优选地氯基团(用合适的氯化剂例如氯);在第二阶段中,将氯基团改性为氟基团(用合适的氟化剂例如HF或金属氟盐例如NaF、KF)。应了解,在所靶向的一个或多个R基团已经包含除氟以外的卤素的情况下,可能不需要伴随用氯取代卤素的二阶段过程。

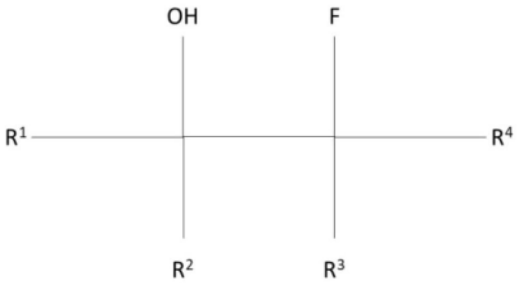
[0041] 因此,化合物可被转化成(更高度)氟化衍生物

[0042] 


[0043] 其中$R^1$到$R^4$中的至少2者独立地包含H、Cl、Br、I。

[0044] 在氟化衍生物中,优选地$R^1$到$R^4$中的至少2者并且更优选地至少3者独立地包含F、$CF_3$或氟烷基。优选地$R^1$到$R^4$中的至少1者并且更优选地$R^1$到$R^4$中的1者独立地包含H。最优选地$R^1$到$R^4$中的1者包含$CF_3$,$R^1$到$R^4$中的两者包含F并且$R^1$到$R^4$中的一者包含H。最优选地,氟化衍生物包含六氟异丙醇。

[0045] 以下化合物出现优选的反应路径

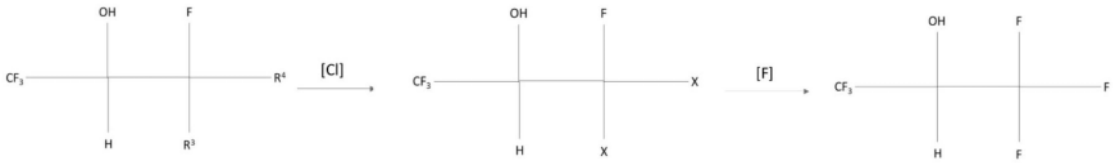
[0046] 


[0047] 其中在优选的替代方案中,

[0048] ●$R^1$是-$CF_3$,$R^2$是H并且$R^3$和$R^4$都是H。

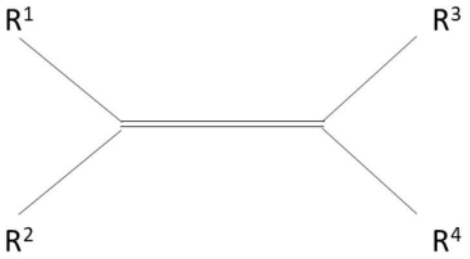
[0049] ●$R^1$是-$CF_3$,$R^2$是H;$R^3$和$R^4$中的一者是H,$R^3$和$R^4$中的一者是F。

[0050] 这一优选路径示于下文。

[0051] 


[0052] X是F或Cl。

[0053] 可用于本发明的第一方面的环氧化物可以由氟化烯烃制备。根据本发明的第五方面,提供了用于制备部分氟化环氧化物的方法,所述方法包含使以下氟化烯烃与氧化剂反应:

[0054] 

[0055] 其中$R^1$、$R^2$、$R^3$和$R^4$独立地选自包含H、F、Cl、Br、I、$CF_3$、烷基、氟烷基、卤烷基的组。

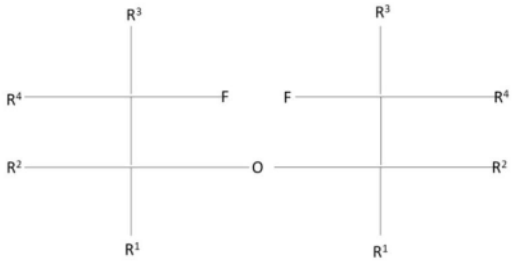
[0056] 优选地，$R^1$到$R^4$中的至少一者包含F、$CF_3$或氟烷基。

[0057] 氧化剂的优选实例包括空气、氧气和含氧化合物例如过氧化物、过酸盐以及氧与其它元素的化合物例如次卤酸盐。优选地，氧化剂包含次卤酸盐例如亚氯酸盐。

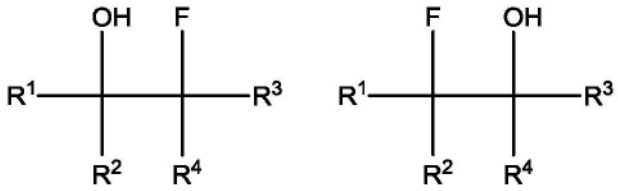
[0058] 优选地，与氧化剂反应的化合物是四氟丙烯。最优选地，$R^1$和$R^2$中的一者是-$CF_3$并且$R^3$和$R^4$中的一者是-F。因此，四氟丙烯是1,3,3,3-四氟丙烯(1234ze)或2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)。

[0059] 根据本发明的第六方面，提供了用于制备包含本发明的第五方面和第一方面的氟代醇的方法。

[0060] 根据本发明的第七方面，提供了用于制备部分氟化醚的方法，所述部分氟化醚具有以下结构：

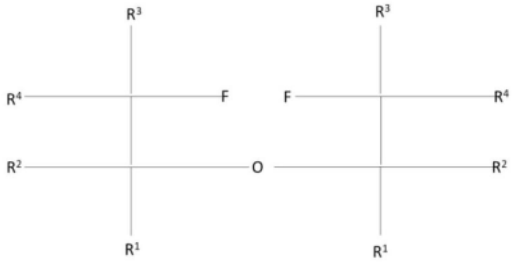
[0061] 

[0062] 所述方法包含使具有以下结构的氟代醇反应：

[0063] 

[0064] 其中$R^1$、$R^2$、$R^3$和$R^4$独立地选自包含H、F、Cl、Br、I、$CF_3$、烷基、氟烷基、卤烷基的组。

[0065] 根据本发明的第八方面，提供了具有以下结构的化合物：

[0066] 

[0067] 其中$R^1$、$R^2$、$R^3$和$R^4$独立地选自包含H、F、Cl、Br、I、$CF_3$、烷基、氟烷基、卤烷基的组。

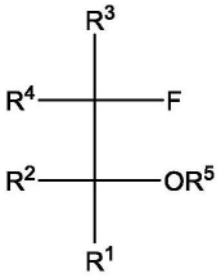
[0068] 根据本发明的第九方面，提供了包含本发明的第八方面的化合物的组合物。

[0069] 本发明的第八方面的化合物或根据本发明的第九方面的组合物可以例如在电池

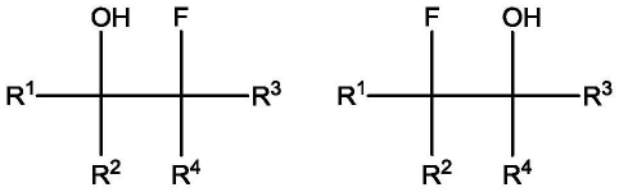
应用中用作溶剂。

[0070] 本发明的第八方面的化合物或根据本发明的第九方面的组合物可以用作冷却剂，例如用作沉浸式冷却剂。

[0071] 还提供了用于制备部分氟化醚的方法，所述部分氟化醚具有以下结构：

[0072] 

[0073] 所述方法包含使具有以下结构的氟代醇反应：

[0074] 

[0075] 其中$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$独立地选自包含H、F、Cl、Br、I、$CF_3$、烷基、氟烷基、卤烷基的组，并且$R^5$独立地选自以下组：$CF_3$、烷基、氟烷基、全氟烷基、卤烷基全氟卤烷基。

[0076] 优选地，醚合成通过氟代醇的酸催化脱水发生。

[0077] 或者，醚合成通过以下技术中的一种或多种发生：

[0078] i.烷氧基-脱-卤化—优选地在碱性条件下烷基卤化物与氟代醇的反应；

[0079] ii.烷氧基-脱-磺酰氧基-取代—氟代醇硫酸盐与烷醇盐或氟代醇烷醇盐的反应；

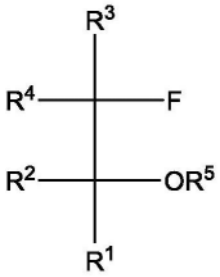
[0080] iii.氢、烷氧基-脱-重氮基-二取代—氟代醇与重氮化合物的反应；

[0081] iv.烷氧基-脱-羟基化—用例如浓硫酸使两种醇脱水以产生醚；

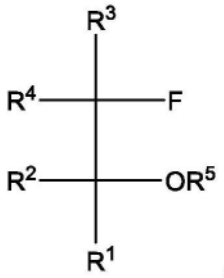
[0082] v.羟基或烷氧基-脱-烷氧基化—用醇或氟代醇转醚化(氟代醇)醚；和/或

[0083] vi.烷氧基-脱-羟基化—醇或氟代醇与氧鎓化合物的反应。

[0084] 另外，提供了具有以下结构的化合物：

[0085] 

[0086] 进一步提供了包含具有以下结构的化合物的组合物：

[0087] 


[0088] 所述化合物或组合物可以例如在电池应用中用作溶剂。

[0089] 所述化合物或组合物可以用作冷却剂,例如用作沉浸式冷却剂。

[0090] 现在将参考以下非限制性实例说明本发明。

## 附图说明

[0091] 附图说明绘示在来自实例的反应产物中的一些上进行的各种光谱分析技术的结果。

[0092] 图1显示2,3-环氧基1,1,1-三氟丙烷(TFPO)与Olah试剂的反应产物的$^{19}$F NMR光谱。

[0093] 图2a显示用Olah试剂进行的2,3-环氧基-1,1,1,3-四氟丙烷开环的反应产物的$^{19}$F NMR光谱。

[0094] 图2b显示用Olah试剂进行的2,3-环氧基-1,1,1,3-四氟丙烷开环的反应产物的质子耦合$^{19}$FNMR光谱。

[0095] 图2c显示用Olah试剂进行的2,3-环氧基-1,1,1,3-四氟丙烷开环的反应产物的质子去耦合$^{19}$F NMR光谱。

[0096] 图3显示用Olah试剂进行的2,3-环氧基-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)丙烷)开环的反应产物的$^{19}$F NMR光谱。

[0097] 图4显示1,1,1,3-四氟丙-2-醇与光气的反应产物的$^{19}$F NMR光谱,此与产物二-(1,1,1,3-四氟丙基)碳酸酯一致。

## 具体实施方式

[0098] 实例

[0099] 实例1-用Olah试剂使环氧化物开环

[0100] 遵循以下步骤。

[0101] ●向反应器装入Olah试剂(70％ HF:吡啶,5ml)并且在搅拌情况下在冰浴中将其冷却。

[0102] ●随后,逐滴添加2,3-环氧基1,1,1-三氟丙烷(TFPO)(3.4g)。

[0103] ●添加结束时,使反应混合物升温到室温;继续搅拌48小时。

[0104] ●48小时后,用冰淬灭反应混合物。

[0105] ●添加盐,并且用二乙醚(3×5ml)萃取产物。将二乙醚萃取物合并,用饱和碳酸氢钾溶液和水洗涤,之后用无水硫酸钠干燥。在真空中去除二乙醚,得到沸点是91-93℃的呈澄清、无色液体状的期望产物。通过NMR光谱法确认这一产物的身份。

[0106] 实例2-用Olah试剂使2,3-环氧基-1,1,1,3-四氟丙烷开环

[0107] 


[0108] 使用以下程序使2,3-环氧基-1,1,1,3-四氟丙烷开环:

[0109] ●向100ml Hastalloy C压力反应器装入Olah试剂(70% HF:吡啶,25g)。

[0110] ●密封后,在搅拌情况下使反应器的内容物冷却到20℃。

[0111] ●随后,添加2,3-环氧基-1,1,1,3-四氟丙烷(11g)。

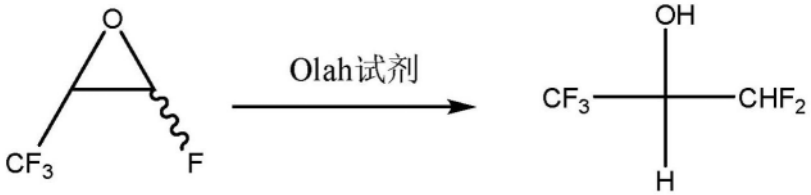
[0112] ●在这一添加完成之后,将反应混合物加热到50℃并搅拌168小时。

[0113] ●168小时后,用冰淬灭反应混合物并添加饱和氯化钠溶液(22ml)。

[0114] ●用二乙醚从这一混合物萃取产物。

[0115] ●将二乙醚萃取物合并,用饱和碳酸氢钾溶液洗涤并且接着用水洗涤,之后用无水硫酸钠干燥。通过NMR光谱法确认产物的身份。

[0116] 实例2a-用Olah试剂使2,3-环氧基-1,1,1,3-四氟丙烷开环

[0117] 


[0118] 使用以下程序使2,3-环氧基-1,1,1,3-四氟丙烷开环:

[0119] ●向100ml Hastalloy C压力反应器装入Olah试剂(70% HF:吡啶,25g)。

[0120] ●密封后,在搅拌情况下使反应器的内容物冷却到20℃。

[0121] ●随后,添加2,3-环氧基-1,1,1,3-四氟丙烷(10.6g)。

[0122] ●在这一添加完成之后,将反应混合物加热到80℃并搅拌43小时。

[0123] ●43小时后,通过GCMS分析反应混合物样品,并发现所有进料环氧化物均已反应。

[0124] ●冷却之后,用冰淬灭反应混合物并添加饱和氯化钠溶液(22ml)。

[0125] ●用二乙醚从这一混合物萃取产物。

[0126] ●将二乙醚萃取物合并,用饱和碳酸氢钾溶液洗涤并且接着用水洗涤,之后用无水硫酸钠干燥。通过NMR光谱法确认产物的身份。

[0127] 实例3-用Olah试剂使2,3-环氧基-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)丙烷开环

[0128] 


[0129] 使用以下程序使2,3-环氧基-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)丙烷开环:

[0130] ●向100ml Hastalloy C压力反应器装入Olah试剂(70% HF:吡啶,16.5g)。

[0131] ●密封后,在搅拌情况下使反应器的内容物冷却到20℃。

[0132] ●随后,添加2,3-环氧基-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)丙烷(10g)。

[0133] ●在这一添加完成之后,将反应混合物加热到50℃并搅拌160小时。

[0134] ●160小时后,用冰淬灭反应混合物并添加饱和氯化钠溶液(22ml)。

[0135] ●用二乙醚从这一混合物萃取产物。

[0136] ●将二乙醚萃取物合并,用饱和碳酸氢钾溶液洗涤并且接着用水洗涤,之后用无水硫酸钠干燥。通过NMR光谱法确认产物的身份。

[0137] 实例4-用光气制备二-(1,1,1,3-四氟丙基)碳酸酯

[0138] 使用以下程序合成二-(1,1,1,3-四氟丙基)碳酸酯:

[0139] ●在惰性气氛下将三颈圆底烧瓶冷却到0℃。

[0140] ●添加光气溶液(15重量%于甲苯中,50mL溶液)并搅拌。

[0141] ●将1,1,1,3-四氟丙-2-醇(18.42g)和吡啶(11.02g)的混合物逐滴添加到溶液中,并且监测溶液的温度以确保其并不升高到10℃以上。

[0142] ●使溶液升温到室温并搅拌48小时。

[0143] ●将产物过滤以去除吡啶鎓盐,并且在真空中去除溶剂,得到粗产物。

[0144] ●在大气条件下蒸馏粗产物,得到呈黄色油状的二-(1,1,1,3-四氟丙基)碳酸酯(7.08g,产率35%)。

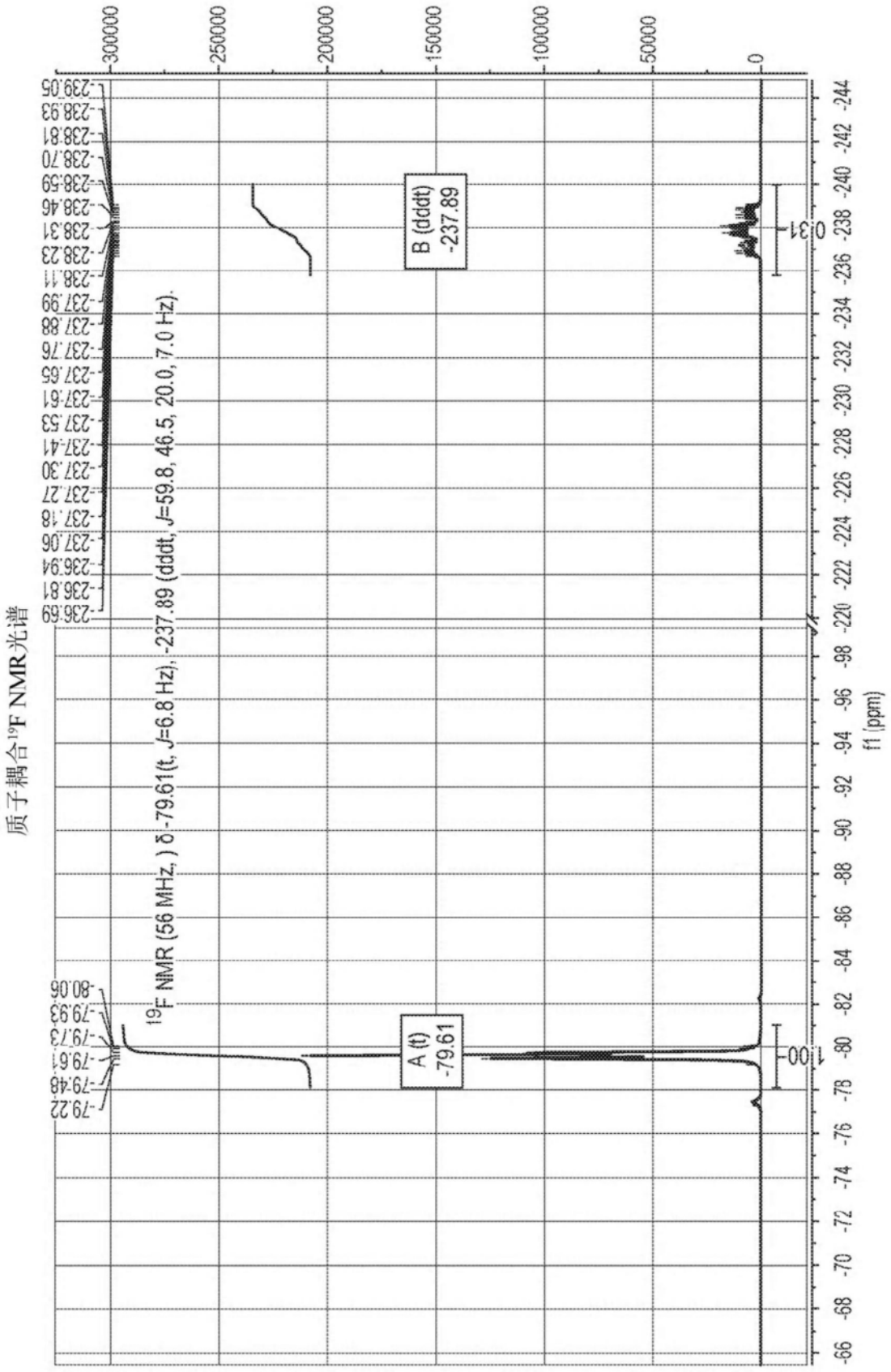

质子耦合19F NMR光谱
19F NMR (56 MHz, ) δ-79.61(t, J=6.8 Hz),-237.89 (dddt, J=59.8, 46.5, 20.0, 7.0 Hz).
A (t)
-79.61
B (dddt)
-237.89
f1 (ppm)

图1

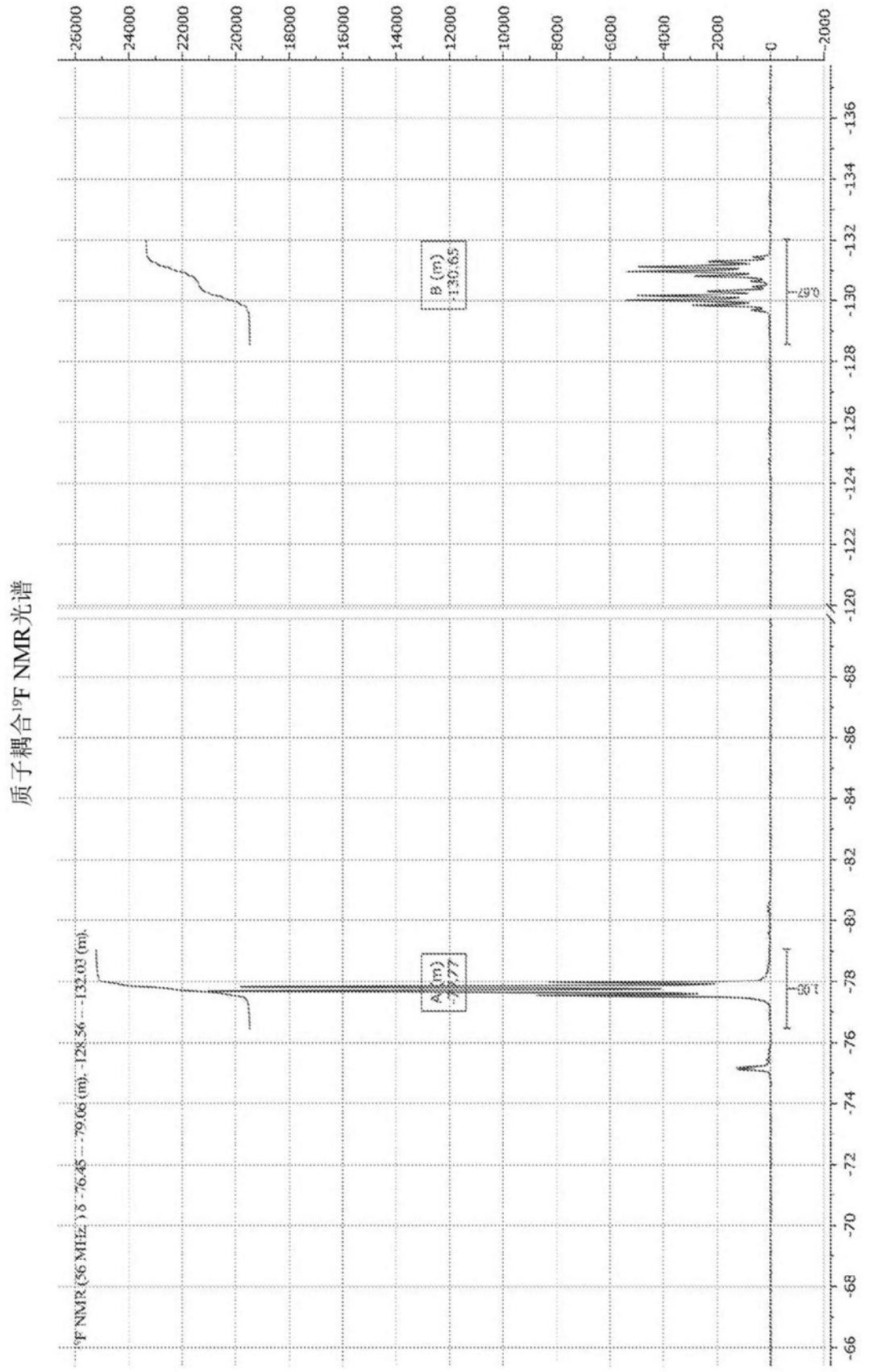

质子耦合19F NMR光谱
19F NMR (376 MHz) δ -76.45 — -79.06 (m), -128.36 — -132.03 (m).
A (m)
-77.77
30.1
B (m)
130.65
0.67

图2a

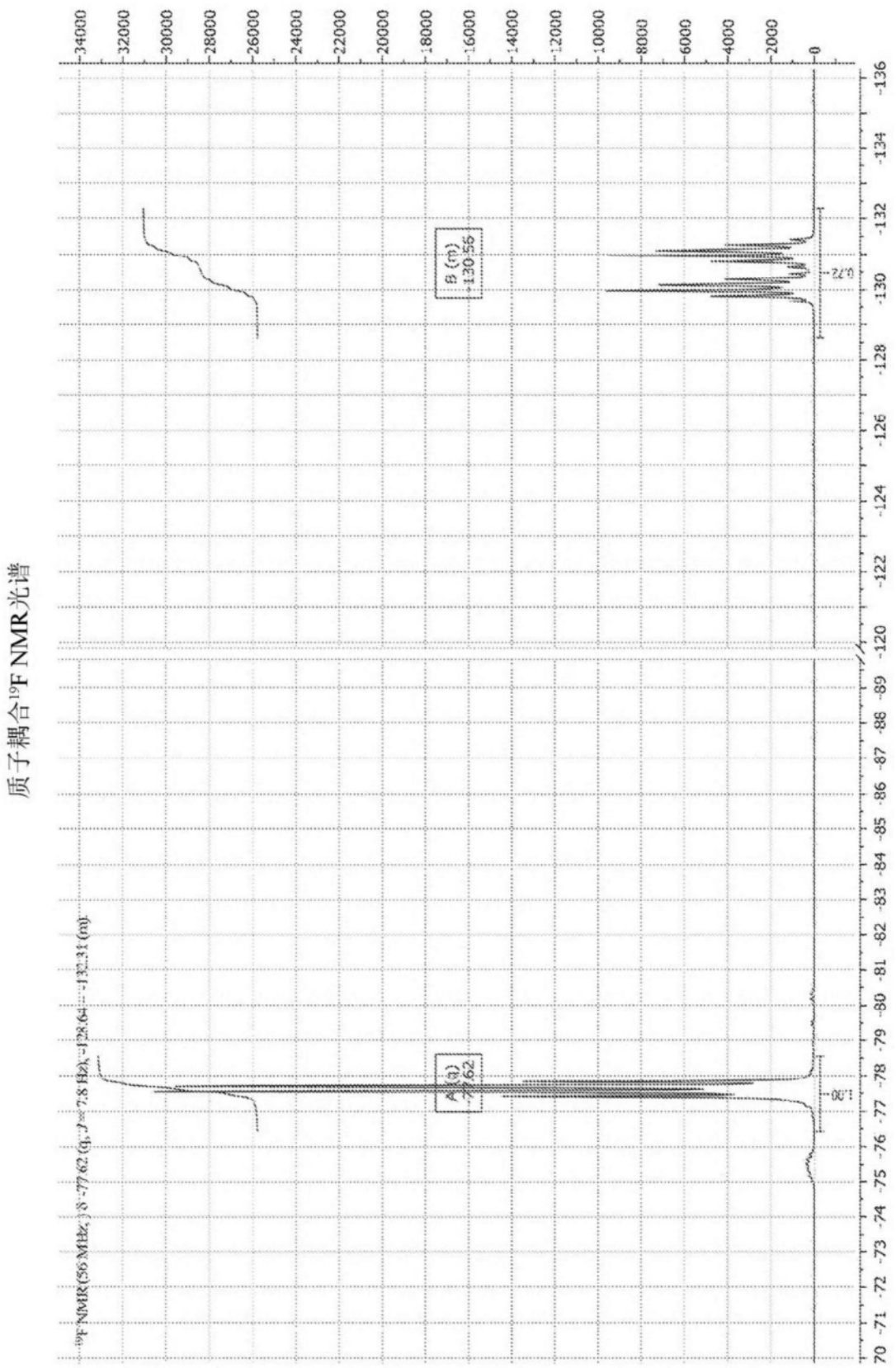



图2b

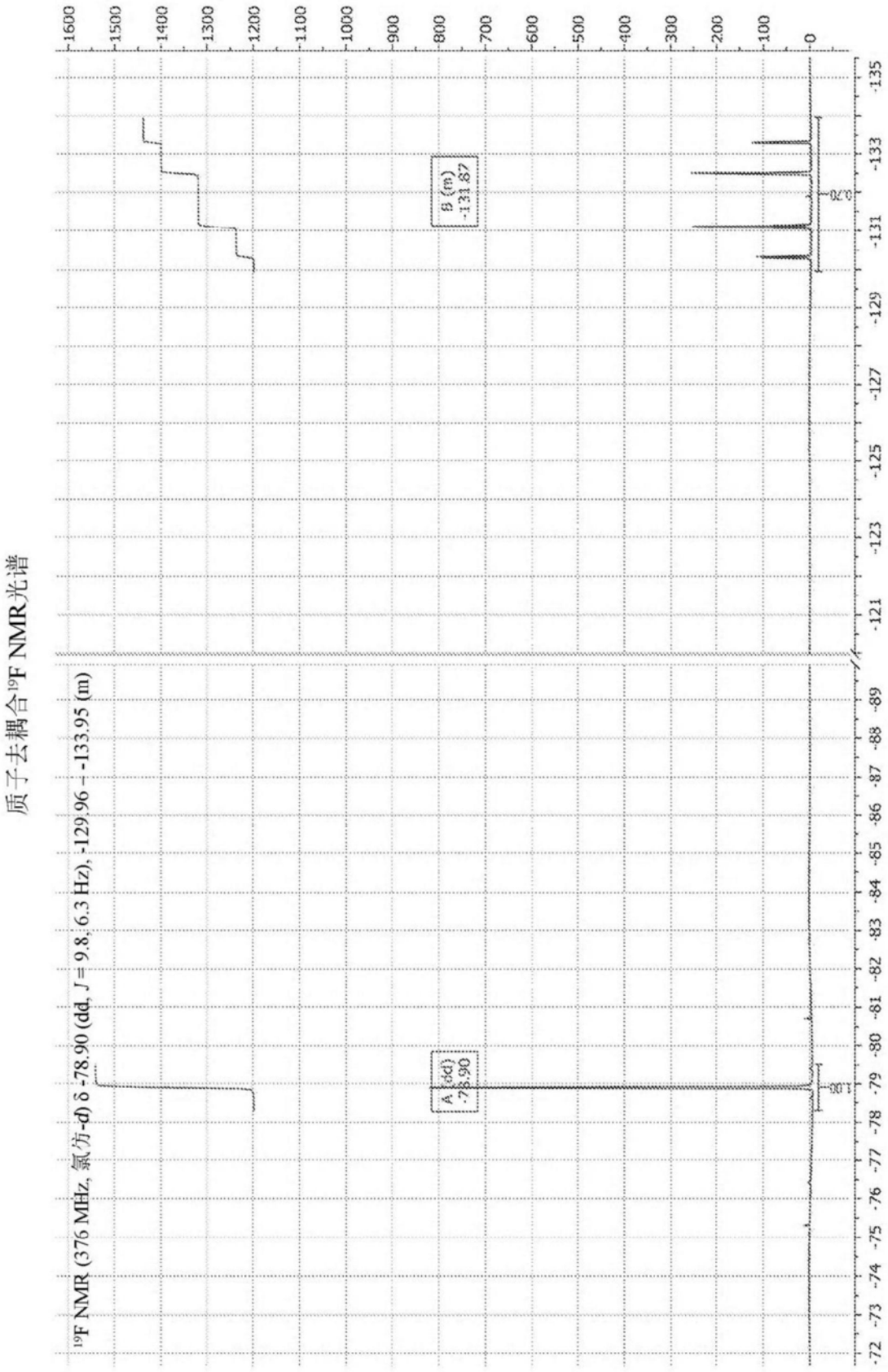

质子去耦合19F NMR光谱
19F NMR (376 MHz, 氯仿-d) δ -78.90 (dd, J = 9.8, 6.3 Hz), -129.96 – -133.95 (m)
A (dd) -78.90
B (m) -131.87

图2c

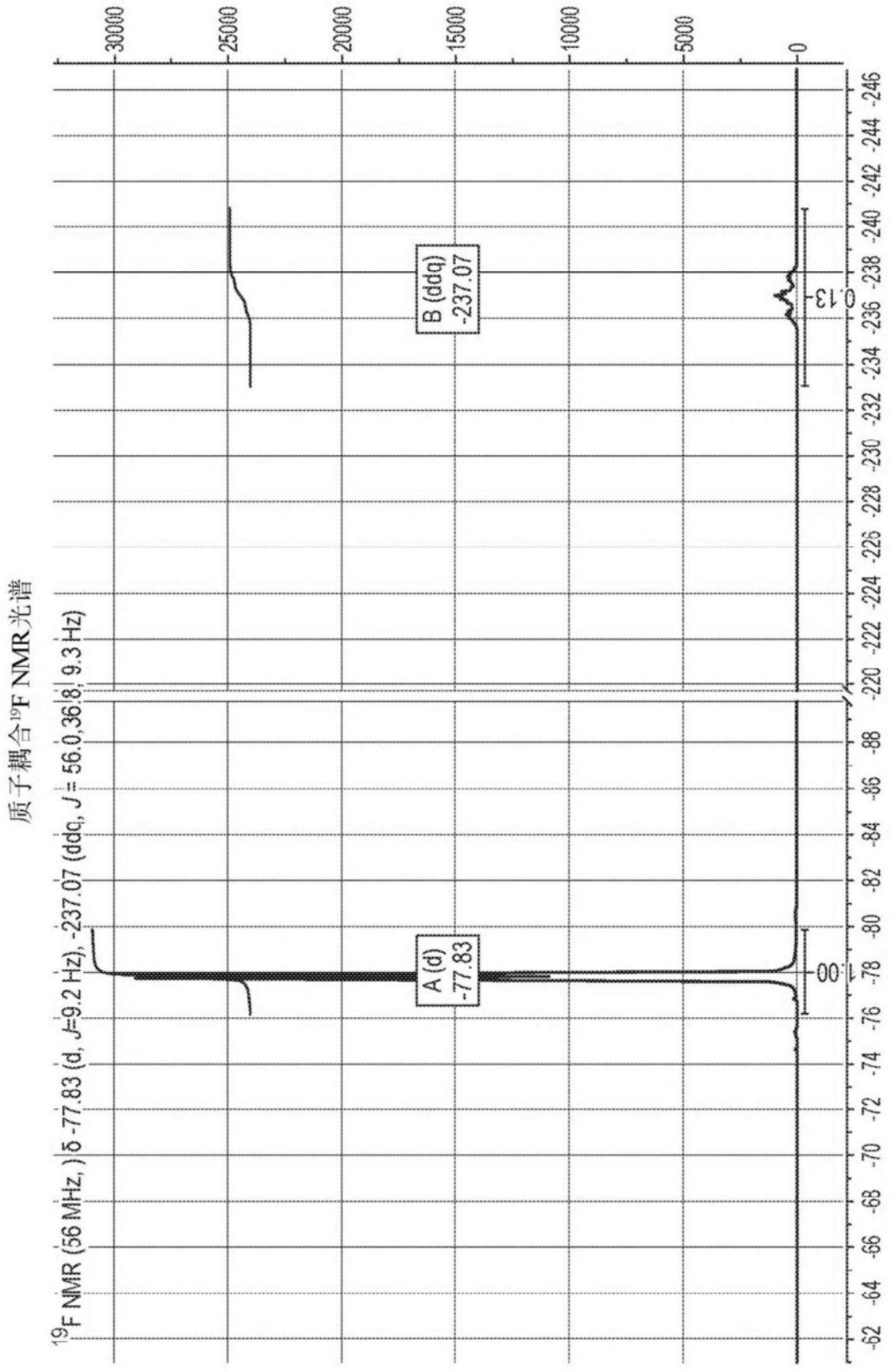

质子耦合$^{19}$F NMR光谱
$^{19}$F NMR (56 MHz, ) δ -77.83 (d, J=9.2 Hz), -237.07 (ddq, J = 56.0,36.8, 9.3 Hz)
A (d)
-77.83
B (ddq)
-237.07
1.00
0.13

图3

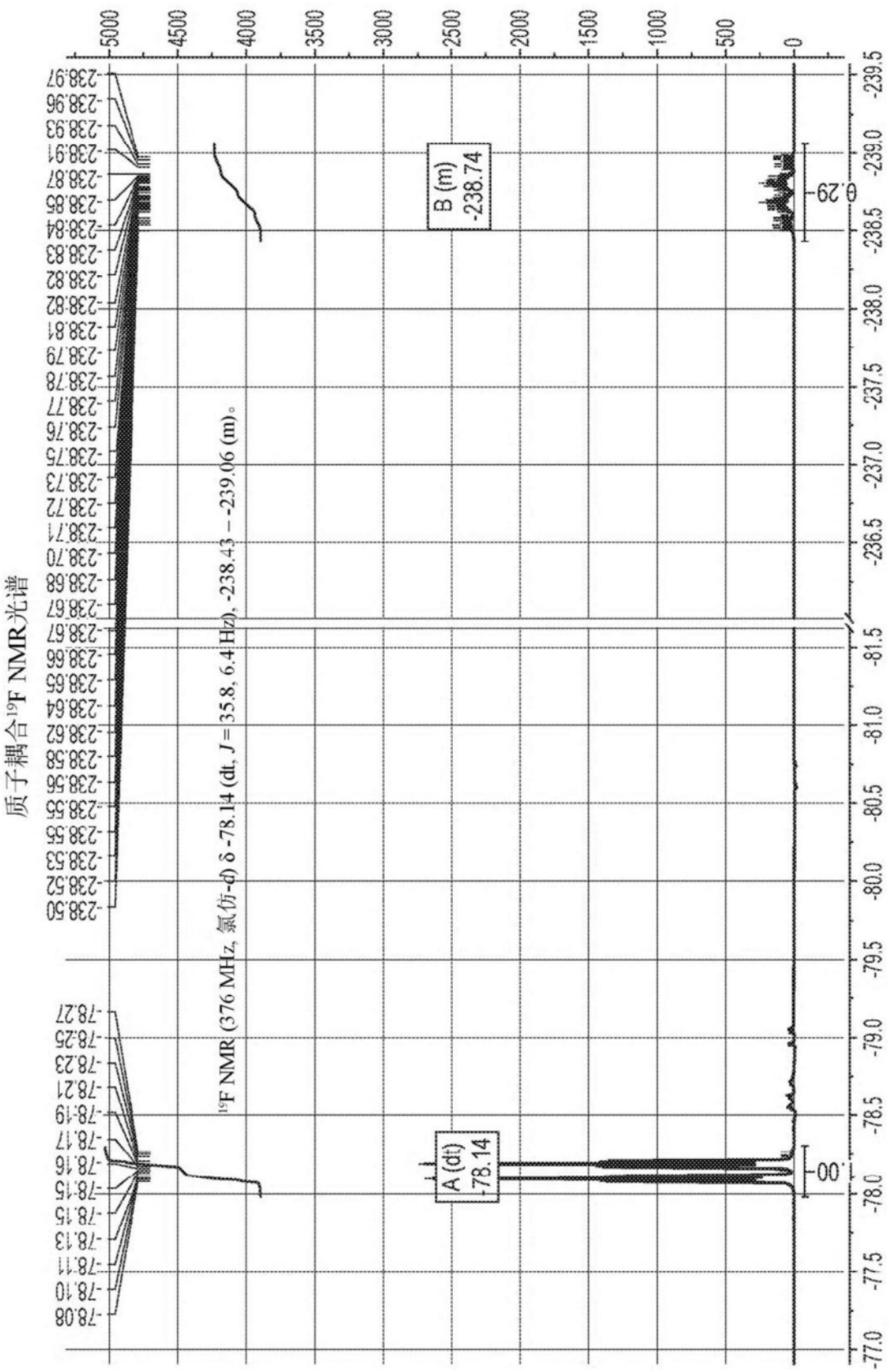

质子耦合$^{19}$F NMR光谱
$^{19}$F NMR (376 MHz, 氯仿-d) δ -78.14 (dt, J = 35.8, 6.4 Hz), -238.43 – -239.06 (m)。
A (dt)
-78.14
B (m)
-238.74

图4