中国有机氟化学十年进展

黄维垣　杜灿屏　朱士正　主编

高等教育出版社

需要全本请访问 www.ertongbook.com

(京)112 号

图书在版编目(CIP)数据

中国有机氟化学十年进展/黄维垣等主编 .—北京:高等教育出版社,1999
ISBN 7-04-007447-8

Ⅰ.中… Ⅱ.黄…Ⅲ.有机氟化合物-科技成果-中国
Ⅳ.0622.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 07684 号

中国有机氟化学十年进展
黄维垣 杜灿屏 朱士正 主编

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号 邮政编码 100009
电 话 010—64054588 传 真 010—64014048
网 址 http://www.hep.edu.cn

经 销 新华书店北京发行所
印 刷

开 本 787× 1092 1/16 版 次 年 月第 版
印 张 13 印 次 年 月第 次印刷
字 数 300 000 定 价 22.60 元

凡购买高等教育出版社图书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请在所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

责任编辑　秦凤英
封面设计　李卫青
责任绘图　杜晓丹
版式设计　史新薇
责任校对　陈　荣　白淑琴
责任印制

前　言

自 1986 年成立国家自然科学基金委员会以来，在双“十六”方针（依靠专家，发扬民主，公正合理，择优资助。拉开档次，鼓励创新，控制规模，提高强度。）指引下，有机化学学科的一个重要分支学科“有机氟化学”曾获得重点基金项目和面上几十个基金项目的资助，取得了可喜的研究成果，培养了一批中青年人才，在国际氟化学界也有了一定的影响。为了反映、展示、交流本学科取得的成绩，促进其更快的发展，特邀请部分参加基金资助项目研究工作的专家撰写了这本《中国有机氟化学十年进展》。令人高兴的是有四位中国科学院院士参加了本书的撰写工作。

本书不是简单的成果汇编，也不是一般的教科书，而是以自然科学基金资助项目的研究成果为主的综述性著作。其中包括了当今该学科发展现状的简要叙述，也提出了该学科一些具体研究领域发展趋势的展望。从整体上力求其内容既有创新性，又有知识性。

有机氟化学由于原子能工业、火箭和宇航技术方面对特种材料的要求，一直表现出蓬勃发展的趋势。从近几年的项目情况来看，含氟生物活性物质的研究以及在医药、农药和具有优异性能的含氟材料的研究应用受到很大的重视，我国有机氟化学在基础研究方面已形成某些特色。但是考虑到基础研究的探索性、创新性、继承性、国际性等特点，面对科学技术迅速发展、激烈竞争的形势，应该认识到我国在这一领域的研究水平与国际先进水平还有一定的差距。为了使我国的有机氟化学的研究跻身于国际先进行列，关键是要提高选择课题的质量，提出新颖的课题，突出创新，减少跟踪，避免低水平重复。创新是我们自然科学基金项目的灵魂，也是检验资助成败的首要标准。

愿本书的出版能促进我国有机氟化学的深入发展，鼓励创新项目的提出，获得高水平的研究成果，逐步形成我国的研究优势和特色，为我国有机化学乃至整个化学学科的发展作出贡献。

国家自然科学基金委员会化学科学部　　杜灿屏

1998 年 9 月

目　　录

1. 有机氟化学基础理论研究 …… (1)
1.1 单电子转移反应在有机氟化学中的进展 …… (1)
1.2 全(多)氟酰基过氧化物的单电子转移反应及阳离子基碎片化机理 …… (18)
1.3 含氟活泼中间体的研究 …… (27)
2. 有机氟化合物的合成及合成方法学的研究 …… (39)
2.1 磷、砷叶立德与全氟烷基炔类化合物的反应及多官能团含氟有机化合物的合成 …… (39)
2.2 含氟砌块法合成含氟杂环化合物的研究 …… (49)
2.3 氟烷基化反应研究的进展 …… (62)
2.4 亚磺化脱卤反应在有机合成中的新应用 …… (71)
2.5 相对分子质量低的氟卤烷烃的化学转化 …… (82)
2.6 含氟膦酸酯的合成研究 …… (88)
2.7 含三氟甲基、二氟亚甲基合成子和含氟光学活性化合物的制备及其在合成含氟生物活性分子中的应用 …… (94)
2.8 含氟天然产物的合成和性质的研究 …… (99)
2.9 以 N - 亚硫酰基全氟(多氟)烷基磺酰胺为合成砌块的反应研究 … (106)
2.10 亲核试剂对全氟酰基膦酸酯进攻为基础的新合成方法学研究 …… (113)
2.11 含氟氨基膦酸及磷肽的合成 …… (117)
3. 含氟功能材料研究 …… (131)
3.1 第二代氟碳代血液 …… (131)
3.2 新型含氟单体的合成及其聚合研究 …… (136)
3.3 含氟氮氧自由基——合成、结构、反应及应用 …… (141)
3.4 新型含氟液晶的合成及液晶性研究 …… (152)
4. 含氟医药和农药基础研究 …… (166)
4.1 氟尿嘧啶自旋标记衍生物的合成与抗肿瘤活性研究 …… (166)
4.2 氟代核苷类似物的合成及抗病毒抗肿瘤作用的研究 …… (171)
4.3 含氟吡啶酰基脲类新型杀虫剂的研究 …… (182)
4.4 左旋氧氟沙星的合成及结构改造研究 …… (192)
5. 回顾与展望 …… (201)
附录: 国家自然科学基金资助的有机氟化学项目 …… (203)

需要全本请访问 www.ertongbook.com

1. 有机氟化学基础理论研究

1.1 单电子转移反应在有机氟化学中的进展

陈庆云

1.1.1 引言

经典的有机化学反应机理的描述绝大部分是以双电子(极性)的移动为中心的,即以大家所熟悉的弯曲箭头(0)来表示。如果说 1953 年 Ingold C K 的"Structure and Mechanism in Organic Chemistry"一书的出版是有机化学电子理论全盛时期的标志,那么同时也孕育着新的电子理论——单电子转移理论——的诞生。当然,单电子转移(single electron transfer,SET 或 ET)理论,像其它理论一样,它的诞生,也非一朝一夕。其实 19 世纪的 Kolbe 电解羧酸盐中涉及到自由基和阳离子基两种中间体的并存以及 N,N,N′,N′- 四甲基对苯二胺(TMPD)氧化所生成阳离子基的 Wurster 盐等都预示着电子的移动并非完全是双电子的。正像 Eberson L 所指出的:有机化学的理论是一个新与旧、经典理论与量子力学、定性概念与定量关系和由现象所衍生出多种原理的奇妙的混合体[1]。20 世纪 60 年代 Korblum,Bunnett,Russel,Kochi 等人出色的工作导致了单电子转移反应正式出现,此乃有机化学本身发展的必然结果,而 Marcus 关于单电子转移理论处理(Marcus R A,1992 年诺贝尔化学奖得主,中国科学院外籍院士),既全面又简切,可以用于从不同层次的深度来分析和预言各种有机氧化还原体系的行为。因而可以说,有机化学单电子转移反应无处不在,如光化学、有机电化学、金属有机、电子转移催化反应、离子基化学、放射化学、生物电子转移化学等等;而在应用方面尤为突出,如太阳能的聚集和贮存、电有机合成、有机半导体材料、毒物的解毒、煤的气化和液化、感光技术、水泥和土壤化学,甚至生命的衰老等等都与电子转移反应有密切关系。正因为如此,各国化学家都竞相将此理论引入自己的领域,并取得了巨大的成绩。此种成功反过来又促进了电子转移反应迅速的发展,以致形成当前繁荣的局面。

电子转移反应引入有机氟化学始于 20 世纪 70 年代,也正是我国有机氟化学基础研究实际上开始进行的时期。今天,我国氟化学在国际上占有一席之地当然是经过 40 余年几代人共同奋斗的结果,而其中 80 年代初期以来所开展的单电子转移反应的研究乃是重要组分之一。它主要表现在全氟卤代烷的三个不同引发体系,即亚磺化脱卤体系、氧化还原体系和各种金属引发体系的发现[2]。本文只就各种金属引发体系及其相关的电子转移反应作一概述,以期促其进一步发展。

一般地说,任一个有机中性分子(RY),当其失去一个或得到一个电子便会生成相应的阳离子基$(RY)^{+\cdot}$和阴离子基$(RY)^{-\cdot}$。它们或与受体发生 ET,或在碎片化后再与受体反应,这样便构成阳离子基和阴离子基的化学。

$$(RY)^{-} \xrightarrow{+e^{-}} RY \xrightarrow{-e^{-}} (RY)^{+\cdot}$$

如全氟碘代烷(R_FI)从金属接受一个电子后,不经过$(R_FI)^{-\cdot}$而一步生成$R_F\cdot$和I^-,当系统中有烯烃($RCH\quad CH_2$)存在时,便与之生成$R_FCH_2CH_2\cdot$。此新的自由基从R_FI攫取碘便生成产物。而当R_FI在阳极氧化也可生成$(R_FI)^{+\cdot}$,若系统中有R_FSO_3H时,在其碎片化后便生成全氟型磺酸酯[3]。

$$R_FI - e^{-} \quad (R_FI)^{+\cdot} \xrightarrow{-I\cdot} R_F^{+} \xrightarrow{R_FSO_3H} R_FSO_3R_F$$

我们在过去十余年中选择全氟碘代烷为研究对象,是因为它是一个极好的电子受体,同时又有一个好的离去基团。其主要结果简述如下。

1.1.2 金属和过渡金属引发的全氟烷基碘对烯烃和炔烃的加成反应

许多金属和过渡金属都可以顺利地引发全氟烷基碘对烯烃和炔烃的加成反应,例如,Cu[4],Zn[5],Mg[6],Fe[7],Ni[8],$Pd(PPh_3)_4$[9],$Pt(PPh_3)_4$[10],$IrCO(H)(PPh_3)_3$[11],$RhCl(PPh_3)_3$[12],Ag[13]和Cd[13]。金属和过渡金属的用量为20%～30%(摩尔分数)。通常的溶剂为DG,DMF,CH_3CN,Ac_2O,也有一些反应不需要溶剂。反应温度从室温到100℃不等,时间为6～16 h,产率良好。

$$R_FI + RCH\quad CH_2 \xrightarrow{M} R_FCH_2CHIR + R_FH$$

$$R_FI + RC\equiv CH \xrightarrow{M} R_FCH\quad CIR + R_FH$$

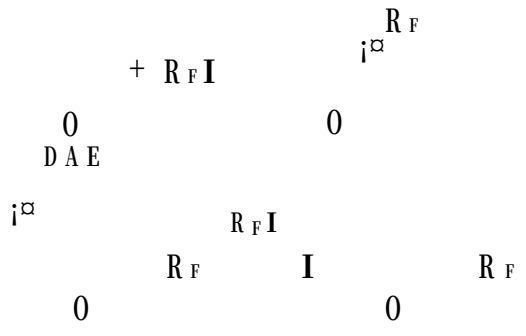
$$R_F = C_4F_9,\ C_8F_{17},\ Cl(CF_2)_4,\ Cl(CF_2)_6,\ CF_2I$$

通常认为,金属和过渡金属是电子给体,它将自身的电子转移给全氟烷基碘从而得到$R_F\cdot$和I^-。前者加成于烯烃或炔烃形成一个新的自由基中间体,再从原料中攫碘而得到产物,同时再生一个$R_F\cdot$继续链反应。

$$R_FI + e^{-} \quad R_F\cdot + I^{-}$$

$$R_F\cdot + RCH\quad CH_2 \quad R_FCH_2\dot{C}HR \xrightarrow{R_FI} R_FCH_2CHIR + R_F\cdot$$

反应机理有以下证据:①反应可被紫外光加速,在黑暗中则速率降低。②SET的清除剂对二硝基苯(p-DNB)和自由基阻止剂对苯二酚(HQ)均能大部分或全部抑制反应;易聚的烯烃,例如苯乙烯可被用来作为一种捕获剂,生成含氟的聚合物。③若用DAE为受体,得到四氢呋喃的衍生物(即所谓clock探针)。



④利用ESR谱检测到全氟烷基自由基的存在。

以上只是对金属或过渡金属作为引发剂在这类SET反应中的一个概述。其实,每种金属都

具有其特殊性。

1. Cu

铜可以在 80～100℃催化四氟乙烯与全氟烷基碘的调聚反应[14]。与通常的热调聚相比(200℃),此方法具有一定的优越性:反应时间缩短,所需组分的比例增多(C_6～C_{10}),并且没有全氟环丁烷的生成,而在热调聚中它是一个不可避免的副产物。

以前的工作表明卤代烷和卤代苯在铜存在时,于 DMSO,DMF,吡啶,MeCN,HMPA 中均可以实现氟烷基化。我们发现 $IC_2F_4(CF_2)_3Cl$ 的 ^{19}F NMR 化学位移与溶剂的 DN 具有线性关系,在此 $\Delta\delta = \delta(sol) - \delta(neat)$,全氟烷基碘与铜反应的机理与溶剂的 DN 值有很大的关系。因此在不同溶剂中将 R_FI 与铜加入含有烯烃和碘苯的混合物中,从所得的产物就可以显示出两种可能中间体 $R_F\cdot$ 和 R_FCu 的作用。

$$Cl(CF_2)_4I + Cu + C_6H_{11}CH=CH_2 + C_6H_5I \xrightarrow{} \begin{matrix} A & Cl(CF_2)_4CH_2CHIC_6H_{11} \\ B & Cl(CF_2)_4C_6H_5 \end{matrix}$$

这一反应在温度为 110℃,于不同溶剂中反应 4 h,结果表明:当反应在小的 DN(DN < 19,或 $\Delta\delta$ < 6),只有加成产物生成(途径 A);但在大的 DN(DN > 31,或 $\Delta\delta$ > 9.5)溶剂中则以偶合产物为主(途径 B);在中等 DN(19< DN < 31,或 6< $\Delta\delta$ < 9.5)溶剂中则加合物和偶合产物都有。有趣的是,用小的 DN 溶剂时反应可以被 HQ 或 p-DNB 所抑制。所有的结果似乎都证明全氟烷基碘与铜的反应机理因溶剂的不同而不同。例如:当用 DN 小的溶剂时,笼中离子对通过扩散,分离产生 $R_F\cdot$;而在 DN 大的溶剂中,这一离子对在溶剂笼内分解所产生的 $R_F\cdot$ 却被吸附在铜的表面生成 R_FCu,而且 DN 大的溶剂往往能很好地稳定 R_FCu,这一点也很重要。最近这一反应被推广至 $IC_2F_4CO_2R$,$IC_2F_4PO(OEt)_2$,它们与烯烃反应不仅已成为合成 α,α 二氟烷基羧酸酯、膦酸的好方法,而且溶剂效应进一步得到证实[15]。

2. Zn

R_FI 与烯烃的反应只要有锌粉催化,有无溶剂在 80℃均能进行[5]。然而,对二氟二碘甲烷来说,只有在无溶剂和烯烃过量的情况下才会以较好的产率得到加成产物,此外还有少量副产物 HCF_2I 和 $CF_2=CF_2$[16]。

$$CF_2I_2 + CH_2=CHR \xrightarrow{Zn} ICF_2CH_2CHIR + HCF_2I + CF_2=CF_2$$

极性和非极性溶剂均不可用于此反应。锌粉不可活化,否则会产生大量 HCF_2I 和 $CF_2=CF_2$。

3. Mg[6]

在 DMF 中,催化量的 Mg 粉就可以引发 R_FI 与烯烃和炔烃的加成反应。加入 p-DNB 或不用 N_2 保护对反应没有影响,但 HQ,$(CH_3)_2C(NO)(NO_2)$ 都能完全阻止此反应。有趣的是,当用 THF 为溶剂时,R_FI 与烯烃反应除了正常的加成产物外,还有 20% 含氟烯烃产生,而且反应可以被 p-DNB 阻止。

$$R_FI + RCH=CH_2 \xrightarrow[Mg]{\begin{matrix} DMF \\ THF \end{matrix}} \begin{matrix} R_FCH_2CHIR \\ R_FCH_2CHIR + R_FCF=CF_2 \end{matrix}$$

当在 DMF 中加入丙酮试图捕获格氏试剂时只得到了自由基加成产物,说明格氏试剂在非

醚类溶剂中并未生成。然而,如在 THF 中,极性加成产物和自由基加成产物均能得到。

$$Cl(CF_2)_4I + CH_2{=}CH(CH_2)_2CH_3 + CH_3COCH_3 \xrightarrow[60^\circ C,10h]{Mg,THF} \begin{matrix} \text{极性} \\ \text{SET} \end{matrix} \begin{matrix} (CH_3)_2C(OH)(CF_2)_4Cl \\ 66\% \\ Cl(CF_2)_4CH_2CHI(CH_2)_2CH_3 \\ 24\% \end{matrix}$$

一个合理的解释是镁和 R_FI 的 SET 反应无论在醚类和非醚类溶剂中均能很快发生,在非醚溶剂中 $R_F\cdot$ 只能被烯烃或炔烃所捕获。而在醚类溶剂中自由基和极性加成同时发生,这便意味着含氟格氏试剂的生成也像非氟格氏试剂一样是通过自由基机理形成的。

4. Fe

铁粉也可以催化 R_FI 与烯烃的加成反应,高产率地得到加成产物[6]。与锌粉不同,铁粉不仅可以引发 CF_2I_2 与富电子烯烃的反应,还可以引发其与贫电子烯烃的反应。与贫电子烯烃反应时得到的是进一步还原的产物[16]。

$$CF_2I_2 + CH_2{=}CHR \xrightarrow[50\sim60^\circ C\ 4\sim5h]{Fe} ICF_2CH_2CHIR + HCF_2I + CF_2{=}CF_2$$

或

$$ICF_2CH_2CH_2R$$

5. Pd

在催化量的 $Pd(PPh_3)_4$ 存在下,烯烃或炔烃无需溶剂即可与 R_FI 高产率地生成加成产物。用 $PdCl_2(PPh_3)_2$ 代替 Pd(0)反应并不发生,除非在系统中加入 K_2CO_3 或 Et_3N[9]。人们已知通过 Pd(0)与烯卤或芳卤的氧化加成生成的配合物可与烯烃进行加成反应[17],而全氟烷基卤与一系列过渡金属也能生成相应的配合物[18],而此配合物可以与烯烃加成,随后通过还原消除得到加成产物或通过快速 β- 消除得到 C—C 偶联的产物。

$$R_FI + Pd(0) \rightarrow R_FPdI \xrightarrow{RCH{=}CH_2} R_FCH_2CHRPdI \begin{matrix} \text{还原-消除} \\ \beta\text{-消除} \end{matrix} \begin{matrix} R_FCH_2CHIR + Pd(0) \\ R_FCH{=}CHR + HPdI \end{matrix}$$

然而,在我们的反应中,即使在 Et_3N 存在下也没有偶联产物的生成。另外,R_FPdI 对热很稳定,即使 300℃也不分解[18]。$C_2F_5PdI(PPh_3)_2$ 与烯烃在室温混合并无反应发生。有趣的是,当反应在烯烃存在下进行时,例如在加入 R_FI 之前将烯烃与 Pd(0)混合于苯中,生成的是加成产物而不是 R_FPdI。实际上,只有当烯烃加入均相的 R_FI 与 $Pd(PPh_3)_4$ 的苯溶液时才会生成 R_FPdI。

$$R_FI + Pd(0) \rightarrow R_F\cdot + Pd^+ + I^- \rightarrow R_FPdI \xrightarrow{RCH{=}CH_2} R_FCH_2CHIR$$

与 R_FI 不同,CF_2I_2 可与烯烃在 $Pd(PPh_3)_4$ 或 $PdCl_2(PPh_3)_2$ 存在下反应,生成碘二氟甲基化的产物[19]。

与 Cu 类似,Pd(0)也可催化四氟乙烯与 R_FI 的调聚反应。

1.1.3 除金属引发外的一些反应

这一加成反应也可以在以下引发体系中进行:Et_3N/HCO_2H[20],$Me_3SiOSiMe_3/NaOMe$[21],

LiAlH$_4$[22] 或 cd 阴离子[23]。

已知 cd 阴离子不稳定,在电子受体存在时,很容易给出一个电子形成稳定的自由基。我们通过下述步骤合成了 cd 阴离子 RCHNu[23]。

$$R_FSO_2F + RCH_2OH \xrightarrow[20\sim30^\circ C]{Et_3N,\ CH_2Cl_2} R_FSO_3CH_2R$$

$$R_FSO_3CH_2R + Nu^- \longrightarrow RCH_2Nu + R_FSO_3^-$$

R = CF_3, $H(CF_2)_2$; Nu$^-$ = morpholine, C_5H_5NMe, p-MeOC$_6$H$_4$O, n-Pr$_2$N

将 RCH$_2$Nu 在 DMF 中用 NaH 处理可得到 cd 阴离子,在此溶液中加入 R_FI 和烯烃于 80～100℃加热 6～9 h 即得加成产物和加成-消除产物。

$$RCHNu + R_FI + R\dot{C}H\ \ CH_2 \longrightarrow R\dot{C}HICH_2R_F + R\dot{C}H\ \ CHR_F + R_FH$$

1.1.4 全氟烷基碘的 $S_{RN}1$ 反应

1. 与丙二酸酯阴离子的反应

不同于 Feiring 的报道[24],我们发现:全氟烷基碘(1)与丙二酸酯离子(2),在 60℃反应 5～10 h 后得到 $S_{RN}1$ 的产物 3,4 和少量的阴离子二聚体 5[25]。

$$\underset{1}{XCF_2CF_2I} + \underset{2}{^-CH(CO_2R)_2} \longrightarrow \underset{3}{XCF_2C(CO_2R)_2CH(CO_2R)_2} + \underset{4}{XCF_2CF_2H} + \underset{5}{CH(CO_2R)_2CH(CO_2R)_2}$$

3: 45%～60%　4: 30%～45%　5: 4%

X = F, Cl$(CF)_2$, Cl$(CF_2)_4$, O　N　SO$_2$$(CF_2)_2$O

R = CH_3, Et

当 X = Cl 和 I 时没有 3,4 的生成,只有四氟乙烯(～85%)和 5 及少量 6 生成。

$$XCF_2CF_2I + {}^-CH(CO_2R)_2 \longrightarrow CF_2\ \ CF_2 + 5 + \underset{6}{HCF_2C\ \ C(CO_2R)_2CH(CO_2R)_2}$$

X = Cl 或 I

紫外光能加速,而 p-DNB 能部分阻止这一反应。反应可能是按照 $S_{RN}1$ 的机理进行的。

$$\underset{1}{XCF_2CF_2I} + {}^-CH(CO_2R)_2 \longrightarrow \underset{7}{XCF_2\dot{C}F_2} + I^- + \underset{8}{\dot{C}H(CO_2R)_2}$$

$$7 + 2 \longrightarrow \underset{9H}{XCF_2CF_2CH(CO_2R)_2^H}$$

$$9^H + 1 \longrightarrow \underset{9}{XCF_2CF_2CH(CO_2R)_2} + 7 + I^-$$

$$9 + 2 \longrightarrow XCF_2CF_2C(CO_2R)_2 + CH_2(CO_2R)_2$$

$$XCF_2CF_2C(CO_2R)_2 \xrightarrow{-F^-} \underset{10}{XCF_2CF\ \ C(CO_2R)_2}$$

$$10 + 2 \xrightarrow{-F^-} XCF_2C\ \ C(CO_2R)_2CH(CO_2R)_2$$

3

3+ 2 XCF_2Cl $C(CO_2R)_2$ + $CH_2(CO_2R)_2$

$C(CO_2R)_2$

7+“H” 4

8+ 8 5

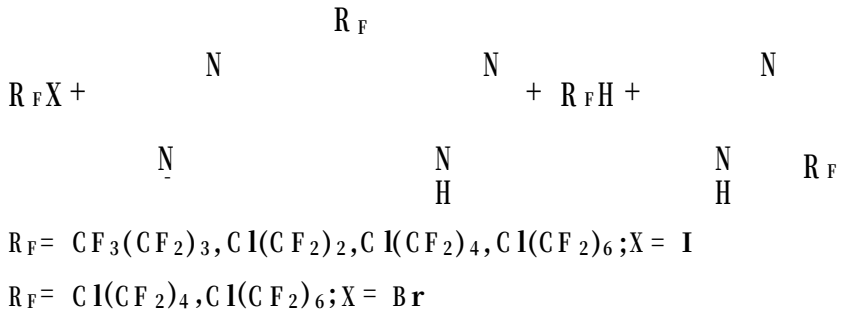
这是一个由丙二酸酯阴离子引发的电子转移至 R_FI 的正常链式自由基过程,但是正常的偶合产物并未分离得到,这是因为在反应条件下消除 F^- 得到烯烃 10 后再加一分子 2 得到最终产物。

2. 与乙酰乙酸乙酯、乙酰丙酮和丙二腈阴离子的反应[26]

同样地,R_FI 与乙酰乙酸乙酯、乙酰丙酮和丙二腈阴离子可以发生类似的反应。

3. 与咪唑的反应[27]

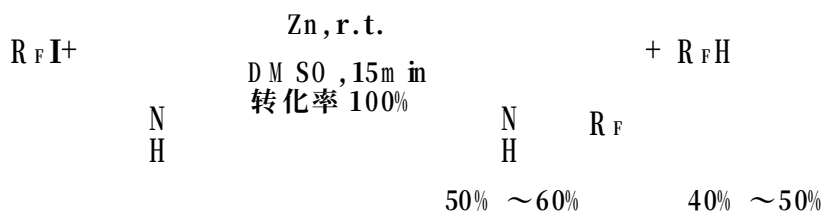
当咪唑钠盐的 DMF 溶液与 R_FX 在 10℃下搅拌数小时,即可得到 4- 氟烷基咪唑和少量的 2- 氟烷基咪唑。



避光下的反应转化率明显降低,p- DNB 和 HQ 均能部分抑制反应。

4. 在锌、铜或镁存在下与吡咯的反应

已知 N- 甲基吡咯在 165℃可以与全氟烷基碘进行氟烷基化反应[28],但同样条件下吡咯不能进行。然而光照引发能实现这一反应,但需三天时间[29]。我们发现这一反应可以用摩尔分数为 50% ～100% 的锌粉引发[30]。

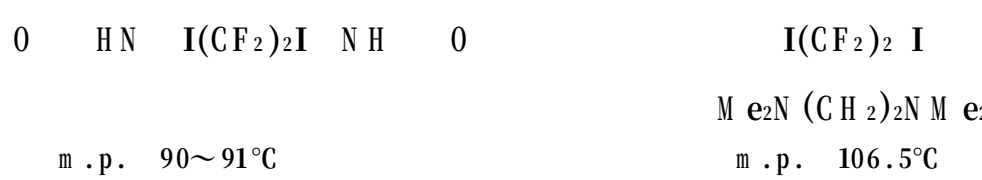


我们进一步发现用催化量的镁屑(摩尔分数 25%)可得到 55% ～81% 的产物[31]。

1.1.5 光诱导的电子转移反应(PET)

1. R_FI 与胺的电荷转移配合物

我们已知 R_FI 与胺类能生成部分电荷转移复合物,IR 和远红外谱在 100 cm^{-1} 处存在典型的 N- I吸收信号,在 ^{19}F NMR 中 R_FCF_2I 位移明显移向高场[32]。我们发现 R_FCF_2I 中—CF_2I 的 ^{19}F NMR 与 R_FCF_2I 在不同溶剂的 DN 值有一个线性关系[15]。我们还首次分离到固体电荷转移复合物[33],例如:



需要全本请访问 www.ertongbook.com

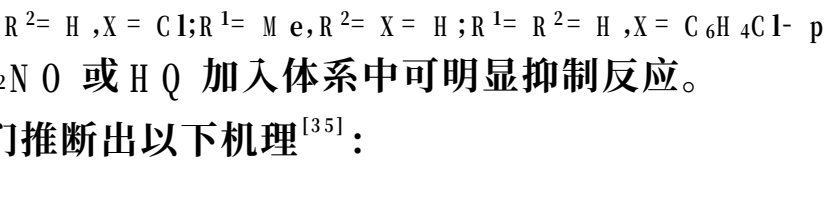
$I(CF_2)_6I$ $I(CF_2)_2I$

$Me_2N(CH_2)_2NMe_2$ 0 0

m.p. 103℃ m.p. 50～51℃

我们发现,TMPD 能和 1,2- 二碘四氟乙烷及十二氟- 1,6- 二碘己烷在氯仿中于室温反应生成对应的稳定复合物[34]。

$I(CF_2)_2I$ $I(CF_2)_6I$



11 12

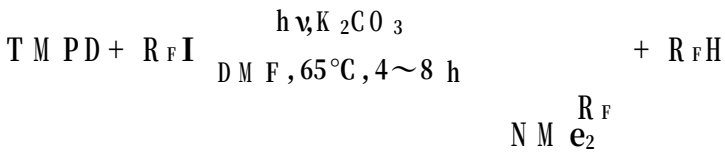
m.p. 85～88℃ m.p. 65℃

在紫外光的照射下 11 和 12 并不分解为原料,而是按以下方式转化[34]:

$$11 \xrightarrow[DMF]{h\nu} TMPD + CF_2\!-\!CF_2 + I_2$$

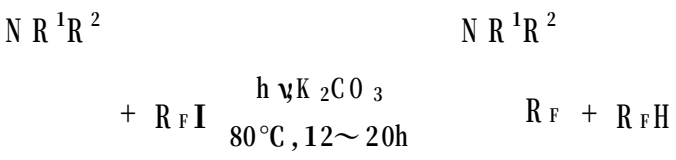
$$12 \xrightarrow[②H_2O]{①h\nu,\ DMF} Me_2N\text{-}C_6H_4\text{-}NMe_2 + I(CF_2)_6H$$

当将 TMPD 和 R_FI 在 DMF 中混合,尽管没有得到固体复合物,但当光照时以良好产率得到了全氟烷基化的产物,同时可以观察到 $TMPD^{+\cdot}$ 的信号。



R_F= $Cl(CF_2)_4$, $Cl(CF_2)_6$, $CF_3(CF_2)_5$, $CF_3(CF_2)_7$

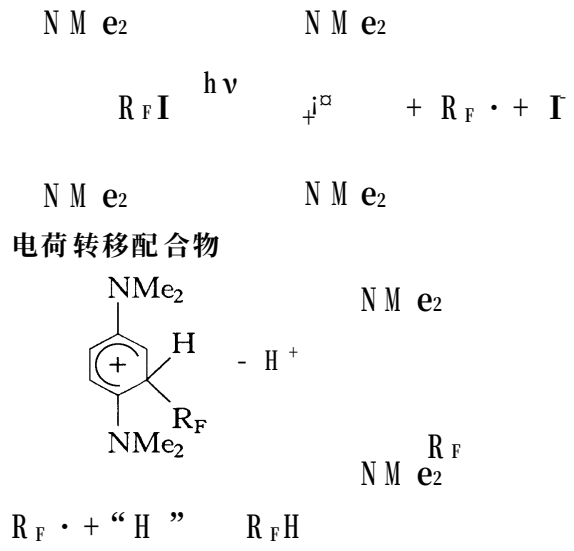
当在 DMF 中将过量的芳胺与 R_FI 进行反应时得到的是相应的全氟烷基化的产物。



R^1= R^2= X= H; R^1= R^2= H, X= Cl; R^1= Me, R^2= X= H; R^1= R^2= H, X= C_6H_4Cl-p; R^1= R^2= H, X= NO_2

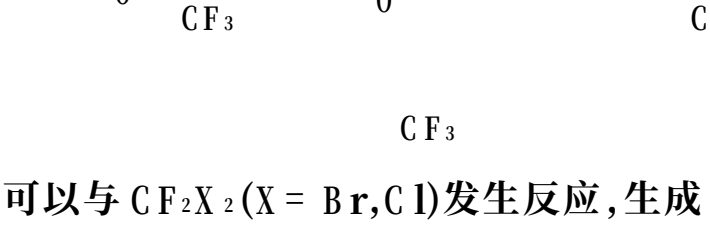
将 p- DNB, t- Bu_2NO 或 HQ 加入体系中可明显抑制反应。

通过以上结果,我们推断出以下机理[35]:



2. 与氮杂化合物的反应

R_FI 与吡咯、咪唑、吲哚[13]、氨基吡啶[36]在紫外光下照射后可得相应的氟烷基化产物。如



3. CF_2I_2 与氮杂芳香化合物和烯胺的反应[37a]

将 CF_2I_2 和过量吡咯、1- 甲基吡咯、吲哚、咪唑或 2- 甲基咪唑在 DMF 中光照就可得到相应的三氟甲基化产物,如

烯胺与 CF_2I_2 的类似反应可以得到相应的三氟甲基酮。

烯胺:

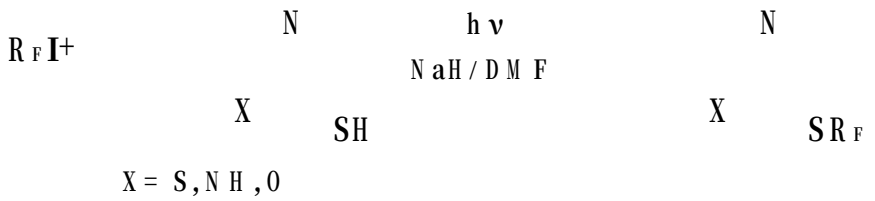
得到的酮:

烯胺在室温毋需光照就可以与 CF_2X_2(X = Br,Cl)发生反应,生成 α- CF_2X 取代的酮[37b]。我们将这一反应扩展至 CF_2I_2,发现它在 DMF 中 70℃数小时并不与烯胺反应,而一经光照则可得

三氟甲基化产物。CF_2X_2(X = Br,Cl)与 CF_2I_2 反应活性的差异可能是由于碘的电负性比较小,从而使得 CF_2I_2 必须在光照下才可反应。

4. 与 2- 巯基苯并噻唑、咪唑、噁唑的反应

将 R_FI 与 2- 巯基苯并噻唑及其同系物的钠盐在 DMF 中光照即可得到对应的硫- 全氟烷基化的产物[38]。



若在日光灯下于 70℃反应或在 t- Bu_2NO 存在下经紫外光照射,转化率会明显下降。反应只生成硫氟烷基化产物而不生成氮烷基化产物。这是因为硫阴离子比氮阴离子具有对碳更大的亲核性,也就是说亲核性在此起着主导作用。

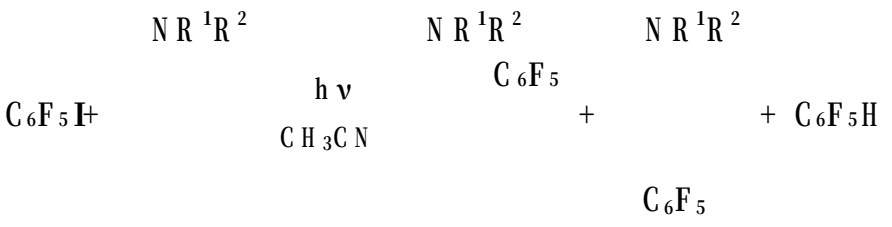
5. 五氟碘苯与芳香化合物的 PET 反应

我们利用五氟苯基全氟和多氟烷基磺酸酯($R_FSO_3C_6F_5$)作为五氟苯基化试剂对芳烃进行了光诱导的 ET 阳离子双自由基偶联的反应[39]。

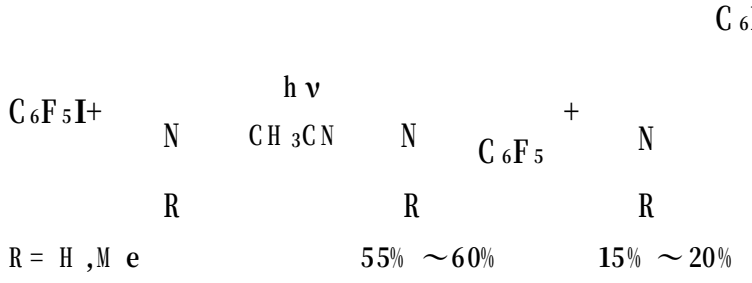


ArH = 芳烃,芳醚,胺类,吡咯类,吲哚类,酚类

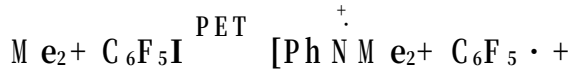
五氟碘苯也可以进行类似的反应[40]。如将 C_6F_5I 和芳胺在乙腈中照射 10～16 h 后,以良好的产率得到邻、对五氟苯基苯胺和少量 C_6F_5H。

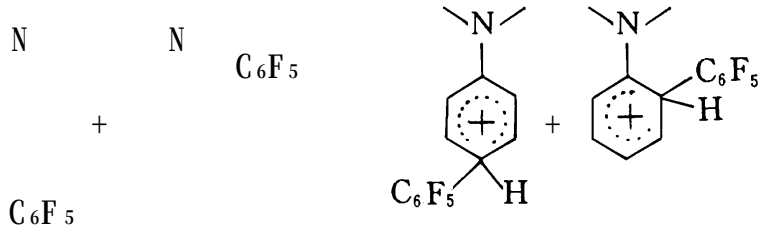


类似地,吡咯、吲哚、咪唑、芳香醚及苯酚都可进行五氟苯基化。如下式:



p- DNB,t- Bu_2NO 或 HQ 均可明显抑制这一反应,在反应混合物中加入 CCl_4 可以生成 C_6F_5Cl,这是 $C_6F_5\cdot$ 存在的证据之一。类似于 $R_FSO_3C_6F_5$ 的反应,所有结果似乎都说明反应是通过一个 PET 历程进行的,见下式:



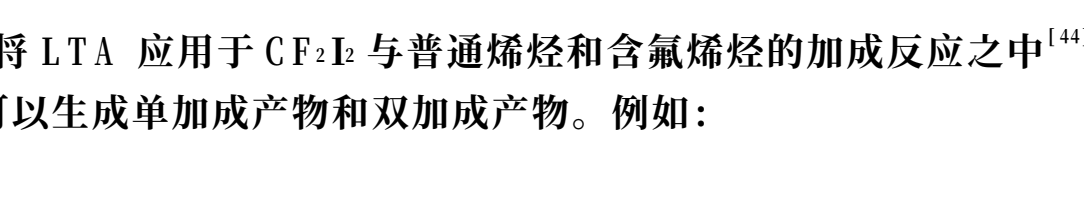


6. C_6F_5I 与烯烃的 PET 反应

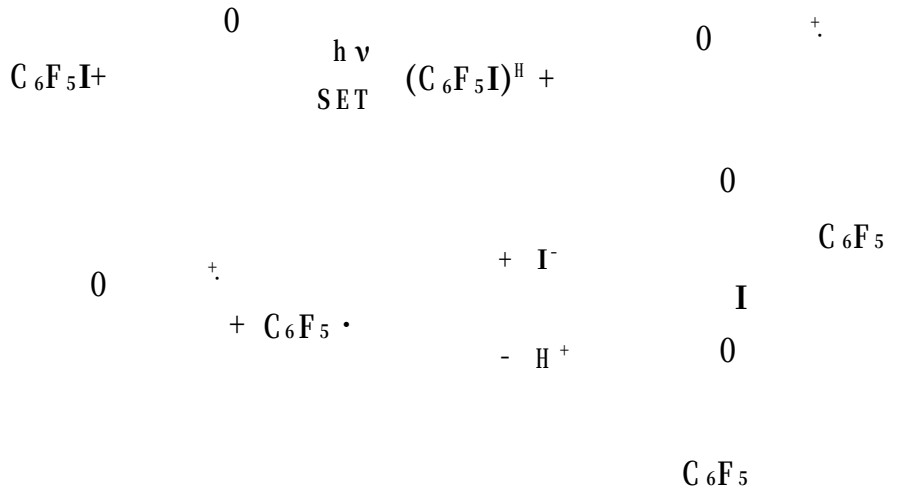
我们首次发现,将 C_6F_5I 与简单烯烃和烯丙基醚在没有溶剂的情况下光照反应,可以以中等到良好的产率得到 1∶1 的加成产物[41]。



在类似条件下,C_6F_5I 并不与贫电子烯烃发生反应,例如 CH_2 CHCN。当与芳基烯丙基醚反应时可得到五氟苯基化的联苯和 1∶1 加成产物。



通常,DAE 可以捕获全氟烷基自由基而生成四氢呋喃型产物。然而在这里,通过 SET 历程还可生成少量 1∶1 的加成产物[42],p-DNB,t-Bu_2NO 及 HQ 可以明显阻止此反应。在光照条件下反应可能是通过烯烃阳离子自由基历程来进行的。



1.1.6 氧化剂引发的全氟烷基碘与烯烃和炔烃的加成反应

据我们所知,氧化剂还未用于全氟烷基碘与烯烃和炔烃的加成反应。1988 年我们首次发现四醋酸铅(LTA)和二氧化铅可以引发这一反应,得到很好的结果[43]。



近来,我们将 LTA 应用于 CF_2I_2 与普通烯烃和含氟烯烃的加成反应之中[44]。在不同条件下与富电子烯烃可以生成单加成产物和双加成产物。例如:

$$CF_2I_2 + C_4H_9 \xrightarrow[4\,h]{LTA,DG} ICF_2CH_2CH_2IC_4H_9$$

T= 60 ℃ 95%

T= 90 ℃ 58%

$$CF_2I_2 + SiMe_3 \xrightarrow[60℃]{LTA,DG} ICF_2CH_2CHISiMe_3 + CF_2(CH_2CHISiMe_3)_2$$

t= 4h 95% 0%

= 30h 80% 15%

$$CF_2I_2 + CH_2 \quad CH_2 \xrightarrow[70\,℃,7\,h]{LTA,DG} ICH_2CH_2CF_2CH_2CH_2I$$

86%

$$CF_2I_2 + O \quad ICF_2 \quad O \quad I + ICF_2CH_2CHICH_2OCH_2CH \quad CH_2$$

75% 15%

对于多氟乙烯和多氟烯烃,只有在 HOAc 中才可得到单一的加成产物。

$$CF_2I_2 + CH_2 \quad CH(CF_2)_4X \xrightarrow[70℃,7\,h]{LTA,HOAc} ICF_2CH_2CHI(CF_2)_4X$$

X= Cl 80%

X= Br 78%

$$CF_2I_2 + CY_2 \quad CFR_F \xrightarrow{LTA,HOAc} ICY_2CFIR_F$$

Y= H, R_F= F 92%

Y= F, R_F= F 90%

Y= F, R_F= CF_3 85%

Y= F, R_F= $O(CF_2)_3CFCl_2$ 91%

我们曾在过氧化物存在下尝试 CF_2I_2 与 $CF_2 \quad CF_2$ 的调聚反应,结果未获成功。在 70℃于高压釜中反应 15 h,发现 CF_2I_2 并不与 $CF_2 \quad CF_2$ 反应;当于 90℃反应 10 h 后仍未发生加成或调聚反应,只有 CF_2I_2 分解生成 $CF_2 \quad CF_2$ 和碘。CF_2I_2 对热的这一性质与 1,2- 二碘四氟乙烯很类似,只是后者的分解温度为 190℃[45],这说明 CF_2I_2 中的 C—I 键大大弱于 ICF_2CF_2I。

当 CF_2I_2 与炔烃在醇中反应时结果非常令人惊讶,我们并未得到碘二氟甲基化的产物,而只得到了不含氟的 β- 碘- α,β- 不饱和酯[44]。

$$CF_2I_2 + HC\equiv CR \xrightarrow{LTA,R'OH} \begin{matrix} H & R \\ R'O_2C & I \end{matrix}$$

LTA 是一种典型的氧化剂(E_{red}= 1.6 V 于高氯酸中)。反应可能是经过一个 Pb(IV)的醋酸盐热解而生成甲基自由基,从而引发了 CF_2I_2 与烯烃在醋酸中的反应[46]。

为了排除甲基自由基反应机理,我们选用 PbO_2/DG 代替 $Pb(OAc)_4$/HOAc 重复上述反应[44],发现 1- 己烯的确可以与 CF_2I_2 反应生成预期的产物,只是由于 PbO_2 在 DG 中溶解度不好而使转化率有所下降。

$$CF_2I_2 + C_4H_9 \xrightarrow[80℃]{PbO_2,DG} ICF_2CH_2CHIC_4H_9$$

10 h　转化率 30%　产率—

16 h　45%　93%

CF_2I_2 + 0　转化率 80%　ICF_2 0 I + $ICF_2CH_2CHICH_2OCH_2CH$ CH_2

产率 95%　比例= 4∶1

进一步的研究发现,$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$,$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$,$Na_2S_2O_8$,$(NH_4)_2S_2O_8$ 及 $KMnO_4$ 均可顺利引发 R_FI 及 CF_2Br_2 与富电子烯烃和炔烃的反应,产率良好[47]。

$$R_FX + RCH\quad CH_2 \xrightarrow{Ox} RCHXCH_2R_F$$

$$+ HC\equiv CR \xrightarrow{Ox} RCX\quad CHR_F$$

$R_F = Cl(CF_2)_{4,6}CF_3(CF_2)_5, X = I$

$R_F = CF_2Br, X = Br$

$Ox = Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O, (NH_4)_2Ce(NO_3)_6, Na_2S_2O_8, (NH_4)_2S_2O_8, KMnO_4$

我们还尝试了利用 $Mn(OAc)_3$,$CrCl_3 \cdot 7H_2O$,YCl_3,$FeCl_3$,$BiCl_3$,$In(NO_3)_2 \cdot 4.5H_2O$,Cr_2O_3,CrO_3,MnO_2,$Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$,$K_2Cr_2O_7$,PDC(pyridium dichromate),PCC(pyridinium chlorochromate),chloranil,$[(2,4-Br_2C_6H_3)_3N]^{+\cdot}SbCl_6^-$ 和 $[(3-BrC_6H_4)_3N]^{+\cdot}SbCl_6^-$ 来引发 $Cl(CF_2)_4I$ 和 1- 己烯的反应,遗憾的是反应均不能进行。为了对反应进行进一步的研究,我们查阅了部分氧化剂的还原电位(见表 1.1)[48]。我们发现,只有当氧化剂的还原电位大于 1.60 V vs SCE 时才可顺利引发 R_FI 与烯烃的加成反应。换句话说,当 $E_{red}^9 \geq 1.6$ V vs SCE 时氧化剂为有效的引发剂。

表 1.1　某些氧化剂的还原电位

项　目	氧　化　剂	M (n)	E_{red}^9/V	参考文献
1	$Na_2S_2O_8$,$(NH_4)_2S_2O_8$	$S_2O_8^{2-}$	2.01	48
2	$KMnO_4$	MnO_4^-	1.695	48
3	$Pb(OAc)_4$,PbO_2	Pb^{4+}	1.69	48
4	$Ce(SO_4)_2$,$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	Ce^{4+}	1.61	48
5	$Mn_2(OAc)_3$	Mn^{3+}	1.51	48
6	$K_2Cr_2O_7$	$Cr_2O_7^{2-}$	1.33	48
7	$FeCl_3$	Fe^{3+}	0.771	48
8	$[N(C_6H_3Br_2-2,4)_3]^G SbCl_6^-$		1.50	49
9	$[N(C_6H_4Br-3)_3]^G SbCl_6^-$		1.06	49

从上述分析来看,反应似乎是通过一个强氧化剂产生烯烃阳离子自由基而引发反应[49],和 Norman[50]等人研究苯乙烯和醋酸在 LTA 存在下的反应类似:

$$RCH\quad CH_2 \xrightarrow{\text{氧化剂}} RCH^{+\cdot}CH_2$$

$$RCH^{+\cdot}CH_2 + R_FI \quad R\overset{+}{C}HCH_2I + R_F\cdot$$

$$R_F\cdot + RCH\quad CH_2 \quad R_FCH_2\dot{C}HR$$

$$R_FCH_2\dot{C}HR + R_FI \quad R_FCH_2CHIR + R_F\cdot$$

需要全本请访问 www.ertongbook.com