

上海有机所在选择性C-F键活化研究中取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/15544.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

近期，中国科学院上海有机化学研究所有机氟化学国家重点实验室张新刚课题组在选择性C-F键活化官能团化方面取得新进展，首次提出利用可见光生成激发态的零价钯催化剂对C-F键进行选择性活化的概念，实现可见光诱导的钯催化下三氟甲基芳烃和芳基硼酸的选择性脱氟芳基化反应。含氟有机化合物在医药、农药和材料等领域具有广泛应用。从合成原料易得性和简洁性角度来讲，采用多氟化合物进行选择性的C-F键活化官能团化是一种高效合成少氟化合物的策略。当前对

C-F键选择性活化官能团化的研究主要集中于

对芳烃C(sp²)

-F键的选择性官能团化反

应研究。对在非活化骨架上的全氟基团C(sp³)

-F键（例如三氟甲基芳烃、ArCF₃

）选择性活化存在较大挑战，利用具有强大催化能力的过渡金属对非活化的三氟甲基C-F键进行活化直接官能团化的催化偶联反应目前还未实现。

课题组考虑

到三氟甲基芳烃的廉价

易得性，认为其可作为制备二氟烷基芳烃（ArC

F₂-FG）的理想前体，利用过渡金属实现对C-F键的氧化加成，进而完成对三氟甲基芳烃C-F键的选择性活化官能团化。这一过程主要存在两方面挑战：第一，C-

F键是与碳键合的化学

键中的最强键，过渡金属对非活化三氟甲基

中的C(sp³)

-F键的氧

化加成具有很高能垒

；第二，反应生成的产物二氟烷基芳烃化

合物中的C(sp³)-F键键解离能（BDE）弱于ArCF₃，会导致产物继续脱氟，形成过度脱氟副产物。

据此，该研究利用激发态的零价钯催化剂设计了经历单电子转移途径的C-F键氧化加成策略，成功实现三氟甲基芳烃与芳基硼酸的选择性脱氟芳基化反应。这是首例利用过渡金属催化偶联实现的三氟甲基C(sp³)-F键选择性碳官能化的反应，也是首例激发态钯催化剂对C-F键的偶联反应。该反

应通过可见光产生激发态的零价钯催化剂为

钯对C(sp³)

-F键经由单电

子转移路径的氧化加成提供活

化能，解决了过渡金属钯对惰性C(sp³)

)-F键的活化问题。该反应的脱氟选择性主要是由整个催化循环决定的，可通过调控反应底物的浓度、配体、碱，以及反应底物的取代基和位阻等因素来调控催化循环中不同步骤的反应速率，从而解决体系中过度脱氟的问题。因此，即使反应产物拥有相对较低的C-F键键能，也能通过不同反应参数的调控对过度脱氟进行有效的抑制。该研究提出的“利用可见光诱导生成激发态过渡金属催化剂，对C-F键实现选择性活化”的概念为过渡金属催化的偶联反应提供了新思路，使通过选择性C(sp³)-F键官能化获取少氟有机化合物有了更多可能。相关成果发表在《美国化学会志》上，研究得到国家自然科学基金委、中科院战略性先导科技专项的资助。[论文链接](#)

可见光诱导的钯催化下芳基硼酸对三氟甲基芳烃的选择性脱氟芳基化

反应机理

研究团队单位：上海有机化学研究所

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](#)转发