
上海有机所在发展三氟甲基化试剂研究中取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/1656.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！

三氟甲基是一种重要的含氟官能团，许多含氟生物活性物质都含有三氟甲基。近半个世纪以来，关于三氟甲基化试剂和反应的研究一直是有机化学和药物化学的重要研究课题。中国科学院上海有机化学研究所有机氟化学重点实验室卿凤翎课题组多年来一直从事三氟甲基化反应的研究。他们首次提出并实现了“氧化三氟甲基化反应”的新概念(J. Am. Chem. Soc.2010,132, 7262)。该类反应突破了传统三氟甲基化反应中底物的限制，为含三氟甲基和其他氟烷基化合物的合成开辟了一个新的方向(Acc. Chem. Res.2014, 47, 1513)。

到目前为止，化学家们已经发展了一系列三氟甲基化试剂，但是这些试剂也存在各种问题：例如Togni试剂和Umemoto试剂合成复杂、价格昂贵；Ruppert-Prakash试剂和Langlois试剂在工业应用上成本过高；三氟碘甲烷是一种不易操作的气体等。因此发展更加廉价和容易操作的三氟甲基源具有挑战性。最近，该课题组在发展三氟甲基化试剂研究领域取得进展，在光诱导氟烷基化反应研究的基础上(Angew. Chem. Int. Ed. 2016,55, 1479)，独辟蹊径利用光氧化还原催化的策略发展了两类易得和操作简便的自由基型三氟甲基化试剂。

由于价格低廉和易得，三氟乙酸(TFA)及其衍生物是理想的三氟甲基化试剂。但是由于三氟甲基具有强吸电子性，使得三氟乙酸具有很高的氧化电势($> +2.24$ V)，从而导致TFA很难发生氧化脱羧。传统的三氟乙酸脱羧反应条件苛刻且底物普适性差。该课题组将三氟乙酸与五氟碘苯在氧化剂存在下制得三氟乙酰氧基五氟碘苯(FPIFA)。高价碘试剂FPIFA在可见光氧化还原催化条件下和一系列芳(杂)环发生脱羧自由基三氟甲基化反应(ACS Cat. 2018, 8, 2839)。该反应条件温和，反应后产生的五氟碘苯可回收重复用于制备高价碘试剂FPIFA(图1)。

三氟甲烷磺酸酐(Tf₂O)是有机合成中一类重要试剂，常用于各种亲核试剂(O, N)的三氟甲磺酰化反应。该课题组利用吡啶原位亲核活化Tf₂O，在可见光氧化还原催化条件下实现了一系列芳环、芳杂环底物的三氟甲基化反应(Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 6926)。同时也实现了非末端炔的三氟甲基化-三氟甲磺酰氧化双官能团化反应，将Tf₂O中的三氟甲基和三氟甲磺酸根阴离子充分利用，该反应具有很好的原子经济性(图2)。

上述研究工作得到国家自然科学基金委、中科院战略性先导科技专项(B类)和中科院青年创新促进会的支持。

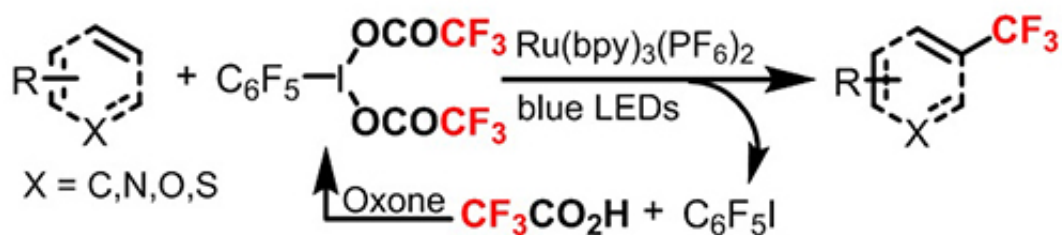


图1：高价碘试剂FPIFA在可见光氧化还原催化条件下作为可回收的自由基型三氟甲基化试剂

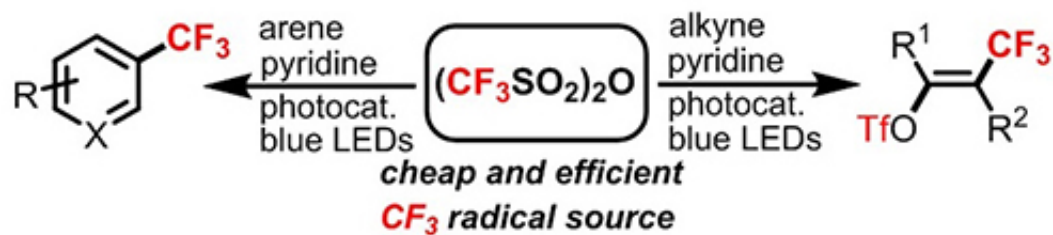


图2：三氟甲烷磺酸酐在吡啶活化/可见光催化氧化还原条件下作为高效的三氟甲基化试剂

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](https://www.iikx.com)转发