
上海有机所在含氟杂芳基砜类试剂研究中取得新进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/3212.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！

上海有机所在含氟杂芳基砜类试剂研究中取得新进展。含氟有机化合物在功能材料、医药、农药等方面有着广泛的应用，因此发展向有机分子中高效、高选择性地引入氟原子和含氟片段一直是有机化学领域中的重要研究方向。中国科学院上海有机化学研究所有机氟化学重点实验室胡金波课题组一直致力于有机化学中独特氟原子取代效应(氟效应)的研究，并在基于含氟含硫试剂的选择性氟烷基化和氟烯基化方面取得一系列成果(Chem. Rev. 2015, 115, 765)。近期，他们对含氟杂芳基砜这一类分子的多样性反应开展了深入研究，发展了新型含氟试剂和合成方法，为含氟有机化合物选择性合成提供了新的工具和思路。

该小组于2010年首次报道了二氟甲基(2-吡啶基)砜(2-PySO₂CF₂H)这一新试剂对醛以及酮的脱氧偕二氟烯基化反应(Org. Lett. 2010, 12, 1444; Chem. Eur. J. 2014, 20, 7803)，不但首次捕获到反应中的含氟亚磺酸盐中间体，并且发展了新的氟烷基化反应(Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 2559; J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 5790; Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 638)。得益于2-吡啶基这一杂芳基的独特调控性，目前，2-PySO₂CF₂H已经成为一种将羰基化合物转化为偕二氟烯烃以及制备在药物开发中具有重要价值的少氟烷基亚磺酸盐的重要试剂，被国内外同行称为“胡试剂(Hu's reagent或Hu reagent)”。2015年，他们还利用本团队开发的单氟烷基(2-吡啶基)试剂与醛反应，通过含氟亚磺酸盐中间体在分解成烯过程中的动力学拆分发展了一种液相—液相萃取高效分离单氟烯烃顺反异构体的方法，首次实现了对单氟烯烃顺反异构体的“无痕”化学分离(J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 5199)(图1)。

在此基础上，该小组利用含氟杂芳基砜的反应特性，研究了从氟烷基砜可控产生氟烷基自由基的方法。他们使用可见光氧化还原催化的温和反应条件，首次实现了含氟砜的单电子转移还原，将氟烷基(2-苯并噻唑基)砜以及氟烷基(2-吡啶基)砜发展成了新型实用的氟烷基自由基前体(Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 2743)，为含氟砜参与的自由基氟烷基化反应研究奠定了基础。

最近，该团队利用含氟杂芳基砜试剂又成功地发展了首例铁催化的对芳烃或杂芳烃的高效二氟烷基化反应(J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 880)。多年以来，在过渡金属参与的氟烷基化反应研究领域，过渡金属催化的氟烷基化一直是研究热点。从1969年英国科学家和日本科学家首次报道了铜粉参与的对芳基碘化物的三氟甲基化和全氟烷基化反应以来，铜参与或促进的氟烷基化反应是研究得最为广泛的研究方向。最近十年以来，钯催化和镍催化的氟烷基化反应也迅速兴起，但是铁催化下对芳烃的直接氟烷基化反应的报道极为罕见。他们利用廉价易得的Fe(acac)₃作为催化剂，TMEDA作为配体，利用他们原创的2-PySO₂CF₂H试剂，成功实现了对芳基锌的高效二氟甲基化反应(图2)。他们通过初步机理验证实验，发现自由基捕获剂或者单电子转移抑制剂都可以阻止该

二氟甲基化反应发生。基于此，他们提出了一个经由二氟甲基自由基形成二氟甲基铁物种的反应机理。这也是首例过渡金属催化下含氟杂芳基砜参与的经由Rf—S键断裂而实现的交叉偶联氟烷基化反应。

上述工作得到国家科技部、国家自然科学基金委员会、中科院和上海市科委的资助。

图1. 氟烷基(2-吡啶基)砜试剂在氟烯基化和氟烷基化中的应用

图2. 含氟杂芳基硼的单电子转移还原用于交叉偶联氟烷基化反应

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](http://www.iikx.com)转发