

首页 | 机构概况 | 机构设置 | 研究队伍 | 科研成果 | 国际交流 | 教育培训 | 院地合作 | 党群园地 | 创新文化 | 信息公开 | 科学传播

您现在的位置: 首页 > 新闻动态 > 科技动态

#### 新闻动态

- 图片新闻
- 综合新闻
- 学术活动
- 科技动态

ARP 专网

一卡通信息门户

图书馆

邮箱登录

所长信箱

纪检信箱

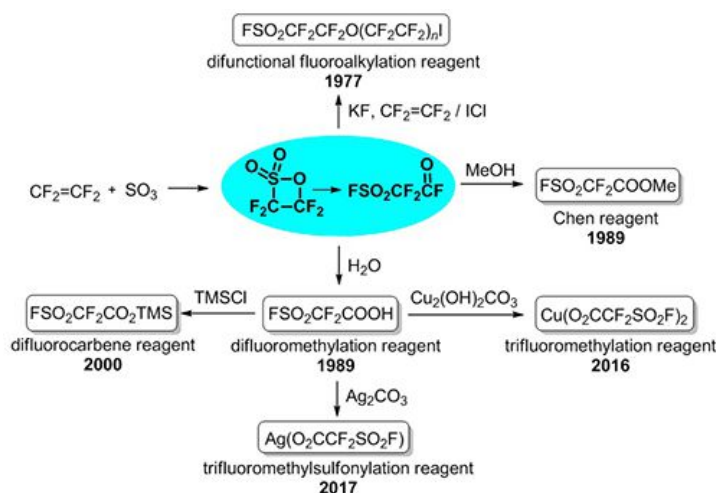
## 上海有机所在四氟乙烯-β-磺内酯衍生氟烷基化试剂方面取得进展

2018-01-30 中科院有机化学重点实验室 | 【大】 【中】 【小】 【打印】 【关闭】

便宜高效的氟烷基化试剂一直是有机氟化学的研究重点。由基础工业原料四氟乙烯 ( $F_2C=CF_2$ ) 和三氧化硫 ( $SO_3$ ) 反应制得的四氟乙烯-β-磺内酯, 是制造商业Nafion<sup>®</sup>离子交换膜的关键原料之一。易于规模制备和价格低廉的优势, 使得由四氟乙烯-β-磺内酯衍生物, 其发展得来的各种氟烷基化试剂有很强的实用性, 具有潜在工业化应用的基础。

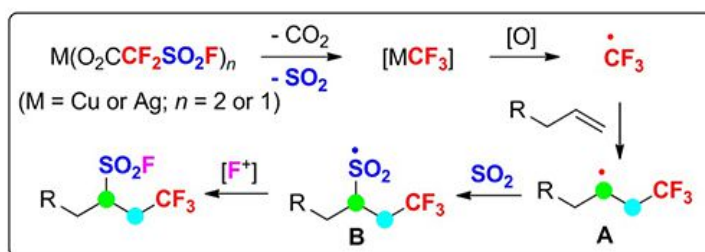
中国科学院上海有机化学研究所有机氟化学国家重点实验室陈庆云团队自上世纪七十年代末, 为了解决镀铬工业中铬酸污染问题, 开展由四氟乙烯合成全氟磺酸的研究, 最终成功研制出铬雾抑制剂F-53B ( $(ClCF_2(CF_2)_5OCF_2CF_2SO_3K)$ ), 开辟了一条独特的含氟的碳-氧-碳-硫键中间体的合成方法。在此基础上, 由原料、中间体、产物、副产物所衍生出来的氟烷基化试剂和方法丰富多彩 (*Chin. J. Org. Chem.* 2001, 21, 805)。其中, 从关键原料四氟乙烯-β-磺内酯出发, 发展了一系列实用高效的三氟甲基化试剂、二氟甲基化试剂和二氟卡宾试剂 (图一, *J. Fluorine Chem.* 1995, 72, 241; *Tetrahedron* 2013, 69, 10955; *Coord. Chem. Rev.* 2014, 261, 28)。代表性的氟磺酰基二氟乙酸甲酯 ( $FSO_2CF_2CO_2Me$ ) 是广受欢迎的高效便宜三氟甲基化试剂 (陈试剂, Chen reagent), 通过该试剂实现了第一例有机卤代物的催化三氟甲基化反应 (*J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1989, 705)。在此基础上, 最近该团队又发展了新一代三氟甲基化试剂-氟磺酰基二氟乙酸铜 ( $Cu(O_2CCF_2SO_2F)_2$ ), 在更加温和条件下, 以优秀的产率实现芳基卤代物的三氟甲基化 (*RSC Adv.* 2016, 6, 50250)。

然而, 四氟乙烯-β-磺内酯衍生出的众多三氟甲基化试剂均为亲核三氟甲基源, 在应用过程中, 副产物二氧化硫可能影响反应的同时, 也带来了环境污染问题, 不利于试剂的应用推广。如何在高效实现三氟甲基化的同时, 能够规避, 甚至是利用副产物二氧化硫是此类试剂进一步推广应用的基础。



图一、代表性的由四氟乙烯-β-磺内酯衍生的氟烷基化试剂

为了解决上述的挑战性问题, 陈庆云团队计划通过氧化自由基反应策略, 将亲核三氟甲基物种转变成自由基三氟甲基物种, 再与烯烃反应产生新的自由基A, 进一步捕获副产物二氧化硫得到中间体B, 最后和亲电氟化试剂结合, 这样, 就能够在实现三氟甲基化的同时, 得到重要的烷基磺酰氟化合物 (图二)。



图二、烯烃氧化自由基三氟甲基化氟磺酰基化反应设计

经过大量努力和实验，该团队用氟磺酰基二氟乙酸 ( $FSO_2CF_2CO_2H$ ) 和碳酸银 ( $Ag_2CO_3$ ) 反应，合成了氟磺酰基二氟乙酸银 ( $Ag(O_2CCF_2SO_2F)$ )，在 *N*-氟代双苯磺酰亚胺 (NFSI) 作用下，同时向分子中高效引入三氟甲基和氟磺酰基两种重要的含氟官能团，实现了非活化烯烃的三氟甲基化氟磺酰基化双官能团化 (图二, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 15432; 中国专利CN201710978989.7)。初步机理研究也验证了该氧化自由基反应策略。该策略将四氟乙烯-β-磺内酯衍生的系列三氟甲基化试剂的应用范围首次扩大到了自由基三氟甲基化反应，并将反应中产生的副产物二氧化硫充分利用，转化为重要的磺酰氟基团。该方法试剂便宜易得，反应温和高效，普适性强，未来有望用于新型含氟药物的研究开发。

图三、 $Ag(O_2CCF_2SO_2F)$  试剂制备和对烯烃的氧化自由基三氟甲基化氟磺酰基化

上述研究工作主要由刘超副研究员、硕士生刘永安、吴浩博士、赵刚博士等完成，得到了国家自然科学基金委、科技部、中国科学院和上海市科委的资助。