

## 常见三氟甲基源释放三氟甲基自由基能力的理论计算研究

李曼<sup>a</sup> 康会英<sup>a</sup> 薛小松<sup>\*,a</sup> 程津培<sup>a,b</sup>

(<sup>a</sup>南开大学元素有机国家重点实验室 化学学院 天津化学化工协同创新中心 天津 300071)

(<sup>b</sup>清华大学化学系 基础分子科学中心 北京 100084)

**摘要** 三氟甲基自由基源( $\bullet\text{CF}_3$ )是发展自由基三氟甲基化反应的基础。采用密度泛函理论(M06-2X)，系统研究35个常见三氟甲基源释放 $\text{CF}_3$ 自由基的能力(TR'DA:trifluoromethyl radical donor ability)及可能的途径。计算结果表明，35个三氟甲基源通过化学键均裂释放三氟甲基自由基所需能量跨度为−21.5至95.2 kcal•mol<sup>−1</sup>。单电子转移、卤键和硫键给体(halogen/chalcogen-bond donor)可促进 $\text{CF}_3$ 自由基释放。相关研究结果将有助于理解和设计新自由基三氟甲基化试剂和反应。

**关键词** 自由基三氟甲基化试剂；键均裂解离焓；结构–活性关系；卤键；密度泛函计算

## Computational Study of the Trifluoromethyl Radical Donor Abilities of $\text{CF}_3$ Sources

Li, Man<sup>a</sup> Kang, Huiying<sup>a</sup> Xue, Xiao-Song<sup>\*,a</sup> Cheng, Jin-Pei<sup>a,b</sup>

(<sup>a</sup>State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, College of Chemistry, Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

(<sup>b</sup>Center of Basic Molecular Science, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract** Organic compounds containing trifluoromethyl ( $\text{CF}_3$ ) group(s) are widely prevalent in biochemical and medicinal science. This is mainly due to the fact that the trifluoromethyl group often improves the metabolic stability and lipophilicity of biologically active compounds. The need of efficient methods for the incorporation of this group into target molecules has spurred research to discover new, practical  $\text{CF}_3$  sources. Among various  $\text{CF}_3$  sources, the radical trifluoromethylating reagents has provided a strong driving force for the discovery of the novel trifluoromethylation reactions, and contributed enormously to the efficient synthesis of various  $\text{CF}_3$ -containing compounds. Although a wide variety of radical  $\text{CF}_3$  sources are now available to organic chemists, little attention has been paid to assess their trifluoromethyl radical donor abilities (TR'DA). Moreover, the available radical reagents show a very rich and diverse reactivity. The establishment of an extensive scale to quantify their  $\text{CF}_3$  radical donating abilities should be of great value for both the rational design of novel reagents and the judicious selection of appropriate reagent to explore new radical reactions. Herein, we present a systematic computational study of the homolytic  $X-\text{CF}_3$  bond dissociation enthalpies of 35 radical trifluoromethylating reagents by using the SMD-M06-2X/[6-311++G(2df, 2p)-Def2-QZVPPD]/SMD-M06-2X/[6-31+G(d)-LANL2DZ] method, aiming to provide an energetic guide for estimating their trifluoromethyl radical donor abilities. A comprehensive TR'DA scale was constructed, which covers a range from −21.5 to 95.2 kcal•mol<sup>−1</sup>. The effects of the frequently used activators including single electron transfer reagents and halogen/chalcogen-bond donors on trifluoromethyl radical donor abilities were investigated. The results show that single electron transfer is the most efficient way to promote the  $\text{CF}_3$  radical release. We expect that the results of this study could be highly valuable for the mechanistic understanding and the rational design of novel  $\text{CF}_3$  sources and new radical trifluoromethylation reactions.

**Keywords** radical trifluoromethylating reagent; homolytic bond dissociation enthalpy; structure-reactivity relationship; halogen bond; DFT calculation

### 1 引言

三氟甲基( $\text{CF}_3$ )具有强电负性和高亲脂性<sup>[1]</sup>，向有机分子中引入该基团往往可以显著改善母体化合物的物

理、化学性质和生理活性，包括酸碱性、脂溶性、生物可利用度、代谢稳定性以及与蛋白质的结合能力等等。因此，三氟甲基在药物化学领域扮演着极为重要的角色，诸多医药和农药分子中均含有三氟甲基结构单

\* E-mail: xuexs@nankai.edu.cn

Received August 14, 2018; published October 8, 2018.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21772098, 21390400), Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), the State Key Laboratory on Elemento-Organic Chemistry, and the Fundamental Research Funds for the Central Universities.

项目受国家自然科学基金(Nos. 21772098, 21390400)、天津化学化工协同创新中心、南开大学元素有机国家重点实验室以及中央高校基本科研业务费专项资金资助。

元<sup>[2]</sup>(图 1); 此外, 三氟甲基化合物也广泛应用于功能材料领域, 如染料和液晶材料等<sup>[3]</sup>. 因此, 开发廉价易得的新型三氟甲基化试剂以及将三氟甲基引入有机分子的高效合成方法一直是有机氟化学领域的热点研究课题<sup>[4]</sup>.

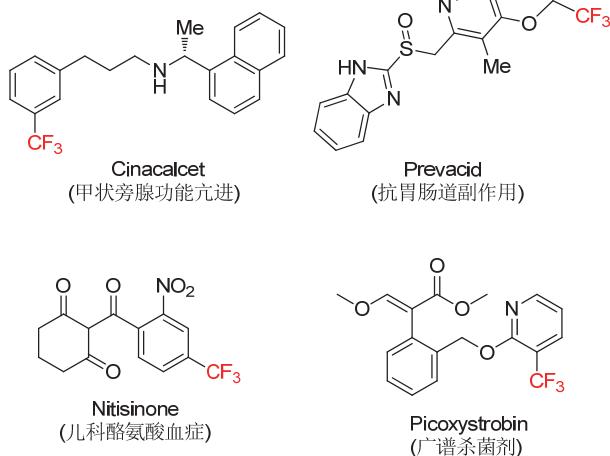


图 1 含有三氟甲基的医药和农药分子举例

**Figure 1** Examples of  $\text{CF}_3$ -containing pharmaceuticals and agrochemicals

现有合成三氟甲基化合物的方法中, 自由基三氟甲基化是近年来最受关注的策略之一<sup>[5,6]</sup>. 这主要得益于系列新型自由基三氟甲基化试剂的诞生<sup>[6,7]</sup>(图 2), 例如 Langlois 试剂<sup>[7e]</sup>, Baran 试剂<sup>[7g]</sup>, 胡课题组的三氟甲基砜试剂<sup>[7i,7k]</sup>, 卿课题组的三氟甲磺酸酐<sup>[7m]</sup>和高价碘试剂<sup>[7n]</sup>等. 此外, 一些常见的亲电三氟甲基化试剂如 Umemoto 试剂和 Togni 试剂也可以在光氧化还原催化<sup>[8]</sup>、过渡金属催化<sup>[9]</sup>等条件下作为自由基三氟甲基源. 相关发现极大地促进了自由基三氟甲基化方法学的发展. 最近, 卤键(halogen bond)相互作用<sup>[10]</sup>和形成EDA(electron-donor-acceptor)络合物<sup>[11]</sup>也被发现是有效促进三氟甲基化试剂释放三氟甲基自由基的新模式(图 2b), 如 Ritter 课题组<sup>[12]</sup>、俞课题组<sup>[13]</sup>及陈课题组<sup>[14]</sup>分别报道了三氟碘甲烷在卤键促进下作为三氟甲基源的反应. 俞课题组还先后报道 Togni 试剂<sup>[15]</sup>和 Umemoto 试剂<sup>[16]</sup>形成的 EDA 络合物可作为有效的自由基三氟甲基源.

尽管三氟甲基自由基试剂的开发已取得一定进展, 但相关试剂的结构-活性关系研究却严重滞后<sup>[17]</sup>, 制约了新试剂和反应的理性设计和开发. 由于  $\text{CF}_3$  基团由试剂转移至底物过程涉及  $\text{X}-\text{CF}_3$  键均裂(其中 X 是连接  $\text{CF}_3$  基团的原子), 因此其均裂能是衡量试剂释放  $\text{CF}_3$  自由基难易程度的关键参数(Eq. 1). 作为本课题组氟烷基化试剂结构-活性关系研究的延续<sup>[17c,18]</sup>, 本文采用密度泛函理论(M06-2X), 系统计算了 35 种典型三氟甲基源在乙腈中的  $\text{X}-\text{CF}_3$  键均裂能, 并据此定量衡量三氟甲

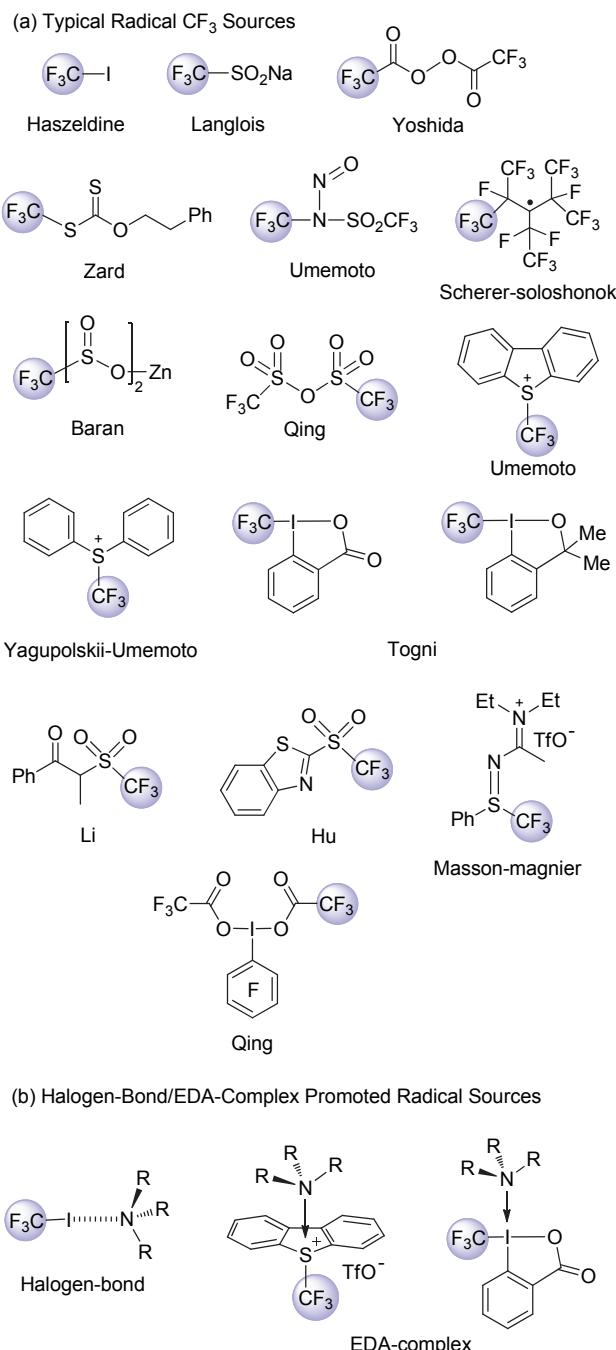
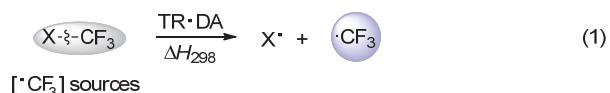


图 2 典型三氟甲基自由基源

**Figure 2** Typical trifluoromethyl radical sources



基源提供三氟甲基自由基的能力 TR·DA (Trifluoromethyl Radical Donor Ability)(Eq. 1). 此外, 本文详细考察了三氟甲基源释放三氟甲基自由基的可能路径以及活化剂的影响. 相关结果将为理解和设计新试剂和反应提供理论基础.

## 2 计算方法

我们前期的研究发现 M06-2X<sup>[19]</sup>/[6-311 + + G(2df,2p)-Def2-QZVPPD]/M06-2X/[6-31 + G(d)-LANL2DZ]方法对 X—CF<sub>3</sub> 键的均裂能预测有较好的精度<sup>[17c]</sup>。因此，本文采用此前建立的方法通过方程 1 (Eq. 1)计算得到三氟甲基自由基试剂的TR'DA数值。几何优化和频率分析采用 M06-2X 泛函结合 6-31 + G(d) 和 LANL2DZ (I, Se, Te, Sb 和 Zn 等元素) 基组，并使用 SMD 溶剂化模型<sup>[20]</sup>模拟乙腈的溶剂化效应。为获得更精确的能量，(SMD)-M06-2X/[6-311 + + G(2df,2p)-Def2-QZVPPD]方法被用于单点能计算，其中 Def2-QZVPPD 用于 I, Se, Te, Sb 和 Zn 等重元素。所有计算获得的基态分子结构均通过频率分析证实无虚频，所有的理论计算均采用 Gaussian 09 软件包<sup>[21]</sup>完成。

## 3 结果与讨论

表 1 中罗列了 35 种典型三氟甲基源在乙腈中的 TR'DA 值，其范围为 30.6~95.2 kcal·mol<sup>-1</sup>。为便于讨论和对比，我们将其分为 6 类：(1) **Ra<sub>1</sub>**~**Ra<sub>8</sub>** 可以通过直接均裂 X—CF<sub>3</sub> 键释放 [•CF<sub>3</sub>]；(2) **Rb<sub>1</sub>**~**Rb<sub>11</sub>** 为三氟甲磺酰基衍生物，可在加热或氧化还原条件下转化成 [CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>•] 或其它容易释放 [•CF<sub>3</sub>] 的活性中间体；(3) **Rc<sub>1</sub>**~**Rc<sub>4</sub>** 为三氟乙酸及其衍生物，可在加热或氧化还原条件下转化成 [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>•] 或 [CF<sub>3</sub>CO•] 中间体从而释放 [•CF<sub>3</sub>]；(4) **Rd<sub>1</sub>**~**Rd<sub>5</sub>** 为高价碘试剂，可在光氧化还原催化下作为三氟甲基自由基源；(5) **Re<sub>1</sub>**~**Rf<sub>1</sub>** 可通过异构化或在助剂作用下转化成容易释放 [•CF<sub>3</sub>] 的中间体；(6) **E<sub>1</sub>**~**E<sub>6</sub>** 为亲电三氟甲基化试剂，经过单电子还原可以作为三氟甲基自由基源。

在第一类试剂(**Ra<sub>1</sub>**~**Ra<sub>8</sub>**)中，X—CF<sub>3</sub> 键是这些分子中相对较弱的化学键，可以在热活化或者光激发条件下直接断裂 X—CF<sub>3</sub> 键释放 [•CF<sub>3</sub>]。在这种情况下，**Ra<sub>1</sub>**~**Ra<sub>8</sub>** 的 TR'DA 参数应能较好的反映其相对活性。计算所得 **Ra<sub>1</sub>**~**Ra<sub>8</sub>** 的 TR'DA 以如下顺序递增：**Ra<sub>7</sub>**<sup>[7b,7h]</sup> [(CF<sub>3</sub>CFCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)C•: 30.6 kcal·mol<sup>-1</sup>] < < **Ra<sub>3</sub>**<sup>[22]</sup> (CF<sub>3</sub>TeCF<sub>3</sub>: 51.7 kcal·mol<sup>-1</sup>) < **Ra<sub>4</sub>**<sup>[23]</sup> (Sb(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 52.0 kcal·mol<sup>-1</sup>) < **Ra<sub>1</sub>**<sup>[24]</sup> (CF<sub>3</sub>I: 54.8 kcal·mol<sup>-1</sup>) < **Ra<sub>8</sub>**<sup>[7j]</sup> (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>CH(Me)COPh: 59.8 kcal·mol<sup>-1</sup>) < **Ra<sub>5</sub>**<sup>[25]</sup> (CF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>: 62.3 kcal·mol<sup>-1</sup>) < **Ra<sub>2</sub>**<sup>[26]</sup> (CF<sub>3</sub>Br: 70.5 kcal·mol<sup>-1</sup>) < < **Ra<sub>6</sub>**<sup>[27]</sup> (CF<sub>3</sub>COCF<sub>3</sub>: 85.4 kcal·mol<sup>-1</sup>)，预示着它们释放 [•CF<sub>3</sub>] 的能力以如下序列递减：(CF<sub>3</sub>CFCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)C• > CF<sub>3</sub>TeCF<sub>3</sub> > Sb(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> > CF<sub>3</sub>I > CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>CH(Me)COPh > CF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> > CF<sub>3</sub>Br > CF<sub>3</sub>COCF<sub>3</sub>。与理论计算结果一致，CF<sub>3</sub>Br 和 CF<sub>3</sub>COCF<sub>3</sub> 直接均裂释放 [•CF<sub>3</sub>] 通常需要非常苛刻的条件<sup>[6b,27]</sup>。

其它备受关注的自由基三氟甲基源，如三氟甲磺酰基衍生物、三氟乙酸及其衍生物、高价碘试剂和 N-三氟

甲基-N-亚硝基碘酰胺等，在反应中则往往不会通过直接均裂 X—CF<sub>3</sub> 键来释放 [•CF<sub>3</sub>]，而是先转化为活性中间体，再释放三氟甲基自由基。

如表 1 所示，计算所得三氟甲磺酰基衍生物 CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Y (Y = Cl<sup>[28]</sup>, Br<sup>[29]</sup>, SPh<sup>[30]</sup>, SePh<sup>[30]</sup>, Na<sup>[7e]</sup>, Zn(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sup>[7g]</sup>, C≡CPh<sup>[31]</sup>, O(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sup>[7m]</sup>, Pyridyl<sup>[7i,7k]</sup>, Benzothiazolyl<sup>[7i,7k]</sup>; **Rb<sub>1</sub>**~**Rb<sub>10</sub>**) 及三氟甲基硫亚胺<sup>[7l]</sup> **Rb<sub>11</sub>** 的 TR'DA 参数范围为 43.8~67.1 kcal·mol<sup>-1</sup>。然而，在还原 (**Rb<sub>1</sub>**~**Rb<sub>2</sub>** 和 **Rb<sub>8</sub>**~**Rb<sub>11</sub>**)<sup>[28,29]</sup>、热解或光解 (**Rb<sub>3</sub>**~**Rb<sub>4</sub>**)<sup>[30]</sup>、氧化 (**Rb<sub>5</sub>**~**Rb<sub>6</sub>**)<sup>[7e,7g]</sup> 或用偶氮二异丁腈 (AIBN) 引发 (**Rb<sub>7</sub>**)<sup>[31]</sup> 等条件下，可以将这些试剂转化为中间体 [CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>•]，再由该中间体释放 [•CF<sub>3</sub>]。

如图 3a 所示，与直接均裂 CF<sub>3</sub>—SO<sub>2</sub>X 键释放 [•CF<sub>3</sub>] 的路径 A 或均裂 CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>—X 键间接释放 [•CF<sub>3</sub>] 的路径 B<sub>1</sub> 相比，CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl(**Rb<sub>1</sub>**) 和 CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Br(**Rb<sub>2</sub>**) 在单电子还原条件下 (路径 B<sub>2</sub>)，产生的 [CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>•] 中间体更易于释放 [•CF<sub>3</sub>]。试剂 **Rb<sub>3</sub>** 和 **Rb<sub>4</sub>** 则更倾向于先均裂 CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>—X 键产生 [CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>•]，再释放三氟甲基自由基 (图 3b)。

同样，与直接均裂产生 [•CF<sub>3</sub>] 的路径 A 相比，CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>C≡CPh(**Rb<sub>7</sub>**) 在引发剂 AIBN 引发下 (路径 B)，所得烯烃自由基中间体也易于产生 [CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>•]，进而释放三氟甲基自由基 (图 3c)。三氟甲磺酸酐试剂 (**Rb<sub>8</sub>**) 与氧化吡啶作用形成的中间体经单电子还原后也可转化为易于释放 [•CF<sub>3</sub>] 的 [CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>•] (图 3d)。与其它路径 (路径 A 和路径 B<sub>1</sub>) 相比，能量更占优势。图 4 中的计算数据也表明，试剂 **Rb<sub>9</sub>**~**Rb<sub>11</sub>** 经单电子还原后释放 [•CF<sub>3</sub>] 比直接释放 [•CF<sub>3</sub>] 容易得多。

表 1 中数据显示，三氟乙酸 (**Rc<sub>1</sub>**)<sup>[32]</sup>、双(三氟乙酰基)过氧化物 (**Rc<sub>2</sub>**)<sup>[7d]</sup> 和三氟乙酸酐 (TFAA, **Rc<sub>3</sub>**) 的 TR'DA 值均大于 90 kcal·mol<sup>-1</sup>，表明这三个试剂直接热解 C—CF<sub>3</sub> 键产生 [•CF<sub>3</sub>] 非常困难。然而，在氧化 (**Rc<sub>1</sub>**)<sup>[32,33]</sup>、还原或热活化 (**Rc<sub>2</sub>**~**Rc<sub>3</sub>**)<sup>[7d,34]</sup> 条件下将其转化为 [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>•] 中间体，则能自发释放 [•CF<sub>3</sub>] (CF<sub>3</sub>—CO<sub>2</sub>• 的 TR'DA: -21.5 kcal·mol<sup>-1</sup>)。如图 5a 所示，试剂 **Rc<sub>2</sub>** 均裂 O—O 键 (路径 B<sub>1</sub>) 或经单电子还原 (路径 B<sub>2</sub>) 产生 [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>•] 中间体后再释放 [•CF<sub>3</sub>] 的路径，与直接均裂 C—CF<sub>3</sub> 键的路径 A 相比在能量上优势显著。如图 5b 所示，三氟乙酸酐 (TFAA, **Rc<sub>3</sub>**) 与氧化吡啶反应形成的中间体经单电子还原后可产生 [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>•]，其可自发释放三氟甲基自由基，这一结论与 Stephenson 等<sup>[34]</sup> 观察到的实验现象一致。此外，该试剂也可在 [urea·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] 作用下转化成双(三氟乙酰基)过氧化物 (**Rc<sub>2</sub>**)，其可在加热或 SET 条件下转化为 [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>•]，并释放 [•CF<sub>3</sub>]<sup>[35]</sup>。

计算结果表明，试剂 CF<sub>3</sub>COSC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (**Rc<sub>4</sub>**) 中的 CF<sub>3</sub>—C(O) 键比 CF<sub>3</sub>C(O)—S 键强 6.4 kcal·mol<sup>-1</sup> (图 5c)，这与 Langlois 等<sup>[36]</sup> 实验结果一致，即 CF<sub>3</sub>COSC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 首先通过光解促使 CF<sub>3</sub>C(O)—S 键均裂，产生的 [CF<sub>3</sub>CO•] 中间体再脱除 CO 并释放 [•CF<sub>3</sub>]。

**表 1** SMD-M06-2X/[6-311++G(2df, 2p)-Def2-QZVPPD]//SMD-M06-2X/[6-31+G(d)-LANL2DZ]方法计算的乙腈中自由基三氟甲基源的 TR'DA 参数

**Table 1** Calculated TR'DA values for radical trifluoromethylating reagents in acetonitrile (AN) at the SMD-M06-2X/[6-311++G(2df, 2p)-Def2-QZVPPD]//SMD-M06-2X/[6-31+G(d)-LANL2DZ] level of theory

CF <sub>3</sub> Source	TR'DA in AN (kcal·mol <sup>-1</sup> )	CF <sub>3</sub> Source	TR'DA in AN (kcal·mol <sup>-1</sup> )
	Ra <sub>1</sub> 54.8		Ra <sub>2</sub> 70.5
	Ra <sub>1</sub> -CP 50.9		Ra <sub>3</sub> 51.7
	Ra <sub>5</sub> 62.3		Ra <sub>4</sub> 52.0
	Ra <sub>7</sub> 30.6		Ra <sub>6</sub> 85.4
			Ra <sub>8</sub> 59.8
	Rb <sub>1</sub> 59.3		Rb <sub>2</sub> 55.9
	Rb <sub>3</sub> 67.1		Rb <sub>4</sub> 57.1
	Rb <sub>5</sub> 53.7	(F <sub>3</sub> C-SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Zn	Rb <sub>6</sub> 53.4
	Rb <sub>7</sub> 62.3	(F <sub>3</sub> C-SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	Rb <sub>8</sub> 63.6
	Rb <sub>9</sub> 60.8		Rb <sub>11</sub> 43.8
	Rb <sub>10</sub> 60.6		8.4
	Rc <sub>1</sub> 95.2	(F <sub>3</sub> C-CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Rc <sub>2</sub> 90.4
(F <sub>3</sub> C-CO) <sub>2</sub> O	Rc <sub>3</sub> 90.4	F <sub>3</sub> C-COSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Rc <sub>4</sub> 85.8
		F <sub>3</sub> C-CO <sub>2</sub>	-21.5
	Rd <sub>1</sub> Ar=C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Rd <sub>2</sub> Ar=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Rd <sub>3</sub> Ar=4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Rd <sub>4</sub> Ar=2,4,5-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Rd <sub>5</sub> Ar=3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Rd <sub>1</sub> 33.1 Rd <sub>2</sub> 35.3 Rd <sub>3</sub> 35.0 Rd <sub>4</sub> 34.3 Rd <sub>5</sub> 34.6	
	Re <sub>1</sub> 68.5		Re <sub>3</sub> 69.5
	Re <sub>2</sub> 69.1		Rf <sub>1</sub> 65.9
	E <sub>1</sub> 42.2 <sup>a</sup>		E <sub>1</sub> -CP 37.1
	E <sub>2</sub> 38.1 <sup>a</sup>		E <sub>3</sub> 49.5 <sup>a</sup>
	E <sub>4</sub> 47.1 <sup>a</sup>		E <sub>4</sub> -CP 32.2
	E <sub>5</sub> 38.8 <sup>a</sup>		E <sub>6</sub> 39.5 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Taken from ref.[17c]

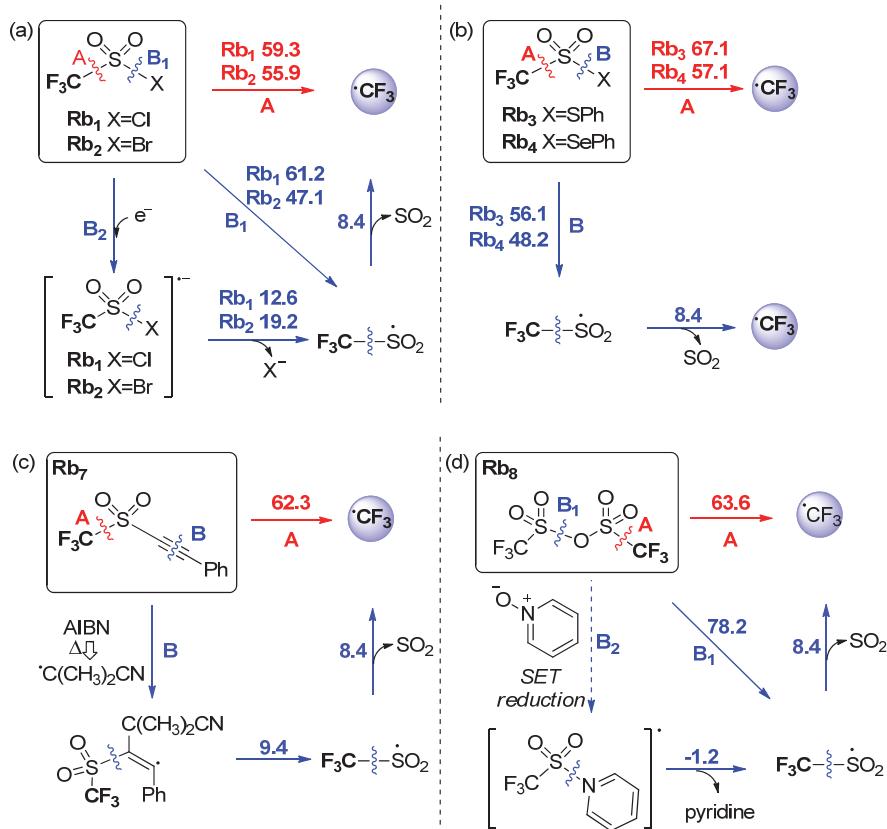


图3  $\text{Rb}_1\sim\text{Rb}_4$  和  $\text{Rb}_7\sim\text{Rb}_8$  直接(A)和间接(B)释放 $[\cdot\text{CF}_3]$ 的TR'DA数据

Figure 3 The calculated TR'DAs for direct (A) and indirect (B) pathways for the release of  $[\cdot\text{CF}_3]$  from  $\text{Rb}_1\sim\text{Rb}_4$  and  $\text{Rb}_7\sim\text{Rb}_8$

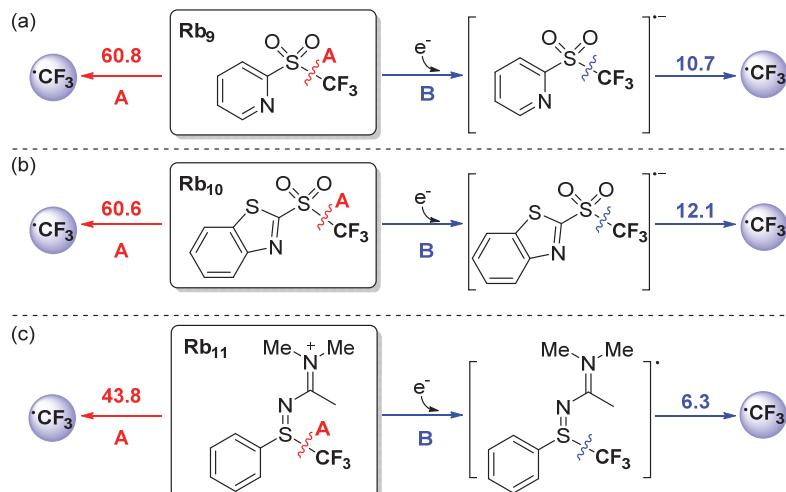


图4  $\text{Rb}_9\sim\text{Rb}_{11}$  直接(A)和经过单电子还原(B)释放 $[\cdot\text{CF}_3]$ 的TR'DA数据

Figure 4 Calculated TR'DAs for direct (A) and SET catalyzed (B) pathways of  $\text{Rb}_9\sim\text{Rb}_{11}$

最近，卿课题组<sup>[7n]</sup>发现高价碘试剂( $\text{Rd}_1\sim\text{Rd}_5$ )可在光氧化还原催化剂存在下作为有效的三氟甲基自由基源。从图6可知，试剂 $\text{Rd}_1\sim\text{Rd}_5$ 通过C—CF<sub>3</sub>键均裂释放三氟甲基所需能量为33.1~35.3 kcal·mol<sup>-1</sup>。与直接均裂C—CF<sub>3</sub>键释放三氟甲基自由基过程相比，经由单电子还原的间接路径在能量上具有明显的优势(图6)。

这一发现与作者观测到的实验现象非常吻合，即单电子还原条件下反应的产率显著提高。如图6所示，试剂 $\text{Rd}_1\sim\text{Rd}_5$ 在单电子还原后形成的负离子易解离 $[\text{CF}_3\text{CO}_2^-]$ 形成自由基中间体 $[\text{ArI}\text{OCO}\text{CF}_3^\bullet]$ ，随后脱除ArI，生成 $[\text{CF}_3\text{CO}_2^\bullet]$ 进而释放 $[\cdot\text{CF}_3]$ 。计算数据表明， $\text{Rd}_1$ 最容易脱除ArI产生 $[\text{CF}_3\text{CO}_2^\bullet]$ ，这可能是该试剂在

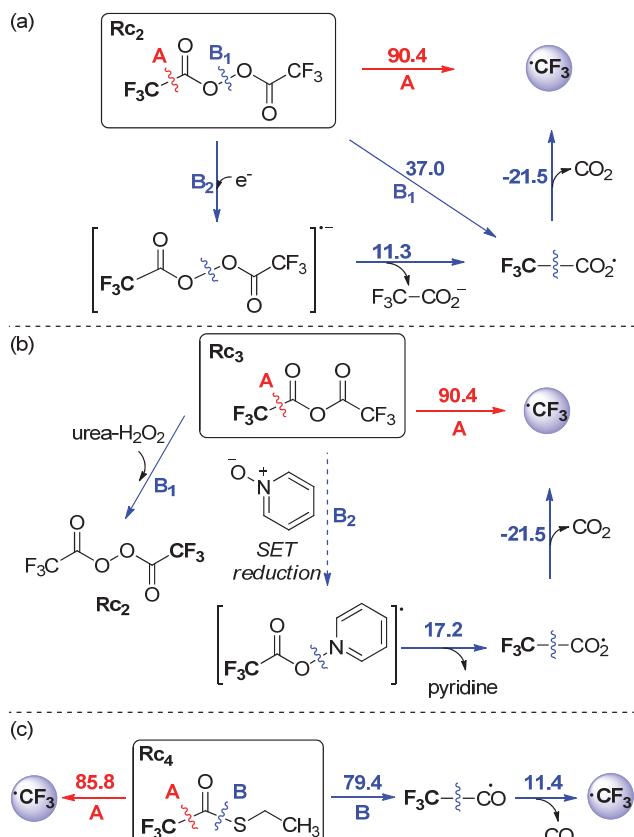


图 5  $\text{Rc}_2 \sim \text{Rc}_3$  直接(A)和间接(B)释放 $[\cdot\text{CF}_3]$ 的 TR'DA 数据  
Figure 5 Calculated TR'DAs for direct (A) and indirect (B) pathways for the release of  $[\cdot\text{CF}_3]$  from  $\text{Rc}_2 \sim \text{Rc}_3$

芳烃的直接三氟甲基化中反应效果要优于其它试剂的原因。

*N*-三氟甲基-*N*-亚硝基碘酰胺( $\text{Re}_1 \sim \text{Re}_3$ )<sup>[7c,37]</sup>的 TR'DA 值分别为:  $\text{CF}_3\text{N}(\text{NO})\text{SO}_2\text{CF}_3$  ( $\text{Re}_1$ )  $68.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{CF}_3\text{N}(\text{NO})\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9$  ( $\text{Re}_2$ )  $69.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{CF}_3\text{N}(\text{NO})\text{SO}_2\text{Ph}$  ( $\text{Re}_3$ )  $69.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 意味着该类试剂直接热解  $\text{N}-\text{CF}_3$  键释放 $[\cdot\text{CF}_3]$ 并不容易。而 Umemoto 等发现, 在热活化条件下  $\text{CF}_3\text{N}(\text{NO})\text{SO}_2\text{CF}_3$

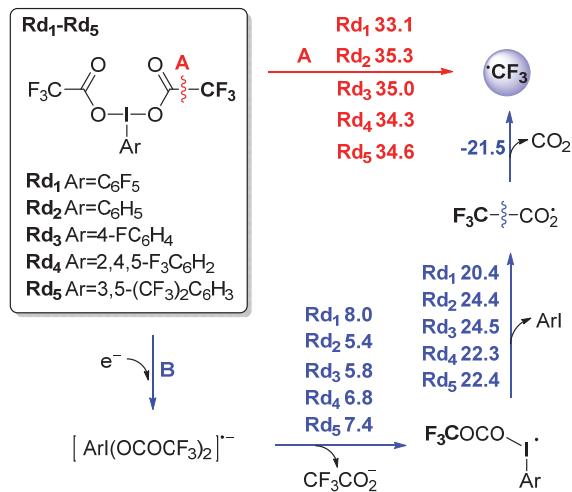


图 6  $\text{Rd}_1 \sim \text{Rd}_5$  直接(A)和经过单电子还原(B)释放 $[\cdot\text{CF}_3]$ 的 TR'DA 数据  
Figure 6 The calculated TR'DAs for direct (A) and SET catalyzed (B) pathways of  $\text{Rd}_1 \sim \text{Rd}_5$

( $\text{Re}_1$ )是非常有效的自由基三氟甲基化试剂<sup>[7c]</sup>。他们认为  $\text{CF}_3\text{N}(\text{NO})\text{SO}_2\text{CF}_3$  首先异构化为  $\text{CF}_3\text{N}=\text{NOSO}_2\text{CF}_3$ , 然后  $\text{CF}_3\text{N}=\text{NOSO}_2\text{CF}_3$  均裂其中的  $\text{N}-\text{CF}_3$  键释放 $[\cdot\text{CF}_3]$ (图 7a)。计算结果支持他们的机理假设:  $\text{CF}_3\text{N}(\text{NO})\text{SO}_2\text{CF}_3$  异构化为  $\text{CF}_3\text{N}=\text{NOSO}_2\text{CF}_3$  的能垒仅为  $22.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{CF}_3\text{N}=\text{NOSO}_2\text{CF}_3$  中  $\text{N}-\text{CF}_3$  键均裂能也只有  $26.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 显著低于母体试剂  $\text{CF}_3\text{N}(\text{NO})\text{SO}_2\text{CF}_3$  中  $\text{N}-\text{CF}_3$  键断裂所需能量。此外, 实验表明, *S*-三氟甲基黄原酸酯( $\text{CF}_3\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OC}_2\text{H}_4\text{Ph}$ ,  $\text{Rf}_1$ )在过氧化月桂酰引发下, 是一种有效的自由基三氟甲基化试剂<sup>[7f]</sup>。如图 7b 所示, 计算所得  $\text{CF}_3\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OC}_2\text{H}_4\text{Ph}$  中  $\text{S}-\text{CF}_3$  键直接均裂所需能量为  $65.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在引发剂存在时, 甲氧基自由基(过氧化月桂酰用甲基过氧化物代替以方便计算)对  $\text{Rf}_1$  加成后所得自由基中间体释放 $[\cdot\text{CF}_3]$ 仅需要  $22.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这与 Zard 等<sup>[7f]</sup>观察的实验结果一致, 即引发剂存在时反应可以在温和的实验条件下进行。

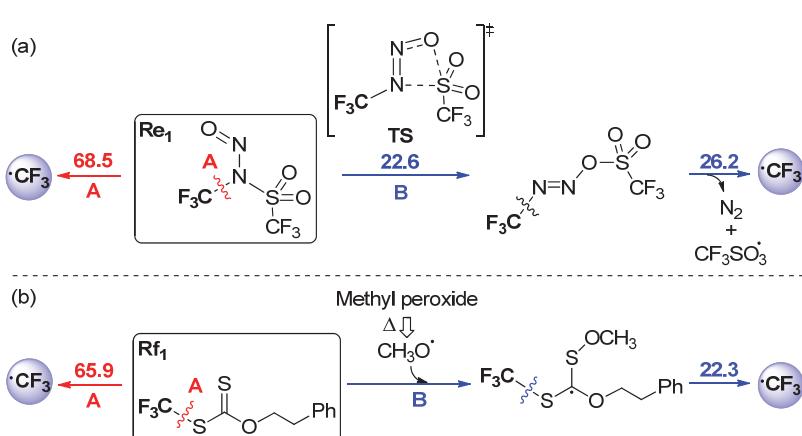


图 7  $\text{Re}_1$  和  $\text{Rf}_1$  直接(A)和间接(B)释放 $[\cdot\text{CF}_3]$ 的 TR'DA 数据

Figure 7 The calculated TR'DAs for direct (A) and indirect (B) pathways for the release of  $[\cdot\text{CF}_3]$  from  $\text{CF}_3$  sources  $\text{Re}_1$  and  $\text{Rf}_1$

卤键促进三氟甲基自由基源释放 $[•CF_3]$ 是近期备受关注的新策略。如图 8a 和 8b 所示,  $CF_3I$  和 Togni 试剂形成卤键络合物后, 其 TR'DA 值都有不同程度降低, 表明卤键形成可促进试剂释放三氟甲基自由基。相比卤键, 硫键(chalcogen-bond)<sup>[38]</sup>可以更显著地促进试剂释放三氟甲基自由基。Umemoto 试剂与 4-甲基吗啉(NMM)形成硫键络合物后, 其 TR'DA 值降低近 15 kcal•mol<sup>-1</sup>。硫键络合物 **E<sub>4</sub>-CP** 也可能通过分子内的单电子转移过程释放 $[•CF_3]$ (图 8c, 路径 B<sub>1</sub> vs B<sub>2</sub>)。

基于计算所得各类试剂的 TR'DA 参数, 我们选取其中代表性的三氟甲基自由基源和相关重要反应中间

体, 构建其三氟甲基自由基转移能力标度(图 9), 为设计新试剂和新反应及理解相关反应机理提供理论基础。

#### 4 结论

综上所述, 我们通过密度泛函理论计算, 系统评估了 35 种三氟甲基源提供  $CF_3$  自由基的能力及可能的途径。单电子转移、卤键和硫键作用可促进试剂释放  $CF_3$  自由基。希望本工作中所报道的基础热力学数据, 有助于新试剂和反应的开发以及对重要反应机理的理解与探究。

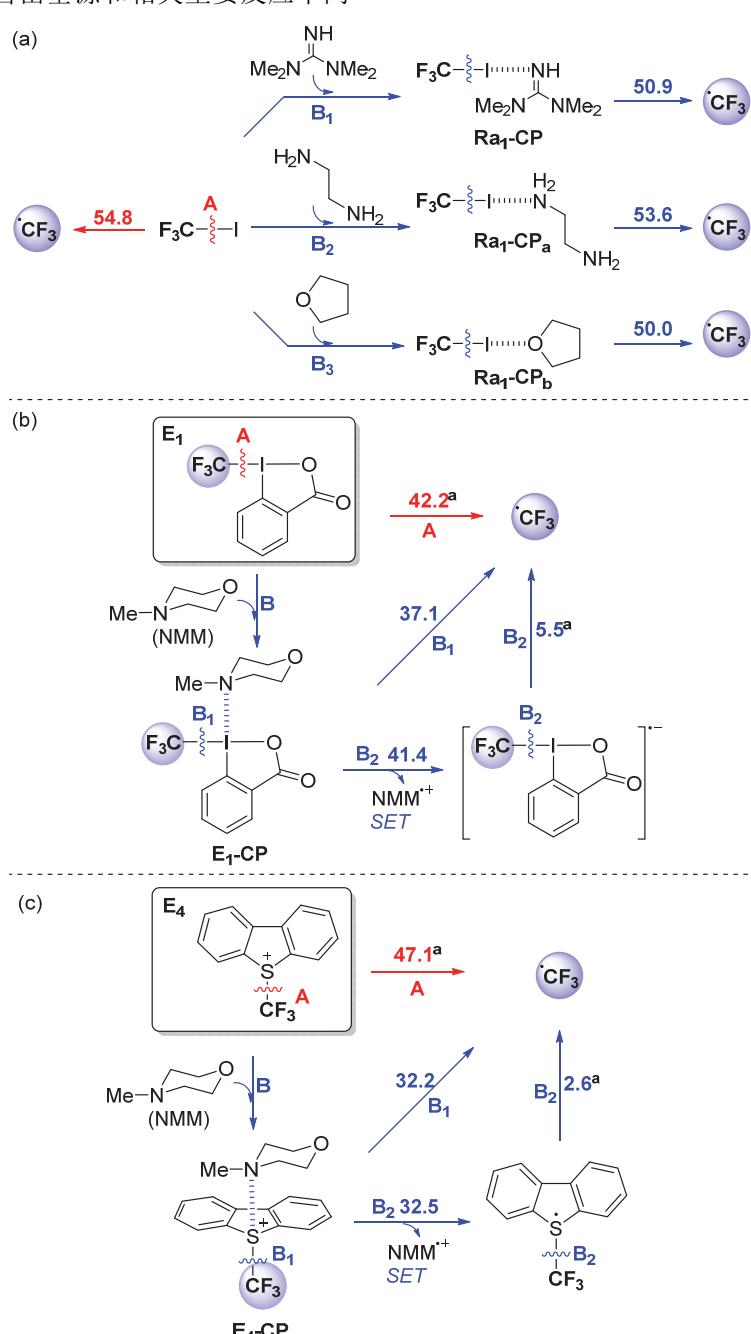


图 8 试剂直接(A)和卤键促进(B)释放 $[•CF_3]$ 的 TR'DA 数据

Figure 8 Calculated TR'DAs for direct (A) and halogen/chalcogen -bond-promoted (B)  $[•CF_3]$  release. <sup>a</sup> Taken from ref. [17c]

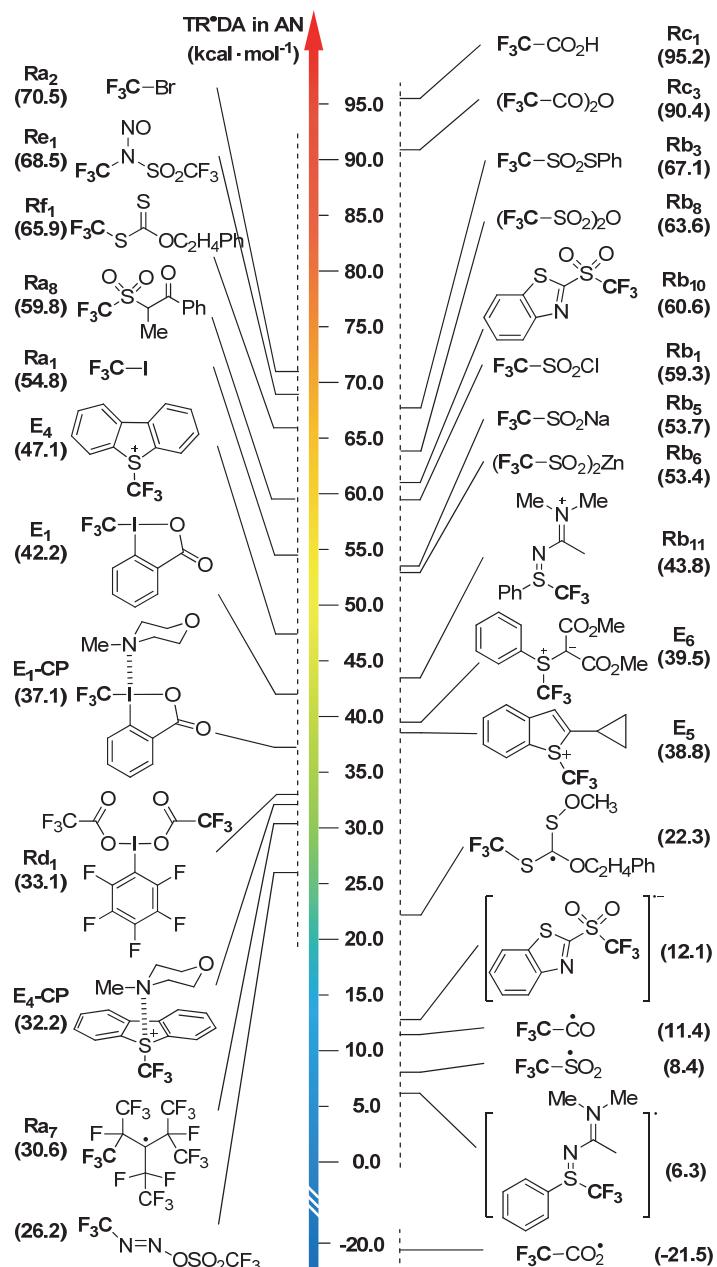


图9 乙腈中典型自由基三氟甲基源和相关重要反应中间体的TR'DA活性标度

Figure 9 Trifluoromethyl radical donating ability order of typical CF<sub>3</sub>-transfer reagents and related key intermediates in acetonitrile

## References

- [1] (a) Leo, A.; Hansch, C.; Elkins, D. *Chem. Rev.* **1971**, *71*, 525. (b) Hansch, C.; Leo, A.; Unger, S. H.; Kim, K. H.; Nikaitani, D.; Lien, E. J. *J. Med. Chem.* **1973**, *16*, 1207. (c) Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165.
- [2] (a) Müller, K.; Faeh, C.; Diederich, F. *Science* **2007**, *317*, 1881. (b) Purser, S.; Moore, P. R.; Swallow, S.; Gouverneur, V. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 320. (c) Zhou, Y.; Wang, J.; Gu, Z.; Wang, S.; Zhu, W.; Aceña, J. L.; Soloshonok, V. A.; Izawa, K.; Liu, H. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 422.
- [3] Kirsch, P. *Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2013.
- [4] (a) Zhang, C.-P.; Chen, Q.-Y.; Guo, Y.; Xiao, J.-C.; Gu, Y.-C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4536. (b) Chu, L.; Qing, F.-L. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1513. (c) Xu, X. H.; Matsuzaki, K.; Shibata, N. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 731. (d) Ni, C.; Hu, M.; Hu, J. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 765. (e) Liu, X.; Xu, C.; Wang, M.; Liu, Q. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 683.
- [5] (a) Wang, X.; Zhang, Y.; Wang, J.-B. *Sci. Sin. Chim.* **2012**, *42*, 1417 (in Chinese). (王兮, 张艳, 王剑波, 中国科学: 化学, **2012**, *42*, 1417.) (b) Pan, F.; Shi, Z. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1679. (潘菲, 施章杰, 化学学报, **2012**, *70*, 1679.) (c) Qing, F.-L. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 815 (in Chinese). (卿凤翎, 有机化学, **2012**, *32*, 815.) (d) Zeng, W.; Chen, F. *Chin. J. Appl. Chem.* **2014**, *31*, 627 (in Chinese). (曾薇, 陈甫雪, 应用化学, **2014**, *31*, 627.) (e) Ma, J.-A.; Cahard, D. *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 975. (f) Hui, R.; Zhang, S.; Tan, Z.; Wu, X.; Feng, B. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 3060 (in Chinese). (惠人杰, 张士伟, 谭政, 吴小培, 冯柏年, 有机化学, **2017**, *37*, 3060.) (g) Gou, B.; Yang, C.; Zhang, L.; Xia, W. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 66 (in Chinese). (苟宝权, 杨超, 张磊, 夏吾炯, 化学学报, **2017**, *75*, 66.) (h) Song, H.-X.; Han, Q.-Y.; Zhao, C.-L.; Zhang, C.-P. *Green Chem.* **2018**, *20*, 1662.
- [6] (a) Dolbier, W. R. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1557. (b) Studer, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8950.
- [7] (a) Haszeldine, R. N. *J. Chem. Soc.* **1949**, 2856. (b) Scherer, K. V.;

- [Ono, T.; Yamanouchi, K.; Fernandez, R.; Henderson, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 718. (c) Umemoto, T.; Ando, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 447. (d) Sawada, H.; Nakayama, M.; Yoshida, M.; Yoshida, T.; Kamigata, N. *J. Fluorine Chem.* **1990**, *46*, 423. (e) Langlois, B. R.; Laurent, E.; Roidot, N. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7525. (f) Bertrand, F.; Pevere, V.; Quiclet-Sire, B.; Zard, S. Z. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1069. (g) Fujiwara, Y.; Dixon, J. A.; O'Hara, F.; Funder, E. D.; Dixon, D. D.; Rodriguez, R. A.; Baxter, R. D.; Herle, B.; Sach, N.; Collins, M. R.; Ishihara, Y.; Baran, P. S. *Nature* **2012**, *492*, 95. (h) Sato, A.; Han, J.; Ono, T.; Wzorek, A.; Acena, J. L.; Soloshonok, V. A. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5967. (i) Rong, J.; Deng, L.; Tan, P.; Ni, C.; Gu, Y.; Hu, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2743. (j) Liu, P.; Liu, W.; Li, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14315. (k) Rong, J.; Ni, C.; Wang, Y.; Kuang, C.; Gu, Y.; Hu, J. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 105 (in Chinese). (荣健, 倪传法, 王云泽, 匡翠文, 顾玉诚, 胡金波, 化学学报, **2017**, *75*, 105.) (l) Daniel, M.; Dagoussset, G.; Diter, P.; Klein, P. A.; Tuccio, B.; Goncalves, A. M.; Masson, G.; Magnier, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1. (m) Ouyang, Y.; Xu, X. H.; Qing, F. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6926. (n) Yang, B.; Yu, D.; Xu, X.-H.; Qing, F.-L. *ACS Catal.* **2018**, *2839*. (o) Liu, Y.; Shao, X.; Zhang, P.; Lu, L.; Shen, Q. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2752.]
- [8] (a) Chatterjee, T.; Iqbal, N.; You, Y.; Cho, E. *J. Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2284. (b) Koike, T.; Akita, M. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1937. (c) Cho, E. *J. Chem. Rec.* **2016**, *16*, 47. (d) Zeng, T.; Xuan, J.; Chen, J.; Lu, L.; Xiao, W. *Imag. Sci. Photochem.* **2014**, *32*, 415 (in Chinese). (曾婷婷, 宣俊, 陈加荣, 陆良秋, 肖文精, 影像科学与光化学, **2014**, *32*, 415.)
- [9] (a) Xu, J.; Liu, X.; Fu, Y. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 585. (b) Koike, T.; Akita, M. *J. Fluorine Chem.* **2014**, *167*, 30. (c) Wang, S.-M.; Han, J.-B.; Zhang, C.-P.; Qin, H.-L.; Xiao, J.-C. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 7949. (d) Prieto, A.; Baudoin, O.; Bouyssi, D.; Monteiro, N. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 869. (e) Ling, L.; Liu, K.; Li, X.; Li, Y. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2458. (f) He, X.; Shan, C.; Qi, X.; Bai, R.; Lan, Y. *Sci. Sin. Chim.* **2017**, *47*, 859 (in Chinese). (何晓倩, 单春晖, 戚孝天, 白若鹏, 蓝宇, 中国科学: 化学, **2017**, *47*, 859.) (g) Ye, J.-H.; Zhu, L.; Yan, S.-S.; Miao, M.; Zhang, X.-C.; Zhou, W.-J.; Li, J.; Lan, Y.; Yu, D.-G. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8324.; (h) Zhu, L.; Ye, J.-H.; Duan, M.; Qi, X.; Yu, D.-G.; Bai, R.; Lan, Y. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 633.]
- [10] (a) Beale, T. M.; Chudzinski, M. G.; Sarwar, M. G.; Taylor, M. S. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1667. (b) Cavallo, G.; Metrangolo, P.; Milani, R.; Pilati, T.; Priimagi, A.; Resnati, G.; Terraneo, G. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478.
- [11] (a) Mulliken, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 600. (b) Rosokha, S. V.; Kochi, J. K. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 641. (c) Lima, C. G. S.; Lima, T. d. M.; Duarte, M.; Jurberg, I. D.; Paixão, M. W. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1389. (e) Postigo, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, <https://doi.org/10.1002/ejoc.201801079>.
- [12] Sladojevich, F.; McNeill, E.; Börgel, J.; Zheng, S.-L.; Ritter, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3712.
- [13] (a) Sun, X.; Wang, W.; Li, Y.; Ma, J.; Yu, S. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4638. (b) Sun, X.; Wang, W.; Ma, J.; Yu, S. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 115 (in Chinese). (孙晓阳, 王文敏, 马晶, 俞寿云, 化学学报, **2017**, *75*, 115.) (c) Sun, X.; He, Y.; Yu, S. *J. Photochem. Photobiol., A* **2018**, *355*, 326.
- [14] Wang, Y.; Wang, J.; Li, G.-X.; He, G.; Chen, G. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1442.
- [15] (a) Cheng, Y.; Yu, S. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2962. (b) Jiang, H.; He, Y.; Cheng, Y.; Yu, S. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1240.
- [16] Cheng, Y.; Yuan, X.; Ma, J.; Yu, S. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8355.
- [17] (a) Jiang, Y. Y.; Yu, H. Z.; Fu, Y.; Liu, L. *Sci. China Chem.* **2015**, *58*, 673. (b) Mizuta, S.; Verhoog, S.; Wang, X.; Shibata, N.; Gouverneur, V.; Meciebielle, M. *J. Fluorine Chem.* **2013**, *155*, 124. (c) Li, M.; Wang, Y.; Xue, X. S.; Cheng, J. P. *Asian J. Org. Chem.* **2017**, *6*, 235.
- [18] (a) Li, M.; Guo, J.; Xue, X. S.; Cheng, J. P. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 264. (b) Li, M.; Xue, X. S.; Guo, J.; Wang, Y.; Cheng, J. P. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3119. (c) Xue, X. S.; Wang, Y.; Li, M.; Cheng, J. P. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 4280. (d) Yan, T.; Zhou, B.; Xue, X. S.; Cheng, J. P. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 9006. (e) Zhang, P.; Li, M.; Xue, X. S.; Xu, C.; Zhao, Q.; Liu, Y.; Wang, H.; Guo, Y.; Lu, L.; Shen, Q. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 7486. (f) Zhou, B.; Yan, T.; Xue, X. S.; Cheng, J. P. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6128. (g) Li, M.; Xue, X. S.; Cheng, J. P. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7977. (h) Li, M.; Zhou, B.; Xue, X. S.; Cheng, J. P. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 8697. (i) Yang, J. D.; Wang, Y.; Xue, X. S.; Cheng, J. P. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 4129. (j) Zhou, B.; Xue, X. S.; Cheng, J. P. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 1287. (k) Li, M.; Sang, Y.; Xue, X. S.; Cheng, J. P. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 3333. (l) Li, M.; Zheng, H.; Xue, X. S.; Cheng, J. P. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 1278. (m) Zhang, J.; Yang, J.-D.; Zheng, H.; Xue, X. S.; Mayr, H.; Cheng, J.-P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12690.
- [19] (a) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157. (b) Klippenstein, S. J.; Pande, V. S.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 528.
- [20] Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378.
- [21] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Jr., J. E. P.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Revision D. 01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
- [22] Naumann, D.; Wilkes, B.; Kischkewitz, J. *J. Fluorine Chem.* **1985**, *30*, 73.
- [23] Naumann, D.; Kischkewitz, J. *J. Fluorine Chem.* **1990**, *46*, 265.
- [24] Haszeldine, R. N. *N. J. Chem. Soc.* **1949**, 2856.
- [25] Stefani, A. P.; Herk, L.; Szwarc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4732.
- [26] Akiyama, T.; Kato, K.; Kajitani, M.; Sakaguchi, Y.; Nakamura, J.; Hayashi, H.; Sugimori, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 3531.
- [27] Sangster, J. M.; Thynne, J. C. *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 2746.
- [28] Kamigata, N.; Fukushima, T.; Yoshida, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1559.
- [29] Hu, L.-Q.; Huang, W.-Y. *Chin. J. Chem.* **1989**, *9*, 498 (in Chinese). (胡里清, 黄维垣, 有机化学, **1989**, *9*, 498.)
- [30] Billard, T.; Roques, N.; Langlois, B. R. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3813.
- [31] Gong, J.; Fuchs, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4486.
- [32] Lai, C.; Mallouk, T. E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1359.
- [33] Shi, G.; Shao, C.; Pan, S.; Yu, J.; Zhang, Y. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 38.
- [34] Beatty, J. W.; Douglas, J. J.; Cole, K. P.; Stephenson, C. R. *J. Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1.
- [35] Kawamura, S.; Sodeoka, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8740.
- [36] Billard, T.; Roques, N.; Langlois, B. R. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3069.
- [37] Umemoto, T. *J. Fluorine Chem.* **2014**, *167*, 3.
- [38] (a) Gleiter, R.; Haberhauer, G.; Werz, D. B.; Rominger, F.; Bleihöller, C. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2010. (b) Vogel, L.; Wonner, P.; Huber, S. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, DOI: 10.1002/anie.201809432.

(Cheng, B.; Fan, Y.)