

三氟甲磺酸三氟甲酯的反应研究进展

冉龙玉 张成潘*

(武汉理工大学化学化工与生命科学学院 武汉 430070)

摘要 含氟化合物的合成离不开含氟试剂的开发和应用。由于氟原子的特殊效应,含氟试剂通常表现出不同于不含氟类似物的反应性质和规律。在众多三氟甲氧基化试剂中,三氟甲磺酸三氟甲酯因具有制备简单、成本低廉及反应性质多样等优点,近年来受到越来越多的关注。该试剂可以在氟负离子引发下快速分解得到三氟甲氧基阴离子,因此它常被看作是三氟甲氧基阴离子的储存体,被广泛用于亲核三氟甲氧基化反应。另外,三氟甲磺酸三氟甲酯在亲核试剂引发下分解产生的三氟甲氧基阴离子,由于其热稳定性较差,很容易进一步分解成氟光气和氟负离子,因此它还可以被用作羰基化试剂、氟甲酰化试剂、缩合试剂和亲核氟化试剂。重点介绍了三氟甲磺酸三氟甲酯在三氟甲氧基化反应、羰基化反应以及氟化反应中的研究进展。

关键词 三氟甲磺酸三氟甲酯;三氟甲氧基化;羰基化;氟化

An Overview of the Reactions with Trifluoromethyl Trifluoromethanesulfonate

Ran, Longyu Zhang, Chengpan*

(School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract Synthesis of fluorine-containing compounds is greatly dependent upon the development and application of fluorinated reagents. Thanks to the unique fluorine effects, fluorinated reagents usually exhibit different properties and reaction profiles from those of the non-fluorinated analogues. Among various trifluoromethoxylation reagents, trifluoromethyl trifluoromethanesulfonate has drawn much attention in recent years because of its easy preparation, low cost and diverse reactivities. This reagent rapidly decomposes to form trifluoromethoxy anion in the presence of fluoride ion, thus regarded as a reservoir of trifluoromethoxy anion, and has been widely used in the nucleophilic trifluoromethoxylation reactions. Moreover, the trifluoromethoxy anion derived from trifluoromethyl trifluoromethanesulfonate and nucleophiles has poor thermal stability and tends to decompose at room temperature to afford fluorophosgene and fluoride anion, which can be used as a carbonylation reagent, a fluoroformylation reagent, a condensation agent or a nucleophilic fluorination reagent. The trifluoromethoxylation, carbonylation and fluorination reactions with trifluoromethyl trifluoromethanesulfonate as the reagent are reviewed.

Keywords trifluoromethyl trifluoromethanesulfonate; trifluoromethoxylation; carbonylation; fluorination

氟是一种特殊的非金属元素,位于元素周期表第 II 周期、第 VII 主族。氟原子具有电负性最大、原子半径与氢原子相当、脂溶性好以及能够与碳原子形成最强的碳单键等特点^[1-2]。将氟原子引入有机小分子后,分子的体积不会发生显著变化,但是却会明显改变原来分子的物理、化学和生物学性质^[1-2]。氟原子的特殊性赋予了含氟化合物许多独特的性质,比如高热和化学稳定性、低沸点、低表面张力、“氟碳相”特性、高度极化和静电特性、伪拟效应、代谢稳定性、合适的脂溶性和优良的生

物利用度等^[2]。利用氟原子和含氟基团来调控目标分子的立体电子性质和功能,在医药、农药和材料等领域已经得到了广泛的应用^[2-3]。

氟原子的引入还会极大地改变有机试剂的反应性质^[1,4]。比如碘甲烷和三氟碘甲烷,前者是很强的甲基化试剂,可以通过 S_N2 取代反应直接对亲核试剂进行甲基化;后者却不能与亲核试剂进行 S_N2 三氟甲基化反应,取而代之的是亲卤反应、自由基三氟甲基化反应或者还原三氟甲基化反应。再比如乙烯和四氟乙烯,前者是富

* Corresponding author. E-mail: cpzhang@whut.edu.cn

Received February 12, 2022; revised March 13, 2022; published online March 29, 2022.

Project supported by the Wuhan University of Technology.

武汉理工大学资助项目。

电子 π 体系, 一般与亲电试剂加成、取代或者偶联; 后者是缺电子 π 体系, 通常与亲核试剂取代、加成, 或者与少数亲电试剂进行自由基加成, 也可以发生脱氟偶联反应等。

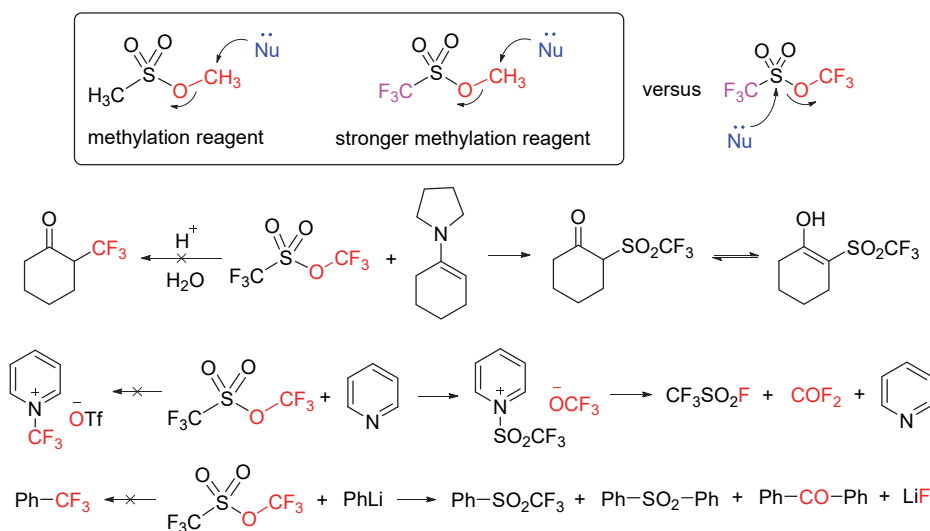
众所周知, 甲磺酸甲酯和三氟甲磺酸甲酯是活性很高的亲电甲基化试剂, 它们与亲核试剂反应时, 分子中 OCH_3 上的 CH_3 接受亲核进攻, 致使 $\text{O}-\text{CH}_3$ 键断裂, 进而得到甲基化产物(Scheme 1)。然而, 对于全氟化的三氟甲磺酸三氟甲酯($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$), 在接受亲核试剂进攻时, 仅发生 $\text{S}-\text{OCF}_3$ 键的断裂, 生成复杂的混合物(Scheme 1)^[5]。1979 年, Kobayashi 等^[6]发现, 三氟甲磺酸三氟甲酯与 1-吡咯烷-1-环己烯反应, 没有得到预期的三氟甲基化产物, 最终生成了 α -三氟甲磺酰基环己酮(Scheme 1)。1987 年, Taylor 和 Martin^[5]还报道了三氟甲磺酸三氟甲酯与不同亲核试剂(如吡啶、苯基锂、三乙胺等)的反应, 得到的都不是三氟甲基化产物(Scheme 1)。可见, 氟原子的引入明显改变了这些试剂的反应规律, 即三氟甲磺酸三氟甲酯不再是甲基化试剂, 而成了一种高活性的三氟甲磺酰化试剂。

三氟甲磺酸三氟甲酯($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$, TFMT)在低温下为无色液体, 沸点约 21°C , 极易挥发, 热稳定性高, 对水和空气不敏感, 即使在较低温度的氢氧化钠水溶液中也能稳定存在, 但是对氟负离子、有机金属试剂和各种含氮亲核体等异常敏感, 一旦遭遇便会快速分解^[5]。三氟甲磺酸三氟甲酯与氟盐反应时, 游离的氟负离子

可以专一性地进攻三氟甲磺酰基的硫原子, 促使 $\text{S}-\text{OCF}_3$ 键断裂, 进而得到亲核性的三氟甲氧基阴离子(Scheme 2)。因此, 三氟甲磺酸三氟甲酯可以被看作是三氟甲氧基阴离子的储存体或者前体。近年来, 它被广泛用于亲核三氟甲氧基化反应中, 合成多种含三氟甲氧基的功能分子。但是, 由于游离的三氟甲氧基阴离子的热稳定性较差, 容易分解成氟光气和氟负离子(Scheme 2), 影响三氟甲氧基化效果, 所以三氟甲磺酸三氟甲酯的三氟甲氧基化反应通常需要在低温下引发和进行。到目前为止, 三氟甲磺酸三氟甲酯已经实现了对有机卤化物、有机金属络合物、芳基硼酸和锡试剂、芳基重氮盐、 α -重氮羧基化合物以及烯烃等的三氟甲氧基化反应。另一方面, 利用三氟甲磺酸三氟甲酯在亲核试剂引发下现场分解产生三氟甲氧基阴离子, 并在室温下进一步裂解成氟光气和氟负离子的特点, 它还被用作羰基化试剂、氟甲酰化试剂、缩合试剂和亲核氟化试剂, 在有机合成中发挥作用。

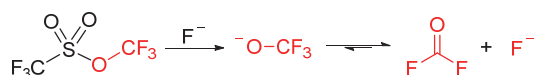
1 三氟甲磺酸三氟甲酯的合成

三氟甲磺酸三氟甲酯($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$, TFMT)的合成方法已有几种报道(Scheme 3)^[5-11]。1965 年, Nofle 和 Cady^[7]利用 SbF_5 催化双(三氟甲磺酰)过氧化物在 10°C 下分解, 首次合成了三氟甲磺酸三氟甲酯(产率 67%)。随后, Olah 等^[8]发现, 三氟甲磺酸与氟磺酸在 165°C 下回流反应 10 h, 也能制备三氟甲磺酸三氟甲酯, 但是产



图式 1 三氟甲磺酸三氟甲酯的早期应用

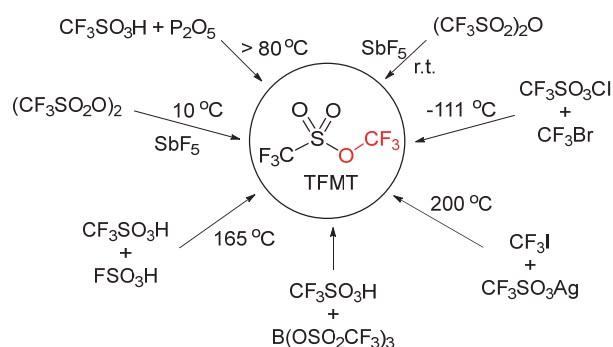
Scheme 1 Initial application of trifluoromethyl trifluoromethanesulfonate



图式 2 三氟甲磺酸三氟甲酯在氟负离子引发下现场生成 $^-\text{OCF}_3$ 阴离子

Scheme 2 *In situ* generation of $^-\text{OCF}_3$ anion from trifluoromethyl trifluoromethanesulfonate induced by fluoride ion

率较低(仅为 19%). 1977 年, Engelbrecht 等^[9]还报道了 $\text{B}(\text{OTf})_3$ 与三氟甲磺酸反应制备三氟甲磺酸三氟甲酯的方法, 但是该方法的产率仍不佳. 1979 年, Kobayashi 等^[6]采用三氟碘甲烷和三氟甲磺酸银在苯中 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 24 h, 以 86% 的产率得到了三氟甲磺酸三氟甲酯. 1980 年, Katsuhara 等^[10]还发现, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCl}$ 与三氟溴甲烷在 $-111\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 1 h, 能以 95% 的产率得到三氟甲磺酸三氟甲酯. 1987 年, Taylor 和 Martin^[5]利用 SbF_5 为催化剂, 在室温下分解三氟甲磺酸酐, 以 80% 的产率合成了三氟甲磺酸三氟甲酯. 尽管后面的方法较好地解决了产物产率低的问题, 但是它们普遍存在以下缺点: (1) 原料不易获得、难驾驭或者成本高; (2) 反应条件苛刻, 有安全隐患; (3) 分离纯化困难; (4) 需要专门的实验设备. 1981 年, Oudrhiri 等^[11]在全氟烷基磺酸酐与酸混合分解产生全氟烷基磺酸酯的基础上, 开发了一种由三氟甲磺酸与五氧化二磷回流反应直接制备三氟甲磺酸三氟甲酯的方法. 该方法不仅在一定程度上克服了前面方法的缺陷, 而且产率还可维持在 70% 左右. 我们^[12]使用该方法大规模地合成了三氟甲磺酸三氟甲酯, 其产率也可以达到 66% 以上. 目前人们普遍使用 Taylor/Martin 和 Oudrhiri 的方法来合成三氟甲磺酸三氟甲酯, 特别是 Oudrhiri 的方法更适合该试剂的大规模生产.



图式 3 三氟甲磺酸三氟甲酯的合成方法汇总

Scheme 3 A summary of synthetic methods for trifluoromethyl trifluoromethanesulfonate

2 三氟甲磺酸三氟甲酯作为三氟甲氧基化试剂的反应研究

三氟甲氧基(OCF_3)因具有良好的稳定性和特殊的立体电子效应而备受化学家们关注^[13]. 一些含三氟甲氧基的化合物已被广泛地应用于医药、农药和材料研究领域. 发展简便、有效的方法合成含三氟甲氧基的化合物, 对发现新功能分子和实现其应用具有重要意义. 传统的合成烷基或芳基三氟甲醚的方法, 通常是从相应的醇或酚出发, 先制成氟甲酸酯、硫代氯(氟)甲酸酯、硫代碳酸酯或者三氯甲醚, 再经过氟化反应或者氟氯交换反应来间接制备^[13]. 这些方法一般需要使用高毒性、高腐蚀性的催化剂和无水 HF 作为氟化试剂, 反应条件苛刻, 官能团耐受性差, 底物适用范围窄. 除此之外, 间接的三氟甲氧基化方法还包括多种不同类型的三氟甲氧基化试剂对醇、酚、酸和羟胺的亲电、自由基或者氧化三氟甲基化反应, 以及氟化试剂对芳氧二氟乙酸的脱羧氟化反应等^[14-15]. 自从发现 CF_3OF 可以对芳烃和烯烃进行自由基三氟甲氧基化加成以来, 越来越多的化学家致力于研究直接的三氟甲氧基化方法^[16]. 然而, CF_3OF 有剧毒, 制备不易且成本较高, 因此其应用受到较大的限制.

近年来, 随着有机氟化学的快速发展, 一系列安全、新颖、高效且便捷的三氟甲氧基化试剂和反应被报道(图 1)^[13]. 按照机理的不同, 这些试剂可以分为自由基型和亲核型三氟甲氧基化试剂. 其中, 自由基型三氟甲氧基化试剂除了前面提到的 CF_3OF 以外, 还包括最近被 Ngai, Togni 和 Hopkinson 等^[17]用于三氟甲氧基化反应的“ N-OCF_3 ”试剂和过氧三氟甲醚(CF_3OOCF_3)(图 1). 早期, 化学家们利用氟光气与氟盐反应, 原位制备了具有亲核性的三氟甲醇盐, 后来利用三氟甲磺酸三氟甲酯与氟盐在低温下反应, 更方便地合成了亲核型三氟甲氧基化试剂, 其中包括 AgOCF_3 和 CsOCF_3 ^[18]. 最近, Umemoto 等^[19]使用由铈盐降解产生的全氟丁基磺酸三氟甲酯作为三氟甲磺酸三氟甲酯的替代物, 成功实现了

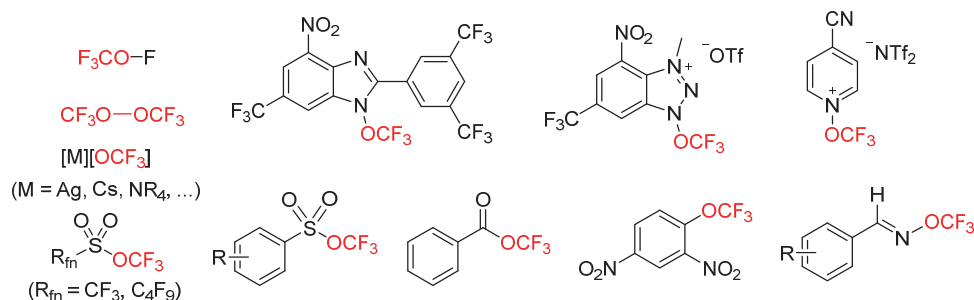


图 1 目前已知的三氟甲氧基化试剂

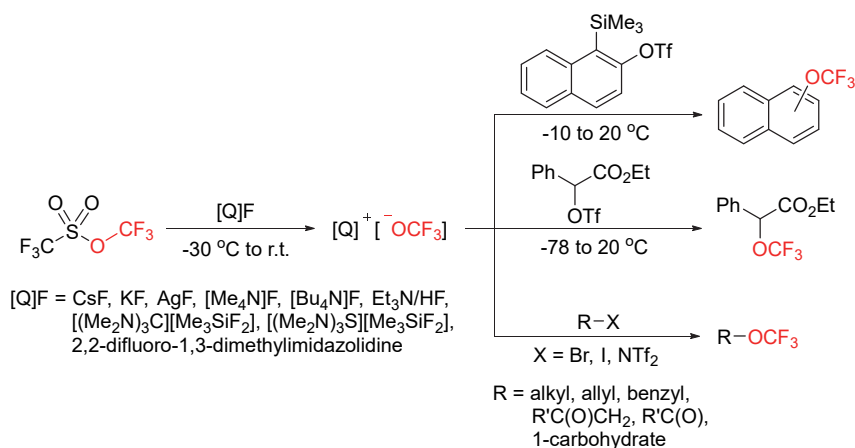
Figure 1 Known trifluoromethoxylation reagents

相关三氟甲氧基化反应. 此外, Langlois 和 Sanford 等^[20]利用 2,4-二硝基三氟甲氧基苯为三氟甲氧基化试剂, 也完成了一些亲核三氟甲氧基化反应. 汤平等^[21-22]使用芳基磺酸三氟甲酯和(*E*)-*O*-三氟甲基苯甲醛肟为三氟甲氧基化试剂, 分别系统地对多种底物进行了三氟甲氧基化. 胡金波等^[23]以苯甲酸三氟甲酯为三氟甲氧基化试剂, 也实现了对多种亲电底物的三氟甲氧基化反应. 这些试剂在进行三氟甲氧基化反应之前, 基本上都是先原位生成三氟甲氧基阴离子再发挥作用. 在这些试剂中, 三氟甲磺酸三氟甲酯由于制备简单、成本低廉、活性高且性质多样, 已成为当前最常用的亲核型三氟甲氧基化试剂之一. 基于三氟甲磺酸三氟甲酯, 化学家们合成了许多含有不同阳离子的三氟甲醇盐, 并发展了很多优秀的三氟甲氧基化反应.

早在 2008 年, Kolomeitsev 等^[24]利用有机或者无机氟盐与三氟甲磺酸三氟甲酯反应, 在低温下原位合成了三氟甲醇盐, 然后将多种亲电试剂, 如芳炔前体、三氟甲磺酸酯、烷基或苄基卤代物, 转化为相应的三氟甲醚

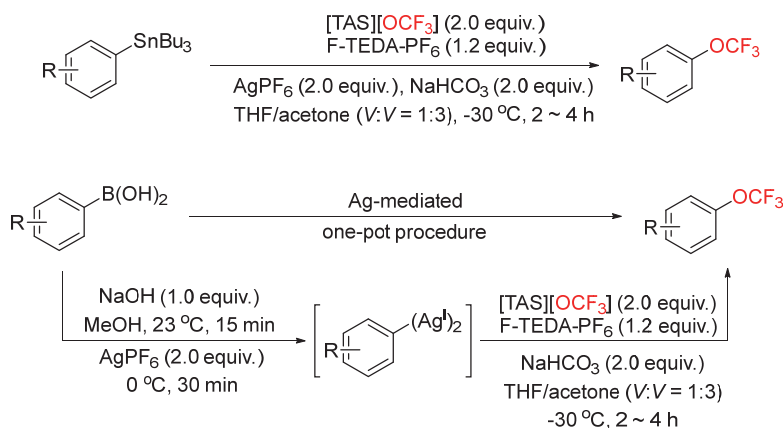
(Scheme 4). 类似地, Billard 等^[25]使用氟化银或四正丁铵三苯基二氟硅酸盐与三氟甲磺酸三氟甲酯反应, 原位生成 AgOCF_3 或 $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{OCF}_3]$, 并在温和条件下将一级烷基溴代物或碘代物、 α -溴或碘代羰基化合物、酰溴、一级和二级苄基或烯丙基溴代物等转化为相应的三氟甲氧基化产物(Scheme 4). 该策略还可以用于实验室, 较大规模地制备了各种 α -三氟甲氧基取代的羰基化合物^[26].

2011 年, Ritter 等^[27]使用三氟甲磺酸三氟甲酯原位生成的 $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}][\text{OCF}_3]$ 或 $[\text{TAS}][\text{OCF}_3]$ 为三氟甲氧基化试剂, 实现了银介导的芳基锡试剂和芳基硼酸的三氟甲氧基化反应(Scheme 5). 该反应可能经历了芳基双银中间体的形成、氧化以及和三氟甲氧基阴离子的配体交换等过程. 这是首例关于金属介导的三氟甲氧基阴离子对芳基底物三氟甲氧基化反应的报道, 但不足之处是该反应不能有效地对含有碱性基团(如氨基和吡啶等)的底物进行三氟甲氧基化.



图式 4 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$ 在不同氟盐引发下对多种亲电试剂的三氟甲氧基化反应

Scheme 4 Trifluoromethoxylation of various electrophiles with $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$ in the presence of different fluorides



图式 5 由 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$ 衍生的 $[\text{TAS}][\text{OCF}_3]$ 在银盐促进下对芳基硼酸和芳基锡试剂的三氟甲氧基化反应

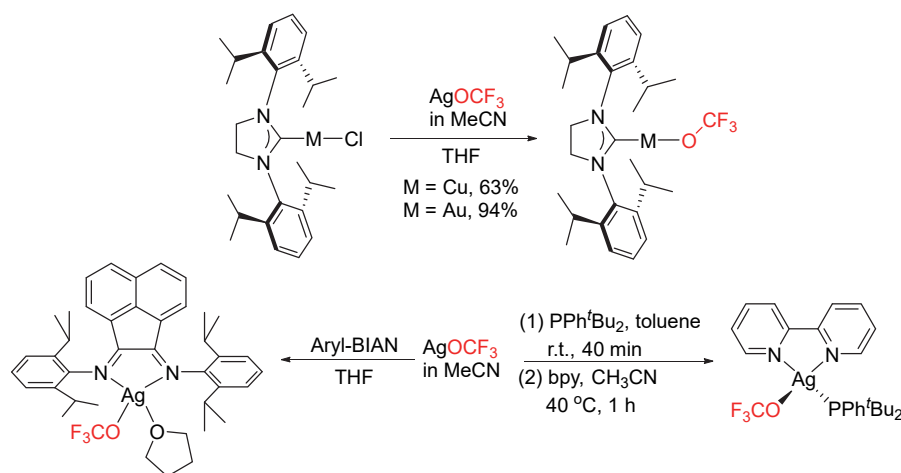
Scheme 5 Silver-mediated trifluoromethoxylation of arylboronic acids and aryltin compounds with $[\text{TAS}][\text{OCF}_3]$ derived from $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$

2012 年, Vicic 等^[28]合成了首例能够在室温下稳定存在的三氟甲氧基亚铜和三氟甲氧基金配合物(Scheme 6). 它们是用相应的氮杂环卡宾配位的金属氯化物与 AgOCF_3 反应制备的, 而 AgOCF_3 又是由三氟甲磺酸三氟甲酯与 AgF 反应生成的. 三氟甲氧基银一般在乙腈溶液中低温保存, 室温、光照、水分或者除去溶剂均会使其快速分解为氟化银. 后来, Weng 和 Shen 等^[29-30]利用大位阻的双齿氮配体和氮膦配体组合, 分别与由三氟甲磺酸三氟甲酯和氟化银反应生成的三氟甲氧基银配位结合, 即合成了对空气相对稳定或者对热和光不敏感的三氟甲氧基银复合物(Scheme 6). 在这些配合物中, 三氟甲氧基阴离子与金属中心以部分共价键的形式键合. 通过研究这些结构确凿的三氟甲氧基金属复合物, 对理解反应机理和发展新的三氟甲氧基化反应, 具有重要的指导作用.

近年来, 刘国生等^[31]系统地研究了由三氟甲磺酸三氟甲酯衍生的 AgOCF_3 和 CsOCF_3 在钯催化下对烯烃的三氟甲氧基化反应(Scheme 7). 2015 年, 他们^[31a]以 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ 为催化剂, 三氟甲磺酸三氟甲酯与氟化银反应生成的 AgOCF_3 为三氟甲氧基化试剂, Selectfluor-BF_4 为氧化剂, 成功地对 *N*-(2-取代戊-4-烯基)芳磺酰胺类化合物进行了末端 *N*-环化及三氟甲氧基双官能团化反应, 选择性地得到了一系列三氟甲氧基取代的吡啶衍生物. 在此基础上, 他们^[31b]利用三氟甲磺酸三氟甲酯与氟化铯反应生成的 CsOCF_3 为三氟甲氧基源, $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ 为催化剂, 并借助大位阻双齿含氮手性配体, 实现了 *N*-(戊-4-烯基)芳磺酰胺类化合物的 *N*-环化及对映选择性三氟甲氧基化反应, 以良好的产率和立体选择性合成了 3-三氟甲氧基取代的吡啶. 采用类似的策略, 他们^[31c]还完成了钯催化的 AgOCF_3 对 *N*-叔丁基氧

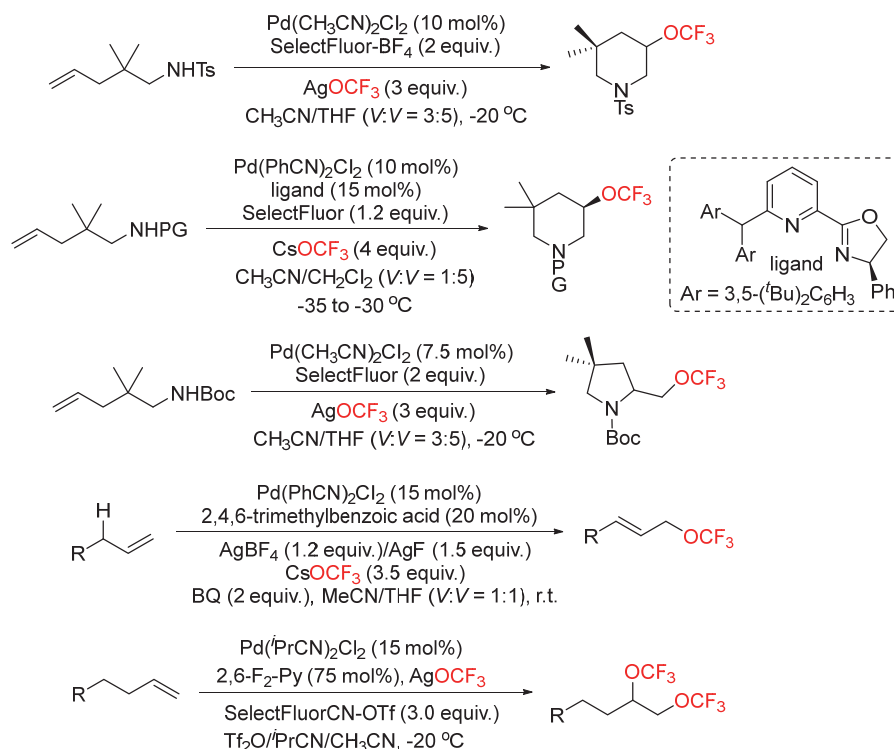
甲酰戊烯胺的非末端 *N*-环化和三氟甲氧基化反应, 合成了 2-(三氟甲氧基)甲基取代的吡咯. 通过改变底物中氮原子上的保护基, 选择性地构建了三氟甲氧基取代的五元杂环. 此外, 该课题组^[31d]以三氟甲磺酸三氟甲酯与氟化铯反应生成的 CsOCF_3 为三氟甲氧基化试剂, 苯醌为氧化剂, 均三甲苯基甲酸、四氟硼酸银和氟化银为添加剂, 还实现了钯催化的末端烯丙基的 *C*-*H* 键活化三氟甲氧基化反应, 方便地合成了双键重排后的直链烯丙基三氟甲醚. 他们^[31e]使用大大过量的 AgOCF_3 为三氟甲氧基源, $\text{Pd}(\text{PrCN})_2\text{Cl}_2$ 为催化剂, 2,6-二氟吡啶为添加剂, 活性更高的 $\text{Selectfluor}^{\text{CN}}\text{-OTf}$ 为氧化剂, 还开发了一种对末端未活化烯烃的双三氟甲氧基化方法. 机理研究表明, 上述反应可能都经历了如下过程: 首先, 钯催化剂与底物经胺环化插入或 *C*-*H* 键活化形成烷基二价钯物种, 然后烷基二价钯物种被氧化成烷基四价钯中间体, 再与三氟甲氧基阴离子进行配体交换, 最后还原消除得到目标产物. 这些反应虽然使用了大大过量的三氟甲氧基化试剂和添加剂, 但是它们的反应条件温和, 官能团耐受性好, 底物范围广, 产率优良, 为相关化合物的合成提供了便捷的方法.

2016 年, 张成潘等^[32]报道了银介导的 -OCF_3 阴离子对 α -重氮羧酸酯的三氟甲氧基化反应(Scheme 8). 以三氟甲磺酸三氟甲酯与氟化银反应预先制备或者原位产生的三氟甲氧基银为三氟甲氧基源, 多种 α -重氮芳基乙酸酯和 α -重氮烯基乙酸酯均能在温和条件下转化成相应的三氟甲氧基化产物, 不需要额外催化剂和添加剂的参与. 其中, α -重氮烯基乙酸酯反应后得到的是双键迁移的 γ -三氟甲氧基- α,β -不饱和羧酸酯产物. 该反应可能经历了 AgOCF_3 对重氮的插入以及质子化过程. 产物中增加的氢可能来自溶液中残留的水分.



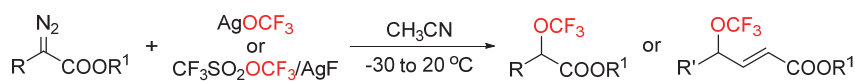
图式 6 利用 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$ 衍生的 AgOCF_3 合成相对稳定的三氟甲氧基金属配合物

Scheme 6 Synthesis of the relatively stable trifluoromethoxy-metal complexes using AgOCF_3 derived from $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$



图式 7 由 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$ 衍生的三氟甲醇盐在钯催化下对烯烃的三氟甲氧基化反应

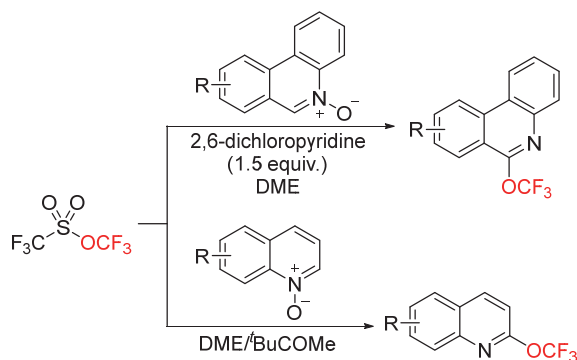
Scheme 7 Palladium-catalyzed trifluoromethoxylation of alkenes with trifluoromethoxides derived from $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$



图式 8 由 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$ 衍生的 AgOCF_3 对 α -重氮羧酸酯的三氟甲氧基化反应

Scheme 8 Trifluoromethoxylation of α -diazo carboxylates with AgOCF_3 derived from $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$

2018 年, Hartwig 等^[33]研究了 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$ 对 N -氧化物的三氟甲氧基化反应(Scheme 9). 该反应能够在室温下使一系列 8-取代喹啉 N -氧化物和菲啉 N -氧化物转化为相应的三氟甲氧基喹啉和菲啉衍生物. 当使用 $\text{R}_m\text{SO}_2\text{OR}_m$ ($\text{R}_m = \text{C}_2\text{F}_5, \text{C}_4\text{F}_9$) 替代 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$ 参与反应时, 他们还合成了五氟乙基和九氟丁基醚. 该方法



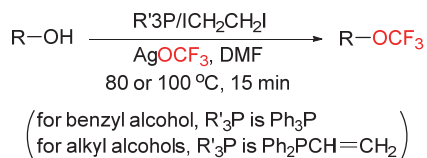
图式 9 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$ 对喹啉和菲啉 N -氧化物的三氟甲氧基化反应

Scheme 9 Trifluoromethoxylation of quinoline N -oxides and phenanthridine N -oxides with $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$

为制备氮杂芳基全氟烷基醚提供了新的思路. 机理研究表明, 此反应可能经历了如下过程: 首先 N -氧化物的氧负中心进攻三氟甲磺酸三氟甲酯, 生成 N -三氟甲磺酸酯并释放出三氟甲氧基阴离子, 随后三氟甲氧基阴离子进攻氮原子的邻位碳, 同时脱去一分子三氟甲磺酸, 便可得到三氟甲氧基化产物.

此外, 肖吉昌等^[34]利用三氟甲磺酸三氟甲酯与氟化银反应生成的三氟甲氧基银为 OCF_3 源, 在 $\text{R}_3\text{P}/\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 组合的作用下, 快速将醇类底物活化并官能团化成脱羟三氟甲氧基化产物, 产率中等至良好(Scheme 10). 对于不同的醇, R_3P 的选择也不同. 当苄醇为底物时, R_3P 为 Ph_3P ; 当普通烷基醇参与反应时, 则 R_3P 为 $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CH}_2$. 在该反应中, R_3P 首先与 $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 作用形成 $\text{R}_3\text{P}\text{I}_2$, 接着与溶剂 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)反应生成碘代 Vilsmeier-Haack 中间体, 然后将醇活化, 再接受三氟甲氧基阴离子的亲核进攻, 最后得到三氟甲醚.

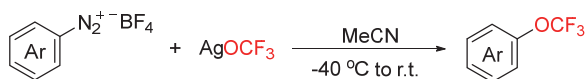
2019 年, 唐真宇课题组^[35]还实现了 AgOCF_3 对(杂)芳基重氮四氟硼酸盐的 Sandmeyer 型三氟甲氧基化反应



图式 10 由 CF₃SO₂OCF₃ 衍生的 AgOCF₃ 对醇类化合物的脱羟三氟甲氧基化反应

Scheme 10 Dehydroxytrifluoromethoxylation of alcohols with AgOCF₃ derived from CF₃SO₂OCF₃

(Scheme 11). 他们使用三氟甲磺酸三氟甲酯与氟化银反应原位生成或者预先制备的 AgOCF₃ 为三氟甲氧基化试剂, 即可将多种(杂)芳基重氮盐直接转化为相应的(杂)芳基三氟甲醚。其中, 预先制备的 AgOCF₃ 的乙腈溶液的反应效果更佳。控制实验表明, 该反应可能经历了单电子转移引发的自由基芳基亲核取代机理(S_{RN}1(Ar))。



图式 11 由 CF₃SO₂OCF₃ 衍生的 AgOCF₃ 对芳基重氮盐的三氟甲氧基化反应

Scheme 11 Trifluoromethoxylation of aryl diazonium salts with AgOCF₃ derived from CF₃SO₂OCF₃

此外, 由芳基磺酸与 Togni's 试剂反应制备的芳基磺酸三氟甲酯、芳基甲醛与 *N*-三氟甲氧基邻苯二甲酰亚胺反应制备的(*E*)-*O*-三氟甲基苯甲醛肟以及苯甲酰溴与三光气和氟化钾反应制备的苯甲酸三氟甲酯, 在氟负离子引发下也可以产生相应的三氟甲醇盐(包括 AgOCF₃ 和 CsOCF₃ 等), 利用这些三氟甲醇盐, 汤平平 and 胡金波等^[21-23]还报道了一系列对不同类型底物的三氟甲氧基化和三氟甲氧基双官能团化反应。另外, 以三光气、氟光气、二氟卡宾试剂或者甲基三氟甲醚(CH₃OCF₃)为初始原料, 分别经氟负离子取代和加成、氟负离子加成、氧化和氟负离子加成、或者与叔胺反应, 现场生成三氟甲氧基阴离子, 再对亲电底物进行三氟甲氧基化反应, 也取得了较大的成功^[36]。这些优秀的方法同样为含三氟甲氧基化合物的合成提供了简洁、高效的新途径。由于这些反应不是由三氟甲磺酸三氟甲酯演化的, 故在此不再赘述, 感兴趣的读者可以阅读相关综述^[13]。

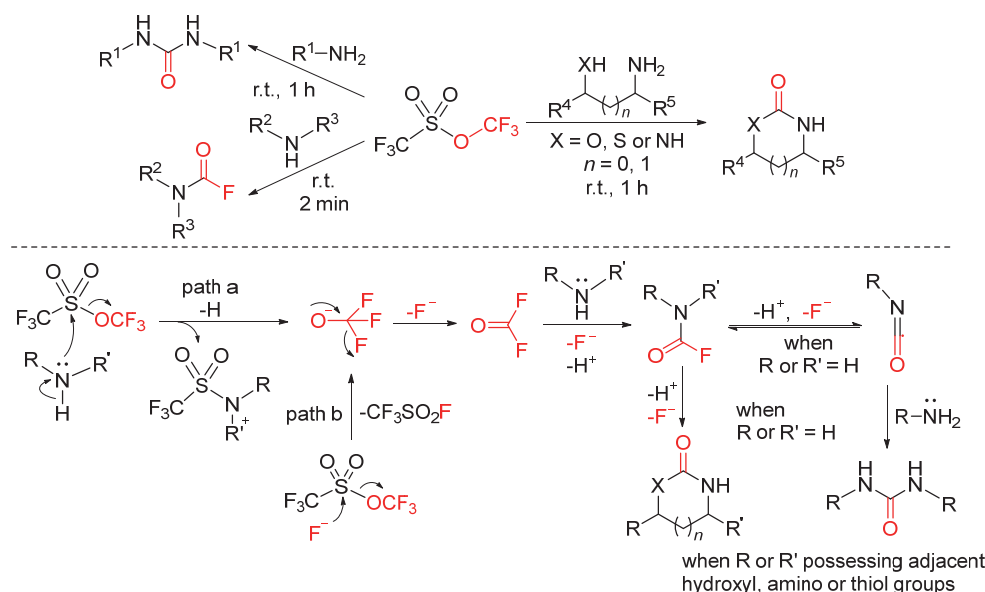
3 三氟甲磺酸三氟甲酯作为羰基化试剂的反应研究

脲及其衍生物在有机合成中发挥着核心作用, 它们作为农用化学品、医药和功能材料也得到了广泛的应用^[37a]。氨基甲酰氟既可作为是异氰酸酯、氨基甲酸酯、*N*-氟烷基胺和脲类化合物的合成前体, 也可作为酶抑制剂和合成杀虫剂的原料^[37b], 但是它的合成通常需要使用剧毒的试剂或者苛刻的反应条件。开发简单、高效、

温和且环境友好的方法合成氨基甲酰氟和脲类化合物, 无论对药物化学家还是材料化学家而言, 都是非常具有吸引力的。尽管三氟甲磺酸三氟甲酯在三氟甲氧基化反应中的应用已比较成熟, 但是关于它在其他方面的应用却很少被报道。由于三氟甲磺酸三氟甲酯与亲核试剂反应现场生成的三氟甲氧基阴离子在室温下会快速分解产生氟光气和氟负离子, 而氟光气又是很好的羰基化试剂和缩合剂^[38], 因此 CF₃SO₂OCF₃ 还可用作氟光气的贮存体直接参与相关反应^[39]。

2019 年, 张成潘等^[39]发现, 三氟甲磺酸三氟甲酯在无任何催化剂和添加剂参与条件下, 与胺类化合物室温混合, 能快速制备羰基化产物(Scheme 12)。其中, 胺类底物的种类对反应结果的影响很大。当三氟甲磺酸三氟甲酯与一级胺反应时, 能以优秀的产率得到脲类衍生物。当三氟甲磺酸三氟甲酯与二级胺反应时, 则以很高的产率得到 *N*-酰基氟化产物。当底物中氨基邻近位置含有氨基、羟基或巯基时, 反应得到的是环脲或其类似物。此外, 当反应液中同时存在醇和胺类底物时, 三氟甲磺酸三氟甲酯会选择性地与胺反应, 表现出非常高的化学选择性。通过对比三氟甲磺酸三氟甲酯和其他羰基化试剂(“CO”源)与苯胺的反应发现, 4-甲磺酸三氟甲酯、苯甲酸三氟甲酯和三光气的反应效果明显比三氟甲磺酸三氟甲酯差; 而 CsOCF₃ 和 AgOCF₃ 的反应效果与 CF₃SO₂OCF₃ 的相当, 但是后者对醇和胺的选择性明显优于前面两者。可见, 在没有其它添加剂的条件下, 对胺类底物而言, 三氟甲磺酸三氟甲酯是最佳的羰基化试剂。该反应具有条件温和、操作简单、速度快、选择性高、产率优秀、底物适用范围广、官能团耐受性好及后处理容易等优点, 能够简捷高效地制备目标产物。参照 2001 年 Sharpless 等^[40]提出的点击化学的概念(即在简单条件下能够将较小的结构单元快速可靠地拼接成结构多样的偶联分子), 此反应被定义为一类新的点击反应^[39]。

该反应可能经历了如下机理(Scheme 12)^[40]: 首先, 胺中氮原子上的孤对电子进攻 CF₃SO₂OCF₃ 中的硫原子, 生成⁻OCF₃ 阴离子和三氟甲磺酰胺(path a)。⁻OCF₃ 阴离子经 α-氟消除快速裂解为氟光气和氟负离子。随后, 另一分子的胺进攻 COF₂ 的羰基碳原子并发生消除, 生成氨基甲酰氟和等物质的量的 HF。当底物为伯胺时, 氨基甲酰氟可继续消除一分子 HF 形成异氰酸酯(异氰酸酯结合 HF 又可以回到氨基甲酰氟, 该过程是可逆的)。不论是氨基甲酰氟还是异氰酸酯, 均可与胺反应, 生成尿素衍生物。如果底物中氨基的邻近位置含有氨基、羟基或者巯基, 则氨基甲酰氟和异氰酸酯会迅速发生环化, 生成五元或六元杂环化合物。由于反应中仅发现了微量的三氟甲磺酰胺, 因此由⁻OCF₃ 阴离子分解



图式 12 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$ 与胺类化合物的点击反应
Scheme 12 Click reaction of amines with $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$

产生的氟负离子以及胺与氟光气缩合产生的氟化物可能是降解三氟甲磺酸三氟甲酯的主要引发剂(path b).

4 三氟甲磺酸三氟甲酯作为氟化试剂的反应研究

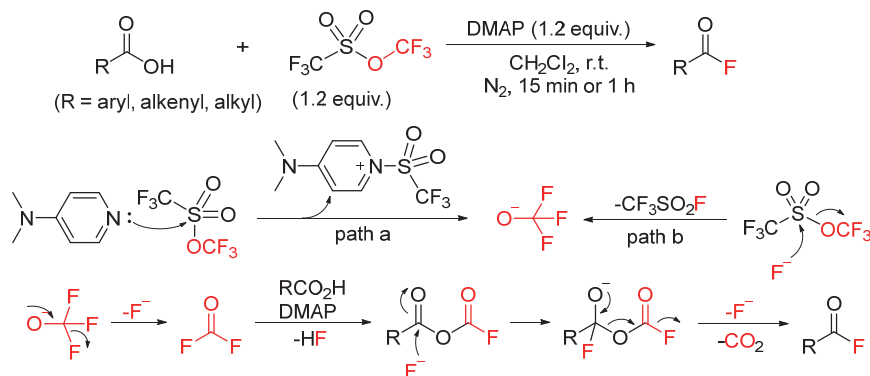
酰基氟化物(RCOF)是一类重要的羧酸衍生物,它可以用作“RCO”、“R”和“F”源,分别在酰化、脱羰基偶联和氟化反应中应用^[41]. 酰基氟化物通常是利用氟化试剂对羧酸或其衍生物进行脱氧氟化或卤素交换反应制备的. 常用的氟化试剂包括有机或者无机氟盐、三聚氟氰、Ishikawa 试剂、*N,N,N,N*-四甲基氟代甲脒六氟磷酸盐(TFFH)、四氟化硫、二乙氨基三氟化硫(DAST)以及二(2-甲氧乙基)氨基三氟化硫(BAST)等^[12,41]. 但是这些试剂普遍毒性高,热稳定差,对水或空气敏感,使用条件苛刻,通常伴随有大量有害的副产物生成,其应用受到了一定的限制. 氟光气和无水氟负离子分别是高效的缩合试剂^[38]和亲核氟化试剂. 利用三氟甲磺酸三氟甲酯原位生成的三氟甲氧基阴离子能快速分解产生氟光气和氟负离子的特点, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CF}_3$ 还可以用作脱氧氟化试剂^[12]. 2020 年,张成潘等^[12]发现,三氟甲磺酸三氟甲酯在 4-(*N,N*-二甲胺基)吡啶(DMAP)等引发下能够对不同类型的羧酸进行直接的脱氧氟化反应,合成一系列结构复杂的酰氟化合物(Scheme 13). 不论是芳基羧酸还是烷基羧酸,甚至多官能团化的含羧酸的药物分子,均能被脱氧氟化,生成相应的酰氟衍生物. 与已报道的方法相比,该反应具有条件温和、操作简单、安全可控、产率高和官能团兼容性好等优点,大多数反应液

仅需盐酸水溶液和水洗涤,即可得到纯净的目标产物. 该方法在一定程度上弥补了使用其他氟化试剂制备酰氟的不足^[12].

叔胺引发 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$ 分解生成的氟光气和无水氟负离子是活化羧酸和发生氟化反应的关键中间体(Scheme 13)^[12]. 首先, DMAP 进攻三氟甲磺酸三氟甲酯的硫原子中心原位生成三氟甲氧基阴离子(path a),后者经 $\alpha\text{-F}$ 消除快速裂解为氟光气和氟负离子. 接着,羧酸在叔胺作用下与 COF_2 反应生成酰基(氟甲酸)酐,并接受氟负离子的亲核加成,再消除,最后生成酰氟. OCF_3 阴离子分解产生的氟负离子和 COF_2 与羧酸缩合产生的氟负离子,也是降解 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CF}_3$ 的重要引发剂(path b).

5 结论

总之,三氟甲磺酸三氟甲酯在不同亲核试剂的引发下可以原位生成相应的三氟甲醇盐,并在无过渡金属催化的条件下对多种亲电底物,如芳炔前体、三氟甲磺酸酯、烷基、烯丙基和苄基卤代物、酰卤以及喹啉 *N*-氧化物等,进行亲核三氟甲氧基化反应,在银催化下对芳基硼酸、芳基锡试剂、芳基重氮盐和 α -重氮羰基化合物进行三氟甲氧基化偶联,以及在钯催化下对烯烃进行三氟甲氧基双官能团化反应等. 此外,由于游离的三氟甲氧基阴离子的热稳定性较差,在室温下会快速分解产生氟光气和无水氟负离子,因此 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$ 除了用作亲核三氟甲氧基化试剂外,还可以用作氟光气和无水氟负离子的储存体. 利用这一特点,三氟甲磺酸三氟甲酯在无

图式 13 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$ 对羧酸的脱羟氟化反应Scheme 13 Dehydrofluorination of carboxylic acids with $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$

催化剂和添加剂参与的条件能够选择性地与胺类底物进行点击反应, 制备大量的脒类衍生物、*N*-甲酰氟和杂环化合物。同时, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$ 在叔胺引发下还可以对羧酸进行脱羟氟化反应, 合成相应的酰氟化合物。这是首次将 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$ 作为羰基化试剂、缩合剂和氟化试剂进行应用, 为在普通有机合成实验室中使用氟光气和无水氟负离子提供了借鉴, 也暗示着此类试剂在氟化反应中的应用潜力。鉴于 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$ 合成方便和反应性质多样, 我们相信在不久的将来会有更多关于三氟甲磺酸三氟甲酯的研究被报道。

References

- [1] Selected books: (a) Kirsch, P. *Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2013**.
(b) Szabó, K. J.; Selander, N. *Organofluorine Chemistry: Synthesis, Modeling, and Applications*, WILEY-VCH GmbH, Weinheim, Germany, **2021**.
(c) Ojima, I. *Frontiers of Organofluorine Chemistry*, World Scientific Publishing Europe Ltd., London WC2H 9HE, **2020**.
(d) Ameduri, B.; Fomin, S. *Fascinating Fluoropolymers and Their Applications*, In *Progress in Fluorine Science*, 1st ed, Elsevier, Netherlands, **2020**.
(e) Cahard, D.; Ma, J.-A. *Emerging Fluorinated Motifs: Synthesis, Properties, and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2020**.
- [2] Selected reviews: (a) O'Hagan, D. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 308.
(b) Johnson, B. M.; Shu, Y.-Z.; Zhuo, X.; Meanwell, N. A. *J. Med. Chem.* **2020**, 63, 6315.
(c) Alexandrino, D. A. M.; Mucha, A. P.; Almeida, C. M. R.; Carvalho, M. F. *Crit. Rev. Biotechnol.* **2021**, <https://doi.org/10.1080/07388551.2021.1977234>.
(d) Han, J.; Kiss, L.; Mei, H.; Remete, A. M.; Ponikvar-Svet, M.; Sedgwick, D. M.; Roman, R.; Fustero, S.; Moriwaki, H.; Soloshonok, V. A. *Chem. Rev.* **2021**, 121, 4678.
(e) Mondal, R.; Agbaria, M.; Nairoukh, Z. *Chem.-Eur. J.* **2021**, 27, 7193.
- [3] Selected reviews: (a) Inoue, M.; Sumii, Y.; Shibata, N. *ACS Omega* **2020**, 5, 10633.
(b) Bhutani, P.; Joshi, G.; Raja, N.; Bachhav, N.; Rajanna, P. K.; Bhutani, H.; Paul, A. T.; Kumar, R. *J. Med. Chem.* **2021**, 64, 2339.
(c) Zhang, M.; Li, S.; Zhang, H.; Xu, H. *Eur. J. Med. Chem.* **2020**, 205, 112629.
- (d) Jaye, J. A.; Sletten, E. M. *Polym. Chem.* **2021**, 12, 6515.
- [4] Selected reviews: (a) Pons, A.; Delion, L.; Poisson, T.; Charette, A. B.; Jubault, P. *Acc. Chem. Res.* **2021**, 54, 2969.
(b) Xiao, P.; Pannecoucke, X.; Bouillon, J.-P.; Couve-Bonnaire, S. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 6094.
(c) Aggarwal, T.; Sushmita; Verma, A. K. *Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 6452.
(d) Varga, B.; Csenki, J. T.; Tóth, B. L.; Béke, F.; Novák, Z.; Kotschy, A. *Synthesis* **2021**, 53, 4313.
(e) Wang, S.-M.; Han, J.-B.; Zhang, C.-P.; Qin, H.-L.; Xiao, J.-C. *Tetrahedron* **2015**, 71, 7949.
(f) Charpentier, J.; Früh, N.; Togni, A. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 650.
(g) Umemoto, T. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1757.
(h) Yang, J.; Zhao, H.-W.; He, J.; Zhang, C.-P. *Catalysts* **2018**, 8, 23.
- [5] Taylor, S. L.; Martin, J. C. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4147.
- [6] Kobayashi, Y.; Yoshida, T.; Kumadaski, I. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 40, 3865.
- [7] Nofle, R. E.; Cady, G. H. *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1010.
- [8] (a) Olah, G. A.; Ohayama, T. *Synthesis* **1976**, 319.
(b) Nofle, R. E. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1980**, 16, 195.
- [9] Engelbrecht, V. A.; Tschager, E. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 433, 19.
- [10] Katsuhara, Y.; DesMarteau, D. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2681.
- [11] (a) Oudrhiri-Hassani, M.; Germain, A.; Brunel, D.; Commeyras, A. *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 65.
(b) Oudrhiri-Hassani, M.; Brunel, D.; Germain, A.; Commeyras, A. *J. Fluorine Chem.* **1984**, 25, 219.
- [12] Song, H.-X.; Tian, Z.-Y.; Xiao, J.-C.; Zhang, C.-P. *Chem.-Eur. J.* **2020**, 26, 16261.
- [13] (a) Lin, J.-H.; Ji, Y.-L.; Xiao, J.-C. *Curr. Org. Chem.* **2015**, 19, 1541.
(b) Tlili, A.; Toulgoat, F.; Billard, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 11726.
(c) Lee, K. N.; Lee, J. W.; Ngai, M.-Y. *Synlett* **2016**, 27, 313.
(d) Besset, T.; Jubault, P.; Pannecoucke, X.; Poisson, T. *Org. Chem. Front.* **2016**, 3, 1004.
(e) Lee, K. N.; Lee, J. W.; Ngai, M.-Y. *Tetrahedron* **2018**, 74, 7127.
(f) Lee, J. W.; Lee, K. N.; Ngai, M.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 11171.
(g) Zhang, X.; Tang, P. *Sci. China: Chem.* **2019**, 62, 525.
(h) Jiang, X.; Tang, P. *Chin. J. Chem.* **2021**, 39, 255.
(i) Wang, Q.; Zhang, X.; Sorochinsky, A. E.; Butler, G.; Han, J.; Soloshonok, V. A. *Symmetry* **2021**, 13, 2380.
- [14] (a) Umemoto, T.; Adachi, K.; Ishihara, S. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 6905.
(b) Koller, R.; Stanek, K.; Stolz, D.; Aardoom, R.; Niedermann, K.; Togni, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 4332.
(c) Koller, R.; Huchet, Q.; Battaglia, P.; Welch, J. M.; Togni, A.

- Chem. Commun.* **2009**, 5993.
- (d) Liang, A.; Han, S.; Liu, Z.; Wang, L.; Li, J.; Zou, D.; Wu, Y.; Wu, Y. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 5102.
- (e) Hojczyk, K. N.; Feng, P.; Zhan, C.; Ngai, M.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 14559.
- (f) Feng, P.; Lee, K. N.; Lee, J. W.; Zhan, C.; Ngai, M.-Y. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 424.
- (g) Liu, J.-B.; Chen, C.; Chu, L.; Chen, Z.-H.; Xu, X.-H.; Qing, F.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 11839.
- (h) Liu, J.-B.; Xu, X.-H.; Qing, F.-L. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5048.
- (i) Ouyang, Y.; Xu, X.-H.; Qing, F.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202114048.
- [15] (a) Zhou, M.; Ni, C.; He, Z.; Hu, J. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3754.
- (b) Zhang, Q.-W.; Brusoc, A. T.; Mascitti, V.; Hesp, K. D.; Blake-more, D. C.; Kohrt, J. T.; Hartwig, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 9758.
- (c) Chatalova-Sazepin, C.; Binayeva, M.; Epifanov, M.; Zhang, W.; Foth, P.; Amador, C.; Jagdeo, M.; Boswell, B. R.; Sammis, G. M. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4570.
- [16] (a) Allison, J. A. C.; Cady, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1089.
- (b) Venturini, F.; Navarrini, W.; Famulari, A.; Sansotera, M.; Dardani, P.; Tortelli, V. *J. Fluorine Chem.* **2012**, *140*, 43.
- (c) Johri, K. K.; DesMarteau, D. D. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 242.
- (d) Navarrini, W.; Venturini, F.; Sansotera, M.; Ursini, M.; Metrangolo, P.; Resnati, G.; Galimberti, M.; Barchiesi, E.; Dardani, P. *J. Fluorine Chem.* **2008**, *129*, 680.
- (e) Hesse, R. H. *Trifluoromethyl Hypofluorite, e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd., **2001**.
- [17] (a) Zheng, W.; Morales-Rivera, C. A.; Lee, J. W.; Liu, P.; Ngai, M.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 9645.
- (b) Zheng, W.; Lee, J. W.; Morales-Rivera, C. A.; Liu, P.; Ngai, M.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 13795.
- (c) Lee, J. W.; Lim, S.; Maienschein, D. N.; Liu, P.; Ngai, M.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 21475.
- (d) Nyuchev, A. V.; Wan, T.; Cendón, B.; Sambiagio, C.; Struijs, J. J. C.; Ho, M.; Gullas, M.; Wang, Y.; Noël, T. *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, *16*, 1305.
- (e) Duhail, T.; Bortolato, T.; Mateos, J.; Anselmi, E.; Jelier, B.; Togni, A.; Magnier, E.; Dagousset, G.; Dell'Amico, L. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 7088.
- (f) Jelier, B. J.; Tripet, P. F.; Pietrasiak, E.; Franzoni, I.; Jeschke, G.; Togni, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 13784.
- (g) Dix, S.; Golz, P.; Schmid, J. R.; Riedel, S.; Hopkinson, M. N. *Chem.-Eur. J.* **2021**, *27*, 11554.
- [18] Billard, T. *Methanesulfonic Acid, 1,1,1-Trifluoro-, Trifluoromethyl Ester, e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd., **2016**, pp. 1~3.
- [19] Lu, Z.; Kumon, T.; Hammond, G. B.; Umamoto, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 16171.
- [20] (a) Marrec, O.; Billard, T.; Vors, J.-P.; Pazenok, S.; Langlois, B. R. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2831.
- (b) Bonnefoy, C.; Chefdeville, E.; Panosian, A.; Hanquet, G.; Leroux, F. R.; Toulgoat, F.; Billard, T. *Chem.-Eur. J.* **2021**, *27*, 15986.
- (c) Duran-Camacho, G.; Ferguson, D. M.; Kampf, J. W.; Bland, D. C.; Sanford, M. S. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 5138.
- [21] (a) Guo, S.; Cong, F.; Guo, R.; Wang, L.; Tang, P. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 546.
- (b) Jiang, X.; Deng, Z.; Tang, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 292.
- (c) Yang, H.; Wang, F.; Jiang, X.; Zhou, Y.; Xu, X.; Tang, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 13266.
- (d) Liu, J.; Wei, Y.; Tang, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15194.
- (e) Wang, F.; Xu, P.; Cong, F.; Tang, P. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 8836.
- (f) Cong, F.; Wei, Y.; Tang, P. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 4473.
- (g) Yang, S.; Chen, M.; Tang, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 7840.
- (h) Huang, Q.; Tang, P. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 2512.
- (i) Jiang, X.; Tang, P. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 5135.
- (j) Deng, Z.; Zhao, M.; Wang, F.; Tang, P. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 2569.
- (k) Wang, F.; Guo, Y.; Zhang, Y.; Tang, P. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 3218.
- (l) Xin, J.; Deng, X.; Tang, P. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 881.
- [22] Li, Y.; Yang, Y.; Xin, J.; Tang, P. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 755.
- [23] Zhou, M.; Ni, C.; Zeng, Y.; Hu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6801.
- [24] Kolomeitsev, A. A.; Vorobyev, M.; Gilland, H. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 449.
- [25] (a) Marrec, O.; Billard, T.; Vors, J.-P.; Pazenok, S.; Langlois, B. R. *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131*, 200.
- (b) Sokolenko, T. M.; Davydova, Y. A.; Yagupolskii, Y. L. *J. Fluorine Chem.* **2012**, *136*, 20.
- [26] Barbion, J.; Pazenok, S.; Vors, J.-P.; Langlois, B. R.; Billard, T. *Org. Proc. Res. Dev.* **2014**, *18*, 1037.
- [27] Huang, C.; Liang, T.; Harada, S.; Lee, E.; Ritter, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13308.
- [28] Zhang, C.-P.; Vicic, D. A. *Organometallics* **2012**, *31*, 7812.
- [29] Chen, S.; Huang, Y.; Fang, X.; Li, H.; Zhang, Z.; Horb, T. S. A.; Weng, Z. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19682.
- [30] Chen, D.; Lu, L.; Shen, Q. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1801.
- [31] (a) Chen, C.-H.; Chen, P.-H.; Liu, G.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15648.
- (b) Chen, C.-H.; Pfluger, P. M.; Chen, P.-H.; Liu, G.-S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 2392.
- (c) Chen, C.-H.; Hou, C.-Q.; Chen, P.-H.; Liu, G.-S. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 346.
- (d) Qi, X.-X.; Chen, P.-H.; Liu, G.-S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 9517.
- (e) Chen, C.-H.; Luo, Y.-X.; Fu, L.; Chen, P.-H.; Lan, Y.; Liu, G.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1207.
- [32] Zha, G.-F.; Han, J.-B.; Hu, X.-Q.; Qin, H.-L.; Fang, W.-Y.; Zhang, C.-P. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7458.
- [33] Zhang, Q.-W.; Hartwig, J. F. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10124.
- [34] Zhang, W.; Chen, J.; Lin, J.-H.; Xiao, J.-C.; Gu, Y.-C. *iScience* **2018**, *5*, 110.
- [35] Yang, Y.-M.; Yao, J.-F.; Yan, W.; Luo, Z.; Tang, Z.-Y. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 8003.
- [36] (a) Saiter, J.; Guérin, T.; Donnard, M.; Panossian, A.; Hanquet, G.; Leroux, F. R. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 3139.
- (b) Farnham, W. B.; Smart, B. E.; Middleton, W. J.; Calabrese, J. C.; Dixon, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4565.
- (c) Trainor, G. L. *J. Carbohydr. Chem.* **1985**, *4*, 545.
- (d) Yu, J.; Lin, J.-H.; Yu, D.; Du, R.; Xiao, J.-C. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 5362.
- (e) Newton, J. J.; Jelier, B. J.; Meanwell, M.; Martin, R. E.; Britton, R.; Friesen, C. M. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1785.
- [37] (a) Delebecq, E.; Pascual, J.-P.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 80.
- (b) Baars, H.; Engel, J.; Mertens, L.; Meister, D.; Bolm, C. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 2293.
- [38] Quan, H.; Zhang, N.; Zhou, X.; Qian, H.; Sekiya, A. *J. Fluorine Chem.* **2015**, *176*, 26.
- [39] Song, H.-X.; Han, Z.-Z.; Zhang, C.-P. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 10907.
- [40] (a) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
- (b) J. Dong.; L. Krasnova.; M. G. Finn.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 9430.
- [41] Ogiwara, Y.; Sakai, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 574.

(Zhao, C.)