

当·代·有·机·化·学·译·丛

当代有机氟化学

—合成反应应用实验

MODERN FLUOROORGANIC CHEMISTRY



原著 P.Kirsch [德]
朱士正 吴永明 译
荣国斌 校



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS



WILEY-VCH

当代有机化学译丛

当代有机氟化学

——合成 反应 应用 实验

Modern Fluoroorganic Chemistry

——Synthesis, Reactivity, Applications

原著 P. Kirsch[德]

朱士正 吴永明 译
荣国斌 校



华东理工大学出版社

 WILEY-VCH

本书为 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 出版公司授权的独家简体中文译本,翻印必究。

图书在版编目(CIP)数据

当代有机氟化学——合成 反应 应用 实验/(德)基尔希
(Kirsch, P.)著;朱士正,吴永明译.——上海:华东
理工大学出版社,2006.3

(当代有机化学译丛)

ISBN 7-5628-1847-9

I. 当... II. ①基... ②朱... ③吴... III. 有机化
学:氟化学 IV. O622.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 001269 号

著作权合同登记号:“图字:09-2005-467号”

Translation from the English language edition:

Morden Fluoroorganic Chemistry

Synthesis, Reactivity, Applications

By P. Kirsch

All Rights Reserved. Authorized translation from the English language
edition published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

当代有机氟化学

——合成 反应 应用 实验

原著 P. Kirsch[德]

当代有机化学译丛

朱士正 吴永明 译 荣国斌 校

出版	华东理工大学出版社	开本	787×1092 1/16
社址	上海市梅陇路 130 号	印张	21.75
邮编	200237 电话(021)64250306	字数	422千字
网址	www.hdlgpress.com.cn	版次	2006年3月第1版
发行	新华书店上海发行所	印次	2006年3月第1次
印刷	上海崇明裕安印刷厂	印数	1-4050册
ISBN 7-5628-1847-9/O·162		定价:42.00元	

内容介绍

本书是一本介绍有机氟化学的最新专著,以较大的篇幅介绍了一些在有机化合物中引入氟原子的最新方法(包括直接氟化法,全氟烷基化反应及含氟合成子法等)和与绿色化学有关的氟两相化学。书的后半部分主要涉及有机氟化合物的应用和作用机制及实验操作事项。特别是对含氟材料和含氟药物方面的应用及其作用机制的讨论颇为深入。

本书资料新颖,附有大量的参考文献,涉及当代有机氟化学的基础理论和反应及应用的各个方面。写作深入浅出,既适于具有基础有机化学知识的读者阅读,也可供科研院所、工厂企业从事有机氟化学研究开发的科研人员、管理人员以及高等院校师生参考使用。

译校者的话

从 20 世纪 30 年代初期氟里昂问世以来,有机氟化学一直表现出蓬勃发展的趋势。由于氟原子的导入导致有机及无机化合物产生了独特的物理、化学性能及生理活性,因而在许多尖端技术(原子能工业、火箭、宇航等)及一些重大的工业项目(氟碱工业,燃料电池项目)和医药、农药中都对含氟化合物进行了广泛而深入的研究和应用。可以说,有机氟化学的发展是因各种不同的需求所推动而不断发展的。特别是近年来,含氟精细化工产业的发展方兴未艾。我国具有极为丰富的萤石资源,也是世界上氟化工生产的大国,但在高附加值的含氟产品上还有不少空白点等待开发、研究和应用。

本书是 2004 年初版发行的一本涉及当代有机氟化学的专著,作者利用较大的篇幅介绍了一些在有机化合物中引入氟原子的最新方法。并对 20 世纪 90 年代才兴起的与绿色化学有关的氟两相化学也作了详细的介绍。在书的后半部分,作者介绍了有机氟化合物的应用及其作用机制,为准备投身或正在从事有机氟化学研究的大、专院校师生和科研工作者进行学习和从事研究提供了很好的思路。书中附有大量的参考文献,同时在附录中收录了一些操作典型的有机氟化学实验所需的颇为详尽的步骤,为将要从事这方面研究的工作者提供了很好的入门材料和具体指导。

译校者在翻译过程中,尽量忠实于原著,对原书中的少许差错作了必要的改正。华东理工大学的沈冬副教授也参与了 4.4 节的翻译工作。书中涉及的计量单位,也按原作直接译出而没有进行换算为 SI 制,但给出了换算标准。个别词汇目前还没有合适的中文译名,我们按照化合物的结构进行意译。由于译校者能力及水平有限,书中所出差错,恳请读者指正。

朱士正(zhusz@mail.sioc.ac.cn)
吴永明(ymwu@mail.sioc.ac.cn)
荣国斌(ronggb@ecust.edu.cn)
2006 年 1 月于上海

致 *Annette* 和 *Alexander*

化学世界的狂怒之神是氟元素。它可以和钙形成稳定的萤石,也能存在于其他几种化合物中。但是一旦分离出来,就如现在所发现的,它就成为一个没有什么东西可以与之对抗的狂暴气体。

科学美国人. 1888年4月

氟饶人生趣而引人注目,或惹人喜爱,或令人厌恶。作为取代基,它异常活跃,总能给人惊喜,却又常常难以预料。

M. Schlosser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1496—1513

前 言

近年来有机氟化学研究领域的发展特别迅猛,而含氟化合物几乎深入到我们日常生活的各个方面。本书的目的在于帮助合成化学家们,使他们对于这个领域能有更深入的了解,包括元素氟在有机化合物中的独特的应用。

通贯全书的目的就是要给读者们介绍一个广泛的合成方法,这些方法是基于反应的机理和含氟有机化合物的特殊的化学和物理化学性质。进入合成有机氟化学这个领地还是有着不少障碍,但其中有一些却是建立于无稽之偏见上。为了降低从事有机氟化学的研究的门槛,我在此书中整理及引述了许多用标准的实验室装置即可以完成的一些合成操作。

为了表明通过将氟原子引入有机分子可得到什么样的结果,本书内容主要集中于有选择的应用。当然,由于某些高度专业化的应用同时也有着特别广阔的应用范围,而且它们在近年来已受到特殊的关注,对于这一部分内容我们将其压缩为实例而列于本书附录中。当然,这种选择不可避免地会受到作者本人口味的影晌。

假如没有我的同事和朋友的帮助和支持,我是难以完成本书的。我深深感谢 Merck KGaA 公司的同事们,特别是 D. Pauluth,他对此书的内容给予了源源不断的支持。还有我的同事 M. Bremer 和 O. Heppert,他们阅读了此书的原稿并提出了许多很好的建议。当然由于我的疏忽所引起的错误还是在所难免。G. K. S. Prakash, Karl O. Christe 和 D. O'Hagan 不仅给我提供了不少文献还给我不少有益的建议。是 G-V. Rösenthaller, G. Haufe 和 M. Lieb 将我引入了氟化学这一迷人的研究领域。A. E. Feiring 和 B. Hall 帮助我得到了许多珍贵的历史照片。Wiley-VCH 公司的 E. Maase 在我完成此书的整个过程中都给予了全程支持和鼓励。

在完成此书的一年半时期中,我花了极大部分时间用于此书而无法陪伴我的家人,我谨以此书献给我的夫人 Annette 和我的儿子 Alexander。

P. Kirsch

2004 年 5 月于 Darmstadt

缩 写 词

acac	acetylacetonate ligand 乙酰丙酮配体
aHF	anhydrous hydrofluoric acid 无水氢氟酸
AIBN	azobis(isobutyronitrile) 偶氮二异丁腈
AM	active matrix 活性矩阵
ASV	“Advanced Super-V” 高端超 V
ATPH	aluminum tri[2,6-bis(<i>tert</i> -butyl)]-phenoxide 三-(2,6-二叔丁基)苯酚铝盐
BAST	N,N-bis(methoxyethyl)amino sulfur trifluoride N,N'-二(甲氧基乙基)三氟化硫胺
BINOL	1,1'-bis(2-naphthol) 1,1'-双(2-萘酚)
Bop-Cl	bis(2-oxo-3-oxazolidinyl)phosphinic chloride 二(2-氧-3-唑烷基)氯化磷
BSSE	basis set superposition error 基本误差
BTF	benzotrifluoride 三氟甲苯
CFC	chlorofluorocarbon 氯氟碳烷
COD	cyclooctadiene 环辛二烯
CSA	camphor sulfonic acid 樟脑磺酸
Cso	camphor sulfonyl protecting group 樟脑磺酰基保护基团
CVD	chemical vapor deposition 化学气相沉积
DABCO	diazabicyclooctane 二氮双环辛烷
DAST	N,N-diethylamino sulfur trifluoride N,N'-二乙基氨基三氟化硫
DBH	1,3-dibromo-5,5-dimethyl hydantoin 1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲
DMSO	dimethylsulfoxide 二甲基亚砷
DSM	dynamic scattering mode 动态散射型

DTBP	di- <i>tert</i> -butyl peroxide 二叔丁基过氧化物
dTMP	deoxythymidine monophosphate 脱氧胸苷单磷酸
dUMP	deoxyuridine monophosphate 脱氧尿苷单磷酸
DBPO	dibenzoylperoxide 过氧化二苯甲酰
DEAD	diethyl azodicarboxylate 重氮二羧酸二乙酯
DCC	dicyclohexyl carbodiimide 二环己基碳二亚胺
DEC	N,N-diethylcarbonyl protecting group N,N-二乙基甲酰氨基保护基
DFI	2,2-difluoro-1,3-dimethylimidazolidine 2,2-二氟-1,3-二甲基咪唑啉
DFT	density functional theory 密度函数理论
DIP-Cl	β -chlorodiisopinocampheylborane β -氯代二异松莪烷基硼烷
DMAc	N,N-dimethyl acetamide N,N-二甲基乙酰胺
DMAP	4-(N,N-dimethylamino)pyridine 4-(N,N-二甲氨基)吡啶
DME	1,2-dimethoxy ethane 1,2-二甲氧基乙烷
DMF	N,N-dimethyl formamide N,N-二甲基甲酰胺
ECF	electrochemical fluorination 电化学氟化
ED	effective dose 有效剂量
EPSP	5-enolpyruvylshikimate-3-phosphate 5-烯醇丙醇酰莽草酸-3-磷酸
ETFE	poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) 乙烯-四氟乙烯共聚物次磷酸氯化物
FAR	α -fluorinated alkylamine α -氟化烷基胺试剂
FDA	fluorodeoxyadenosine 含氟脱氧腺苷
FDG	fluorodeoxyglucose 含氟脱氧葡萄糖
FITS	perfluoroalkyl phenyl iodonium trifluoromethylsulfonate reagents 全氟烷基苯基三氟甲基磺酸碘
FRPSG	fluorous reversed-phase silica gel 含氟反相硅胶
FSPE	fluorous solid phase extraction 含氟固相萃取
F-TEDA	N-fluoro-N'-chloromethyl diazoniabicyclooctane reagents N-氟-N'-氯甲基重氮二环辛烷正离子试剂
GWP	global warming potential 全球变暖指数

HFCF	hydrofluorochlorocarbon 氟氢氯碳烷
HFC	hydrofluorocarbon 氟氢碳烷
HFP	hexafluoropropene 六氟丙烯
HMG ⁺	hexamethyl guanidinium cation 六甲基胍正离子
HMPA	hexamethyl phosphoric acid triamide 六甲基磷酸三胺
IPS	in plane switching 水平转向
ITO	indium tin oxide 铟锡氧化物
LC	lethal concentration 致死浓度
LCD	liquid crystal display 液晶显示
LD	lethal dose 致死量
LDA	lithium diisopropylamide 二异丙基氨基锂
MCPBA	<i>m</i> -chloro perbenzoic acid 间氯过氧苯甲酸
MEM	methoxymethyl protecting group 甲氧基甲基保护基
MOST	morpholino sulfur trifluoride N-三氟硫基吗啡啉
NAD ⁺ /NADH	nicotinamide adenine dinucleotide, oxidized/reducer form 烟酰胺、腺嘌呤、二核苷酸氧化/还原形式
MVA	multi-domain vertical alignment 多领域垂直队列
NADP ⁺ /NADPH	nicotinamide adenine dinucleotide phosphate, oxidized/reduced form 烟酰胺、腺嘌呤、二核苷酸磷酸酯氧化/还原形式
NBS	N-bromo succinimide N-溴代丁二酰亚胺
NCS	N-chloro succinimide N-氯代丁二酰亚胺
NE	norepinephrine 降肾上腺素
NFPy	N-fluoro pyridinium tetrafluoroborate N-氟吡啶四氟硼酸盐
NFTs	N-fluoro benzene-1,2-sulfonimide N-氟代1,2-磺酰亚胺苯
NIS	N-iodo succinimide N-碘代丁二酰亚胺
NLO	non-linear optics 非线性光学
NMP	N-methyl pyrrolidone N-甲基吡咯烷酮
NPSP	N-phenylselenophthalimide N-苯硒基邻苯二甲酰亚胺
OD	ornithine decarboxylase 鸟氨酸脱羧酶
ODP	ozone-depleting potential 臭氧破坏指数
PCH	phenylcyclohexane 苯基环己烷
PCTFE	poly(chlorotrifluoroethylene) 聚(氯三氟乙烯)

PDA	personal digital assistant 个人数字助理
PET	positron emission tomography 正电子发射 X-射线断层摄影术
PFA	perfluoropolyether 全氟聚醚
PFC	perfluorocarbon 全氟碳
PFMC	perfluoro(methylcyclohexane) 全氟甲基环己烷
PFOA	perfluorooctanoic acid 全氟辛酸
PFOB	perfluoro- <i>n</i> -octyl bromide 全氟正辛基溴化物
PI	polyimide 聚酰亚胺
pip ⁺	1,1,2,2,6,6,-hexamethylpiperidinium cation 1,1,2,2,6,6-六甲基哌啶鎓正离子
PLP	pyridoxal phosphate 吡哆醛磷酸盐
PNP	purine nucleoside phosphorylase 嘌呤核苷磷酸化酶
PPVE	poly(heptafluoropropyl trifluorovinyl ether) 聚(七氟丙基三氟乙烯基乙醚)
PTC	phase transfer catalysis 相转移催化剂
PTFE	poly(tetrafluoroethylene)(Teflon) 聚四氟乙烯
PVDF	poly(vinylidene difluoride) 聚偏二氟乙烯
PVPHF	poly(vinylpyridine)hydrofluoride 聚(乙烯吡啶)氢氟酸盐
QM/MM	quantum mechanics/molecular mechanics 量子力学/分子力学
QSAR	quantitative structure-activity relationship 定量的结构活性关系
SAH	S-adenosyl homocystein hydrolase S-腺苷基半胱氨酸
SAM	S-adenosyl methionine S-腺苷基甲硫氨酸
SBAH	sodium bis(methoxyethoxy)aluminum hydride 二(甲氧基乙氧基)铝氢化钠
scCO ₂	supercritical carbon dioxide 超临界二氧化碳
SFM	super-fluorinated materials 超氟化材料
SPE	solid phase extraction 固相萃取
STN	super-twisted nematic 超扭曲
TADDOL	<i>a, a, a', a'</i> -tetraaryl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol <i>a, a, a', a'</i> -四芳基-2,2-二甲基-1,3-二氧六环-4,5-二甲醇
TAS ⁺	tris(dimethylamino)sulfonium cation 三-(二甲氨基)硫鎓正离子
TASF	tris(dimethylamino)sulfonium difluorotrimethylsiliconate,

	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+\text{Me}_3\text{SiF}_2^-$	二氟三甲基硅三-(二甲氨基)硫酸盐
TBAF	tetrabutylammonium fluoride	四丁基氟化铵
TBDMS	<i>tert</i> -butyldimethylsilyl protecting group	叔丁基二甲基硅保护基
TBS	see TBDMS	叔丁基二甲基硅保护基
TBTU	O-(benzotriazol-1-yl)-N, N, N', N'-tetramethyluronium tetrafluoroborate	O-(苯并三唑基)-N,N,N',N'-四甲基四氟硼酸脲盐
TDAE	tetrakis(dimethylamino)ethylene	四-(二甲基氨基)乙烯
TEMPO	2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxide	2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物
TFT	thin film transistor	薄膜晶体管
THF	1. tetrahydrofurane	四氢呋喃
	2. tetrahydrofolate coenzyme	四氢叶酸辅酶
THP	tetrahydropyranyl protecting group	四氢吡喃保护基
TIPS	triisopropylsilyl protecting group	三异丙基硅保护基
TLC	thin layer chromatography	薄层层析
TMS	trimethylsilyl protecting group	三甲基硅保护基
TN	twisted nematic	扭曲向列相
VHR	voltage holding ratio	电压控制率
ZPE	zero point energy	零点能

目 录

1	引言	1
1.1	为何要研究有机氟化学	1
1.2	历史	2
1.3	基本原材料	4
1.3.1	氢氟酸	4
1.3.2	氟元素	5
1.4	有机氟化物的独特性能	8
1.4.1	物理性质	8
1.4.2	化学性质	15
1.4.3	环境影响	17
1.4.3.1	受氯氟烷烃破坏的臭氧层	17
1.4.3.2	温室效应	18
1.4.4	生理性质	19
1.4.5	含氟化合物的分析: ¹⁹ F NMR	21
2	复杂有机氟化物的合成	25
2.1	氟原子的引入	25
2.1.1	全氟化和选择性直接氟化	25
2.1.2	电化学氟化(ECF)	32
2.1.3	亲核氟化	33
2.1.3.1	Finkelstein 交换	34
2.1.3.2	裸露的氟离子	34
2.1.3.3	路易斯酸促进的氟化反应	36
2.1.3.4	氟原子的“集群效应”	38
2.1.3.5	胺—HF 和醚—HF 试剂	39
2.1.3.6	氢氟化、卤氟化和环氧开环	40
2.1.4	含氟芳香化合物的合成和活性	43
2.1.4.1	含氟芳环化合物的合成	43

-
- 2.1.4.2 还原芳构化 43
 - 2.1.4.3 Balz-Schiemann 反应合成氟苯 45
 - 2.1.4.4 氟甲酸酯方法 45
 - 2.1.4.5 过渡金属促进的氧化氟化 46
 - 2.1.4.6 氟卤交换方法 46
 - 2.1.4.7 “反向思维”——全氟芳烃和全氟烯烃体系的活性 47
 - 2.1.4.8 特殊的氟效应 49
 - 2.1.4.9 芳香亲核取代反应 50
 - 2.1.4.10 用过渡金属来活化碳—氟键 53
 - 2.1.4.11 通过邻位金属活化氟代芳烃 54
 - 2.1.5 官能团的转化 57
 - 2.1.5.1 由羟基转化成氟 57
 - 2.1.5.2 将羰基转换成偕二氟亚甲基 63
 - 2.1.5.3 羧酸转化成三氟甲基 66
 - 2.1.5.4 氧化脱硫氟化 67
 - 2.1.6 “亲电性”氟化 73
 - 2.1.6.1 二氟化氙 73
 - 2.1.6.2 氟氟酸和次氟化物 74
 - 2.1.6.3 “NF”试剂 75
 - 2.2 全氟烷基化 91
 - 2.2.1 自由基全氟烷基化 91
 - 2.2.1.1 全氟烷基自由基的结构、性质和活性 93
 - 2.2.1.2 全氟烷基自由基的一些制备上有用的反应 94
 - 2.2.1.3 “反转的”烷基自由基对全氟烯烃的加成反应 99
 - 2.2.2 亲核全氟烷基化 101
 - 2.2.2.1 全氟烷基阴离子的性质、稳定性和活性 101
 - 2.2.2.2 全氟烷基金属化合物 102
 - 2.2.2.3 全氟烷基硅试剂 111
 - 2.2.3 “亲电的”全氟烷基化 121
 - 2.2.3.1 氟碳正离子的性质及其稳定性 121
 - 2.2.3.2 芳基全氟烷基碘盐 124
 - 2.2.3.3 全氟烷基硫、硒、碲及氧磷盐 130

2.2.4	二氟卡宾和氟化的环丙烷化合物	135
2.3	选择性的含氟结构和反应类型	141
2.3.1	二氟甲基化和卤代二氟甲基化反应	141
2.3.2	全氟烷氧基团	144
2.3.3	全氟烷基硫取代基和含硫强吸电子基团	145
2.3.4	含五氟化硫基团及相关结构的化合物	146
2.4	多氟烯烃的化学	156
2.4.1	含氟多次甲基化合物	156
2.4.2	含氟烯醚合成子	160
3	氟相化学	171
3.1	氟两相催化反应	171
3.2	氟相合成和组合化学	186
3.2.1	氟相合成	186
3.2.2	氟相固定相的分离	192
3.2.3	组合化学中的氟相概念	192
4	有机氟化合物的应用	203
4.1	卤氟烷、氢氟烷及相关化合物	203
4.2	聚合物和润滑剂	205
4.3	在电子工业中的应用	213
4.4	有源矩阵液晶显示器的液晶材料	215
4.4.1	棒状液晶:简短介绍	215
4.4.2	有源矩阵液晶显示器的功能	216
4.4.2.1	向列相液晶的物理性质	218
4.4.3	为什么将氟原子引入液晶分子	223
4.4.3.1	以侧氟原子改善液晶性能	223
4.4.3.2	含氟极性基团	225
4.4.3.3	可靠性方面的改进	228
4.4.3.4	氟代桥基结构	230
4.4.4	结论和展望	234
4.5	在药物和其它生物医药方面的应用	237

4.5.1	为什么要研究含氟药物	238
4.5.2	亲脂性和取代基效应	238
4.5.3	氢键和电子作用	240
4.5.4	立体电子效应和构象	243
4.5.5	代谢稳定化和反应中心的调整	247
4.5.6	生物等位体模拟	251
4.5.7	基于机理的“自杀性”抑制	256
4.5.8	含氟放射性药物	260
4.5.9	吸入式麻醉剂	263
4.5.10	人造血和呼吸液体	264
4.5.11	对比介质和医疗诊断	265
4.6	农用化学	271
附录		279
A	典型合成过程	279
A.1	选择性直接氟化反应	279
A.1.1	注意事项	279
A.1.2	丙二酸二乙酯(1)氟化制备氟代丙二酸二乙酯(2)	280
A.1.3	双(4-硝基苯基)四氟化硫(4)的合成(15%反和85%顺的异构体混合物)	280
A.1.4	异构化生成反-4	281
A.2	氟化氢和氟化卤的加成反应	281
A.2.1	注意事项	281
A.2.2	液晶化合物6的合成	282
A.2.3	化合物8的合成	282
A.3	用F-TEDA-BF ₄ (Selecfuor)作为氟化试剂来进行的亲电氟化反应	283
A.3.1	含氟甾体的合成	283
A.3.2	氟代苯基丙二酸二乙酯(13)的合成	283
A.4	用DAST和BAST(Deoxfluor)作为氟化试剂的氟化反应	284
A.4.1	注意事项	284
A.4.2	醇类化合物氟化的一般步骤	284

A. 4. 3	醛、酮类比化合物氟化反应的一般步骤	285
A. 5	用四氟化硫作为氟化试剂来进行羧酸类化合物的氟化反应	285
A. 5. 1	注意事项	285
A. 5. 2	4-溴-2-三氟甲基噻唑(23)的合成	286
A. 6	通过黄原酸酯的氧化氟化去硫反应制备三氟甲氧基	286
A. 6. 1	液晶化合物 25 的合成	286
A. 7	二噻烷盐的氧化去硫二氟烷氧基化反应	287
A. 7. 1	二噻烷的三氟甲磺酸盐 27	287
A. 7. 2	由二噻烷盐 27 合成化合物 28	288
A. 7. 3	由乙烯酮缩二硫醇 29 合成化合物 28	288
A. 8	用 Umemoto 试剂进行的亲电三氟甲基化反应	289
A. 8. 1	三甲基硅基二烯醚(30)的三氟甲基化	289
A. 9	用 Me_3SiCF_3 进行的亲核三氟甲基化反应	289
A. 9. 1	酮 33 的亲核三氟甲基化	289
A. 10	铜参与的芳香族化合物的全氟烷基化反应	290
A. 10. 1	铜参与的硅试剂的三氟甲基化反应	290
A. 10. 2	铜参与的芳基碘化合物 41 的全氟烷基化反应	291
A. 11	铜参与的引入三氟甲硫基的反应	291
A. 11. 1	三氟甲硫基铜试剂 43 的制备	291
A. 11. 2	CuCSF_3 和 4-碘苯甲醚(44)的反应	292
A. 12	氟代烯烃和氟代芳烃的取代反应	292
A. 12. 1	α, β 二氟- β 氯代苯乙烯 47 的制备	292
A. 12. 2	α, β 二氟代肉桂酸 48 的制备	293
A. 12. 3	用 LDA 对 1,2-二氟苯 49 的邻位金属化	293
A. 13	二氟烯醇的反应	293
A. 13. 1	二氟烯醇三甲基硅醚 52 的制备	294
A. 13. 2	化合物 52 和羰基化合物的加成反应	294
B.	合成转化索引	295
后记	298
索引	299