

非金属参与的乙烯双官能团化反应

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/20771.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！

非金属参与的乙烯双官能团化反应。北京时间2022年11月10日，上海交通大学、苏州大学朱晨教授与新加坡国立大学吴杰教授合作在Chem期刊上发表了一篇题为Metal-free radical difunctionalization of ethylene的研究论文。

该成果基于官能团迁移策略(functional group migration strategy, FGM)，通过调控自由基极性，经三组分自由基选择性串联过程，以温和的条件实现了非金属参与的乙烯双官能团化，为乙烯自由基官能团化反应打开了新的大门。

朱晨、吴杰为该论文通讯作者;余佳佳、张绪为共同第一作者。

结构简单的乙烯气体是石油生产中较为丰富的化工产品，全球生产总产量超过1.9亿吨。目前，乙烯主要广泛应用于生产聚乙烯、聚氯乙烯、环氧乙烷、苯乙烯等大宗商业化学品，但却很少用于精细化学品的合成。虽然前人通过Heck-type反应、Wacker氧化、烯烃复分解等反应，实现了乙烯单官能团化，然而，对能够获得更加广泛且复杂产品的乙烯双官能团化反应报道较少。在已报道的工作中，大多反应需用过渡金属催化的条件。以非金属参与的方式，将丰富的乙烯气体经双官能化反应，转化为结构复杂多样的化学品，为乙烯的应用开辟另一种新的道路，具有重要的研究意义。

自由基参与的烯烃双官能团化为烯烃的应用提供了一种高效的途径，但尚未能有效地用于乙烯反应。其中，主要是由于自由基加成乙烯后会产生非常活泼的一级碳自由基，如何有效地控制这种不稳定的自由基进行分子间官能团化反应，具有极大的挑战性。此外，乙烯的自由基聚合也会导致一些难以控制的竞争反应。

近日，针对这一科学问题，上海交通大学、苏州大学朱晨课题组与新加坡国立大学吴杰课题组合作利用自由基引发官能团迁移策略，在非金属参与条件下实现了乙烯的三组分选择性双官能团化反应。在此之前，该团队发展的多种官能团迁移策略已广泛应用于烯烃双官能团化反应中(Acc. Chem. Res. 2020, 53, 1620-1636; Chem. Soc. Rev. 2021, 50, 11577-11613)。这项研究中，他们将该策略应用于乙烯自由基反应，发挥出了以下四点独特的优势：1)首先，含砷基的双官能团试剂1在光照下均裂产生亲电型自由基A，选择性优先加成到乙烯，而不会加成到缺电子的杂环2;2)随后，产生的不稳定碳自由基B，经动力学调控，快速地被分子内杂环不饱和键捕获，避免了分子间反应;3)自由基迁移过程形成稳定的五元环过渡态，使反应选择性加成一个乙烯分子，而不会发生聚合竞争反应;4)官能团迁移，脱去SO₂之后，产生亲核型的烷基自由基C，又会选择性加成到缺电子的杂环2，再次避免了与另一个乙烯分子的加成，从而最终得到目标产物3(图1)。

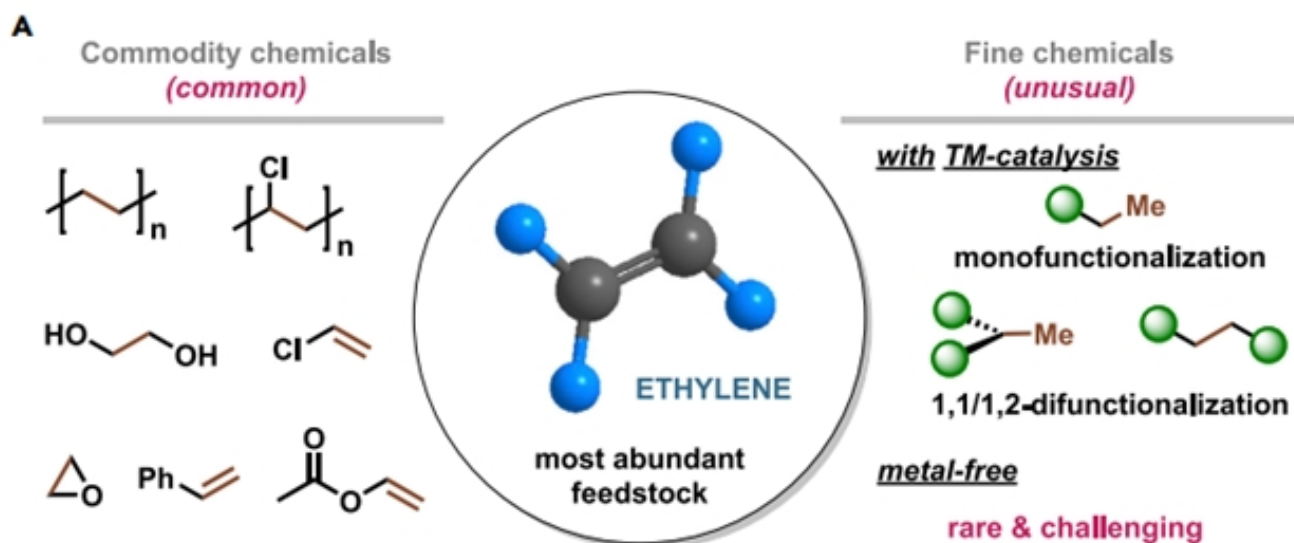
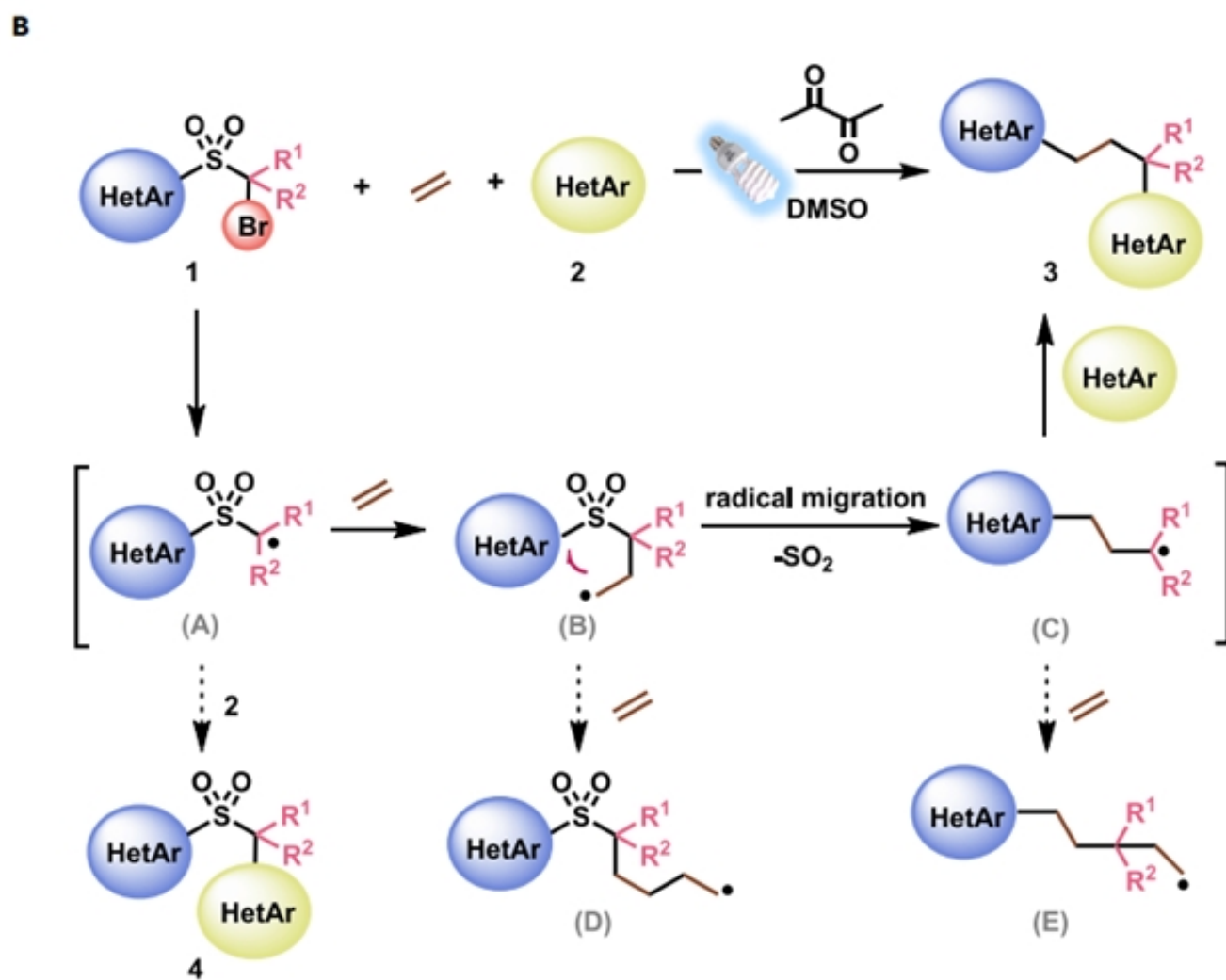
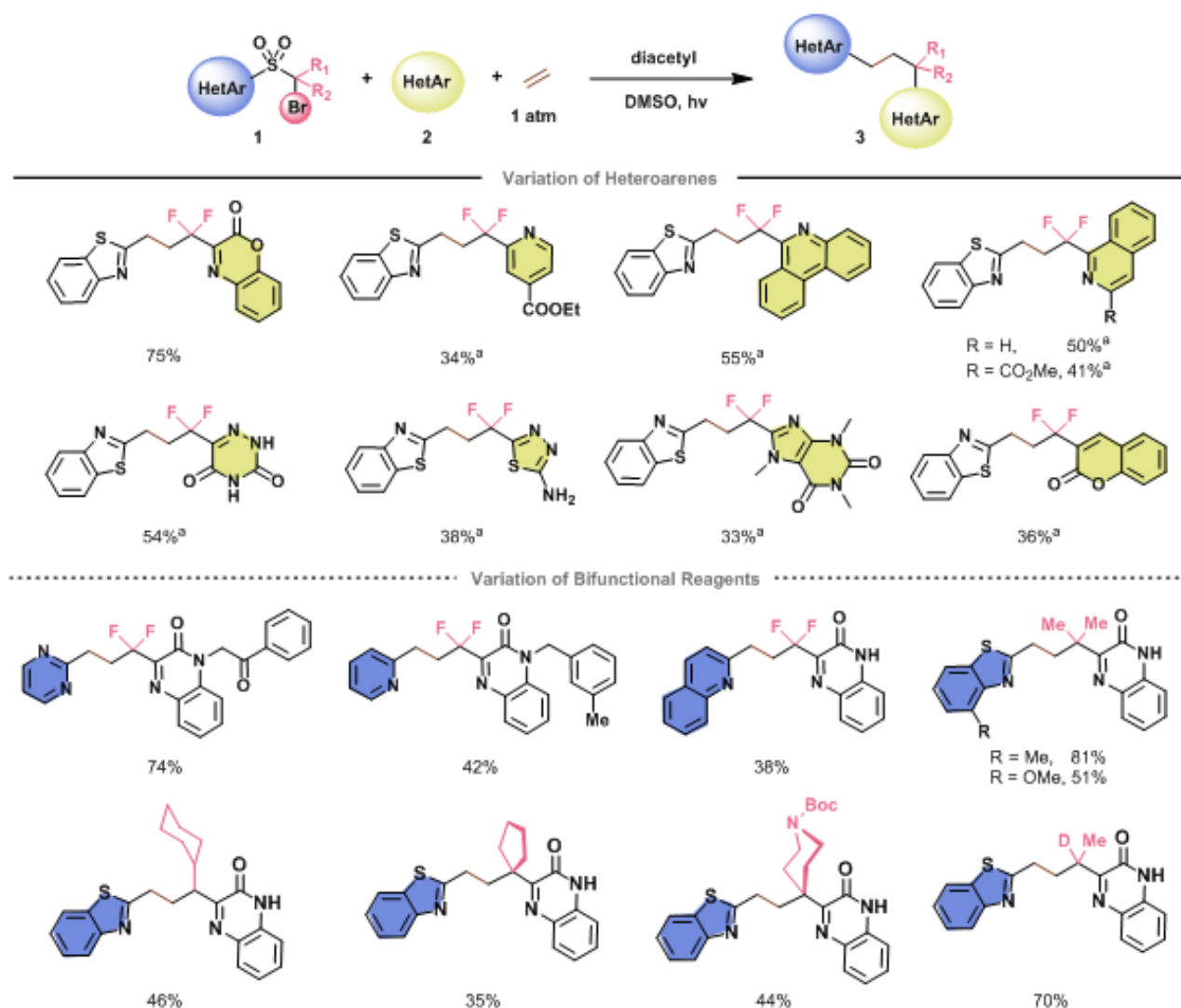


图1：乙烯转化策略

研究人员对反应条件进行了系统的优化, 结果表明反应在30 W白光照射下, 以DMSO为溶剂, 添加丁二酮(diacetyl)与2,6-二甲基吡啶(2,6-lutidine), 常温常压条件下, 便可将乙烯高效转化为目标产物。研究人员用停滞流(stop-flow)与高压釜分别探究了压力对反应的影响, 发现高压下反应体系杂乱, 生成了较多复杂的副产物, 不利于反应进行。研究人员对该反应进行了克级制备, 证明了其潜在的应用价值。在最优条件下, 研究人员对反应的底物范围进行了考察。结果表明, 一系列喹喔啉酮类原料, 无论是否含有N-保护基团, 对反应均有很好的适用性。反应也有很好的官能团兼容性, 如: 卤素、氰基、酯基、硅基、烯基、炔基、羟基等均不会干扰反应的正常进行。其他不同结构的杂环底物, 如异喹啉、吡啶、菲啶、酞嗪、咖啡因、香豆素等均可作为受体, 得到相应的加成产物。此外, 该策略的优势还体现在双官能团试剂的结构灵活可变。例如: 可将试剂中的苯并噻唑换为其他杂环, 如噻唑、吡啶、喹啉、噻唑以及苯并噻唑等, 对乙烯两边进行多种杂环化反应。试剂中的氟烷基也可替换为不同的烷基, 以高效的方式得到一系列结构多样的烷基化产物。除了乙烯, 其他低沸点烯烃如异丁烯、环戊烯等也适用于该反应中。不仅如此, 所得产物还可进行多种官能团转化, 其中包括合成用于离子通道阻滞剂和细胞保护剂的生物活性分子, 体现出重要的实用价值。



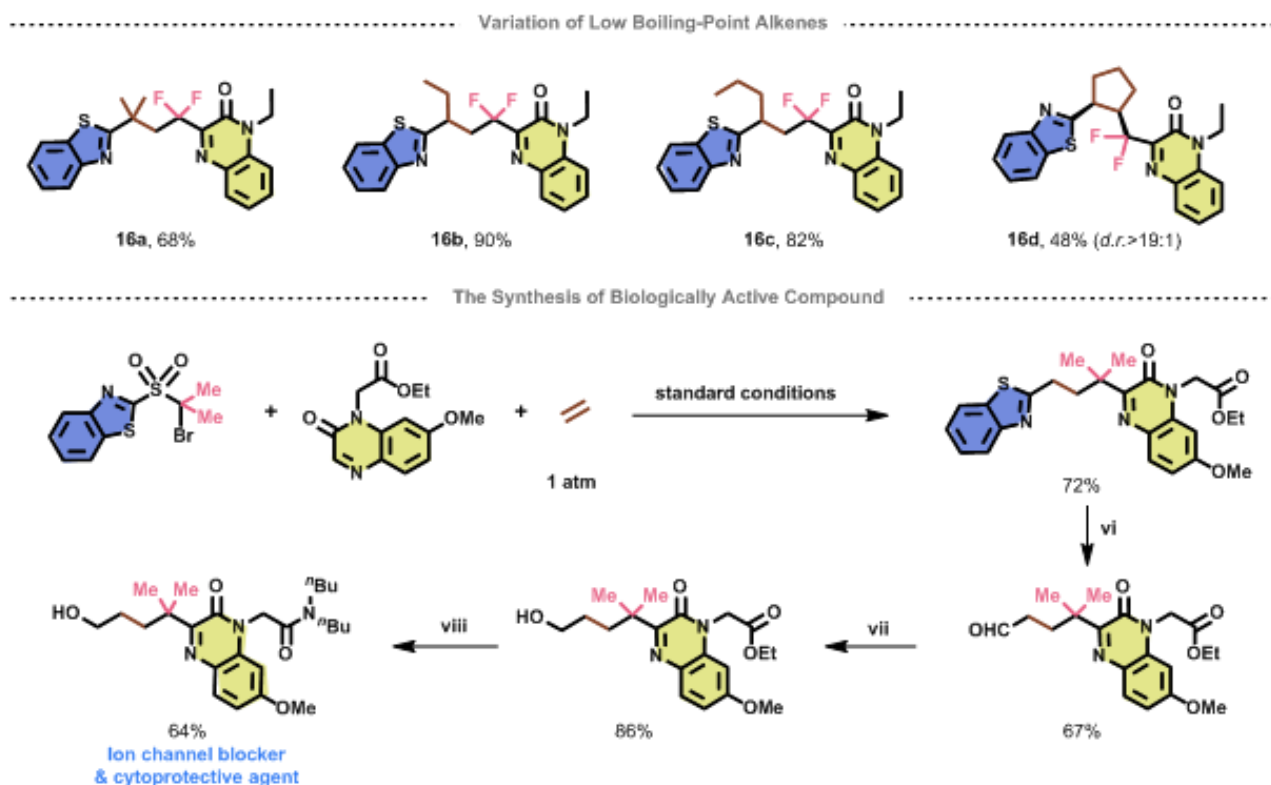


图2：部分底物范围及产物转化

该团队对反应路径也进行了详细的机理探究，排除了能量转移与单电子转移过程，通过控制实验和紫外吸收光谱，验证了双官能团试剂的C-Br键可在光照下均裂产生自由基，引发反应。研究人员也用TEMPO成功捕获自由基加成乙烯后产生的碳自由基物种，进一步证实了反应为自由基参与的过程。

该研究通过官能团迁移策略，在非金属参与条件下实现了乙烯三组分自由基双官能团化反应，提供了一种条件温和，操作简便，官能团兼容性广的反应方法，将简单且丰富的乙烯气体高效地转化为结构复杂多样的目标产物，为乙烯的高值化利用提供了新的思路。该工作得到了中国自然科学基金(21971173, 22171201, 22071170)和新加坡教育部(MOET2EP10120-0014)、新加坡国立大学绿色能源旗舰项目(R-279-000-553-646 and R-279-000-553-731)以及新加坡国立大学苏州研究院的支持。(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.10.020>

作者：朱晨等 来源：《化学》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://iikx.com)转发