交流电电解新策略实现多种碳氢化合物直接膦酰基化反应

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/21637.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！

交流电电解新策略实现多种碳氢化合物直接膦酰基化反应。
2023年1月5日，武汉大学化学与分子科学学院、高等研究院雷爱文教授团队合作在Nature Synthesis期刊上发表了一篇题为Asymmetric-waveform alternating current-promoted silver catalysis for C – H phosphorylation的研究成果。

该成果报道了一种非对称波形交流电电解新策略实现了多种碳氢化合物直接膦酰基化反应。该类反应使用了电合成反应中不常用的银盐作为催化剂，通过非对称波形交变电流实现银催化剂在电解环境下的循环再生，解决了银催化剂容易还原沉积失活的局限性。同时非对称波形交流电电解还可以应用到其他过渡金属如钯、铜等催化氧化偶联反应，在有机合成领域将有广泛的应用场景。

论文通讯作者是雷爱文教授。共同第一作者是化学与分子科学学院博士后曾力，高等研究院博士研究生焦迎和化学与分子科学学院硕士闫惟舜。

过渡金属催化偶联反应广泛应用于有机合成、化工制药、材料高分子等领域。但在有机电合成领域，过渡金属催化剂往往难以兼容简单通用的电解条件。主要因素是过渡金属如银、钯、铜等催化剂具有较高的还原电势，往往容易在阴极发生还原反应产生金属单质，同时附着在电极表面污染电极。一般解决方式有两种，一种是使用分离式电解池，使用砂芯或者离子交换膜将金属催化剂隔绝在阳极避免金属离子还原，这类方法需要较为复杂的电解装置和条件;另一种是在底物中引入具有强配位性的导向基团，导向基团和金属催化剂配位后降低了金属物种的还原电势，使之更难被阴极还原，这类方法会导致反应的适用范围较窄。开发一种电解条件简单、反应条件温和、兼容性良好的过渡金属催化电解策略极具研究价值，将推动电合成反应的进一步发展。

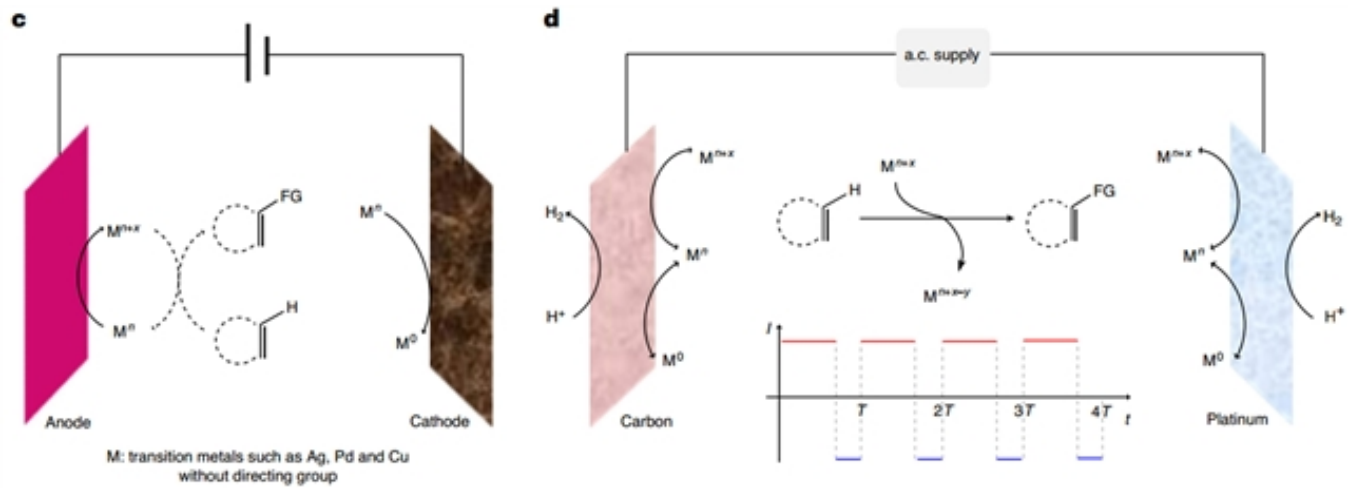


图1：过渡金属催化反应在直流电解下的局限性和不对称波形交流电解策略

雷爱文课题组创新性地将交变电流和有机电合成相结合，通过控制交流电波形的形状，把传统的对称波形(正弦波和方波)变换为不对称波形，同时引入不对称的电极组合(碳和铂电极组合)来调整反应过程。利用不同电极对金属催化剂的氧化还原电势的差异，改变占空比(正向周期占整个周期的比例)来控制不同电极在每个周期参与氧化还原的时间来促使金属催化剂的循环再生。通过对交流电参数的微调，得到了一系列适配于炔烃、烯烃、芳烃和亚磷酸酯类化合物直接膦酰基化反应的条件，大大扩展了多种C-H/P-H交叉偶联反应的适用范围。同时该方法具有条件温和、装置构造简单、可以规模放大、兼容多种过渡金属催化剂等优势。当反应在直流电解条件下进行时，金属催化剂大量析出在阴极上导致电极污染和催化剂失活，无法高效得到目标产物，意味着交流电解不只是直流电解的补充，而是一种独特高效的新型电解方式。

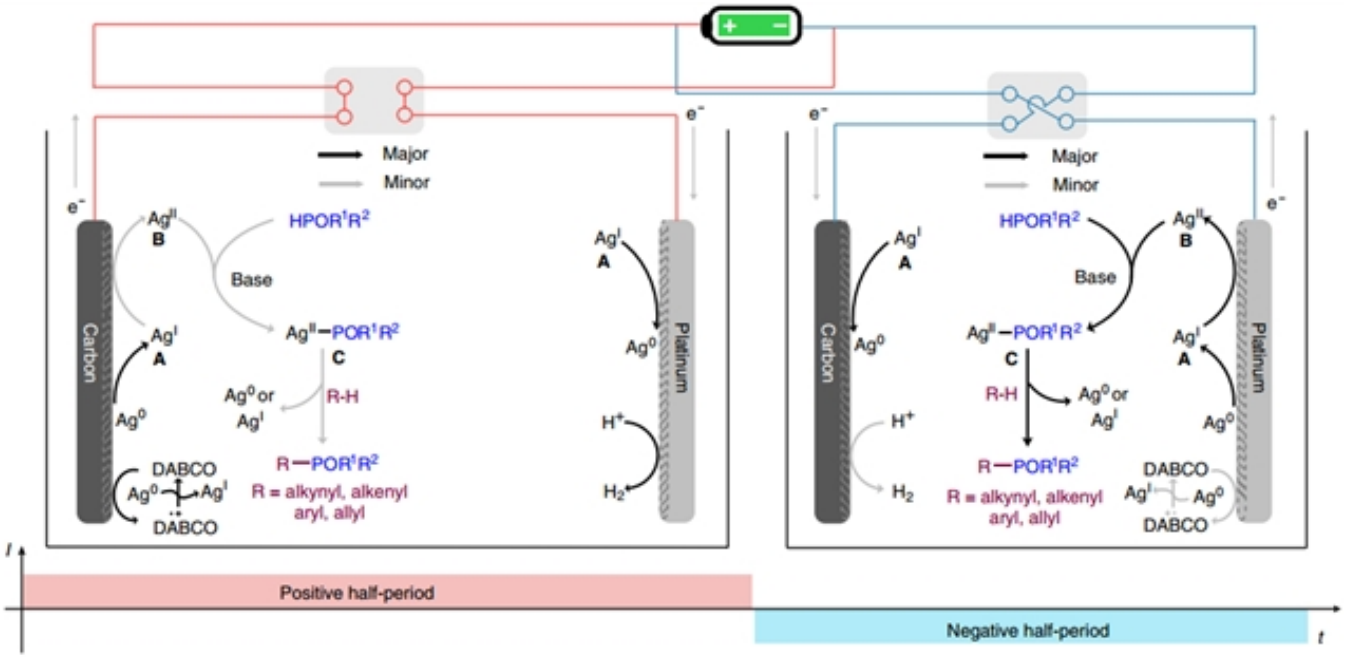


图2：不对称交流电解原理和反应机理示意图

该研究提供了一种通用简单、兼容性广泛的电解新策略用于解决过渡金属催化电合成反应中一直

存在的难点痛点。金属催化剂在交流电解下高效循环再生将大大扩展过渡金属催化反应的应用场景，将有助于科研工作者和工业界开发更多高效绿色、兼容性好的电合成反应。该工作得到了国家重点研发计划项目(2021YFA1500104)、自然科学基金重点项目(22031008)和博士后创新人才支持计划(BX2021225)等基金的支持。(来源：科学网)

相关论文信息：https://doi.org/10.1038/s44160-022-00197-z

作者：雷爱文等 来源：《自然-合成》

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

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发