上海有机所等在铜催化偶联反应机理方面获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/24177.html

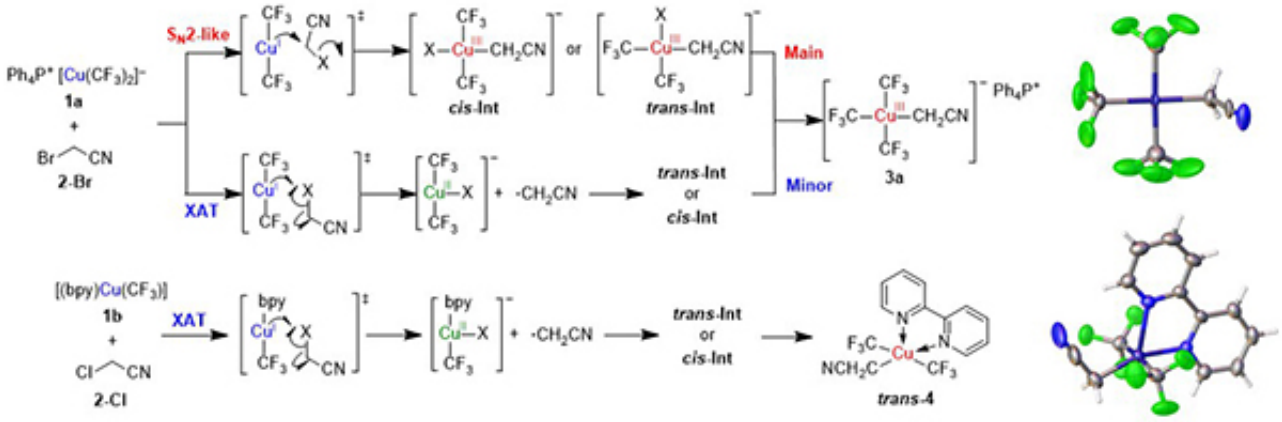
本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

铜催化的偶联反应是现代有机化学构建碳-碳键与碳-杂原子键的最重要和最古老反应之一。而铜催化反应的发展一度落后于在其之后发现的钯催化偶联反应。其中，重要的原因之一是铜催化反应机理复杂，阻碍了科学家对铜催化剂的理性思考和设计。一般认为，铜催化反应过程中一价铜与亲电底物氧化加成生成三价铜中间体是该催化循环的决速步。然而，由于高价态的金属络合物往往不稳定，很难被分离鉴定。因此，相关机理研究颇具挑战性且存在争议。近日，中国科学院上海有机化学研究所研究员沈其龙、薛小松，联合美国加利福尼亚大学伯克利分校教授John F. Hartwig，在低价铜
至高价铜的氧化加成过程的机理研究方面取得重要进展。9月8日，相关研究成果以*Oxidative addition of an alkyl halide to form a stable Cu(III) product*为题，在线发表在《科学》（*Science*，DOI：10.1126/science.adg9232）上。

利用三氟甲基可以稳定铜-碳键的特性，沈其龙课题组发现可以实现对催化反应中氧化加成/还原消除两个基元反应的能垒的调控，因而利用两种结构确定的三氟甲基一价铜配合物与卤代乙腈反应，在室温下实现了一价铜至三价铜的氧化加成过程。其中，氧化加成过程中生成的四配位离子型和五配位中性的三价铜络合物均被分离表征，而这类络合物此前被认为是铜催化偶联反应中的关键中间体。在此基础上，沈其龙课题组研究了该基元反应的动力学，并与薛小松课题组合作对该基元反应的可能途径进行了理论计算。实验和计算化学共同支持离子型和中性一价铜物种经历了不同的反应路径：离子型一
价铜的氧化加成反应经历了主要为S_N
2类型、次要为卤原子转移（XAT）的混合反应途径；而中性一价铜物种则通过XAT路径，经由二价铜中间体生成三价铜产物。

沈其龙课题组观测到联吡啶配位的中性一价铜物种具有高于离子型一价铜物种的反应活性，这印证了铜介导烷基亲电试剂的炔基化、胺化等反应中的配体加速效应。鉴于氧化加成往往被认为是铜催化反应的限速步骤，剖析配体对该过程速率的影响有助于设计更加高效的催化体系。

论文的第一完成单位是上海有机所。研究工作得到国家重点研发计划、国家自然科学基金面上项目、国家自然科学基金委员会与香港研究资助局联合科研资助基金的支持。



铜(I)与烷基卤化物氧化加成反应机理以及铜(III)氧化加成络合物结构

研究团队单位：上海有机化学研究所

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