上海有机所在电氧化促进的碳氢键官能团化反应研究中取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/3192.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！

上海有机所在电氧化促进的碳氢键官能团化反应研究中取得进展。人类社会的生存和发展离不开对医药、农药、材料的物质需求。而这些物质的创造、生产又离不开合成化学。随着能源、环境问题的日益严峻，发展原子经济性的绿色合成方法变得尤为紧迫。氧化还原反应是基本的化学反应，通常需要使用当量的高活性、有毒、昂贵、容易导致副产物的氧化剂或者还原剂。电化学反应所用的氧化剂或还原剂是安全的、绿色的、洁净的电子。另外，通过控制电位和选择适当的电极、溶剂等方法，容易控制电极反应的方向，从而得到传统化学合成难以制得的物质。然而，有机电化学反应的成键和断键往往是通过自由基中间体，在烷烃、芳烃碳氢键的官能化反应中存在区域选择性的问题。因此，烷烃、芳烃的碳氢键选择性官能团化也是有机电合成领域的挑战之一。

中国科学院上海有机化学研究所金属有机化学国家重点实验室梅天胜课题组，致力于金属催化和有机电合成的交叉研究。利用金属催化的高选择性的特点，解决有机电合成中碳氢键官能团化的选择性的难题，拓展了金属有机电化学在合成化学中的应用。近年来，该课题组开发了一系列钯催化的电氧化促进的碳氢键选择性官能团化反应，实现了烷烃C(sp3)-H键的选择性氧化、芳烃C(sp2)-H键的选择性酰化和烷基化反应 (J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 3293; Org. Lett. 2017, 19, 2905; Chem. Commun. 2017, 53, 12189; ACS Catal. 2018, 8, 7179; Organometallics 2018, DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00550) (图1)。尽管在该领域取得了一些进展，但电氧化促进的碳氢键官能团化反应的应用仍然受到限制，比如需要使用带有隔膜的电解池或者需要使用贵金属催化剂等。

为了解决这些问题，拓展电氧化促进的碳氢键官能团化应用范围，梅天胜课题组通过巧妙的底物设计，采用间接氧化的策略，利用廉价铜作为催化剂，四丁基碘化铵作为氧化还原媒介，实现了首例铜催化的电氧化促进的芳烃碳氢键胺化反应。该反应在室温条件下进行，并且不需要使用带有隔膜的电解池 (J. Am. Chem. Soc. 2018，140，11487)。该反应为苯胺的合成提供了一条高效、经济、环境友好的途径。通过使用n-Bu4NI作为氧化还原媒介，解决了胺化产物过氧化的问题。通过对反应动力学、同位素效应、循环伏安分析和自由基抑制实验的系统研究，表明该反应通过单电子转移(SET)过程进行。值得一提的是，该反应条件温和，底物的官能团兼容性好，能够实现吡啶类杂环化合物和吗啉、哌啶等二级胺的直接偶联反应。该研究为电氧化促进的碳氢键选择性官能团反应在医药合成中的应用提供了新途径。

上述研究得到中科院战略性先导科技专项(B类)、中组部青年千人计划、国家自然科学基金委、上海市科委以及金属有机化学国家重点实验室的资助。

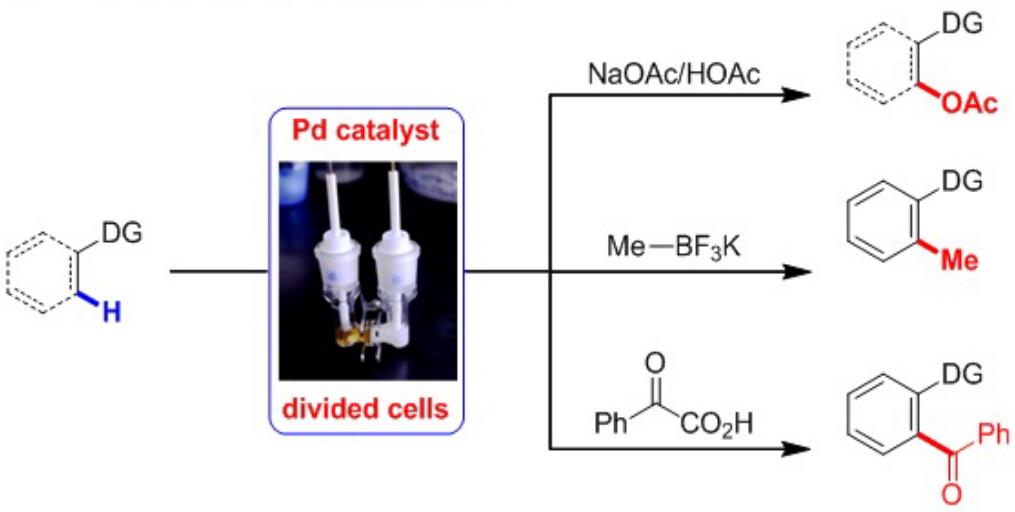


图1. 钯催化的电氧化促进的碳氢键官能团化反应

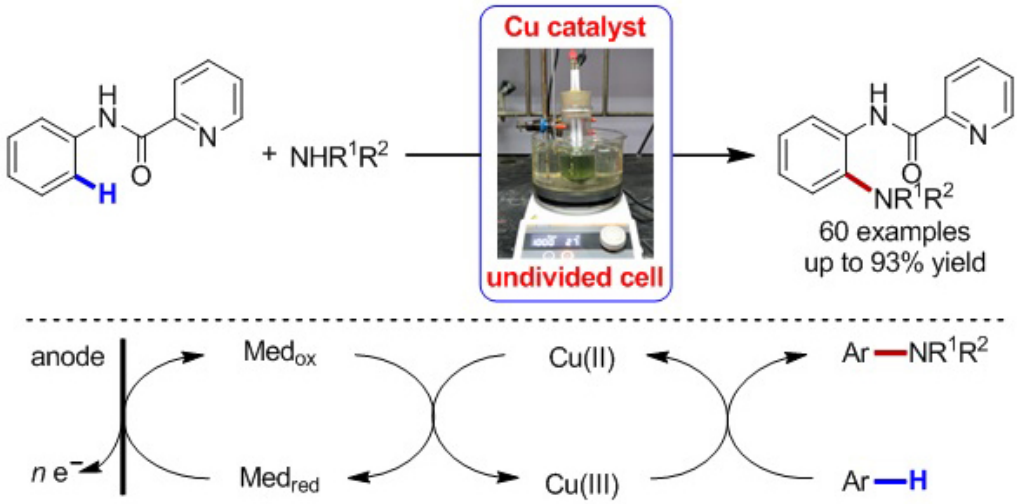


图2. 铜催化的电氧化促进的碳氢键胺化反应

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