
科学家破解乌尔曼类型反应机理

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/35752.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！

科学家破解乌尔曼类型反应机理。乌尔曼反应是最被广泛使用的铜介导的偶联反应之一，以出色的底物普适性，应用于碳碳和碳杂键的构建。然而，反应中铜的氧化还原机制存在诸多争议。目前，广为接受的机理是，假设为铜(I/III)循环，但在真实反应体系中铜(III)物种极难被观测，同时铜物种之间是否存在其他作用亦不为人知。

近日，中国科学院上海有机研究所研究员沈其龙，联合美国加利福尼亚大学洛杉矶分校教授K. N. Houk，在铜介导的乌尔曼类型反应的机理研究方面取得重要进展。

科研团队通过温度调控三氟甲基铜(I)络合物和缺电子芳基碘化物的反应进程，揭示了反应中铜物种复杂的氧化还原行为。团队发现，反应在 -20 °C 下即会发生氧化加成和归中反应，得到铜(II)物种；二价铜物种在 -10 °C 下发生歧化反应，得到铜(III)物种和铜(I)物种；铜(III)物种在接近室温下发生还原消除，重生铜(I)物种，完成整个氧化还原循环。上述过程得到核磁共振、电子顺磁共振和紫外-可见吸收光谱的多谱学交叉验证。更重要的是，在多种缺电子芳基碘化物的三氟甲基化反应和乌尔曼联苯合成反应中，类似的反应行为均被观测到，说明其可能普遍存在于多种类型的乌尔曼偶联反应中。

这些发现首次阐明了包含Cu(I)/Cu(III)/Cu(II)/Cu(III)/Cu(I)的多步循环过程，表明乌尔曼反应机理比以往提出的任何假设都更复杂，为Chan-Evans-Lam偶联等其他铜催化反应提供了新的机理视角。

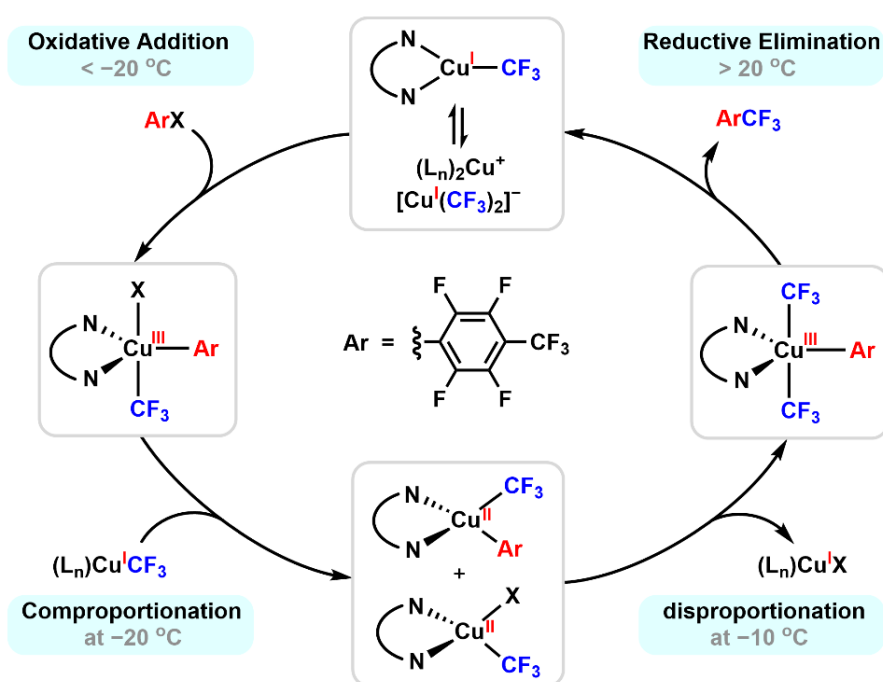
科研人员进一步对反应中每个过程开展详细的实验和理论研究发现，反应中铜(I)物种的氧化加成，可同时经历单金属和双金属的协同过程。其中，在低铜(I)浓度下，单金属协同过程为主要过程。铜(III)和铜(I)的归中反应几乎没有任何能垒，但随后的铜(II)之间的歧化过程能垒较高，为双分子过程且可能经历三氟甲基自由基转移机理。这统合了此前提出的多种机理假说，支持了反应中协同氧化加成机理以及铜(III)物种的存在，也支持了铜(II)中间体的产生，并剖析了无法

观测到芳基自由基生成的原因。

这些工作首次揭示了偶联反应中铜物种之间复杂的相互作用和多变的反应路径，为下一代高效的铜催化偶联反应奠定了理论基础。

9月22日，相关研究成果以“加速预览”形式，在线发表在《自然》(Nature)上。研究工作得到国家自然科学基金和中国科学院相关项目的支持。

论文链接



乌尔曼型三氟甲基化反应中铜的氧化还原行为

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](http://www.iikx.com)转发