
上海有机所电化学促进的芳基卤代物的硫醚化反应研究获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/5709.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！

上海有机所电化学促进的芳基卤代物的硫醚化反应研究获进展。随着能源、环境问题的日益严峻，绿色合成的发展变得尤为紧迫。有机电合成是一种利用电能驱动化学反应的绿色合成技术，在反应中利用电流替代传统合成化学中的当量化学氧化或者还原试剂。同时，电合成还具有电流、电位连续可调的优点，因此容易精准地控制反应选择性以及反应速率。电合成在化学工业中也扮演着重要的角色，例如早在1965年，Monsanto公司建成了1.5万吨/年己二腈的电合成工厂。由于电合成的诸多优势，近年来，有机电合成的研究成为合成化学中的热点之一。

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以及电氧化还原能力的可调性，拓展了金属有机电合成在合成化学中的应用。近年来，该课题组结合电氧化以及金属催化，实现了首例C(sp³)-H键的选择性转化(J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 3293 – 3298)以及芳烃C-H键的选择性胺化、烷基化等反应(J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 11487 – 11494)。此外，课题组还发展了首例电还原促进的钯催化烯丙基酯和二氧化碳的不对称羧化反应(Org. Chem. Front. 2018, 5, 2244 – 2248) (图1)。

尽管利用阳极氧化或者阴极还原分别实现了一些氧化反应或者还原反应，但是如何把阳极氧化反应和阴极还原反应在同一个反应体系中都利用起来仍然是个挑战。最近，梅天胜课题组将电氧化以及电还原结合起来，利用“成对电解”策略，实现了室温下，Ni-催化芳基和杂芳基溴代物和氯代物的硫醚化反应，且反应不需要外加碱(Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 5033 – 5037) (图2)。该反应体系中，阳极发生了硫负离子氧化成硫自由基的反应，阴极发生了Ni(II)或者Ni(I)还原得到Ni(0)的反应。之后，Ni(0)物种与芳基卤代物发生氧化加成反应得到的芳基镍物种再和硫自由基发生反应得到偶联产物。相较于传统的C-S偶联反应需要外加碱以及需要高温(通常是80 °C以上)，该反应提供了一种温和条件、不需外加碱、官能团兼容性良好的有效构建(杂)芳基硫醚化合物的新方法。

上述研究得到中科院战略性先导科技专项(B类)、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。

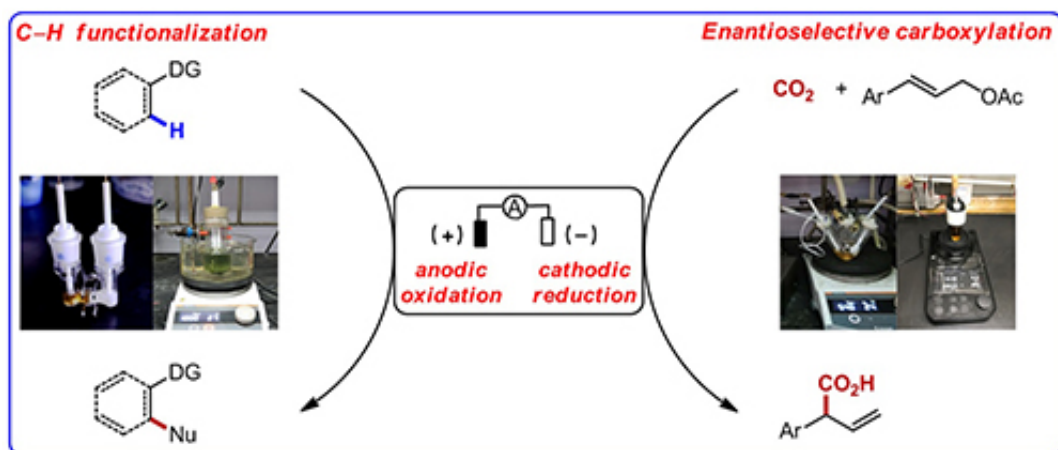


图1 电氧化促进的碳氢键选择性转化以及电还原促进的羧化反应

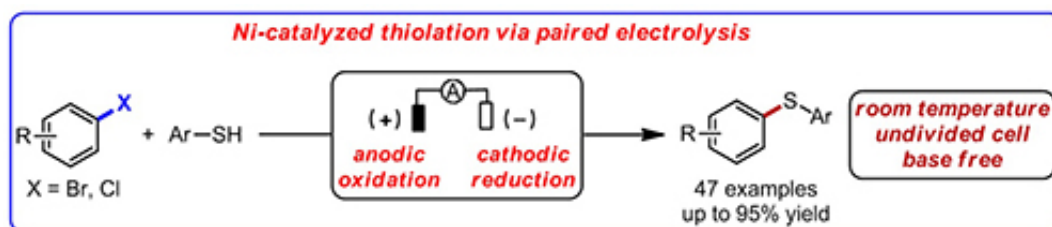


图2 通过“成对电解”策略实现的硫醚化反应

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](http://www.iikx.com)转发