理化所发现氮杂芳烃与醚类的直接偶联反应

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/7554.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！

中国科学院理化技术研究所研究员王乃兴课题组近年来在稳定化合物的C(sp3)-H键官能团化反应方面取得一系列进展，发展了苯乙烯与醇、酮、腈、醚类的双官能团化反应，在有机化学核心刊物*Org. Lett.*等发表了多篇文章。最近德国《合成有机化学》(*Synthesis*, 2019, 51, 4531-4548)评述了这项工作，把上述一系列成果总结成为一个王反应通式(Wang ’s reaction)。

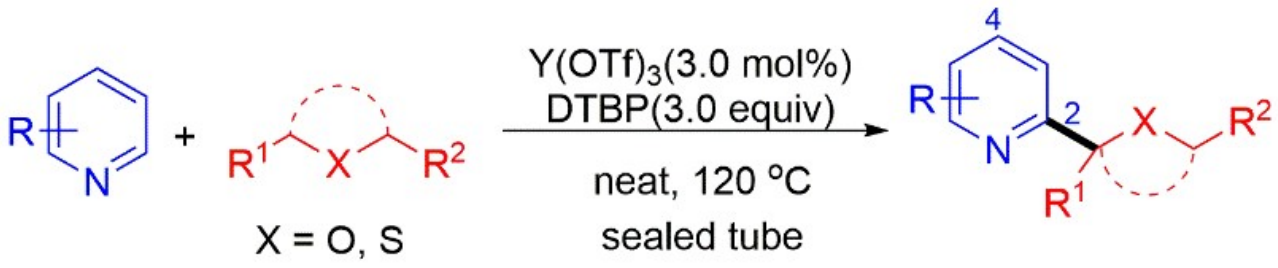
王乃兴课题组研究发现，在稀土催化剂Y(OTf)3催化下，以二叔丁基过氧化物作为自由基引发剂，氮杂芳烃与醚类化合物能够直接发生偶联反应，该反应也属于C(sp3)-H键的官能团化的交叉脱氢偶联反应(Cross-Dehydrogenative-Coupling, CDC)，具有原子经济性好、选择性强等优势。

在这个反应研究中，发现稀土催化剂Y(OTf)3的催化效果比Cu(OAc)2等催化剂好。稀土化合物中的化学键以离子键为主，同时具有一定的共价性，4f轨道由于极强的屏蔽作用而不参与成键。稀土钇离子属于硬Lewis酸，对含氮原子或者氧原子的化合物具有很强的配位能力。氮杂芳烃和醚被钇离子配位形成活性过渡态，使反应容易进行。该反应底物适用范围广，氮杂芳烃与醚还有硫醚均能得到C(sp3)-H键的官能团化产物。除链醚以外，环醚也可以有效地发生C(sp3)-H键的官能团化反应。所得的31个反应产物都进行了核磁共振氢谱、碳谱及高分辨质谱的表征。

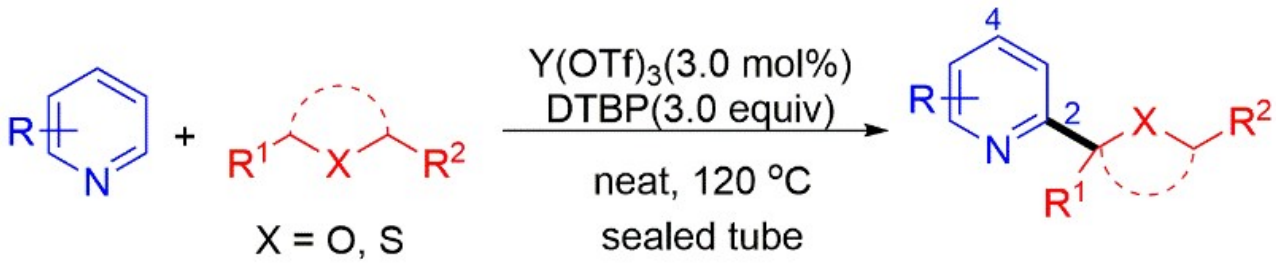
机理研究方面，他们使用游离基捕获剂TEMPO进行了抑制试验，结果发现捕获剂的加入会使该反应猝灭而无目标产物生成，并成功地用高分辨质谱检测到了捕获剂TEMPO与游离基形成的加合物，说明此反应为游离基历程。

课题组还通过氘代四氢呋喃(THF-d8)的动力学同位素实验，成功地验证了α-C(sp3)-H键的断裂是该反应的速率决定步骤。

王乃兴课题组的这个研究成果，发表在有机化学刊物*Organic Letters*上（*Org. Lett.* 2019, 21, 7450-7454）。该论文的第一作者是王乃兴的博士生吴跃华(现已经在广州某高校任教)。



王反应通式(Wang ’s reaction)



氮杂芳烃与醚类偶联

研究团队单位：理化技术研究所

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