上海有机所在金属有机电化学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/8810.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！

合成化学为人类发展所需求的医药、农药、材料等提供了物质基础。绿色化学也已成为未来合成化学的核心理念，其宗旨是从根本和源头上最大限度地减少合成过程对环境的影响。氧化还原反应是基本的化学反应，通常需要使用当量且导致大量副产物的化学氧化剂或还原剂。有机电合成利用电能驱动反应，不需要化学氧化剂或还原剂，是绿色的合成技术。相较于传统合成方法，电合成具有以下三个特点：1)电合成中的电流以及电位可以精准调控；2)可通过调节电位控制电极反应速率；3)电合成在同一个反应体系中既在阳极发生氧化反应又在阴极发生还原反应。正是基于电化学反应的这些特点，电合成不仅在氯碱工业、强氧化剂、高活性金属氧化物等无机化合物的工业合成中有着广泛应用，在有机化合物的制备中也有不少应用。例如，早在1965年，Monsanto(孟山都)公司就建成了1.5万吨/年的丙烯腈电还原偶联得到己二腈的电合成工厂。另外，约有250多种有机氟试剂也是通过电化学氧化氟化得到的。然而，传统有机电化学反应往往是通过自由基中间体，对化学选择性、立体选择性的控制是个挑战。

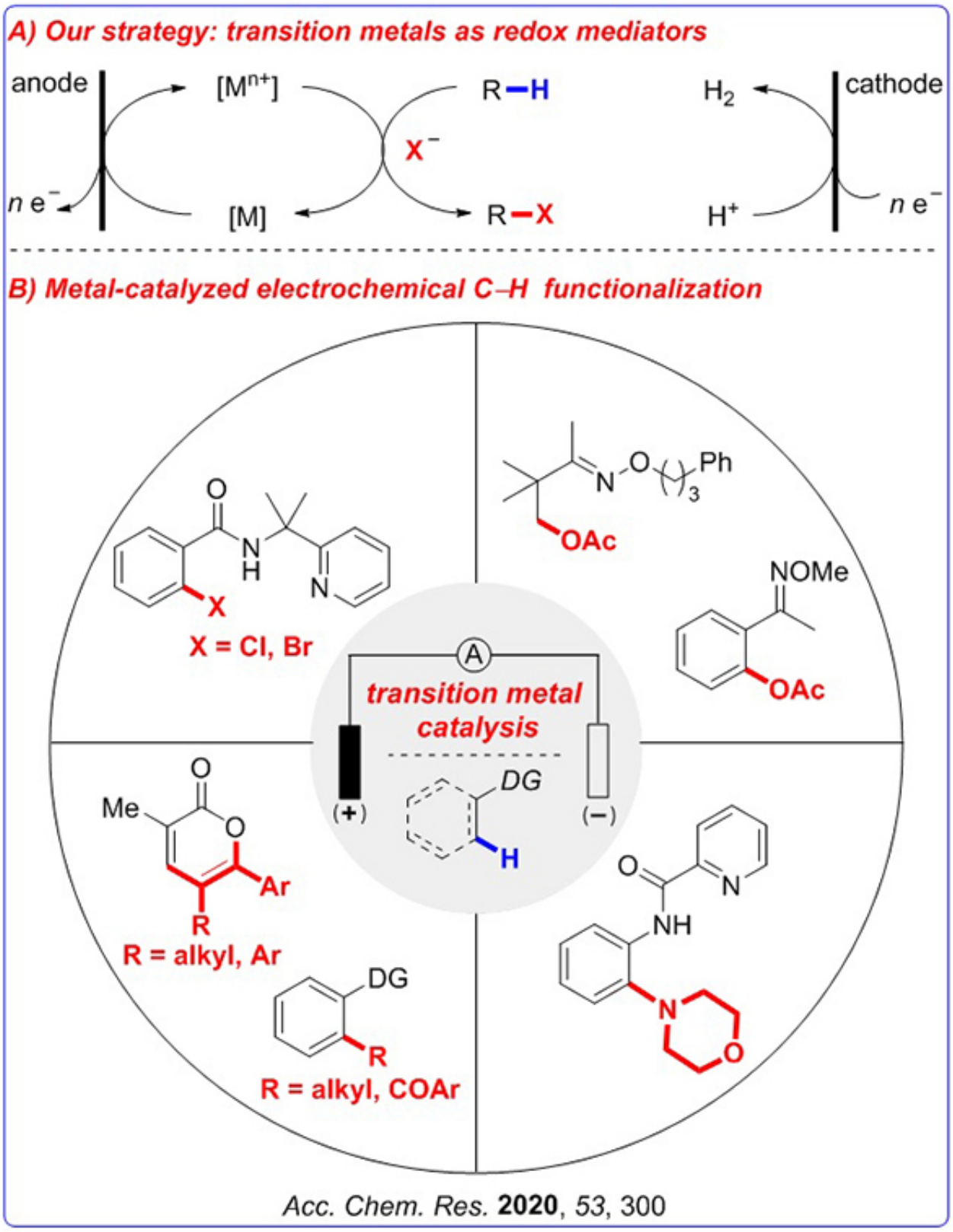
中国科学院上海有机化学研究所金属有机化学国家重点实验室梅天胜课题组一直致力于金属有机电化学领域的研究：利用过渡金属作为电催化剂调控电子传递的策略，探索传统电化学反应中化学选择性、区域选择性和立体选择性难以控制的问题。他们发现使用过渡金属作为电催化剂的策略非常成功，为解决传统电化学选择性控制难的问题提供了一个新的策略。

梅天胜课题组在电还原促进的偶联反应方面，利用阴极还原替代传统化学中的还原剂，例如锰、锌等金属试剂，实现还原偶联反应。采用“成对电解”的策略，实现了室温下，镍催化(杂)芳基溴代物或氯代物的硫醚化反应 (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 5033 – 5037)。相较于外加碱辅助的传统C – S偶联反应(通常是80 ° C以上)，该反应提供了一种温和条件下、不需外加碱且官能团兼容性良好的有效构建芳基硫化物的方法。最近，该课题组采用迁移偶联的策略，实现了镍催化的芳基卤代物和烷基卤代物的迁移偶联反应，为1,1-二芳基化合物的绿色合成提供了新途径 (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, DOI: 10.1002/anie.201912753)。

梅天胜课题组还开发了一系列电氧化促进的金属催化的碳氢键选择性官能团化反应，实现了烷烃C(sp^3) – H键的选择性氧化 (*J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 3293)
以及芳烃C(sp^2) – H键的选择性胺化、酰化、烷基化、卤化等反应 (*J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 11487; *ACS Catal.* 2018, 8, 7179; *Org. Lett.* 2017, 19, 2905; *Chem. Commun.* 2017, 53, 12189)。由于烯烃碳氢键的键能要比p键的键能要高，因此选择性地实现烯烃碳氢键的电氧化是个挑战。最近，该课题组利用金属铱作为电催
化剂，实现了首例电氧化促进的烯烃C(sp^2
) – H键的选择性环化反应。与利用化学氧化剂的钴或者钌催化的环化反应相比，该反应具有更优的区域选择性。值得指出的是：环化中间体中的Ir(I)络合物拥有稳定的配位饱和的18电子结构

，不易被化学氧化剂氧化成相应的Ir(III)。而在电氧化条件下，Ir(I)络合物很容易被氧化成Ir(III)。该研究进一步说明了电化学氧化电位的可控、可调性，可以实现一些利用传统化学氧化剂不容易实现的转化。该研究成果最近发表在《美国化学会志》(*J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 18970)。最近，该课题组还受邀总结了电氧化促进的金属催化的碳氢键官能团化反应方面的系列工作以及进展 (*Acc. Chem. Res.* 2020, 53, 300)。

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：电氧化促进的金属催化的碳氢键官能团化反应

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