



面向世界科技前沿, 面向国家重大需求, 面向国民经济主战场, 率先实现科学技术跨越发展,
率先建成国家创新人才高地, 率先建成国家高水平科技智库, 率先建设国际一流科研机构。

——中国科学院办院方针



官方微博



官方微信

首页 组织机构 科学研究 人才教育 学部与院士 资源条件 科学普及 党建与创新文化 信息公开 专题

搜索

首页 > 科研进展

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

文章来源: 上海有机化学研究所 发布时间: 2018-12-10 【字号: 小 中 大】

我要分享

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、芳烃碳氢键的官能团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酰化反应。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。

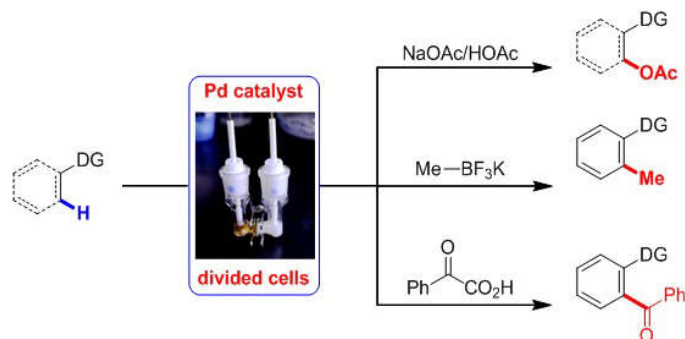


图1. 钯催化的电氧化促进的碳氢键官能团化反应

热点新闻

中科院党组传达学习贯彻中央经...

中科院党组2018年冬季扩大会议召开
中科院与大连市举行科技合作座谈
中科院老科协工作交流会暨30周年总结表...
白春礼: 中国科学院改革开放四十年
《改革开放先锋 创新发展引擎——中国科...

视频推荐



【新闻联播】“率先行动”计划 领跑科技体制改革



【新闻联播】三北防护林工程区生态环境明显改善

专题推荐



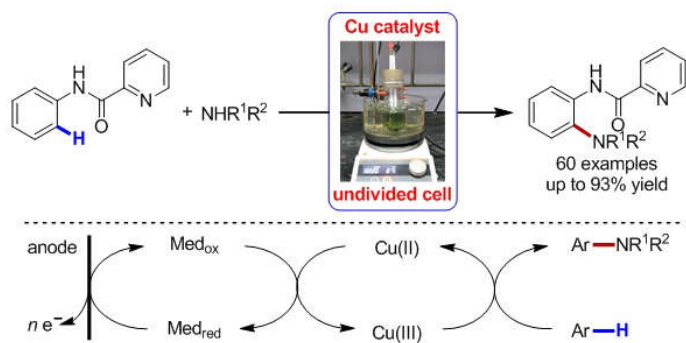


图2. 铜催化的电氧化促进的碳氢键胺化反应

(责任编辑: 叶瑞优)



© 1996 - 2018 中国科学院 版权所有 京ICP备05002857号 京公网安备110402500047号 联系我们
地址: 北京市三里河路52号 邮编: 100864