



兰州化物所C-H键活化/羰基化合成苯乙酸取得突破

文章来源：兰州化学物理研究所

发布时间：2012-07-04

【字号：小 中 大】

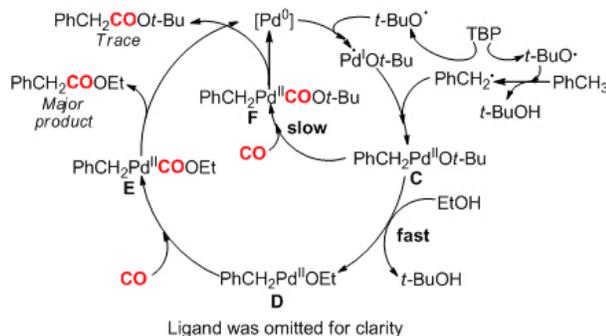
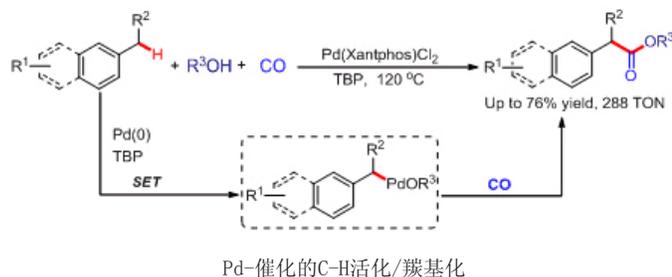
C-H键活化，特别是无导向基团的简单芳烃类大宗化学品的 sp^3 C-H键活化是现代有机化学的一大挑战。发展新颖的 sp^3 C-H键活化策略应用于该类化合物的功能化具有重要的学术价值和应用前景。

近日，在中科院百人计划和国家自然科学基金的支持下，中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室的研究人员发展了一种新型钯催化的C-H键活化策略，成功实现了甲苯等简单芳烃的 sp^3 C-H键活化/羰基化反应，为具有重要应用价值的苯乙酸类衍生物的合成提供了一种简洁、高效的方法。该成果以通讯形式发表在最近一期的《美国化学会志》上（*J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 9902-9905）。

C-H键的均裂相对于异裂来说所需的能量低，由此在惰性化学键的活化中，设计一些化学键的均裂过程有望实现一些常规方法难以实现的催化过程。均裂产生的活性自由基是有机化学反应中的一类重要中间体，也是一类“疯狂”的中间体，只有在特定的条件下，自由基才可以对低价金属进行氧化加成，形成活泼的有机反应中间体，由此可以构建新型的催化反应。基于这一设想，该研究以甲苯为原料，与氧化剂作用形成苄基自由基，苄基自由基与金属钯通过单电子转移过程(SET)形成苄基钯中间体，该中间体进而与CO发生插入、还原消除等过程就可以得到苯乙酸酯类化合物，再经过简单水解反应就可以得到苯乙酸。研究人员通过自由基捕捉实验，氘代实验以及高分辨质谱等手段，很好地阐述了C-H键活化/羰基化反应的机理，为下一步研究打下基础。

该研究首次高选择性地实现了甲苯的 sp^3 C-H键羰基化反应，提供了一种新型的通过C-H键活化合成苯乙酸酯类衍生物的方法。该方法具有路线短，环境友好，原子经济性高等优点，有望取代传统的苯乙酸生产工艺。该研究工作也开启了利用自由基与金属共同作用发展C-H键活化反应的新途径。

该工作得到了国家自然科学基金(21172226 and 21133011)和中国科学院“百人计划”支持。



Pd-催化的C-H活化/羰基化反应机理

