

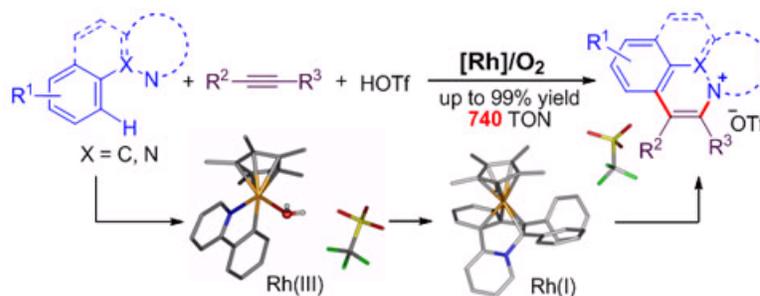
兰州化物所惰性键选择活化研究取得新进展

文章来源：兰州化学物理研究所

发布时间：2013-06-19

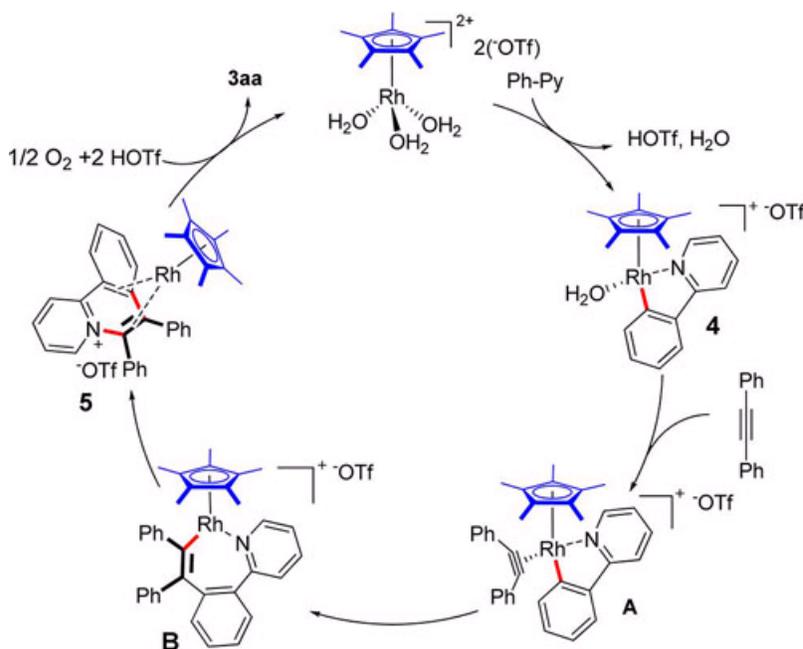
【字号： 小 中 大 】

近日，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黄汉民研究小组在C-H键活化研究方面取得新进展，开发出了一种高效的Rh/O₂催化剂体系，实现了以分子O₂为唯一氧化剂的、铑催化的炔烃与含氮杂环芳烃的C-H键的直接氧化环化反应。这是迄今为止报道的第一例用于C-H键活化的Rh/O₂催化剂体系。该成果在线发表在最近的《美国化学会志》上 (*J. Am. Chem. Soc.* 2013, DOI: 10.1021/ja404414q)。

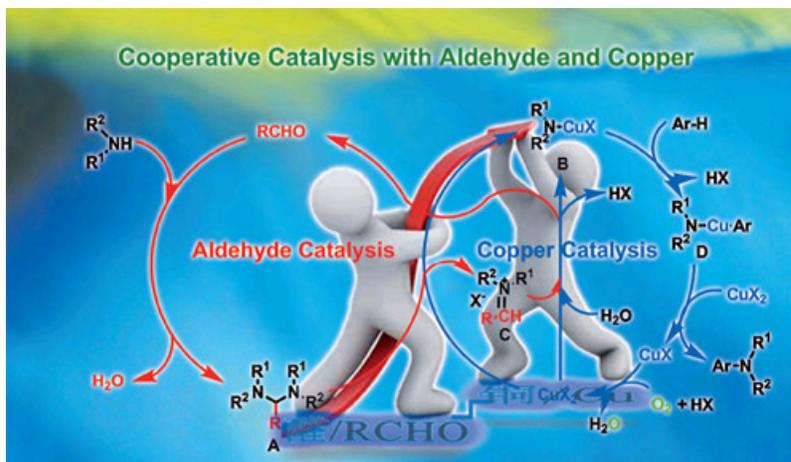


Rh-催化的C-H键活化/环化反应

过渡金属催化的惰性C-H键的氧化官能化反应一般都是由过渡金属的高价态启动，以低价态结束。为了维持催化反应循环，必须要加入当量的氧化剂将催化剂从低价态氧化到高价态。常用的氧化剂一般都是一些重金属氧化剂，这样不仅会降低反应的原子经济性，同时会产生大量的重金属废弃物，大大降低反应的效率。该研究小组开发的Rh/O₂催化剂体系，利用分子氧作为唯一的氧化剂，既解决了重金属氧化剂的污染问题，又提高了催化剂的反应活性，在千分之一的催化剂的用量下仍能获得很好的催化效果。该研究小组还通过动力学、活性中间体捕获、X-ray单晶表征等方式对催化反应机理进行了详细研究，阐明了分子氧在该催化反应中的作用机理。

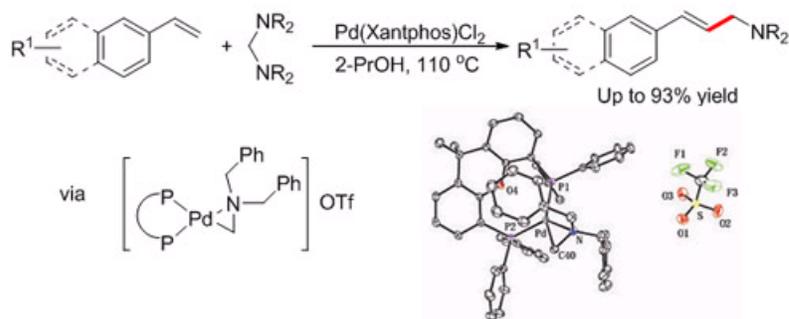


烃类物质是现代有机化工的基石，将简单的烃类化合物直接高效的转化为有用的精细化学品、药物和有机功能材料是现代有机合成化学追求的目标之一。在国家自然科学基金和研究所“一三五”规划的持续支持下，黄汉民领导的研究小组一直致力于烃类物质高效转化的催化基础研究。围绕烃类物质的惰性键活化开展了系统的研究工作，发展了一些碳氢键活化的新反应，用于具有生理活性的化合物的合成，取得了一系列创新性研究结果。如最近发展的有机小分子（醛）和过渡金属（铜）共催化的C-H键氧化胺基化反应，以分子氧为唯一氧化剂，在温和的条件下（室温，1 atm的O₂）实现了具有生理活性的含氮杂环三级胺合成。该研究工作以封面形式发表在 [Adv. Synth. Catal.](#), 2013, 355, 1315。



C-H键氧化胺基化反应

此外，该研究小组还发展了过渡金属催化的烯烃直接转化的新型反应，利用钯催化的新型C-N键活化策略，高效的实现了烯丙胺类化合物的合成。该合成方法可以直接用于合成治疗脑中风、创伤后脑症状、脑动脉硬化、晕船等症状药物脑益康。该研究结果也已发表在《美国化学会志》上 ([J. Am. Chem. Soc.](#) 2012, 134, 20613-20616)。



钯催化的C-N键活化反应

打印本页

关闭本页