

我国过渡金属催化的交叉偶联反应取得系列进展

C-H键官能团化和脱羧交叉偶联在反应机理方面有相似之处。选择性C-H键官能团化作为简洁方便、环境友好的有机反应合成路线，是当前合成化学研究的热点和前沿，在药物、天然产物、有机功能材料的合成和制备方面有重要应用；同时，羧酸普遍存在于自然界，具有容易制备、价格低廉的优点，过渡金属催化的基于脱羧的交叉偶联反应有望以种类多、简单易得的羧酸替代一些制备困难、价格昂贵的有机金属试剂，从而实现有重要应用目标产物的低成本合成。

在科技部国家重大科学问题导向项目、国家自然科学基金和中科院重要方向项目的资助下，福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室苏伟平研究员领导的研究小组在过渡金属配合物的合成、结构和性能等研究的基础上，开展了过渡金属催化的C-H键官能团化和脱羧交叉偶联反应研究工作，旨在发现C-H键官能团化及基于脱羧交叉偶联的新反应和新催化剂，取得了系列创新性研究成果。实现了钯催化的基于苯甲酸脱羧的富电子噻吩、缺电子多氟芳烃的C-H键直接芳基化，该反应可适用于多种类型的官能团，为合成含噻吩或多氟芳基的联苯化合物提供了一条低成本的有效路线 (Angew. Chem. Int. Ed., 2011, DOI:

10.1002/anie.201106451; J. Org. Chem. 2011, 76, 882); 实现了在钨或铁催化的温和条件下选择性的吲哚甲酰化和苯甲酰化，该合成方法避免了传统的吲哚甲酰化和苯甲酰化反应所需的苛刻条件，反应产物是广泛应用的中间体，而且温和的反应条件及好的官能团容忍性使得这一反应在复杂化合物的修饰方面有潜在的应用 (J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 11924; Chem. Comm., 2011, 9660); 与北大化学化工学院合作，发现了第一例钯催化的基于C-H键官能团化的烯烃交叉偶联合成苯的反应，开辟了一条有效合成多取代苯的新途径，有望克服在传统的亲电取代反应中取代基定位效应对多取代苯制备的束缚 (Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50, 9926)。

此外，该研究小组利用含邻菲罗啉配体铜配合物作为催化剂，实现了第一例C-H键直接炔基化反应，催化剂表现了高的反应选择性并能用氧气作为氧化剂，阐明了配体通过调节金属中心的电子密度对反应选择性的影响规律，该反应的发现为高度共轭的有机光电功能材料的有效制备提供了一条新路线 (J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 2522); 进而以钯配合物为催化剂、铜配合物为助剂，实现了基于双C-H键活化的两类不同简单苯化合物之间的交叉偶联反应，这一研究揭示了反应选择性源于反应底物电子性质差异的本质 (J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 16377)。

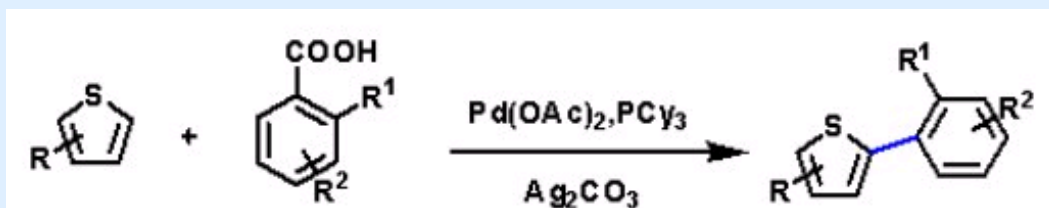


图1: 基于苯甲酸脱羧的噻吩芳基化反应

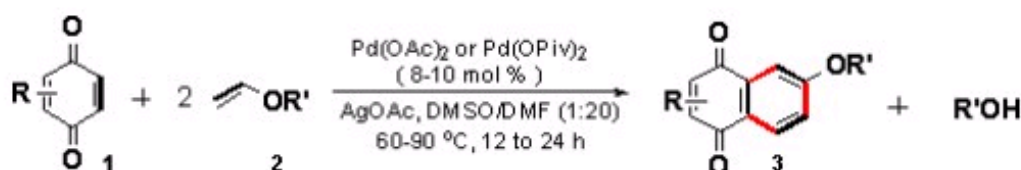


图2: 烯烃直接交叉偶联合成多取代苯化合物

中国化工学会

2011年11月23日

[关闭]