



首页 | 概况简介 | 科技布局 | 人才队伍 | 科技动态 | 成果发布 | 规章制度 | 人才招聘 | 新闻动态 | 联系我们

## JACS:山西煤化所-三氟甲基稳定的烷基三价铜化合物的合成与表征及其在还原消除反应中的应用

时间: 2019年01月31日 11:12 栏目: 科技动态 浏览次数: 326

有机三价铜物种被认为是许多铜催化反应的关键中间体。在这些反应中, 通过还原消除能够成功地构建C-C键或C-X键。因此, 合成并研究一些结构清晰、相对稳定的有机三价铜物种, 将为三价铜物种的还原消除反应提供更加充分的证据, 并对发展新的铜催化反应有着重要的指导作用。但由于三价铜物种的稳定性较差, 且分离和表征非常困难。目前, 一些结构明确的三价铜物种多以大环螯合配体或多氟烷基类配体加以稳定。Stahl and Ribas报道了单芳基铜(III)化合物, 并通过还原消除形成C-X键。最近, 北京大学的席振峰课题组报道了三价铜杂螺环化合物。该化合物在亲电试剂作用下可以发生C(sp<sup>2</sup>)-C(sp<sup>2</sup>)的偶联反应, 也为三价铜的还原消除反应提供了证据。但是烷基三价铜的还原消除反应仅限于甲基酮(III)物种。

近日, 由中科院山西煤炭化学所以及中科合成油技术有限公司曹直(通讯作者)课题组, 美国加州理工学院的William A. Goddard (通讯作者)课题组, 以及美国迈阿密大学的Wei Liu (通讯作者)课题组领导的团队报道了三氟甲基稳定的烷基三价铜化合物的合成与表征, 并对其还原消除反应做了相应研究, 相关工作发表在JACS上。

该工作采用三三氟甲基吡啶铜盐与烷基锌试剂反应, 得到一系列含不同烷基基团的三价铜物种(如图1所示)。该反应对含给电子基团的取代基有较高的产率(如1j, 产率91%); 而含有吸电子取代基的底物则产率略有降低(如1i, 产率84%); 同时对仲烷基底物也有优秀的产率(1w, 产率91%)。

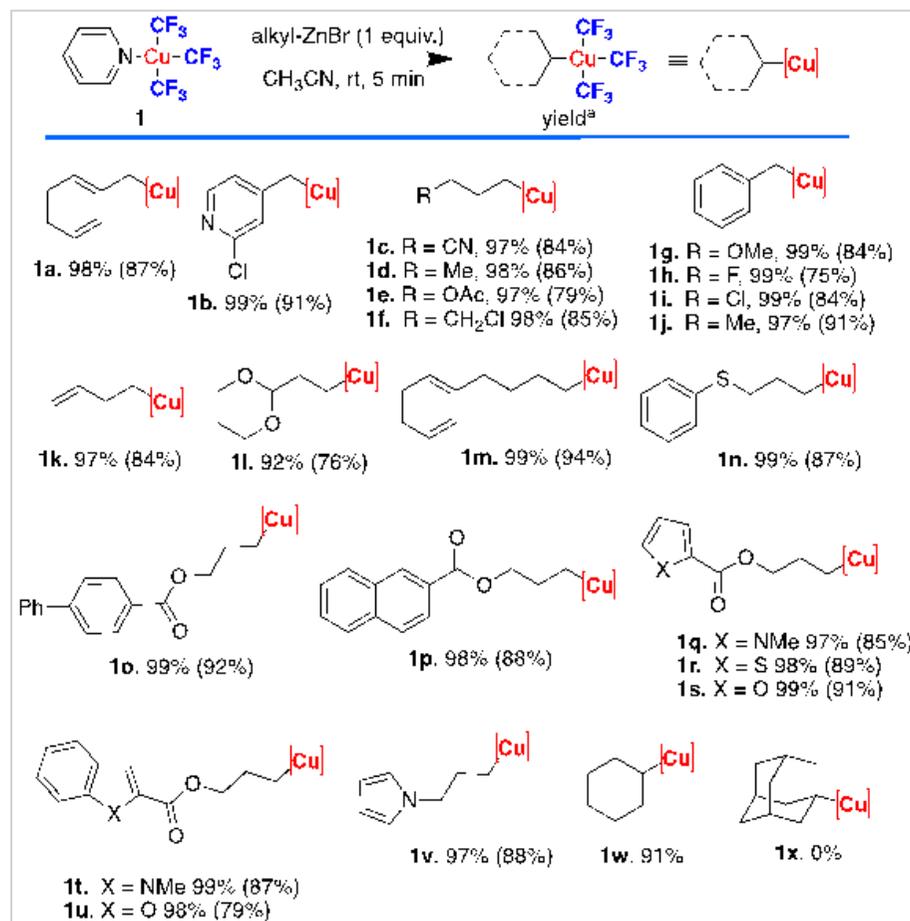


图1.三三氟甲基烷基铜(III)物种的合成

由于该类烷基三价铜物种均有较好的稳定性，因而在低温的条件下可以获得三价铜的单晶结构。

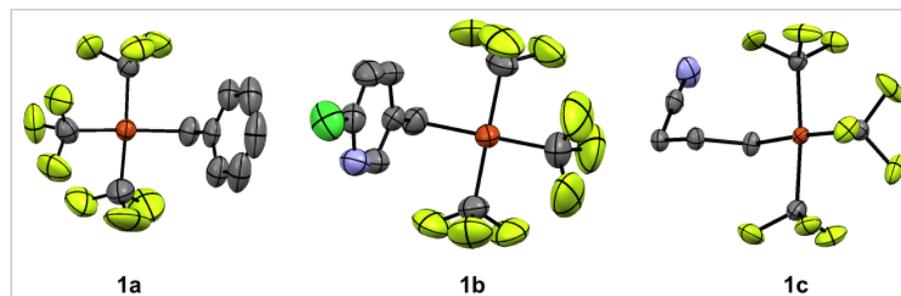


图2. 1a, 1b, 1c的单晶结构

在得到了这些结构明确的烷基三价铜物种后，作者进一步研究其还原消除反应。从实验结果发现，给电子取代基的底物以及仲烷基底物的还原消除活性较高。作者还测定了1d在不同温度下的还原消除反应的速率常数。通过Eyring-Plot方程分析得到了1d还原消除反应的活化焓为20.3 kcal/mol。之后加州理工大学的William A. Goddard教授和台湾成功大学的Mu-Jeng Cheng教授通过DFT计算来进一步证实烷基三价铜的还原消除过程。对1d形成产物的4种可能过程的计算结果显示(如图3所示)，通过还原消除过程的活化焓为21.4 kcal/mol,  $\Delta H = -57.9$  kcal/mol，这也与实验结果相符合。

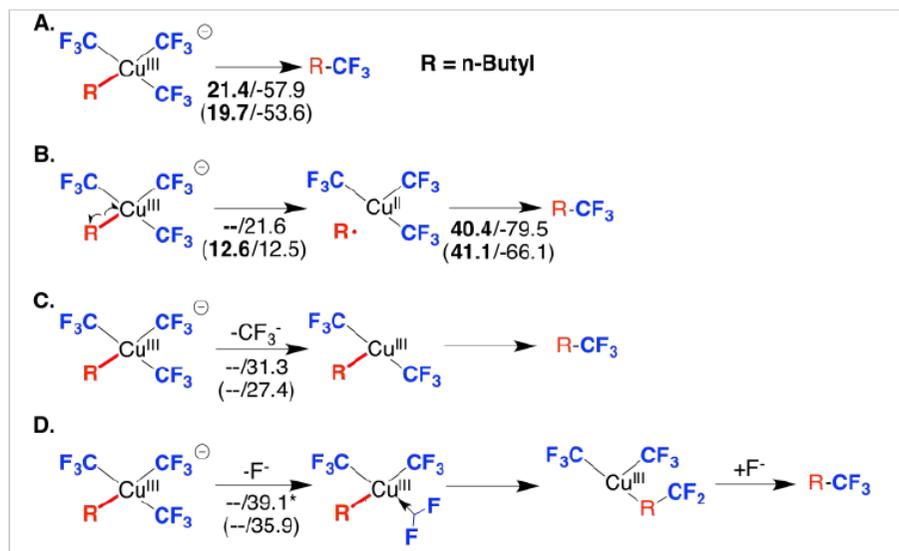


图3.还原消除反应的四种可能途径

该工作报道了一例高效合成结构稳定的三三氟甲基烷基铜(III)物种的方法。该方法合成的三价铜物种丰富了烷基三价铜的种类，也为研究烷基三氟甲基化反应提供了一种途径。该文章对其他结构复杂的三价铜物种的结构与活性的预测也能提供较好的参考价值，并对开发新型的铜催化的C-C键偶联反应提供了一定的指导作用。(山西煤化所-曹直)



依托单位:

共建单位:



