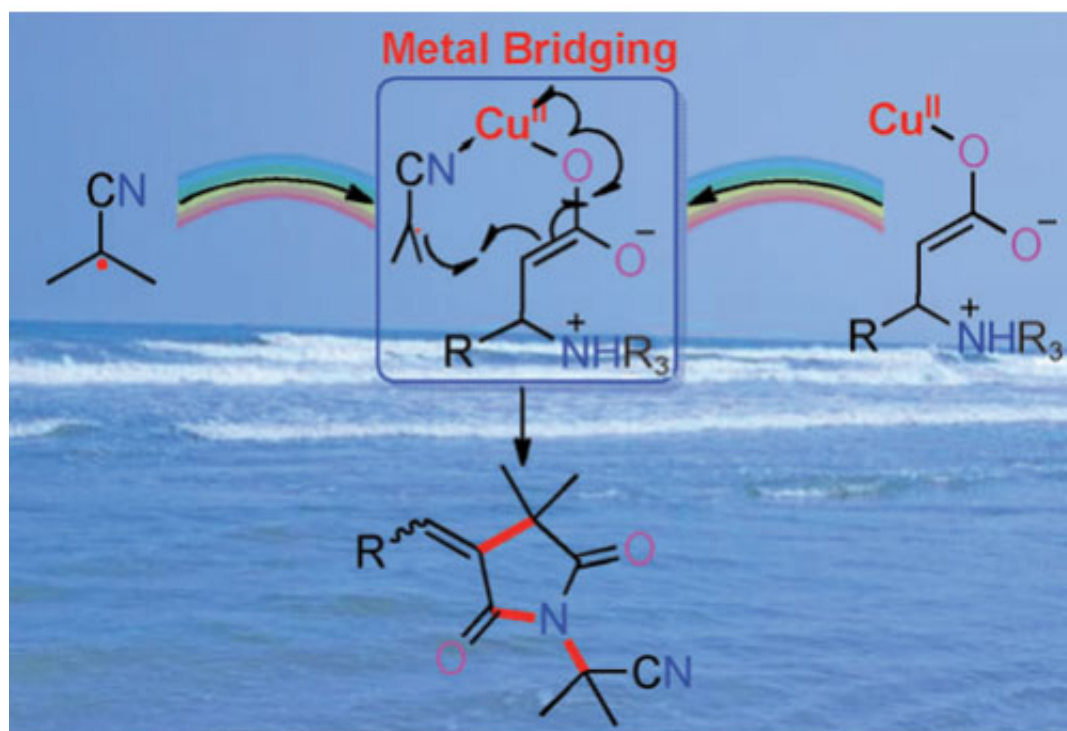
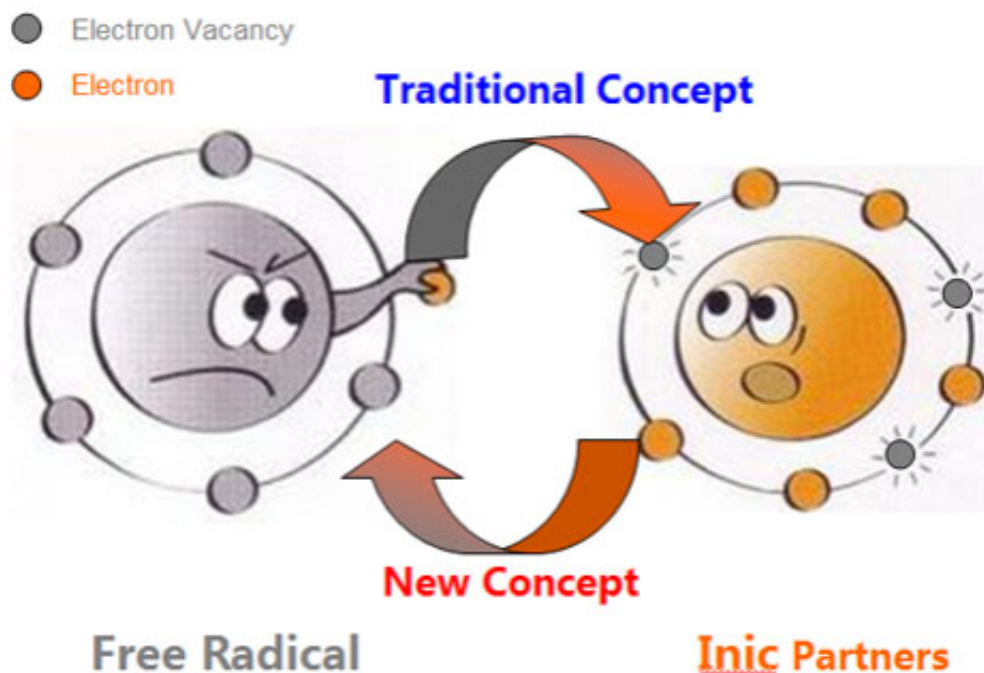


兰州化物所氧化偶联反应研究为电子轨道之间架起电子桥



兰州化物所氧化偶联反应研究为电子轨道之间架起电子桥

电子转移 (electron transfer) 是化学反应得以发生的基石和前提条件, 电子转移只能在能级相当的轨道之间才能发生; 轨道之间能级相差太大, 电子难以发生转移, 化学反应自然就发生不了。“桥”在我们现实生活中无处不在, 它能让处在鸿沟两侧的人自由地通过和交流, 拉近了人与人之间的距离。如果能够借鉴宏观世界的概念, 在不同能级的轨道之间架起一座“电子桥”, 就有可能实现常规方法难以实现的电子转移, 构建一些新型的有机化学反应。

基于这一思想,中国科学院兰州化学物理研究所研究员黄汉民带领的研究小组经过近四年的努力在自由基和极性化合物之间架起了一座铜质的“电子桥”,实现了自由基与极性离子化合物之间的单电子转移,构建了自由基反向单电子转移的氧化偶联反应,该研究成果以Metal Bridging for Directing and Accelerating Electron Transfer as Exemplified by Harnessing the Reactivity of AIBN 为题在线发表在Angew. Chem. Int. Ed. (Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, DOI: 10.1002/anie.201411974) 上。

众所周知,自由基是一类常见的反应物种,虽然其反应活性高,但选择性却很难控制,因此如何定向地实现自由基的单电子转移一直是自由基化学研究领域的难题。在过渡金属参与的自由基反应中,金属的作用一般是产生自由基或把自由基转换为相应离子型物种来实现其单电子的定向转移,该课题组前期就是利用此策略实现了甲苯的直接羰基化和相应的单电子偶联反应(J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 9902-9905; Org. Lett. 2013, 15, 3370-3373; ACS Catal. 2015, 5, 2882-2885)。

在上述这种策略中,由于自由基的活性一般都比较高,其单电子转移一般都是由自由基流向其他反应物种。很显然,如果人们能将自由基变成电子的受体使其倾向于接受电子,那么就能够有效地控制反应的选择性,实现常规方法难以实现的有机化学反应。一种有效的策略是在自由基中引入一个合适的可配位基团,通过过渡金属和配位基团的配位作用降低自由基SOMO轨道的能量,使其倾向于接受电子,这将为自由基的活化提供一个新的思想,但要实现上述概念却不容易。

AIBN是一类最常用的偶氮类引发剂,除了可以作为塑料和橡胶的发泡剂以外,最为人所知的就是作为自由基反应引发剂。AIBN可以很平稳地分解并且只得到一种自由基,基本上不会进一步发生诱导分解,但其产生的异丁氧基自由基由于其亲电性和亲核性都很差,几乎没有作为反应物用于有机合成的先例。研究人员利用Cu作为催化剂,通过金属和自由基的氧基及相应的亲核试剂配位,在两种反应物之间通过金属构建了电子桥,加速和导向了电子的转移,发展了一种自由基活化新策略,实现了惰性AIBN和肉桂酸的氧化偶联-环化反应。

理论计算和电子顺磁共振(EPR)以及对照试验证实了催化剂铜的双重作用:一方面通过配位降低了自由基SOMO轨道能量,活化了自由基,另一方面充当电子桥使自由基和亲核试剂相互靠近加速电子转移。这种策略实现了异丁氧基自由基从引发剂向反应底物的转变,通过这种策略,从简单易得的AIBN和肉桂酸出发,高效地合成了高度官能化、具有生理活性的2,5-吡咯烷二酮。该研究工作成功构建了一种反向电子转移的氧化偶联反应新模式,为自由基参与的反应化学建立了一种新概念,势必会推动自由基化学的发展。

以上工作得到了国家自然科学基金和兰州化物所“一三五”规划重点培育方向项目的长期支持。

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/76808.html>