

氧化性定位基辅助的碳氢键活化研究

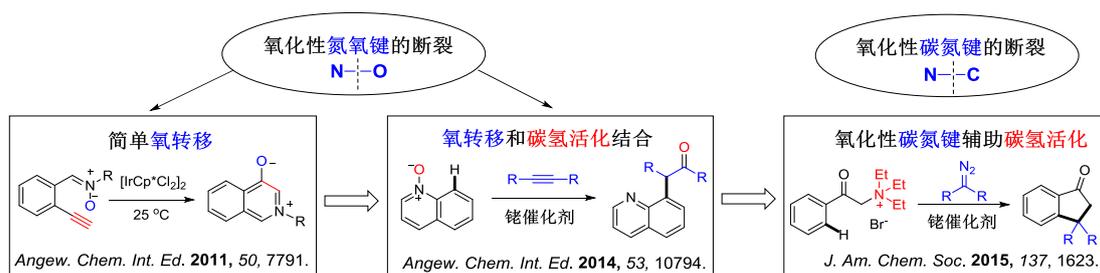
李兴伟

陕西师范大学化学化工学院、中科院大连化学物理研究所

芳烃的碳氢键活化通常需要定位基的辅助，而且许多情况下反应是在氧化条件下进行的。绝大多数情况下采用的外部氧化剂，存在氧化效率低、选择性有限、产生当量废料等局限。尽管钌催化条件下利用内部氧化型定位基实现的芳烃偶联反应于 2009 年已有报道，但是反应原料和类型均存在一定的局限。Fagnou 教授与 2010 年报道了无外加氧化剂条件下钌催化芳烃与不饱和分子之间的偶联。反应底物中的氮-氧、氮-氮键起到内部氧化剂的作用。但是由于这类反应中均伴随着酸、水、醇、胺副产物的产生，因此该类反应原子效率有待进一步提高。

我们与利用三价铑和铑为催化剂，在 2011 年实现了邻炔基硝酮分子内氧原子转移，得到可分离的亚甲胺叶立德偶极子 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7791)。虽然该反应和碳氢活化无关，但是由于 $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ 和 $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$ 都是典型的碳氢活化催化剂，因此有望实现碳氢键活化和氧原子转移的结合。经过尝试，于 2014 年实现了喹啉氮氧化物与炔烃经碳氢活化和氧原子转移相结合的偶联，从而以 100% 原子效率得到了一系列 α -芳基取代的苯乙酮 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10794)。机理研究方面，分离出了铑-碳键物种和炔烃作用形成的 η^3 -芳基铑中间体，提出了 $\text{Rh}^{\text{III}}-\text{Rh}^{\text{I}}-\text{Rh}^{\text{III}}$ 反应机理。利用过渡金属催化实现两个重要领域的结合将拓宽碳氢活化在合成复杂分子中的应用前景。在本工作的启发下，印度的 Sundararaju 教授开发出了钌催化的反应版本 (*Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1338)。

此外虽然氧化性氮-氧定位基在碳氢活化中有不少报道，但是将碳-氮键作为氧化性定位基之前尚未实现，而利用这一策略可以方便地制备较难合成的碳环化合物。我们利用氧化性的碳-氮键作为定位基，实现了 α -季铵基苯乙酮经碳氢活化与偶氮的偶联，得到苯并环戊酮 (*J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1623.)。该反应甚至可以利用 α -溴代苯乙酮和三乙胺做为原料通过一锅法实现。机理研究方面同重庆大学蓝宇教合作，提出反应经历了胺消除得到铑 Schrock 卡宾核心中间体。该 α -季铵基苯乙酮底物也可以和低活性的烷基烯烃反应，在无外加氧化剂条件下得到邻位烯基化的苯乙酮。



在此基础上，我们将氧化性键的断裂扩展到了 C-S 键。例如亚磺酰亚胺和烯烃的反应中，在无外加氧化剂条件下，芳烃经碳氢活化和 N-S 键断裂，以 1:1 或者 1:2 物料比的方式偶联，得到异吡啶环 (*ACS Catal.* **2016**, *6*, 1971)。

