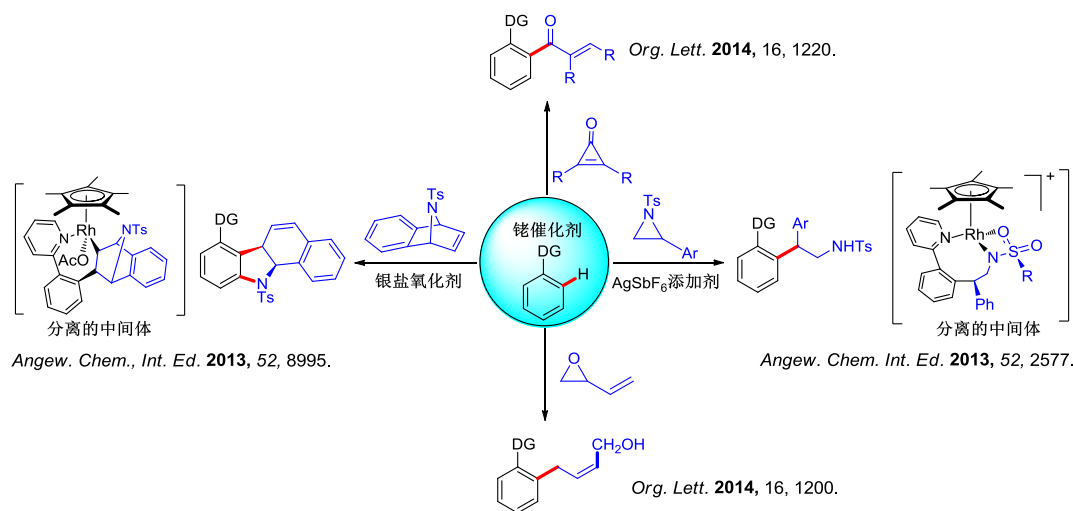


张力和活性环在碳氢键活化中的应用

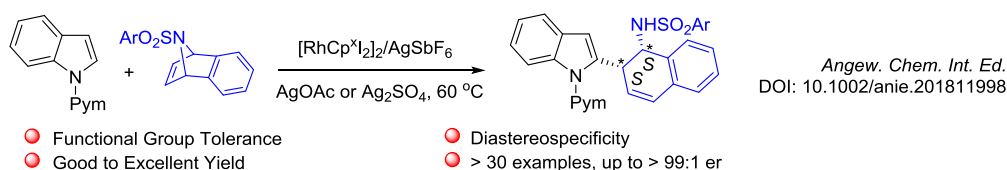
李兴伟

陕西师范大学化学化工学院、中科院大连化学物理研究所

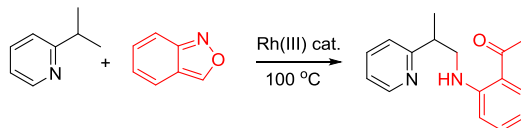
碳氢键活化后形成的铑碳键具有类似于格氏试剂的反应活性。但是在我们从事该领域时，反应偶联组分局限于醛、亚胺、异氰酸酯等极性分子，而利用三元环作为偶联反应当时尚未报道。我们利用*N*-磺酰基氮杂环丙烷作为张力环，实现了和2-芳基吡啶的偶联，得到β-二芳基取代的磺酰乙胺。实验证明反应经历了碳氢活化机理，并发现了体系中六氟铑酸银添加剂的双重活化作用：既拔除[RhCp*Cl₂]₂上的氯配体（催化剂活化）又活化氮杂环丙烷（底物活化）。机理研究方面分离和表征了铑-碳键中间体和氮杂环丙烷作用形成的八元环并四元环的络合物中间体。通过立体化学研究，提出氮杂环丙烷开环的过程产生了紧密离子对中间体。普林斯顿大学的Doyle教授在*Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8153中详细介绍了这一工作。



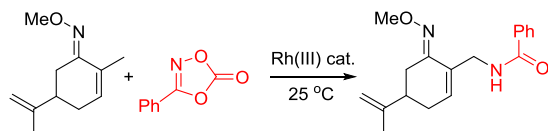
在此基础上，我们将张力环扩展到了氮杂苯并降冰片二烯。在氧化条件下和芳烃实现了转移环化偶联。反应经历了较为罕见的二次(邻位和间位)碳氢键的活化，并分离出了铑碳键插入张力环烯烃生成的七元金属环活性中间体，从而对反应机理进行较为详细的阐述。这些研究为进一步开发和设计新的碳氢键活化偶联反应提供了新的思路。德国的Glorius教授在*Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1381中指出该工作对他们研究Wagner-Meerwein 重排反应有重要启发意义。我们团队于2018年将类似的反应体系扩展到相关的不对称反应类型,在和吡啶的反应中,虽然有当量的醋酸银存在,然而反应却是非氧化型,得到烯烃插入开环的产物,从而高对映选择性地实现了该类张力环烯烃的去对称化偶联,并阐明了两类反应类型差别的原因。



此外，我们进一步将张力环扩展到非张力的活性环，实现了五元环（恶唑酮）和六元环（氮茚内酯）的氨化试剂和芳基以及烷基 sp^3 杂化的C-H键的开环氨化反应。反应中二氧化碳的释放以及芳构化为开环过程提供了驱动力。在氮茚内酯的反应中，该试剂作为双官能化试剂参与反应，得到含有氨基和羰基的双官能化产物。机理研究表明，两类氨化杂环试剂均经历消除过程得到铈乃春活性中间体。



Angew. Chem. Int. Ed. **2016**, *55*, 8696.



Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, *54*, 13049.