电极材料调控产物选择性

陈娜^a 赖小丽^b 徐海超^{*b}^(a) 华侨大学生物医学学院 厦门 361021)^(b) 厦门大学化学化工学院 福建省化学生物学重点实验室 厦门 361005)

Electrode Materials Tune Product Selectivity

Chen, Na Lai, Xiaoli Xu, Haichao^{*}^(a) School of Biomedical Sciences, Huaqiao University, Xiamen 361021)^(b) Key Laboratory of Chemical Biology of Fujian Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

有机电合成利用电能驱动有机合成反应, 可避免使用氧化还原试剂, 是一种绿色的合成工具。由于电极的氧化还原能力连续可调, 电化学为控制有机合成反应活性和选择性提供便利的工具。在有机电合成中, 电极表面对反应物或中间体的吸附可影响电子转移及后续反应的热力学和动力学, 进而影响整个转化的选择性。如徐海超课题组利用氟硼酸盐在阳极表面的吸附富集发展了高选择性的烯烃双官能团化反应^[1]。该课题组还通过改变阴极材料实现了联芳基酮肟环化反应的产物选择性调控(Scheme 1a)^[2]。当使用析氢超电势较低的 Pt 基阴极时, 阴极发生析氢反应, 联芳基酮肟发生阳极氧化促进的脱氢环化得到氮芳杂环氮氧化物。而当使用 Pb 阴极时, 由于其析氢超电势较高, 阳极氧化形成的氮芳杂环氮氧化物优先在阴极被还原得到氮芳杂环化合物。电极材料也可影响单电子和两电子氧化之间的选择性。如羧酸经阳极氧化脱酸得到碳自由基, 使用铂阳极时, 碳自由基倾向于二聚从而得到单电子氧化产物, 而使用碳阳极时, 由于碳电极对碳自由基中间体的吸附导致其易发生进一步的电子转移形成碳正离子, 从而实现两电子氧化^[3]。

2019 年徐海超课题组报道了二级芳胺的电化学氧化二聚反应(Scheme 1b)^[4]。最近陈建宾课题组巧妙地利用电化学反应的灵活可调性, 通过使用不同电极材料实现了氨基吡啶的选择性单电子氧化二聚和两电子氧化环化反应(Scheme 1c)。反应设计主要考虑利用电极材料

以及电流密度控制反应活性中间体的形成速率及其转化路径实现反应选择性调控。

作者发现, 使用 Pt 片为阳极, 四丁基碘化胺为媒介和电解质时, *N*-芳基氨基吡啶发生二聚反应得到四芳基肼, 而使用石墨为阳极, 在弱碱性水溶液中电解则经两电子氧化得到了环化产物。对于环化反应, 使用其它的碳材料作阳极如碳纤维、碳布、网状玻璃碳(RVC)反应产率较低(<20%), 而使用 Pt 阳极则基本没有环化产物生产(<5%)。作者对于环化产物的形成机制进行了研究, 排除了四芳基肼作为反应中间体的可能。

作者根据机理实验和密度泛函理论计算提出了反应的可能途径(Scheme 2)。由于碘离子的氧化电势比氨基吡啶低(Scheme 2a), 其在阳极氧化生成 I₂, 随后与氨基吡啶反应形成 N—I 化合物。N—I 键发生均裂得到氮自由基^[6-8], 后者二聚得到四芳基肼产物。在直接电解条件下, 氨基吡啶在石墨阳极发生单电子氧化并失去质子得到氮自由基(Scheme 2b)。除电流密度这一电化学反应控制因子之外, 其他的影响因子如石墨阳极比其它电极材料如 Pt 具有更多的顺磁中心能使氮自由基吸附于表面从而促使进一步的电子转移反应得到两电子氧化的环化产物^[3]。

综上所述, 陈建宾课题组创造性地利用不同电解条件实现了氨基吡啶的选择性转化反应, 不仅为咪唑并[1,2-*a*]吡啶提供高效绿色的合成方法, 也为反应选择性调控提供了新的思路, 将启发更多的相关研究。

* Corresponding author. E-mail: haichao.xu@xmu.edu.cn. Published online June 25, 2020.

图式 1 电极材料调控产物选择性

Scheme 1 Electrode materials determine product selectivity

图式 2 可能反应机理

Scheme 2 Plausible mechanisms

References

- [1] Xiong, P.; Long, H.; Song, J.; Wang, Y.; Li, J.-F.; Xu, H.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16387.
- [2] Zhao, H.-B.; Xu, P.; Song, J.; Xu, H.-C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15153.
- [3] Ross, S. D.; Finkelstein, M. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2923.
- [4] Feng, E.-Q.; Hou, Z.-W.; Xu, H.-C. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 1424 (in Chinese).
- [5] Lv, S.; Han, X.; Wang, J. Y.; Zhou, M.; Wu, Y.; Ma, L.; Niu, L.; Gao, W.; Zhou, J.; Hu, W.; Cui, Y.; Chen, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 11583.
- [6] Xiong, P.; Xu, H. C. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 3339.
- [7] Hou, Z.-W.; Yan, H.; Song, J.-S.; Xu, H.-C. *Chin. J. Chem.* **2018**, *36*, 909.
- [8] Hou, Z.-W.; Xu, H.-C. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 394.

(Li, L.)