炔烃与二醇通过碳-碳叁键裂解的电化学酯化反应

唐海涛 潘英明*

(广西师范大学化学与药学院 广西桂林 541004)

Electrochemical Esterification Reaction of Alkynes with Diols via Cleavage of Carbon-Carbon Triple Bonds

Tang, Haitao Pan, Yingming*

(School of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Guangxi Normal University, Guilin, Guangxi 541004)

碳-碳键的裂解反应作为一种有用的合成工具可用于构建许多有价值的化合物, 该类反应目前受到了许多关注, 并在农药、药物和材料领域得到了广泛应用^[1]. 在过去的几十年中, 碳-碳单键和碳-碳双键的裂解反应已经得到了深入的研究与发展^[1-2]. 然而, 由于碳-碳叁键的键能很大, 其裂解反应发展较缓慢, 目前仍然是有机化学领域中最具挑战性的课题之一. 炔烃的复分解反应是碳-碳叁键裂解反应的例子之一^[3], 但是, 该类反应需要使用过渡金属催化剂, 例如, 通常使用钼或钨等. 除复分解反应外, 碳-碳叁键裂解反应的例子很少. 例如, 2001 年韩国延世大学 Jun 课题组^[4]报道了通过铑催化的碳-碳叁键裂解的加氢亚氨基酰化反应. 从这些已报道的文献可以看出, 过渡金属催化在碳-碳叁键裂解反应中起着重要的作用. 然而, 这些昂贵或有毒的过渡金属的使用增加了产物成本和纯化难度. 另外, 这些反应大多数需要苛刻的反应条件. 目前已经报道了一些避免使用过渡金属催化剂的碳-碳叁键裂解反应的例子^[5], 但是, 许多反应仍然需要大量的氧化剂. 由于现有的碳-碳叁键裂解反应大多数涉及过渡金属催化剂和大量氧化剂的使用, 因此开发绿色和可持续的碳-碳叁键裂解反应很有必要.

关于炔烃通过碳-碳叁键断裂的酯化反应, 目前仅报道了两种方法. 2008 年, 华南理工大学化学与化工学院江焕峰课题组^[6]开发了一种钼催化的碳-碳叁键与氧分子的裂解反应(Scheme 1a), 但是, 该反应存在许多缺点: (1)反应使用了昂贵的过渡金属催化剂 Pd(OAc)₂; (2)反应条件苛刻, 需要高压和高温; (3)反应需要高压氧气作为氧化剂和 ZnCl₂·2H₂O 作为添加剂. 除了以上缺点

外, 该方法没有使用二醇作为底物参与反应. 2014 年, 湖南大学化学化工学院郭灿城课题组^[7]报道了[双(三氟乙酰氧基)碘]苯(PIFA)介导的通过碳-碳叁键氧化裂解的炔烃与醇的酯化反应(Scheme 1b), 但是, 该反应使用了大量的氧化剂(3.5 equiv. PIFA), 并且没有使用二醇作为反应底物.

Condition a: Pd(OAc)₂, O₂ (758 kPa), ZnCl₂·2H₂O, 100 °C, 24 hCondition b: PhI(OCOCF₃)₂ (3.5 equiv.), 60 °C, 15 h

图式 1 炔烃通过碳-碳叁键断裂的酯化反应的传统方法
Scheme 1 Traditional method of esterification reaction of alkynes via cleavage of C—C triple bonds

近年来, 电化学合成因其绿色环保和经济的特性已经发展成为一种重要的合成方法. 电化学提供了一种直接在电极上转移电子的经济方法. 因此, 可以通过阳极氧化直接进行许多反应, 而无需使用催化剂、氧化还原介质或氧化剂. 2018 年, 厦门大学化学化工学院徐海超课题组^[8]实现了烯炔与二醇的电化学偶联反应(Scheme 2a), 然而, 炔烃和二醇的电化学反应从未报道过, 并且徐海超课题组报道的反应得到的是环状产物而不是酯. 其中, 如何避免形成环状产物具有一定的挑战性.

鉴于以上报道及其存在的问题, 最近, 淮北师范大学化学与材料科学学院李品华课题组^[9]报道了在不使用催化剂、氧化剂和添加剂的情况下, 二芳基乙炔与二醇及其衍生物发生的新型电化学酯化反应(Scheme 2b).

该方法具有无催化剂、无氧化剂、无添加剂和原子

* Corresponding author. E-mail: panyim@mailbox.gxnu.edu.cn. Published online January 5, 2021

图式 2 二醇与烯烃或炔烃的电化学反应

Scheme 2 Electrochemical reaction of diols with alkenes or alkynes

经济等特点, 因此是绿色环保的. 该反应是通过碳-碳叁键断裂的电化学反应的第一个例子, 也是首次实现了炔烃与二醇的碳-碳叁键裂解反应, 并且, 该反应构建了一系列的酯类化合物, 产率高达 80%.

机理研究如 Scheme 3 所示: 二芳基乙炔 **1** 通过阳极氧化转化为自由基阳离子 **A**, 然后自由基阳离子 **A** 与试剂中的水发生脱质子化作用生成中间体 **B**. 随后中间体 **B** 进一步阳极氧化形成中间体 **C**. 在阴极, 乙二醇 **2** 转化为阴离子 **D** 和 H_2 , 然后 **D** 经过阳极氧化形成自由基 **E**. 最后, 自由基 **E** 与中间体 **C** 反应生成酯类产物 **3**.

李品华课题组的这一研究成果为炔烃的碳-碳叁键裂解反应开发了一条更加绿色经济的合成途径, 并且拓宽了碳-碳叁键与醇类底物的反应类型.

图式 3 反应的可能机理

Scheme 3 Plausible reaction mechanism

References

- [1] Soullart, L.; Cramer, N. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9410.
- [2] Yu, Q.; Zhang, Y.; Wan, J. P. *Green Chem.* **2019**, *21*, 3436.
- [3] Fürstner, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2794.
- [4] Jun, C. H.; Lee, H.; Moon, C. W.; Hong, H. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8600.
- [5] Katta, N.; Ojha, M.; Murugan, A.; Arepally, S.; Sharada, D. S. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 12599.
- [6] Wang, A.; Jiang, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5030.
- [7] Jiang, Q.; Zhao, A.; Xu, B.; Jia, J.; Liu, X.; Guo, C. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 2709.
- [8] Cai, C. Y.; Xu, H. C. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3551.
- [9] Wang, P. L.; Shen, H. Z.; Cheng, H. H.; Gao, H.; Li, P. H. *Green Chem.* **2020**, *22*, 6783.

(Lu, Y.)