

交流电促进的银催化 C—H 磷酸化

陈 娜^a 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)

Alternating Current Promoted Silver Catalysis for C—H Phosphorylation

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

过去几年,有机电合成领域发展迅速.电化学与金属催化、不对称催化、光化学、流动化学等方法和技术的有效结合极大地拓宽了有机电合成方法的适用范围,使其逐渐成为有机合成的常用手段^[1].迄今为止,有机电合成方法主要采用直流电电解(图 1A),在整个电解过程中电极的极性保持不变.与直流电不同,交流电中电子的流向发生周期性的变化(图 1B).虽然交流电在有机电合成中的应用才刚刚起步,但已在调控传质、增强反应选择性等方面展现出独特的优势^[2].这些少有的交流电电解方法采用对称波形交流电(占空比 $D=50\%$),而不对称波形交流电(占空比 $D\neq 50\%$)的合成应用还有待开展.

最近,武汉大学化学与分子科学学院雷爱文课题组^[3]巧妙地利用不对称波形交流电在单室电解槽中实现了高效的银催化 C—H 磷酸化反应.这些反应采用一个碳电极和一个铂电极.通过优化电流密度、交流电频率、

占空比等条件,成功实现了炔烃、烯烃以及芳烃的 C—H 磷酸化,并利用流动电解池实现了 2~5 mmol 级别的反应放大(图 2A).控制实验表明,采用直流电电解或者常见氧化剂(如 O_2 , DCP, $K_2S_2O_8$, $AgOAc$, Ag_2CO_3 等)则产率很低或无法得到预期产物.重要的是,该交流电电解方法还可用于钯催化和铜催化的电氧化偶联反应,展现出广阔的应用前景.

作者根据机理实验提出了可能的反应机理(图 2B)^[3].在 Pt 电极为阴极的时, Ag^I 被阴极还原为 Ag^0 沉积在该电极上.此阶段,由于 Ag^I 在碳电极上氧化为 Ag^{II} 的超电势较高($E_{ox}=1.72\text{ V vs Ag/AgCl}$),阳极氧化主要得到 Ag^I ,而不是反应所需的 Ag^{II} .而当电极极性发生反转, Pt 电极成为阳极时,该电极上 $E_{ox}(Ag^{I/II})$ (1.42 V vs Ag/AgCl)较低,沉积在该电极的 Ag^0 则发生迅速氧化得到 Ag^{II} ,从而实现 Ag 催化剂再生, Ag^{II} 扩散至溶液促进 C—H 磷酸化反应.该方法的关键之一是选

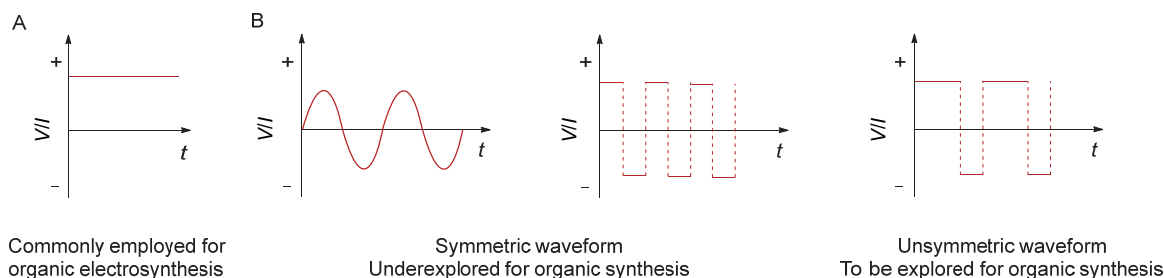


图 1 有机电合成中的波形类型
Figure 1 Types of waveforms in organic electrosynthesis
(A) Direct current; (B) Alternating current.

* Corresponding author. E-mail: haichao.xu@xmu.edu.cn. Published online February 21, 2023.

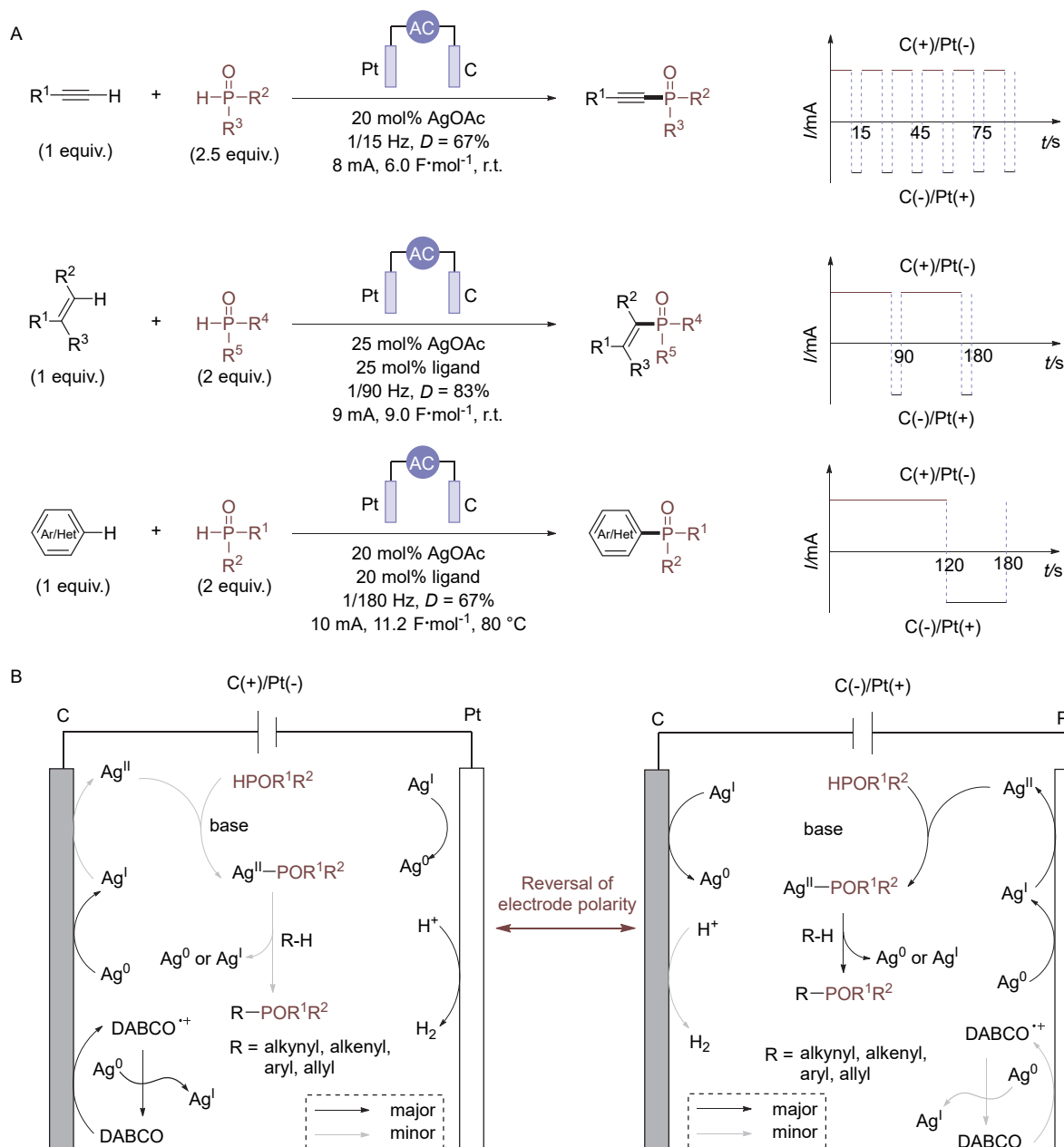


图2 交流电促进的银催化 C—H 磷酰化

Figure 2 Alternating current promoted silver catalysis for C—H phosphorylation
(A) C—H phosphorylation of alkynes, alkenes and arenes; (B) Proposed reaction mechanism.

用合适的占空比,以平衡 Ag 还原沉积和氧化再生。

综上所述,雷爱文和其合作者创造性地利用不对称交流电实现了银催化剂再生,发展了高效的银催化电合成方法。该方法为解决单室电解槽中金属催化剂还原沉积问题提供了新的思路和有效的手段,将启发更多的相关研,极大促进金属有机电化学的发展。

References

- [1] (a) Cheng, X.; Lei, A.; Mei, T.-S.; Xu, H.-C.; Xu, K.; Zeng, C. *CCS*

Chem. **2022**, 4, 1120.

(b) Huang, C.; Qian, X.-Y.; Xu, H.-C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 6650.

(c) Yan, H.; Hou, Z.-W.; Xu, H.-C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 4592.

[2] Rodrigo, S.; Gunasekera, D.; Mahajan, J. P.; Luo, L. *Curr. Opin. Electrochem.* **2021**, 28, 100712.

[3] Zeng, L.; Jiao, Y.; Yan, W.; Wu, Y.; Wang, S.; Wang, P.; Wang, D.; Yang, Q.; Wang, J.; Zhang, H.; Lei, A. *Nat. Synth.* **2023**, 2, 172.

(Cheng, F.)