

可见光驱动半-非均相 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ 催化构建 C—C 键

戴琳泷 钟国富*

(宁波东方理工大学 化学学院 浙江宁波 315000)

Visible-Light-Driven Semi-Heterogeneous $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ Catalyzed Construction of C—C Bonds

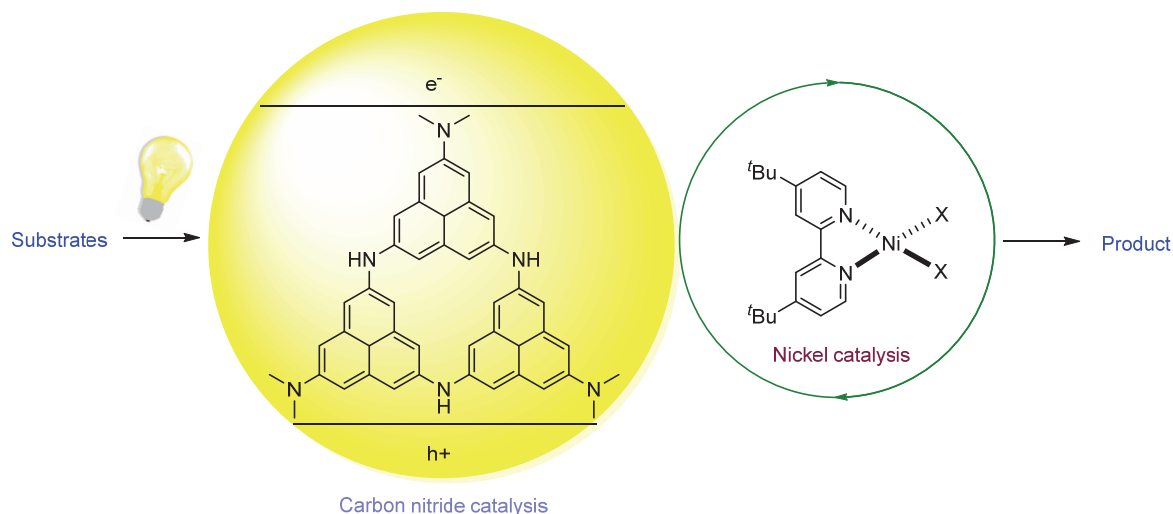
Dai, Linlong Zhong, Guofu*

(School of Chemistry, Eastern Institute of Technology, Ningbo, Zhejiang 315000)

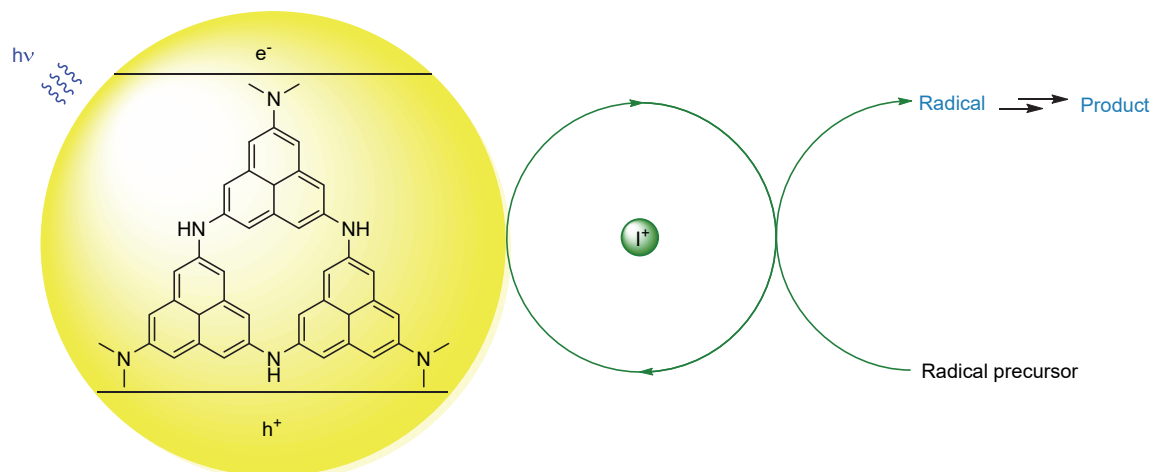
碳-碳键是绝大多数有机化合物中最基本的骨架单元. 在有机化学的发展史上, 如何以高效且可控的方式构建碳-碳键一直是科学家们关注的核心问题之一^[1]. 太阳能是一种清洁可再生的天然能源, 利用光能来驱动化学反应, 能从根本上降低能源消耗并显著减少污染. 近年来, 可见光催化的光氧化还原反应被证实是一种可持续且极具吸引力的合成方法, 广泛应用于自由基-碳偶联反应^[2]. 这一方法的迅猛发展为高效且温和构建各种碳-碳键提供了广阔的平台. 与此同时, 随着光催化反应体系的进一步研究, 各种光敏剂也得到了蓬勃发展. 然而, 目前大多数有机金属络合物光敏剂和有机小分子光催化剂在价格昂贵、难以分离和回收再利用等方面仍存在问题. 为了避免使用昂贵的过渡金属, 并从经

济效益的角度考虑光敏剂的回收和再利用, 开发稳定、可回收和可持续的多相光催化剂对于有机合成至关重要.

近年来, 基于半导体的光催化反应在应对全球环境污染和能源短缺方面扮演着至关重要的角色^[3]. 超薄石墨氮化碳纳米片作为一种具有合适带隙和广泛光响应范围的半导体材料, 凭借其较大的表面积、低成本和简便的制备工艺等优势, 已经成为广泛应用于各种非均相光催化领域的光催化剂, 尤其是可见光催化的有机合成反应^[4]. Pieber 课题组^[5]在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和镍的双催化体系上取得了 C—O 键构建方面的开创性成果, 随后发展了一系列基于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和镍或铜^[6]的双催化系统来实现 C—C 键和 C—杂键的构建^[7]. 相比传统的过渡金属催化反应,

图1 半-非均相 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ 双催化Figure 1 Semi-heterogeneous $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ dual catalysis

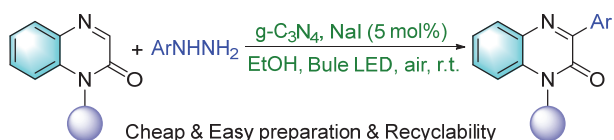
* Corresponding author. E-mail: zgfu@hznu.edu.cn. Published online July 17, 2023.

图2 半-非均相 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{I}$ 双催化成键Figure 2 Semi-heterogeneous $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{I}$ dual catalysis bond formation

这类结合 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和过渡金属的双催化体系具有更环保的特点, 反应条件也更加温和。

近日, 南华大学化学化工学院何卫民课题组^[8]在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和过渡金属结合的双催化系统的基础上, 进一步发展了一种全新的无过渡金属参与的双催化反应方法, 通过结合 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和有机小分子催化剂来构建 C—C 键。这是首次以 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为非均相光催化剂形成半-非均相的光-碘盐双催化系统进行氧化构建 C—C 键的研究范例。研究团队成功地应用这一创新的双催化策略, 在极其温和的反应条件下、高产率地合成了一系列芳基喹啉衍生物。

该方法以乙醇为溶剂, 在空气中即可完成反应, 并以良好的收率得到目标产物。该方法对各类芳基喹啉底物都具有良好的兼容性, 无论是带有给电子基还是吸电子基, 或是在 N 原子上带有各种烷基取代基, 均不会对反应效率产生显著影响。此外, 该半-非均相反应体系同样适用于各类芳香胺, 为后续的各种官能团衍生反应提供了便利。值得注意的是, 通过对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的多次回收再利用, 发现催化剂的活性并没有明显下降, 这证实了该方案在工业合成中的实用性和经济性, 可以大幅降低催化剂成本。同时, 该反应在放大合成过程中也能以良好的收率获得目标产物。

图3 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{I}$ 双催化喹啉酮芳基化反应Figure 3 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{I}$ dual catalytic arylation of quinoxalinones

该研究团队通过对照实验和文献综述, 阐明了该半-非均相 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaI}$ 双催化反应的可能机理。反应机理表明, 蓝光照射下会诱导 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中电荷发生分离, 产生空穴(h^+)和光电子(e^-), 然后空穴氧化碘离子得到碘自由基。碘自由基进一步氧化芳基胍得到芳基自由基、质子和氮气分子, 同时再生得到碘离子。而空气中的氧气被光电子还原后进一步与质子结合生成了氢过氧化物自由基($\text{HO}_2\cdot$)。芳基自由基区域选择性地进攻芳基喹啉底物, 在发生自由基迁移后被氢过氧化物自由基夺走一个氢原子, 最后得到目标产物和过氧化氢。这种半-非均相的双催化系统地结合了均相光催化(易于分离、回收和再利用)和均相有机催化(催化剂利用率高)的优点, 为碳-碳键的形成提供了一种有效且可持续的方法。这一策略打破了传统光催化工艺在工业上的桎梏, 提高了医药行业的整体经济效益, 促进了国民经济和环境效益的提高。

References

- [1] Yu, X. Y.; Chen, J. R.; Xiao, W. J. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 506.
- [2] Xie, J.; Jin, H. M.; Hashmi, A. S. K. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5193.
- [3] Zhu, Q. H.; Xu, Z. H.; Qiu, B. C.; Xing, M. Y.; Zhang, J. L. *Small* **2021**, *17*, 2101070.
- [4] Xu, Q.; Dai, L. L.; Wang, Z. J.; Wu, J. Q.; Lu, H. Y.; Yuan, L. T.; Zhu, Q. H.; Zeng, X. F. *Chem. Eng. J.* **2023**, *466*, 142990.
- [5] Pieber, B.; Malik, J. A.; Cavedon, C.; Gisbertz, S.; Savateev, A.; Cruz, D.; Heil, T.; Zhang, G. G.; Seeberger, P. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9575.
- [6] Zhang, Z. F.; Xu, Y. S.; Zhang, Q. T.; Fang, S. F.; Sun, H. L.; Ou, W.; Su, C. L. *Sci. Bull.* **2022**, *67*, 71.
- [7] Wang, Z.; Meng, N.; Lv, Y.; Wei, W.; Yue, H.; Zhong, G. *Chinese Chem. Lett.* **2023**, *34*, 107599.
- [8] Song, H. Y.; Jiang, J.; Wu, C.; Hou, J. C.; Lu, Y. H.; Wang, K. L.; Yang, T. B.; He, W. M. *Green Chem.* **2023**, *25*, 3292.

(Lu, Y.)