

新闻动态

图片新闻
头条新闻
综合新闻
科研动态
传媒视角

站点搜索



肯尼亚旅游和野生生物部常务副部长来访推进反盗猎合作

上海高等研究院在低碳烷烃活化研究方面取得重大进展

文章来源： 发布时间：2020-07-03

7月3日，上海科技大学与中科院上海高等研究院孙予罕教授课题组联合培养研究生邓宇超以共同第一作者身份，在国际知名学术期刊《科学》（Science）上在线发表了题为“C(sp³)-H functionalizations of light hydrocarbons using decatungstate photocatalysis in flow”的科研成果，该成果聚焦了在可见光催化低碳链烷烃C(sp³)-H键活化研究方面取得的新进展。第一作者为荷兰埃因霍温理工大学的Gabriele Laudadio, Timothy Noel为通讯作者。

气态烃的直接活化仍然是化学界的主要挑战，由于这些化合物的固有惰性，通常需要苛刻的反应条件才能裂解C(sp³)-H键。甲烷是天然气的主要成分，储备丰富，在所有气态烷烃中，具有最高的氢碳比，由于这些C-H键（BDE = 105 kcal / mol）的固有惰性，这些化合物的增值处理的工业过程仅限于高温和高压转化，例如Fischer-Tropsch过程或甲烷的氧化偶合。在温和的反应条件下选择性活化多种轻烃的一般合成策略是科学家们不断追求的目标。

文中报道了一种通用且比较温和的方法，该方法是在室温下使用廉价的钨盐作为光催化剂，通过氢原子转移（HAT）活化甲烷，乙烷，丙烷和异丁烷中的C(sp³)-H键。W₁₀O₃₂⁴⁻是一种多功能且廉价的基于多金属氧酸盐的氢原子转移光催化剂，可以有效地破坏轻链烷烃的强键和未活化的C-H键。由于气态性质和轻链烷烃在有机溶剂中的低溶解度，使用流动技术可以对促进气-液分解钨酸盐介导的过程。微流反应器中的短标度（通常小于1 mm的光程）可对整个反应介质进行均匀照射，从而可高效产生烷基自由基。直接将气态烃参与碳-碳偶合反应，消除了对预官能化的要求，并提高了这一重要类型转化的原子效率。

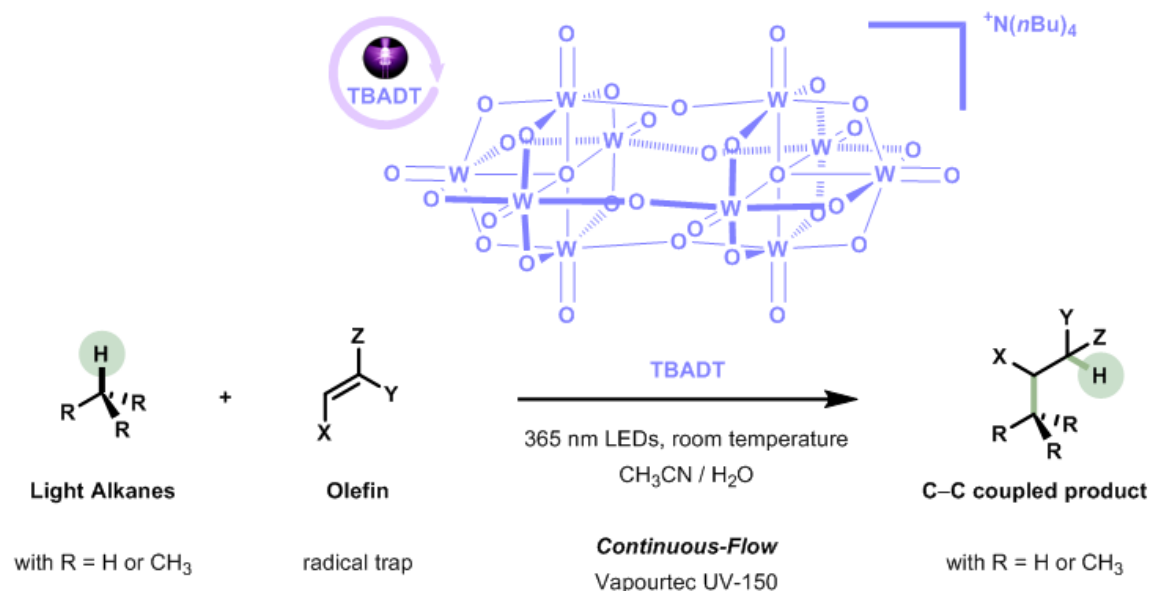


图1. TBADT直接活化气态烷烃C(sp³) - H键

有机合成中最具挑战性的反应之一是对C(sp³) - H键的选择性功能化。在合成有机化学中，卤代烷被广泛用作亲核取代反应中的亲电子试剂，或用作消除反应的底物具有高区域选择性地生成双键。对烷烃进行预官能化过程可能会导致低产率和非选择性的转化，这要求随后进行大量的能源消耗以及精心设计的纯化和再循环过程，从而产生大量有毒废物。金属钨的(Bu₄N)₄[W₁₀O₃₂]盐(TBADT)攫取惰性碳氢键的氢原子产生烷基自由基，相应的以碳为中心的自由基可以被多种迈克尔受体有效地捕获，可以得到高分离产率和高选择性的相应的加氢烷基化加合物。鉴于这些原料的广泛可用性和廉价性质，以及简化反应和减少废物的产生，开发这种转化具有重大的理论价值和应用意义。

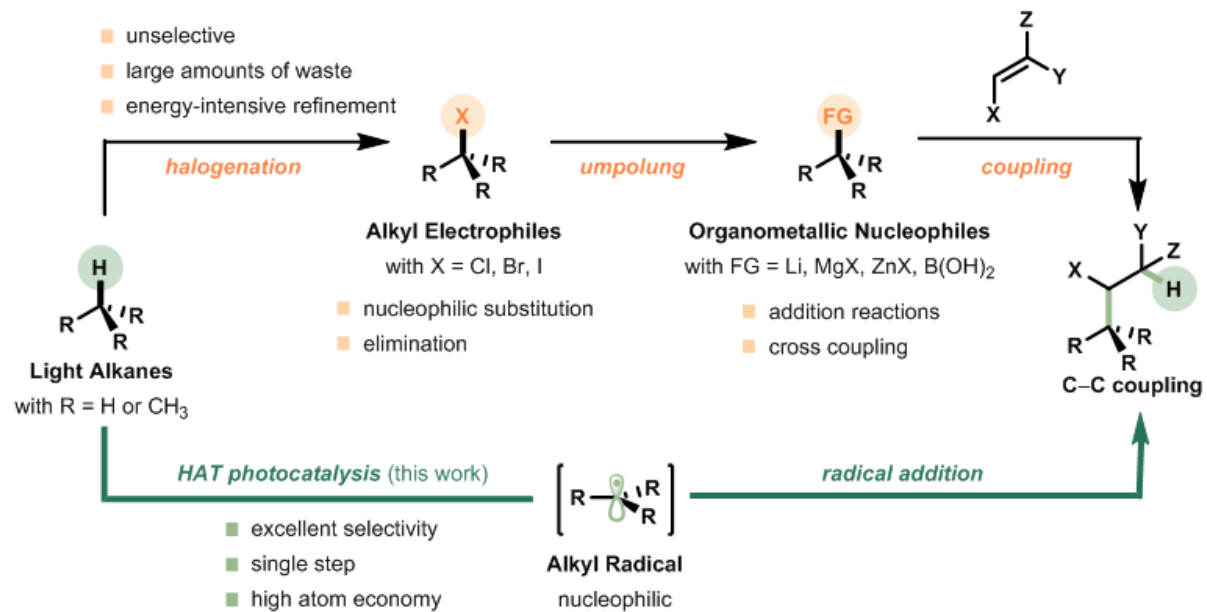


图 2. 气态烷烃C(sp³) - H键的光催化断裂产生亲核烷基，可避免使用卤代烷烃或有机金属试剂

图源: Science 369, 92 - 96 (2020)

论文链接: <https://science.sciencemag.org/content/369/6499/92>

[\[打印本页\]](#) [\[关闭本页\]](#)