钨酸盐光催化活化低碳烷烃 C(sp³)-H 键

连丽飞, 陈伟*, 宋宇飞*

北京化工大学, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

* 联系人, E-mail: chenw@mail.buct.edu.cn; songyf@mail.buct.edu.cn

Photocatalytic activation of the C(sp³)-H bond of light alkanes using decatungstate

Lifei Lian, Wei Chen* & Yu-Fei Song*

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

* Corresponding authors, E-mail: chenw@mail.buct.edu.cn; songyf@mail.buct.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2020-0878

低碳烷烃催化转化制备高附加值化学品一直是有机合成领域的重要挑战^[1-4], 但由于低碳烷烃分子本身固有惰性, 断裂C(sp³)-H键需要苛刻的反应条件^[5,6], 限制了其在有机合成化学领域中的应用. 传统方式催化转化低碳烷烃通常在高温(>500℃)和高压下使用氯气、溴气或光

活化^[7,8]等处理方式, 先将低碳烷烃通过卤化反应转化为亲电试剂以增加它们的反应性, 或用作消除反应的底物具有高区域选择性地生成双键^[9]. 这种烷烃预活化过程普遍存在产量低、反应选择性差等问题, 同时反应过程需要消耗大量的能源用于产品的分离、纯化和再循环工艺, 并产生大量有毒有害废弃物(图1(a)). 因此, 实现温和反应条件下选择性活化多种低碳烷烃成为化学家不断追求的

图1 (网络版彩色)两种不同活化低碳烷烃C(sp³)-H键的反应路线图(a)以及钨酸盐光催化活化低碳烷烃C(sp³)-H键的设计思路(b)

Figure 1 (Color online) (a) Two different reaction pathways for activating the C(sp³)-H bonds of light alkanes and (b) schematic illustration of decatungstate photocatalytic activation of the C(sp³)-H bonds of light alkanes

图2 (网络版彩色)钨酸盐光催化活化低碳烷烃C(sp³)-H键发生Michael反应机理推测

Figure 2 (Color online) Proposed mechanism of the decatungstate activation of the C(sp³)-H of light alkanes for Michael reaction

目标。

2020年,荷兰埃因霍温理工大学Noël团队^[10]通过采用一种廉价的多金属钨酸盐 $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ (TBADT)在光照条件下激发形成 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-*}$,作为氢原子转移(HAT)光催化剂,可以有效破坏低碳烷烃的强键和未活化的C-H键,实现高键能 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 键选择性断裂。同时,采用流动技术促进低碳烷烃在有机溶剂中的溶解,提高烷烃与催化剂和反应底物紧密接触(图1(b))。他们在乙腈/水为溶剂的微流反应器中,通过波长为365 nm LED紫外灯均匀照射反应介质,将 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 激发形成 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-*}$,成功实现了在室温条件下具有不同键解离能(BDE)低碳烷烃的 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 键活化(异丁烷96.5 kcal/mol、丙烷99.0 kcal/mol、乙烷101.0 kcal/mol以及甲烷105.0 kcal/mol)。其中,高效产生的烷基自由基被各种Michael加成反应受体快速捕获,实现了对38例加氢烷基化加合物的有效合成,并获得优异的分选产率和高的选择性。该思路与经典的共轭加成策略相比,消

除了冗长的预官能化过程,提高了原子效率。

进一步地,他们推测了TBADT光催化活化低碳烷烃 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 键及Michael加成反应的机理(图2)。在紫外光照射下, $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 生成激发态 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-*}$,迅速弛豫到反应态 $\text{WO}^{[11]}$ 。WO捕获低碳烷烃中的氢原子,通过HAT过程将烷烃转化为所需的烷基自由基,同时光催化剂转化为 $\text{H}^+[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{5-}$ 。随后,烷基自由基与烯烃发生共轭加成反应,产生烯烷基化自由基,并从 $\text{H}^+[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{5-}$ 中夺回H(hydrogen back-donation),生成目标产物,而 $\text{H}^+[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{5-}$ 又重新回到了 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 状态,实现催化循环。

该工作选用了较为廉价的钨钨酸盐作为光催化剂,实现了在温和反应条件下低碳烷烃 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 键的直接活化,有效简化了低碳烷烃活化的反应路径,减少了能源消耗,避免了有毒有害物质的使用,为低碳烷烃绿色高效地制备高附加值化学品提供了新思路,具有重要的理论意义和潜在的经济价值。

参考文献

- Hartwig J F, Larsen M A. Undirected, homogeneous C-H bond functionalization: Challenges and opportunities. *ACS Cent Sci*, 2016, 2: 281-292
- Zhu J, Liang W, Zuidema E, et al. Hydrophobic zeolite modification for *in situ* peroxide formation in methane oxidation to methanol. *Science*, 2020, 367: 193-197
- Chen G, Waterhouse G I N, Shi R, et al. From solar energy to fuels: Recent advances in light-driven C_1 chemistry. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 17528-17551
- Koppaka A, Park S H, Hashiguchi B G, et al. Selective C-H functionalization of methane and ethane by a molecular SbV complex. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 2241-2245
- Deng H P, Zhou Q, Wu J. Microtubing-reactor-assisted aliphatic C-H functionalization with HCl as a hydrogen-atom-transfer catalyst precursor in conjunction with an organic photoredox catalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 12661-12665
- Hu A, Guo J J, Pan H, et al. Selective functionalization of methane, methane, and higher alkanes by cerium photocatalysis. *Science*, 2018, 361: 668-672
- Rossberg M. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006
- Reed D J. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Weinheim: Wiley-VCH, 2000. 6: 226-253
- Liu C, Zhang H, Shi W, et al. Bond formations between two nucleophiles: Transition metal catalyzed oxidative cross-coupling reactions. *Chem Rev*, 2011, 111: 1780-1824
- Laudadio G, Deng Y, van der Wal K, et al. $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ functionalizations of light hydrocarbons using decatungstate photocatalysis in flow. *Science*, 2020, 369: 92-96
- Tanielian C. Decatungstate photocatalysis. *Coord Chem Rev*, 1998, 178-180: 1165-1181