

基于 Sonogashira 偶联反应的一步法分子合成

马宝灵 周鸿涛*

(中国人民大学 理学院化学系 北京 100872)

摘要 通过 Sonogashira 偶联反应实现了一个有趣的雪花状分子的简约合成设计, 该分子的合成路线简约高效, 是 Sonogashira 偶联反应应用有机合成的一次成功实践。

关键词 偶联反应; 雪花烃; 末端炔烃; 钯催化

One step molecular synthesis based on Sonogashira Coupling reaction

Baoling Ma Hongtao Zhou *

(Department of Chemistry, Renmin University of China, Beijing 100872)

Abstract Through Sonogashira Coupling reaction, a simple synthesis design of an interesting snowflakelike molecule was realized. The molecular synthesis route was simple and efficient, which was a successful practice of organic synthesis by Sonogashira Coupling reaction.

Keywords Coupling reaction, Snowflakes, Terminal alkynes, Palladium-catalyzed

1 分子设计背景

雪花烃分子的设计灵感来源于雪花晶体的特殊结构, 雪花的宏观结晶形态和微观结晶单元形态是极其相似的, 大多为六角形, 属于六方晶系。雪花美丽的形态引起了研究人员的兴趣, 所以研究人员想在此基础上设计出一种形态和雪花晶体相似的分子, 联系六元环苯的结构, 研究人员在此基础上设计了一种对称性极高、具

有美感的雪花烃分子(Snowflake hydrocarbon), 同时希望该方法能为稳定结构的大分子产物的简约合成提供思路。

如图 1, 雪花烃分子具有高密度的碳碳三键, 反应活性很高, 是合成许多高聚合物的良好的中间体。

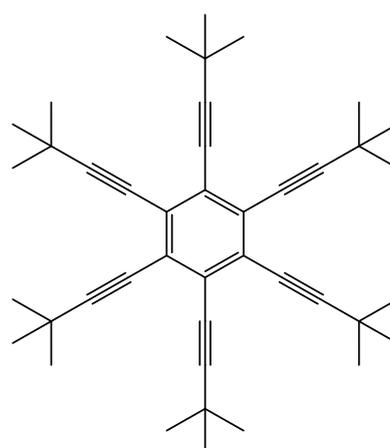


图 1 雪花晶体和雪花烃分子的结构

Figure 1 Structure of snowflake crystals and snowflake hydrocarbon molecules

此前, 有研究人员发现, 由六炔基苯合成的石墨炔薄膜是一类性能优良的锂离子电池负极材料。由于石墨炔具有 sp 和 sp^2 的二维三角空隙、大表面积、电解质离

子快速扩散等特性, 基于石墨炔的锂离子电池也具有优良的倍率性能、大功率、大电流、长效的循环稳定性等特点, 相关指标明显高于石墨、碳纳米管和石墨烯等碳

材料，并具有优良的稳定性。

因此，我们有理由设想，由雪花烃来合成的具有石墨炔特性的化合物，由于其具有基本石墨炔的性质，又引入了叔丁基这一基团，其会具有良好的电池材料的性

2 合成设计与讨论

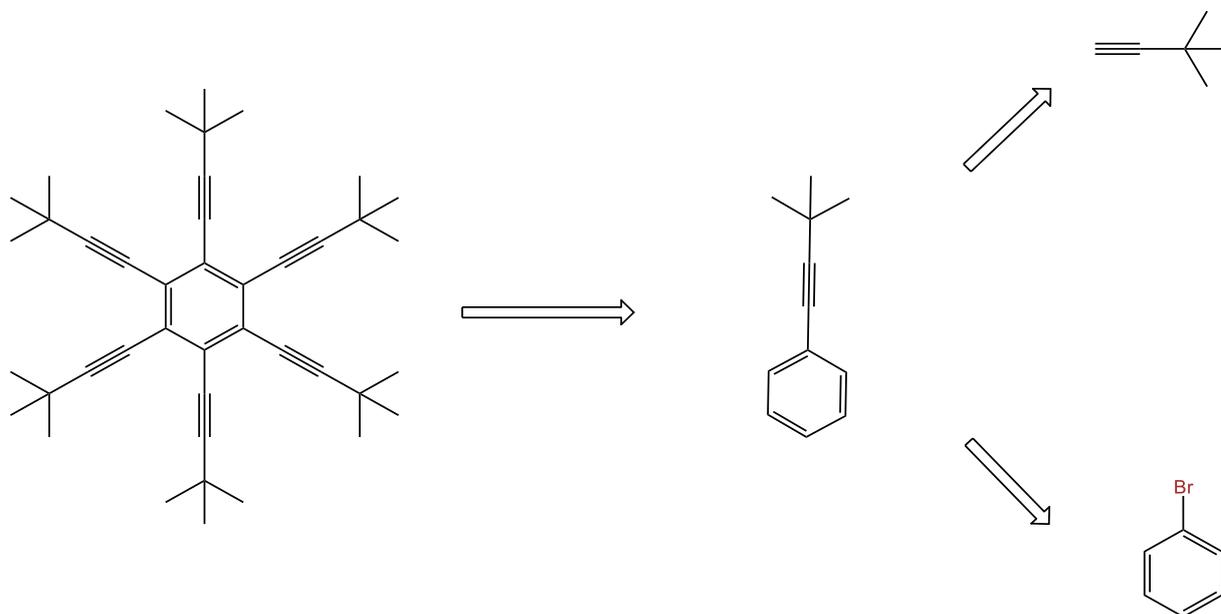


图2 雪花烃分子的逆合成分析

Figure 2 Retrosynthetic analysis of Snowflake Hydrocarbons

2.1 雪花烃分子的逆合成分析

如图2，对于雪花烃分子的合成，由于分子存在很高的对称性，所以我们只需合成苯环分子上六个取代基中的一个即可，其中最困难的地方在于我们如何通过有机反应将入3, 3-二甲基-1-丁炔这个基团加到苯环上。利用化学信息学的手段，我们利用相关数据库进行文献搜索和分子结构检索，找到了一个著名的人名反应

——Sonogashira 偶联反应^[1-2]，如图3，该反应又称菌头耦合反应，利用钯和铜联合催化金属卤代物与末端炔烃的交叉偶联反应。^[3-4]

我们通过检索化学反应数据库 Organic Syntheses 数据库找到了具体的反应步骤、反应条件、操作等相关信息。

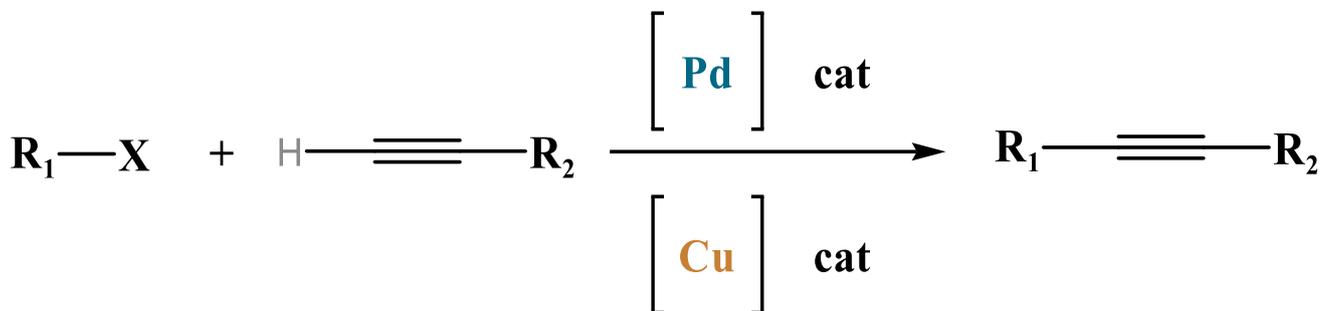


图3 Sonogashira 偶联反应

Figure 3 Sonogashira coupling reaction

2.2 雪花烃分子的反应步骤

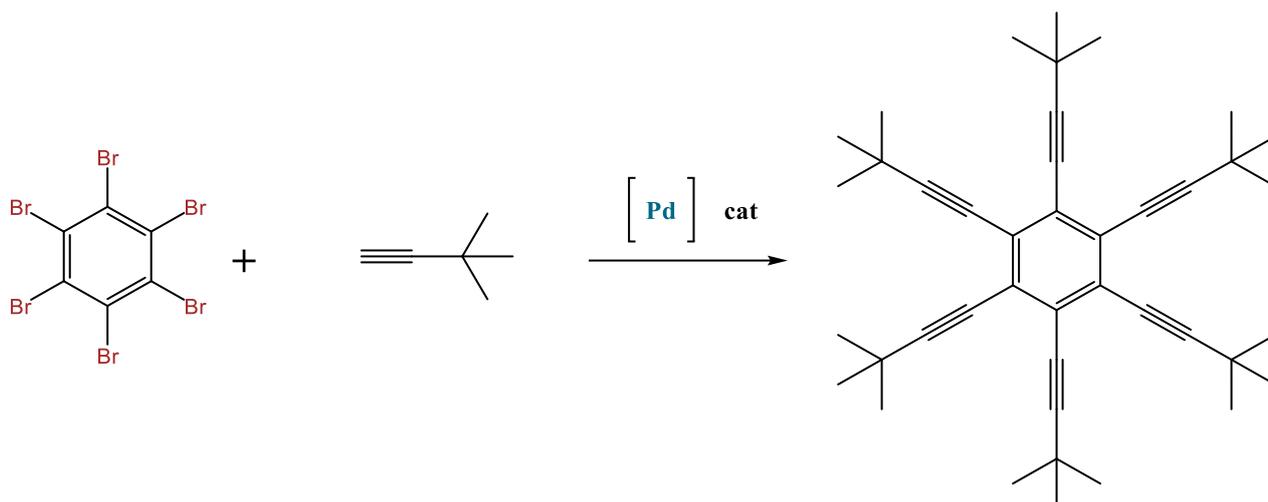


图4 雪花烃的反应步骤

Figure 4 Reaction steps of snowflake hydrocarbons

为了合成雪花烃分子，我们受到 Sonogashira 偶联反应的启发，利用甲苯作为溶剂，将 1.5 当量的六溴苯和 9 当量的 3, 3-二甲基-1-丁炔作为反应物，向反应物中加入适量钯催化剂^[5]，在 40℃ 的预热油浴中利用电磁搅拌器搅拌 8 个小时，最终可制备得雪花烃分子，可通过柱色谱法进行分离提纯，反应产率约为 75%。^[6]

3 结论

研究人员以雪花晶体形态这一灵感出发，设计了雪花烃分子，通过文献查阅、化学结构检索等多种方法合成找到了 Sonogashira 偶联反应这一适合该分子合成的方法。该方法反应条件温和、反应步骤简单、反应产率较高，合成分子具有高密度的碳碳三键，反应活性很高，将来可作为合成许多高聚合物的良好的中间体。

致谢

特别感谢中国人民大学教学虚拟期刊项目，感谢中

国人民大学理学院化学系提供的平台和支持，感谢贺泳霖老师和吕雷阳老师对项目的帮助和指导。

References

- [1] Sonogashira K.; Tohda Y.; Hagihara N., *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 16, 4467-4470.
- [2] Chinchilla, R.; Najera, C., *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 874-922.
- [3] Doucet, H.; Hierso, J.C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 834-871.
- [4] Kamada, K.; Antonov, L.; Yamada, S.; Ohta, K.; Yoshimura, T.; Tahara, K.; Inaba, A.; Sonoda, M.; Tobe, Y. *Chemphyschem*, **2007**, 8, 2671-2677.
- [5] Gazvoda M.; Virant M.; Pinter B.; Košmrlj J., *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 4814.
- [6] Kohnen, A. L.; Danheiser, R. L., *Org. Synth.*, **2007**, 84, 77-87.