

六氟化硫促进的光催化 α -氨基酸 衍生物自偶联反应

赵 跃¹, 朱 珊¹, 马凤翔¹, 朱 峰¹, 曹 骏¹,
杭 忱¹, 陈一锋², 张丽娇², 谢兰贵²

(1. 国网安徽省电力有限公司电力科学研究院, 安徽 合肥 230601)

(2. 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210023)

[摘要] 六氟化硫(SF_6)气体是电力行业广泛使用的绝缘气体, 具有极强的温室效应, 是二氧化碳的 23 500 倍。但六氟化硫非常惰性, 其降解与资源化利用仍然面临着极大的挑战。我们发现, 在常温常压下, 以 α -氨基酸衍生物为反应物, 六氟化硫气体为促进剂, 能够通过光催化实现 C—C 键的偶联。研究表明, 光催化剂反应溶剂、光照时长和底物浓度都是影响反应产率的重要因素。该研究开发了一种光催化下六氟化硫气体的有效降解与资源化利用新途径。

[关键词] 六氟化硫, 光催化, C—C 键偶联

[中图分类号] O621.3 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2025)01-0013-05

Photocatalyzed Homo-Coupling of α -Amino Acid Derivatives Promoted by Sulfur Hexafluoride

Zhao Yue¹, Zhu Shan¹, Ma Fengxiang¹, Zhu feng¹, Cao Jun¹,
Hang Chen¹, Chen Yifeng², Zhang Lijiao², Xie Langui²

(1. State Grid Anhui Electric Power Research Institute, Hefei 230601, China)

(2. School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Sulfur hexafluoride (SF_6) is widely used in the electrical industry as insulating gas, and its global warming potential is 23 500 times of carbon dioxide (CO_2). However, SF_6 is extremely inert, and its degradation and utilization are highly challenging. In this study, we have found that the SF_6 promoted C—C bond coupling with α -amino acid derivatives as the substrates could be achieved under the conditions of photocatalysis at ambient temperature and atmospheric pressure. The studies show that solvents, reaction time and concentrations of substrates are important factors for the efficiency of the reactions. These findings showcase a new strategy for the efficiently photo-catalyzed degradation and utilization of SF_6 gas.

Key words: sulfur hexafluoride (SF_6), photocatalysis, C—C bond coupling

六氟化硫(SF_6)在常温常压下为气态, 其临界温度为 45.6 $^{\circ}\text{C}$, 常压下的升华点温度为 -63.8 $^{\circ}\text{C}$ 。同时 SF_6 具有以 S 为中心的高对称八面体结构和强力的 S—F 键(391.6 kJ/mol), 表现出极强的热稳定性和化学稳定性。所以, SF_6 在尖端的科研和生产部门中发挥着重要作用, 是高压齿轮合成过程中不可或缺的保护气体^[1]。在微电子工业中, SF_6 常被用作硅表面的蚀刻剂, 以去除半导体材料上的膜状附着物。 SF_6 的绝缘能力是空气和氮气的 2.5 倍以上, 其灭弧能力是空气的 100 倍^[2], 所以 SF_6 作为绝缘气体介质被用于气体绝缘变电站(GIS, 主要由各种断路器、母线、开关、电压互感器和避雷器等组成)^[3]。据报道, 在全球范围内, SF_6 的使用量多年来一直处于高增长状态, 全球年均增长率超过 8%^[4]。但是 SF_6 是一种强温室气体,

收稿日期: 2023-11-21.

基金项目: 国家电网有限公司总部管理科技项目(5200-202320132A-1-1-ZN).

通讯作者: 谢兰贵, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向: 有机合成方法学. E-mail: xielg@njjnu.edu.cn

其温室气体效应是二氧化碳的 23500 倍,且自然降解极为困难,寿命可达 3200 年. 大量工业 SF_6 废气的排放会对全球变暖造成不可估量的影响. 1997 年《京都议定书》将 SF_6 列为限定排放气体. 因此,研究使用 SF_6 作为化学试剂参与反应,实现 SF_6 的降解和资源化利用具有重要的理论意义和实用价值^[5-8].

由于 SF_6 分子较强的稳定性,研究者通常使用高活性的金属卡宾或强碱性试剂^[9-10]对 SF_6 进行活化,资源化成本高昂,不具有经济友好性,难以实现工业化. 近年来,光催化 SF_6 的活化与转化取得了重要的进展,实现了多种底物(如烯丙醇或 1-甲基苯乙烯等)的脱氧氟化或五氟硫化^[11-13],为光催化 SF_6 的转化提供了重要的理论和实践基础. 但是,利用 SF_6 作为促进剂,发展光催化作用下通过底物自偶联实现 C—C 键构建的方法则未见报道. 本文以二[2-(2,4-二氟苯基)-5-三氟甲基吡啶][2-2'-联(4-叔丁基吡啶)]铱二(六氟磷酸)盐—($\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{dtbpy})\text{PF}_6$)为光催化剂,研究了常温常压、光照条件下, α -氨基酸衍生物的自偶联,实现了 SF_6 促进的 C—C 键偶联反应. 开发了成本低廉、操作简便的降解和利用 SF_6 气体的新途径,并在此基础上对影响反应产率的因素进行了系统研究.

1 材料和方法

1.1 材料

8 mL 透明玻璃螺口顶空瓶,磁力搅拌子,一次性注射器,针头. 二[2-(2,4-二氟苯基)-5-三氟甲基吡啶][2-2'-联(4-叔丁基吡啶)]铱二(六氟磷酸)盐—($\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{dtbpy})\text{PF}_6$ 、 α -氨基酸衍生物、二氯甲烷(DCM)、四氢呋喃(THF)、乙腈(CH_3CN)、1,2-二氯乙烷(DCE)、石油醚及乙酸乙酯等试剂均为商业购得并直接使用. SF_6 为国网安徽省电力有限公司罐装回收气体(直接使用).

1.2 光化学装置

465 nm 蓝光灯(15 W,中山市朗牛照明有限公司),磁力搅拌器(IKA HS-7).

1.3 分析测试仪器

使用 Bruker Avance 400 spectrometer 核磁仪器对产物样品进行 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 测定. 测试温度为室温,溶剂为氘代氯仿(^1H NMR: CHCl_3 为 7.26 ppm; ^{13}C NMR: CHCl_3 为 77.0 ppm).

1.4 实验方法

在装有磁力搅拌子的 8 mL 样品瓶中加入 0.5 mmol α -氨基酸衍生物、5.6 mg (1 mmol%) 光催化剂 ($\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{dtbpy})\text{PF}_6$)、3 mL 二氯甲烷(DCM),形成 α -氨基酸衍生物和光催化剂的混合溶液,盖上样品瓶盖,插入针头,用充有 SF_6 气体的气球对溶液进行鼓泡,持续 5 min 后,在室温下(23 $^\circ\text{C}$)使用波长为 465 nm 的 LED 蓝光照射并搅拌 15 h. 反应完成后,经过旋蒸浓缩并进行柱层析分离(硅胶,乙酸乙酯和石油醚混合溶液作为洗脱剂)得到产物.

2 实验结果与讨论

2.1 产物的表征

2,3-双(苯基氨基)琥珀酸二乙酯(2a). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.21–7.17 (m, 4H), 6.82–6.81 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 6.73–6.69 (m, 4H), 4.69–4.58 (m, 2H), 4.30–4.17 (m, 4H), 1.31 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 1.26 (t, J = 7.2 Hz, 3H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 171.0, 170.7, 146.5, 146.4, 129.3, 129.3, 119.2, 119.1, 114.4, 114.2, 62.0, 61.8, 59.3, 59.1, 14.1, 14.0 ppm. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_4^+$ 357.1809; Found 357.1807.

2,3-双((4-溴苯基)氨基)丁二酸二乙酯(2b). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.26 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 6.55 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 4.55 (s, 2H), 4.28–4.22 (m, 4H), 1.30 (t, J = 7.1 Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 171.2, 146.3, 133.2, 116.7, 112.1, 63.1, 59.9, 15.2. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4^+$ 513.0019; Found 513.0015.

2,3-双((4-氟苯基)氨基)丁二酸二乙酯(2c). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.91–6.87 (m, 4H), 6.65–6.61 (m, 4H), 4.51 (s, 2H), 4.28–4.16 (m, 4H), 1.29 (t, J = 7.2 Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 170.7, 156.8 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 237.4 Hz), 142.7 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 2.1 Hz), 115.9 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 22.4 Hz), 115.5 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 7.6

Hz), 61.9, 59.9, 14.2. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -125.5. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_4^+$ 393.1620; Found 393.1622.

2,3-双(对甲苯基氨基)丁二酸二苯酯(2d). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.38–7.33 (m, 5H), 7.25–7.22 (m, 2H), 7.08–7.04 (m, 9H), 6.76 (*d*, $J=2.0$ Hz, 4H), 5.01 (s, 2H), 2.28 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 169.7, 150.2, 143.7, 130.0, 129.6, 129.1, 126.4, 121.4, 114.8, 59.8, 20.5. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_4^+$ 481.2122; Found 481.2121.

2,3-双(对甲苯基氨基)丁二腈(2e). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.12–7.10 (m, 4H), 6.73–6.70 (m, 4H), 4.72–4.65 (m, 2H), 4.24–4.16 (m, 2H), 2.30 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 140.9, 131.6, 130.3, 116.0, 115.8, 50.0, 20.5. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_4^+$ 291.1604; Found 291.1602.

2.2 反应优化

对可能影响反应产率的因素进行研究,结果表明,溶剂、反应时长和底物浓度都对其具有十分重要的影响. 具体优化过程如表 1 所示. 反应溶剂为四氢呋喃(THF)或乙腈(CH_3CN)时,产率分别为 14% 和 18% (entries 1 和 2). 当使用二氯甲烷(DCM)做反应介质时,形成碳-碳的效率较高,达到 44% (entry 3). 1,2-二氯乙烷(DCE)也能给出相应偶联产物,但产率略有降低(38%, entry 4). 光照时间对产率也有着比较明显的影响,反应时长为 15 h 时,偶联产物的产率最优,延长或者缩短反应时间都会导致其降低(entries 5 和 6). 底物 1a 在反应介质中的浓度为 0.17 M 时,2a 的产率较高(entries 3、7 和 8). 因此,经过筛选,该反应的优化条件确定为溶剂 DCM、光照时长 15 h、反应物浓度 0.17 M,碳-碳键形成的效率为 44%.

表 1 光催化 α -氨基酸衍生物自偶联反应的优化

Table 1 Optimization of photocatalyzed homo-coupling of α -amino acid derivatives

$ \begin{array}{ccc} \text{SF}_6 (1 \text{ atm}) \\ 10 \text{ mmol}\% (\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{dtbbpy}))\text{PF}_6 \\ \text{solvent} \\ \text{Blue LEDs (465 nm), } 23^\circ\text{C, time} \end{array} $					
2	1a				2a
Entry	Solvent	Photocatalyst	Time (h)	Concentration	Yield (%)
1	THF	$(\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{dtbbpy}))\text{PF}_6$	15	0.17 M	14
2	CH_3CN	$(\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{dtbbpy}))\text{PF}_6$	15	0.17 M	18
3	DCM	$(\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{dtbbpy}))\text{PF}_6$	15	0.17 M	44
4	DCE	$(\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{dtbbpy}))\text{PF}_6$	15	0.17 M	38
5	DCM	$(\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{dtbbpy}))\text{PF}_6$	12	0.17 M	23
6	DCM	$(\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{dtbbpy}))\text{PF}_6$	36	0.17 M	19
7	DCM	$(\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{dtbbpy}))\text{PF}_6$	15	0.20 M	35
8	DCM	$(\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{dtbbpy}))\text{PF}_6$	15	0.10 M	30

2.3 底物普适性研究

在最优条件下,我们对反应的底物普适性进行了探索. 如图 1 所示,反应具有较为宽泛的适用范围和良好的官能团耐受性. 卤素(溴或者氟)取代的芳基胺衍生物,可以给出相应的自偶联产物(2b 和 2c),证明了底物中芳基的潜在扩展能力. α -氨基酸苯酯也能够通过该方法发生自偶联,产率为 40% (2d). 除了酯类底物外,我们还惊喜地发现该光催化条件也适用于 α -氨基腈的偶联(2e),进一步验证了 SF_6 促进 α -氨基酸衍生物自偶联反应的底物普适性.

2.4 反应机理研究

2.4.1 对照实验和自由基抑制实验

为了进一步了解反应的历程,我们实施了一系列对照实验和添加自由基捕获剂 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)的实验(表 2),发现 SF_6 、光催化剂和光照都是反应进行的必要条件,说明 SF_6 确实参与了光催化过程(entries 1, 2 和 3). 当反应体系中存在自由基捕获剂 TEMPO(2.0 当量)时,未能检测到产物生成(entry 4),证明该反应很可能是通过自由基历程进行的.

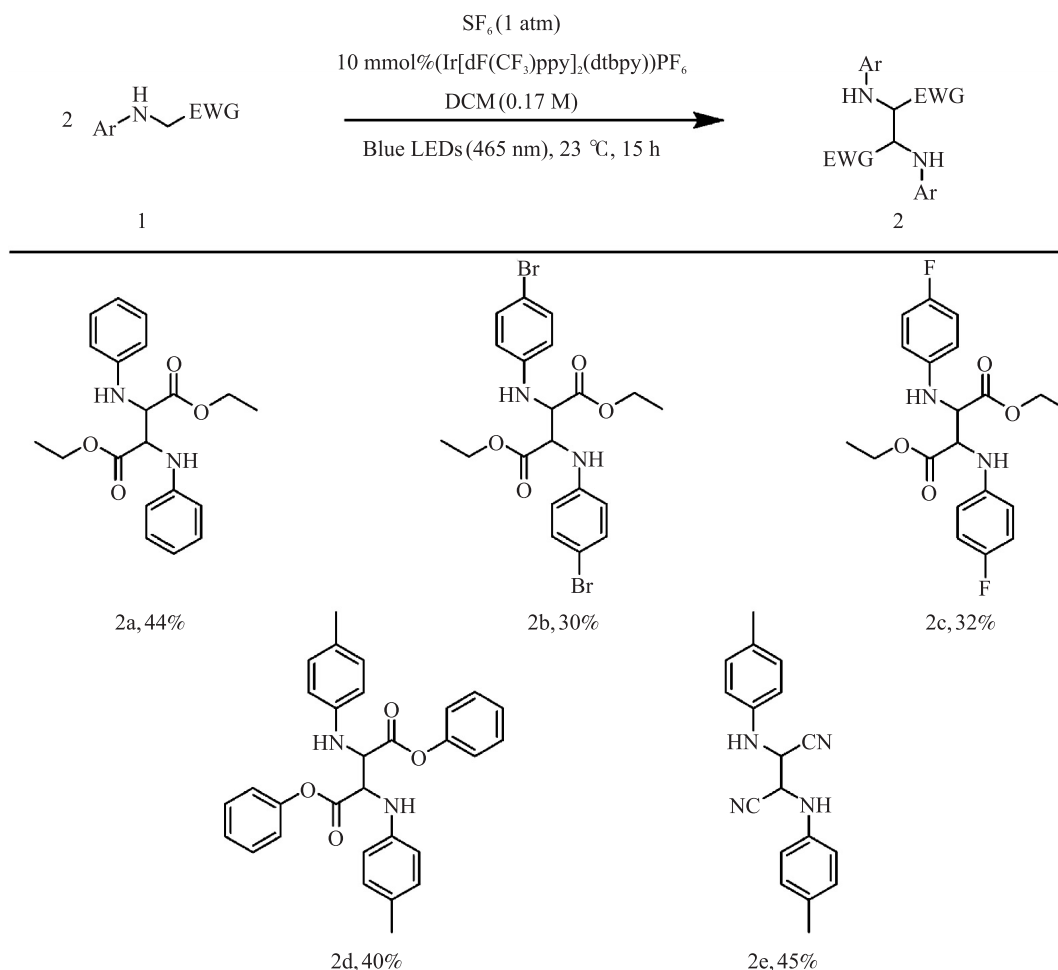

 图 1 光催化 SF_6 促进 α -氨基酸衍生物自偶联反应的底物拓展

 Fig. 1 Substrates of photocatalytic SF_6 -promoted homo-coupling of α -amino acid derivatives

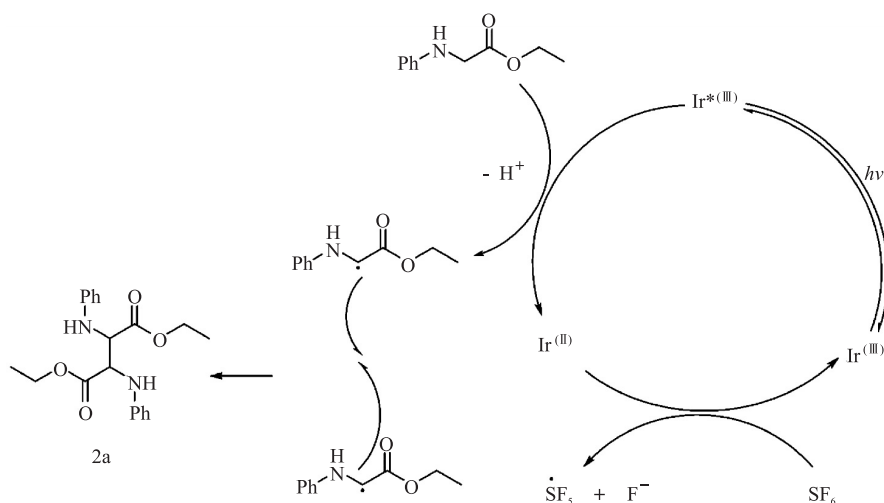
表 2 对照实验和自由基抑制实验

Table 2 Control experiments and radical trap experiment

$ \begin{array}{ccc} \text{SF}_6 (1 \text{ atm}) \\ 10 \text{ mmol\%} [\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{dtbpy})]\text{PF}_6 \\ \text{DCM} (0.17 \text{ M}) \\ \text{Blue LEDs} (465 \text{ nm}), 23^\circ\text{C}, 15 \text{ h} \end{array} $					
$ 2 \text{ Ph-NH-CH}_2\text{-CO}_2\text{Et} \longrightarrow \text{EtO}_2\text{C-CH(Ph)-CH(Ph)-CO}_2\text{Et} $					
1a 2a					
Entry	SF_6	Photocatalyst	Light	TEMPO	Yield(%)
1	/	✓	✓	/	trace
2	✓	/	✓	/	N.D.
3	✓	✓	/	/	N.D.
4	✓	✓	✓	✓	N.D.

2.4.2 光催化 α -氨基酸衍生物自偶联的可能机理

根据图 2, 我们推测 α -氨基酸衍生物自偶联反应的可能历程为: 光激发下形成的激发态 $\text{Ir}^*(\text{III})$ 络合物从氨基酸酯底物中攫取电子 ($E_{1/2} \text{Ir}(\text{III})^*/\text{Ir}(\text{II}) = +1.21 \text{ V vs. SCE}^{[13]}$, 1a 的氧化电势约为 $+0.31 \text{ V vs. SCE}^{[14]}$), 使其转化为氨基酸酯自由基正离子, 随后脱去质子, 形成 α -氨基酸酯自由基, 然后通过自由基-自由基偶联给出 2,3-双(苯基氨基)琥珀酸二乙酯(2a)产物. 同时 SF_6 作为电子受体, 将低价态的光催化剂 $\text{Ir}(\text{II})$ 氧化为三价铱, 自身被还原为氟负离子和 SF_5 自由基, 并继续发生降解转化^[5,11].

图 2 α -氨基酸衍生物自偶联反应的可能机理Fig. 2 Possible mechanism of the homo-coupling of α -amino acid derivatives

3 结论

本文探索了光催化条件下,以 SF_6 为电子接受体,促进 α -氨基酸酯发生自偶联形成碳-碳键的新方法,开发了成本低廉、操作简便的降解并资源化利用 SF_6 气体的新途径. 通过系列控制和对照实验验证了反应的自由基历程,并对反应的机理进行了合理推测,为六氟化硫气体参与的 C—C 键偶联反应提供重要的理论和实践基础.

[参考文献]

- [1] SHELDON D J, CRIMMIN M R. Complete deconstruction of SF_6 by an aluminium (i) compound [J]. Chemical communications, 2021, 57(58): 7096–7099.
- [2] CHRISTOPHOROU L G, OLTHOFF J K, VAN BRUNT R J. Sulfur hexafluoride and the electric power industry[J]. IEEE electrical insulation magazine, 1997, 13(5): 20–24.
- [3] 胡金海. Fe 基复合材料的制备及其 SF_6 热降解性能的研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2021.
- [4] 潘绍忠. 国内六氟化硫生产、市场概况[J]. 有机氟工业, 2005(4): 32–36.
- [5] KIM S J, KHOMUTNYK Y, BANNYKH A, et al. Synthesis of glycosyl fluorides by photochemical fluorination with sulfur(VI) hexafluoride[J]. Organic Letters, 2021, 23(1): 190–194.
- [6] ROMBACH D, WAGENKNECHT H A. Photoredox catalytic alpha-alkoxy-pentafluorosulfanylation of alpha-methyl- and alpha-phenylstyrene using SF_6 [J]. Angewandte chemie international edition, 2020, 59(1): 300–303.
- [7] WEITKAMP R F, NEUMANN B, STAMMLER H G, et al. Non-coordinated and hydrogen bonded phenolate anions as one-electron reducing agents[J]. Chemistry: a european journal, 2021, 27(21): 6465–6478.
- [8] WEITKAMP R F, NEUMANN B, STAMMLER H G, et al. Non-coordinated phenolate anions and their application in SF_6 activation[J]. Chemistry: a european journal, 2021, 27(21): 6460–6464.
- [9] RUEPING M, NIKOLAIENKO P, LEBEDEV Y, et al. Metal-free reduction of the greenhouse gas sulfur hexafluoride, formation of SF_5 containing ion pairs and the application in fluorinations[J]. Green chemistry, 2017, 19(11): 2571–2575.
- [10] TOMAR P, BRAUN T, KEMNITZ E. Photochemical activation of SF_6 by N-heterocyclic carbenes to provide a deoxyfluorinating reagent[J]. Chemical communications, 2018, 54(70): 9753–9756.
- [11] MCTEAGUE T A, JAMISON T F. Photoredox activation of SF_6 for fluorination[J]. Angewandte chemie international edition, 2016, 55(48): 15072–15075.
- [12] ROMBACH D, WAGENKNECHT H A. Photoredox catalytic activation of sulfur hexafluoride for pentafluorosulfanylation of α -methyl- and α -phenyl styrene[J]. Chemcatchem, 2018, 10(14): 2955–2961.
- [13] LOWRY M S, GOLDSMITH J I, SLINKER J D, et al. Single-layer electroluminescent devices and photoinduced hydrogen production from an ionic iridium(III) complex[J]. Chemistry of materials, 2005, 17(23): 5712–5719.
- [14] ZHU Z Q, HU J Y, XIE Z B, et al. Visible-light-enabled cascade cross-dehydrogenative-coupling/cyclization to construct α -chromone substituted α -amino acid derivatives[J]. Chemical communications, 2023, 60(1): 106–109.

[责任编辑: 杜忆忱]