上海有机所在过渡金属催化的不对称电化学研究中获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/10103.html

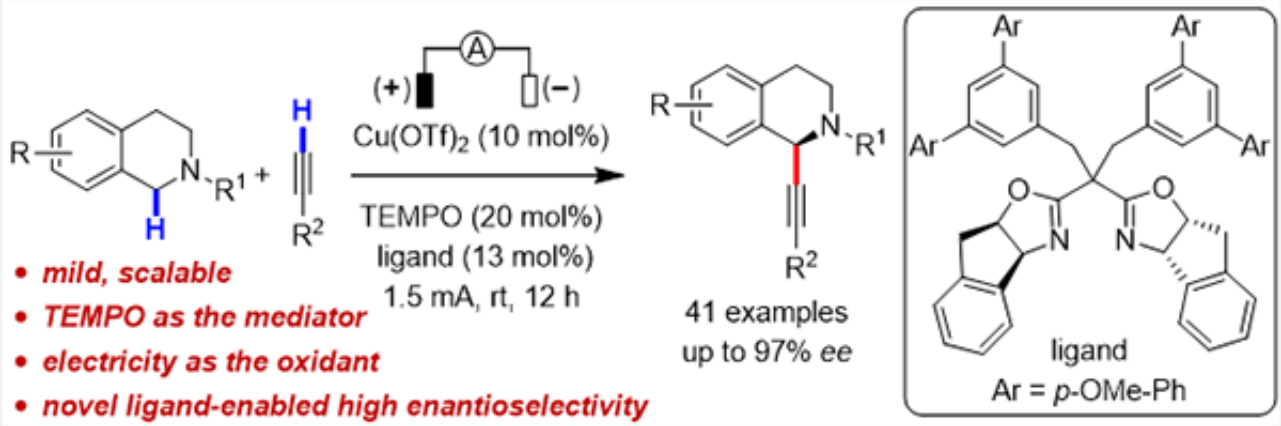
本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

有机电化学合成利用电能驱动反应，不需要额外的化学氧化剂或还原剂，是绿色的合成技术。同时，电化学合成还具有电流、电位可调可控的优势。因此，电化学合成不仅在无机化合物的工业合成中有着广泛的应用，在有机化合物的制备中也有很多应用。然而，传统有机电化学反应往往通过自由基中间体，对化学选择性、立体选择性的控制是个挑战。

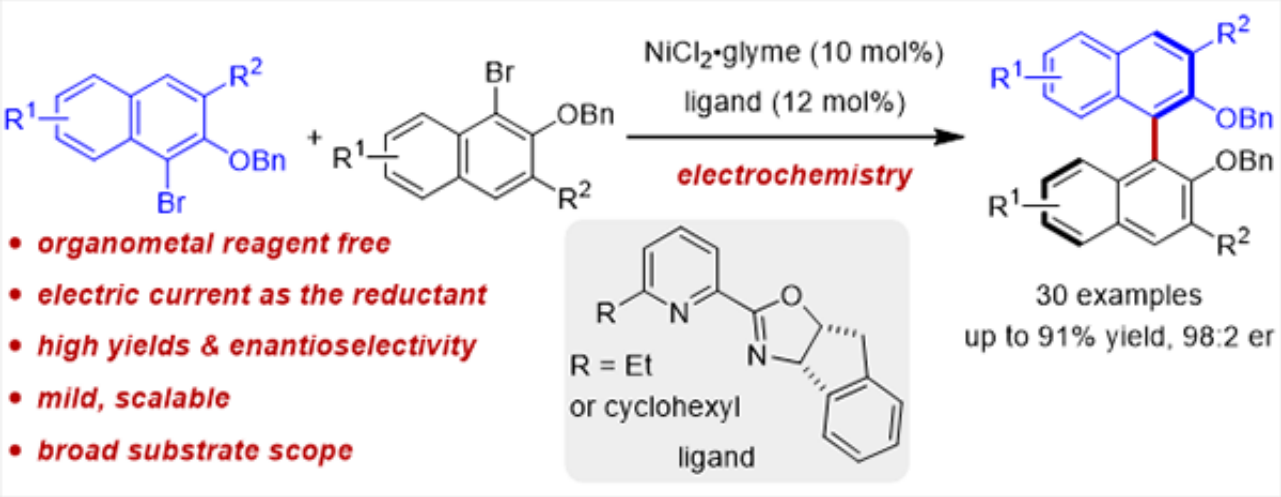
中国科学院上海有机化学研究所金属有机化学国家重点实验室研究员梅天胜课题组一直致力于金属有机电化学领域的研究,利用过渡金属作为媒质调控电子传递的策略，探索有机电化学反应中化学选择性难以控制的问题。研究人员利用电化学中电流强度、电位可调、可控的特点，解决了一些使用化学氧化剂所导致的化学选择性不高的问题，甚至实现了一些利用化学氧化剂所不能实现的转化。在过去的几年中，该课题组发展了一系列电化学氧化促进的过渡金属催化的碳氢键选择性官能团化反应，实现了烷烃C(sp^3) – H键的选择性氧化 (*J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 3293)，芳烃C(sp^2) – H键的选择性胺化反应 (*J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 11487)以及烯烃C(sp^2) – H键的选择性环化等反应 (*J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 18970; Acc. Chem. Res. 2020, 53, 300)。同时，在电化学还原促进的偶联反应方面，实现了镍催化(杂)芳基溴代物或氯代物的硫醚化反应 (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 5033)以及镍催化的芳基卤代物和烷基卤代物的迁移偶联反应 (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 6520)。

近日，梅天胜课题组采用不对称金属催化和电化学相结合的策略，首次提出了“ Asymmetric Organotransition Metal-Catalyzed Electrochemistry (AOMCE) ”的概念 (*Chin. J. Org. Chem.* 2020, DOI: 10.6023/cjoc202003022)。该策略为有机电化学中的立体选择性控制提供了一条新途径。利用该策略，课题组实现了高立体选择性的电化学氧化促进的四氢异喹啉的不对称Shono-type炔基化反应 (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, DOI: 10.1002/anie.202005099)。“ 过渡金属催化的不对称电化学(AOMCE) ”不仅局限于氧化反应，该课题组同时实现了高立体选择性的电化学还原促进的芳基卤代物的不对称还原偶联反应，为构建轴手性联芳基化合物提供了一种新途径。值得指出的是，和化学还原剂金属Zn，Mn等相比，电化学还原体系在反应活性上表现更优。该研究成果发表在《美国化学会志》上。

上述研究得到了中科院战略性先导科技专项(B类)、国家自然科学基金委、上海市科委以及金属有机化学国家重点实验室的资助。



电化学氧化促进的不对称Shono-type炔基化反应



电化学还原促进的不对称偶联反应

研究团队单位：上海有机化学研究所

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发