

中科院兰州化物所羰基-炔烃不对称还原偶联研究取得新进展

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/13771.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！

中科院兰州化物所羰基-炔烃不对称还原偶联研究取得新进展

过渡金属催化的还原偶联反应是以亲电试剂为原料构建新的碳-碳键的简单直接的方法。近年来，不饱和键之间的不对称还原偶联反应得到了较大的发展，其中，炔烃作为一种简单易得的原料受到了广泛关注。在金属铑或镍催化下，1,3-二炔、1,3-烯炔等炔烃在还原剂存在下可与醛发生不对称还原偶联制备手性烯丙醇化合物。然而，在这些催化体系中，实现非对称内炔的区域选择性及对映选择性的高效控制，依然存在较大挑战。因此，发展新的催化体系以解决该类反应的选择性问题具有重要意义。中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室夏纪宝研究员团队致力于羰基偶联反应的研究。近日，该团队首次实现了可见光/钴协同催化的炔-醛不对称还原偶联反应。



爱科学
iikx.com

研究人员在光镍协同催化的1,3-丁二烯和醛的还原偶联工作（ACS Catal. 2020, 10, 1528）基础上，以醛与甲基炔为原料，在可见光照射下，通过使用咪唑类非金属光敏剂4CzIPN，CoBr₂/(S,S)-B-DPP为催化剂，Hantzsch酯为氢源，加入催化量的iPr₂NEt，在室温下即可得到一系列高对映体富集的手性烯丙醇类产物。该方法在靠近炔烃甲基的一侧反应，以专一的区域选择性，得到E式的烯丙醇产物，有超过35个产物的ee值在92-99%之间。对于文献中较难控制区域选择性的非对称二烷基内炔底物，该方法也可以取得>95:5的区域选择和96-99%的对映选择性。与已报道的镍催化体系相比，该方法无论是在对映选择性还是在区域选择性的控制上都有显著提升。研究人员通过对反应机理的研究，提出反应可能是通过低价钴与醛、炔烃经过氧化环化得到氧杂五元环钴中间体进行的，但反应也不能完全排除通过钴氢物种的途径。相关成果在线发表在J. Am. Chem. Soc. (2021, DOI:10.1021/jacs.1c03527)上，文章第一作者是李彦霖博士生。以上工作得到了国家自然科学基金和江苏省自然科学基金项目的支持。（来源：中国科学院兰州化学物理研究所）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1021/jacs.1c03527>

特别声明：本文转载仅仅是出于传播信息的需要，并不意味着代表本网站观点或证实其内容的真实性；如其他媒体、网站或个人从本网站转载使用，须保留本网站注明的“来源”，并自负版权等法律责任；作者如果不希望被转载或者联系转载稿费事宜，请与我们联系。

作者：夏纪宝等 来源：JACS

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](http://www.iikx.com)转发