
中国科学家实现铁催化烯烃的不对称碳叠氮化以及双叠氮化

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/14929.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！

中国科学家实现铁催化烯烃的不对称碳叠氮化以及双叠氮化。近日，四川大学冯小明课题组（化学实验部分）与深圳湾实验室吴云东课题组（理论计算部分）合作，使用手性双氮氧/铁(II)配合物（冯催化剂），实现了 α, β -不饱和羰基化合物的不对称自由基碳叠氮化以及双叠氮化反应。

相关研究成果以Iron-Catalyzed Enantioselective Radical Carboazidation and Diazidation of α, β -Unsaturated Carbonyl Compounds为题，于2021年7月23日在线发表于《美国化学会志》。

有机叠氮化合物，不仅可以作为有机合成中重要的中间体参与一系列的转化，同时也在材料、生物、医药等领域应用广泛。因此，近年来对于有机叠氮化合物的研究引起了广泛化学工作者的关注。

通过烯烃的双官能化，尤其是经历自由基途径引入叠氮基团，是一种高效合成有机叠氮化合物的手段。虽然目前关于烯烃的自由基叠氮化已有许多报道，但是绝大多数都是消旋体。由于自由基的活性较高，手性难以控制，实现烯烃的不对称自由基叠氮化仍然存在较大的挑战性。

在前期工作中，课题组研究人员曾利用其特色催化剂-手性双氮氧/金属配合物（冯催化剂）实现了 α, β -不饱和羰基化合物的卤叠氮化反应，通过离子型加成得到了 β -叠氮羰基化合物。若想要构建 α -叠氮羰基化合物，则需要通过自由基途径。

研究人员通过对反应溶剂、温度、金属等条件进行优化，尤其是对手性双氮氧配体进行改造，最终以优异的对映选择性得到了三氟甲基叠氮化产物。

将该催化条件应用到一系列 α, β -不饱和羰基化合物中，通过更换自由基前体，可以使其顺利地以较高的对映选择性转化为相应的三氟甲基叠氮化、全氟烷基叠氮化、烷基叠氮化以及双叠氮化的产物。同时，还可以将其进一步衍生至 α -氨基酮、 α -氨基醇、手性二胺等有用化合物。

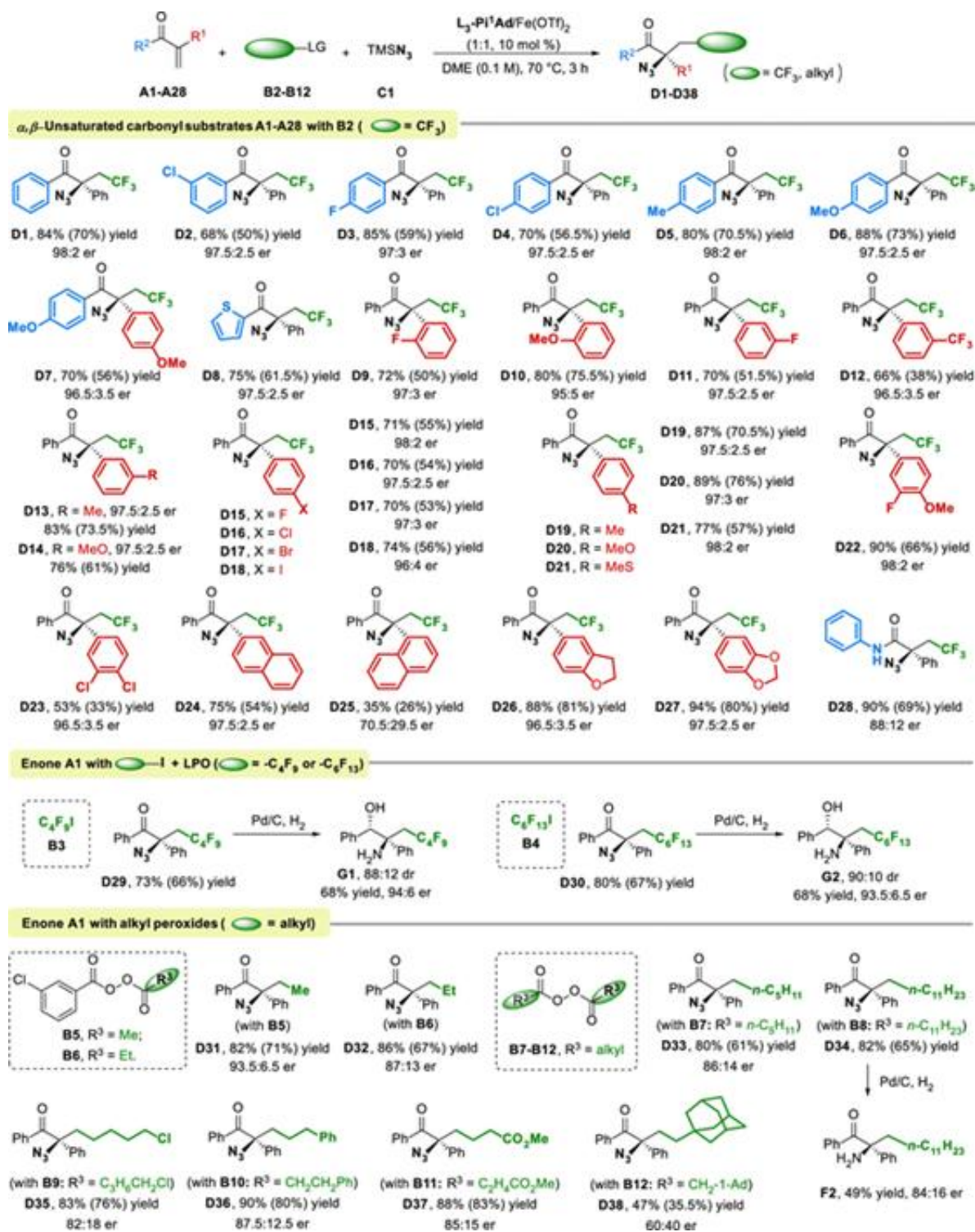


图1：烯烃的不对称三氟甲基叠氮化、全氟烷基叠氮化以及烷基叠氮化

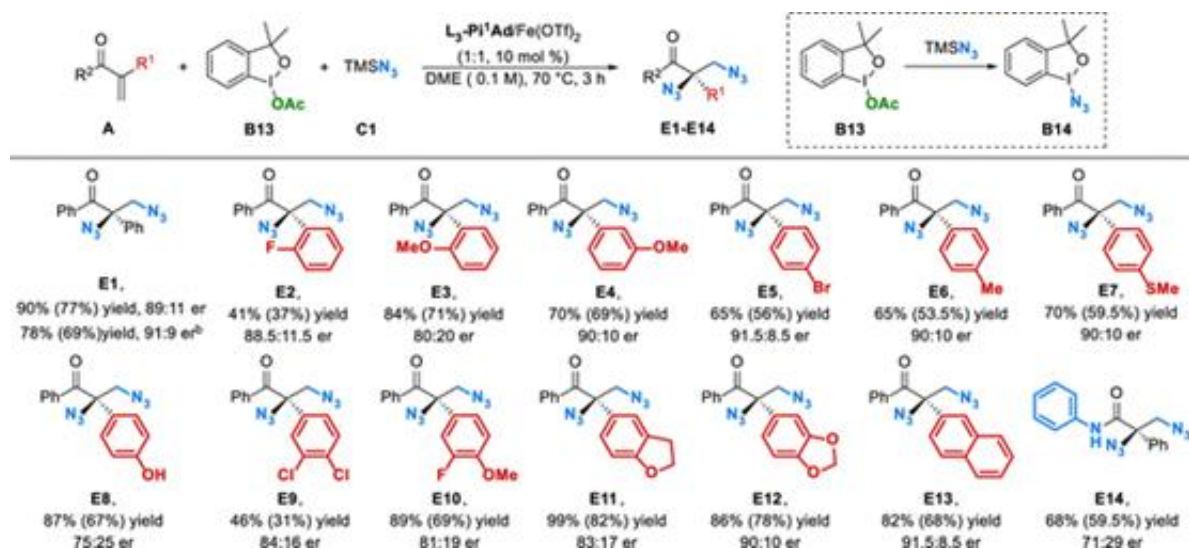


图2：烯烃的不对称双叠氮化

在该反应中，叠氮基团从手性Fe(III)-N₃物种转移至自由基中间体是手性控制的关键。作者通过DFT理论计算发现在该反应中Fe(III)-N₃物种经历五元环状过渡态，通过里端N1进行转移，与以往的报道中金属-N₃物种参与反应时均为末端N3原子进攻不同。

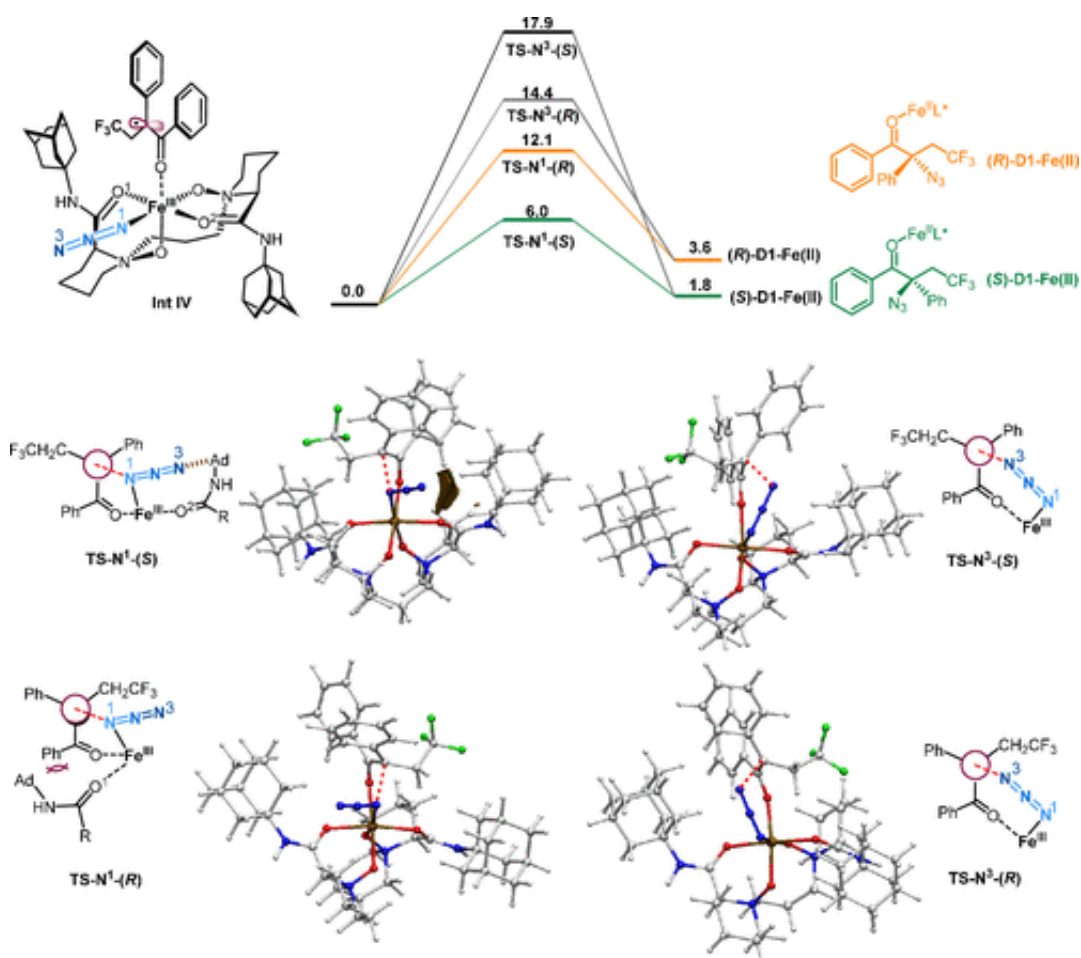


图3：DFT计算

最后，研究人员认为，该项工作实现了铁催化烯烃的不对称碳叠氮化以及双叠氮化，为手性叠氮化合物的合成提供了一种新的高效的途径。

四川大学冯小明教授、刘小华教授、深圳湾实验室吴云东教授为本文共同通讯作者，四川大学博士研究生刘雯及深圳湾实验室副研究员蒲茂坪为本文共同第一作者。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1021/jacs.1c05881>

作者：冯小明等 来源：《美国化学会志》

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](https://www.iikx.com)转发