

配体修饰的双核铑催化多组份反应研究获进展

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/15074.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！

配体修饰的双核铑催化多组份反应研究获进展。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王晓明课题组致力于研究双（多）金属物种参与的反应体系，包括通过金属间电子传递、基团转移实现挑战性的转化过程和探究内在规律、仿酶的双（多）核金属催化剂的开发和金属团簇催化反应等。由于 $\text{Rh}_2(\text{Oct})_4$ 具有特殊的包含金属-金属键的双核结构，通过配体与一个金属Rh中心的配位有望改变另外一个Rh中心的催化反应性质。近日，王晓明课题组与南开大学研究员彭谦团队合作，采用 $\text{Rh}_2(\text{Oct})_4/\text{Xantphos}$ 的新组合实现了胺、重氮化合物与烯丙基化合物的三组份反应。在双膦配体Xantphos的修饰下，双核 $\text{Rh}(\text{II})$ 表现出催化烯丙基烷基化反应的活性，是该三组份反应成功的关键之一。该方法操作简单、条件温和，以中等至良好的收率合成了一系列 α -季碳 α -氨基酸衍生物，并可适用于一些相对复杂的底物分子，反应产物可被进一步应用于后续的合成转化中。

近年来，双核铑化合物催化的卡宾转移反应得到广泛关注，国内外多个课题组在该领域均做出贡献。其中，双核铑催化的重氮化合物参与的多组份反应可从简单的原料出发，简便快捷地构建多个化学键，具有高合成效率和高原子经济性等特点。然而，通过烯丙基金属铑中间体来引入烯丙基官能团，在该类多组份反应中具有挑战。通常认为，双核铑(II)较难通过双电子氧化加成过程活化烯丙基化合物来获得烯丙基铑中间体。此外，诸多副反应（如直接的两组份烯丙基取代反应、环丙烷化反应等）均可能发生，给三组份反应的实现带来困难。研究发现， $\text{Rh}_2(\text{Oct})_4/\text{Xantphos}$ 的组合可以有效实现卡宾转移/烯丙基烷基化的接力过程，完成胺、重氮化合物与烯丙基化合物的有序组装，并且有效避免多种可能副产物的生成。该催化体系具有较为广谱的底物适用范围和良好的官能团兼容性，如 BocNH_2 、含有芳胺结构的药物分子以及一些天然产物衍生的重氮底物，均能够较好地转化为目标产物。此外，反应获得的一些产物是合成NK1受体拮抗剂或药物分子BMS-561392的重要中间体。

研究工作得到国家自然科学基金、上海市浦江人才计划、上海有机所、金属有机化学国家重点实验室和天津市自然科学基金、南开大学有机新物质创造前沿科学中心的资助。（来源：中国科学院上海有机化学研究所）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1021/jacs.1c05701>

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：王晓明等 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