

上海有机所在PdH催化的不对称迁移烯丙基取代研究中获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/15959.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！

中国科学院上海有机化学研究所天然产物有机合成化学重点实验室研究员何智涛课题组在*Nature Communications*上，在线发表了题为*Palladium-Catalyzed Regio- and Enantioselective Migratory Allylic C(sp³)-H*

*Functionalization*的研究论文。该工作利用链行走的策略为惰性烯丙位C-H键的不对称官能团化提供了新思路

，揭示出亲核试剂的pK_a

值对迁移和取代历程的影响，并通过机理研究阐释和验证了反应的基本历程。相较于传统带有离去基的烯丙基取代反应，不对称烯丙基C-H键的直接官能团化更为直接和步骤经济。目前，该领域的研

究仍面临诸多问题

。大部分相关催化工作要求烯丙位C-

H被相邻的杂原子或sp²碳单元进一步活化，对非活化的烯丙位C-H键的不对称官能团化的研究相对局限。过渡金属催化的链行走策略已被证实可以有效活化远程的惰性C-H键。基于此，科研人员设想利用过渡金属参与的链行走策略来定位烯丙位的C-H金属化，由此产生的稳定烯丙基金属中间体再被分子间的亲核试剂捕获，从而实现非活化的烯丙位C-H键的高效不对称官能团化（图1）。该反应对于不同的链长度和取代基均有较为突出的结果，兼容复杂迁移体系

的同时也能实现了手性控制（图2）

。此外，亲核试剂的pK_a

值与反应的活性密切相关。只有当亲核试剂的p

K_a值处于13-18间时才有相对较高的反应活性。pK_a

值高的亲核试剂往往无法促进开始

的烯烃迁移的发生，而pK_a

值低的亲核试剂虽能有效实现金属迁移，但却具有相对较弱的亲核取代能力。进一步探究反应机理（图3）并结合传统的迁移反应和烯丙基取代过程，研究推测，反应可能首先由二价钯在亲核试剂作用下还原形成零价钯启动，随后在碱的作用下被质子氧化形成二价PdH物种，与末端烯烃配位继而发生快速链行走过程得到烯丙基钯中间体，再接受亲核试剂的进攻，从而得到烯丙位C-H官能团化的产物，同时再生零价钯完成催化循环历程。研究发现，反应初期存在诱导期，为初始零价钯形成过程。该串联过程对于催化剂和亲核试剂均呈现出一级反应，而对二烯底物的动力学符合Micheaelis-Menten模型，即饱和和动力学关系，由此推断反应决速步为亲核取代过程。

研究工作得到国家自然科学基金委员会、上海市科学技术委员会、中科院等的资助。 [论文链接](#)

图1.Pd-H催化的迁移烯丙基官能团化策略

图2.迁移烯丙基取代部分底物范围

图3.反应机理推测

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](https://www.iikx.com)转发