

中科院上海有机所实现内烯烃远程氢卤化反应新突破

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/17314.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！

中科院上海有机所实现内烯烃远程氢卤化反应新突破。北京时间2022年2月1日0时，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的刘国生团队在Nature Chemistry上发表了题为Catalytic remote hydrohalogenation of internalalkenes的新研究。首次实现了钯催化内烯烃的远程氢卤化反应，包括溴化和氯化反应，其中在吡啶-噁唑啉配体（Pyox）的噁唑啉环上引入羟基是调控反应化学和区域选择性的关键；该反应对于各种取代的内烯烃和端烯烃均表现出非常优秀的区域选择性，为直链烷基卤化物的高效合成提供了新方法。

博士后李响和研究生金剑波是论文的共同第一作者，上海有机化学研究所为第一单位。

烷基卤化物是一类非常重要的有机化合物，广泛应用于有机合成，同时也是天然产物、医药和农药中的常见片段。烷基卤化物的合成往往是经过官能团转化反应的多步合成得到，如经典的酸催化烯烃氢卤化反应往往得到马氏加成为主的产物，但很难选择性得到直链的烷基卤化物，因此发展末端烯烃的反马氏氢卤化反应具有极大的挑战性；更不用说，从分子内烯烃以及相应的混合烯烃出发一步转化为直链烷基卤化物有多大难度。但是作为石油化工中廉价易得的烯烃脱氢产物，分子内烯烃以及混合烯烃的高值化是非常重要的研究课题，具有重要的经济价值和应用前景。

近年来，过渡金属催化分子内烯烃的远程官能化反应备受关注，但报道的反应均在还原性或中性条件下进行；而氧化条件下的反应是极具挑战的，迄今鲜见报道，其挑战如下：（1）烯烃的远程官能化大多是基于具有还原性的金属氢物种启动，如何发展与之兼容、高效的氧化体系；（2）在还原体系中，烷基二价钯中间体容易发生还原得到饱和烷烃、或 β -H消除得到烯烃异构产物；（3）如何匹配钯氢物种在链上迁移的速度、以及不同结构的烷基二价钯物种的氧化速度之间的关系，避免得到直链和支链官能化的混合物。

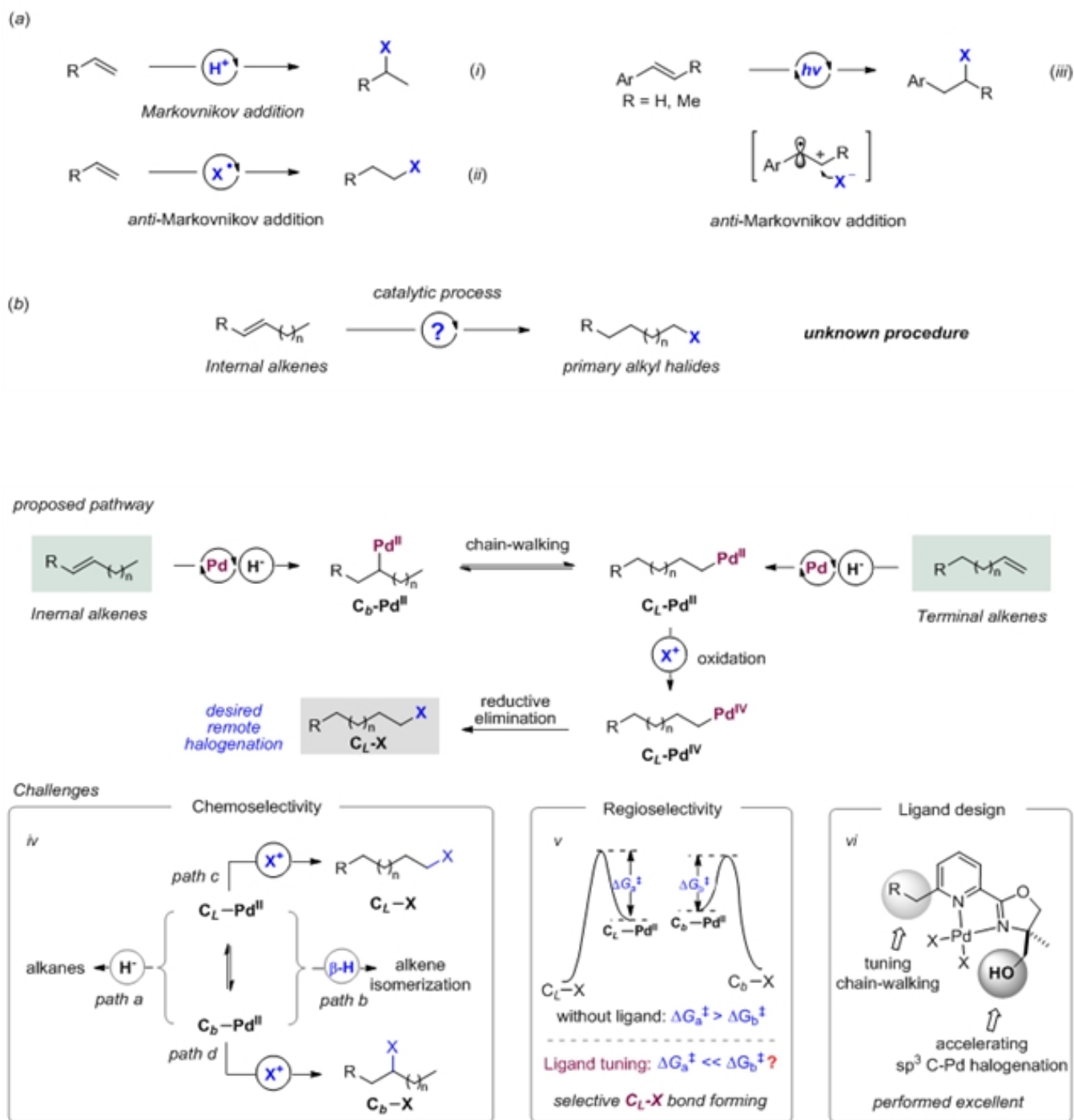


图1：钯催化内烯烃的远程氢卤化反应

中科院上海有机化学研究所的刘国生课题组长期从事烯烃的双官能团化研究。近期在探索烯烃的不对称双官能团化反应中，发现在吡啶噁唑啉（Pyox）配体中的C-6位引入位阻基团可以增强钯催化剂的亲电性，可以明显提高金属钯活化烯烃的能力，发展了系列基于Pd(IV)化学的非活性烯烃不对称双官能团化新反应，其中包括末端烯烃分子间的不对称双氧化和氧羰基化等反应。近日他们团队在探索分子内烯烃的迁移氧化时，发现Pyox配体具备促进钯在碳链上快速迁移能力，同时通过在Pyox引入羟基，首次实现了内烯烃的远程氢卤化反应；其中Pyox配体的羟基对于直链烷基钯的氧化卤化非常重要，提高反应的化学和区域选择性。

首先针对末端烯烃的反应，发展了硅氢为氢源，NCS为亲电氯化试剂，发展了高效、高选择性的氢氯化反应得到反马氏氢氯化产物。进一步发现该催化体系同样适用于各种顺式和反式的分子内烯烃，均以高选择性地得到直链烷基氯化物；而且 α ， β -不饱和烯烃及环状烯烃也适用于该反应，各种官能团、含药物分子和天然产物片段对该催化体系相兼容。对于更具挑战性的溴化反应，发展了新型的Na-NMBI亲电溴化试剂，实现了内烯烃的氢溴化反应，同样具有很好的选择性和官能团兼容性。值得注意的是，针对烷烃脱氢的混合烯烃也适合于该催化体系，以良好的收率和优秀的选择性得到相应的直链烷基氯化或溴化产物，为廉价易得的烷烃高值化转化提供了高效途径。

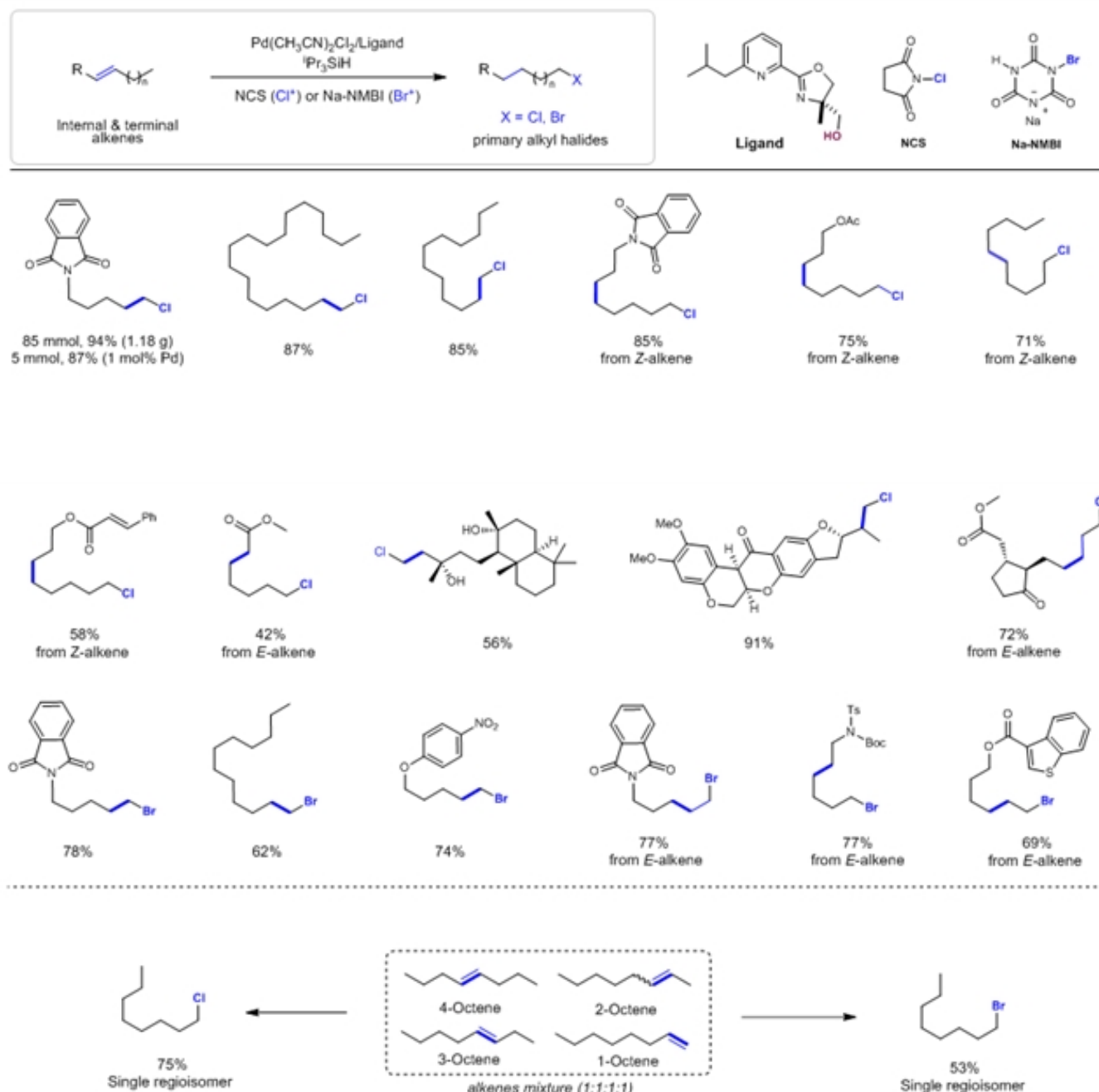


图2：钯催化烯烃的氢卤化反应

（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41557-021-00869-x>

作者：刘国生等 来源：《自然-化学》

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