

理化所提出动力学调控实现光催化烯烃 α -酰化反应

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/20807.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！

理化所提出动力学调控实现光催化烯烃 α -酰化反应

烯烃的酰化双官能团化是构筑复杂酮类分子有效的策略之一。酰基自由基对烯烃的反马氏加成，实现烯烃选择性的酰化反应得到了广泛研究和应用（图1a）。然而，烯烃 α -酰化的双官能团化面临挑战。这是由于原位瞬态的 α -烷基自由基和酰基自由基不可避免的自偶联过程，使其难以选择性地发生交叉偶联反应。目前，研究聚焦在通过过渡金属捕获瞬态烷基自由基，或N-杂环卡宾（NHC）催化生成稳态羰自由基，实现烯烃选择性酰化反应（图1b）。

光催化氧化还原反应具有简单、高效、绿色、温和等特点。鉴于激发态的光催化剂与不同自由基前体作用，表现出不同的反应动力学，中国科学院院士、中科院理化技术研究所超分子光化学研究中心研究员吴骊珠团队，通过光催化反应动力学的调控实现烯烃的 α -酰化（图1c）。不同于过渡金属催化和NHC催化（图2），动力学上有利的前体1优先被激发态光催化剂单电子氧化，生成的自由基迅速加成到烯烃的 α 位。通过自由基接力生成的 α -烷基自由基随后被还原态光催化剂（PC^{red}）还原，得到烷基负离子和基态的PC。而动力学惰性的前体如 α -酮酸3，被负离子亲核进攻并脱除甲酸实现烯烃的 α -酰化反应。

研究表明，激发态的4CzIPN^{*}被CF₃SO₂

N

α -动

态淬灭

的程度大于4-

氟苯甲酰甲酸，表明具有相

似热力学常数的4-氟苯甲酰甲酸和4CzIPN^{*}

之间的单电子转移相对缓慢。随着CF₃SO₂

Na的逐渐引入，时间分辨的发光淬灭实验显示4CzIPN的三重态寿命显著下降，而4-氟苯甲酰甲

酸只对其产生轻微影响，其动力学淬灭率常数分别为 $2.1 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 和 4.2×10^6

$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。因此，4CzIPN^{*}被CF₃SO₂Na淬灭的速度是4-氟苯甲酰甲酸的50倍，相同浓度下（0.05

M），CF₃SO₂

Na对4CzIPN三重态淬灭的几率为93%，而4-氟苯甲酰甲酸对其淬灭的几率仅为2%。

利用反应动力学上的差异，同时引入优势自由基前体和 α -酮酸，该研究团队首次实现光催化动力学调控的烯烃 α -酰化反应，包括氟代甲基酰化、烷基酰化、磺酰基酰化、硫醇酰化，甚至非对称性1,2-双酰化等双官能团化，高效实现了烯烃到复杂酮类化合物的转化。正如预期，该研究

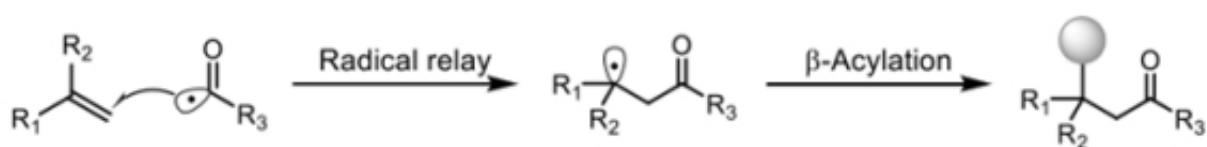
只引入 β -酮酸，直接实现了1,4-二酮的构筑。该设计不仅为烯烃的 β -酰化提供了全新策略，而且为光催化动力学控制的化学和区域选择性的烯烃双官能团化提供了空前的设计理念。

相关研究成果分别以 β -Acylation of Alkenes by a Single Photocatalyst、Direct 1,2-Dicarbonylation of Alkenes towards 1,4-Diketones via Photoredox Catalysis

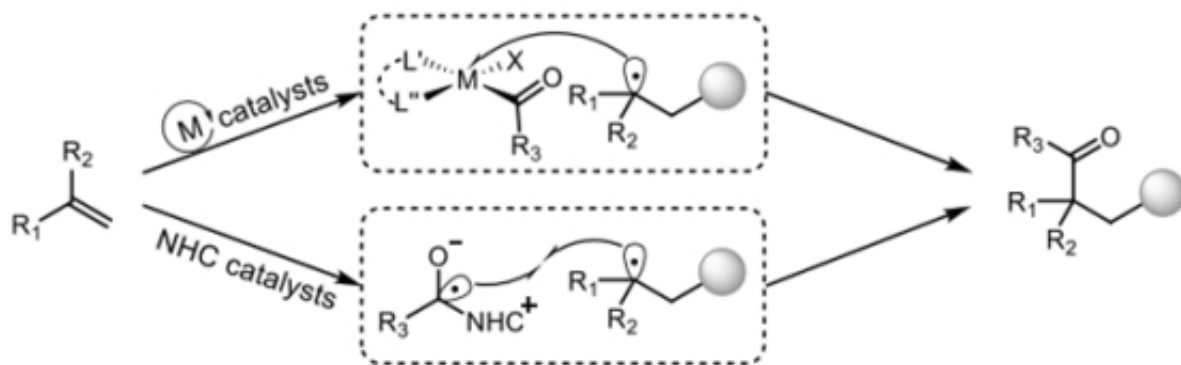
为题，发表在《德国应用化学》上。研究工作得到国家自然科学基金、科技部、中科院战略性先导科技专项、中科院前沿科学重点研究计划的支持。

论文链接：[1](#)、[2](#)

a) β -Acylation of difunctionalization of alkenes via radical relay



b) Elegant studies on α -acylated difunctionalization of alkenes



c) This work: α -Acylation of alkenes enabled by a sole photocatalyst

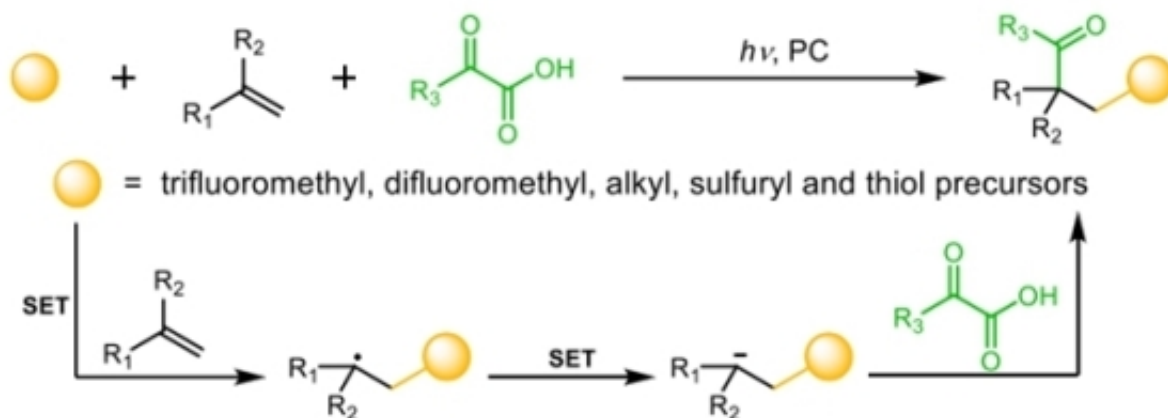


图1.烯烃酰化双官能团化

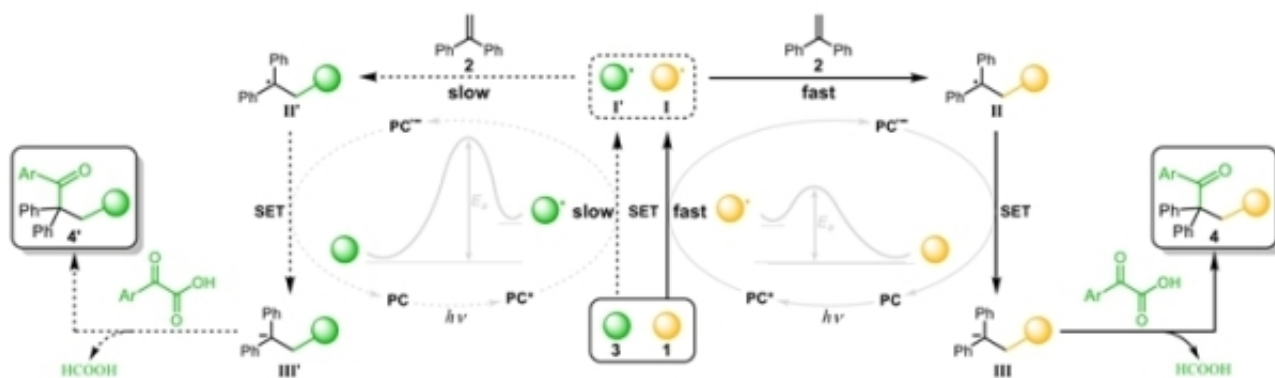


图2.反应机制

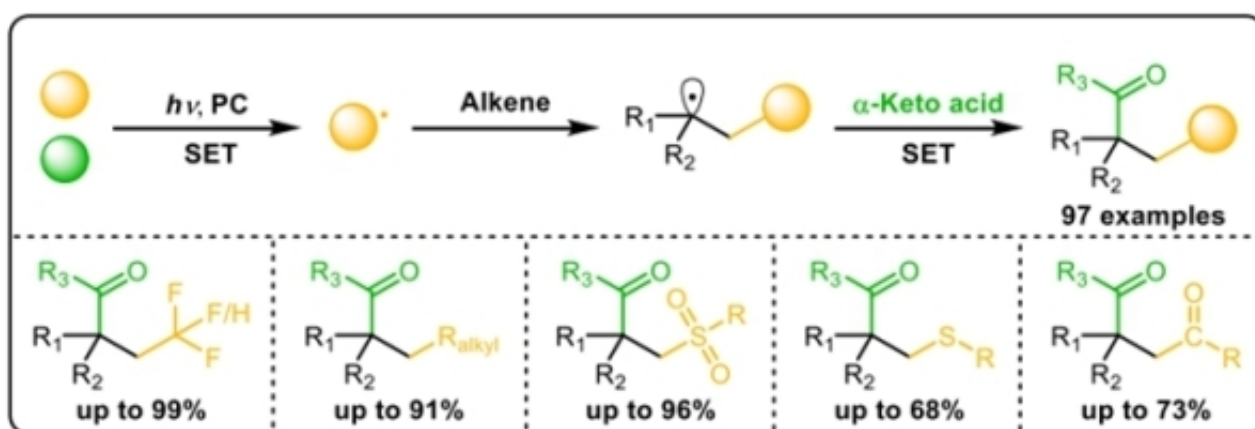


图3.光催化动力学调控的烯烃 α -酰化

研究团队单位：理化技术研究所

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发