上海有机所等在可见光化学产生甲酰自由基合成脂肪醛研究中获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/20872.html

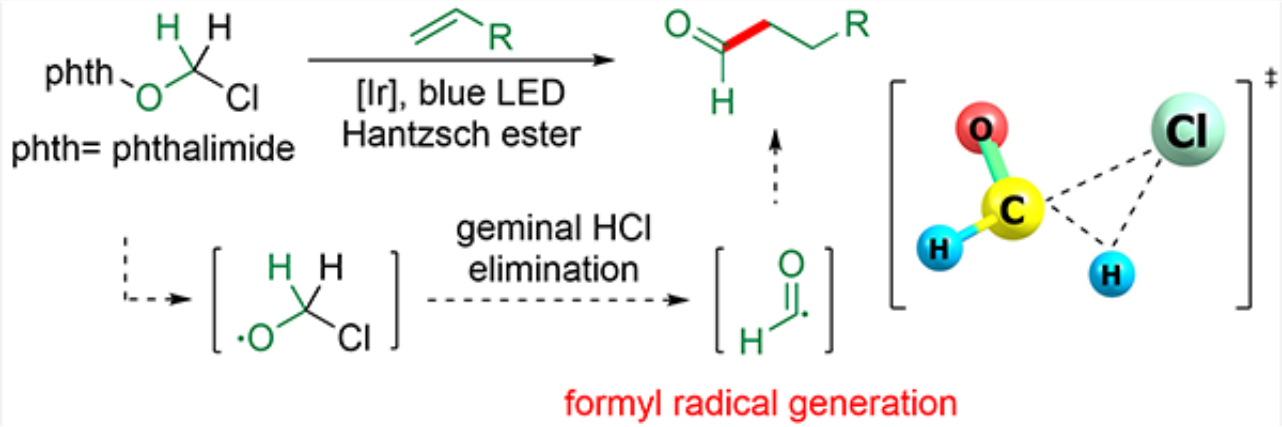
本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

上海有机所等在可见光化学产生甲酰自由基合成脂肪醛研究中获进展。

脂肪醛广泛存在于生物活性分子，是重要的有机合成砌块，通过自由基氢甲酰化反应引入醛基是颇具吸引力的合成策略。然而，目前可用于有机合成的甲酰自由基生成方法仍然未知。近日，中国科学院上海有机化学研究所生命有机化学国家重点实验室陈以昀课题组与郑州大学蓝宇课题组合作，发展了可见光催化温和条件下生成甲酰自由基的新方法，即甲酰自由基前体α-氯-N-甲氧基酞酰亚胺化学性质稳定且易得。该方法可在常温常压下对缺电子烯烃进行自由基氢甲酰化反应选择性地合成脂肪醛。机理实验和理论计算验证了氯甲氧自由基通过氯化氢协同消除反应生成甲酰自由基的机理(Angew. Chem., Int. Ed. 2022, e202213686)。

陈以昀课题组在2015年首次报道了N-烷氧邻苯二甲酰亚胺在可见光催化汉斯酯还原条件下产生烷氧自由基的合成策略，并率先实现了δ位C(sp3)碳氢键的烷基化与烯基化反应(Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 1872)，以及β位C(sp3)-C(sp3)碳碳键断裂烷基化与烯基化反应(Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 12619)。目前，N-烷氧邻苯二甲酰亚胺的可见光催化产生烷氧自由基策略已被国际国内同行应用，包括惰性键官能化、不对称催化、天然产物关键合成步骤等重要合成领域。陈以昀课题组探究烷氧自由基1,5-HAT及β断裂反应，并致力于探索发展烷氧自由基的新化学反应性，例如，前期研究发展了烷氧自由基的1,2-HAT反应性并实现了α位C(sp3)
碳氢键的烷基化反应(iScience 2020, 23, 100755)。

在上述研究的基础上，α-氯-N-甲氧基酞酰亚胺生成甲酰自由基并发生烯烃氢甲酰化的反应被首次发现。该反应适用于丙烯酸酯、丙烯酰胺、烯基酮、烯基砜等缺电子烯烃，并可兼容α与β位的烯烃取代基。反应条件温和，对水氧均不十分敏感，可以兼容端烯、端炔、硅醚等化学敏感基团。实验与计算结果表明，氯甲氧自由基经历的氯化氢协同消除机理能量最低，是生成甲酰自由基的可能路径。该反应是首例可应用于有机合成的甲酰自由基生成反应，为氢甲酰化提供了全新的自由基反应思路。



研究工作得到国家自然科学基金、中科院“ 创新交叉团队 ”项目、中科院战略性先导科技专项(B类)、上海市科学技术委员会、生命有机化学国家重点实验室的支持。

可见光化学产生甲酰自由基合成脂肪醛

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转发