
上海有机所在区域可控的迁移Tsuji-Trost反应方面获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/22693.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！

上海有机所在区域可控的迁移Tsuji-Trost反应方面获进展

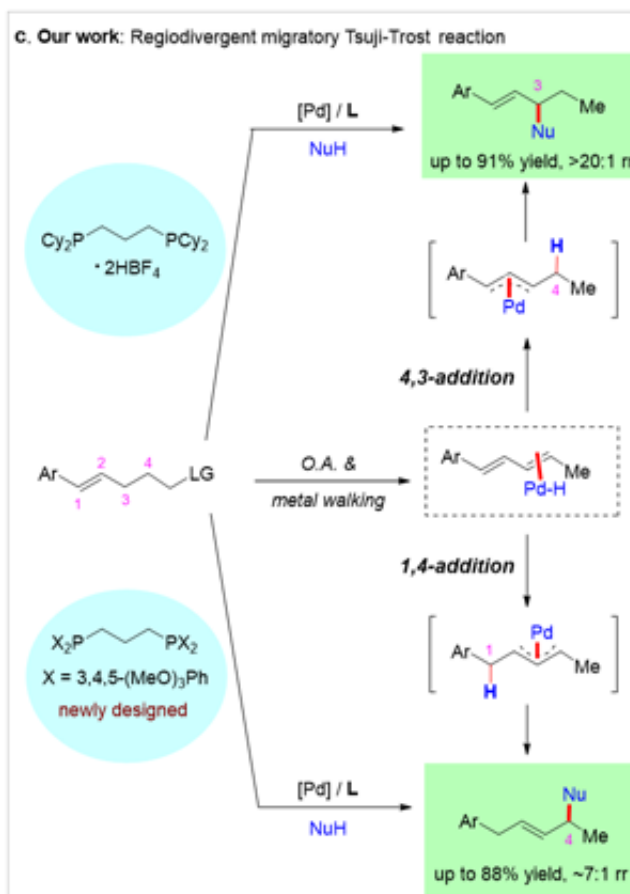
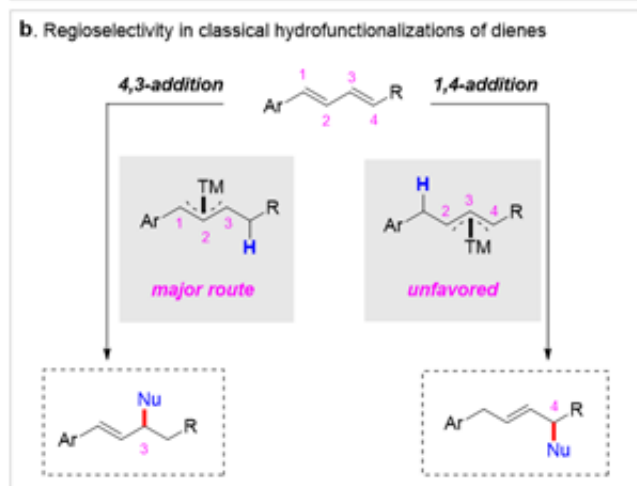
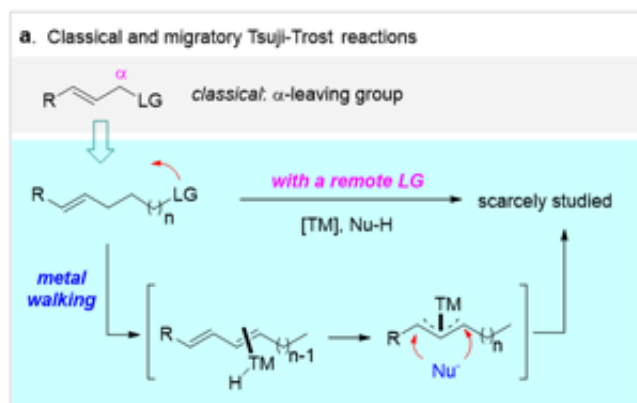
中国科学院天然产物有机合成化学重点实验室何智涛课题组致力于不对称催化合成和活性小分子修饰等领域。近期，该课题组在《德国应用化学》上在线发表了题为Ligand-Dictated Regiodivergent Allylic Functionalizations via Palladium-Catalyzed Remote Substitution的研究论文(Angew. Chem. Int. Ed.2023,62,e202301556.)。该工作发展了含有远程离去基的烯炔底物参与的迁移Tsuji-Trost反应，且通过配体选择和设计可以调控取代的区域选择性。

近年来，过渡金属催化的不对称³
-取代已成为构建手性不饱和片段的重要手段

。前期，何智涛课题组围绕非经典³
-取代领域相继发展了一系列不对称催化转化策略。在此基础上，该课题组进一步拓展相关的策略应用。经典的烯丙基取代一般要求底物中含有 β -位离去基。而当离去基处于烯炔的远端时，能否实现期望的烯丙基取代历程是研究较少的(图a)。针对该类底物，研究设想可以利用钯催化剂先被远端的离去基氧化得到烷基钯物种，因其不稳定会发生快速的 β -H消除生成烯炔和PdH物种。研究通过迭代的插入和消除来实现金属的迁移，形成热力学稳定的烯丙基钯中间体。最后再经历烯丙基取代，即可完成所设想的迁移Tsuji-Trost反应。

研究通过大量的配体考察，发现环己基取代的dppp类型双膦配体可以协同钯催化实现上述设计的历程，并能够以高的收率和区域选择性得到 β -位取代的烯丙基产物。研究通过合成新的富电子的dppp类型双膦配体，能够调控实现共轭二烯中间体的1,4-加成，从而得到 γ -位取代的烯丙基产物(图c)。这突破了常见的芳基取代的共轭二烯所参与的不对称氢官能团化会倾向于经历 γ,δ -氢官能团化的常识(图b)。目前，相关的不对称催化转化历程仍在探索中。

研究工作得到国家自然科学基金、上海市科学技术委员会和上海有机所的支持。



迁移Tsuji-Trost反应设计

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](http://www.iikx.com)转发