上海有机所在钯催化内烯烃的迁移双氧化反应研究中取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/23205.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！

上海有机所在钯催化内烯烃的迁移双氧化反应研究中取得进展。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刘国生课题组发展了首例钯催化内烯烃的不对称迁移双氧化(ARD)反应，基于配体对反应动力学的调控，首次实现了内烯烃的高区域选择性官能团化反应;其中在吡啶-噁唑啉(Pyox)配体中吡啶C-6位上引入烷基基团是调控反应区域选择性的关键;该反应对于简单非活化的内烯烃和各种官能团取代的内烯烃均表现出优秀的区域和对映选择性，为高效合成1,n-手性二醇类化合物 (n>3) 提供了新方法。这些光学纯的手性醇不仅是有机合成中广泛应用的精细化学品，同样也是天然产物，是医药和农药以及材料分子中常见的片段之一。相关研究扯成果于近日在《自然-化学》(Nature Chemistry)上在线发表。

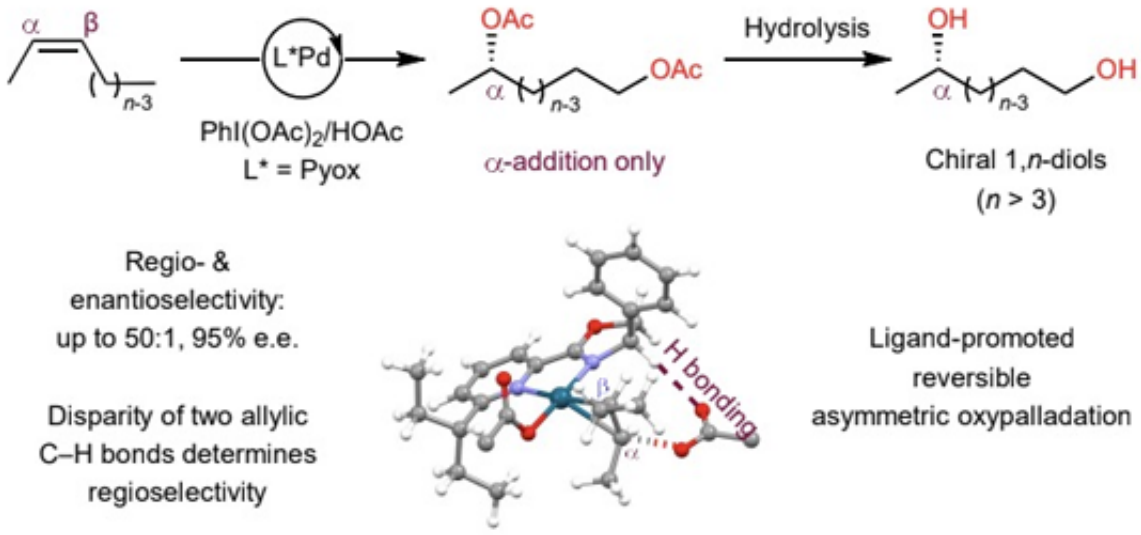
烯烃的选择性官能化是重要的有机转化反应。与末端烯烃相比，内烯烃的选择性转化存在极大挑战性，尤其是针对非官能化的内烯烃，反应的区域选择性控制是长期没有解决的难题。在过渡金属催化烯烃转化中，由于碳碳双键两端的烷基基团(例如：2-戊烯中的甲基和乙基)很难被区分，导致烯烃亲核金属化反应的区域选择很差，且该过程往往是不可逆的，因此反应得到区域异构体的混合物。目前，亟待发展新的概念和策略来探索内烯烃的高区域、高对映体选择性转化新反应。

近年来，刘国生课题组致力于烯烃的不对称官能团化研究，发现在吡啶噁唑啉(Pyox)配体的吡啶C-6位引入烷基可以明显提高金属钯活化烯烃的能力，并由此发展了非活性端烯的不对称双氧化反应及其相关反应，同时该类改良的Pyox配体在烯烃的迁移转化方面具有很好的效果，并发展了内烯烃的迁移卤化和氧化反应。基于这些发现，该团队针对非官能团化的Z-2-烯烃选择性转化，将不对称氧钯化和迁移氧化巧妙地结合起来，首次实现了内烯烃高区域选择的不对称 [1,n]-双氧化反应(n>3)，该反应适用于各种非官能团化的Z-2-烯烃，以及各种官能团取代的内烯烃，以最高50:1的区域选择性和95%对映体选择性得到单一手性的 [1,n]-二醇的双醋酸酯化合物。另外，该反应表现出优秀的官能团兼容性，为各种手性1,n-二醇类化合物的高效合成提供了新途径。

通过对比试验和计算化学表明，由于改良Pyox配体中吡啶的大位阻作用和苯基取代的噁唑啉的氢键作用，使得氧钯化反应的能垒显著降低，而且该过程具有非常高的对映体选择性;而随后的第一次钯氢迁移过程成为反应的决速步，并决定了反应区域选择性。因此，通过配体对反应动力学的调控，研究发展了内烯烃高区域选择性的不对称双氧化反应，为未来探索内烯烃的高选择性转化提供了新思路。

相关研究工作得到科学技术部国家重点研发计划、国家自然科学基金委、中国科学院、上海市科

学技术委员会和上海有机所等项目的资助。
论文链接



钯催化内烯烃的不对称迁移双氧化反应

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