研究提出镍催化1,3-丁二烯的环调聚反应新策略

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/33903.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！

近日，中国科学院大连化学物理研究所研究员
陈庆安团队在丁二烯调聚官
能化方面取得进展，提出了一种新型镍（Ni(0)
）催化体系，实现了非常规的1,3-
官能化反应模式。该策略通过氧化环金属化
过程产生LNi(C_8H_{12})中间体，随后与亲双烯体发生[3+2]环加成，实现了手性[5,5]
双环骨架的高效构建，从而为复杂环状分子的立体选择性合成提供了新方法。

在有机化学领域，开发高效催化体系以实现简单原料的多样性转化是合成化学的核心目标之一。基于前沿轨道理论（FOT），1,3-
丁二烯参与的传统环化反应，如Diels-Alder
反应等，其反应选择性主要
受对称性匹配和能量相近原则支配，通过1,4-或1,2-
加成构建对应的四元或六
元环化产物。此外，在过渡金属催化条件下，1,3-
丁二烯也可以通过自身的或与其他亲双烯体的寡聚反应，生成八元或十元环化产物。然而，实现奇数（2n+1
）环化产物的合成，就需要使丁二烯发生非常
规的1,3-官能化反应，因而在选择性调控方面更具挑战性。

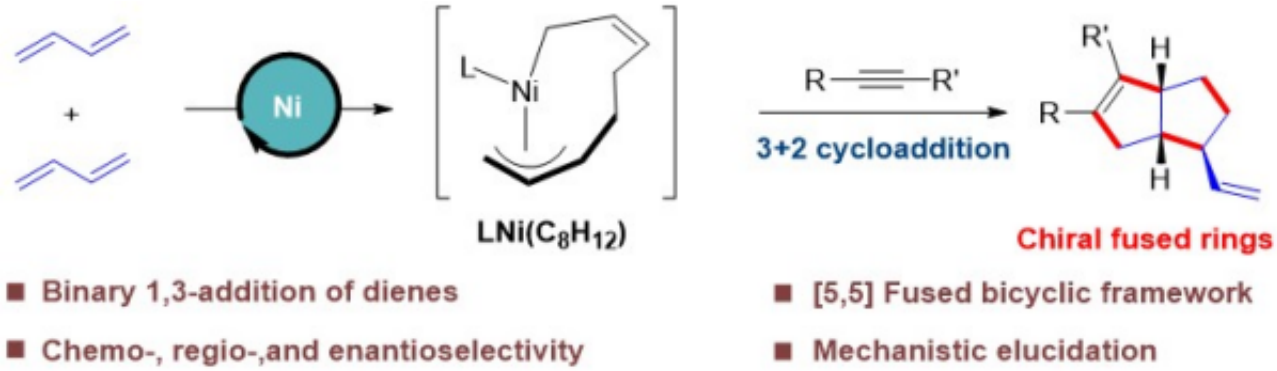
研究团队基于对1,3-二烯官能团化反应的长期研究
，在前期开展的镍催化环金属化反应基础上
，开发了一种非常规的镍催化1,3-
丁二烯与亲双烯体的立体选择性1,3-
环调聚反应策略，利用优异的对映选择性构
建了[5,5]双环手性骨架。机理研究与DFT计算表明，反应历经Ni(0)
与丁二烯的氧化环金属化，并通过[3+2]
环加成和随后的还原消除，实现并环骨架构建。反应产物可进行多样化衍生修饰，显示出良好的合成应用潜力。

该工作为1,3-丁二烯的多样化转化提供了新路径，对不对称环调聚反应发展也具有启示意义。

相关研究成果以*Stereoselective 1,3-Cyclotelomerization of Butadiene with Dienophiles under Nickel Catalysis*为题，发表在《美国化学会志》（*JACS*）上。

研究工作得到国家自然科学基金等的支持。

论文链接



研究提出镍催化1,3-丁二烯的环调聚反应新策略

研究团队单位：大连化学物理研究所

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