

新型金属卡宾生成平台实现催化剂控制化学发散合成

作者：writer 来源：科学网

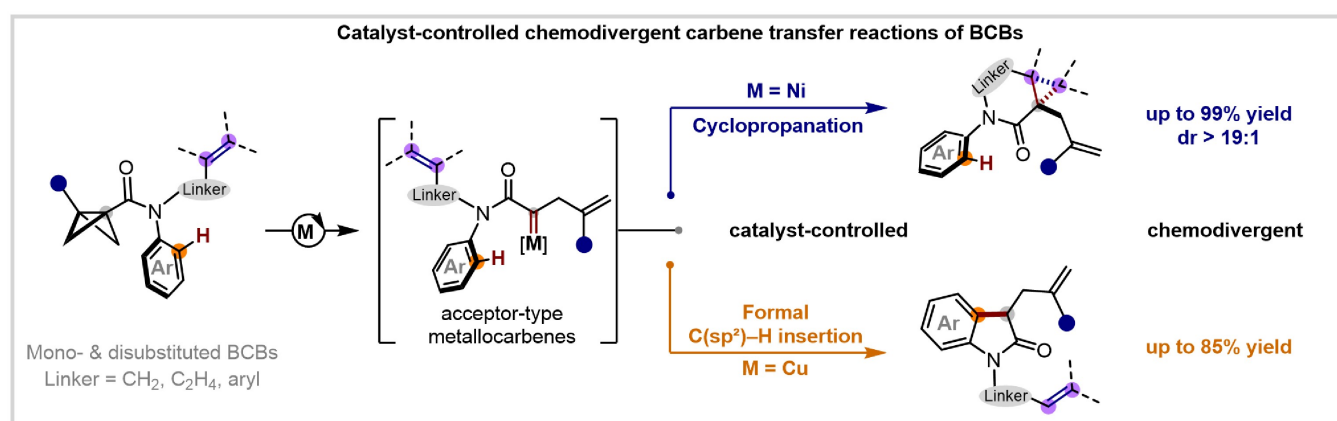
本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/39677.html>

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！

新型金属卡宾生成平台实现催化剂控制化学发散合成。华东理工大学教授郑军团队和美国匹兹堡大学教授刘鹏团队合作，发展了一种基于双环[1.1.0]丁烷（BCB）衍生物的受体型卡宾前体平台，实现了催化剂控制的化学发散合成新策略，为绿色、安全、原子经济的金属卡宾化学开辟了新路径。相关研究成果近日发表于《德国应用化学》。

过渡金属催化的卡宾转移反应是有机合成中的重要工具，然而传统方法通常依赖不稳定且存在安全风险的重氮化合物。尽管已有多种替代策略被提出，但能够同时满足氧化还原中性与高原子经济性的通用平台仍较为匮乏。

研究团队设计并开发出羧酰胺功能化的BCBs，将其作为受体型卡宾前体。这类化合物稳定性优异、操作简便，在廉价金属镍或铜的催化下，可通过应变驱动的双C-C键断裂，区域选择性生成受体型金属卡宾，而无需使用重氮化合物。



双环丁烷作为受体型卡宾前体：催化剂调控的发散性合成。研究团队供图

在反应过程中，通过切换催化剂，可精确控制反应路径。其中，镍催化实现了环丙烷化反应，构建含有多个连续立体中心的氮杂双环[n.1.0]骨架，产率高、非对映选择性优异，底物适用范围广。铜催化实现了形式上的C(sp²)-H插入反应，生成烯丙基氧吲哚类化合物，具有高化学选择性和良好的官能团兼容性。两种反应均表现出100%的原子经济性，且无需额外氧化剂或还原剂。

进一步地，研究团队揭示了两种催化体系的机理差异。镍催化体系通过分步的C-C键氧化加成/

逆[2+2]环加成路径生成镍卡宾，反应速率决定步骤为逆环加成。铜催化体系采用协同的双C – C键断裂路径，生成高亲电性铜卡宾，随后发生亲电芳香取代反应，完成C – H插入。

基于此方法，研究团队成功构建了抗病毒活性分子二氢喹啉酮、镇痛药物Bicifadine及天然生物碱Horsfiline的核心结构，产物中的烯丙基、酰胺等基团可进一步功能化，展现了此方法的实用价值。（来源：中国科学报 江庆龄）

相关论文信息：<http://doi.org/10.1002/anie.9286701>

作者：郑军等 来源：《德国应用化学》

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](https://www.iikx.com)转发