

# 研究实现非稳定烷基自由基的不对称氰化

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/40953.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！**

研究实现非稳定烷基自由基的不对称氰化。

碳自由基是合成化学中用途最广泛的活性中间体之一。过去，过渡金属催化的不对称自由基反应取得长足发展，但多数成功案例局限

于共振稳定的碳自由基

。对于反应活性高、寿命短的非稳定烷基自由基，实现精准的立体控制较为困难，成功案例较少。究其原因，这类自由基与金属氰化物偶联时能垒低，难以控制立体选择性。

此前，中国科学院上海有机化学研究所团队

提出铜催化自由基接力概念，建立了金属调控自由基攫氢新机制，并基于此发展了一系列碳氢键高位点、高对映选择性氰化反应

，以及烯丙位碳氢键的高位点、不对称氧

化等新反应。

近日，该团队提出了配体介导的自由基定向

(LMRO)新策略，解决了非稳定烷基自由基不对称转化问题。

团队在经典的双噁唑啉(Box)配体上引入羟基(-OH)

，获得新型手性配体Box<sup>OH</sup>

。该羟基能够与底物分子中远端的极性官能团形成动态的氢键相互作用，将底物分子“拉”向Cu(II)催化剂。即使官能团与反应中心的距离长达8至11

个碳原子，这种远程定向作用依然有效。这一作用可降低自由基加合物能垒，使原本不可逆的Cu(III)形成过程变为可逆，而Cu(III)

中心的还原消除重新成为对映选择性决定步骤，重塑反应能量图，实现了非活化末端烯烃的不对称膦酰基氰化、三氟甲基氰化，以及惰性C(sp<sup>3</sup>)-H

键的不对称氰化反应。对照实验和密度泛函理论计算证实，Box<sup>OH</sup>

配体上的羟基与底物官能团之间的氢键作用是实现立体选择性控制的关键。

3

C-H位点上实现不对称自由基转化开辟了新途径，对未来基于自由基的合成策略设计具有启示意义。

相关研究成果在线发表在《自然-催化》(Nature

---

Catalysis

) 上。研究工作得到国家重点研发计划、国家自然科学基金、中国科学院相关项目等的支持。

[论文链接](#)

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