1,3-二烯立体发散性调聚反应研究取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/42225.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！

1,3-二烯是一类基础的结构单元，广泛应用于有机合成和工业生产。然而，受多π体系结构特征影响，1,3-二烯参与的调聚反应中精准的立体选择性调控一直面临较大挑战。如何实现多维立体的同时调控，从而获得单一异构体是该类转化的核心难点。

近日，中国科学院上海有机化学研究所科研团队利用官能团化1,3-二烯为底物，设计钯/酸协同催化体系，实现了对相同原料出发调聚过程的精准控制，立体发散性地制备出不同的调聚产物。

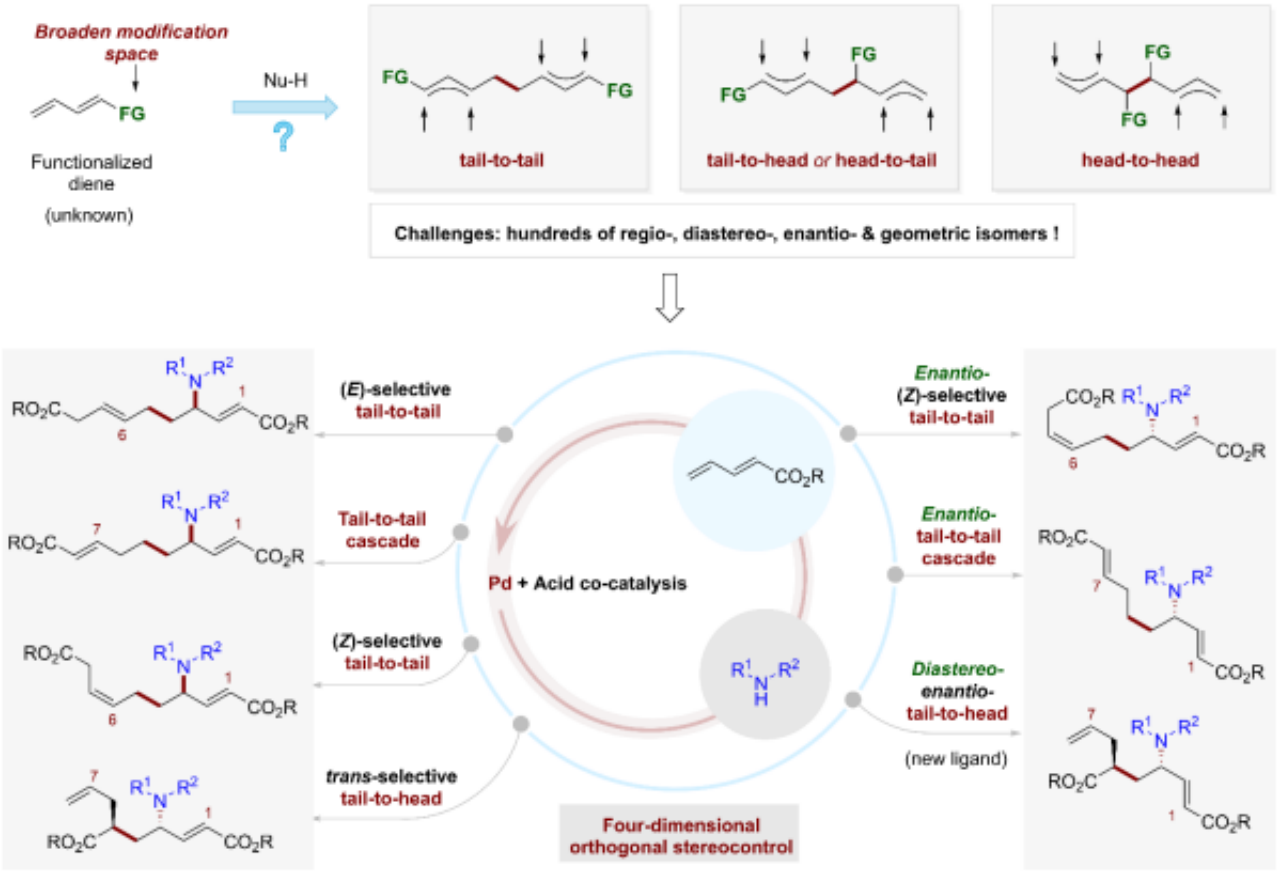
团队验证了反应中区域选择性、烯烃几何选择性、对映选择性和非对映选择性的四维调控可行性。研究新设计的亚膦酰胺手性配体，保障了非对映选择性调聚过程高立体控制效果。该催化体系反应条件温和，催化剂用量可降至千分之一，且对空气和水不敏感。同时，底物中携带的酯基官能团，增加了产物的转化和修饰空间，展现出较高的应用潜力。

实验机理研究显示，反应体系的立体控制由手性催化剂、酸和碱共同作用。酸主要作质子源及抗衡离子，碱则辅助转移质子、加速二价钯前体的还原并影响酸的功能。

团队进一步通过DFT计算研究系统阐释了调聚反应的不同区域选择性起源，以及对映选择性的控制模式。计算研究表明，初始环金属化反应过程较快，是决定调聚反应的区域选择性的关键步骤，质子化过程会影响烯烃形成，最终取代过程为反应的决速步。基于此，团队提出该反应催化循环机制，为复杂多π体系底物的精准合成提供了新策略。

相关研究成果发表在《科学》（*Science*）上。研究工作得到国家自然科学基金委员会、科学技术部、中国科学院等的支持。

论文链接



1,3-二烯立体发散性调聚反应研究取得进展

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