

---

# 研究揭示金属调控氮自由基选择性攫氢新机制

作者：黄辛 来源：中国科学报

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/7141.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！*

研究揭示金属调控氮自由基选择性攫氢新机制。中科院上海有机化学所刘国生课题组发展了复杂烯烃的烯丙位碳氢键精准(包括高位点、高对映体选择性)氰化反应，并与香港科技大学林振阳课题组合作，通过实验和理论计算，揭示了金属调控氮自由基选择性攫氢新机制。该成果在线发表于《自然》。

碳氢键活化是有机化学的圣杯，而基于碳氢键活化的有机分子精准转化则是圣杯中的明珠，一直备受合成化学家的关注。然而，为达成有机分子的精准转化，如何实现有机分子中碳氢键的自由基选择性攫氢，以及如何控制攫氢后的碳自由基的不对称转化等问题亟待解决。

烯丙位碳氢键与苄位碳氢键的键能相近，都属于活性碳氢键范畴，因此实现烯丙位碳氢键的不对称氰化反应是可预期的。然而，由于烯烃分子常含有多个烯丙位的氢原子，同时生物活性分子中往往存在多个烯烃，因此多个烯丙位碳氢键的存在导致自由基攫氢的选择性问题。在探索烯丙位碳氢键的选择性攫氢秘密时，研究人员首次发现金属铜可以与含磺酰胺的氮自由基发生配位，由此来调节氮自由基的攫氢能力和选择性，实现高位点选择性的烯丙位碳氢键的攫氢反应，并从理论计算角度阐述了金属调控氮自由基选择性攫氢的新机制。

这一发现为后期研究碳氢键的选择性转化提供了全新的思路。刘国生告诉《中国科学报》，更令人欣喜的是，自由基攫氢所得的烯丙位自由基也可以被体系中的手性铜氰物种所捕捉，同样以高区域、高对映体选择性得到单一的手性氰化产物，从而实现了复杂烯烃分子的精准转化。

该反应体系不仅具有非常宽广的底物普适性和官能团兼容性，还适用于复杂药物分子的后期精准修饰，为新药研发以及药物分子改造提供新的途径。

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1655-8>

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