



立足西部 唯实求真 团结协作 创新奉献

首页 > 2018改版 > 新闻动态 > 科研动态

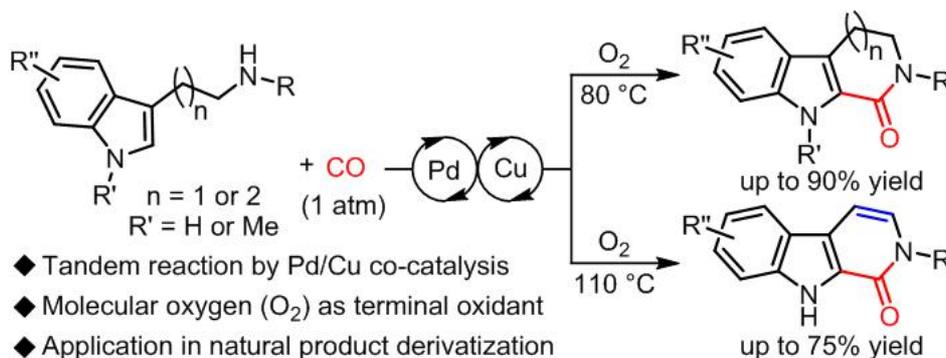
兰州化物所钯催化不对称碳-氢羰基化反应取得新进展

来源：羰基合成与选择氧化国家重点实验室 | 发布时间：2019-03-08 | 【大 中 小】

一氧化碳(CO)为化学工业中重要的C1来源,被广泛用于酸、酮、酯、酰胺等羰基化合物的合成中。如何高效的将CO引入更多有潜在应用价值的化合物,特别是手性化合物之中一直是羰基化反应的研究重点。

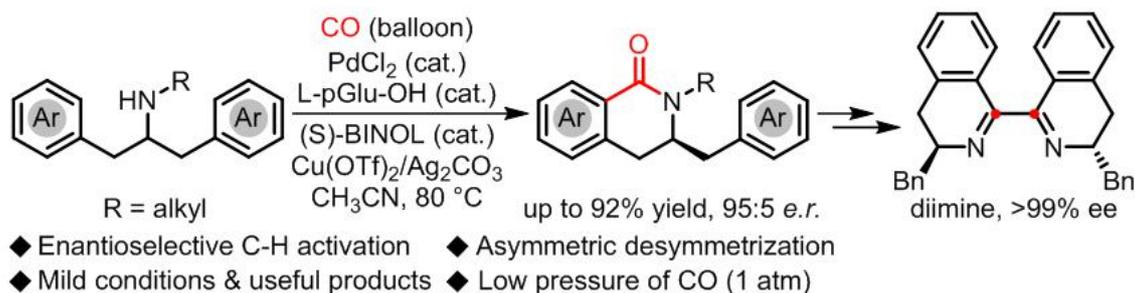
中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室夏纪宝课题组一直致力于惰性键活化与C1分子(CO和CO₂)催化转化领域的研究,使用CO₂为C1源,成功实现了一系列还原脱氧碳-碳成键反应(*Org. Lett.* **2018**, *20*, 3282; *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4259; *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 2364)。

最近,他们使用CO为C1源、O₂为氧化剂,实现了钯/铜共催化的C-H氧化胺羰基化反应,以色胺类化合物为底物,通过调控反应条件,可实现β-咔啉酮和四氢-β-咔啉酮的选择性高效合成,反应以高达90%的收率得到一系列咔啉类天然产物Strychnocarpine及其类似物(图1)。



钯催化的不对称C-H胺羰基化反应

他们还首次实现了仲胺化合物的不对称C-H胺羰基化反应,使用前手性的仲胺为底物,以商业化的L-焦谷氨酸为手性配体,实现了钯催化C-H胺羰基化反应,可以高效构建手性异喹啉酮类化合物。该反应能够以高达90%的ee值方便地构建一系列内酰胺异喹啉酮类化合物,通过单晶确定了产物的绝对构型。通过一系列简单的操作,产物可以转变成手性异喹啉和手性双亚胺配体,产物的ee值均能够完全保持。



钯催化的不对称C-H胺羰基化反应

他们与重庆大学蓝宇课题组合作,通过理论计算化学对反应机理进行了研究。PdCl₂首先与焦谷氨酸发生配体交换形成二价钯氨基酸络合物,之后在碳酸银的作用下拔掉底物中NH上的质子形成氨基钯(II)酸盐中间体。然后发生选择性C-H键活化生成手性六元环钯中间体。随后发生Pd-C键的CO插入,最后发生还原消除就可得到目标产物,更深入的机理化学研究目前仍在进行中。

上述工作分别在线发表在The Journal of Organic Chemistry (DOI: 10.1021/acs.joc.8b03266)和Organic Letters (DOI:10.1021/acs.orglett.9b00315),得到了国家自然科学基金、江苏省自然科学基金、中科院等人才项目的资助。



版权所有 © 中国科学院兰州化学物理研究所*办公室 陇ICP备05000312号
地址 Add : 中国·兰州天水中路18号 邮编 P.C. : 730000
E-Mail : webeditor@licp.cas.cn 技术支持: 青云软件

