

北京大学新闻中心主办



首页 新闻纵横 专题热点 领导活动 教学科研 北大人 媒体北大 德赛论坛 文艺园地 光影燕园 信息预告 联系我们

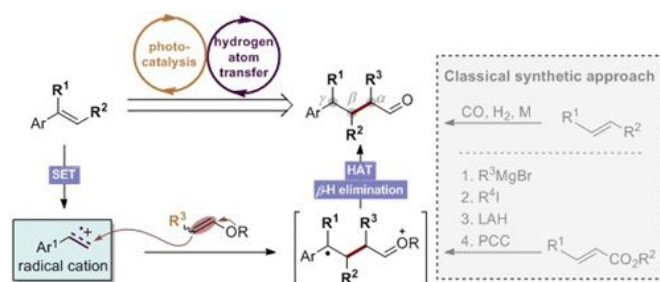
提交查询

高级搜索

深研院化生学院黄湧课题组发展光催化一步合成多取代脂肪醛类化合物新策略

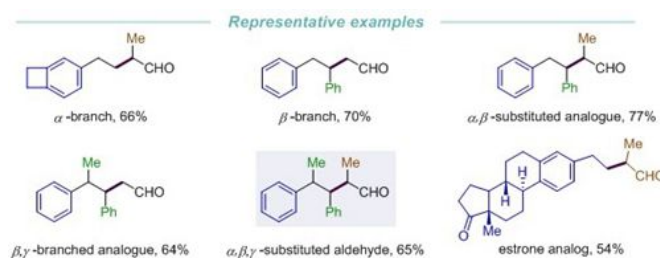
日期: 2018-01-11 信息来源: 深圳研究生院

醛基是一类重要的官能团,在合成化学中有着广泛的应用,可进行多种化学转化,并作为复杂骨架的关键合成了。然而,非线性脂肪醛类化合物在合成上较具挑战性,在已有的报道中,大多需要比较苛刻的反应条件或者相对繁琐的转化步骤,且面临区域选择性的问题。而对于 α 、 β 、 γ 连续取代的醛类化合物,目前尚无任何合成报导。2017年,北京大学深圳研究生院化生学院与生物技术学院黄湧教授课题组与北卡罗来纳大学教堂山分校David A. Nicewicz教授合作发展了有机光敏剂与氢转移试剂的协同催化策略:单电子氧化苯乙烯类化合物,利用关键的自由基正离子中间体实现高度选择性的亲电二聚反应,同时以高非对映选择性($dr > 20:1$)合成一系列多环骨架(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 6896–6900)。基于这一创新性的协同催化策略,近期该研究团队利用可见光诱发单电子转移(Single electron transfer, SET),在温和条件下一步合成多种取代类型的脂肪醛类化合物,成果发表于《德国应用化学》,题为“[Direct Synthesis of Polysubstituted Aldehydes via Visible-Light-Catalysis](#)”(Angew. Chem. Int. Ed. 2018, D01: 10.1002/anie.201712384)。



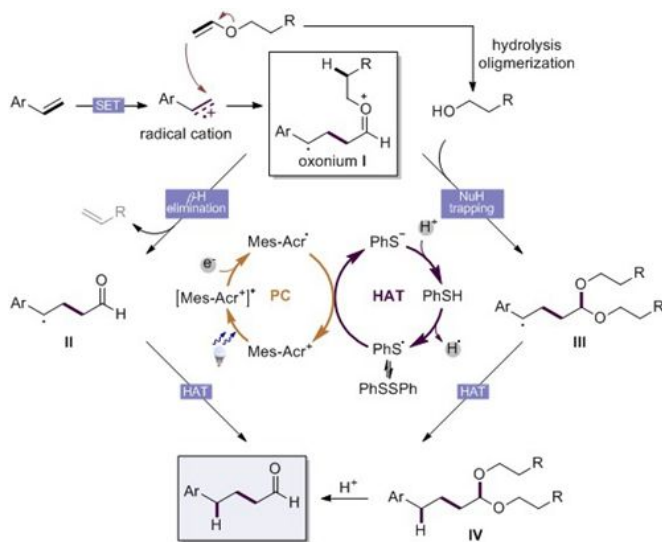
协同催化机制实现多取代脂肪醛的制备

这一工作以有机染料吖啶盐(Mes-Acr⁺)作为有机小分子光催化剂,二苯二硫醚(PhSPh)作为氢转移催化剂,实现了脂肪醛类化合物的高效合成。基于该策略的协同机制,可在室温条件下以较高的收率获得: α 或者 β -单取代, α 、 β 或者 β 、 γ -双取代,以及 α 、 β 、 γ -三取代的脂肪醛类化合物。在衍生应用中,这一协同催化机制亦可有效实现复杂骨架的后期修饰,引入特殊的脂肪醛基侧链作为天然产物多官能团化修饰的关键介导。



不同取代类型的脂肪醛化合物

课题组通过机理实验证明,该反应在可见光催化条件下,有机光敏剂对苯乙烯类底物进行单电子氧化,形成高能自由基正离子物种(Radical cation),接受烯基醚的亲核进攻得到氧鎓中间体(Oxonium I),后续反应或通过对 β -氢消除及氢转移步骤(Hydrogen atom transfer, HAT),或经过醇捕获、氢转移及水解步骤,实现多种取代类型脂肪醛类化合物的高效构建。



有机光敏剂与氢转移试剂协同催化的机制

以上工作由黄湧教授、David A. Nicewicz教授及陈杰安副研究员共同指导，由博士生武丰瑾与博士后工雷锋（共同第一作者）合作完成，依托于北京大学深圳研究生院化学基因组学平台，得到了国家自然科学基金委员会、广东特支计划、广东省自然科学基金、深圳市孔雀团队计划及深圳市科技创新委员会的资助。（文/陈杰安 武丰瑾）

编辑：山石

北京大学官方微博



北京大学新闻网



北京大学官方微信



[打印页面](#) [关闭页面](#)

转载本网文章请注明出处

友情链接

合作伙伴



投稿邮箱: E-mail: xinwenx@pku.edu.cn 新闻热线: 010-62756381

