



加快打造原始创新策源地，加快突破关键核心技术，努力抢占科技制高点，为把我国建设成为世界科技强国作出新的更大的贡献。

——习近平总书记在致中国科学院建院70周年贺信中作出的“两加快一努力”重要指示要求

[首页](#)[组织机构](#)[科学研究](#)[成果转化](#)[人才教育](#)[学部与院士](#)[科学普及](#)[党建与科学文化](#)[信息公开](#)[首页 > 科研进展](#)

上海有机所在动态动力学不对称酮加成反应研究中获进展

2023-02-23 来源：上海有机化学研究所

【字体：大 中 小】



语音播报



手性是自然界的基本属性。发展手性分子的高效精准合成方法，对生命科学、材料科学和新药研究等领域具有重要意义。含两个连续手性中心的叔醇广泛存在于药物和生物活性天然产物分子中，其高效高立体选择性构建是化学合成领域颇具挑战性的研究前沿。中国科学院上海有机化学研究所研究员施世良团队首次实现了普适的动态动力学不对称酮加成反应，发展了从易得的消旋酮原料直接转化为含两个连续手性中心的复杂叔醇的新方法（如图）。2月17日，相关研究成果以《酮的动态动力学不对称芳基化和烯基化反应》（Dynamic kinetic asymmetric arylation and alkenylation of ketones）为题，以长文（research article）的形式，在线发表在《科学》（Science）上。

针对手性金属卡宾催化的精准调控这一科学难题，施世良团队长期致力于发展新型优势手性氮杂环卡宾（NHC）配体及其在重要挑战性不对称反应中的应用。研究发展了ANIPE和SIPE系列新型大位阻灵活C₂对称手性NHC配体，并应用于多类挑战性的金属催化不对称偶联反应，包括交叉偶联（不对称Suzuki偶联，J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 14938；低温不对称碳氮偶联，Angew. Chem., Int. Ed. 2021, 60, 16077；不对称Heck类偶联，Nat. Catal. 2022, 5, 934）、转氢偶联（不对称氢芳基化，J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 5628；Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 131, 13567；J. Am. Chem. Soc. 2022, 144, 13643；不对称氢硼化；Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 1376）、羰基偶联（酮芳基化，Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 5262；醛芳基/烯基化，CCS Chem. 2022, 4, 1169；醇芳基化，J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 11963；醇-炔偶联，ACS Catal. 2019, 9, 1；醛-炔-烯酮偶联，J. Am. Chem. Soc. 2022, 144, 130）。

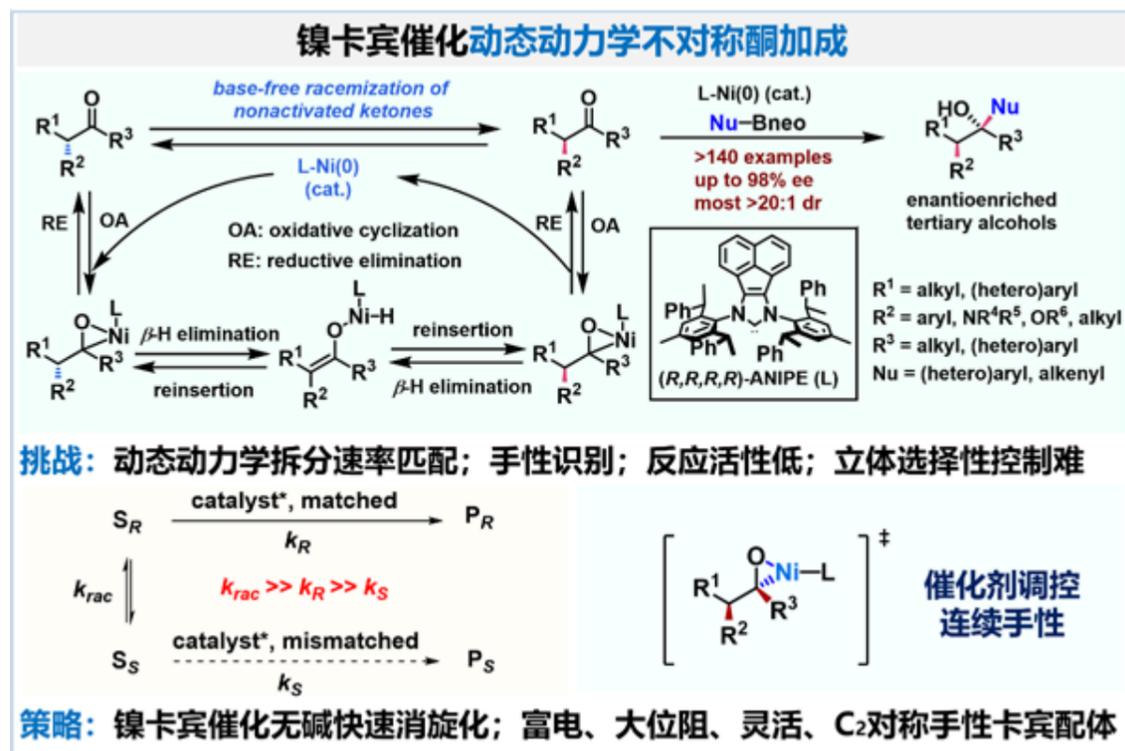
羰基加成反应是有机合成中最常用的碳碳成键反应之一，但由于缺乏高效的消旋化策略和催化体系，非活化酮的动态动力学不对称加成反应尚未有报道。施世良团队发现了镍卡宾络合物催化酮快速消旋化的新过程。以对照实验和团队前期的 η^2 活化羰基偶联工作为基础，研究推测，该过程经过酮与卡宾-镍(0)的 η^2 配位并氧化环合生成镍杂三元环中间体，继而发生b-H消除、再插入以及还原消除实现手性酮的快速消旋化。结合这一发现，研究利用自主研发的手性卡宾ANIPE-镍催化剂，实现了非活化酮的动态动力学不对称芳基化和烯基化反应。反应以稳定易得的芳基或烯基硼酸酯为偶联试剂，具有良好的官能团和杂环兼容



性。反应底物范围广泛，适用于 α -芳基、胺基、或氧取代的酮，甚至全烷基取代酮。手性ANIFE-镍催化剂的使用，实现了颇有挑战性的动态动力学转化过程的速率匹配、手性识别和非对映、对映选择性控制。催化剂调控了两个连续手性中心高效构筑。该工作为通过其他途径难于制备的复杂手性叔醇的高效高立体选择性合成提供了通用的新方法。快速消旋化新途径和镍卡宾催化策略为发展其他挑战性动态动力学不对称羰基转化提供了新思路。

研究工作得到国家重点研发计划、中科院、国家自然科学基金、上海市科学技术委员会、上海有机所以及金属有机化学国家重点实验室的支持。

[论文链接](#)



镍卡宾催化酮的动态动力学不对称芳基化和烯基化反应

责任编辑：侯茜

打印



更多分享

» 上一篇：城市环境所在城市功能形态与碳排放关系方面取得进展

» 下一篇：遗传发育所利用非编码RNA揭示小麦多倍体形成与进化机制



扫一扫在手机打开当前页

© 1996 - 2023 中国科学院 版权所有 京ICP备05002857号-1 京公网安备110402500047号 网站标识码bm48000002

地址：北京市西城区三里河路52号 邮编：100864

电话：86 10 68597114（总机） 86 10 68597289（总值班室）

编辑部邮箱：casweb@cashq.ac.cn

