



首页

分院概况

研发机构

科教融合

院士之窗

科研服务平台

党建与创新文化

请输入关键字



要闻 &gt;

科研进展 &gt;

通知公告 &gt;

工作动态 &gt;

媒体聚焦 &gt;

科技动态 &gt;

专家视野 &gt;

区域新政 &gt;

首页 &gt; 科研进展

## 上海有机所在钯催化内烯烃的远程氢卤化反应研究中取得新进展

文章来源：上海有机化学研究所 | 发布时间：2022-03-01 | 【打印】 【关闭】

中国科学院上海有机化学研究所金属有机化学国家重点实验室刘国生课题组发展了首例钯催化内烯烃的远程氢卤化(包括溴化和氯化)反应,在吡啶-噁唑啉配体(Pyox)中引入羟基是调控该反应化学和区域选择性的关键;该催化体系适用于各种取代的分子内烯烃和末端烯烃,并表现出非常优秀的区域选择性,为混合烯烃到直链烷基卤化物的高效转化提供了新方法。该工作于2022年2月1日凌晨在Nature Chemistry期刊在线发表(DOI: 10.1038/s41557-021-00869-x)。刘国生课题组的博士后李响和研究生金剑波是论文的共同第一作者,上海有机化学研究所为第一单位。

直链烷基卤化物是有机合成中广泛应用的精细化学品,同样也是天然产物,医药和农药以及材料分子中常见片段,通常需要借助官能团转化反应多步合成才能得到。而经典的酸催化烯烃的氢卤化反应往往得到的是以马氏加成为主的产物,甚至是单一的马氏产物。因此,末端烯烃的反马氏氢卤化反应是极具挑战的。更不用说,如何将石油化工中最为基础原料的分子内烯烃和混合烯烃转化为直链烷基卤化物有多大难度。

上海有机化学研究所的刘国生课题组长期以来从事烯烃的双官能团化研究(Acc. Chem. Res. 2016, 49, 2413),并重点探索了非活性烯烃的不对称双官能团化,通过对Pyox配体的改造,发展了基于Pd(IV)化学的烯烃分子内不对称胺化等新反应(J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 7415; Angew. Chem., Int. Ed. 2019, 58, 2392; 2020, 59, 2735; 2020, 59, 17239),并实现了简单末端烯烃的不对称双氧化和羧基化反应(Nat. Catal. 2021, 4, 172; Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 14881)。在此基础上,他们探索了简单烯烃的选择性氢卤化反应,通过在吡啶噁唑啉中引入羟基,基于氢键作用,在NCS为氯源和Na-NMBI为溴源的情况下,首次实现了分子内烯烃的远程氢氯化化和氢溴化反应,高选择性地得到相应的直链烷基卤化物,反应同样具有很好的官能团兼容性。值得注意的是,该催化体系同样适用于烷烃脱氢的混合烯烃底物,以中等到良好的收率单一得到末端氯化或溴化产物,为廉价易得的烷烃的高值化转化提供了新思路和新途径。

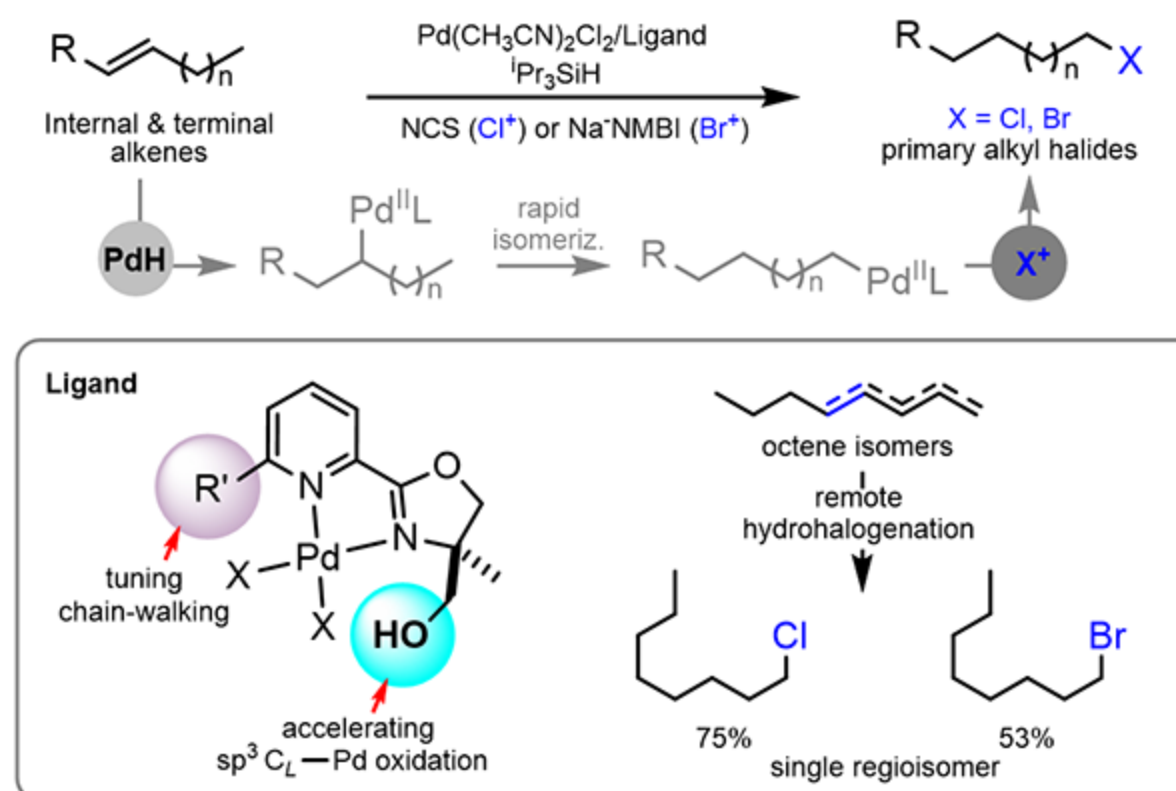


图1 钯催化烯烃的氢卤化反应

该工作得到了科技部国家重点研发计划项目、国家自然科学基金、中国科学院、上海市科委以及上海市领军人才项目的资助。