

新闻动态

- 图片新闻
- 综合新闻
- 学术活动
- 科技动态



所长信箱

纪检信箱

您现在的位置: 首页 > 新闻动态 > 科技动态

上海有机所在镍卡宾催化仲醇的对映汇聚式升级反应方面取得进展

2021-08-30 金属有机化学国家重点实验室 | 【大 中 小】【打印】【关闭】

简单的伯醇和仲醇往往廉价易得、稳定无毒,是良好的化学合成起始原料。另一方面,手性叔醇作为一种重要的手性单元广泛存在于药物和天然产物中。酮的不对称加成反应是合成手性叔醇常用方法,而酮的合成往往又需要醇的氧化来实现。因此,简单醇的直接升级反应是制备手性叔醇的理想策略。尽管Aggarwal等人报道了由手性仲醇立体发散式合成手性叔醇的反应(Nature 2008, 456, 778),消旋仲醇直接对映汇聚式升级制备手性叔醇的反应一直未有报道。

中科院上海有机化学研究所金属有机化学国家重点实验室施世良课题组长期致力于新型手性氮杂环卡宾配体的发展及其在重要不对称催化反应中的应用研究。在前期研究中,该课题组实现了镍卡宾催化苄醇直接升级制备手性二级烯丙醇的反应(ACS Catal. 2019, 9, 1),酮的不对称芳基化加成反应(Angew. Chem., Int. Ed. 2021, 60, 5262)以及醛的不对称芳基化和烯基化加成反应(CCS Chem. 2021, 3, 1445)。利用镍卡宾催化剂对羰基化合物的 η^2 配位活化和类似偶联反应的机理是成功的关键。最近,该课题组成功实现了首例由消旋仲醇直接升级制备手性叔醇的反应。利用课题组自主发展的ANIPE类氮杂环卡宾配体,以金属镍为催化剂,稳定易得的芳基硼酸酯为亲核试剂,苯基三氟甲磺酸酯为氧化剂,消旋仲醇经连续的脱氢和羰基不对称加成反应,以中等至优秀的收率和对映选择性得到手性叔醇。反应的底物范围广,具有良好的官能团和杂环兼容性。镍卡宾催化剂和温和的反应条件的使用,成功避免了众多潜在副反应的发生,例如Suzuki偶联反应,中间体酮的 α -芳基化反应,硼加合物的形成以及底物硼酸酯的质子解等。相关成果发表于J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 11963。该工作作为手性叔醇的合成提供了新途径,也为醇的脱氢偶联反应提供了新思路。

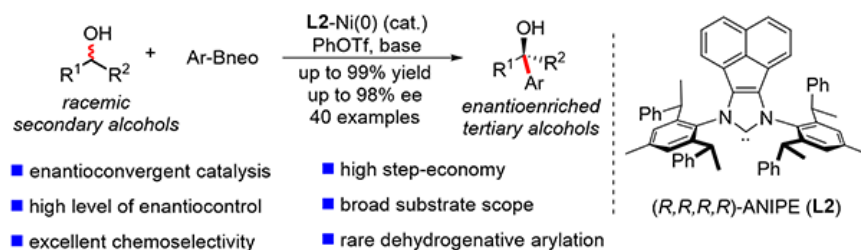


图1 镍卡宾催化仲醇的对映汇聚式芳基化反应

施世良课题组已毕业的蔡援博士为本文的第一作者,施世良研究员为通讯作者。上述研究工作得到了国家自然科学基金委,中国科学院战略性先导科技专项(B类),金属有机化学国家重点实验室的资助。