



[高级]

[首页](#) [新闻](#) [机构](#) [科研](#) [院士](#) [人才](#) [教育](#) [合作交流](#) [科学传播](#) [出版](#) [信息公开](#) [专题](#) [访谈](#) [视频](#) [会议](#) [党建](#) [文化](#)
您现在的位置：[首页](#) > [科研](#) > [科研进展](#)

## 上海有机所金属铱催化的不对称烯丙基取代反应研究获进展

文章来源：上海有机化学研究所

发布时间：2012-07-03

【字号：小 中 大】

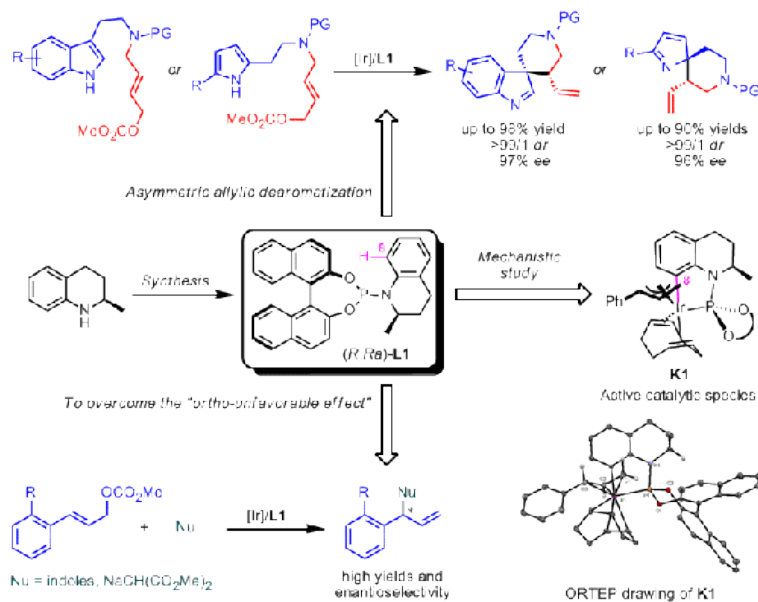
最近十年来，金属铱催化的不对称烯丙基取代反应逐渐发展成一种高效地构建碳-碳键与碳-杂原子键的方法：从单边取代的烯丙基碳酸酯底物出发，可以高效率、高对映选择性地得到支链烯丙基取代产物。Feringa类亚磷酰胺配体是目前该类反应中最常使用的手性配体。然而，该反应的底物普适性还比较有限，特别是在烯丙基底物方面存在着一种“邻位不利效应”，即当使用苯环邻位带有取代基的肉桂碳酸酯底物时，反应的收率和对映选择性一般都会有明显的降低。

2009年，中国科学院上海有机化学研究所游书力研究员课题组从2-甲基四氢喹啉出发，设计合成了一种新型的N-芳基亚磷酰胺配体(L1)，能够有效地克服“邻位不利效应”。苯环邻位带有取代基的肉桂碳酸酯底物在吡啶-3-位的不对称烯丙基化反应中都能取得很好的结果(*Synthesis* 2009, 2076-2082.)。此外，该配体还被成功地应用于吡啶和吡咯的不对称烯丙基去芳构化反应中，高收率、高立体选择性地构建在天然产物和药物活性分子中广泛存在的手性螺环骨架(*J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 11418-11419. *Chem. Sci.*, 2012, 3, 205-208)。

最近，该小组研究人员通过理论计算和实验研究发现，与传统的Feringa类配体不同，配体L1在金属铱的作用下在四氢喹啉环的8-位发生芳基碳氢键活化所形成的环铱物种是不对称烯丙基取代反应中真正的活性催化物种。该物种在空间结构上与Feringa类配体参与反应时所形成的活性物种不同，具有相对较大的手性反应空腔，因而能够容纳大位阻的含有邻位取代基的肉桂碳酸酯底物进行反应。进一步研究表明，金属铱催化的不对称烯丙基取代反应的对映选择性不是由亲核试剂进攻 $\pi$ -烯丙基铱中间体的面选择性控制，而是由endo和exo两种构型的 $\pi$ -烯丙基铱中间体的形成速度差异所决定。

这部分工作以全文的形式在《美国化学会志》发表(*J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 4812-4821)。

该研究获得中国科学院、国家自然科学基金委和科技部的资助。



金属铱催化的不对称烯丙基取代反应

