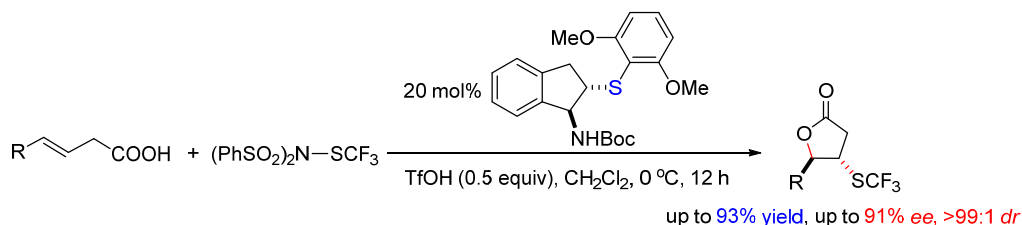


基于茛苳骨架手性硫醚催化的对映选择性三氟甲硫基内酯化反应

Angew. Chem. Int. Ed. **2016**, *55*, 5846~5850

向有机分子中引入含氟基团能够提高药物母体分子的物理、化学及生物性质. 三氟甲硫基(SCF₃)因其高的稳定性、大的电负性和强的亲脂性($\pi_R = 1.44$)备受关注, 大量工作已致力于发展高效的方法合成含有三氟甲硫基的化合物, 已有的研究主要集中在制备非手性的含三氟甲硫基的分子. 但是, 在已有的报道中, 在分子中对映选择性地引入三氟甲硫基的方法却非常稀少, 到目前为止, 仅有少数几个例子. 特别地, 以烯烃为原料, 对映选择性地引入三氟甲硫基还没有获得过成功. 中山大学化学与化工学院赵晓丹课题组开发出一种新型基于茛苳骨架的手性有机硫醚双官能催化剂, 被成功应用在烯烃的不对称三氟甲硫基化反应中. 该手性有机硫醚双官能催化剂一边利用硫原子作为路易斯碱活化三氟甲硫基试剂, 另外一边通过氢键与底物作用达到实现高对映选择性的效果. 该催化剂合成步骤简短, 易操作, 原料廉价商业易得. 首次使用了一种新的三氟甲硫基试剂, 反应活性比已知的三氟甲硫基试剂更高. 这种转化不仅是第一个成功的烯烃的不对称三氟甲硫基化反应, 也是第一个手性有机硫醚催化的对映选择性三氟甲硫基化反应.



钯/脯氨酸共催化的环己酮衍生物的去对称化芳基化反应

J. Am. Chem. Soc. **2016**, *138*, 5198~5201.

过渡金属催化的芳香卤代烃与羰基化合物的不对称芳基化反应是制备 α -手性羰基化合物的有效方法之一. 醛、酮、酰胺及酯等一系列羰基化合物在文献中得到了广泛研究, 以手性配体与金属钯、镍等络合物为催化剂, 在碱性条件下实现不对称 α -芳基化反应. 然而由于芳基的引入产物羰基 α -氢原子酸性得到提高, 易在反应条件下消旋, 因此研究局限于 α 位季碳手性中心的构建, 构筑手性叔碳中心极具挑战. 浙江工业大学化工学院贾义霞小组以钯/脯氨酸共催化策略首次实现了环己酮衍生物的去对称化不对称 α -芳基化反应, 在无需手性配体参与下, 高收率地获得一系列桥环化合物, 对映选择性高达 99%, 且受产物桥环刚性结构影响, 酮羰基 α 位叔碳手性中心得到保持. 实验表明脯氨酸作为烯胺催化剂将酮转化为烯胺, 随后与芳基钯中间体发生 Heck 反应实现对映选择性芳基化反应. 为羰基化合物的不对称 α -芳基化反应提供了一种新策略.

