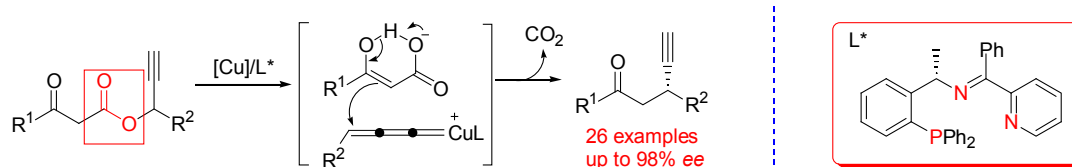


铜催化 β -酮酸炔丙醇酯的不对称脱羧炔丙基烷基化反应

Angew. Chem. Int. Ed. **2014**, *53*, 1410~1414

通过过渡金属催化的炔丙基取代反应, 可以非常便利地在反应产物上引入富电子的碳碳叁键官能团, 进而可以实现多种复杂化合物的合成. 因此这一反应近来受到越来越多的关注并取得了很大的进展. 多种过渡金属如 Ru、Cu、Ni 等及氮、氧、碳等亲核试剂已被成功应用于该反应中. 但利用简单的酮及其烯醇衍生物作为亲核试剂的炔丙基取代化反应目前仍鲜有成功的报导. 中国科学院大连化学物理研究所胡向平研究员和徐杰研究员等利用手性铜催化剂的作用, 通过脱去 β -酮酸炔丙醇酯底物内的一分子 CO_2 来原位生成烯醇碳负离子和亚丙二烯基铜金属配合物离子对, 首次实现了铜催化的分子内不对称脱羧炔丙基烷基化反应. 该反应利用了该课题组自主发展的一类新型手性三齿酮亚胺 P,N,N-配体, 具有反应条件温和, 对映选择性高, 底物适应性广等特点. 该反应的实现为解决催化不对称炔丙基取代反应研究中的一些挑战性问题提供了一种新思路.



钯催化的高选择性有机硼的偕二氟烯丙基化反应

J. Am. Chem. Soc. **2014**, *136*, 1230~1233

二氟甲基类化合物由于其特殊性质在医药、农药和材料等领域具有重要的应用. 该类化合物的合成主要是采用高活性的氟化试剂(如 DAST, deoxofluor 等)对羰基氟化来制备, 但这些方法存在的一些弊端, 如反应条件苛刻、氟化试剂昂贵有毒以及底物官能团兼容性窄等, 限制了其广泛应用. 近期中国科学院上海有机化学研究所张新刚课题组发展出一种以 3-溴-3,3-二氟丙烯及其衍生物为氟源, 在钯催化下对有机硼化合物(芳基硼酸、烯基硼酸、芳基硼酸酯、芳基氟硼酸盐等)的偕二氟烯丙基化反应. 该方法不仅克服了其内在的两个关键性挑战(区域选择性: 溴二氟甲基烯烃的 α/γ 位选择性芳基取代; 化学选择性: 所得产物偕二氟烯丙基芳烃的脱氟副反应), 而且具有效率和区域选择性高、底物普适性和官能团兼容性出色以及催化剂用量低等优点. 即使 Pd 催化剂用量低至 0.01 mol% 进行 10 克量级反应也不会明显影响反应效率和区域选择性. 这是目前报道的第一例在如此低的催化剂用量(0.01 mol%)下进行的实用性放大规模的芳基氟烷基化反应. 同时, 由于芳基硼酸频哪醇酯对该反应的适用也为我们开辟了一条新的对生物活性分子进行 C—H 键硼化/氟烷基化的后期氟修饰途径, 从而为新药的研发提供了一种高效简便方法.

