

研究构建一系列轴向手性硫代羧酸衍生物

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/35872.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

研究构建一系列轴向手性硫代羧酸衍生物。近日，中国科学院大连化学物理研究所研究员吴小锋团队在不对称羰基化合成轴向手性化合物研究方面取得新进展。他们开发出一种在温和条件下钯催化炔烃的不对称氢酯化反应，能够以优异的产率、区域选择性、E/Z选择性和对映选择性精准构建一系列轴向手性硫代羧酸衍生物。针对硫醇类化合物在反应中易产生刺激性气味和导致催化剂失活等问题，团队进一步开发了炔烃与二硫化物、硫代磺酸酯的不对称羰基化反应新体系。相关成果发表在《美国化学会志》上。

轴手性阻转异构体是众多天然产物、合成材料、药物分子的核心骨架，并作为手性催化剂及配体广泛应用于不对称催化领域。羰基化反应因其原子经济性高、应用范围广而备受关注。其中，炔烃的氢酯化反应是构建不饱和羰基衍生物的重要手段，硫酯化合物作为一类不饱和羰基衍生物中，在生命过程中具有关键作用。但是，在氢酯化反应中，当以硫醇作为亲核试剂时面临具有刺激性气味、催化剂易失活等问题，增加了炔烃羰基化的难度。

吴小锋团队长期致力于各种类型的羰基化转化，希望能够借助大位阻的炔烃作为底物来克服苯乙烯骨架消旋化能垒低的难题，在该不对称氢酯化反应中，过渡金属与硫醇生成钯氢物种，该钯氢物种与炔烃底物配位并发生插入反应，生成乙烯基钯中间体。一氧化碳的后续配位与插入反应，产生了关键中间体酰基钯中间体。最后，苯硫酚对酰基钯中间体的亲核进攻生成目标产物。

本工作中，该团队通过系统性的实验研究，克服了硫醇使催化剂中毒，以及炔烃区域选择性、立体选择性、对映选择性低的难题，在温和条件下构建一系列底物范围广泛的轴手性羧酸硫酯。克级规模反应与轴向手性羧酸的高效转化实验进一步证明，该方法在不对称合成中具有重要应用价值。（来源：中国科学报 孙丹宁）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1021/jacs.5c11864>

作者：吴小锋等 来源：《美国化学会志》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://iikx.com)转发