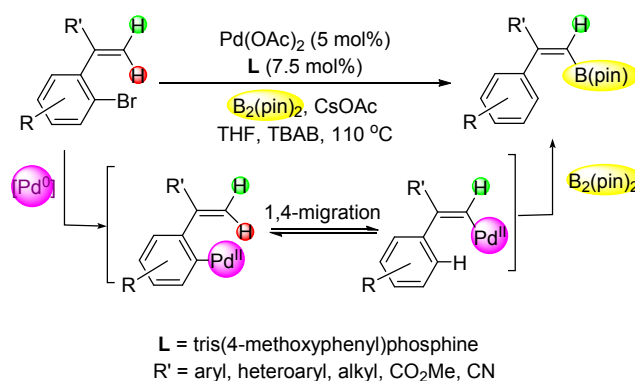


芳基向烯基位置的 1,4-钯迁移/硼化反应

J. Am. Chem. Soc. **2016**, *138*, 2897~2900

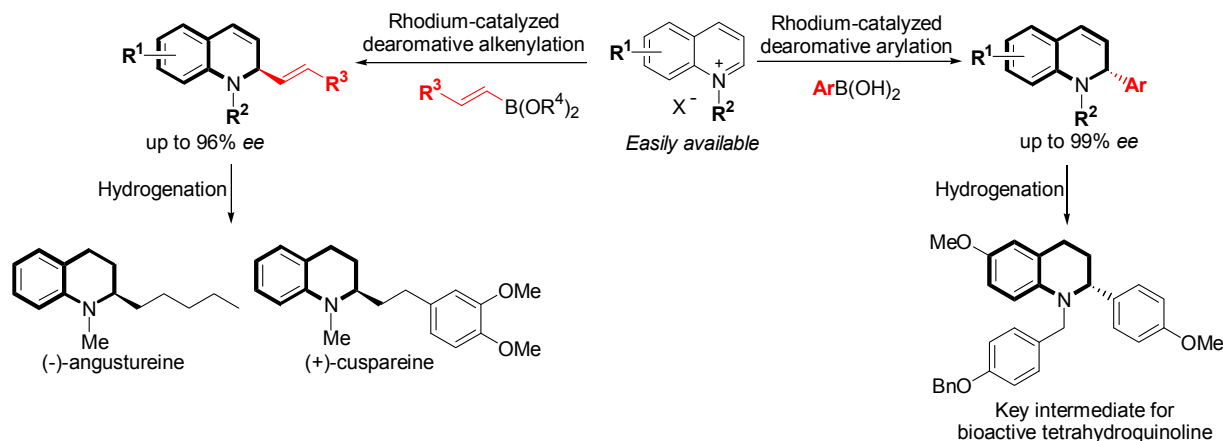
过渡金属有机化合物在一定条件下, 金属原子可在分子内发生迁移, 进而实现新位点的官能团化. 金属迁移反应中, 迁移方向的有效控制一直是挑战性难题. 一般来说, 芳基钯物种相比烯基钯物种具有更高的热力学稳定性. 因此, 虽然烯基向芳基位置的 1,4-钯迁移很早就被人熟知, 但是其逆反应, 一直没有被实现. 中国科学院上海有机化学研究所林国强研究员、冯陈国副研究员及其合作者通过对底物的设计和反应条件的筛选, 综合应用底物和配体的电性、空间因素调控金属迁移方向, 并用 Miyarua 硼化反应捕捉迁移中间体, 首次成功实现了烯基向芳基位置的 1,4-钯迁移反应. 这一研究突破了此前人们对于金属迁移反应的认识, 为通过金属迁移反应发展新的合成方法学提供了借鉴. 反应具有立体专一性和官能团兼容性强的特点, 为高立体选择性合成三取代烯烃化合物提供了新的方法.



铑催化喹啉盐衍生物的不对称去芳香化加成反应

Angew. Chem. Int. Ed. **2016**, *55*, 3776~3780

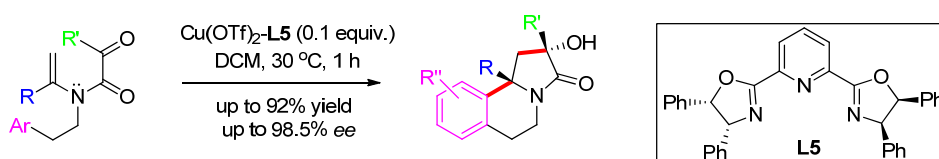
光学活性四氢喹啉骨架是一类常见的分子骨架结构, 广泛存在于具有生物活性的天然产物和具有药用活性的化合物分子中. 因此发展简洁、高效地构建该骨架的合成策略一直是广大有机化学家的重点研究领域, 十分具有挑战性. 华东理工大学化学与分子工程学院王飞军课题组与上海交通大学电子信息与电气工程学院魏浩课题组合作实现了铑催化喹啉盐衍生物的不对称去芳香化加成反应, 获得了一系列 C2-位取代的手性二氢喹啉化合物(其光学纯度可高达 99%). 所发展的不对称催化策略具有以下优点: 喹啉盐衍生物便宜易得; 反应具有高立体选择性; 产物中的碳碳双键非常容易进一步官能化. 基于这些优点, 进一步发展了该合成策略的应用. 通过 2 步反应分别实现了天然产物(-)-angustureine 和(+)-cuspareine 的全合成, 以及一个具有药物活性分子关键中间体的半合成.



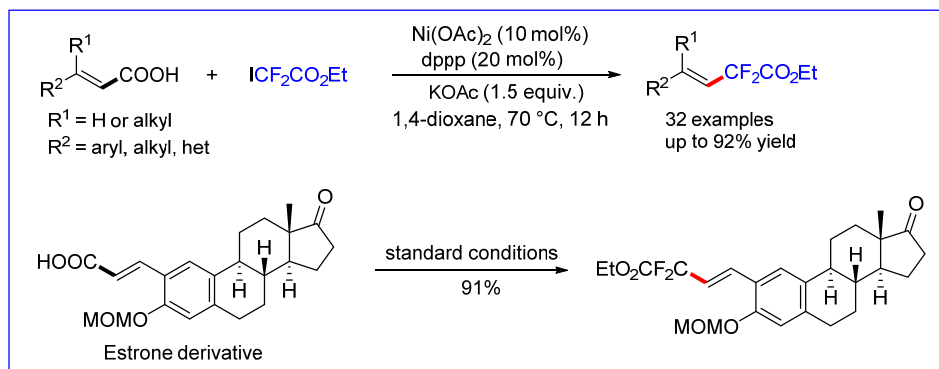
叔烯酰胺的催化不对称串联反应快速合成吲哚里西丁生物碱类似物

Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, *55*, 3799~3903

吲哚里西丁类生物碱的结构复杂多变, 手性中心多, 具有良好的抗癌、抗病毒等生物活性, 但由于其毒性等原因很少直接用于临床. 高效、高选择性地合成吲哚里西丁类生物碱衍生物及其类似物具有重要的意义. 其合成目前主要是通过贵金属的不对称催化氢化来实现, 很少通过催化不对称串联反应合成的报道来完成. 近年来, 清华大学化学系王梅祥课题组致力于开发稳定叔烯酰胺的反应及其在天然产物和生物活性分子合成中的应用. 最近, 他们成功实现了 $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ -chiral Pybox 催化条件下叔烯酰胺分子内的不对称串联反应, 高效、高对映选择性地合成了一系列的吲哚里西丁类生物碱衍生物, 该反应条件温和, 底物光谱性广, 且以单一非对映异构体高达 98.5% 的对映选择性得到目标产物. 这是首例通过催化不对称串联反应合成吡咯并异喹啉结构的报道.

镍催化的 α,β -不饱和羧酸脱羧二氟烷基化反应*Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3491~3495

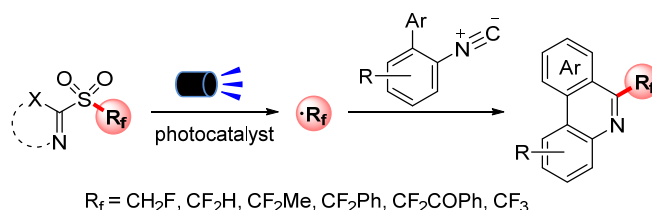
对药物候选分子进行选择性含氟官能化修饰, 是设计和筛选药物分子的高效策略之一. 过渡金属催化的氟烷基化是向母体分子引入含氟官能团的重要手段. 中国科学技术大学化学系王细胜课题组近期报道了使用商品化的 α,β -不饱和羧酸, 在低毒、便宜、易得的镍/dppp 催化剂作用下, 首次实现了烯基羧酸的脱羧二氟烷基化反应. 该催化体系反应条件温和, 官能团兼容性好, 并且具有优秀的立体选择性. 对反应机理进行深入研究, 证实反应是通过镍引发的氟烷基自由基对烯基羧酸进行加成, 然后氧化脱羧再生双键的过程进行. 这一催化体系还被成功用于雌酚酮衍生物的后期氟烷基化修饰, 体现了该方法的实用性, 以及其作为新药研发途径的可行性.



氟烷基砷：一类新的自由基氟烷基化试剂

Angew. Chem. Int. Ed. **2016**, *55*, 2743~2747

将含氟基团引入到有机化合物中, 往往能很大程度上改变分子的物理、化学或者生物性质. 因此, 化学家们通过发展新的策略、方法、试剂和催化剂, 在向有机化合物中引入含氟基团方面做出了不懈努力. 近些年来, 因为温和的反应条件和良好的官能团兼容性, 可见光氧化还原催化条件下的自由基氟烷基化反应受到了化学家们极大地关注. 中国科学院上海有机化学研究所胡金波课题组一直致力于基于含氟含硫体系(包括氟烷基砷、氟烷基亚砷酰胺、氟烷基硫醚等)的新型氟烷基化反应和氟烯化反应研究, 并且做出了系统性的工作(详见 *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 765~825). 最近, 他们又成功发展了氟烷基砷的新的合成用途——作为自由基氟烷基化试剂. 他们使用可见光氧化还原催化的温和反应条件, 通过对杂芳基氟烷基砷的单电子还原得到氟烷基自由基, 实现了对模板底物异腈的各种自由基氟烷基化反应. 与已知的自由基氟烷基化方法相比较, 该方法所用到的氟烷基砷试剂不仅原料易得, 操作简单, 而且氟烷基可以灵活多变, 可适用于多种不同自由基氟烷基化反应, 有望在更多自由基氟烷基化反应中得到应用. 该方法不仅拓展了氟烷基砷的合成应用, 而且为各种氟烷基自由基找到了新型实用的统一前体.



铁催化的脱羧[4+1]环加成反应及其机理研究

Angew. Chem. Int. Ed. **2016**, *55*, 2840~2844

过渡金属催化的脱羧环加成反应是高效构建碳环和杂环化合物的有效方法. 传统的脱羧环加成反应主要使用贵金属 Pd 催化剂, 而且反应类型与底物范围有限, 往往局限于烯基碳酸酯与缺电子试剂之间的反应. 因此, 从绿色化学和可持续合成化学发展的角度来看, 寻找经济、环境友好的金属催化剂来促进脱羧环加成反应具有十分重要的意义. 华中师范大学化学学院肖文精、陆良秋等利用廉价易得的金属铁催化剂实现了 4-乙烯基苯并噁嗪-2-酮与硫叶立德的脱羧[4+1]环加成反应, 高效、高立体选择性地合成了结构多样的吲哚啉产物. 同时, 他们通过与重庆大学化学化工学院蓝宇等合作, 利用密度泛函理论(DFT)计算、X 单晶衍射、控制实验等技术手段研究了铁催化的反应机理, 为后续其它廉价金属催化的环加成反应奠定了重要基础.

