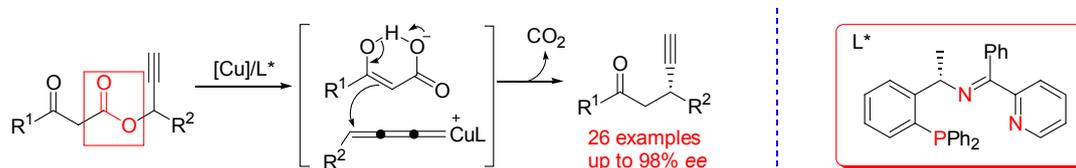


铜催化 β -酮酸炔丙醇酯的不对称脱羧炔丙基烷基化反应

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

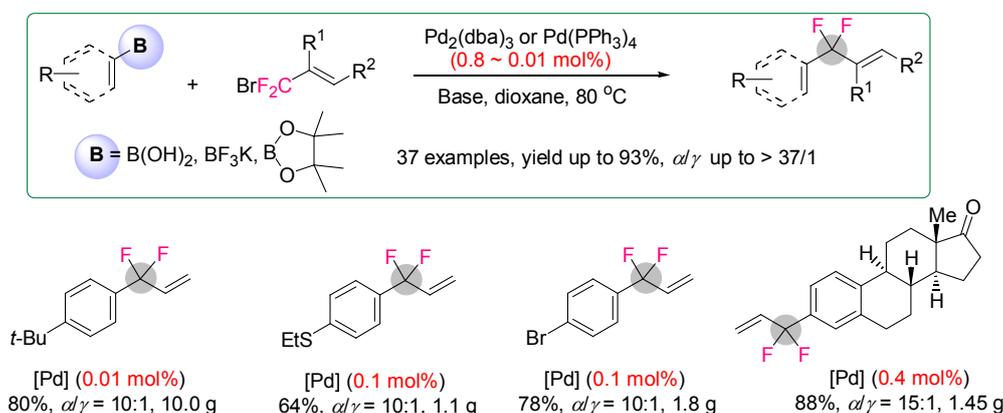
通过过渡金属催化的炔丙基取代反应, 可以非常便利地在反应产物上引入富电子的碳碳叁键官能团, 进而可以实现多种复杂化合物的合成. 因此这一反应近来受到越来越多的关注并取得了很大的进展. 多种过渡金属如 Ru、Cu、Ni 等及氮、氧、碳等亲核试剂已被成功应用于该反应中. 但利用简单的酮及其烯醇衍生物作为亲核试剂的炔丙基取代化反应目前仍鲜有成功的报导. 中国科学院大连化学物理研究所胡向平研究员和徐杰研究员等利用手性铜催化剂的作用, 通过脱去 β -酮酸炔丙醇酯底物内的一分子 CO_2 来原位生成烯醇碳负离子和亚丙二烯基铜金属配合物离子对, 首次实现了铜催化的分子内不对称脱羧炔丙基烷基化反应. 该反应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

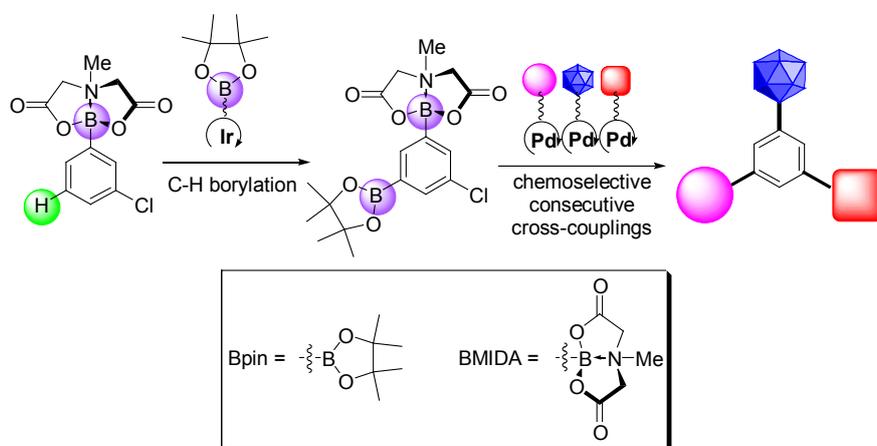
二氟甲基类化合物由于其特殊性质在医药、农药和材料等领域具有重要的应用. 该类化合物的合成主要是采用高活性的氟化试剂(如 DAST, deoxofluor 等)对羰基氟化来制备, 但这些方法存在的一些弊端, 如反应条件苛刻、氟化试剂昂贵有毒以及底物官能团兼容性窄等, 限制了其广泛应用. 近期中国科学院上海有机化学研究所张新刚课题组发展出一种以 3-溴-3,3-二氟丙烯及其衍生物为氟源, 在钯催化下对有机硼化合物(芳基硼酸、烯基硼酸、芳基硼酸酯、芳基氟硼酸盐等)的偕二氟烯丙基化反应. 该方法不仅克服了其内在的两个关键性挑战(区域选择性: 溴二氟甲基烯烃的 α/γ 位选择性芳基取代; 化学选择性: 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.



芳基多硼化合物的制备及其选择性偶联反应

Angew. Chem. Int. Ed. **2014**, *53*, 1822~1826

钯催化有机硼酸与卤化物的反应, 即 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应是应用最广泛的 C—C 键形成方法之一. 为了更有效地合成更复杂的化合物, 多官能团底物的制备和选择性反应就显得非常重要. 多卤化物的研究已经广为人知, 而反应性可以区分的多硼化合物则更具有挑战性, 仅在近年来引起合成化学家的关注. 文献中一些双硼化合物都是从含有其它官能团的有机硼制得, 因而制备步骤繁琐, 限制了其应用范围. 西安交通大学前沿科学技术研究院有机化学中心李鹏飞课题组选择简单易得的芳基 MIDA (*N*-甲基氨基乙酸) 硼酸酯通过铱催化 C—H 硼化反应直接引入另一个不同的含硼基团, 高效地获得各种双硼或多硼合成砌块. 由于这两种含硼基团的反应性不同, 可以被成功应用于选择性偶联反应. 本研究为通过多硼化合物模块化地合成复杂功能分子提供了一个更加快捷有效的方法.



可见光引发的生物大分子相容的脱硼炔基化反应

J. Am. Chem. Soc. **2014**, *136*, 2280~2283

在生物体系中进行生物相容的成键与断键反应有助于在分子水平研究生物体系. 由于生物体系富含氨基酸、核苷酸、糖、核酸、蛋白质等多种生物分子, 生物相容的反应需要在中性水溶液中进行, 并且需要具有优秀的化学选择性与生物分子的多样反应性官能团相容. 中国科学院上海有机化学研究所生命有机化学国家重点实验室的陈以昀课题组近期发展了可见光引发的生物大分子相容的脱硼炔基化反应. 硼酸能在中性水溶液中稳定存在, 其较小的体积有利于用于生物分子的研究. 该脱硼炔基化反应可应用于一级、二级及三级烷基硼酸, 生成芳基、烷基及硅基取代的炔烃. 该反应具有优秀的化学选择性, 可以与含有烯烃、炔烃、醛、酮、脂、腈、叠氮、芳基卤素、烷基卤素、醇及吡啶等官能团的底物反应而无副反应的发生. 此反应已被发展在中性水溶液中进行, 并可与氨基酸、核苷酸、糖、核酸及蛋白质等生物分子相容, 甚至在细胞裂解液中进行都不受影响.

