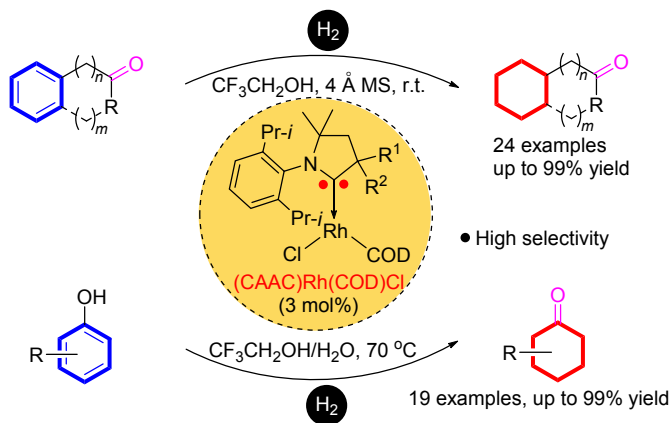


环状(烷基)(胺基)卡宾-铑催化芳基酮与苯酚的选择性氢化反应

J. Am. Chem. Soc. **2015**, *137*, 9250~9253

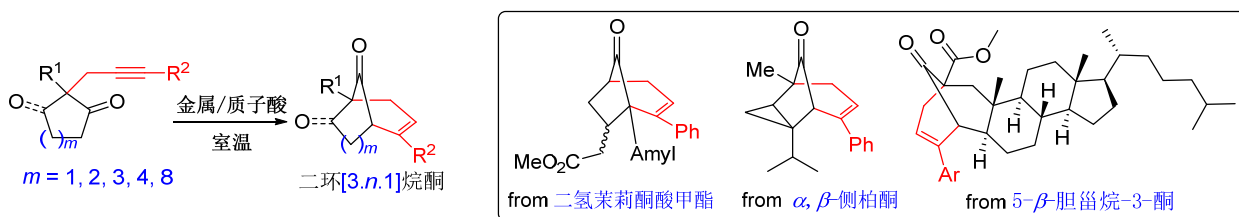
氢化反应是石油化学工业中应用最为广泛的化学反应之一。这其中最具挑战性的是芳香碳环的直接氢化。与其它易被还原的官能团如羰基比较，芳环因其较强的芳香性与稳定性，在氢化反应中通常显得较为惰性。因此对于氢化简单易得的芳基酮与苯酚，通常仅还原活泼的羰基或发生过氢化生成环己醇类产物。而对于选择性氢化芳环而保留羰基，成功的例子非常稀少，且多局限于多相催化体系。西安交通大学前沿院曾小明课题组以富电性的环状(烷基)(胺基)卡宾为配体，成功实现调控铑催化芳基酮与苯酚的选择性氢化反应。该合成方法成功地实现了选择性地氢化芳环而保留羰基，高收率地制备环己基取代的酮类衍生物。催化体系对不饱和的酯基、羧基、酰胺及氨基酸等表现出良好的兼容性，氢化反应能放大至十克级规模而不影响反应效率，这为进一步发展具有重要工业应用价值的选择性芳环氢化反应提供了研究线索。



金属/质子酸协同催化炔酮环化构建桥环产物

Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, *54*, 9414~9418

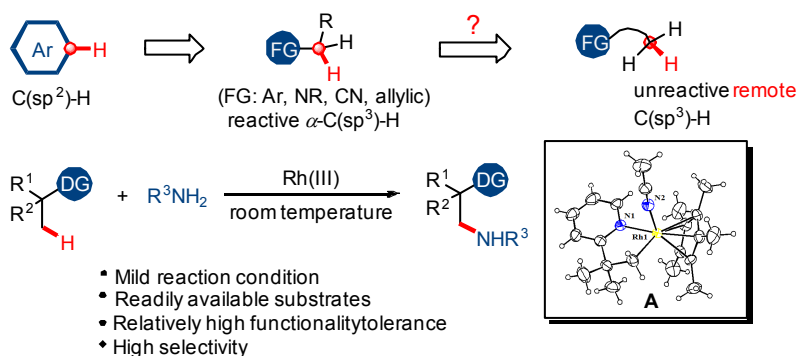
协同催化是一种强大的催化策略，广泛应用于现代有机合成中。高张力双环[3.n.1]体系是很多天然产物和生物活性分子的核心骨架，如何快速、高效构建此类桥环骨架是有机化学中的一个挑战课题。最近，华南理工大学祝诗发教授课题组利用金属/质子酸协同催化策略，成功实现了炔酮化合物的分子内环化，一步构建了双环[3.n.1]炔酮化合物($n=2, 3, 4, 5, 9$)，反应只需在室温条件下就能有效进行。该方法和以往合成[3.n.1]二环化合物的方法相比，反应条件更加温和，产物结构更加丰富。更为重要的是：这种金属和质子酸协同催化的方法还可用于对天然产物分子如二氢茉莉酮酸甲酯、 α, β -侧柏酮和 5- α -胆甾烷-3-酮的结构改造，得到相应的多环结构。为复杂分子的合成及天然产物结构改造提供了一种新的合成途径。



室温下三价铑催化的 C_{sp³}-H 键活化/分子间酰胺化反应

Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, *54*, 9404~9408

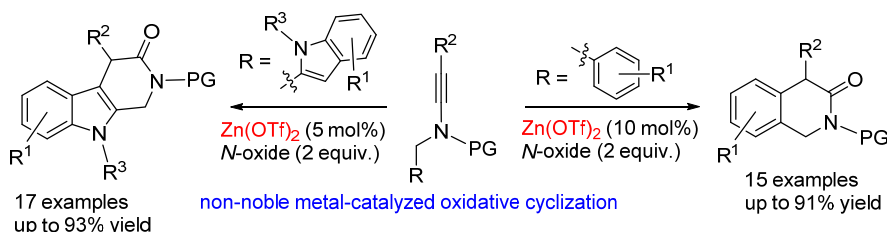
目前, 三价铑催化的C-H键官能化反应是有机合成领域的研究热点之一. 经过近几年的迅猛发展, 茂基三价铑催化的 C_{sp²}-H 键活化反应已经成为构筑碳-碳和碳-杂原子键的有效手段. 与此同时, 活性的 C_{sp³}-H 键活化的例子也已经被报道. 然而, 三价铑催化的惰性 C_{sp³}-H 键活化仍然存在诸多挑战. 在基于 C_{sp³}-H 键活化的各种官能化反应中, 过渡金属催化的 C_{sp³}-H 胺化反应已经开始受到关注. 目前为止, 只有钯和铱催化体系成功实现了惰性 C_{sp³}-H 键的分子间酰胺化反应. 最近, 四川大学化学学院游劲松课题组利用商业可得的磺酰胺作为胺源, 实现了室温下三价铑催化的吡啶、呋喃和氢化二恶嗪导向的 C_{sp³}-H 键活化/分子间酰胺化反应, 从而证实了三价铑催化剂可应用于活化惰性的 C_{sp³}-H 键. 该反应具有反应条件温和、官能团容忍性较高, 胺源易得、选择性高等优点. 另外, 该课题组成功分离出阳离子环铑化合物 **A**, 并证实了化合物 **A** 是该酰胺化反应可能的中间体.



锌催化炔类化合物的串联氧化/C-H 官能团化反应

Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, *54*, 8245~8249

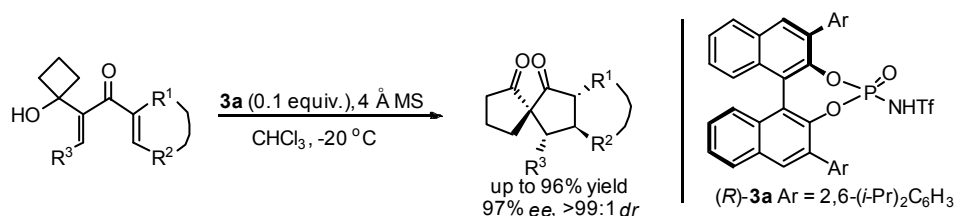
过渡金属催化的炔烃氧化反应, 因其可替代易爆、剧毒的重氮化合物用于产生 α -羰基金属卡宾活性中间体, 近年来在有机合成化学领域倍受关注. 但该类反应目前还面临两大挑战: (1)已经发现的催化剂仅限于少数贵金属如 Au 和 Rh 催化剂; (2)反应中间体极易发生过度氧化生成二羰基副产物, 尤以非末端炔烃为底物时为甚; 极大地限制了此类反应的实际应用. 厦门大学化学系叶龙武课题组首次发现廉价金属锌不仅可催化该类氧化反应, 同时可完全抑制过度氧化副反应, 从而实现了 Isoquinolone 与 β -Carboline 这两类重要杂环骨架的高效高选择性构建. 因此, 该类廉价金属催化有望解决一系列贵金属催化无法实现的炔烃氧化反应. 此外, 进一步设计的机理实验表明, 该类反应很可能历经 Lewis 酸催化的串联氧化/傅克烷基化反应这一全新路径, 而非传统的金属卡宾中间体途径. 厦门大学化学系吕鑫课题组通过密度泛函理论(DFT)计算, 很好地诠释了该类反应的机理, 并明晰了金催化得到过度氧化产物, 锌催化则能避免过度氧化的根源.



有机催化的不对称串联 Nazarov 环化-semipinaol 重排: 快速构筑手性螺[4.4]壬烷-1,6-二酮类化合物

J. Am. Chem. Soc. **2015**, *137*, 8344~8347

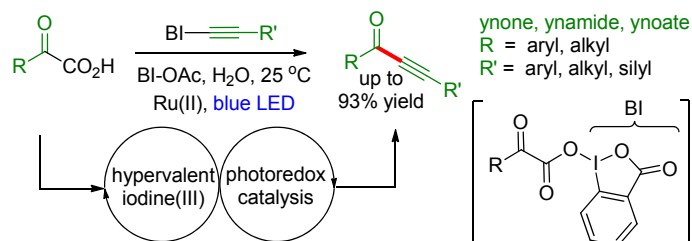
螺[4.4]壬烷骨架不仅大量存在于天然产物中,而且作为一种优势骨架被广泛应用于手性配体及催化剂的设计.该结构单元因含有全碳季碳,其不对称合成具有较大的挑战性.此前,多数报道都需采用多步反应来获得该手性骨架.最近,兰州大学化学化工学院涂永强课题组通过对反应底物的巧妙设计,首次实现了串联的 Nazarov 环化-semipinaol 重排反应,并利用手性 Brønsted 酸实现了该串联反应的不对称催化.该串联反应从“非活性”的底物出发,高效地构筑了一系列包括1个全碳季碳在内的至少具有3个手性中心的螺[4.4]壬烷-1,6-二酮类化合物.同时,该方法首次实现了通过 Nazarov 环化反应不对称合成在环戊酮骨架上具有4个手性中心的全取代环戊酮.在此基础上,涂永强课题组还邀请北京大学余志祥课题组,运用密度泛函理论(DFT)计算对该反应的机理、立体化学和取代基效应进行了探讨.该串联反应为构筑手性的螺[4.4]壬烷-1,6-二酮结构提供了一种有效的新方法,有望运用于天然产物的全合成中.



温和条件下基于可见光/高价碘双催化体系的脱羧炔酮化反应

Angew. Chem., Int. Ed. **2015**, *54*, 7872~7876

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陈以昀课题组致力于发展新的可见光引发的生物相容反应,发现了高价碘化合物在可见光引发的化学反应中具有独特的反应性质. α -酮酸是广泛应用的稳定酰基前体,然而过渡金属的活化酮酸脱羧反应需要加热或强氧化剂.通过研究证实,环状三价碘-酮酸中间体可以在室温中性水溶液中有效促进酮酸脱羧,并能进一步与三价碘-炔烃化合物反应实现炔酮化反应.该可见光/高价碘双催化体系下的脱羧炔酮化反应可用于合成炔酮、炔酯及炔酰胺,并具有优秀的化学选择性及官能团普适性.该反应目前已被应用于细胞裂解液中原位低浓度合成代谢型谷氨酸受体 mGlu5 的抑制剂,从而为其生物体系中的应用打下了良好的基础.



欢迎投稿、订阅《有机化学》

《有机化学》是一份由中国化学会主办、中国科学院上海有机化学研究所承办的集中反映有机化学界的最新科研成果、研究动态以及发展趋势的学术类刊物,主要刊登有机化学领域基础研究和应用基础研究的原始性研究成果.设有综述与进展、研究论文、研究通讯、研究简报、学术动态、研究专题等栏目.

本刊由中国科学院院士陈庆云教授任主编、丁奎岭教授任编辑室主任,由 14 名中国科学院院士和中国工程院院士等老、中、青三代共 50 名学术专家组成的编委会.

本刊所载论文水平较高,内容涉及国家自然科学基金、“973”项目及其它科学基金资助项目成果.

本刊所刊论文被美国《科学引文索引》(SCI)网络版、美国《化学文摘》(CA)、《俄罗斯文摘杂志》、《中国学术期刊文摘》、《中文科技期刊数据库》、《中国期刊全文数据库》、《中国学术期刊综合评价数据库》、《中国科技论文统计源期刊》、《中国核心期刊(遴选)数据库》、《中国化学化工文摘》等收录.

本刊是中国自然科学核心期刊之一,在国内外具有广泛的影响,享有较高的声誉,是我国学术类期刊发行量最大的刊物之一.

栏 目	研究专题、综述与进展、研究通讯、研究论文、研究简报、学术动态、亮点介绍
语 种	中文
广告服务	广告经营许可证: 3100420130009
收 录	美国《科学引文索引》(SCI)网络版、美国《化学文摘》(CA)、《俄罗斯文摘杂志》、《中国学术期刊文摘》、《中文科技期刊数据库》、《中国期刊全文数据库》、《中国学术期刊综合评价数据库》、《中国科技论文统计源期刊》、《中国核心期刊(遴选)数据库》、《中国化学化工文摘》等
定 价	60 元/册(邮发代号: 4-285)
出版周期	1 个月内通知作者审稿结果. 正式录用后, 1~2 个工作日在网站“最新录用”栏目中在线出版; 研究专题、研究通讯 1~2 个月内, 综述与进展、研究论文、研究简报、学术动态 4 个月内印刷出版. 特约稿件 2 个月内印刷出版.
免收费用	免收稿件评审费(注册费), 特约稿件免收版面费.
处理系统	ScholarOne Manuscripts 稿件处理系统, 网址为 http://mc03.manuscriptcentral.com/yjhx

《有机化学》为月刊, A4 版, 每期 144 页, 采用微机排版, 胶版印刷, 国内定价 60 元, 全年 720 元, 公开发行, 刊号: ISSN 0253-2786, 邮发代号 4-285. 国内读者可在当地邮局订阅, 国外读者可通过中国国际图书贸易总公司订阅. 补订者可与本刊编辑部联系.

通讯地址: 上海市零陵路 345 号, 中国科学院上海有机化学研究所《有机化学》编辑部; 邮编: 200032.

网址: <http://sioc-journal.cn>; E-mail: bianji@sioc.ac.cn; 电话: 021-54925244; 传真: 021-54925285.

《有机化学》编辑部