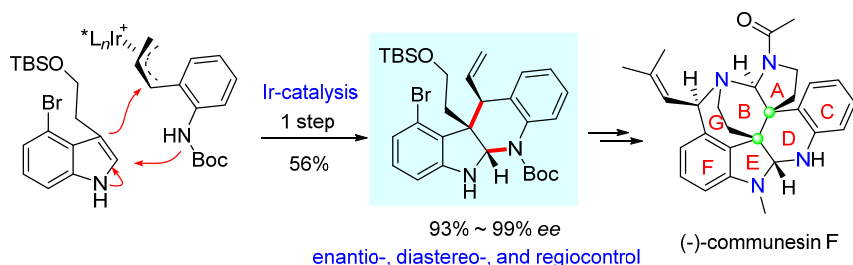


Ir-催化不对称全合成吲哚生物碱(一)-Communesin F

J. Am. Chem. Soc. **2017**, *139*, 3364~3367

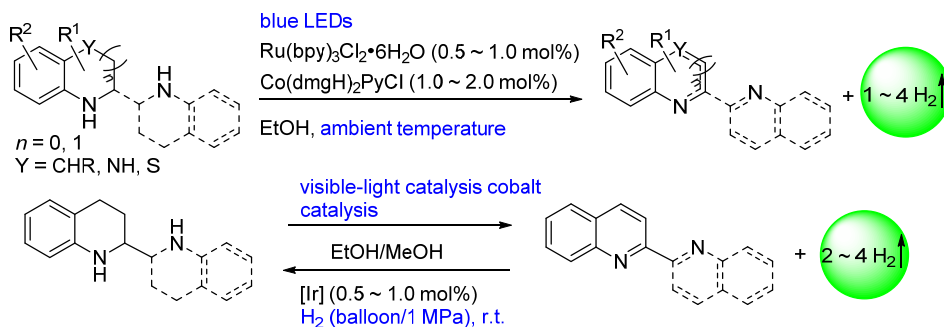
吲哚生物碱 Communesin 家族是八个具有复杂七环系的天然产物. 因其独特的化学结构(四个氮原子构成罕见的上下两个 aminal 基团, 外加两个连续手性季碳)和有趣的生物活性而成为明星分子, 尤其是 Communesin F 的全合成备受化学家青睐, 包括我国秦勇、马大为研究组在内有五个著名研究组报道过全合成. 完成 Communesin F 这样高难度的分子需要设计巧妙、新颖的合成策略. 基于对现有五条全合成路线的分析, 中国科学院昆明植物研究所杨玉荣等发现目前尚未有效解决两个关键问题: (1) Communesin F 的催化不对称的全合成; (2) 下方 aminal 基团的四环体系一步仿生构建. 为此, 研究人员创新性设计出 Ir 催化新策略, 实现了 3-取代吲哚和苯胺衍生的烯丙基亲电试剂, 分子间的一步仿生环化, 高效构建 CDEF 四环. 该串联反应具有高度选择性(对映体、非对映体, 区域)和经济性(步骤、原子、氧化还原)的优点. 在全合成最后阶段, 利用扭曲酰胺还原为 *O,N*-hemiaminal, 甲磺酰化伴随亚胺离子的环化反应得到复杂七环骨架, 脱 Boc, 简洁完成了(-)-Communesin F 的首次催化不对称全合成.



可见光协同金属钴催化氮杂环释放氢气

Angew. Chem. Int. Ed. **2017**, *56*, 3080~3084

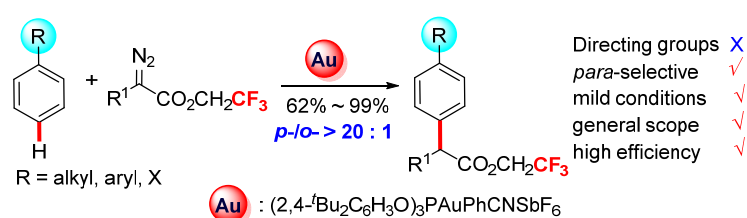
氢能是一种清洁高效的能源, 目前工业上主要的储氢方式是液态氢或高压氢. 现有技术成本高且存在安全隐患, 是氢能源利用技术中的一个关键瓶颈. 氮杂环化合物在常温常压是稳定的液体或固体, 一分子氮杂环化合物可以通过释放多个氢气分子生成芳香氮杂环化合物, 有望应用到储氢材料领域, 实现常温常压下安全高效地存储和运输氢气. 然而目前的氮杂环脱氢技术主要是通过金属或路易斯酸催化进行长时间高温加热实现. 西安交通大学前沿院有机化学中心李洋课题组报道了可见光协同金属钴催化氮杂环室温放氢反应, 实现了温和条件下克级氮杂环化合物的放氢和充氢的催化循环, 展示了该方法在储氢材料领域的潜在应用, 是氮杂环化合物应用到储氢材料领域研究思路的重要突破.



三氟重氮酯对苯衍生物的高对位选择性 C—H 键烷基化

Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 2749~2753

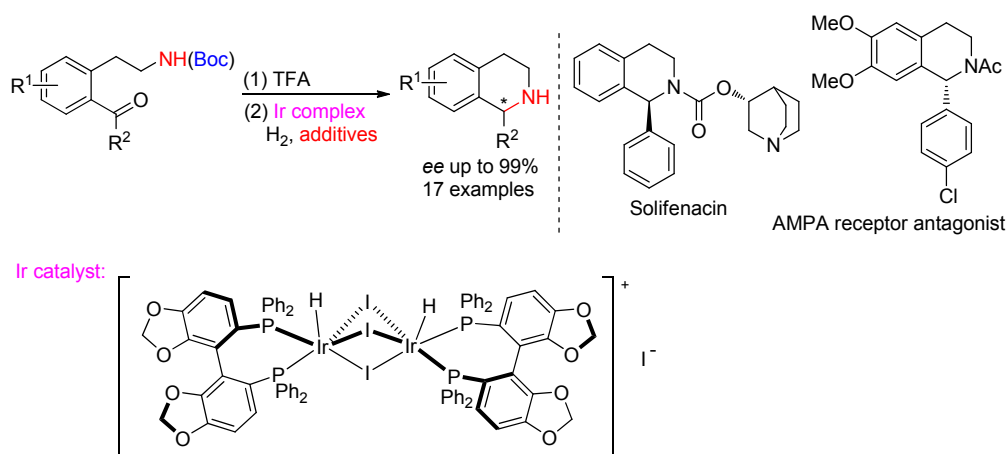
非活化 C—H 键的直接官能团化由于可以有效减少化合物合成步骤、提高合成转化的原子经济性,甚至可能实现常规方法难以完成的化学合成,目前已经成为有机化学和可持续发展化学的一个重要课题。但如何控制简单取代芳烃的 C—H 键的选择性官能团化一直是一个长期的挑战。华东师范大学化学与分子工程学院刘路教授和张俊良教授课题组近年来致力于金催化重氮化合物对芳烃的 C(sp²)—H 键官能化研究,在实现了富电子苯酚等的高选择性 C(sp²)—H 键官能化的基础上,使用三氟乙醇重氮酯为原料,可以有效地实现非活化芳烃如甲苯的对位 C(sp²)—H 官能团化。这一策略表现出底物普适范围广,条件温和,选择性高,催化剂量少,反应可以放大到克级规模等特点,在天然产物和药物活性分子的合成以及后期修饰中有着潜在的应用。



分子内不对称还原胺化与氨基脱保护“一锅法”制备异喹啉

Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 2725~2729

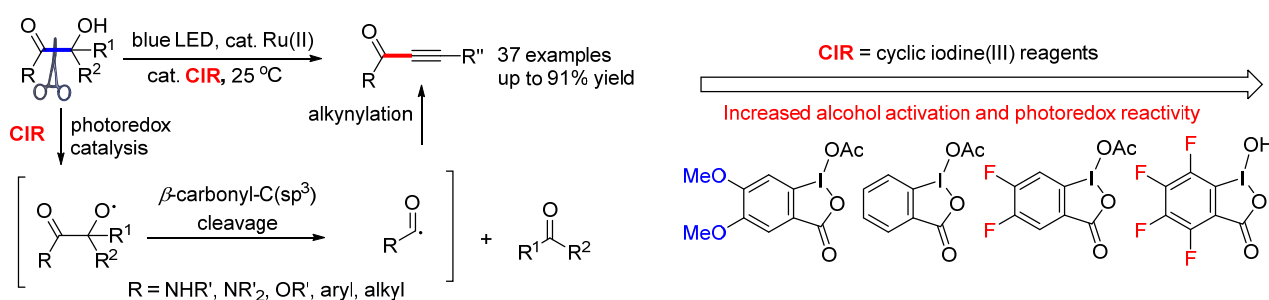
手性四氢异喹啉是一类重要的具有生物活性的化合物,它们广泛存在于自然界中,同时作为药效基团作用于众多药物中。西北农林科技大学化学与药学院常明欣课题组成功利用“一锅法”:在酸性条件下原位脱除氮上的保护基,不用分离该中间产物而直接进行下一步的分子内不对称还原胺化得到手性四氢异喹啉产物,对映选择性最高达 99% ee。该研究中采用的碘桥连的二聚体催化剂极大地提高了反应的活性和选择性,反应中添加的布朗斯特酸也对提高反应的立体选择性起到了至关重要的作用。利用该方法,可以实现包括 Solifenacin 和 AMPA receptor antagonist 等多个药物的高效高立体选择性合成。



可见光引发的基于高价碘的惰性羰基烷基键断裂官能化研究

Angew. Chem., Int. Ed. 2017, 56, 2478~2481

羰基是有机化学和化学生物学研究中普遍存在的官能团, 研究羰基 α 位的 $\text{CO}-\text{C}(\text{sp}^3)$ 键断裂/官能化反应具有重要意义. 烷氧自由基的 β 断裂反应可以选择性地切断碳碳键, 但目前烷氧自由基的 β 断裂反应主要适用于切断张力环醇中的 $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{C}(\text{sp}^3)$ 键, 而 $\text{CO}-\text{C}(\text{sp}^3)$ 键的切断/官能化反应十分困难并且研究有限. 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发现, 高价碘化合物可以有效活化醇, 并首次应用环状高价碘试剂衍生物在可见光引发的反应中产生烷氧自由基. 不同环状高价碘试剂对 α -羟基羰基化合物的活化能力不同, 可以用来实现 α -羰基烷氧自由基的生成及 $\text{CO}-\text{C}(\text{sp}^3)$ 键断裂炔基化反应. 该方法具有优秀的区域选择性和化学选择性, 底物范围包括 α -羟基酰胺、 α -羟基酯和 α -羟基酮, 具有化学生物学应用的良好前景.



钯催化邻烯基苄胺与醛的烯基胺化反应

Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 2473~2477

过渡金属催化的有机金属化合物对不饱和 $\text{C}=\text{X}$ 键($\text{X}=\text{O}, \text{N}, \text{etc.}$)的亲核加成反应一直是有机合成领域的研究热点. 但是, 这些反应往往需要化学计量的金属试剂, 不可避免地造成了低的原子利用率和副反应的发生. 为了避免使用化学计量的金属试剂, 中国科学技术大学化学与材料科学学院黄汉民课题组报道了 Pd 催化的邻位烯基苄胺类化合物通过胺钯化原位生成活泼 $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{Pd}$ 物种并被亲电试剂捕获的串联环化反应, 实现了烯烃的双官能化. 该方法成功解决了烷基钯 $[\text{C}(\text{sp}^3)-\text{Pd}]$ 物种易于发生 β -H消除的难题. 原位产生的 $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{Pd}$ 物种由于 β 位氮原子的强供电子作用, 从而具有了足够的亲核能力, 与亲电试剂发生亲核加成反应, 进一步脱水高选择性地得到了一系列 Z 式官能化的四氢异喹啉类衍生物. 作者还通过氘代实验以及动力学实验对反应的机理进行了初步探索. 该反应不仅为四氢异喹啉类生物碱的合成提供了高效的方法, 同时为如何抑制烷基钯物种的 β -H消除提供了新的策略.

