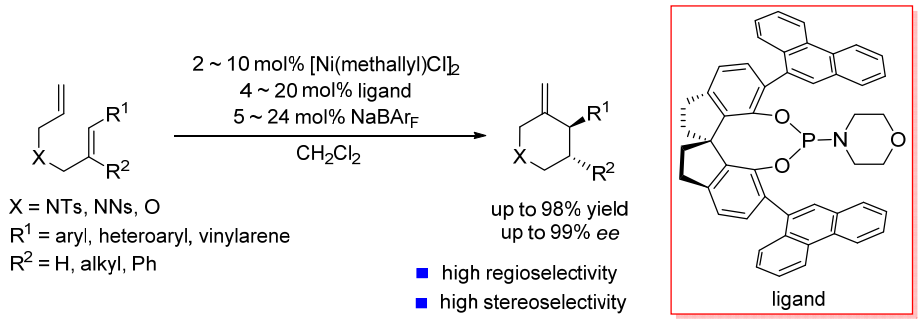
镍催化不对称分子内氢烯基化反应

J. Am. Chem. Soc. **2018**, *140*, 7458～7461

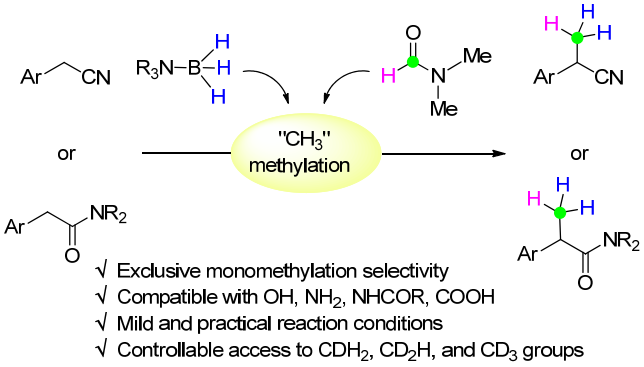
过渡金属催化的氮原子或氧原子连接的不饱和底物的对映选择性环化是构筑手性含氮杂环或含氧杂环的直接方法. 文献中, 人们已经发展了多种手性过渡金属催化剂, 实现了氮原子或氧原子连接的烯-炔和联烯-炔的高对映选择性环化反应, 然而, 对于相应的二烯对映选择性环化鲜有成功的例子. 最近, 周其林、朱守非团队发展了手性螺环单磷配体和镍的络合物催化剂, 首次实现了氮原子和氧原子连接的 1,6-二烯的高对映选择性分子内氢烯基化反应, 高效地构筑了六元含氮杂环和含氧杂环化合物. 该反应的产物是许多手性药物和天然产物的核心结构. 以该反应为关键步, 他们还从简单易得的原料出发, 完成了抗抑郁药(+)-femoxetine 的不对称合成.



胺硼烷络合物和 *N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)共同作为甲基源选择性实现 *α*-位单甲基化

Angew. Chem. Int. Ed. **2018**, *57*, 11770～11775

甲基具有“神奇的甲基化效应”, 因而在制药行业占有非常重要的地位. 同时, 由于氘原子可以改变药物的药代动力学和代谢途径, 近年来氘代药物受到越来越多的关注. 因此, 发展简单高效的甲基化方法, 并可以精准制备不同氘代甲基化产物, 在有机合成及药物化学领域具有十分重要的意义. 此外, 活泼亚甲基的选择性 *α*-单甲基化也是合成领域存在的一个重要难题. 中国科学技术大学化学与材料科学学院汪义丰课题组发展了一种以胺硼烷络合物和 *N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)作为甲基源的新型甲基化反应. 该方法可以实现活泼亚甲基的 *α*-单甲基化. 机理研究表明, DMF 提供甲基中的碳原子与一个氢原子, 另外两个氢原子则来源于胺硼烷络合物. 该独特的反应组合可以在目标分子中精准引入 CDH_2, CD_2H 和 CD_3 基团. 同时, 该反应也被成功地应用于非甾体类消炎药氟比洛芬及其三种氘代物的合成.

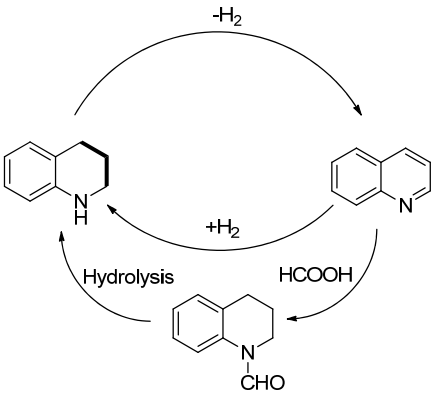


© 2018 Chinese Chemical Society & SIOC, CAS

负载于有序介孔氮掺杂碳载体上的单原子 Co 催化剂催化 N-杂环的可逆加脱氢

Angew. Chem. Int. Ed. **2018**, *57*, 11262～11266

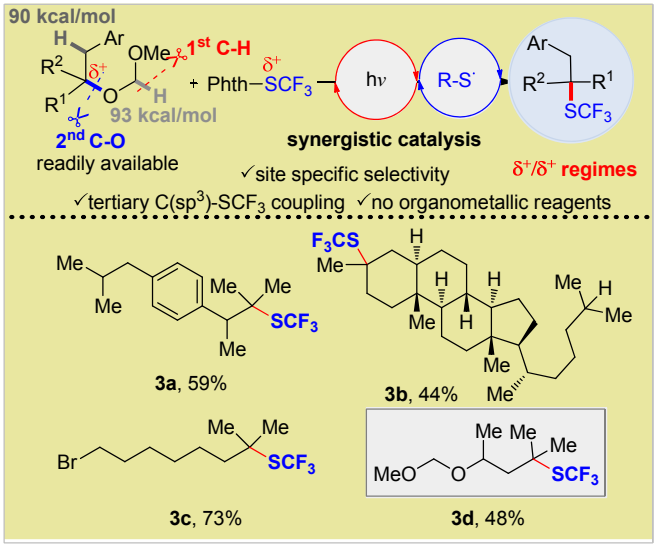
N-杂环的催化脱氢和转移氢化(或氢化)是有机转化的必要和重要的过程. 从有机储氢体系来讲, 由于降低了反应的吸热性, 使得 N-杂环的脱氢比环烷烃脱氢更为可行. 另外, N-杂环的无受体脱氢释放 H_2, 提供了一个高效地制备 N-杂环化合物(如吲哚和喹啉等)的路径. 目前虽然已开发出一些均相和非均相金属催化剂, 但这些催化剂大多数仅仅可以进行转移氢化或氢化反应, 或仅能催化相反的脱氢反应, 并且, 这些催化剂主要是均相贵金属催化剂. 可以同时进行 N-杂环的脱氢和 N-杂环的转移氢化(或氢化)的催化剂是非常罕见的. 清华大学化学系李亚栋院士、王定胜教授团队通过模板辅助法合成了一例有序介孔氮掺杂碳负载的单原子钴催化剂, 然后利用该催化剂实现了 N-杂环的可逆加脱氢反应.



协同催化的叔醚极反转三氟甲硫基化

Angew. Chem. Int. Ed. **2018**, *57*, 10357～10361

有机氟化物在药物和材料科学等领域有着广泛的应用. 其中, 三氟甲硫基(SCF_3)官能团具有很强的吸电性和高脂溶性, 能够显著改善母体药物分子的细胞膜渗透性和代谢稳定性. 目前有机合成化学家们已经成功发展了卤代烷烃的直接亲核三氟甲硫基化, 烷基金属试剂和烯烃的亲电三氟甲硫基化, 以及惰性 sp^3-C—H 键的选择性三氟甲硫基修饰. 然而这些离子型策略大都只能实现一级、二级烷基三氟甲基硫醚的构建, 存在显著空间位阻效应的三级烷基三氟甲基硫醚的构建仍非常困难. 南京大学化学化工学院谢劲、朱成建团队通过可见光催化与有机催化的协同催化, 实现了温和条件下三级叔醚的专一选择性 C—O 键断裂三氟甲硫基化. 该方法在较温和的条件下高收率地合成了烷基三氟甲硫醚, 能够兼容活泼的苄位 C—H 键以及各种次甲基, 同时能够选择性活化三级 MOM 醚(**3d**), 并且该方法也能适用于二氟甲硫化. 该工作是首次通过协同催化策略实现叔醚的极性反转三氟甲硫基化.



 © 2018 Chinese Chemical Society & SIOC, CAS