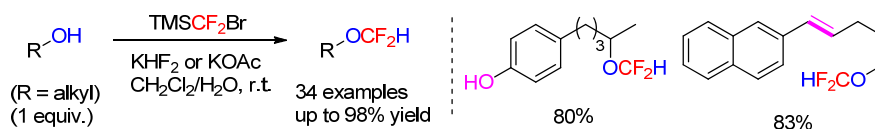


温和条件下以 TMSCF_2Br 作为独特并且实用的二氟卡宾试剂 对醇的高效二氟甲基化反应

Angew. Chem. Int. Ed. **2017**, 56, 3206~3210

α -氟代醚类化合物广泛应用于医药、农药及功能材料等领域, 其中二氟甲基醚尤其引人注目. 二氟甲基醚一般可通过酚或醇与二氟卡宾(:CF_2)反应获得, 其中酚与各种 :CF_2 试剂在碱性条件下的反应已有大量报道, 但相应的醇的二氟甲基化报道却很少, 存在的主要难题是 :CF_2 的产生跟与醇反应所需条件不兼容. 中国科学院上海有机化学研究所胡金波课题组在他们以往研究工作的基础上, 利用自己发展的二氟卡宾试剂 TMSCF_2Br , 在温和的 KOAc 或 KHF_2 调控下实现了对脂肪醇的高效二氟甲基化. 机理研究表明, 醇可直接高效捕获 :CF_2 , 并不需要变成烷氧基负离子, 而酚则需要变成相应负离子才能高效捕获 :CF_2 . 对照实验表明, 以 TMSCF_2Br 作为 :CF_2 源, 不但利于在温和条件下产生 :CF_2 , 而且有助于 :CF_2 与醇的反应. 特别值得指出的是, 利用不同官能团与 :CF_2 反应机理的差异性, 以 TMSCF_2Br 为试剂, 可以实现多官能团化合物中不同官能团在不同反应条件下分别与 :CF_2 的高选择性反应.



有机硒催化的 1,3-二烯和烯烃的区域选择性 C—H 键吡啶化反应

Angew. Chem. Int. Ed. **2017**, 56, 3201~3205

直接 C—H 键官能化是一种快速构建化合物的理想方法. 1,3-二烯在有机合成中是一类重要的合成前体, 然而, 对其烯基 C—H 键的直接官能化却面临着两大问题: 反应的区域选择性和高效性问题. 目前, 对 1,3-二烯的直接 C—H 键官能化主要通过金属催化的 Heck 型偶联反应实现 C-1 位的官能化. 由于 1,3-二烯中共轭双键的高反应性, 对于其 C-2 位的直接 C—H 官能化有较大的困难性. 中山大学化学学院赵晓丹课题组通过硒化-脱硒策略, 利用 N -氟吡啶鎓试剂作为氧化剂和吡啶源, 在室温条件下实现了亲电硒催化的 1,3-二烯 C-2 位直接 C—H 吡啶化反应, 高效合成了 N -烯基吡啶盐. 该方法同样适用于共轭三烯和普通烯烃. 该工作是首例 1,3-二烯的 C-2 位直接 C—H 键官能化和首例有机硒催化的 C—H 键吡啶化.

