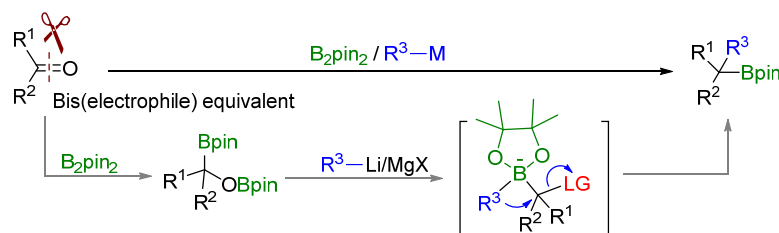


## 醛和酮类化合物的碳硼化转化构建二级以及三级烷基硼化合物

*Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 10318~10322

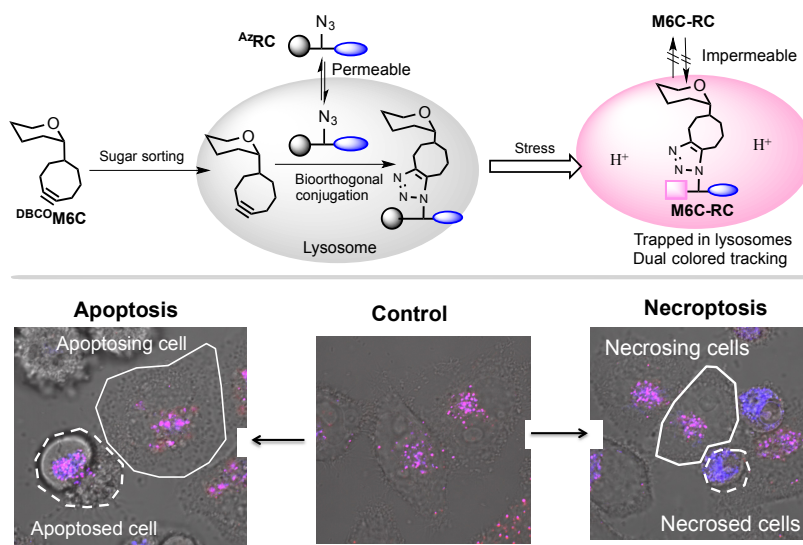
烷基硼化合物作为重要的有机合成中间体, 被广泛应用于合成化学、药物化学以及材料化学等各个领域. 但该类化合物大多只能通过烯烃和烷基卤(类卤)化物的催化硼化进行合成. 中国科学院兰州化学物理研究所苏州研究院/羰基合成与选择氧化国家重点实验室刘超小组以羰基作为双亲电试剂, 首次成功实现了醛、酮化合物的碳硼化转化, 合成一系列官能化的二级、三级烷基硼酸酯, 该方法为羰基化合物的高值化利用提供了新的途径. 该反应过程中, 羰基首先与  $B_2pin_2$  加成得到  $\alpha$ -OBpin 烷基硼中间体. 随后, 锂试剂或格氏试剂作为碳亲核试剂对  $\alpha$ -OBpin 烷基硼进攻形成 C—B—O 键以及 C—B—C 键. 由于 C—B—O 结构的形成使得 1,2-迁移难以进行, 通过加入廉价易得的氯甲酸甲酯构建新的离去基团, 顺利解决了这个难题. 同时, 通过在线红外对反应机理进行了初步的探究, 验证了反应过程中新离去基团的成功构筑.



## 糖分选途径驱动的细胞器内生物正交反应

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *50*, 10096~10101

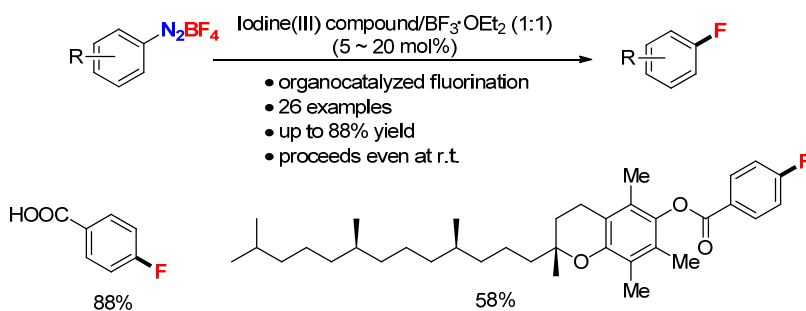
应激细胞器与细胞信号传导及多种疾病密切相关. 传统小分子光学探针易于从应激细胞器流失, 难以跟踪细胞器应激反应过程, 而荧光蛋白技术难以分析细胞器参数变化. 针对这一问题, 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室韩守法课题组与细胞应激国家重点实验室韩家淮课题合作, 发展了细胞器内组装探针的新成像策略. 6-磷酸甘露糖选途径将含炔基糖探针选择性导入溶酶体, 随后糖探针与含有叠氮基的比率荧光探针在细胞器内进行生物正交反应. 原位生成的多功能探针不依赖细胞器的生物特性, 稳定保留在细胞器内, 实现细胞器应激的全程跟踪. 利用该技术实现了胞吐、凋亡、坏死等不同生物过程溶酶体应激响应(pH、位置、尺寸等)的实时定量分析. 该策略提供了一种通过有机反应研究复杂生物过程的新方法, 并有望拓展到其它种类细胞器应激反应的研究.



## 温和条件下高价碘催化的 Balz-Schiemann 氟化反应

Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 9896~9900

Balz-Schiemann 氟化反应是指芳基重氮四氟硼酸盐 ( $\text{ArN}_2^+\text{BF}_4^-$ ) 在受热条件下生成芳基氟化物 ( $\text{ArF}$ )、氮气与三氟化硼的反应. 该反应自 1927 年被首次报道以来, 被广泛使用, 至今仍是工业上生产芳基氟化物的主要方法. 但是, 这一反应由于反应温度较高(一般大于  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ), 同时放出大量气体(氮气和三氟化硼), 因此该反应的安全性控制长期以来一直是个难题. 中国科学院上海有机化学研究所胡金波课题组发现, 采用三价碘化合物/ $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$  体系作为催化剂, 可以使 Balz-Schiemann 氟化反应在较低温度下(室温至  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ) 顺利进行, 明显提高了该经典反应的安全性和官能团兼容性. 该小组还发现, 该新型催化 Balz-Schiemann 反应容易放大, 并且能用于制备复杂结构的含氟化合物.



## 室温、无金属、无碱参与的 C—N 成键反应

Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 9456~9460

胺类化合物广泛存在于天然产物、药物和功能材料中, 而 C—N 成键是合成该类化合物的重要方法. 因此, 发展构建 C—N 键的新策略和新方法, 对包括药物研发、材料合成等在内的多个领域具有重要意义. 目前, 构建  $\text{C}_{\text{sp}^2}$ —N 键的方法主要依靠过渡金属催化偶联反应: 这类方法需要使用过渡金属以及当量的碱. 四川大学生物治疗国家重点实验室钮大文课题组实现了在室温下无金属、无碱参与的  $\text{C}_{\text{sp}^2}$ —N 成键反应. 该方法以简单易得的硼酸和 *N*-烷基羟胺为原料, 在三氯乙腈存在下即可将 C—B 键转化成 C—N 键. 该反应具有很好的官能团兼容性, 操作及后处理简单, 可在室温、不隔绝氧气条件下实现底物的高效转化. 该方法可用于复杂分子片段的直接偶联, 快速直接构建复杂分子.

