

庆贺刘有成院士 90 寿辰专题(简报)

目次

编者按

庆贺刘有成院士 90 寿辰王官武 2446

简报

吡啶类氮氧自由基的电子转移反应张发, 刘有成 2447

二茂铁亚胺环钼化合物作为催化剂在均相催化反应中的应用

.....吴养洁, 杨帆, 张金莉, 崔秀灵, 龚军芳, 宋毛平, 李铁生 2448

一种新型的类似 MBH 反应的自催化双聚反应李强, Wongkhan Kittiya,

罗贤才, Batsanov Andrei S., Howard Judith A. K., 蓝宇, 吴云东, Marder Todd B., 雷爱文 2449

一种基于吡喃鎓离子的分子半加器和半减器研究曹朝曦, 刘辉, 朱晓晴, 程津培 2450

NO⁺BF₄⁻催化脱除 TBS 和 THP 保护基还原羟基的研究王建涛, 伍文韬, 徐艳芬, 吴隆民 2451经 sp² 碳钼键向 sp³ 碳钼键迁移进行的烯丙基胺化反应李必杰, 施章杰 2452

无保护基策略不对称合成大阪金龟信息素异构体林利, 李阿妮, 赵庆阳, 杨帆致, 尹稳, 王锐 2453

通过平行合成技术拆分沙丁胺醇钟庆林, 彭晓华, 吴同飞, 付芳敏, 崔欣, 朱瑾, 邓金根 2454

邻位酚羟基作为辅助基团的铜催化二级醇的氧化万常峰, 范锦敏, 张金堂, 汪志勇 2455

烯炔与膦组成的亲核性体系催化羰基化合物的氰硅化反应汪秀, 方帆, 田仕凯 2456

可溶性聚乙二醇负载的烟酰胺辅酶模型物设计合成及应用梅连瑞, 朱晓晴, 程津培 2457

核酸对光色素荧光猝灭和结合的相互作用李辉, 江致勤, 张荣华 2458

β-环糊精修饰的碳纳米晶合成及其荧光行为姜桥, 张衡益, 刘育 2459

手性螺[4,4]-1,6-壬二烯骨架双噻唑啉配体的合成韩召斌, 王正, 张绪穆, 丁奎岭 2460

γ-取代的α-重氮β-羰基酯化合物的烯醇锂盐对 N-亚磺酰亚胺的高度非对映选择性加成莫凡洋, 李飞, 王剑波 2461

汉斯酯 1,4-二氢吡啶衍生物的光氧化王登慧, 刘强, 陈彬, 张丽萍, 佟振合, 吴骊珠 2462

间位取代固有手性氨基杯[4]芳烃衍生物的有效合成和拆分徐珍香, 张春, 黄志镠, 陈传峰 2463

氢键介质的折叠体连接的双香豆素衍生物: 通过吸收和荧光光谱研究其溶剂效应

.....鲁郑全, 朱元元, 林建斌, 蒋锡夔, 黎占亭 2464

取代的 1,2,4-三唑-3-酮的串联合成苏叶华, 姜政, 洪灯, 林贤福, 王彦广 2465

羟基肉桂酸衍生物的氧化偶联及其相关产物清除自由基的活性

.....金小玲, 杨汝婷, 尚亚靖, 戴芳, 钱益平, 程利侠, 周波, 刘中立 2466

光诱导苄酮和胺电子转移反应的溶剂效应王金婷, 孙倩, 张立敏, 俞书勤 2467

含[OC(Bu^t)CHP(Ph₂)=NBu^t]配体的锂和铝络合物的合成以及[R₂Al{OC(Bu^t)CHP(Ph₂)=NBu^t}] (R = Me, Et)和[Me₂Al{1-{OC(Ph)CH}-3-R¹-5-MeC₃HN₂}] (R¹ = Me, Bu^t)对ε-己内酯开环聚合的催化作用

.....杨蝶, 蔡翠芳, 王中夏 2468

有机自由基基团的哈密特σ_p常数的理论研究王晨, 傅尧, 刘磊 2469

醋酸锰促进的[60]富勒烯与溴乙酸、3-氯丙酸、1-萘乙酸的自由基反应研究李法宝, 朱三娥, 王官武 2470

·编者按·

庆贺刘有成院士 90 寿辰

刘有成先生是中国科学院院士、英国皇家化学学会会士、著名有机化学家和化学教育家、我国有机自由基化学奠基人。

刘有成先生 1942 年毕业于中央大学。1945 年考取英国文化委员会奖学金赴英国留学, 1948 年由利兹大学化学学院有机化学系研究生毕业, 获哲学博士学位。随后赴美国西北大学化学系任 Research Associate (1948~1951 年)。1951 年转往芝加哥大学任博士后研究员, 师从著名化学家、自由基化学奠基人 M. S. Kharasch 教授, 开始了自由基化学研究的生涯。刘有成先生 1954 年回国。1955 年到兰州大学工作, 历任化学系教授、系主任、系名誉主任、校学术委员会主任等职。1987 年任兰州大学应用有机化学国家重点实验室(现更名为功能有机分子国家重点实验室)主任兼学术委员会主任, 1993 年后任该实验室学术委员会主任。1994 年起任中国科学技术大学教授。刘有成先生是第 6 届全国人民代表大会代表, 国务院学位委员会第 2 届和第 3 届学科评议组成员。曾任中国化学会第 20 届和第 21 届理事会常务理事, 担任过《化学中间体研究》(*Research on Chemical Intermediates*)、《中国科学》、《科学通报》、《中国化学》、《化学学报》、《高等学校化学学报》等多种刊物的编委。刘有成先生在自由基化学、单电子转移反应、辅酶 NAD 模型还原反应机理等领域的科学研究取得了卓越的成就, 发表学术论文 260 余篇。1986 年被评为全国教育系统劳动模范, 获人民教师奖章。1989 年获优秀归侨、侨眷知识分子奖。1982 年获国家自然科学奖三等奖。1987 年和 1995 年两次获国家教委科技进步一等奖。2008 年 9 月, 中国科学技术大学 50 周年校庆之际, 刘有成先生将个人积蓄 30 万元捐赠给学校设立了“刘有成奖学金”。

在刘有成先生 70 寿辰和 80 寿辰之际, 国际性刊物《化学中间体研究》(*Research on Chemical Intermediates*) 在 1990 年和 2000 年先后两次为他发表了一系列论文以示庆贺。刘有成先生已招收培养了博士 30 余名、硕士 20 余名。我也非常荣幸地成为刘有成先生的硕士生和博士生, 得到刘先生的指导和教诲。刘先生为科学献身的精神、对科学研究的严谨态度、高尚的人品师德深深地感染了我, 并将影响我的一生。2008 年 11 月 26 日, 《中国科学》杂志社一行到中国科学技术大学访问, 并与在中国科学技术大学工作的编委座谈, 在座谈会上, 接受了我提出的为庆贺刘有成先生 90 寿辰出版专辑的建议。

本专辑共收录了 24 篇文章, 包括 2 篇评述、8 篇快讯和 14 篇论文, 主要在英文版上发表 (*Chinese Science Bulletin*, 第 55 卷第 25 期), 中文版以简报的形式刊登摘要。作者都是刘有成先生的学生、朋友和同事。遗憾的是, 由于版面所限, 无法容纳更多的论文。在此, 我想借此机会感谢对本专辑供稿以及那些想供稿但无法在本专辑发表的同仁们。同时, 还要感谢为本专辑论文评审的专家们, 感谢《科学通报》副主编席振峰教授对论文的终审以及《科学通报》编辑部所做的工作。

王官武

中国科学技术大学化学系, 合肥 230026

哌啶类氮氧自由基的电子转移反应

张发^①, 刘有成^②

^① Analytical Development, Johnson & Johnson Consumer and Personal Products Worldwide, Skillman, NJ 08558, USA;

^② 中国科技大学化学系, 合肥 230026

E-mail: fzhang1@its.jnj.com

2009-09-02 收稿, 2010-02-01 接受

国家自然科学基金资助项目(20771096, 20072036)

氮氧自由基是一类结构简单稳定性强的有机自由基。氮氧自由基作为自旋标记物在探索生物反应机制和生物体系结构方面的研究颇为活跃。氮氧自由基具有三电子 π 键结构, 失去或得到一个电子后均使未偶电子消失, 电子结构趋于稳定, 生成相应羟胺负离子或氧铵正离子(图 1)。氧铵正离子是较氮氧自由基更强的氧化剂。

氮氧自由基可与许多化合物进行单电子氧化还原反应而本身被还原为相应羟胺或氧化为相应氧铵盐。本文就有关氮氧自由基单电子转移方面的研究予以总结, 主要对刘有成研究组在过去几十年来就哌啶类氮氧自由基单电子转移反应领域的系

统研究成果予以简要综述。该研究组用电化学手段清楚地揭示了哌啶类氮氧自由基本身的单电子转移氧化还原特性。在溶液中, 哌啶类氮氧自由基作为单电子转移反应试剂被发现可氧化众多具有生物意义的分子, 如谷胱甘肽、半胱氨酸、抗坏血酸和胺等。研究组就反应产物的鉴定与分布, 反应中间体, 反应动力学, 反应在生物模拟微环境诸如胶束和环糊精中的行为进行了深入研究, 展示了一系列新的电子转移反应机制。特别就抗坏血酸及其衍生物与氮氧自由基在胶束微环境的反应作了非常精细的描述。氮氧自由基是过氧化物的等电子体, 研究结果对于深入理解生物抗氧化

机制具有重要意义。还揭示了氮氧自由基在光诱导条件下与卤代烃的电子转移反应特征。研究结果进一步表明, 氧铵盐在温和条件下可选择性氧化一级醇、二级醇或酮的 α -亚甲基产生醛、酮或二酮, 该反应具有广阔的应用前景。研究组还发现了一系列有关氧铵盐的新反应诸如与芳香胺、酚类、杂环化合物, 包括酚噻嗪、罂粟碱、胆红素等的反应。氧铵盐在温和的条件下氧化酚噻嗪类化合物以制备相应正离子自由基。应用 Marcus 理论, 就相应电子转移速率进行了研究, 取得了满意的结果。这些成果不仅丰富了有机化学的理论和知识, 而且具有实际应用价值。

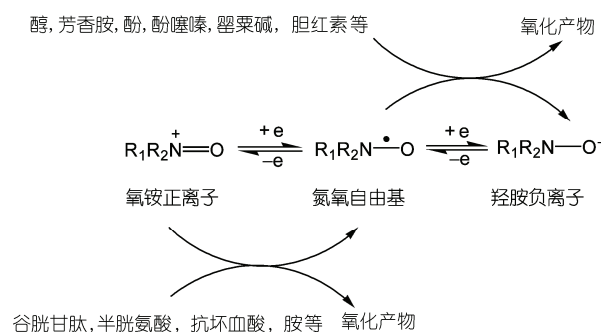


图 1 氮氧自由基的单电子转移反应

二茂铁亚胺环钯化合物作为催化剂在均相催化反应中的应用

吴养洁, 杨帆, 张金莉, 崔秀灵, 龚军芳, 宋毛平, 李铁生

郑州大学化学系, 河南省化学生物与有机化学重点实验室, 河南省高校应用化学重点实验室, 郑州 450052

E-mail: wyj@zzu.edu.cn

2009-06-21 收稿, 2009-09-27 接受

国家自然科学基金(20772114)和河南省杰出人才创新基金(0621001100)资助项目

二茂铁亚胺环钯化合物作为一类新颖高效的钯催化剂前体(图 1), 可以在空气中稳定存在并且易于操作, 已成功地应用于多种类型 C-C 和 C-杂原子键生成的催化反应中, 包括经典的偶联反应如: Heck, Suzuki, Sonogashira 反应和近年来新发展的一些反应如: 腈化反应、芳基硼酸的加成反应、末端炔烃参与的偶联反应等.

环钯化合物催化偶联反应的机理一般认为是首先生成活性 Pd(0)物种, 然后是对金属中心的氧化加成, 最后还原消除得到目标产物; 最近也有研究发现, 反应过程也有可能经由 Pd(II)/Pd(IV)循环的催化机理. 对催化循环过程中生成的 Pd(II)中间体的进一步研究有助于对催化机理作更为明确的描述.

二茂铁亚胺环钯化合物的一

个优势是其催化性能具有可控性, 在环钯化合物上引入不同的配体可以显著地改变其催化活性. 例如: 引入膦配体或者富电子的卡宾配体均可以使催化剂的活性得到提高; 尤其是烷基膦与二茂铁亚胺环钯化合物的加合物可以活化键能较高的 C-Cl 键. 此外, 环钯化合物与 2,2'-联吡啶的加合物可以催化纯水中芳基硼酸多种类型的加成反应.

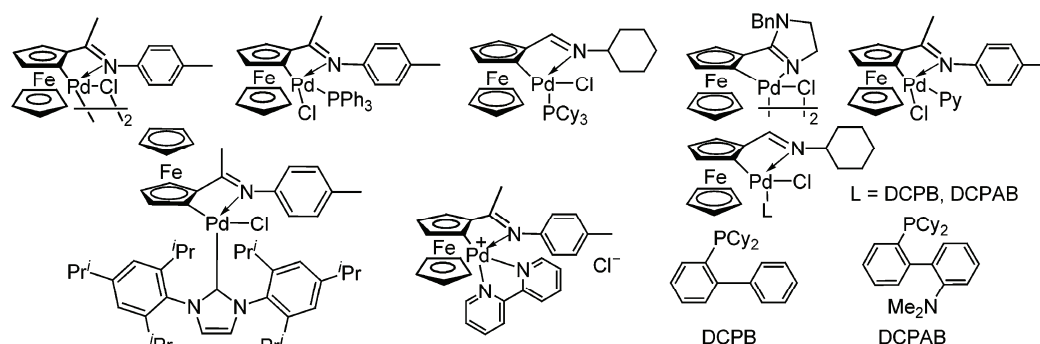


图 1 环钯化二茂铁亚胺二聚体和单体

全文见: Wu Y J, Yang F, Zhang J L, et al. Cyclopalladated ferrocenylimines as efficient catalysts for homogeneous catalysis: A brief introduction to our preliminary achievements. Chinese Sci Bull, 2010, 55: 2784–2793, doi: 10.1007/s11434-010-3126-3

一种新型的类似 MBH 反应的自催化双聚反应

李强^{①②}, Wongkhan Kittiya^②, 罗贤才^①, Batsanov Andrei S.^②, Howard Judith A. K.^②, 蓝宇^③, 吴云东^{③*}, Marder Todd B.^{②*}, 雷爱文^{①*}

① 武汉大学化学与分子科学学院绿色催化研究所, 武汉 430072;

② Department of Chemistry, Durham University, Durham, DH1 3LE, UK;

③ 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

* 联系人, E-mail: aiwenlei@whu.edu.cn; todd.marder@durham.ac.uk; chydwu@ust.hk

2009-10-17 收稿, 2010-01-28 接受

国家自然科学基金资助项目(20832003, 20772093)

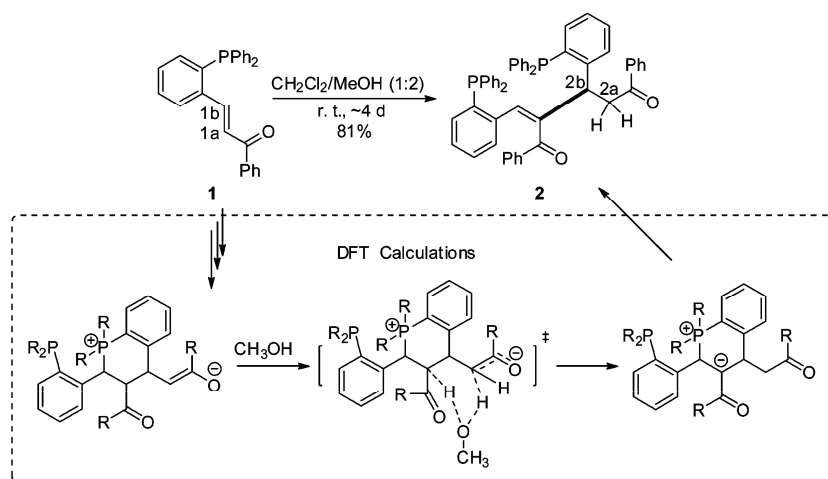
Morita-Baylis-Hillman(MBH) 反应是 α,β -不饱和化合物与亲电试剂(醛、酮)在合适的催化剂作用下, 生成烯炔 α -位加成产物的反应, 是构建碳碳键的有效手段. 由于 MBH 反应具有反应原料廉价易得、反应具原子经济性、反应条件温和等优点, 它已被广泛应用于天然产物和人工合成药物的合成中. 但是, MBH 有着反应速度慢、转化率低、立体选择性差等不足, 限制了其应用. 近年来, 大量的理论研究和实验数据给出了一些可以提高其反应速度的方法(通常在反应体系中加入 DABCO, DBU, $n\text{Bu}_3\text{P}$ 等亲核试剂作催化剂, 或者使用质子性溶剂). 同时, 通过 DFT 计算等手段, 对 MBH 反应的机理研究也引起了人们的广泛关注.

本课题组自行设计并合成了一类新型的膦烯炔配体(化合物 **1**), 并用于钯催化的偶联反应中, 取得了很好的反应结果. 化合物 **1** 在不同的溶剂体系中分别形成其单体的单晶(二氯甲烷/正己烷体系, 四氢呋喃/正己烷体系)和其双聚反应产物的单晶(二氯甲烷/甲醇体系). 由于此反应类似

于 MBH 反应, 我们对反应体系中加入 DABCO、 $n\text{Bu}_3\text{P}$ 、苯酚、醋酸等对反应速度的影响进行了研究, 发现 $n\text{Bu}_3\text{P}$ 、苯酚、醋酸等对反应速度没什么影响, 加入 DABCO 反而使反应变慢. 这表明此反应是自催化的, 催化剂就是膦配体本身. 通过不同浓度下反应速度随时间变化的动力学研究, 发现此反应可能是一个二级反应. 同时, DFT 计算表明, 一分子 **1** 上的 P 原子进攻另一分子上羰基的 β 位形成分子间六元环的反应过渡态的能量

比分子内 P 原子进攻羰基的 β 位形成四元环的反应过渡态的能量低得多, 差值约 27 kcal/mol, 进一步验证了此反应是二级反应的可能性.

本文进行了化合物 **1** 自催化双聚反应(图 1)的动力学和 DFT 计算研究, 初步揭示了反应是一个二级反应, 反应过渡态存在一个比较稳定的双分子形成的六元环结构. 此研究结果将有助于人们对 MBH 机理研究提供参考, 此反应的更深入的 DFT 计算等研究正在进行中.

图 1 化合物 **1** 的自催化双聚反应

一种基于吡喃鎓离子的分子半加器和半减器研究

曹朝瞰, 刘辉, 朱晓晴*, 程津培

南开大学元素有机国家重点实验室, 天津 300071

* 联系人, E-mail: xqzhu@nankai.edu.cn

2009-07-03 收稿, 2009-09-10 接受

国家重点基础研究发展计划(2004CB719905)、国家自然科学基金(20832004, 20472038, 20721062, 20672060)和高等学校学科创新引智计划(B06005)资助项目

分子器件是分子电子学的重要研究对象之一. 通常数学计算需要几个简单的逻辑门联合操作, 即由几个相对简单的逻辑门融合形成高阶环路. 因而, 具有以上逻辑计算的单分子电子器件不仅对于分子电子学有潜在的应用价值, 而且有助于理解某些重要生理过程的复杂机理. 目前为止, 仅有少数整合了半减器和半加器功能的分子报道.

本文报道一种非常简单又十分有用的分子体系: 4-(4-二甲氨基苯基)-2, 6-二苯基吡喃鎓离子 $F(+1)$. 该离子在不同酸碱度的乙腈溶液中呈现出 3 种不同的状态, 分别为中性开环形式 $F(0)$, 单正离子形式 $F(+1)$, 以及双正离子形式 $F(+2)$.

3 种不同状态的紫外可见吸收光谱的特征吸收峰分别在 420, 441, 543 nm 处有最大吸光度, 且谱图形状差异较大. 当把酸(H^+ , X)或碱(OH^- , Y)加入到溶液中, 离子的形态发生转化, 溶液在特定波长的吸光度也会随之改变, 见图 1. 利用这种化学信号和光谱信号之间的对应关系则可以获得一个整合了半加器和半减器功能的单分子电子器件.

一个完整的半减器包括两个输入端, 两个输出端, 以及 INHIBIT 和

XOR 逻辑门. 输入信号为(H^+ , X)和碱(OH^- , Y). 这里以等摩尔的酸作为输入信号一(加入酸为 1, 未加为 0), 输入信号二为等摩尔的碱(加入碱为 1, 未加为 0). 检测溶液 458 nm 处吸光度作为输出信号一(当吸光度 $A > 0.15$ 时为 1, 否则为 0). 如当输入信号为($X_{H^+} = 0$, $Y_{OH^-} = 1$)时, 溶液中的吡喃鎓离子由 $F(+1)$ 转变为 $F(0)$, 溶液在 458 nm 处的吸光度 $A > 0.15$, 则输出信号为 1. 当以不同的输入信号输入体系时得到的输出信号可以组成一个 INHBIT 逻辑门. 同理, 再监测 420 nm 处吸光度, 可得一个 XOR 逻辑门. 以 INHBIT 门做借位 B, 以

XOR 门做差位 D, 就可以等到一个完整的半减器.

对于半加器来说, 体系以双正离子形式开始. 以等摩尔的碱作为输入信号一, 另一份等摩尔的碱作为输入信号二. 检测溶液在 458 和 420 nm 处的吸光度变化作为输出信号可分别得到 AND 门和 XOR 门. 由于半加器需要的是 AND 门和 XOR 门, 这时利用吸光度和透光率的关系可以把 XNOR 门转化为 XOR 门. 以 AND 门做进位, XOR 门做和位, 可以得到一个完整的半加器. 至此, 半加器和半减器的功能都能在 4-(4-二甲氨基苯基)-2, 6-二苯基吡喃鎓离子上得以实现.

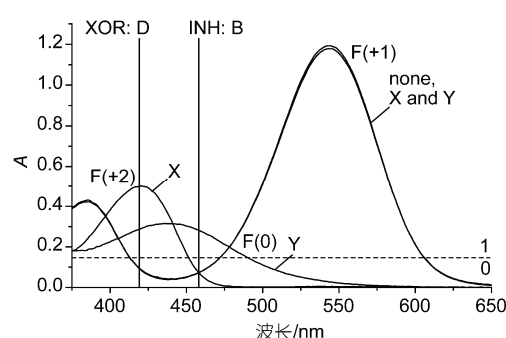


图 1 加酸(X)加碱(Y)后 $F(+1)$ 溶液紫外光谱图变化

NO⁺BF₄⁻催化脱除 TBS 和 THP 保护基还原羟基的研究

王建涛, 伍文韬, 徐艳芬, 吴隆民*

兰州大学, 功能有机分子化学国家重点实验室, 兰州 730000

* 联系人, E-mail: nlaoc@lzu.edu.cn

2009-06-20 收稿, 2009-08-18 接受

国家自然科学基金资助项目(20572040)

有机合成中, 叔丁基二甲基硅甲(TBS)醚和四氢吡喃(THP)醚常被用以保护羟基, 氟离子和酸性水溶液又可以很容易地使其分解而脱保护。近年来, 化学氧化法脱除这些保护基尽管有了新的进展, 然而用于此目的

的氧化剂却存在一些缺点, 诸如: 用量大、反应条件苛刻、操作复杂等。本文报道了一个应用 NO⁺BF₄⁻催化而有效地脱除 TBS 和 THP 保护基的新方法, 其优点是反应条件温和, 不影响分子中其他的保护基。

NO⁺BF₄⁻ 既是一个强氧化剂, 它的还原电位 $E_{\text{red}}^0 = 1.50 \text{ V}$ (参比: 饱和甘汞电极), 又是一个强的亲电试剂。我们发现, 在甲醇中, 催化量(5%摩尔分数)的 NO⁺BF₄⁻可以十分有效、快速地使 TBS 醚脱保护, 高产率地生成对应的醇(图 1)。当同时有其他保护基, 如苄基、叔丁基二苯基硅(TBDPS)醚存在时, 脱除 TBS 保护基的反应可以选择性地发生。分子中的环氧片段也不会受到干扰。烯丙类醚、炔丙醚之脱保护基反应同样可以顺利进行。分子中有羰基时, 产率偏低。该脱除反应对酚类化合物的 TBS 醚无效。

将此方法应用于 THP 醚的脱保护基时, 反应依然可以顺利进行, 产率很高, 并使苄基或 N-甲苯磺酰基

免受影响。当分子中同时存在有 TBDPS 醚时, 只有部分 THP 醚被脱保护。值得一提的是, 此方法对 THP 酚醚的脱保护基反应具有特殊的优越性。

可以采用一个如图 2 所示的反应机理来诠释应用 NO⁺BF₄⁻ 脱除 TBS 和 THP 保护基的反应, 其可

能仍然是一个 NO⁺-引发的酸催化的反应。

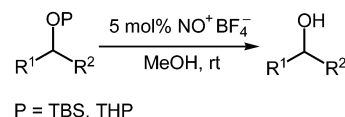


图 1 NO⁺BF₄⁻催化脱除 TBS 和 THP 保护基还原羟基

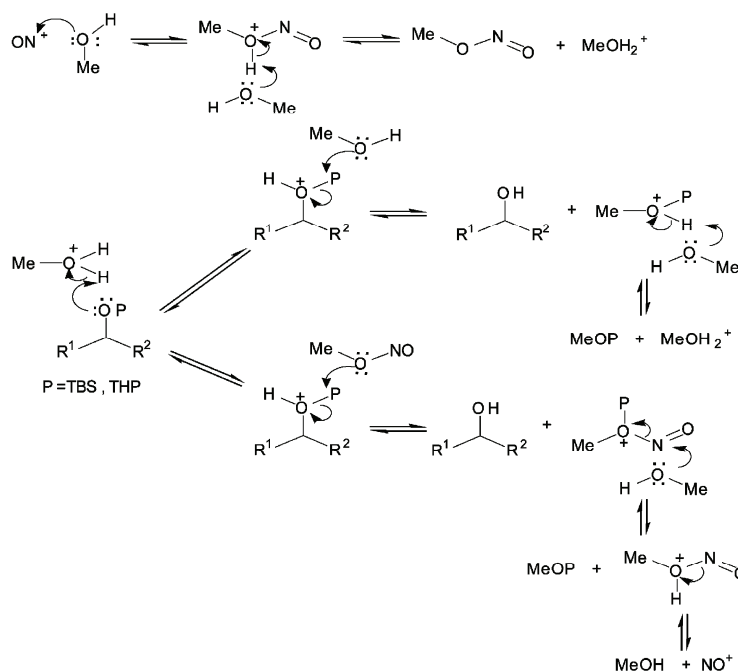


图 2 推测的反应机理

全文见: Wang J T, Wu W T, Xu Y F, et al. Catalytic removal of *tert*-butyldimethylsilyl (TBS) and tetrahydropyranyl (THP) groups from protected alcohols by NO⁺BF₄⁻ in methanol. Chinese Sci Bull, 2010, 55: 2803–2806, doi: 10.1007/s11434-010-3130-7

经 sp^2 碳钯键向 sp^3 碳钯键迁移进行的烯丙基胺化反应李必杰^①, 施章杰^{①②*}^① 北京分子科学国家实验室, 教育部生物有机与分子工程重点实验室, 北京大学绿色催化中心, 北京 100871;^② 中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032

* 联系人, E-mail: zshi@pku.edu.cn

2009-07-09 收稿, 2010-04-16 接受

国家自然科学基金(20542001, 20521202)和国家重点基础研究发展计划(2009CB825300)资助项目

近年来, 钯催化的 C-N 键偶联反应, 包括芳基、烯基、烯丙基以及烷基的 C-N 形成反应的研究十分广泛, 取得了很大进展, 并在全合成和药物合成中有很多的应用. 通常情况下, 该类胺化反应中 C-N 键的形成发生在起始原料含离去基团的碳上. Larock 及其他研究小组发展了 1,4-钯迁移的体系, 过程中起始氧化加成得到的烯基/芳基 sp^2 C-Pd 键经 1,4-钯迁移得到 4 位的烯基/芳基 C-Pd 键, 再进行后续的反应. 这些反应中, 迁移后得到的 C-Pd 键可发生 Heck 反应、直接芳基化反应 (direct arylation)、Suzuki 偶联等, 但以 C-N 键形成形式终止的反应还未见报道.

我们在研究 3-苯基-2-溴丙烷作为起始原料与胺的偶联时, 意外地发现反应并没有生成目标产物, 而是得到了烯丙基胺. 这个从烯基卤化物胺化生成烯丙基胺的反应引起了我们的兴趣. 我们决定对反应进行系统地优化. 经过大量的尝试, 我们发现在催化量的 $Pd(OAc)_2$, Ag_2CO_3 存在下, 3-苯基-2-溴丙烷能很好地与哌啶发生反应, 以 62% 的分离产物得到单一的 (*E*)-1-(3-苯基)哌啶. 在此优化的反应条件基础上, 我们对底物的适用性进行了研究. 从结果分析发现, 苯环上的拉电子基和给电子基对反应产率的影响都不大, 均以中等产率得到了目标产物. 其他二级胺如吗啡

啉、四氢异喹啉也能作为亲核试剂. 但是, 一级胺不适合于该反应, 具体的原因目前还不清楚.

我们对机理也进行了研究, 发现该钯迁移过程不涉及芳环的 C-H 键. 如果将烯丙位的氢进行氘代, 从反应产物的核磁可以看出氘迁移到了烯烃上. 基于这些结果, 我们提出以下可能的催化循环. 烯基溴化物对零价钯氧化加成得到烯基钯, 接着 β -H 消除得到苯基联烯和钯氢物种, 联烯的一个双键对钯氢物种进行插入得到烯丙基钯, 最后, 二级胺对烯丙基钯的亲核取代得到烯丙基化产物并再生零价钯完成催化循环(图 1).

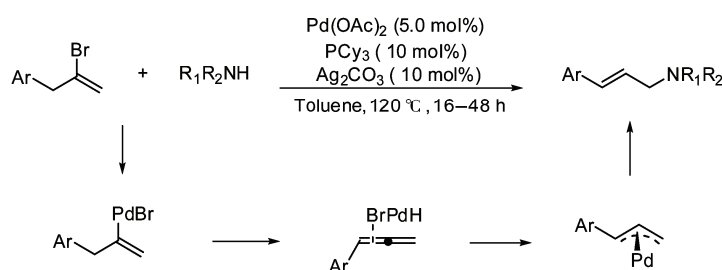


图 1 烯基钯向烯丙基钯的迁移-胺化反应

全文见: Li B J, Shi Z J. An unexpected palladium migration from vinylic sp^2 carbon to allylic sp^3 carbon. Chinese Sci Bull, 2010, 55: 2807-2810, doi: 10.1007/s11434-010-4034-2

无保护基策略不对称合成大阪金龟信息素异构体

林利, 李阿妮, 赵庆阳, 杨帆致, 尹稳, 王锐*

功能有机分子化学国家重点实验室, 兰州大学生物化学与分子生物学研究所, 兰州 730000

* 联系人, E-mail: wangrui@lzu.edu.cn

2009-10-20 收稿, 2010-02-02 接受

国家自然科学基金资助项目(20772052)

手性 γ -丁内酯是众多具有良好生物学活性化合物的重要结构单元, 同时也是有机合成中的重要中间体. 不同构型的手性 γ -丁内酯所表现的生物学活性往往相差甚远, 然而简便的对映选择性合成手性 γ -丁内酯的方法却鲜有报道. 近来我们成功地以不对称末端炔对醛加成所得的手性 γ -羟基- α,β -炔酸酯为关键中间体, 经三步简单转换得到了两类结构类似的昆虫信息素, 但是所得手性 γ -丁内酯的光学纯度(84% ee)有待于进一步提高. 由此前的工作推测, 将 α,β -炔丙醛替换为 α,β -烯丙醛能够有效提高末端炔对其不对称加成的对映选择性, 因此我们开展了本工作.

首先以丙炔醇为原料, 经简便的偶联、Lindlar 还原即得到了烯丙醇原料 **23**, 但是随后经 Swern 氧化却未能得到顺式烯丙醛 **24a**, 而是得到了烯键异构化的反式烯丙醛 **24b**. 按照此前工作中的最优条件, 在二乙基锌的促进下 L^* -Ti 能够成功地催化丙炔酸酯(MPA)对 **24b** 的不对称加成, 并以高达 92% 的 ee 值得到 86% 的关键中间体 γ -羟基- α,β -炔酸酯 **25**. 随后经三步连续的炔键 Lindlar 还原、内酯化及共轭烯键选择性还原, 以 86% 的总收率得到大阪金龟信息素的异构体(4*S*,5*E*)-**1'** (图 1). 需要着重指出的是, 由关键中间体 **25** 向(4*S*,5*E*)-**1'** 的三步转换简

便易行, 反应速度较快, 过程中不需要其他分离操作而只需要最后一步柱层析简单分离即可, 大大提高了合成效率.

综上所述, 我们以 α,β -烯丙醛 **24b** 为原料大大提高了不对称制备手性 γ -羟基- α,β -炔酸酯关键中间的对映立体选择性, 经三步简单的化学转换, 高产率地完成了大阪金龟信息素异构体的不对称全合成. 该合成策略简便实用, 原料前体合成简便, 中间体的官能团转换方法成熟, 易于操作, 无需进行繁琐的官能团保护和脱保护过程, 绿色经济, 必将适用于其他各类手性 γ -丁内酯类化合物的不对称全合成.

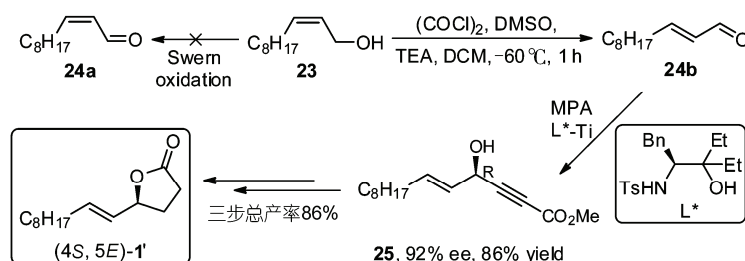


图1 大阪金龟信息素异构体的不对称合成

通过平行合成技术拆分沙丁胺醇

钟庆林, 彭晓华, 吴同飞, 付芳敏, 崔欣, 朱瑾, 邓金根*

手性药物国家工程研究中心, 四川省不对称合成与手性技术重点实验室, 中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041

* 联系人, E-mail: jgdeng@cioc.ac.cn

2009-11-09 收稿, 2010-02-23 接受

国家自然科学基金资助项目(29790125, 29972039, 20025205)

设计和合成了一系列 O,O'-二芳基甲酰基-L(-)-酒石酸化合物 **2**(图 1), 并建立了一个拆分剂库. 通过平行合成方法, 应用这个拆分剂库于消旋沙丁胺醇(**1**)的拆分. 研究发现拆分剂芳环上取代基的结构和位置对拆分的非对映选择性和拆分效率有很大的影响. 通过平行合成方法筛选出有效的拆分剂 O,O'-二芳

基甲酰基-L(-)-酒石酸(**2a**)和(**2i**), 分别给出了 75% de 和 90% de, 两者的拆分效率都已达到 0.95. 同时, O,O'-二苯基甲酰基-L(-)-酒石酸(**2a**)已应用于(R)-(-)-沙丁胺醇(**1**)的工业制备. 另外, 我们根据拆分剂结构的相似性组成了三组分的“family”, 即 3 个拆分剂的 1:1:1 摩尔比的同系物, 并应用于消旋沙丁

胺醇(**1**)的拆分. 可是, 通过三组分的“family”对沙丁胺醇(**1**)的拆分效果发现, “family”拆分剂组合并不能提高沙丁胺醇(**1**)拆分的非对映选择性和拆分效率. 相反, 化学结构相差较大的三组分 1:1:1 摩尔比的混合物(**2a+2b+2g**)具有最好的协同作用, 非对映选择性(de)为 96%, 拆分效率高达 0.99.

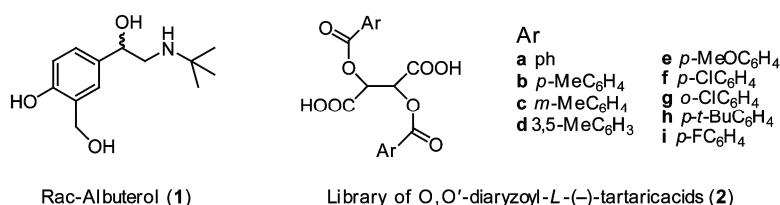


图 1 化合物 **1** 和 **2** 的结构式

邻位酚羟基作为辅助基团的铜催化二级醇的氧化

万常峰, 范锦敏, 张金堂, 汪志勇*

中国科学技术大学化学系, 合肥 230026

* 联系人, E-mail: zwang3@ustc.edu.cn

2009-07-23 收稿, 2010-11-20 接受

国家自然科学基金资助项目(20628202, 90813008)

邻酚羟基二芳基甲酮化合物是合成天然产物、药物以及一些有机材料的重要中间体, 如这类化合物是合成香豆素、苯并呋喃衍生物的重要原料. 最近的研究还发现, 这类化合物可作为光稳定剂和紫外吸收剂. 由于邻酚羟基二芳基甲酮化合物在合成和其他方面的广泛运用, 这类化合物的合成方法长期以来一直受到合成工作者的重视. 其常用制备方法是经典的 Fries 重排反应和 Friedel-Crafts 反应, 然而这些制备方法有一定的缺陷, 通常需要化学计量的路易斯酸, 如 AlCl_3 , 而且存在一个区域选择性的问题. 制备这类化合物还可以采用当量的金属氧化剂氧化. 最近发展起来的几种制备方法需要比较复杂的原料. 所以, 发展一种更为温和、更

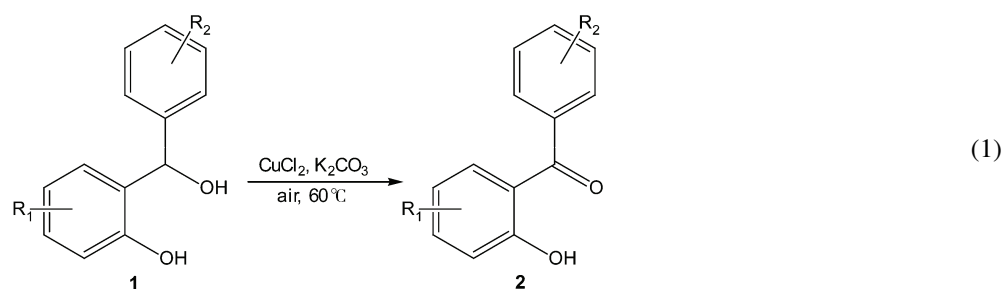
为实用的制备邻酚羟基二芳基甲酮化合物的方法仍然是非常必要的.

醇氧化到相应的羰基化合物的反应在有机合成中是属于比较常见的反应, 对该类反应已有较多的研究, 现有的合成方法中有大量的金属催化氧化报道, 如 Rh, Ru, Pd, Cu 等金属均能作为氧化的催化剂. 而铜由于毒性低, 价格便宜以及具有比较好的催化活性, 已经越来越广泛地应用于有机合成化学中. 在铜催化的氧化反应中, 许多都需要配体参与, 在纯氧条件下才能比较好地进行. 最近我们在实验过程中发现用化合物 **1** 作为反应底物, 在无配体、催化量的铜盐以及空气作为氧化剂的反应条件下, 化合物 **1** 能够以比较高的产率转化为相应的化合物 **2** (式(1)). 经过条件优化, 含各种取代基的底物

都能转化成目标产物, 因此, 这个反应有一定的底物适用性.

至于反应的机理部分, 我们做了几个对比实验来验证邻酚羟基的作用, 实验结果表明, 没有邻位酚羟基或该酚羟基被保护时, 反应效率非常低. 在这样实验事实基础上, 我们提出了可能的邻位羟基辅助氧化的反应机理.

简而言之, 从合成方法来说, 我们发展了一种比较好的制备邻酚羟基二芳基甲酮化合物的新方法; 从反应的新颖性来说, 这是一个以无配体、催化量的铜、空气作为氧化剂来催化的温和氧化反应, 之前几乎没有该方面的文献报道. 并且我们在实验结果和相关文献的基础上提出了一种可能的邻酚羟基辅助氧化的反应机理过程.



烯烃与膦组成的亲核性体系催化羰基化合物的氰硅化反应

汪秀, 方帆, 田仕凯*

中国科学技术大学化学系, 合肥 230026

* 联系人, E-mail: tiansk@ustc.edu.cn

2009-10-11 收稿, 2010-01-29 接受

国家自然科学基金(207032006, 20672105)和中国科学院百人计划资助项目

有机催化具有无金属、实验操作简便、催化剂容易回收和再利用等优点, 为现代有机合成方法学提供了新的发展空间. 由于碳亲核试剂可与碳亲电试剂生成稳定的碳-碳键, 后者不易断裂而进行催化循环, 因而碳亲核试剂的催化潜力鲜有研究. 贫电子烯烃可与膦反应而生成具有亲核性的两性离子, 在有机合成中有重要应用. 我们希望利用烯烃/膦加成物的亲核性来活化三甲基氰硅烷(TMSCN), 并进而催化羰基化合物的氰硅化反应, 生成羟腈硅醚(图1). 羟腈硅醚可被转化为 α -羟基羰基化合物和 β -氨基醇等重要的有机合成中间体.

丙烯酸甲酯、三苯基膦和三甲基氰硅烷的1:1:1混合物的红外光谱图中出现了一个新的较强氰基伸缩振动吸收峰(2254 cm^{-1}), 表明三甲基

硅烷被原位生成的丙烯酸甲酯/三苯基膦加成物活化, 虽然活化模式尚不清楚. 需要指出的是, 单用丙烯酸甲酯或者三苯基膦均不能明显活化三甲基氰硅烷.

在以2-庚酮为底物的氰硅化反应中, 我们发现价廉易得的丙烯酸甲酯和三苯基膦合用时不但具有很高的催化活性, 而且避免了烯烃/膦加成物进攻贫电子烯烃和羰基化合物等副反应. 溶剂对反应也有很大的影响. 一系列条件优化实验表明, 三氯甲烷是最佳溶剂.

在室温下使用3%(摩尔分数)的三苯基膦和3%的丙烯酸甲酯催化2-庚酮和三甲基氰硅烷在三氯甲烷中的反应, 2 h后就以98%的产率得到相应的羟腈硅醚. 在此氰硅化反应条件下, 多种环状的或者非环状的烷

基酮、烯基酮、芳基酮都能够以优秀的产率转化为相应的羟腈硅醚. 值得注意的是, α,β -不饱和酮的氰硅化反应只给出了1,2-加成产物; 含缩醛等酸性敏感基团的酮、高位阻酮、二芳基酮的氰硅化反应都可以顺利进行, 并给出优秀的产率. 虽然醛容易与烯烃/膦加成物发生反应, 但我们发展的氰硅化反应条件可以有效地避免该副反应, 因而芳香醛、杂芳醛以及脂肪醛都可以顺利进行氰硅化反应, 并以优秀的产率给出相应的羟腈硅醚. 这些研究表明, 丙烯酸甲酯和三苯基膦组成的亲核性体系在室温下可高效地催化羰基化合物的氰硅化反应, 为利用烯烃/膦加成物的亲核性来发展新型有机催化反应提供了新途径.

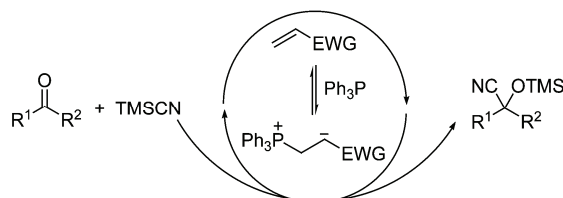


图1 烯烃/膦催化羰基化合物的氰硅化反应
EWG代表吸电子基团

全文见: Wang X, Fang F, Tian S K. Combined use of an alkene and a phosphine as a nucleophilic catalyst system for the cyanosilylation of carbonyl compounds. Chinese Sci Bull, 2010, 55: 2820–2823, doi: 10.1007/s11434-010-4029-z

可溶性聚乙二醇负载的烟酰胺辅酶模型物 设计合成及应用

梅连瑞, 朱晓晴*, 程津培

南开大学元素有机化学国家重点实验室, 天津 300071

* 联系人, E-mail: xqzhu@nankai.edu.cn

2009-07-03 收稿, 2010-01-14 接受

国家自然科学基金资助项目(20921120403, 20832004, 20721062, 20672060)

烟酰胺辅酶(NADH)是生命体内最重要的一种氧化还原辅酶, 广泛地参与生命体的氧化还原反应. 由于 NADH 辅酶的活性中心是 1, 4-二氢吡啶, 近些年来人们设计合成了各种各样的 1, 4-二氢吡啶衍生物, 如 1-苄基-1,4-二氢烟酰胺(BNAH), N-甲基-9, 10-二氢吡啶(N-CH₃-AcrH₂)以及汉斯酯(HEH)等作为 NADH 的模型物来研究烟酰胺辅酶在生命体内的氧化还原反应机理. BNAH 由于其结构与 NADH 活性中心的结构接近, 使用最为广泛. 与此同时, 由于具有很强的氧化还原能力, BNAH 在有机合成上作为还原剂也被广泛地使用. 但是由于 BNAH 是有机小分子化合物, 它作为有机还原剂存在着一些缺点和不足, 如反应需要大量的溶剂, 生成的产物不易分离, 试剂不易回收利用等. 为了克服 BNAH 作为还原剂的缺点和不足, 我们利用有机固相合成法的优点和可溶性聚合物的特点对 BNAH 的结构进行了修饰改造, 设计合成了新一类可溶性的聚乙二醇负载的 NADH 模型物(PEG-BNAH, 图 1), 并考察了这类可溶性高聚物负载的 NADH 模型物作为一类新型有机还原剂的氧化还原活性和循环再生性以及其可能的反应机理(图 2). 结果表明, 这类新型可溶性聚

乙二醇负载的 NADH 模型物不仅具有很高的还原能力, 而且反应无需溶剂, 产物容易分离, 可多次循环再生, 很好

地克服了 BNAH 小分子有机化合物作为还原剂存在的缺点和不足, 可以作为绿色有机还原剂用于有机合成.

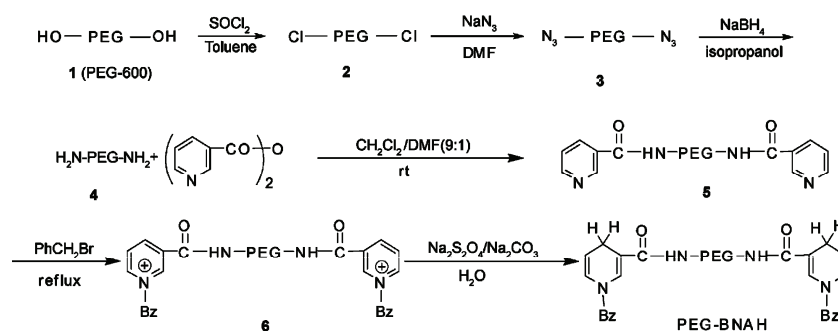


图 1 PEG-BNAH 设计合成路线

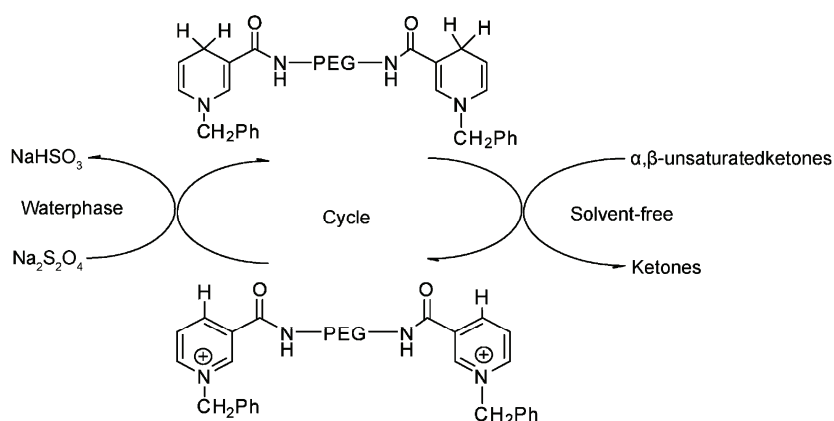


图 2 PEG-BNAH 还原 α, β -不饱和酮的循环使用示意图

核酸对光色素荧光猝灭和结合的相互作用

李辉, 江致勤*, 张荣华

同济大学化学系, 上海 200092

* 联系人, E-mail: zqjiang@tongji.edu.cn

2009-12-20 收稿, 2010-04-01 接受

国家自然科学基金资助项目(20272042, 20972113/B020502)

最新研究进展显示, 核酸在受电子小分子探针作用下的电子转移过程最终会导致核酸碱基侧链的突变及核酸主链的断裂, 因此探索分子探针与核酸相互作用机理在生物学和医学领域具有非常重要的意义. 近来各种光谱方法例如荧光、紫外吸收光谱、循环伏安、X 光晶体衍射以及瞬态闪光光解、圆二色散等成为研究分子探针与核酸相互作用的有力工具.

本文应用荧光和紫外吸收光谱研究了光色素(二甲基异咯嗪, LC, 图 1).

作为内源性电子受体荧光探针与核酸及其前体(核酸碱基、核苷)的相互作用以及与 DNA 结构和性能的

关系, 系统测定了核酸及其前体对 LC 的荧光猝灭速度常数和核酸-LC 的结合常数, 考察了一系列的影响因素.

Rehm-Weller 理论分析表明, 核酸及其前体向 LC¹ 电子转移的自由能变化为负值, 是热力学有利的过程. 实验证实, 一系列核酸及其前体对 LC 均呈现强烈的荧光猝灭作用并符合 Stern-Volmer 线形关系, 荧光猝灭速度常数为 1×10^{10} – $20 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 数量级, 处于扩散控制速度极限范围, 说明这些荧光猝灭作用具有电子转移性质.

介质、温度以及正、负离子浓度对于 ctDNA 体系的荧光猝灭有较明显的影响, 论证分析了这些影响的动态、静态荧光猝灭机理.

实验证实, LC-ctDNA 体系紫外吸收光谱(图 2) $\lambda = 282 \text{ nm}$ 处出现等光点, 表明 LC-ctDNA 之间形成络合物. $\lambda = 354 \text{ nm}$ 处还呈现显著的减色效应(50%), 由此通过紫外吸收光谱滴定方法测定其结合常数 $K = 1.0 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. 此外, 通过荧光光

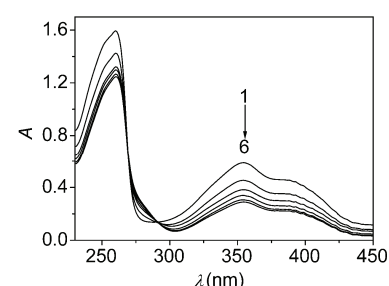


图 2 LC-ctDNA 体系紫外吸收光谱
曲线 1~6: [ctDNA] = 0, 4.78×10^{-6} , 7.89×10^{-6} , 1.01×10^{-5} , 1.17×10^{-5} , $1.30 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, [LC] = $2.88 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

谱的 Scatchard 线形关系测定得到 $K = 3.4 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. 两者数值相近, 均证明 LC 与 ctDNA 形成稳定的络合物. 双螺旋 ctDNA 热变性时解体形成单螺旋 dnDNA, 通过两者的紫外吸收和荧光光谱、偏振荧光、黏度等参数的变化规律以及 LC-EB 双探针方法研究了 LC-ctDNA 络合物的结合模式, 阐明 LC 与 ctDNA 之间形成以 LC 探针垂直嵌入 ctDNA 核酸双螺旋主链的强嵌入结合模式.

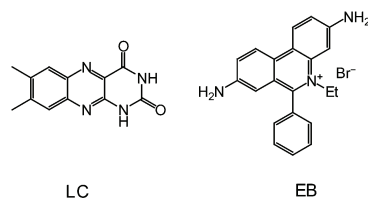


图 1 LC 和 EB 的结构式

β -环糊精修饰的碳纳米晶合成及其荧光行为

姜桥, 张衡益, 刘育*

南开大学化学系, 元素有机化学国家重点实验室, 天津 300071

* 联系人, E-mail: yuliu@nankai.edu.cn

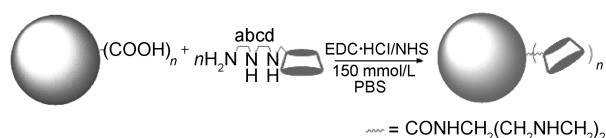
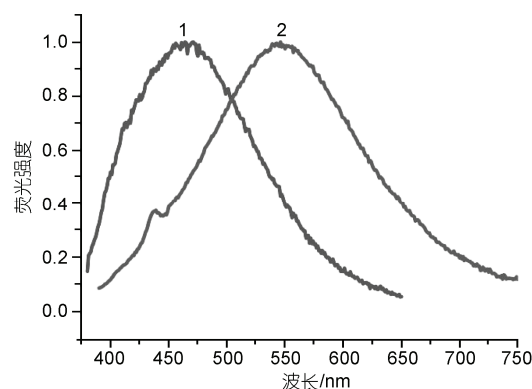
2009-11-05 收稿, 2010-01-19 接受

国家重点基础研究发展计划(2006CB932900)和国家自然科学基金(20932004, 20972077)资助项目

作为一种量子尺度的碳类似物, 荧光碳纳米晶(CNCs)在生物标记、生物成像以及生物探针等方面越来越受到人们的重视. CNCs 是一种新的带有荧光的碳基纳米材料. 它们通常是以 2~10 nm 的尺度分散在水溶液中, 其毒性较之传统的半导体纳米晶 CdSe, CdTe 和 CdSe/ZnSe 更低. 这里, 我们利用单(6-二乙烯三胺基-6-脱氧)- β -环糊精(DETA- β -CD)与羧基化的 CNCs 反应制备了水溶性的 β -环糊精修饰碳纳米晶(DETA- β -CD-CNCs)(图 1), 并且通过核磁(NMR)、红外(FT-IR)、透射电子显微镜(TEM)和紫外-可见光谱(UV-Vis)等对其进行了表征. 在 FT-IR 实验中, CNCs

中的 COOH 特征峰($\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰, 1730 cm^{-1})的消失及 DETA- β -CD-CNCs 中 CONH 特征峰($\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动, 1650 cm^{-1} 及 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动和 $\text{C}-\text{N}-\text{H}$ 变形振动, 1550 cm^{-1})的出现表明, β -CD 已经修饰到 CNCs 的表面. TEM 实验显示, DETA- β -CD-CNCs 的粒子分布在 4.6~6.6 nm 之间, 比未经环糊精修饰的 CNCs 直径增加约 1.5 nm, 进一步证明了上述结果. 在发光性能方面, 尽管与未修饰的 CNCs 类似, DETA- β -CD-CNCs 的发射波长也随着激发波长的变化而变化, 但在相同激发波长下, DETA- β -CD-CNCs 的发射波长较 CNCs 发生了明显的蓝移. 如在 365 nm 激发

下, 蓝移达到 90 nm (图 2), 并且其量子产率也从 1.05% 提高到 8.41%. 这种现象可以解释为修饰到 CNCs 表面的 β -CD 通过钝化作用使 CNCs 的能级发生了变化, 从而造成了荧光的蓝移和量子产率的提高. 进而, 我们通过荧光光谱研究了它和(二茂铁基甲基)三甲基碘化铵(Fc^+)的光诱导电子转移(PET)过程. 结果表明, 随着 Fc^+ 的加入, DETA- β -CD-CNCs 的荧光被猝灭了, 而金刚烷酸钠(Ad $^-$)能够将 Fc^+ 从环糊精的空腔中逐出, 从而使 DETA- β -CD-CNCs 的荧光逐步恢复. 由于该体系兼具 CNCs 和 β -CD 的特点, 从而在化学和生物方面有潜在的应用前景.

图 1 β -环糊精修饰的碳纳米晶的合成路线图 2 β -环糊精修饰的碳纳米晶(1)和碳纳米晶(2)在水溶液中的荧光发射谱图
激发波长 365 nm

全文见: Jiang Q, Zhang H Y, Liu Y. Synthesis of β -cyclodextrin-modified carbon nanocrystals and their fluorescent behavior. Chinese Sci Bull, 2010, 55: 2835–2839, doi: 10.1007/s11434-010-3252-y

手性螺[4,4]-1,6-壬二烯骨架双噁唑啉配体的合成

韩召斌^①, 王正^①, 张绪穆^{①②}, 丁奎岭^{①*}^① 中国科学院上海有机化学研究所, 金属有机化学国家重点实验室, 上海 200032;^② Department of Chemistry and Chemical Biology, Center of Molecular Catalysis, Rutgers, the State University of New Jersey, New Jersey 08854-8066, USA

* 联系人, E-mail: kding@mail.sioc.ac.cn

2009-08-31 收稿, 2010-01-14 接受

国家自然科学基金(40730104)和中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-117)资助

设计、合成结构多样的手性配体一直是不对称催化领域的核心问题之一. 近年来, 具有 C_2 -对称性的双噁唑啉配体在有机金属催化中受到广泛关注. 本文从外消旋的螺[4,4]-壬烷-1,6-二酮出发, 经过 6 步反应, 设计、合成了一系列基于螺[4,4]-1,6-

壬二烯骨架的光学纯双噁唑啉手性配体(图 1), 其关键步骤是两次运用钯催化的三氟甲磺酸烯基酯的羰化酰胺化反应, 方便地在螺环骨架上构建了噁唑啉环, 所得中间体的一对非对映异构体可以通过简单的柱层析方法实现简单分离. 目标配体(R,S ,

S)-**1b** 的结构经过 X 射线单晶分析进行了确证. 再此基础上, 初步考察了螺环骨架双噁唑啉配体在铜催化的茚酮酸甲酯的不对称 α -氯化反应中的应用, 发现催化反应可以高效地进行, 以 99% 的收率和 17% 的对映选择性得到目标产物(图 1).

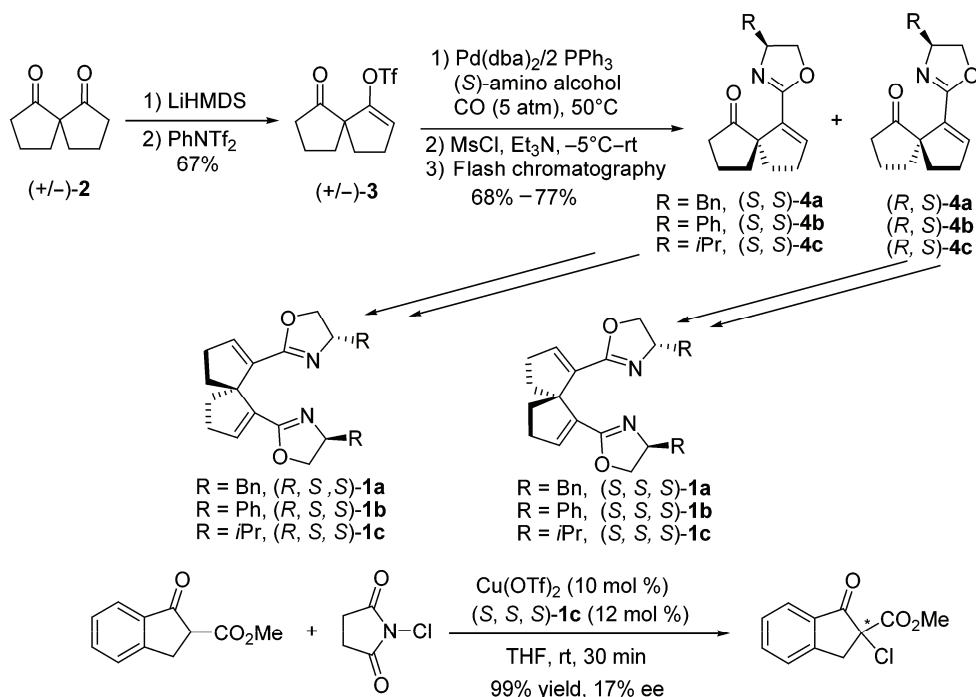


图 1 双噁唑啉配体的合成及其在铜催化的茚酮酸甲酯的不对称氯化反应

全文见: Han Z B, Wang Z, Zhang X M, et al. Synthesis of novel chiral bisoxazoline ligands with a spiro[4.4]-1,6-nonadiene skeleton. Chinese Sci Bull, 2010, 55: 2840–2846, doi: 10.1007/s11434-010-4009-3

γ -取代的 α -重氮 β -羰基酯化合物的烯醇锂盐对 *N*-亚磺酰亚胺的高度非对映选择性加成

莫凡洋, 李飞, 王剑波*

北京分子科学国家实验室, 教育部生物有机和分子工程重点实验室, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

* 联系人, E-mail: wangjb@pku.edu.cn

2009-07-08 收稿, 2009-12-01 接受

国家重点基础研究发展计划(2009CB825300)和自然科学基金(20832002, 20772003, 20821062)资助项目

α -重氮 β -羰基酯衍生物是一类重要的多官能团分子构件, 对这类化合物进行衍生化可以得到很多在生物、制药或材料等领域里有重要应用价值的分子. 由 α -重氮 β -羰基酯对手性 *N*-亚磺酰基亚胺进行高度非对映选择性加成可以得到 δ -氨基 α -重氮 β -羰基酯, 进一步经由重氮分解的分子内关环, 再经衍生可以得到单一手性的含氮五元杂环. 光学活性的含氮五

元杂环是重要的手性砌块, 广泛应用于有机合成研究、制药及材料科学. 另外, 这类光学活性的含氮五元杂环结构也经常出现在天然产物的生物碱中, 因此具有较大的研究价值.

本文在之前的研究基础上, 在 α -重氮 β -羰基酯化合物的 γ 位进一步进入基团, 考察修饰后的重氮酯的烯醇锂盐对 *N*-亚磺酰基亚胺的非对映选择性, 发现在 γ 位引入甲基或乙基时,

可以顺利得到加成产物, 同时非对映选择性较高; 但当 γ 位引入苯基时, 由于位阻较大, 不能得到预期的加成产物(图 1).

进一步应用已开发的方法学, 我们对 γ -甲基 α -重氮 α -乙酰烯丙氧基酯的烯醇锂盐对手性 *N*-亚磺酰基对氯苯基亚胺的加成产物进行后续衍生化, 分别得到 4 位甲基取代的 2-氧代和 3-氧代吡咯烷酮(图 2).

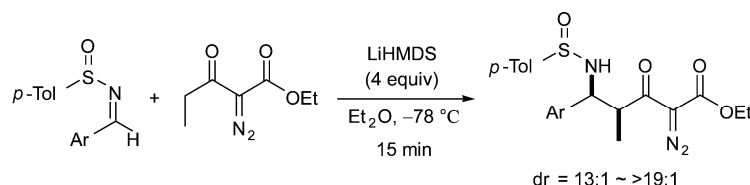


图 1 γ -取代的 α -重氮 β -羰基化合物的烯醇锂盐对 *N*-亚磺酰基亚胺的高度非对映异构加成

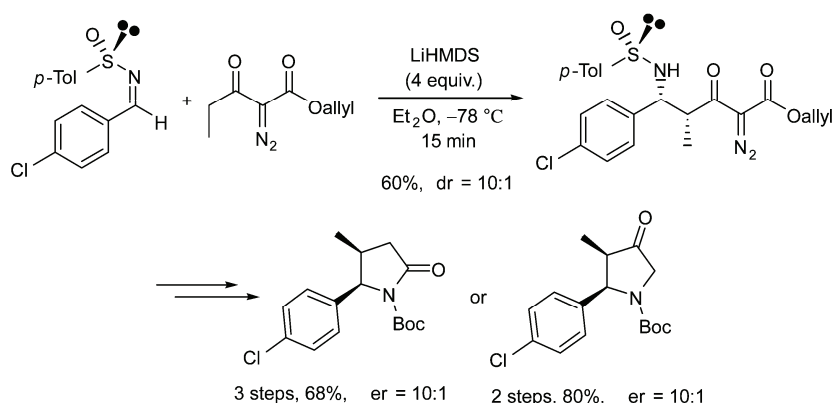


图 2 4,5-二取代 2-氧代或 3-氧代吡咯烷酮的高度非对映选择性合成

全文见: Mo F Y, Li F, Wang J B. Diastereoselective addition of lithium enolate of γ -substituted α -diazoacetate to *N*-sulfinyl imines. Chinese Sci Bull, 2010, 55: 2847–2854, doi: 10.1007/s11434-010-3140-5

汉斯酯 1,4-二氢吡啶衍生物的光氧化

王登慧, 刘强, 陈彬, 张丽萍, 佟振合*, 吴骊珠*

光化学转换与功能材料重点实验室, 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190

* 联系人, E-mail: lzwu@mail.ipc.ac.cn

2009-10-30 收稿, 2010-01-22 接受

国家自然科学基金(20732007, 2092102033, 20973189)、国家重点基础研究发展计划(G2007CB808004, 2009CB22008)和中国科学院资助项目

辅酶 NAD(P)H 在生物体系的氧化还原过程中扮演着重要角色, 其活性部位 1,4-二氢吡啶环的芳构化反应与生命体的新陈代谢紧密相关. 设计合成结构相对简单的辅酶 NAD(P)H 模型化合物, 并模拟其在生物体内的氧化还原过程引起了化学家们的兴趣. 汉斯酯 1,4-二氢吡啶(1,4-DHP)是一类常见的辅酶 NAD(P)H 模型化合物, 研究其光氧化反应对认识辅酶 NAD(P)H 的作用机理及合成吡啶类衍生物具有重要意义. 作为大多数生命体新陈代谢所必需的氧化剂, 氧气

在光反应芳构化 1,4-DHP 中的应用受到关注, 但作用机理不详. 本文详细研究了氧气在 1,4-DHP 光氧化芳构化反应中的作用. 研究发现, 利用波长 $\lambda > 300$ nm 的光直接照射氧气或者空气饱和的 1,4-DHP 乙腈溶液, 可以高产率地生成相应的芳构化产物——多取代吡啶(图 1), 同时伴有 H_2O_2 的生成; 但当没有氧气存在时, 芳香化反应不能发生. 我们利用 DMPO 在反应体系中捕获到超氧负离子自由基 ($\text{O}_2^{\cdot-}$) 的 ESR 信号. 光谱、电化学研究和 Rehm-Weller 方程的计算表明, 超

氧负离子自由基 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 是由 1,4-DHP 与基态氧分子之间发生的光诱导电子转移反应产生的. 这一活性中间体在反应中加速了芳构化产物的生成(图 2). 本工作揭示了汉斯酯 NAD(P)H 模型化合物光氧化反应的作用机理, 提供了一条合成吡啶类衍生物的简洁有效途径. 需要指出的是, 由于超氧负离子自由基 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 是导致生物组织中大分子氧化损伤的高活性物种, 这一研究结果对设计有效的抗氧化剂具有一定的参考价值.

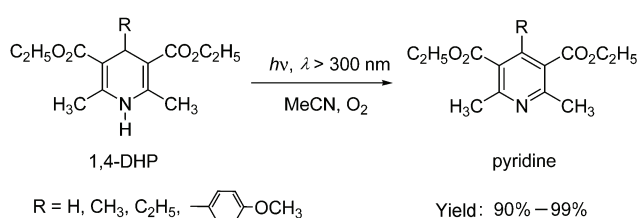


图 1 汉斯酯 1,4-二氢吡啶衍生物的光氧化反应

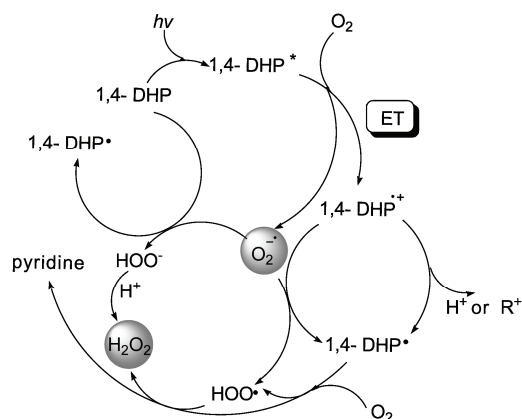


图 2 汉斯酯 1,4-二氢吡啶衍生物光氧化可能的反应机理

间位取代固有手性氨基杯[4]芳烃衍生物的有效合成和拆分

徐珍香, 张春, 黄志镗, 陈传峰*

中国科学院化学研究所, 北京 100190

* 联系人, E-mail: cchen@iccas.ac.cn

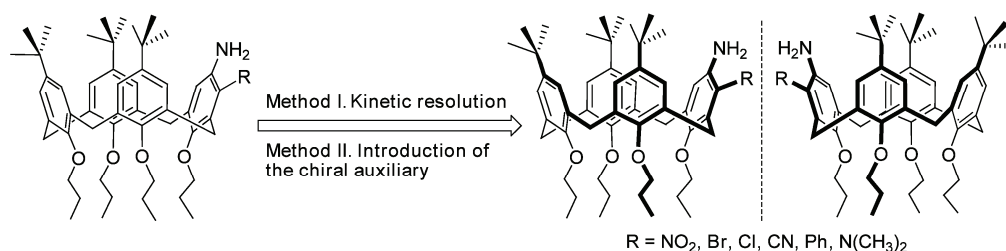
2009-06-20 收稿, 2009-08-26 接受

国家自然科学基金资助项目(20625206)

固有手性杯芳烃由于具有独特的结构以及在手性识别和不对称催化中的潜在应用而引起了人们越来越广泛的关注, 然而固有手性杯芳烃的合成, 尤其是有效的拆分依然是该研究领域的一个难点. 在前面研究工作的基础上, 本文详细地描述了一系列不同官能团化间位取代固有手性氨基杯[4]芳烃衍生物的方便有效的合成和拆分方法. 首先, 经过条件优化, 发现在催化量醋酸存在下, 间位硝基取代的固有手性氨基杯[4]芳烃可以高产率地直接用浓硝酸硝化乙酰氨基杯[4]芳烃, 然后再在正丁醇和二甲基亚砜中通过用氢氧化钡水解得到. 类似地, 间

位溴和氯取代的固有手性氨基杯[4]芳烃也可以分别直接通过在 2-丁酮中用 *N*-溴代琥珀酰亚胺或在 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 和 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 存在下用氯化铜与乙酰氨基杯[4]芳烃的溴化和氯代反应, 然后再在正丁醇和二甲基亚砜中通过用氢氧化钡水解得到. 通过在 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 催化条件下, 由间溴取代固有手性氨基杯[4]芳烃与 CuCN 的亲核取代或在碳酸钠存在下与苯硼酸的 Suzuki 偶联反应, 可以方便地分别合成得到间位为氰基和苯基取代的衍生物. 进一步研究了外消旋固有手性氨基杯芳烃的动力学拆分, 研究发现吸电子取代基有助于提高酰化过程的拆分效率, 并且(*cR*)-和

(*cS*)-构型的间硝基固有手性氨基杯[4]芳烃异构体可以通过采用相应的手性酰化试剂分别以 95% 和 99.9% ee 值得到. 此外, 通过引入手性辅助剂 Boc-*D*-脯氨酸或 Boc-*L*-脯氨酸, 经过与上述类似的反应, 也可以方便地得到光学纯的间氰基和苯基取代的固有手性氨基杯[4]芳烃. 不同间位官能团化的光学纯固有手性氨基杯[4]芳烃对映体的 CD 光谱均显示很好的镜像关系, 从而为间位取代氨基杯[4]芳烃的固有手性提供了直接证据. 这些光学纯固有手性氨基杯芳烃衍生物为进一步构筑新型手性受体和发展新型不对称催化剂提供了条件.



全文见: Xu Z X, Zhang C, Huang Z T, et al. Efficient synthesis and resolution of *meta*-substituted inherently chiral aminocalix[4]arene derivatives. Chinese Sci Bull, 2010, 55: 2859–2869, doi: 10.1007/s11434-010-3121-8

氢键介质的折叠体连接的双香豆素衍生物: 通过吸收和荧光光谱研究其溶剂效应

鲁郑全^①, 朱元元^②, 林建斌^②, 蒋锡夔^②, 黎占亭^{②*}

① 河南化学研究所, 郑州 200032;

② 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, 上海 200032

* 联系人, E-mail: ztli@mail.sioc.ac.cn

2009-06-15 收稿, 2009-10-21 接受

国家自然科学基金(20732007, 20921091, 20672137, 20872167)、国家重点基础研究发展计划(2007CB808001)和上海市科学技术委员会(09XD1405300)资助项目

合成了 3 个芳酰胺桥连的双香豆素衍生物 **1**~**3**(图 1). 化合物 **1** 和 **2** 通过分子内 N-H...O 和 N-H...F 氢键诱导形成螺旋构象, 而化合物 **3** 被 N-H...O 氢键诱导产生扩展构象. 我们通过比较这些化合物与控制化合物 **4** 在不同极性溶剂中的吸收和荧光光谱来观察溶剂极性对分子构象的影响. 通过对紫外吸收光谱的比较, 我们发现, 化合物 **1**, **2** 和 **4** 在 DMF 和 DMSO 这类高极性非质子溶剂中的最大吸收波长是相同的, 而在其他非烷烃类溶剂中, 化合物

1 和 **2** 的最大吸收波长相对于化合物 **3** 红移了 2~5 nm, 在烷烃类溶剂中红移程度进一步增强, 达到 6~8 nm. 由于红移是由香豆素单元的堆积作用引起的, 这些数据表明, 化合物中的分子内氢键诱导的折叠构象是随着溶剂极性的减弱而增强的. 同样, 我们对 4 个化合物在不同极性溶剂中的荧光发射光谱进行了比较. 在苯、甲苯以及一些强极性溶剂中, 化合物 **1** 最大荧光发射峰相对于化合物 **3** 均有微小的蓝移. 这一蓝移现象是由于分子内香豆素堆积形成

了激基缔合物. 化合物 **1** 在非极性溶剂中, 其荧光发射发生了相当的红移, 化合物 **2** 在很多溶剂中也均有相当的红移. 这些结果也证明分子内氢键的增强对于折叠骨架具有更好的调控作用. 我们的工作表明, 芳酰胺折叠体骨架中的分子内五元环和六元环 N-H...O 和 N-H...F 氢键在绝大多数的非极性和极性溶剂, 包括甲醇、乙醇和乙腈中均可以形成, 但是在 DMF 和 DMSO 等强极性溶剂中可能不存在或至少是非常弱的.

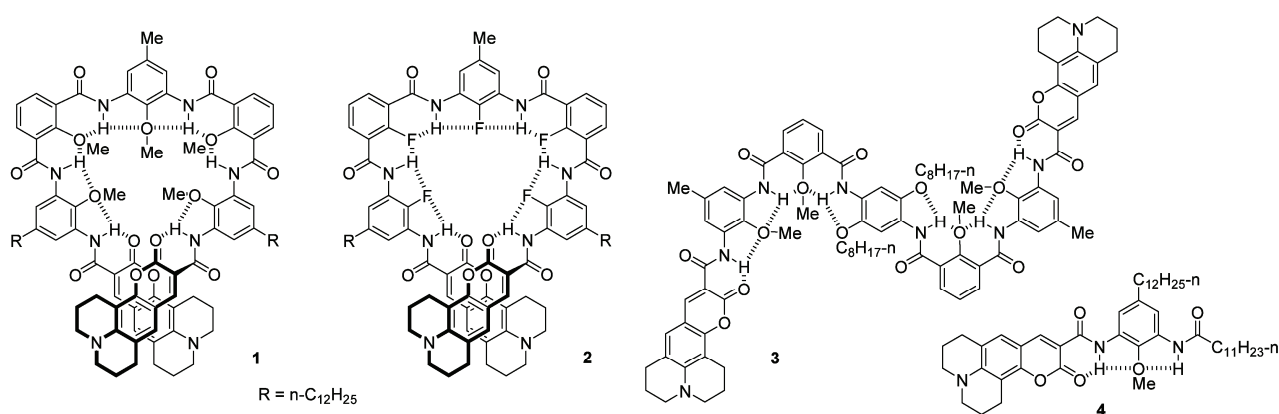


图 1 化合物 1~4 的结构式

全文见: Lu Z Q, Zhu Y Y, Lin J B, et al. Hydrogen bonded foldamer-bridged biscoumarins: A UV-Vis absorption and fluorescent study of the solvent effect. Chinese Sci Bull, 2010, 55: 2870–2878, doi: 10.1007/s11434-010-3132-5

取代的 1,2,4-三唑-3-酮的串联合成

苏叶华, 姜政, 洪灯, 林贤福, 王彦广*

浙江大学化学系, 杭州 310027

* 联系人, E-mail: orgwyg@zju.edu.cn

2009-10-19 收稿, 2010-04-19 接受

国家高技术研究发展计划资助项目(2007AA02Z143)

1,2,4-三唑-3-酮是一类重要的杂环化合物, 其许多衍生物具有抗肿瘤、抗病毒、抗菌、抗氧化、抗炎等广泛的生物活性, 因而它们的合成方法的研究受到人们关注. 经典的方法包括甲酰基半卡巴肼的分子内环化缩合、光气与氨基脲的缩合、异氰酸酯与偶氮二甲酸二异丙酯的 Mitsunobu 反应、氨基脲的缩合等.

作为多组分串联反应合成杂环化合物方法学研究的工作延续, 本研究发展了一种由醛 **1**、肼 **2** 和偶氮二甲酸二烷基酯 **3** 的三组分串联反应合成 1,2,4-三唑-3-酮 **4** 的新方法(图 1). 在三氟甲酸催化下, **1**, **2** 和 **3** 在甲醇中 50℃ 下反应 1.5 h, 以 59% ~ 98% 的产率生成三唑酮 **4** (共 22 个成功例子). 所有产物的结构均经 ^1H NMR,

^{13}C NMR, IR 以及高分辨质谱分析确证, 其中化合物 **4b** 的结构(图 2)还得到 X 射线单晶分析的证实.

该串联反应过程涉及醛与肼的缩合、胺与偶氮二甲酸二烷基酯的反应以及分子内的酰胺化反应等, 其中中间体 **6** 的产生与转化已得到实验证实. 该合成方法具有简洁、高效、原料易得等优点.

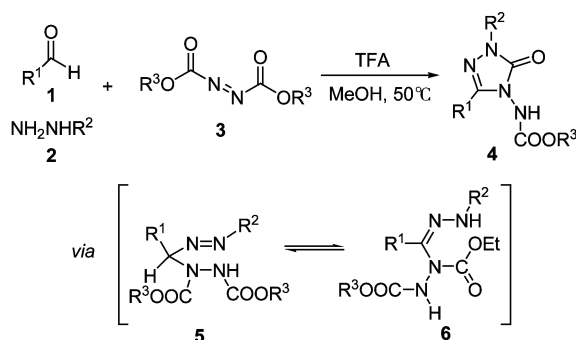
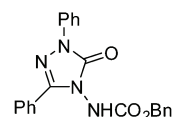


图 1 1,2,4-三唑-3-酮的三组分串联合成

图 2 化合物 **4b** 的结构式

羟基肉桂酸衍生物的氧化偶联及其相关产物清除自由基的活性

金小玲, 杨汝婷, 尚亚靖, 戴芳, 钱益平, 程利侠, 周波*, 刘中立*

功能有机分子化学国家重点实验室, 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000

* 联系人, E-mail: bozhou@lzu.edu.cn; liuzl@lzu.edu.cn

2009-07-09 收稿, 2009-11-19 接受

教育部新世纪人才支持计划(NCET-06-0906)和国家自然科学基金(20972063, 20621091)资助项目

自由基生物学和医学认为: 体内自由基的过量产生(氧化应激, oxidative stress)可以引起细胞膜脂质、DNA 和蛋白质分子的氧化性损伤, 导致癌症、衰老和神经退行性疾病。使用生物抗氧化剂清除过量产生的自由基和抑制及修复自由基对细胞膜脂质、DNA 和蛋白质分子的氧化性损伤可预防和治疗这些疾病。羟基肉桂酸衍生物如阿魏酸(1, 图1)、芥子酸(2)、咖啡酸(3)广泛存在于植

物和果蔬类食品中, 具有重要的生物和药理活性, 也包括抗氧化活性。它们在植物体内经历酶催化的氧化偶联生成相应的二聚体和多聚体。然而对这些二聚体和多聚体的抗氧化作用的研究一直较少。我们使用氧化银在温和的条件下实现了对羟基肉桂酸衍生物的非酶促的氧化偶联, 得到相应的二聚体(4~6)和一个新的三聚体(7)。同时我们也测定了羟基肉桂酸衍生物及其氧化偶联

产物(ArOHs)清除 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH·)自由基的能力(表1)。发现具有邻二羟基结构的咖啡酸(3)和其二聚体(6)具有更高的清除 DPPH· 自由基的能力。有趣的是, 咖啡酸的二聚体(6)比单体(3)活性更高, 说明咖啡酸的氧化偶联进一步提高了母体分子清除自由基的能力。这些结果为设计新型的抗氧化剂药物分子提供了信息。

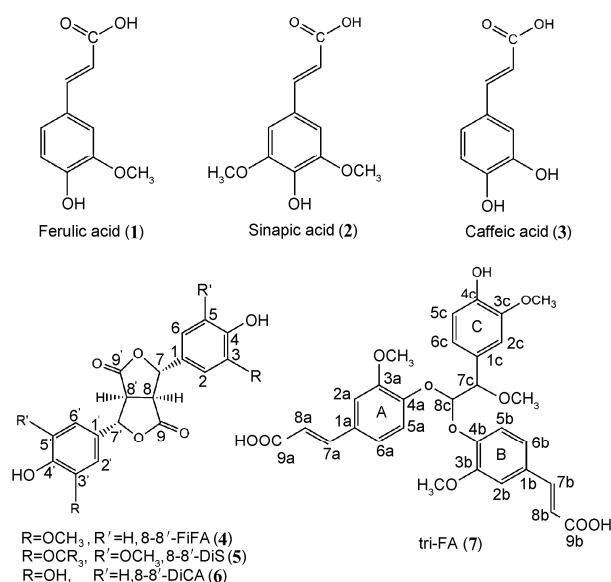


图1 羟基肉桂酸衍生物及其氧化偶联产物

表1 羟基肉桂酸衍生物及其氧化偶联产物清除 DPPH· 自由基的能力^{a)}

ArOHs	IC ₅₀ /μmol·L ⁻¹	n
FA (1)	39.1	1.3
SA (2)	35.8	1.3
CA (3)	18.2	2.8
8-8'-DiFA (4)	> 200	
8-8'-DiSA (5)	> 200	
8-8'-DiCA (6)	6.7	7.0
tri-FA (7)	> 200	

a) IC₅₀, 抗氧化剂清除自由基一半时所需浓度;

n, 一个抗氧化剂分子清除自由基的数目

光诱导茚酮和胺电子转移反应的溶剂效应

王金婷, 孙倩, 张立敏, 俞书勤*

中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026

* 联系人, E-mail: sqyu@ustc.edu.cn

2009-10-08 收稿, 2010-01-22 接受

国家自然科学基金资助项目(20673108)

用时间分辨激光闪光光解的方法在乙腈溶剂中获得了茚酮(图 1)与三乙烯二胺(DABCO)、三苯胺(TPA)、3,5, *N,N*-四甲基苯胺(TMA)、4-甲基-*N,N*-二甲基苯胺(DMT)、*N,N*-二甲基苯胺(*N,N*-DMA)5种胺类物质反应的瞬态吸收光谱, 谱中相应反应物的正离子自由基和负离子自由基吸收峰的出现表明茚酮激发三重态和胺发生了电子转移反应.

在乙腈、乙酸乙酯、甲苯、环己烷4种溶剂中研究了茚酮(FL)和上述5种胺类物质反应的猝灭速率常数(k_q). Weller 等人证明, 增加溶剂的极性有利于电子转移反应. 我们的实验结果显示, 随着溶剂极性减小, 反应速率下降, 由此可以推断出电子转移是猝灭茚酮三重态的主要因素.

结果显示, 各种胺在不同极性溶剂中猝灭反应速率常数的减小程度不一样. 我们把这5种胺分为两组: 第一组, DABCO 和 TPA, 随着反应溶剂的极性减小, 反应的速率常数减小得很快; 第二组, DMT, TMA 和 *N,N*-DMA, 随着反应溶剂极性的减

小, 反应速率常数逐渐减小, 但是减小的幅度不如第一组大.

根据前人文献, 茚酮非常容易形成氢键, 而氢键的形成会加快反应的速率. 第一组中的 DABCO 没有活泼氢, 不容易和茚酮形成氢键; TPA 中每个苯分子都参与形成大 π 键, 也不容易形成氢键. 所以在第一组中没有氢键存在, 反应速率不受氢键影响, 随着溶剂的极性减小, 电子转移反应的活性迅速减少. 第二组中是3个有不同取代基的 *N,N*-二甲基苯胺衍生物. *N,N*-二甲基苯胺衍生物和茚酮可

以形成弱氢键($C-H\cdots O$), 弱氢键的存在使这组的反应速率有所提高, 但是并没有改变反应速率随着溶剂极性变小而变小的趋势. 另一方面, 在同一体系中溶剂极性的减小会增加氢键的强度. 综合的结果使第二组的电子转移速率随溶剂极性变小而减少的幅度比第一组要平缓很多.

在同一种溶剂中, 3个 *N,N*-二甲基苯胺衍生物的速率常数都按照 DMT, TMA, *N,N*-DMA 的顺序逐渐减小, 这可以从分子结构上用 Hammett 取代常数来解释.

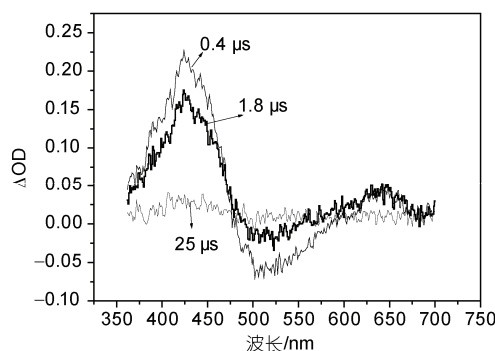


图1 在355 nm激光辐照下纯茚酮(2.53 mmol/L)在氩气饱和的乙腈溶液中的瞬态吸收光谱

含 $[\text{OC}(\text{Bu}^t)\text{CHP}(\text{Ph}_2)=\text{NBu}^t]$ 配体的锂和铝络合物的合成以及 $[\text{R}_2\text{Al}\{\text{OC}(\text{Bu}^t)\text{CHP}(\text{Ph}_2)=\text{NBu}^t\}]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) 和 $[\text{Me}_2\text{Al}\{1-\{\text{OC}(\text{Ph})\text{CH}\}-3-\text{R}^1-5-\text{MeC}_3\text{HN}_2\}]$ ($\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Bu}^t$)对 ϵ -己内酯开环聚合的催化作用

杨蝶, 蔡翠芳, 王中夏*

中国科学技术大学化学系, 合肥 230026

* 联系人, E-mail: zwxwang@ustc.edu.cn

2009-08-05 收稿, 2009-12-23 接受

国家自然科学基金(20572106)和安徽省人才基金(2008Z011)资助项目

合成脂肪族聚酯如聚内酯和聚酯可生物降解且具有良好的生物相容性和可渗透性, 是重要的生物医药材料. 这些聚合物最有效的合成方法是金属配合物催化的环酯开环聚合. 这种催化开环聚合的关键是催化剂, 因此相关催化剂的研究备受关注. 目前, 对镁、铝、锌等金属的络合物研究较多, 一是因为这些金属的络合物表现出良好的催化活性和选择性, 二是这些金属无毒性, 能满足生物医药材料的要求. 金属络合物的性能除金属外, 还受到配体的极大影响. 因此配体的选择同样是关键因素. N,O-螯合配体是一类广泛应用的配体, 能稳定多种金属离子, 它们的一些金属络合物也证明对环酯开环聚合有良好的催化活性和选择性. 我们设计了新型的 N,O-螯合配体(图 1), 这种配体可由其前体 **2** 脱质子得到. 因此我们首先通过 $\text{Ph}_2\text{PNHBu}^t$ 与 $\text{BrCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Bu}^t$ 反应, 然后用 NaH 脱 HBr 合成了化合物 **2**. **2** 与 AlR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) 反应脱去

RH , 分别生成烷基铝络合物 **3** 和 **4**. **2** 也容易在 LiBu^n 作用下脱质子生成相应的锂化合物 **5**. **5** 与 AlCl_3 作用生成络合物 **6**. **6** 也能通过 **3** 或 **4** 与等当量的 AlCl_3 反应得到. 化合物 **2~6** 通过 ^1H , ^{13}C 和 ^{31}P NMR 波谱和元素分析表征, 其中 **2**, **3** 和 **6** 的结构通过单晶 X 射线衍射方法证实. 在等当量苄醇存在下, 铝络合物 **3** 和 **4** 能催化 ϵ -己内酯开环聚合, 在 100°C 时具有良好的催化活性. 络合物 **3** 催化反应动力学研究表明, 该催化反应是一级反应, 生成的聚合物分子量与计算值接近, 分子量分布狭窄, 表现出活性聚合的特征.

为了比较催化性能,

我们将曾经报道的 N,O-螯合铝化合物 **7** 和 **8**(图 1)也进行了催化性能测试. 在等当量苄醇存在下, 它们在 80°C 时表现出良好的催化活性. 动力学研究表明, 此类络合物催化的 ϵ -己内酯开环聚合是二级反应; 在聚合的不同阶段, 聚合物分子量比计算值高, 但所得聚合物的分子量分布窄; 分子量随着反应时间呈线性增长. 因此聚合机理可能与 **3** 和 **4** 催化的聚合反应不同.

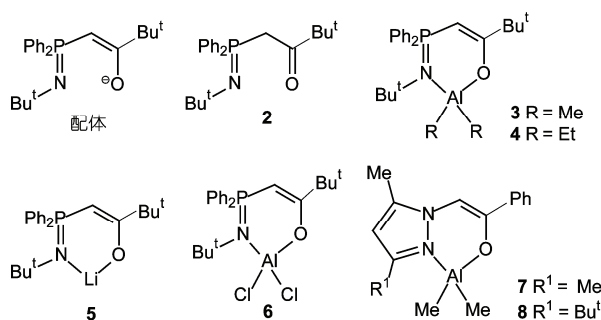


图 1 配体及化合物 **2~8** 的结构

全文见: Yang D, Cai C F, Wang Z X. Synthesis of lithium and aluminum complexes supported by $[\text{OC}(\text{Bu}^t)\text{CHP}(\text{Ph}_2)=\text{NBu}^t]$ ligand and catalysis of $[\text{R}_2\text{Al}\{\text{OC}(\text{Bu}^t)\text{CHP}(\text{Ph}_2)=\text{NBu}^t\}]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) and $[\text{Me}_2\text{Al}\{1-\{\text{OC}(\text{Ph})\text{CH}\}-3-\text{R}^1-5-\text{MeC}_3\text{HN}_2\}]$ ($\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Bu}^t$) in the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone. Chinese Sci Bull, 2010, 55: 2896–2903, doi: 10.1007/s11434-010-3167-7

有机自由基基团的哈密特 σ_p 常数的理论研究王晨^①, 傅尧^{①*}, 刘磊^{②*}^① 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026;^② 清华大学化学系, 北京 100086

* 联系人, E-mail: fuyao@ustc.edu.cn; liu@mail.tsinghua.edu.cn

2009-09-01 收稿, 2010-01-14 接受

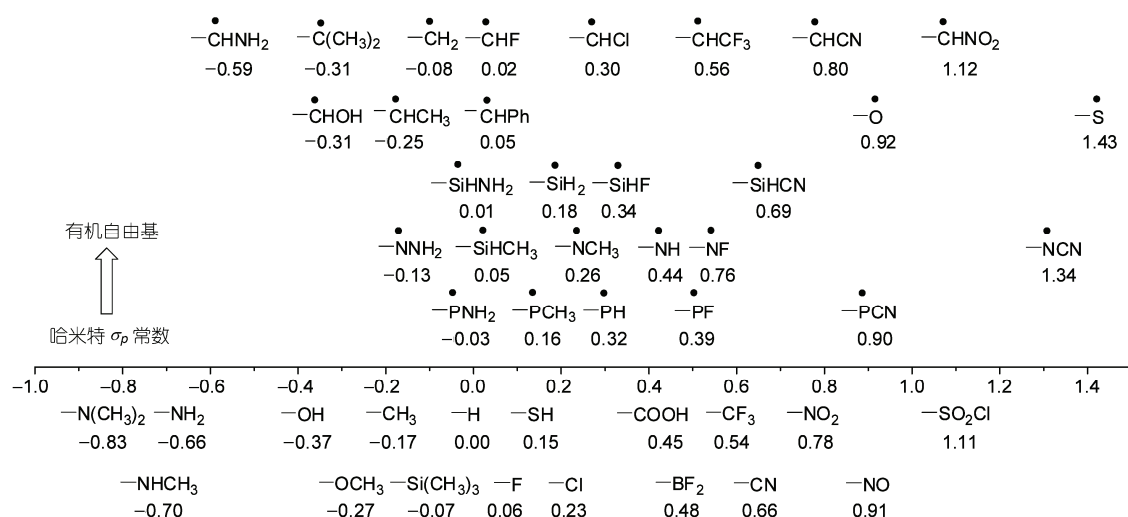
高等学校博士学科点专项科研基金(200800030074)和国家自然科学基金(20832004)资助项目

哈密特方程描述了反应速率及平衡常数与反应物取代基类型之间的线性自由能关系, 在物理有机化学中占据了重要的位置. 该方程建立在间位和对位取代的苯甲酸衍生物的气相 pK_a 值与酯水解反应的 $\log k$ 之间存在线性相关的基础上, 表明取代基在不同反应中体现出了相似的效应. 通过哈密特方程, 人们可以预测化合物的性质以及进行反应机理的研究. 但是, 在有机化学的某些领域, 对哈密特方程的应用仍然存在争议, 其中一个例子就是有机自由基的结构-活性相关性. 早期对有机自由基的键均裂能

(homolytic bond dissociation energy, BDE)的取代基效应的研究存在不同看法. 本研究组曾经对 $R-C_6H_4-X-Y$ 的 $X-Y$ BDE 的远程取代基效应进行了计算研究, 结果表明, $X-Y$ BDE 的远程取代基效应由基态效应和自由基效应共同决定.

本文中我们使用一种基于量子化学的理论方法, B3LYP/6-311++G(3df,3dp)//B3LYP/6-31+G(d,p), 非常准确地预测了对位取代的苯甲酸衍生物的气相酸性. 研究发现, 这些对位取代的苯甲酸衍生物的气相酸性性与哈密特 σ_p 常数之间存在很好的

线性相关性. 因此, 通过计算对位取代基为自由基的苯甲酸的气相酸性, 就可以预测有机自由基的哈密特 σ_p 常数(图 1). 使用这种方法计算了一系列有机自由基的哈密特取代常数, 结果表明, 自由基的需电子性之间差别极大. 这些新计算出的取代基常数被用于预测键均裂过程中的哈密特关系. 研究发现, $R-C_6H_4-X-Y$ 的 $X-Y$ BDE 与对位取代基 R 的哈密特 σ_p 常数存在线性相关性, 即 $\Delta BDE_{X,Y,R} = \rho^+ \sigma_p^+(R)$. 进一步的分析证明了化学键均裂离解能的哈密特关系($\rho^+(BDE)$)仅仅取决于该过程中需电子性的变化($(\sigma_p(X-Y) - \sigma_p(X\cdot))$).

图1 有机自由基的哈密特 σ_p 常数

全文见: Wang C, Fu Y, Liu L. Theoretical estimation of Hammett σ_p constants of organic radical groups. Chinese Sci Bull, 2010, 55: 2904–2908, doi: 10.1007/s11434-010-4015-5

醋酸锰促进的[60]富勒烯与溴乙酸、3-氯丙酸、1-萘乙酸的自由基反应研究

李法宝^①, 朱三娥^①, 王官武^{①②③*}

① 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026;

② 合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 合肥 230026;

③ 兰州大学功能有机分子化学国家重点实验室, 兰州 730000

* 联系人, E-mail: gwang@ustc.edu.cn

2009-10-08 收稿, 2010-05-07 接受

高等学校博士学科点专项科研基金(200803580019)、中国博士后科学基金(20080440715)和中国科学院王宽诚博士后工作奖励基金资助项目

自从[60]富勒烯(C_{60})实现常量合成之后, 各种类型的反应已经成功用于 C_{60} 的官能化. 自由基反应是最早被研究的 C_{60} 的反应之一. 由于 C_{60} 的分子中含有 30 个可供自由基加成的碳—碳双键, 使得自由基加成往往导致多加成产物的生成, 这就给分离带来了一定的困难. 另一方面, 与传统光或热条件下生成自由基的反应相比, 一些过渡金属盐促进的 C_{60} 的自由基反应能够在温和的条件下进行, 并且可以选择性地获得单加成富

勒烯产物. 本研究组为了拓展此类反应, 近来已经先后系统研究了醋酸锰($Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$), 醋酸铜($Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$), 醋酸铅($Pb(OAc)_4$)以及高氯酸铁($Fe(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$)作用下 C_{60} 与各种反应物的自由基加成反应, 合成了一系列新颖的富勒烯衍生物. 例如, 比较少见的富勒烯内酯化合物. 获得的富勒烯内酯能够经过进一步转化生成对应的半缩醛、半缩酮、二氢呋喃、富勒醇及富勒氢产物.

在此前的研究中, 本研究组已

经发现 $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$ 促进下 C_{60} 能够分别与羧酸、羧酸酐、丙二酸类化合物发生一步反应生成对应的富勒烯内酯, 然而, 上述反应仅仅制备了 3 个富勒烯内酯. 由于富勒烯内酯是一个很好的合成子, 使得合成更多的富勒烯内酯显得尤为必要. 尽管羧酸、羧酸酐、丙二酸类化合物均能用于 C_{60} 的内酯合成, 但羧酸价格相对便宜且更易获得, 我们因此选取羧酸去拓展 C_{60} 的内酯化反应.

本文研究了对二甲氨基吡啶(DMAP)存在下 C_{60} 与 $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$ 及溴乙酸、1-萘乙酸或 3-氯丙酸发生的一步反应(图 1). 研究结果显示, C_{60} 与溴乙酸及 1-萘乙酸的反应生成了对应的富勒烯内酯产物. 然而, C_{60} 与 3-氯丙酸的反应产生了一个脱掉一分子 HCl 的非预期内酯产物, 这种内酯产物用其他方法很难获得. 此外, C_{60} 与 1-萘乙酸的反应在适当条件下还可选择性地生成 1,4-加成产物. 所有内酯产物及 1,4-加成产物的结构均通过 MS, 1H NMR, ^{13}C NMR, IR, UV-vis 谱得到确认.

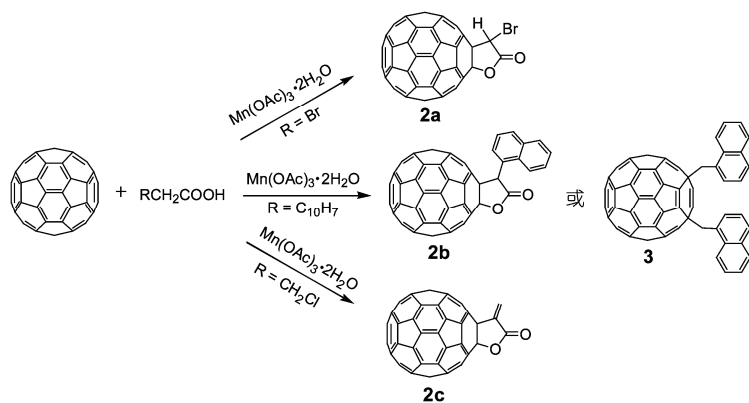


图 1 [60]富勒烯内酯 2a~2c 及 1,4-加成物 3 的合成

全文见: Li F B, Zhu S E, Wang G W. Manganese(III) acetate-mediated radical reaction of [60]fullerene with bromoacetic acid, 3-chloropropionic acid or 1-naphthylacetic acid. Chinese Sci Bull, 2010, 55: 2909–2914, doi: 10.1007/s11434-010-4016-4