



上海有机所系统研究亚甲基环丙烷分子的反应新模式

文章来源：上海有机化学研究所

发布时间：2012-06-19

【字号：小 中 大】

亚甲基环丙烷类化合物(MCPs)是一种具有高张力性但在室温下相对稳定的分子,甚至在某些天然产物中,如hypoglycin A和methylenecyclopropylglycine B都含有亚甲基环丙烷结构(图1)。由于环外双键的存在,三员环受到更大的空间张力。通过比较亚甲基环丙烷和环丙烷的键长和键角可以看出,其键长和键角都得到了增大(图1)。

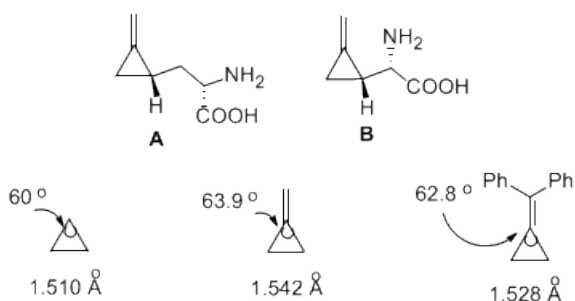


图 1

亚甲基环丙烷的高张力使其易发生诸如加成、开环、重排等一系列有助于缓解环张力的反应,从而确立了其在有机合成中的重要地位。但必须注意的是环状化合物的反应性并非与其张力能成正比关系,而是要根据化合物所释放张力能的程度而决定的。

在过去的几十年中,化学家们就一直致力于研究过渡金属催化下亚甲基环丙烷的各类反应,特别是近十年来,亚甲基环丙烷已被广泛应用于各类有机反应及全合成中。在过渡金属Rh, Ru, Pt, Pd等的催化下,化学家们发现,亚甲基环丙烷主要有以下三种开环模式(图2):

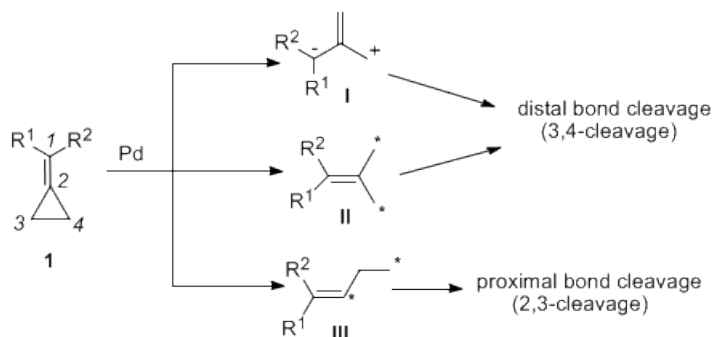


图 2 Three reaction patterns of MCPs catalyzed by transition metal catalysts.

中科院上海有机化学研究所金属有机化学国家重点实验室施敏课题组对于亚甲基环丙烷化合物的开环串联反应进行了系统研究。2002年,首次发现在金属Lewis酸(LA)或者Brønsted酸催化剂(BA)作用下可以发生proximal开环,得到结构新颖的化合物。在过渡金属催化下除了发生远端开环以外,当两个R取代基中有一个为氢原子时会发生一个类卡宾的重排反应,得到环丁烯类化合物。在LDA或者nBuLi等Brønsted碱(BB)作用下,能够产生碳负离子和各种亲电试剂的串联反应(图3)。

相关研究工作发表在*Org. Lett.* 2002, 4, 2145.; *Org. Lett.* 2003, 5, 579.; *Org. Lett.* 2003, 5, 1415.; *Adv. Synth. & Catal.* 2003, 345, 963.; *Chem. Commun.* 2004, 2878.; *Org. Bioorg. Chem.* 2005, 3, 399.; *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 510.; *Org. Lett.* 2006, 8, 625.; *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 7430.; *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 862.; *Org. Lett.* 2007, 9, 117.; *Org. Lett.* 2007, 9, 1303.; *Org. Lett.* 2007, 9, 2405.; *Org. Lett.* 2007, 9, 4917.; *Org. Lett.* 2007, 9, 5187.; *Chem. Commun.* 2008,

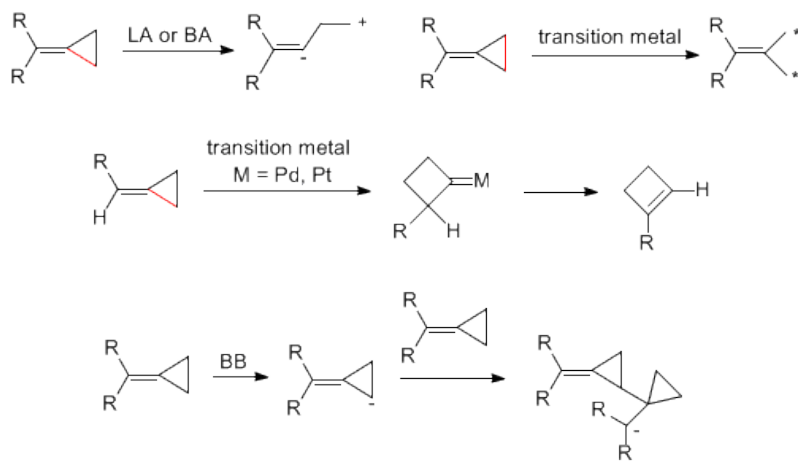


图3. New reaction patterns of methylenecyclopropanes

在2012年的 *Acc. Chem. Res.* (2012, 45, 641-652) 中, 研究人员对于亚甲基环丙烷张力分子的反应新模式进行了总结, 可以通过和其他化合物的反应一步构建各种复杂分子(图4)。

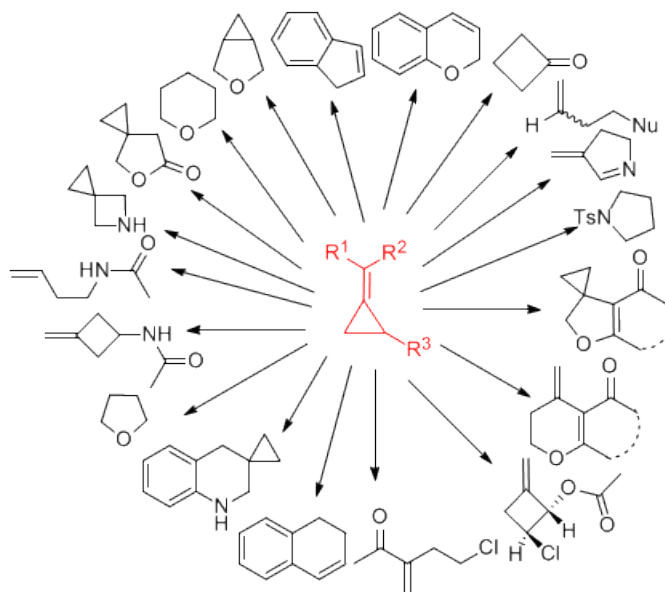


图4. Rapid generation of molecular complexity from methylenecyclopropanes

该研究工作得到中国科学院、国家自然科学基金委、科技部和上海市科委的资助。

打印本页

关闭本页