

首页 | 机构概况 | 机构设置 | 研究队伍 | 科研成果 | 国际交流 | 教育培训 | 院地合作 | 党群园地 | 创新文化 | 信息公开 | 科学传播

### 新闻动态

- 图片新闻
- 综合新闻
- 学术活动
- 科技动态



所长信箱

纪检信箱

您现在的位置: 首页 > 新闻动态 > 科技动态

## 上海有机所研究亚乙烯基环丙烷分子的反应新模式

2011-12-28 金属有机化学国家重点实验室 | 【大】 【中】 【小】 【打印】 【关闭】

亚乙烯基环丙烷类化合物(vinylidenecyclopropanes, VDCPs)是一种具有高张力性,但在室温下相对稳定的分子,该类化合物分子由两部分组成:三元环结构和丙二烯结构(图1)。由于其累积双键中的一个端位碳又是属于环丙烷中的一个碳,这样的结构使亚乙烯基环丙烷类化合物又包含了环丙烷类化合物的部分性质,同时环外双键的存在,使其三元环比普通三元环受到更大的空间张力。由于环丙烷在结构上具有与烯烃碳碳双键相似的化学性质,很容易与各种化学试剂(亲电试剂、亲核试剂以及自由基反应试剂等)发生化学反应,生成许多不同类型的化合物,特别是当环丙烷上连接有不同的取代基时,更增加了其产物的多样性。同时又由于环外丙二烯基团的存在,使得该化合物具有多个反应位点。

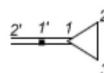


图1. 亚乙烯基环丙烷的结构

金属有机化学国家重点实验室的施敏课题组长期从事于高张力分子的反应研究,对于亚乙烯基环丙烷化合物的开环串联反应进行了系统的研究。在2005年首次发现在金属Lewis酸催化剂作用下可以开环重排成二种结构新颖的化合物(图2),工作发表在*J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14552-14553和*J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 509-516。其他工作可见:*Org. Lett.* **2006**, *8*, 625-628; *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5317-5320; *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1303-1306; *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1805-1808; *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1943-1946; *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8725-8731; *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 963-971; *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3875-3881; *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1149-1152; *Org. Lett.* **2010**, *12*, 64-67; *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5163-5172; *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9070-9076。

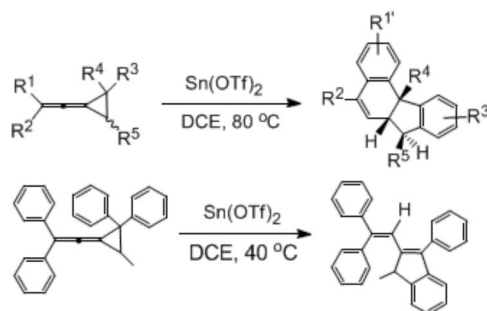


图2. Sn(OTf)<sub>2</sub> 催化的亚乙烯基环丙烷化合物的开环串联反应

并且在2010年的*Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5883-5913中如图3所示对于亚乙烯基环丙烷张力分子的反应新模式进行了总结。在Lewis酸(LA)和质子酸(BA)的作用下,其近端或者远端的碳-碳键可以发生断裂进行串联反应,以远端的碳-碳键发生断裂为主。在LDA或者nBuLi等Brønsted碱(BB)作用下,能够产生各种类型的碳负离子和各种亲电试剂进行选择性的串联反应。

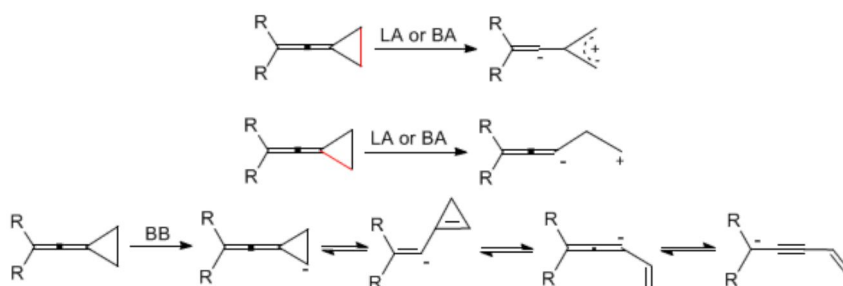


图3. 亚乙烯基环丙烷张力分子的反应新模式

2011年进一步发现亚乙烯基环丙烷可以和炔烃在一价金属Rh催化下发生如下图所示的分子内串联环化反应得到多环和大环化合物(图4), 工作发表在*Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 12027-12031.

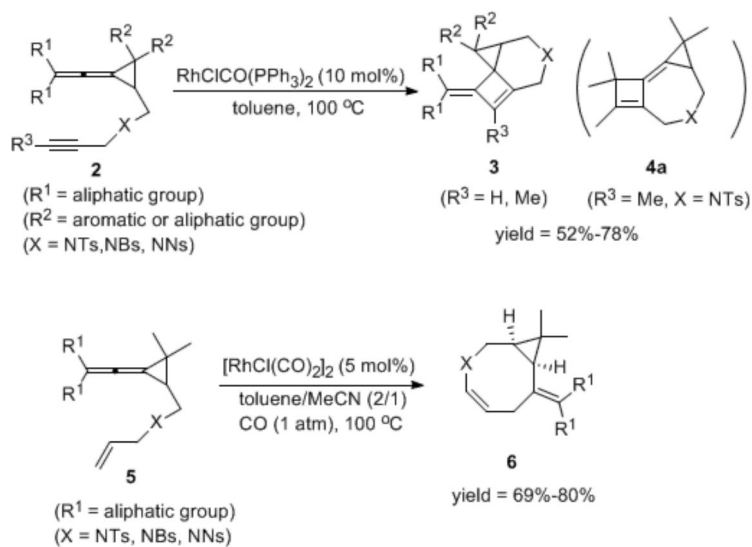


图4. Rh(I) 催化的分子内串联环化反应

该研究工作得到国家自然科学基金委、科技部和上海市科委的资助。



版权所有：中国科学院上海有机化学研究所 Copyright © 2002-2009  
 地址：上海市零陵路345号 沪ICP备05005485号

