

21

世纪高等院校教材

有机合成化学

高桂枝 陈敏东 编著

 科学出版社
www.sciencep.com

内 容 简 介

本书比较全面地介绍了有机合成化学的基本理论、方法、技巧和创新成果;增加了绿色化学、新天然产物、手性化合物、计算机辅助、模拟等新合成内容;强调理论联系实际,注重应用,反映了本领域新技术、新方法及新理念。

本书包括三方面的内容。第一,从碳负离子的反应、酸催化缩合、金属有机试剂参与的反应、极性转换、重排、氧化还原反应等方面介绍了基本原理、反应类型及新合成等。第二,介绍了有机合成路线设计的基本概念、分子的切断、合成路线设计技巧、计算机辅助合成,并从提高反应产率、寻求温和的反应条件、优化反应选择性、原料、催化循环和减少环境污染等方面进行了论述。第三,以绿色有机合成化学为主,介绍了原子经济性,高选择性、高效催化剂,简化反应步骤,新合成工艺和“洁净”反应介质的利用等。

本书可作为应用化学、化工、药物化学、材料、精细有机合成、环境等专业本科生和研究生教材,也可供广大科技工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机合成化学 / 高桂枝, 陈敏东编著. —北京: 科学出版社, 2007
21 世纪高等院校教材
ISBN 978-7-03-018738-3

I. 有… II. ①高…②陈… III. 有机合成-有机化学-高等学校-教材
IV. 0621.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 035612 号

责任编辑: 赵晓霞 吴伶俐 王国华 / 责任校对: 赵燕珍
责任印制: 张克忠 / 封面设计: 耕者工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007 年 4 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2007 年 4 月第一次印刷 印张: 20

印数: 1—4 000

字数: 376 000

定价: 28.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈环伟〉)

前 言

化学作为中心学科在科学的发展过程中占重要的地位。有机合成化学作为化学学科的重要组成部分,已成为高等院校化学、化工、制药、材料、环境等专业的基础或专业课程之一,是创新成果最多、最具活力的学科之一。为了满足传统的化学、化工、制药、材料、环境及相关新兴专业的教学实际需要,我们编写了本书,旨在使学生容易理解并加深对一些重要的有机合成反应、方法、原理以及应用的认识,拓宽其知识面。

本书比较全面地介绍了有机合成的基本理论、方法及有关技巧,适当增加了当前有机合成领域的新技术、新方法、新概念、新试剂。在内容编排上,先介绍基本理论,后介绍新方法、新技术,使读者容易理解和接受。将合成化学基本理论与现代合成方法相结合,并增加绿色合成、新天然产物合成、手性化合物合成、计算机辅助合成与模拟等新理念,应用性强,体系完整。

本书共分 10 个部分,绪论部分就有机合成的目的和任务、基本知识、产生和发展、绿色有机合成及展望等进行了论述,使读者对本学科有一个全面了解,激发学习兴趣;第 1 章为碳负离子反应,主要介绍基本原理、碳负离子与醛酮的缩合反应、碳负离子与羧酸衍生物的缩合反应、碳负离子的烃基化反应、碳负离子对活泼烯烃的加成反应、烯胺反应、乙炔碳负离子反应、氰基负离子反应、Wittig 反应等;第 2 章为酸催化缩合反应,主要介绍烯烃的自身缩合反应、Friedel-Crafts 反应、醛酮缩合反应、Mannich 反应等;第 3 章为金属有机试剂参与的反应,包括有机镁、锂、铜、锌、硼、硅、硫化合物;第 4 章为有机化合物的极性转换,主要介绍羰基、氨基芳香族化合物的极性转换;第 5 章为重排反应,主要介绍炔烃、环氧乙烷衍生物、芳环、联苯、酰胺、羟胺等重排;第 6 章为氧化反应,主要介绍环氧化物、醇、酚、醛、酮、羧酸及其衍生物的合成等;第 7 章为还原反应,介绍还原剂的类型及其还原方法,碳-碳不饱和键、芳环、杂环、羰基化合物、羧酸及其衍生物、含氮化合物的还原和氢解反应;第 8 章为有机合成路线设计,主要介绍有机合成路线设计的基本概念、分子的切断、有机合成路线设计的技巧、计算机辅助合成等。第 9 章介绍绿色有机合成,重点是绿色合成反应类型、绿色合成原料、绿色溶剂和助剂等。

本书由高桂枝、陈敏东编著。本书内容突出实例,力求经典,并尽可能提高实

用性,以符合这一学科发展的规律,体现有机合成化学及相关学科的新成果,体现有机合成是有机反应及其组合的应用这一实质。

由于编者水平和资料有限,书中难免存在不足之处,恳请同仁和读者批评指正。

作者

2006年10月

目 录

前言

绪论	1
0.1 有机合成化学的目的和任务	1
0.1.1 有机合成化学的定义	1
0.1.2 有机合成化学的目的	1
0.1.3 有机合成化学的任务	1
0.2 有机合成化学基本知识	2
0.2.1 基础技术	2
0.2.2 基本方法	3
0.2.3 有机合成路线设计	5
0.3 有机合成化学的产生和发展	8
0.3.1 初创期(19世纪和20世纪前半叶)	8
0.3.2 艺术期(20世纪40~60年代)	10
0.3.3 科学和艺术融合期(20世纪60~90年代)	10
0.3.4 发展时期	11
0.4 绿色有机合成化学	12
0.4.1 以绿色化学的原理审视和发展有机合成方法学	13
0.4.2 新的或非传统的“洁净”反应介质的开发利用	14
0.5 有机合成的展望	16
第1章 碳负离子反应	18
1.1 基本原理	18
1.1.1 碳负离子的形成及其稳定性	18
1.1.2 碳负离子反应	22
1.2 碳负离子与醛酮的缩合反应	23
1.2.1 醇醛和醇酸缩合	23
1.2.2 交叉缩合	27
1.2.3 酯碳负离子与醛酮缩合	29
1.2.4 酸或酸酐负离子与醛酮缩合	30
1.2.5 Darzen 反应	32
1.2.6 硝基化合物和腈以及某些特殊烃类衍生的碳负离子与醛酮缩合	33

1.3	碳负离子与羧酸衍生物的缩合反应	34
1.3.1	Claisen 酯缩合	34
1.3.2	Dieckmann 缩合	36
1.3.3	醛酮碳负离子与酯缩合	37
1.3.4	醛、酮、酯碳负离子和酰氯、酸酐缩合	39
1.4	碳负离子的烃基化反应	41
1.4.1	单功能团化合物的烃化	41
1.4.2	双功能团化合物的烃化	43
1.4.3	1,3-二羰基化合物的 γ -烃基化	46
1.5	碳负离子对活泼烯烃的加成反应	47
1.6	烯胺反应	54
1.6.1	烯胺的烃化反应	54
1.6.2	烯胺与亲电烯 1,4-加成	59
1.7	乙炔碳负离子反应	61
1.7.1	乙炔碳负离子与卤代烃缩合	61
1.7.2	乙炔碳负离子与羰基化合物缩合	61
1.8	氰基负离子反应	62
1.8.1	氰基负离子与卤代烃反应	63
1.8.2	氰基负离子与羰基化合物反应	64
1.9	Wittig 反应——羰基烯化反应	66
1.9.1	磷叶立德	66
1.9.2	磷叶立德与醛酮反应	68
1.9.3	磷叶立德与其他羰基化合物反应	71
1.9.4	与含有 C=S、C=Se、C=N 官能团化合物反应	73
1.9.5	Wittig 反应的机理和立体化学	74
第 2 章	酸催化缩合反应	76
2.1	烯烃的自身缩合反应	76
2.2	Friedel-Crafts 反应	78
2.2.1	烷基化反应及烷基化试剂	78
2.2.2	酰基化反应	82
2.3	醛酮缩合反应	86
2.3.1	醛酮自身缩合	86
2.3.2	醛或酮的交叉缩合	88
2.3.3	甲醛与含 α -活性氢的羰基化合物缩合	90
2.3.4	酮和酰氯或酸酐的缩合	91

2.4	Mannich 反应	92
第 3 章	金属有机试剂参与的反应	98
3.1	有机镁化合物	98
3.1.1	有机镁化合物制备	98
3.1.2	格氏试剂在合成中的应用	100
3.2	有机锂化合物	107
3.2.1	有机锂化合物的制备	107
3.2.2	有机锂化合物的反应	108
3.3	有机铜化合物	110
3.3.1	有机铜化合物的制备	110
3.3.2	有机铜锂试剂在合成中的应用	111
3.4	有机锌化合物	115
3.4.1	有机锌化合物的制备	115
3.4.2	有机锌化合物的反应	115
3.5	有机硼化合物	116
3.5.1	烷基硼烷的制备	117
3.5.2	硼烷的脱硼	120
3.5.3	形成碳-碳键的反应	120
3.5.4	手性有机硼试剂及其应用	127
3.6	有机硅化合物	133
3.6.1	有机硅化物的结构特点	133
3.6.2	有机硅化物的制备	134
3.6.3	有机硅化物的反应	134
3.7	有机硫化合物	140
3.7.1	硫叶立德	140
3.7.2	硫醚化合物	143
3.7.3	亚砷类碳负离子	148
3.7.4	硫代缩醛及其氧化物	151
3.7.5	硫缩醛单氧化物碳负离子	153
第 4 章	有机化合物的极性转换	155
4.1	基本概念	155
4.1.1	极性转换的含义	155
4.1.2	极性转换研究的范围	156
4.1.3	极性转换研究中常用的术语、符号	158
4.2	羰基化合物的极性转换	160

4.2.1	C ¹ 的极性转换	160
4.2.2	C ² 极性转换	165
4.2.3	C ³ 的极性转换	166
4.2.4	C ⁴ 的极性转换	167
4.3	氨基化合物的极性转换	168
4.3.1	氨基 α -碳的极性转换试剂	169
4.3.2	亚硝基胺锂化合物的应用	171
4.4	芳香族化合物的极性转换	174
第5章	重排反应	176
5.1	缺电子重排	176
5.1.1	重排到缺电子的碳原子上	176
5.1.2	重排到缺电子的氮原子上	181
5.1.3	酰胺的重排	182
5.1.4	重排到缺电子的氧原子上	186
5.1.5	醛、酮与重氮烷反应	187
5.1.6	Schmidt 反应	187
5.2	部分富电子重排	188
5.2.1	Stevens 重排	189
5.2.2	邻二酮重排	189
5.2.3	Wittig 重排	189
5.2.4	Fritch 重排	190
5.2.5	Favorskii 重排	190
5.3	芳环上的重排	191
5.3.1	联苯胺重排	191
5.3.2	N-取代苯胺重排	192
5.3.3	Fries 重排	192
5.3.4	Claisen 重排	193
5.3.5	联苯重排	195
5.4	炔烃的异构化和烯丙醇(醚)重排	196
5.5	其他重排	198
第6章	氧化反应	200
6.1	环氧化合物的生成	200
6.1.1	有机过氧酸的制备	201
6.1.2	有机过氧酸的性质	201
6.1.3	有机过氧酸环氧化实例	202

6.2	1,2-二醇化合物的生成	206
6.2.1	水解法	206
6.2.2	OsO ₄ 氧化法	207
6.2.3	高锰酸钾氧化	208
6.2.4	臭氧化法	209
6.2.5	SeO ₂ 氧化	210
6.3	醛、酮化合物的生成	211
6.3.1	用含铬化合物作氧化剂	211
6.3.2	SeO ₂ 氧化	214
6.4	由醇氧化制备醛、酮	215
6.4.1	铬化合物氧化	215
6.4.2	用活性 MnO ₂ 氧化制醛、酮	216
6.4.3	用异丙醇铝氧化	217
6.4.4	二甲基亚砷	218
6.4.5	用 H ₅ IO ₆ 和 Pb(OAc) ₄ 氧化	218
6.4.6	Pb(OAc) ₄ 氧化	219
6.5	受载试剂的氧化	221
6.5.1	用 Ag ₂ CO ₃ /助滤剂氧化	221
6.5.2	用 PdCl ₂ -CuCl ₂ 催化氧化	222
6.5.3	臭氧化反应	223
6.6	光敏氧化反应	224
6.6.1	共轭二烯烃与 ¹ O ₂ 的[1+4]环加成反应	224
6.6.2	ene 反应	225
6.7	羧酸及其衍生物的生成	225
6.7.1	烷基芳烃的氧化	225
6.7.2	经醇氧化制备羧酸	227
6.7.3	烯烃氧化制备羧酸	227
6.7.4	醛、酮的氧化	228
第7章	还原反应	231
7.1	催化氢化	232
7.1.1	各类官能团的催化氢化	232
7.1.2	影响催化氢化的因素	233
7.1.3	电子转移试剂还原	234
7.2	碳-碳不饱和键的还原	235
7.2.1	烯、炔类化合物的催化氢化	235

7.2.2	硼氢化还原	237
7.3	芳环、杂环的还原	238
7.3.1	芳环催化氢化	238
7.3.2	电子转移试剂还原芳环、杂环化合物	239
7.4	羰基化合物的还原	242
7.4.1	催化氢化还原羰基化合物	242
7.4.2	电子转移试剂还原羰基化合物	244
7.4.3	用氢离子转移试剂还原羰基化合物	245
7.5	羧酸及其衍生物的还原	248
7.6	含氮化合物的还原	251
7.6.1	芳香族硝基化合物的还原	251
7.6.2	酰胺、腈类和脒都可以用金属钠或钠汞齐还原为相应的伯醇和胺	252
第8章	有机合成路线设计	256
8.1	基本概念	256
8.1.1	合成路线设计中的三个基本问题	256
8.1.2	有机合成路线设计的基本步骤	257
8.2	分子的切断	263
8.2.1	有关术语	263
8.2.2	官能团化合物的切断	265
8.2.3	碳-杂原子键——醚和胺的切断	272
8.2.4	杂环化合物的切断	274
8.3	切断程序常用技巧	276
8.4	判断切断好坏的标准	278
8.5	合成路线设计中的其他技巧问题	279
8.5.1	保护基团的应用	279
8.5.2	导向的使用	283
8.5.3	反应性差异的利用	287
8.5.4	潜在官能团的利用	288
8.6	计算机在合成中的应用简介	291
第9章	绿色有机合成	293
9.1	现代绿色有机合成评价标准	293
9.2	加成反应	293
9.3	取代反应	294
9.4	消除或降解反应	294
9.5	提高有机合成中原子经济性的途径	295

9.5.1 使用绿色催化剂	295
9.5.2 设计高效合成方法	297
9.6 绿色合成原料	297
9.7 绿色溶剂和助剂	298
9.7.1 超临界流体	298
9.7.2 等离子体	301
主要参考文献	305
附录 常用缩略语	306

绪 论

0.1 有机合成化学的目的和任务

0.1.1 有机合成化学的定义

有机合成化学(organic synthesis chemistry)是有机化学中一个古老的分支,也是一个十分活跃的、极富创造性的领域,为了满足基础理论和应用的需要,有机化学家不断从事已知或未知结构的有机分子的合成,今天称之为有机分子工程。有机合成化学是研究用人工方法合成、制备有机化合物的理论和方法的科学。虽然许多有机化合物可以从天然物质中提取并分离出来,但是从天然物质中提取有机化合物是有限的。有些药物如果从天然物质中分离是相当昂贵的。如分离 200mg 可的松,需要 2 万只牛的肾上腺作原料,所以在医药工业上都采用人工合成的方法生产可的松。有机化学家经过长时间的分离、测定了天然物的化学结构后,再用人工的方法合成这种结构,用以验证这种结构是否可以满足人们更多的需要,并且根据人们的需要改造这种结构或创造出全新的物质。合成是一种有创造力的战略过程。

0.1.2 有机合成化学的目的

有机合成化学的目的就是:利用有机合成化学制造天然化合物,确定天然化合物的结构、性质和用途,辅助生物学研究揭开自然界的奥妙;利用有机合成化学的原理和方法,应用基本的原料和试剂制造非天然的、有特殊性能的、有意义的新化合物;同时,有机合成化学是以各种类型的合成反应为基础,再组合这些合成反应以获得目标化合物的合成设计及策略。因此有机合成是一个富有创造性的领域,只有在学好有机化学的基础上,才能学好有机合成化学。

0.1.3 有机合成化学的任务

有机合成化学包括基本有机合成和精细有机合成,因此,有机合成化学的任务也分两个方面:基本有机合成以丰富的天然资源(如煤、石油、动植物等)为原料,加工成有机产品,特点是产量大、质量要求低、加工相对粗糙、工艺简单;精细有机合成以基本有机成品为原料,合成结构复杂、质量要求很高的化合物,其合成过程操作条件要求严格、步骤繁多、产量较少,主要应用于合成农药、医药、染料、香料、材料等。以上两类合成都是国计民生中不可缺少的部分。总之,有机合成化学不仅可以实现有价值的已知化合物的高效率生产,而且可以创造新的有价值的物质和材料。

0.2 有机合成化学基本知识

有机合成化学基本知识包括基础技术、基本方法、有机合成反应和选择性。

0.2.1 基础技术

有机合成化学基础技术范围比较广,主要分为理论部分基本知识和实验部分基础技术。

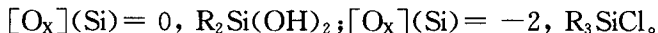
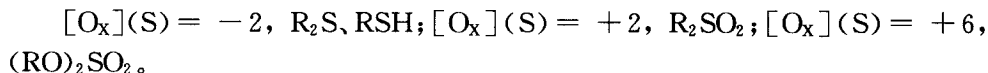
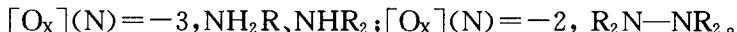
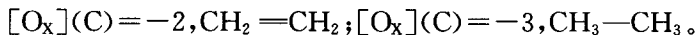
0.2.1.1 理论部分基本知识

(1) 以有机化学的 C、H、O、N 和卤素基本元素为主,再加上周期表中的多种元素,便可进行多种类型的反应。如有机金属化学的发展,不但在有机合成化学方面做出了巨大贡献,而且在无机与有机之间构筑起了坚实的桥梁,使有机化学和无机化学逐步接近。

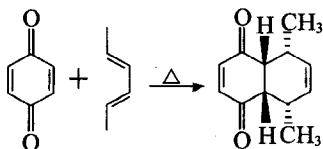
(2) 以羰基反应为中心。羰基是有机化合物的官能团中很活泼的基团,很多反应都与羰基有关,如羟醛缩合反应、醛氧化反应、醛酮还原反应等。

(3) 碳骼的建立和碳与官能团的结合。先要考虑如何将键拆开来,成为两个极性部分,再根据合成的需要将这两个极性部分作为两个反应物经合成反应发生键结,生成新的化合物,这是合成设计的关键。

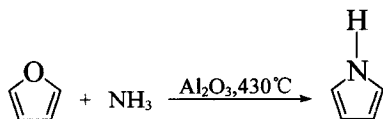
(4) 氧化态。氧化态涉及有机反应中非常重要的氧化还原反应,有机反应过程中氧化程度的变化是很重要的。碳原子在各种不同的状态下,其氧化态是不同的、变化的,这是有机反应的本质。不仅烷、烯、炔中碳的氧化态不同,而且醇、醛、羧酸及其衍生物以及碳酸及其衍生物中碳的氧化态也不相同。有机物的氧化态用氧化数 $[O_x](X)$ 表示,其中 X 表示元素。例如:



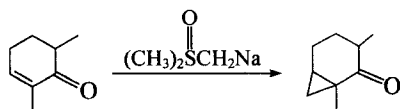
(5) 反应的类型。一般来说,反应的类型由碳骨架和官能团决定。包括以下几个方面:① 骨架和官能团都无变化。例如,Diels-Alder(第尔斯-阿尔德)反应



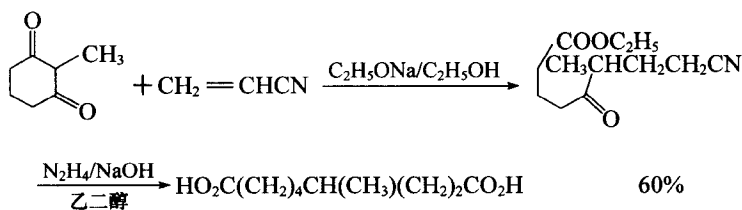
② 骨架不变而官能团变化。例如,呋喃与氨在高温下反应得吡咯



③ 骨架变化官能团无变化。例如, α, β -不饱和酮与硫叶立德反应生成环丙烷



④ 骨架和官能团都变化。例如,由 1,3-环己酮合成长链脂肪二元酸,如 4-甲基壬二酸



0.2.1.2 实验部分基础技术

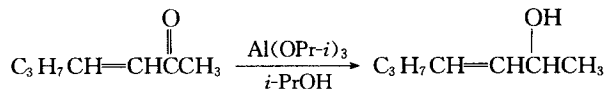
实验部分基础技术主要有:①实验室安全与记录;②常用仪器、装置及合成操作;③反应产物的分离、纯化和波谱分析;④空气敏感化合物的操作;⑤常用有机溶剂、试剂和气体的纯化。

0.2.2 基本方法

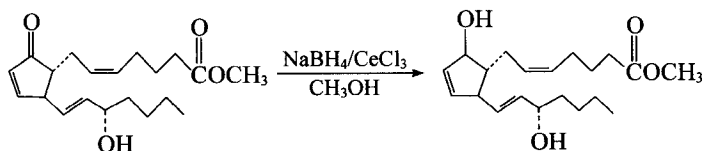
好的合成反应的评价标准为:①高的反应产率;②温和的反应条件;③优异的反应选择性,包括化学选择性、区域选择性和立体选择性等;④易于获得的反应起始原料;⑤尽可能使化学计量反应向催化循环反应发展;⑥对环境污染尽量少。

0.2.2.1 化学选择性

化学选择性反应简单点讲是试剂对不同官能团的选择性反应。因为不同的官能团有不同的活性,反应中所使用的某种试剂与一个有多种官能团的分子起反应时,只对其中某个官能团作用,这种特定的选择性就是化学选择性。化学选择性反应包括还原和氧化两种。如在双键存在下,还原羰基的反应

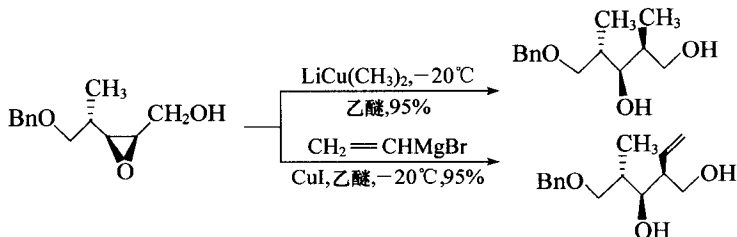


又如用 NaBH_4 还原戊烯酮, 在加入 CeCl_3 后, 选择性还原羰基而不还原烯键

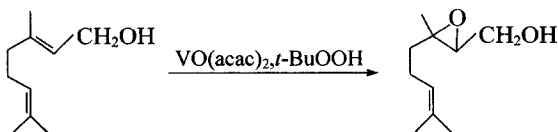


0.2.2.2 区域选择性

区域选择性是指试剂对一个反应体系的不同部位的进攻, 也可以是对两个处于不同位置的完全相同的官能团的选择性进攻。如羰基两侧的 α 位, 双键或环氧两侧位置上的选择反应, α, β -不饱和体系的 1,2-与 1,4-加成和烯丙基离子的 1,3-选择反应等。区域选择包括环氧化合物的开环, 烯烃的氧化, 环加成, 导向基、保护基、活化基的选择等。例如

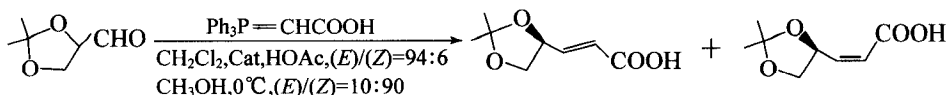


再如, 在乙酰丙酮氧化钒存在下, 过氧叔丁醇使牻牛儿醇环氧化, 得到乙酸-2,3-环氧牻牛儿醇。

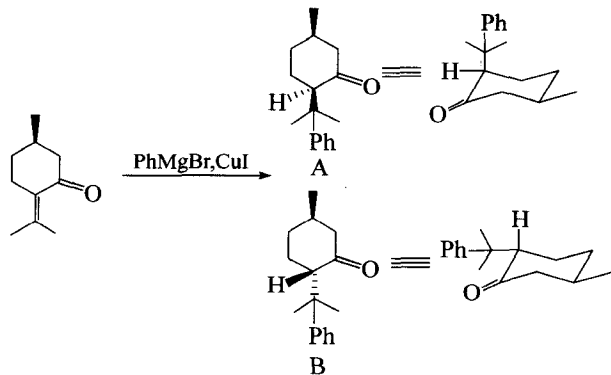


0.2.2.3 立体选择性

凡在一个反应中, 一个立体异构体的产生超过(一般是大大超过)另外其他可能的立体, 该反应就叫立体选择反应。立体选择反应可分为顺反异构的选择和对映选择及非对映选择等。如醛与 Wittig 试剂反应生成烯的主体化学与叶立德的性质有关。稳定的叶立德以 (*E*) 式产物为主, 而不稳定的叶立德主要生成 (*Z*) 式产物。用普通的 Wittig-Horner 试剂得到反式占绝对优势的烯烃, 但如果将 Wittig-Horner 试剂的磷酸乙酯换成磷酸 β -三氟乙酯, 选择性转换, 或得顺式产物。例如



再如,在一价铜盐存在下,溴化苯基镁与对映体长叶薄荷酮的 α,β -不饱和体系进行1,4-加成反应。最初得到非对映体A和B的比例为1:1的混合物,但在碱催化下,通过紧接着的异构化反应(经过烯醇盐)可取得热力学上稳定的产物B(以9:1的比例)。

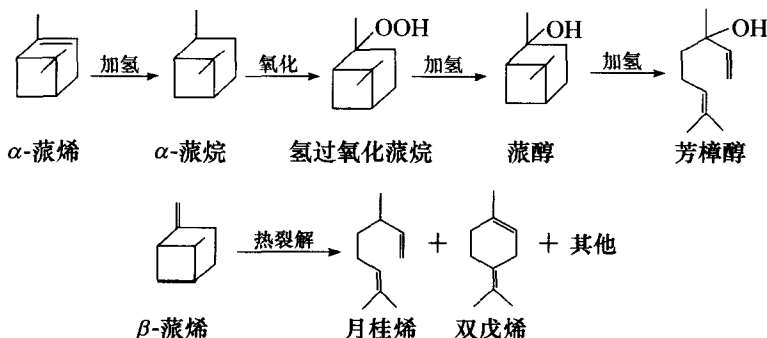


0.2.3 有机合成路线设计

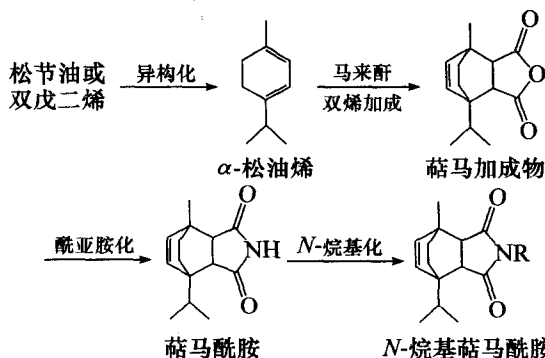
由美国哈佛大学 E. J. Corey 提出并发展起来的“合成元”(synthon)、“反合成分析”(retrosynthesis)、“反合成元”(retron)的概念是有机合成中最普遍接受的设计方法论。有机合成化学是一门实验科学,其出发点有三个。

0.2.3.1 利用原料和中间体等合成

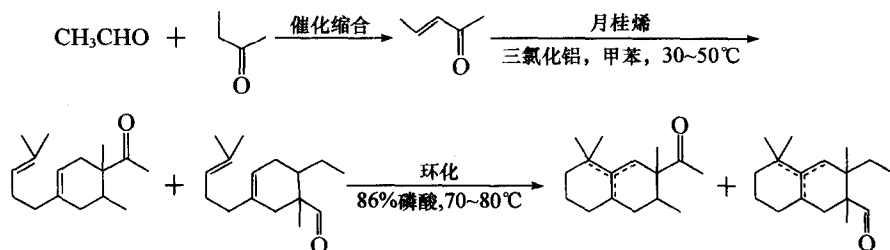
我国有丰富的天然资源,如石油、煤、天然气等,还有大量的副产物、边角料等,这些都是有机合成的新原料和研究的新领域。我国是世界上松脂产量最多的国家,但绝大部分松节油和松香只作为初级原料使用和出口,深加工产品不多。 α -蒎烯是我国松节油的主要成分,利用它作原料进行一些化学转化,可以合成芳樟醇、高质量龙脑、光学活性樟脑、二氢月桂烯醇、新檀香等系列产品,产生良好的经济效益。如何利用芳樟醇、龙脑之类的香料或先保护环丁环再进一步利用,已经成为合成的新课题。



又如,松节油合成农药增效剂单萜烯基酰亚胺的反应如下



石油化工生产中联产大量的碳四烃、碳五烃混合物,其中主要是化学活性很高的烯烃和双烯烃。碳四烃的化工利用率不高,碳五烃的利用率更低,基本上作为燃料使用。碳四烯烃中的主要成分是丁二烯、1-丁烯、2-顺丁烯等十多种重要化工原料,利用它们可以合成一次加工产品,还可经过二次、三次加工合成一系列精细化工产品。碳五烯中的异戊二烯、间戊二烯和环戊二烯都可进一步加工成一系列精细化工产品,如戊二醛、戊二醇、戊二酸等。从异戊二烯经过异戊烯氯、甲基庚烯酮、芳樟醇等重要中间体,可合成许多重要的精细化学品,如角鲨烷、维生素 A、维生素 B、维生素 K₁、维生素 K₂、抗溃疡新药 Gefarnate、 β -胡萝卜素、二氯菊酸以及柠檬醛、香茅醇、玫瑰醚、紫罗兰酮等香料。如龙涎酮(具有强烈的龙涎香和木香的香气)的合成如下



0.2.3.2 利用新反应合成

当一些反应机理或合成方法学的研究者发现了新的有趣的反应之后,自然而然地就会想到如何将这些反应应用到目标分子的合成中去。如 Wittig 反应发现后,迅速成为合成碳-碳双键的重要方法,在天然产物维生素 A、前列腺素、昆虫信息素、白三烯等精细化学品的合成中得到了广泛应用,并已由磷元素发展到了硫、硒、碲元素等。又如 20 世纪 80 年代以来,Sharpless 小组在多年研究环氧化反应时发现了著名的 Sharpless AE 反应后,当即转向如何应用这一反应于光活性天然