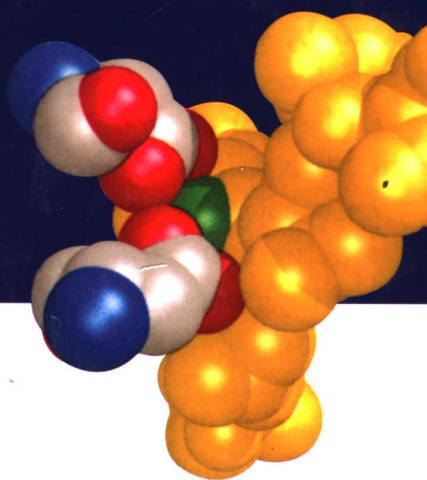
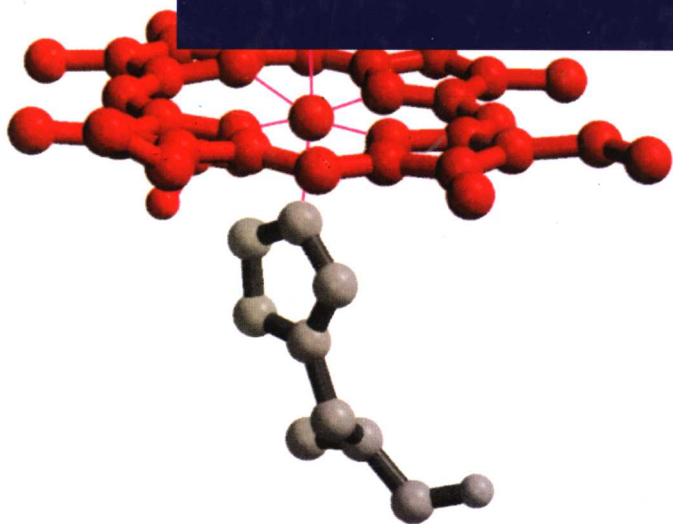
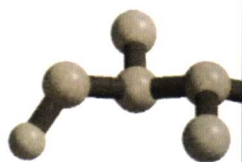




# 现代 有机合成化学 进展

吴毓林 麻生明 戴立信 主编



化学工业出版社  
化学与应用化学出版中心

# **现代有机合成化学进展**

吴毓林 麻生明 戴立信 主编



化学工业出版社  
化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

现代有机合成化学进展/吴毓林, 麻生明, 戴立信主编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 6  
ISBN 7-5025-7204-X

I. 现… II. ①吴…②麻…③戴… III. 有机合成-  
有机化学-进展 IV. 0621.3-1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 060560 号

---

现代有机合成化学进展

吴毓林 麻生明 戴立信 主编

责任编辑: 梁虹

文字编辑: 管景岩

责任校对: 郑捷

封面设计: 郑小红

\*

化学工业出版社 出版发行  
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 27 1/4 字数 667 千字

2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7204-X

定价: 58.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

## 《现代有机合成化学进展》编委会

名誉主任：戴立信

主 任：吴毓林

副 主 任（按姓氏拼音排序）：

麻生明 王梅祥 席振峰

委 员（按姓氏拼音排序）：

程津培 戴立信 丁奎岭 龚流柱

黄培强 黄 宪 李超忠 刘宏民

麻生明 钱旭红 佟振合 涂永强

王梅祥 吴毓林 吴云东 伍贻康

席振峰 姚祝军 赵玉芬 朱道本

# 出版者的话

有机合成作为有机化学的基础，是创造新分子的主要手段和工具。1828年德国化学家伍勒（Wöhler）用无机物氰酸铵的热分解方法，成功地制备了有机物尿素，揭开了有机合成的帷幕。100多年来，有机化学家合成了成千上万的药品、农用化学品、香料、染料以及其他形形色色的有机功能分子等，使有机合成工业迅速崛起，也推动了众多与国民经济和人民日常生活密切相关产业的迅速发展。有机合成化学向人们展示出无比诱人的前景，成为有机化学中最活跃和最富有生命力的分支学科。有机合成是一个富有创造性的领域，它既要合成自然界中含量稀少的有用的天然产物，又要合成自然界中不存在的有用的新分子。生命科学和材料科学的发展，对有机合成化学提出了新的挑战 and 机遇。在分子水平上认识生命过程和功能本质、构想分子器件、合成复杂而功能结构特定的有机分子已成为有机化学家们十分重要的课题。

基于这样的学科背景，我们邀请有机化学领域最为活跃的化学家们，一道完成《现代有机合成化学进展》，奉献给多年来给予我们关怀和厚爱的读者，以满足读者对有机合成新反应、新试剂、新方法和新理论日趋多元化的需求。有机合成化学领域研究十分活跃，不断呈现新的热点问题。为此我们计划将《现代有机合成化学进展》每三至五年出版一集，旨在及时介绍国内外有机合成化学的最新进展及主要成就，加强交流与渗透，拓展视野和思路，共同提高中国有机合成化学的研究和应用水平。《现代有机合成化学进展》将从新的基元合成反应和方法，以及有机分子新的合成理念、策略和路线两大方面，按照作者对现代有机合成化学的理解和领悟，在绚丽多彩的研究成果中，选择一些令人瞩目的专题，邀请活跃在该领域中的专家执笔撰写。虽然不能面面俱到但可以显示当代有机合成化学发展的特色和主流趋势，希望能给读者带来灵感和启迪。

衷心感谢为本书付出努力的化学家们，也真诚希望读者在使用中提出宝贵意见和建议。

化学工业出版社

2005年7月

## 缩略语表

- Ac, acetyl; 乙酰基  
acac, acetylacetone; 乙酰丙酮  
ADP, adenosine 5'-diphosphate; 5'-二磷酸腺苷  
AIBN, 2,2'-azobisisobutyronitrile; 偶氮二异丁腈  
alkyl; 烷基  
AMP, adenosine 5'-monophosphate; 5'-单磷酸腺苷  
anhyd, anhydrous; 无水  
aq, aqueous; 水溶液  
Ar, aryl; 芳基  
ATP, adenosine 5'-triphosphate; 5'-三磷酸腺苷  
av, average; 平均  
9-BBN, 9-borabicyclo [3.3.1] nonane; 9-硼-双环 [3.3.1] 壬烷  
bipy, 2,2'-bipyridyl; 2',2'-联吡啶基  
Bn, benzyl; 苄基  
Boc, *tert*-butoxy carbonyl; 叔丁氧羰基  
bp, boiling point; 沸点  
*n*-Bu, normal (primary) butyl; 正丁基  
*s*-Bu, *sec*-butyl; 仲丁基  
*t*-Bu, *tert*-butyl; 叔丁基  
Bz, benzoyl (not benzyl); 苯甲酰基  
cAMP, adenosine cyclic 3',5'-phosphate; 3',5'-环磷酸腺苷  
CAN, ceric ammonium nitrate; 硝酸铈铵  
cat., catalyst or catalytic; 催化剂或催化剂量的  
Cbz, benzyloxycarbonyl; 苄氧羰基  
CD, circular dichroism; 圆二色谱  
cDNA, complementary deoxyribonucleic acid; 互补脱氧核糖核酸  
CI, chemical ionization; 化学电离  
CLB, chlorobenzoate; 对氯苯甲酸  
cod, cyclooctadiene; 环辛二烯  
conv., conversion; 转化率  
COSY, correlation spectroscopy; 相关谱  
cot, cyclooctatetraene; 环辛四烯  
Cp, cyclopentadienyl; 环戊二烯基  
CSA, camphorsulfonic acid; 樟脑磺酸  
DABCO, 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octane; 1,4-二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷  
dba, dibenzylideneacetone; 二苯亚甲基丙酮

DBN, 1,5-diazabicyclo [4.3.0] non-5-ene; 1,5-二氮杂双环 [4.3.0] 壬-5-烯  
 DBU, 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene; 1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一-7-烯  
 DCC, *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide; 二环己基碳二亚胺  
 DDQ, 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone; 2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌  
 de, diastereomeric excess; 非对映体过量  
 DEAD, diethyl azodicarboxylate; 偶氮二羧酸二乙酯  
 DIAD, diisopropyl azodicarboxylate; 偶氮二羧酸二异丙酯  
 DIBAL-H, diisobutylaluminium hydride; 二异丁基氢化铝  
 DIPEA, diisopropylethylamine; 二异丙基乙基胺  
 DMAP, 4-dimethylaminopyridine; 4-二甲氨基吡啶  
 DME, 1,2-dimethoxyethane; 1,2-二甲氧基乙烷  
 DMF, dimethylformamide; *N,N*-二甲基甲酰胺  
 dmmp, diphenylphosphinomethane; 二苯基磷甲烷  
 DMPU, 1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2 (1*H*)-one; 1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢嘧啶-2 (1*H*)-酮  
 DMSO, dimethyl sulfoxide; 二甲基亚砷  
 DNA, deoxyribonucleic acid; 脱氧核糖核酸  
 dppe, 1,2-bis (diphenylphosphino) ethane; 1,2-二 (二苯基磷)-乙烷  
 dppp, 1,3-bis (diphenylphosphino) propane; 1,3-双二苯基磷丙烷  
 dr, diastereomeric ratio; 非对映体比例  
 E1, unimolecular elimination; 单分子消除反应  
 E2, bimolecular elimination; 双分子消除反应  
 ebthi, ethylene-1,2-bis( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl); 乙烷-1,2-双 ( $\eta^5$ -4,5,6,7-四氢-1-茚基)  
 ED 50, dose that is effective in 50% of test subjects; 半有效量  
 EDDA, ethylenediammonium diacetate; 二醋酸乙二胺盐  
 EDTA, ethylenediaminetetraacetic acid; 乙二胺四乙酸  
 ee, enantiomeric excess; 对映体过量  
 EI, electron impact; 电子碰撞  
 equiv.; 当量  
 er, enantiomeric ratio; 对映体比例  
 ESI, electrospray ionization; 电喷雾电离  
 ESR, electron spin resonance; 电子自旋共振  
 Et, ethyl; 乙基  
 FAB, fast atom bombardment; 快原子轰击  
 Fmoc, fluorenylmethoxycarbonyl; 芴甲氧羰基  
 FT, Fourier transform; 傅里叶变换  
 GC, gas chromatography; 气相色谱

GTP, guanosine 5'-triphosphate; 5'-三磷酸鸟苷

Hex, hexyl; 己基

HMPA, hexamethylphosphoric triamide (hexamethylphosphoramide); 六甲基磷酰胺

HOAt, 1-hydroxy-7-azabenzotriazole; 1-羟基-7-氮苯并三唑

HOBt, 1-hydroxybenzotriazole; 1-羟基苯并三唑

HOMO, highest occupied molecular orbital; 最高占据分子轨道

HPLC, high-performance liquid chromatography; 高效液相色谱

HRMS, high-resolution mass spectrometry; 高分辨质谱

imid, imidazole; 咪唑

IR, infrared; 红外

LAH, lithium aluminum hydride; 锂铝氢

LD<sub>50</sub>, dose that is lethal in 50% of test subjects; 半致死量

LDA, lithium diisopropylamide; 二异丙基氨基锂

LHMDS, lithium hexamethyldisilazane (lithium bis (trimethylsilyl)-amide); 六甲基二硅氨基锂

LTMP, lithium 2,2,6,6-tetramethylpiperide; 2,2,6,6-四甲基哌啶锂盐

LUMO, lowest unoccupied molecular orbital; 最低空分子轨道

MCPBA, *m*-chloroperbenzoic acid; 间氯过苯甲酸

Me, methyl; 甲基

MEM, 2-methoxyethoxymethyl; 甲氧乙氧甲基

MEQ, 4-methyl-2-quinolyl, 4-甲基-2-喹啉基

Mes, 2,4,6-trimethylphenyl (mesityl); 1,3,5-三甲基苯基

MOM, methoxymethyl; 甲氧甲基

mp, melting point; 熔点

mRNA, messenger ribonucleic acid; 信使 RNA

Ms, methanesulfonyl (mesyl); 甲磺酰基

MsCl, methanesulfonyl chloride; 甲磺酰氯

NAD, nicotinamide adenine dinucleotide; 烟酰胺腺嘌呤二核苷酸

NBS, *N*-bromosuccinimide; *N*-溴丁二酰亚胺

NCS, *N*-chlorosuccinimide; *N*-氯丁二酰亚胺

NIS, *N*-iodosuccinimide; *N*-碘丁二酰亚胺

NMO, 4-methylmorpholine *N*-oxide; *N*-氧化甲基吗啉

NMP, 1-methylpyrrolidin-2-one; 1-甲基-2-吡咯烷酮

Ns, 2-nitrobenzenesulfonamide; 2-硝基苯甲磺酰氨

Nu, nucleophile; 亲核试剂

PCC, pyridinium chlorochromate; 吡啶氯铬酸盐

PDC, pyridinium dichromate; 吡啶二铬酸盐

Ph, phenyl; 苯基

PHAL, phthalazine, 2,3-二氮萘  
PHN, phenanthryl, 菲基  
Pht, phthalimido; 苯邻二甲酰亚氨基  
Piv, pivaloyl, 新戊酰基  
PMB, *p*-methoxybenzyl; 对甲氧苄基  
PPA, poly(phosphoric acid); 多聚磷酸  
PPTS, pyridinium *para*-toluenesulfonate; 对甲苯磺酸吡啶盐  
Pr, propyl; 丙基  
*i*-Pr, isopropyl; 异丙基  
Pyr, pyridine, 吡啶  
quant., quantitative; 定量的  
RCM, ring closing metathesis; 闭环复分解反应  
rRNA, ribosomal ribonucleic acid; 核糖体 RNA  
rt, room temperature, 室温  
SEM, 2-(trimethylsilyl)ethoxymethyl; 2-三甲基硅基乙氧甲基  
Sens, 光敏剂  
S<sub>N</sub>1, unimolecular nucleophilic substitution; 单分子亲核取代反应  
S<sub>N</sub>2, bimolecular nucleophilic substitution; 双分子亲核取代反应  
S<sub>N</sub>' nucleophilic substitution with allylic rearrangement; 烯丙基重排伴随的亲核取代反应  
Su, succinimide; 丁二酰亚胺  
Sub, substrate; 底物  
TBAF, tetrabutylammonium fluoride; 四丁基氟化铵  
TBDPS, *tert*-butyldiphenylsilyl; 叔丁基二苯基硅基  
TBS, *tert*-butyldimethylsilyl; 叔丁基二甲基硅基  
TCNE, tetracyanoethylene; 四腈基乙烷  
Tf, trifluoromethanesulfonyl(triflyl); 三氟甲磺酰基  
TFA, trifluoroacetic acid; 三氟乙酸  
TFAA, trifluoroacetic anhydride; 三氟乙酸酐  
TfOH, trifluoromethanesulfonic acid; 三氟甲磺酸  
THF, tetrahydrofuran; 四氢呋喃  
THP, tetrahydropyran-2-yl; 四氢吡喃基  
TIPS, triisopropylsilyl; 三异丙基硅基  
TMEDA, *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine; *N,N,N',N'*-四甲基乙二胺  
TMS, trimethylsilyl; tetramethylsilane  
TMSCl, chlorotrimethylsilane; 三甲基氯化硅  
TMSE, 2-(trimethylsilyl) ethyl; 2-(三甲基硅基) 乙基  
TMSOTf, trimethylsilyl trifluoromethanesulfonate; 三氟甲磺酸三甲基硅基酯  
Tol, tolyl, 甲苯基

Tr, triphenylmethyl (trityl); 三苯甲基

Troc, 2,2,2-trichloroethoxy carbonyl; 2,2,2-三氯乙氧羰基

Ts, *p*-tolylsulfonyl (tosyl); 对甲苯磺酰基

TsOH, toluene-*p*-sulfonic acid; 对甲苯磺酸

UV, ultraviolet; 紫外

yield; 产率

# 目 录

|                                           |               |    |
|-------------------------------------------|---------------|----|
| 1. 概论——新世纪的有机合成化学 .....                   | 吴毓林, 麻生明, 戴立信 | 1  |
| 1.1 有机合成方法学 .....                         |               | 1  |
| 1.1.1 金属参与的有机合成反应 .....                   |               | 2  |
| 1.1.2 自由基介导的合成反应 .....                    |               | 3  |
| 1.1.3 “一个反应瓶”内的多步反应 .....                 |               | 4  |
| 1.2 有机合成反应中的选择性控制 .....                   |               | 9  |
| 1.3 多步有机合成——目标分子导向与多样性导向的合成 .....         |               | 12 |
| 1.3.1 复杂分子全合成和目标分子导向的合成 .....             |               | 13 |
| 1.3.2 组合化学与多样性导向的合成 .....                 |               | 20 |
| 1.4 有机合成与学科交叉 .....                       |               | 23 |
| 参考文献 .....                                |               | 24 |
| 2. 合成反应方法学——前过渡金属催化的有机合成反应 .....          | 郑卫新, 张文雄, 席振峰 | 27 |
| 2.1 第四副族金属元素 (Ti、Zr 和 Hf) 催化的有机合成反应 ..... |               | 27 |
| 2.1.1 钛催化的有机合成反应 .....                    |               | 27 |
| 2.1.2 锆催化的有机合成反应 .....                    |               | 34 |
| 2.1.3 铪催化的反应 .....                        |               | 39 |
| 2.2 第五副族金属元素 (V、Nb 和 Ta) 催化的有机合成反应 .....  |               | 40 |
| 2.2.1 金属有机钒化合物催化的有机合成反应 .....             |               | 40 |
| 2.2.2 金属有机铌、钽化合物催化的有机合成反应 .....           |               | 41 |
| 2.3 第六副族金属元素 (Cr、Mo 和 W) 催化的有机合成反应 .....  |               | 42 |
| 2.3.1 金属有机铬化合物催化的有机合成反应 .....             |               | 42 |
| 2.3.2 金属有机钼、钨化合物催化的有机合成反应 .....           |               | 44 |
| 2.4 第七副族金属元素 (Mn、Tc 和 Re) 催化的有机合成反应 ..... |               | 49 |
| 2.4.1 金属有机锰化合物催化的有机合成反应 .....             |               | 49 |
| 2.4.2 金属有机铈化合物催化的有机合成反应 .....             |               | 51 |
| 2.5 结束语 .....                             |               | 53 |
| 参考文献 .....                                |               | 53 |

|                                               |                   |     |
|-----------------------------------------------|-------------------|-----|
| 3. 合成反应方法学——主族和后过渡元素催化的有机合成反应 .....           | 麻生明               | 61  |
| 3.1 主族元素金属有机化学 .....                          |                   | 61  |
| 3.1.1 催化的 Wittig 型反应 .....                    |                   | 61  |
| 3.1.2 催化的不对称 Wittig 反应 .....                  |                   | 63  |
| 3.1.3 过渡金属催化的 Wittig 型反应 .....                |                   | 65  |
| 3.2 分子内多中心 RCM 反应 .....                       |                   | 67  |
| 3.3 带离去基团的 $sp^3$ -C 化合物的偶联反应 .....           |                   | 70  |
| 3.3.1 Ni 催化的偶联反应 .....                        |                   | 70  |
| 3.3.2 Cu 催化的偶联反应 .....                        |                   | 72  |
| 3.3.3 钯催化的偶联反应 .....                          |                   | 72  |
| 3.4 涉及氯化物的偶联反应 .....                          |                   | 74  |
| 3.4.1 Heck 反应 .....                           |                   | 74  |
| 3.4.2 形成 C—C 单键的偶联反应 .....                    |                   | 74  |
| 3.4.3 C—N 键形成 .....                           |                   | 79  |
| 3.5 涉及末端炔烃的反应 .....                           |                   | 82  |
| 3.5.1 与过渡金属配位的炔接受烯烃或芳烃的进攻 .....               |                   | 82  |
| 3.5.2 基于末端炔与过渡金属反应生成金属卡宾的反应 .....             |                   | 87  |
| 参考文献 .....                                    |                   | 90  |
| 4. 自由基环合反应研究进展 .....                          | 李超忠               | 94  |
| 4.1 引言 .....                                  |                   | 94  |
| 4.2 自由基环合反应的区域选择性 .....                       |                   | 95  |
| 4.2.1 4- <i>exo</i> 与 5- <i>endo</i> 环合 ..... |                   | 95  |
| 4.2.2 5- <i>exo</i> 与 6- <i>endo</i> 环合 ..... |                   | 98  |
| 4.2.3 6- <i>exo</i> 与 7- <i>endo</i> 环合 ..... |                   | 100 |
| 4.2.4 7- <i>exo</i> 与 8- <i>endo</i> 环合 ..... |                   | 101 |
| 4.2.5 大环环合反应 .....                            |                   | 102 |
| 4.3 自由基环合反应的立体选择性 .....                       |                   | 102 |
| 4.3.1 5- <i>exo</i> 环合 .....                  |                   | 102 |
| 4.3.2 6- <i>exo</i> 环合 .....                  |                   | 106 |
| 4.3.3 其他环合反应 .....                            |                   | 108 |
| 4.4 不对称自由基环合反应 .....                          |                   | 109 |
| 4.5 自由基环合反应在天然产物合成中的应用 .....                  |                   | 111 |
| 4.6 小结与展望 .....                               |                   | 114 |
| 参考文献 .....                                    |                   | 114 |
| 5. 多组分反应 .....                                | 祝介平, 陈小川, 陈锦春, 王茜 | 118 |
| 5.1 引言 .....                                  |                   | 118 |
| 5.2 历史回顾 .....                                |                   | 119 |
| 5.3 多组分反应的最新进展 .....                          |                   | 122 |
| 5.3.1 离子机理 .....                              |                   | 122 |
| 5.3.2 自由基机理 .....                             |                   | 125 |

|                                    |              |
|------------------------------------|--------------|
| 5.3.3 混合机理 .....                   | 127          |
| 5.3.4 金属催化的 MCR .....              | 134          |
| 5.4 如何寻找新的多组分反应 .....              | 136          |
| 5.4.1 组合原则 .....                   | 137          |
| 5.4.2 合理的底物设计 .....                | 137          |
| 5.5 小结 .....                       | 138          |
| 参考文献 .....                         | 139          |
| 6. 串联反应的新进展 .....                  | 伍贻康, 唐朝军 143 |
| 6.1 重排反应 .....                     | 143          |
| 6.2 自由基反应 .....                    | 148          |
| 6.3 Michael 加成反应 .....             | 151          |
| 6.4 过渡金属催化的反应 .....                | 155          |
| 6.5 Fischer 卡宾配合物的反应 .....         | 158          |
| 6.6 周环反应 .....                     | 160          |
| 6.7 其他 .....                       | 166          |
| 6.8 结束语 .....                      | 171          |
| 参考文献 .....                         | 171          |
| 7. 不对称催化研究进展 .....                 | 郭红超, 丁奎岭 174 |
| 7.1 引言 .....                       | 174          |
| 7.2 不对称催化中的手性配体和有机小分子催化剂 .....     | 174          |
| 7.2.1 双羟基配体 .....                  | 175          |
| 7.2.2 膦配体 .....                    | 176          |
| 7.2.3 氮膦配体 .....                   | 178          |
| 7.2.4 含氮配体 .....                   | 179          |
| 7.2.5 有机小分子催化剂 .....               | 180          |
| 7.3 不对称催化反应研究的新发展 .....            | 182          |
| 7.3.1 有机锌试剂对酮的加成反应 .....           | 182          |
| 7.3.2 氮杂 Diels-Alder 反应 .....      | 183          |
| 7.3.3 烯烃复分解反应 .....                | 184          |
| 7.3.4 aza-Henry 反应 .....           | 186          |
| 7.3.5 烯烃的氢氨化反应 .....               | 187          |
| 7.3.6 羰基 $\alpha$ -位的氨化反应 .....    | 188          |
| 7.3.7 羰基化合物的 $\alpha$ -氨氧化反应 ..... | 189          |
| 7.3.8 不对称卤化反应 .....                | 190          |
| 7.3.9 Pd(II) 催化的不对称反应 .....        | 191          |
| 7.3.10 酮的 $\alpha$ -芳基化反应 .....    | 191          |
| 7.4 不对称催化领域中的若干新概念和新方法 .....       | 192          |
| 7.4.1 非线性效应与不对称放大 .....            | 192          |
| 7.4.2 不对称毒化与不对称活化 .....            | 192          |
| 7.4.3 不对称自催化 .....                 | 193          |

|       |                                                                                |     |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 7.4.4 | 配体加速的催化反应 .....                                                                | 194 |
| 7.4.5 | 化学酶 .....                                                                      | 195 |
| 7.4.6 | 双金属多功能催化剂 .....                                                                | 196 |
| 7.4.7 | LBA 和 BLA 催化剂 .....                                                            | 196 |
| 7.4.8 | 单一催化剂促进的不对称串联反应——一石二鸟 .....                                                    | 197 |
| 7.5   | 新型配体和新型催化剂的设计与筛选策略 .....                                                       | 198 |
| 7.5.1 | 先导优化 .....                                                                     | 198 |
| 7.5.2 | 组合化学与高通量筛选技术 .....                                                             | 200 |
| 7.5.3 | 计算机辅助设计 .....                                                                  | 204 |
| 7.6   | 面向绿色化和实用化的不对称催化 .....                                                          | 204 |
| 7.6.1 | 催化剂负载 .....                                                                    | 204 |
| 7.6.2 | 环境友好介质中的不对称催化反应 .....                                                          | 206 |
| 7.6.3 | 无溶剂条件下的不对称催化反应 .....                                                           | 207 |
| 7.6.4 | 酶与金属催化剂的组合应用 .....                                                             | 207 |
| 7.7   | 不对称催化研究的发展趋势 .....                                                             | 208 |
| 7.8   | 结束语 .....                                                                      | 208 |
|       | 参考文献 .....                                                                     | 209 |
| 8.    | 复杂分子全合成研究进展 .....                                                              | 217 |
| 8.1   | 引言 .....                                                                       | 217 |
| 8.2   | 合成设计理念与概念、合成方法与策略的发展 .....                                                     | 218 |
| 8.3   | 复杂分子全合成研究进展 .....                                                              | 221 |
| 8.3.1 | merrilactone A .....                                                           | 222 |
| 8.3.2 | phomoidrides .....                                                             | 224 |
| 8.3.3 | phorboxazoles .....                                                            | 227 |
| 8.3.4 | 海洋毒素 .....                                                                     | 232 |
| 8.3.5 | C60 .....                                                                      | 237 |
| 8.4   | 展望 .....                                                                       | 238 |
|       | 参考文献 .....                                                                     | 238 |
| 9.    | 组合化学与多样性导向的合成 .....                                                            | 240 |
| 9.1   | 概述 .....                                                                       | 240 |
| 9.1.1 | 组合化学及其发展简史 .....                                                               | 240 |
| 9.1.2 | 多样性导向的合成 .....                                                                 | 241 |
| 9.2   | 组合化学的基本原理与方法 .....                                                             | 243 |
| 9.2.1 | 组合合成中的固相载体 .....                                                               | 243 |
| 9.2.2 | 组合合成中的可溶性高分子载体 (soluble polymer supports for<br>combinatorial synthesis) ..... | 248 |
| 9.2.3 | 组合合成中的连接桥 (linkers for combinatorial chemistry) .....                          | 251 |
| 9.2.4 | “一珠一物”组合合成法 (one-bead one-compound combinatorial method)<br>.....              | 265 |
| 9.2.5 | 组合合成中的固载化试剂 (polymer supported reagents in                                     |     |

|                                                    |     |
|----------------------------------------------------|-----|
| combinatorial synthesis)                           | 268 |
| 9.3 合成策略与合成反应                                      | 271 |
| 9.3.1 组合合成和多样性导向合成中的合成策略                           | 271 |
| 9.3.2 组合合成和多样性导向合成中的重要反应                           | 275 |
| 9.4 组合库的合成与应用                                      | 290 |
| 9.4.1 天然产物组合库的合成及其应用                               | 290 |
| 9.4.2 糖类化合物组合库                                     | 294 |
| 9.4.3 动态组合化学                                       | 299 |
| 9.5 结束语                                            | 304 |
| 参考文献                                               | 304 |
| 10. 光电材料导向的有机合成——二极体有机共轭分子材料                       |     |
| 汪根權, 梁文杰, 陆天尧                                      | 313 |
| 10.1 引言                                            | 313 |
| 10.2 材料的设计                                         | 314 |
| 10.3 共轭有机分子的基本合成方法                                 | 315 |
| 10.3.1 多烯                                          | 315 |
| 10.3.2 多炔                                          | 315 |
| 10.3.3 寡聚芳烃 (oligoarylene)                         | 315 |
| 10.3.4 寡聚并苯 (oligo [ <i>n</i> ] acenes)            | 316 |
| 10.3.5 寡聚芳乙烯 (oligoarylenevinylenes)               | 317 |
| 10.3.6 寡聚芳乙炔 (oligoarylene-ethynyls)               | 318 |
| 10.3.7 五元杂环共轭寡聚物                                   | 319 |
| 10.4 有机发光二极管 (organic light emitting diodes, OLED) | 322 |
| 10.4.1 空穴传输材料 (hole transporting material, HTM)    | 322 |
| 10.4.2 电子传输材料                                      | 326 |
| 10.4.3 蓝色发光材料                                      | 330 |
| 10.4.4 绿色发光材料                                      | 333 |
| 10.4.5 红色发光材料                                      | 336 |
| 10.4.6 空穴阻挡材料 (hole blocking materials)            | 340 |
| 10.5 有机薄膜场效晶体管                                     | 342 |
| 参考文献                                               | 347 |
| 11. 微反应器控制的选择性化学反应                                 |     |
| 佟振合, 吴骊珠                                           | 352 |
| 11.1 概述                                            | 352 |
| 11.1.1 沸石                                          | 353 |
| 11.1.2 低密度聚乙烯 (LDPE) 薄膜                            | 354 |
| 11.1.3 Nafion 薄膜                                   | 355 |
| 11.1.4 囊泡                                          | 356 |
| 11.2 大环化合物的合成                                      | 357 |
| 11.2.1 NaY 沸石作为微反应器                                | 359 |
| 11.2.2 低密度聚乙烯 (LDPE) 薄膜作为微反应器                      | 365 |

|                                                   |     |
|---------------------------------------------------|-----|
| 11.3 烯烃的光敏氧化反应.....                               | 368 |
| 11.3.1 能量传递光敏氧化反应.....                            | 369 |
| 11.3.2 电子转移光敏氧化反应.....                            | 373 |
| 11.3.3 能量传递机制和电子转移机制的竞争.....                      | 374 |
| 11.3.4 微反应器控制的光敏氧化反应的选择性.....                     | 374 |
| 参考文献.....                                         | 386 |
| 12. 有机合成反应和计算化学——不对称催化反应机理的理论研究                   |     |
| ..... 张欣豪, 吴云东                                    | 393 |
| 12.1 不对称氢化反应.....                                 | 393 |
| 12.2 不对称双羟基化反应.....                               | 396 |
| 12.3 不对称环氧化反应——Sharpless 不对称环氧化反应 .....           | 400 |
| 12.4 烷基化反应——二烷基锌和醛不对称加成反应.....                    | 402 |
| 12.5 不对称环丙烷化反应——Kulinkovich 羟基丙烷化反应 .....         | 404 |
| 12.6 烯烃金属复分解反应 (olefin metathesis reaction) ..... | 408 |
| 参考文献.....                                         | 410 |
| 索引.....                                           | 414 |

# 1. 概论——新世纪的有机合成化学

吴毓林 麻生明 戴立信

中国科学院上海有机化学研究所

1828年,伍勒(Wöhler)的尿素合成奠定了现代有机化学的科学基础,有机合成就此与有机化学一起成长、发展。而且在一百多年之后,有机合成更是赋予了有机化学以蓬勃朝气和无限的生命力。当代有机化学家不仅一步一步地探索着五彩缤纷的有机世界,认识着其中千奇百怪的有机分子,而且凭借着不断发展的有机合成科学手段和艺术想像,在天然的有机世界旁建立起一个更为广阔的人造有机分子世界。这些不断创造出的有机分子日益丰富有机化学知识,又能用以在分子水平上研究和调控生物体的生命过程,用以了解理化性质和结构的关系、发现新的各种用途的材料。有机合成中新反应和新方法的发现也将为有机化合物生产效率的进步,从源头上改善有机合成过程对环境的影响做出巨大的贡献。有机合成从过去到现在以至将来,无疑一直是一门朝阳科学,是一门大有可为的科学。

1993年,我们曾主编或参与编写了化学工业出版社出版的《有机合成化学进展》一书。该书介绍了迄至20世纪90年代初有机合成化学的成就<sup>[1]</sup>。至今已过去10个年头了,时间也进入了新世纪、新千年,与此同时,有机合成化学也经历了一个飞速发展的过程,呈现了一个崭新的面貌。因此,我们很高兴接受化学工业出版社的邀请,再次编写一本有机合成的专辑,介绍进入新世纪后的现状和进一步发展的趋势。有机合成化学的发展大体上可以分成两个方面:一是发展新的基元合成反应和方法,这是有机合成创新进步的基础;二是发展新的合成策略、合成路线,用以创造新的有机分子或者去实现或改进有各种意义的已知或未知有机化合物的合成。根据我们对今日有机合成化学的观察和领悟,在这两方面令人眼花缭乱的成就中,我们选择了一些更令人瞩目的题目,邀请正活跃在该领域的专家执笔撰写。归纳起来,这些题目虽然还不够全面,但应该可以代表性地显示当今有机合成化学发展的特色。在进入这些精彩的篇章之前,我们愿就他们所深入论述的有机合成进展先在此作一概括性的介绍。

## 1.1 有机合成方法学

有机合成的基础是各种各样的碳碳成键或官能团转换反应,到20世纪末,有机合成化学家大约发展了数以千计的合成反应,其中包括早年习惯以人名命名的反应约500余种。这些反应是在有机化合物化学反应性的研究中发现的,或者是偶然发现的,但也许更多的是在追求便捷地合成某种特定结构时探索成功的。20世纪90年代,Seebach“Organic Synthesis—Where now?”的文章论述了当时的有机合成以及发展趋势<sup>[2]</sup>,他认为从大的反应类型