

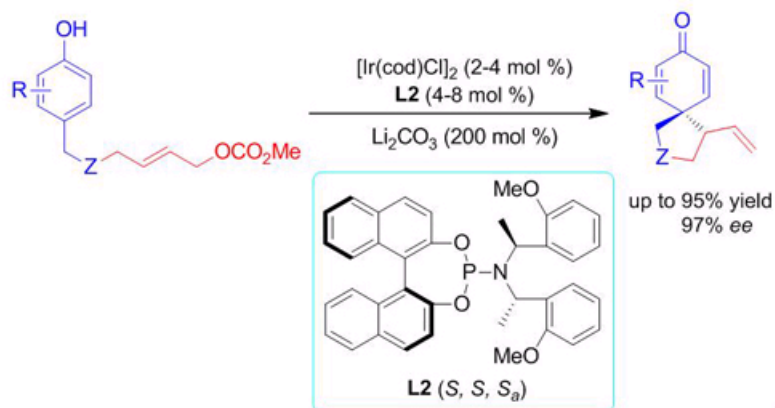


## 上海有机所金属铱催化的不对称烯丙基去芳构化反应研究取得进展

文章来源：上海有机化学研究所

发布时间：2011-05-16

【字号：小 中 大】



金属铱催化的喹啉不对称烯丙基去芳构化反应

螺环或多环骨架广泛存在于天然产物、药物及具有生物活性的化合物当中，他们的合成也理所当然地受到化学研究工作者的极大关注。芳香化合物不对称去芳构化反应可以为这些在合成中极具挑战性的螺环或多环化合物提供方便、高效的合成方法。芳香化合物是化学化工领域最为广泛应用和价廉易得的合成原料，但因其芳香性而难以实现高选择性的去芳构化反应。由于通常需要剧烈的反应条件，难以实现不对称催化，到目前为止，催化的直接不对称去芳构化反应还非常有限。

2010年，中国科学院上海有机化学研究所游书力研究员课题组发现金属铱催化的喹啉不对称烯丙基去芳构化反应。在[Ir(cod)Cl]<sub>2</sub>和该小组发展的四氢喹啉骨架配体(L1)的催化体系中，3-位取代的喹啉可以发生直接的分子内不对称烯丙基去芳构化反应，高收率、高立体选择性地得到喹啉去芳构化产物(Q.-F. Wu, H. He, W.-B. Liu, S.-L. You, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 11418-11419)。作为金属铱催化的直接烯丙基去芳构化反应的首例报道，该方法提供了一条原料简单易得且最为直接的合成Spiroindolenine骨架的方法。该类化合物骨架在天然产物和药物活性分子中广泛存在。同时，该反应体系中实现的去芳构化反应为金属铱催化的烯丙基化反应提供了新的反应模式。

苯酚类化合物同样具有廉价、易得、应用广泛的特点。但苯酚在金属催化的烯丙基化反应中的应用局限于酚氧作为亲核试剂。人们对苯酚的不对称去芳构化反应进行了广泛的研究，但目前主要是采取氧化去芳构-去对称化的两步反应策略。而对于苯酚直接的去芳构化反应，仍然存在着很大的挑战。最近，游书力研究员课题组在喹啉烯丙基去芳构化反应的基础上，通过巧妙底物设计，成功实现了苯酚类化合物的去芳构化反应，高效地合成了在许多天然产物和药物分子中都广泛存在的一类螺环环己二烯酮类化合物。高度官能团化的环己二烯酮骨架作为有效的有机合成中间体，可以方便地进行后续转化。

这一部分工作已在《德国应用化学》杂志发表(Q.-F. Wu, W.-B. Liu, C.-X. Zhuo, Z.-Q. Rong, K.-Y. Ye, S.-L. You, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 4455-4458)。

该项工作获得国家自然科学基金委、科技部、中科院和上海市的资助。

