

有机化学进展(2011~2012)

黄培强¹ 赵刚² 刘国生² 岳建民³ 胡金波² 史勇² 田伟生^{2*}

(¹厦门大学化学化工学院 厦门 361005; ²中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032;

³中国科学院上海药物研究所 上海 201203)

摘要 本文综述了中国大陆地区有机化学研究人员 2011 至 2012 年两年内在合成方法学、有机合成化学、元素有机化学以及天然产物化学等领域获得的重要成果。文章中共引用参考文献 355 篇,其中 110 多篇手性金属配合物和有机小分子催化的不对称反应、金属催化的碳氢键活化等合成方法学论文和 30 余篇氟有机化学论文基本来源于德国《应用化学》(国际版)和《美国化学杂志》。本文汇集了中国有机化学家两年中合成的 150 多个具有生物活性和化学结构多样性的天然产物,其中不乏具有高度挑战性的复杂天然分子。在近两年中中国有机化学家从陆地和海洋的生物体内发现各种不同类型新天然产物 90 多个。

关键词 有机化学 合成方法学 有机合成化学 元素有机化学 天然产物化学

Progress of Organic Chemistry (2011 ~ 2012)

Huang Peiqiang¹, Zhao Gang², Liu Guosheng², Yue Jianmin³,
Hu Jinbo², Shi Yong², Tian Weisheng^{2*}

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005;

²Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032;

³Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203)

Abstract This biennale report reviewed the major achievements of organic chemistry involved to synthetic methodologies, synthetic chemistry, element-organic chemistry, and natural product chemistry in Mainland of China. There were 355 references cited in this report. Among them, about 110 papers related to the synthetic methodologies as well as about 30 papers of organofluorine chemistry reported herein were collected solely from ACIE and JACS. The report presented the synthesis of more than 150 natural products with diverse chemical structures and bioactivities, including some complex molecules with high synthetic challenge as well as the isolation of more than 90 new natural products with various structural types from continental or/and marine creatures, which were reported by Chinese chemists in 2011 ~ 2012.

Keywords Organic chemistry, Synthetic methodologies, Synthetic chemistry, Element-organic chemistry, Natural product chemistry

有机化学是化学科学中一个十分重要的二级学科,也是与人类日常生活联系最紧密的化学分支,其发展与人类社会的发展息息相关。近年来,在国家科技政策和科研经费的支持下,我国有机化学事业得到了长足发展,有机化学相关领域研究队伍不断壮大(如,全国有机化学学术研讨会

的参会人员数已由十年前的 500 多人发展到超过 2000 人)研究工作水平不断提高,在国际顶级学术刊物上发表研究论文数迅猛增加(几乎每期国际一流化学期刊上都有中国有机化学家的论文刊登)。同时,也有越来越多的中国有机化学家被邀请担任国际顶级学术刊物的地区主编和编委,

黄培强 男,博士,教授,中国化学会有机化学学科委员会副主任, E-mail: pqhuang@xmu.edu.cn; 赵刚 男,博士,研究员, E-mail: zhaog@mail.sioc.ac.cn; 刘国生 男,博士,研究员, E-mail: gliu@mail.sioc.ac.cn; 岳建民 男,博士,研究员, E-mail: jnyue@mail.shenc.ac.cn; 胡金波 男,博士,研究员, E-mail: jinbohu@mail.sioc.ac.cn; 史勇 男,博士,副研究员, E-mail: shiong81@sioc.ac.cn; 田伟生 男,博士,研究员,中国化学会有机化学学科委员会委员兼秘书, E-mail: wstian@mail.sioc.ac.cn

2014-04-08 修回

国内的有机化学期刊也开始得到重视。从近期学术论文发表情况看,我国有机化学的各分支学科存在发展不平衡的问题,工作主要集中于有机反应和合成方法学的研究。我国有机反应和合成方法学研究始终保持强盛的发展势头,但原创性、实用性工作仍旧有限。有机合成化学得到了发展,但主流观念和思路还停留在首次合成上。在元素有机化学中我国有机氟化学一支独秀,其他元素有机化学需要加强。中国天然产物化学研究工作突飞猛进,成为发现新化合物分子的主力。通过对我国有机化学学科 2011~2012 年发表的研究结果进行系统检索,本文对有机反应和合成方法学、有机合成化学、元素有机化学和天然产物化学等有机化学研究领域的学术进展做一个简要总结。

1 有机反应和合成方法学

有机反应和合成方法学是有机化学的基础,历来受到有机化学家的重视。有机化学发展过程中曾经出现许多以发现者名字命名的人名反应,使这些化学家名垂青史。在我国除黄鸣龙外,尚未有其他有机化学家获此荣誉,故在近 30 年来,有机反应和合成方法学在我国有机化学界受到越来越多的重视。在我国有机化学界,从事有机反应和合成方法学的化学家人数和各种资源占有半壁江山,导致我国在国际一流学术刊物上发表的论文多为有机反应和合成方法学内容,为此本文也仅能收录刊登在《J. Am. Chem. Soc.》和德国《Angew. Chem. Int. Ed.》上的成果。国际上流行的热点研究领域,如金属催化的不对称反应、交叉偶联反应、碳氢键活化反应、有机小分子催化反应等,我国有机化学家不仅几乎全部涉足,而且人数比例和发表论文的数量均占有重要地位。只要美国化学家能开辟一个新领域,我们就会使这一领域成为论文发表的热点领域。我国有机化学家在有机反应和合成方法学研究领域的影响力日新月异,如 2012 年 10 月,北京大学施章杰承办了第一届碳氢键活化国际学术研讨会,并担任大会主席。无论如何,与西方国家的有机化学家,特别是美国化学家相比,我国的研究工作思路和成果还是属于跟踪的多,自己独创的少。《J. Am. Chem. Soc.》创刊 125 周年列举的 125 篇有影响的文章中,来自我国的仅为黄鸣龙先生于 20 世纪 40 年代发表的论文,足以说明我国还是缺乏真正有影

响的独创性研究成果。我国有机反应和合成方法学研究领域的特点是人数众多,仅从事金属有机化学的人员就已超过千人;另一特点是发展均衡,在国际一流刊物上发表学术论文的作者既有我国著名科研院所和高等院校的院士、教授,也有许多普通高校名不见经传、刚涉足其间的青年学者。总之,有机反应和合成方法学是我国有机化学界最有希望从跟随者变为领跑人的领域,但道路还很长,还需要加倍努力。

1.1 金属参与的反应和合成方法学

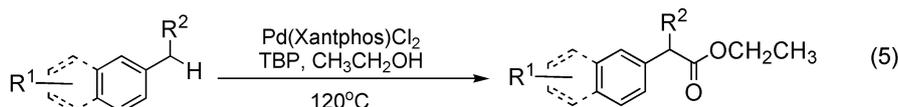
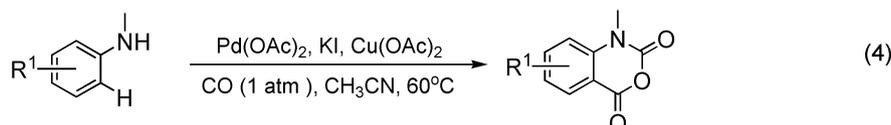
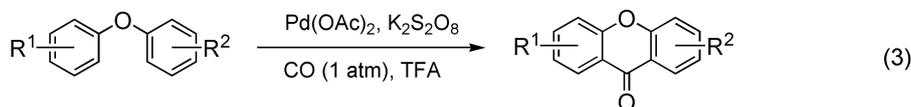
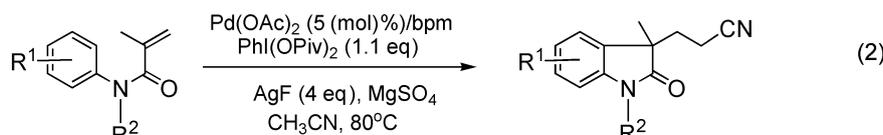
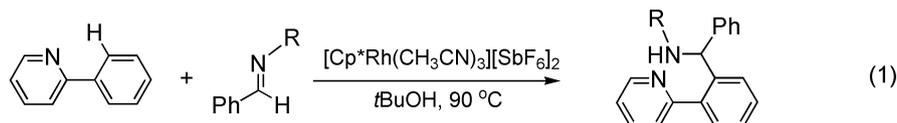
金属有机化学自 20 世纪 70 年代以来在国际上得到迅速发展,所发展的反应涉及有机化学的各个领域,并发展了很多新型的合成反应,该领域有机化学家多次获得诺贝尔奖化学奖。本文主要综述了 2011~2012 年我国在碳氢键活化、加成环合反应、偶联反应、过渡金属催化氟化反应、惰性小分子 CO_2 活化以及金属催化不对称合成反应等方面的进展。

1.1.1 碳氢键活化 将惰性的碳氢键直接转化为碳碳键或碳杂原子键一直是有机化学家们想要实现的目标之一,也是近年来有机方法学研究的热点领域,并且已经取得了一些可喜的成果。碳氢键活化研究中最具挑战性的工作是非活化的烷烃碳的碳氢键活化^[1~5]。我国当前取得的大部分成果多属于活化的烯烃或烯丙位碳的碳氢键活化。

施章杰等^[6~8]报道了不同金属催化的碳氢键活化反应,通过吡啶作为导向基团在铈催化下碳氢键活化与亚胺进行加成,得到碳碳键偶联的产物(式 1)^[9,10]。焦宁等^[11]利用钪催化碳氢键活化实现了以 DMF 为氟源的直接氟基化。刘国生等^[12,13]报道了钪催化下活性烯烃的芳基烷基化反应,实现了苯胺与乙腈的双碳氢键断裂(式 2)。张前等^[14]也报道钪催化苯胺的碳氢键胺化反应,该反应可能经历高价钪中间体形成碳氮键。

雷爱文等^[15]利用两次钪催化碳氢键活化,在常压 CO 氛围下进行羰基化,高效合成了含氧杂蒽酮结构单元的分子(式 3)。关正辉等^[16]应用类似的碳氢键活化策略,通过两次 CO 插入,实现了芳基的羰基化,合成了靛红酸酐(式 4)。黄汉民等^[17]在钪催化下,通过自由基活化苄位碳氢键形成苄基钪物种,对 CO 加成得到酯类产物(式 5)。

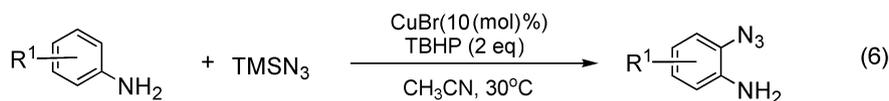
此外,刘磊等^[18]通过钪催化苯酚导向的碳氢键活化合成二苯并呋喃。麻生明等^[19]报道了钪



催化联烯的氢芳基化反应,反应通过苯甲酰胺导向的碳氢键活化进而对联烯进行加成而实现。

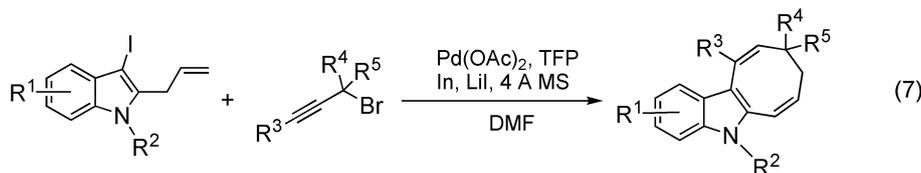
除了钯钌等贵金属催化的碳氢键活化外,利

用相对廉价的铜、铁等金属实现碳氢键活化也受到很大关注。焦宁等^[20]实现了铜催化苯胺的邻位碳氢键活化而引入叠氮基(式6),该反应可能经历的是一个单电子转移过程。



1.1.2 加成环合反应 麻生明等报道了用一锅法,从3-碘-烯丙基吲哚出发,在零价钯催化下与炔丙基溴发生碳碳偶联,形成的联烯中间体进一

步环化得到了吲哚并八元环结构(式7)^[21]。此外,他们还报道了通过钯催化碳碳键偶联合成手性联烯的方法,丰富了联烯的化学内容^[22]。

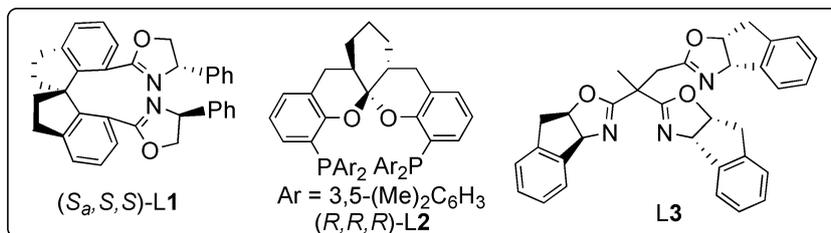
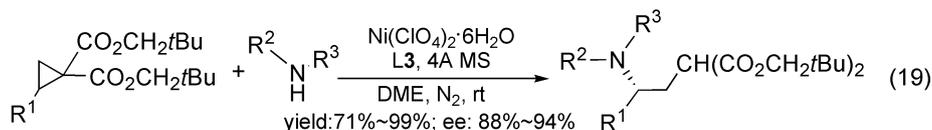
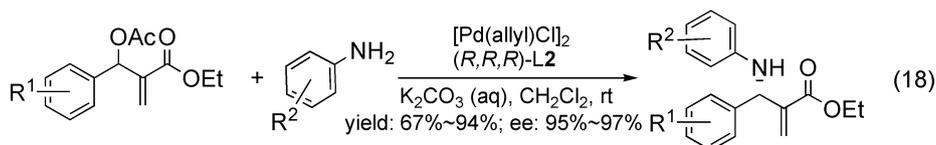
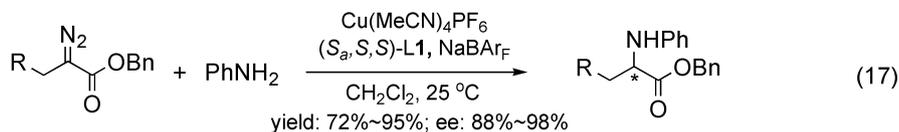
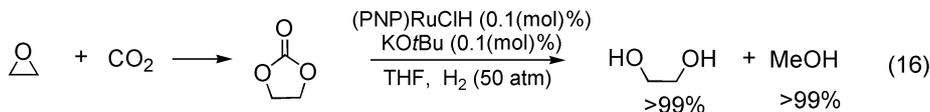
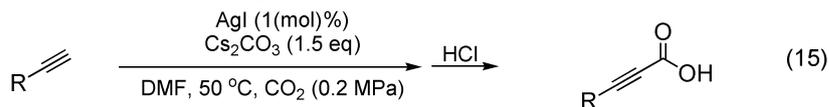
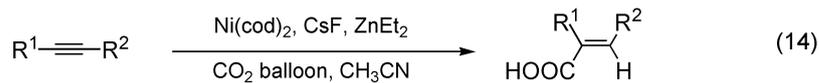


刘元红等^[23,24]利用金催化1,6-二炔环合得到多取代的萘环以及苯并茚,并提出了Au/Sn转金属的反应模式(式8)。施敏等发展了利用金催化1,6-二炔环合得到多取代的二氢吡咯结构^[25](式9),而含炔基的联烯基环丙烷在钯催化下环合则得到多环化合物^[26]。支志明等^[27]利用金催化分子内酮的 α -位对非活性烯烃的氢烷基化反应。

1.1.3 偶联反应 雷爱文等^[28]在钯催化下,通过氧化酯化反应将伯醇转化成为相应的羧酸酯(式10)。在此基础上,利用苯氯作为温和氧化剂,实现了醛和醇的选择性酯化^[29]。江焕峰

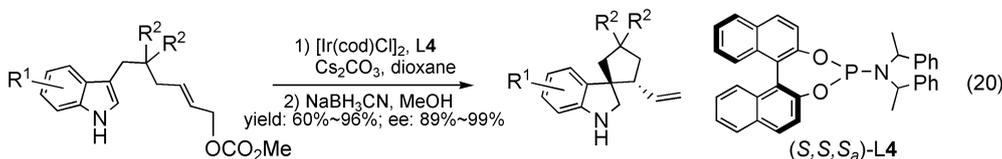
等^[30]提供了通过钯催化烯烃碳酯化反应从炔酸酯和烯烃出发合成 α -甲叉基- γ -内酯的方法。田世凯等报道在钯催化的烯丙基胺与芳基硼酸^[31]或亚磺酸盐^[32]的偶联反应。苏伟平等^[33,34]发展了钯催化羧酸的脱羧偶联反应等。

近年来,铜以及铁、钴、镍等廉价金属催化的偶联反应也得到了很大的发展。雷爱文等^[35]发展了镍催化的Heck反应(式11)。刘磊等通过铜催化,实现了一级烷基卤代物与芳基硼酸酯^[36]、二级烷基卤代物与格氏试剂^[37](式12)以及二级烷基卤代物与硼酸酯 B_2pin_2 的偶联反应^[38]。焦宁等^[39~42]利用铜、铁催化



游书力等设计合成了一系列以联萘酚为骨架的亚膦酰胺配体，在铱催化不对称苯酚、吲哚和吡咯的去芳构化烯丙基化反应(式20)^[63~65]以及吲哚、苯胺烯丙基胺化等反应^[66~68]中显示了很好的

区域和立体选择性。余志祥等^[69]通过铑催化将该类配体应用于活化烯丙位碳氢键对共轭双烯的不对称加成反应。



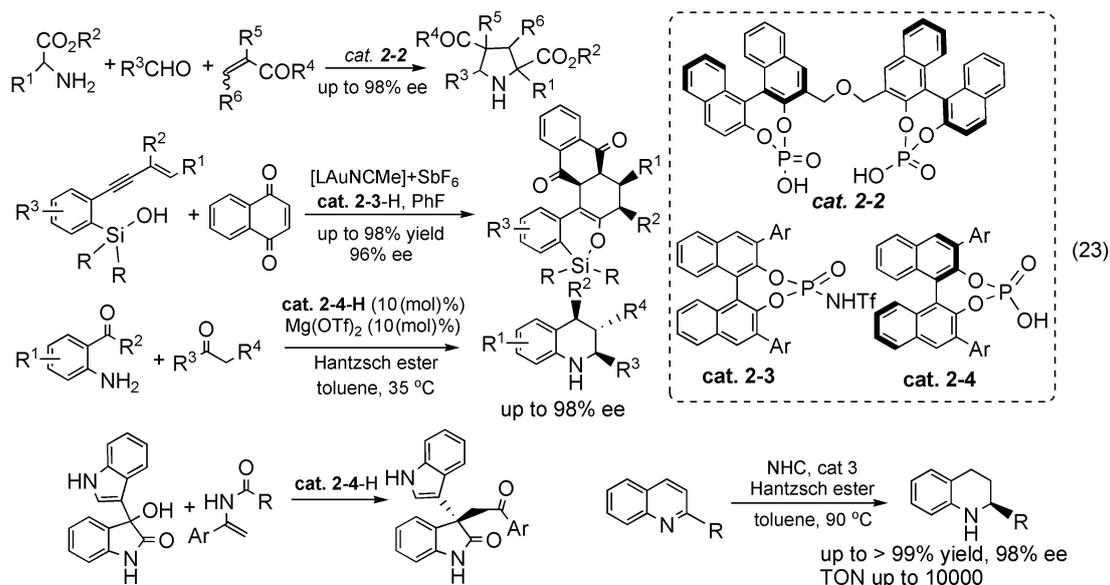
冯小明等发展的手性氮氧金属络合物(如式21方框内所示)在不饱和酮的氯化反应^[70]、酮与 α -重氮酯亲电加成反应^[71]、不对称 Baeyer-Villiger 氧化反应^[72]、烷基烯醇醚对 1,2-二羰基化合物的对映选择性加成^[73]、2-吲哚酮的羟胺化反应^[74]、吡啶酮对不饱和酮的 Michael 加成反应^[75,76]以及靛红与 α -烷基- α -重氮酸酯的不对称扩环反应^[77]中,均体现出极优异的选择性(式21)。

在芳杂环化合物不对称氢化反应方面,周永贵等^[78~82]利用联苯双膦配体实现了铑、钌催化的异喹啉和吡啶等的不对称氢化。范青华等^[83,84]通过特殊的双氮配位的手性阳离子铑催化剂实现了喹啉的不对称氢化。

童晓峰等报道了(Z)-1-碘-1,6-二烯在醋酸钯作用下进行环异构化反应,合成了六元杂环化合物并同时实现了碘原子转移^[85];他们^[86]还报道了胺催化的联烯酸酯与不饱和酮的[4+2]加

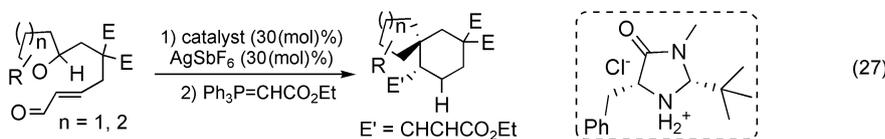
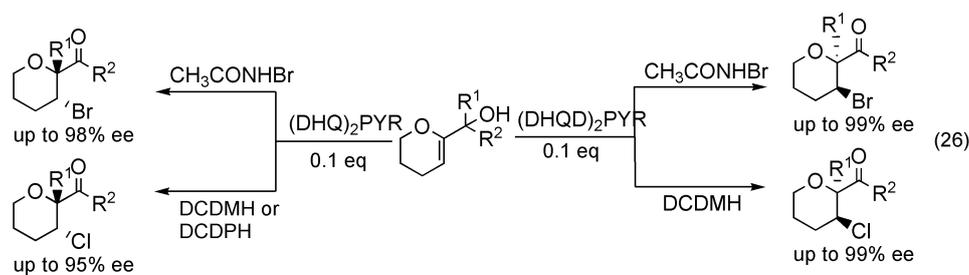
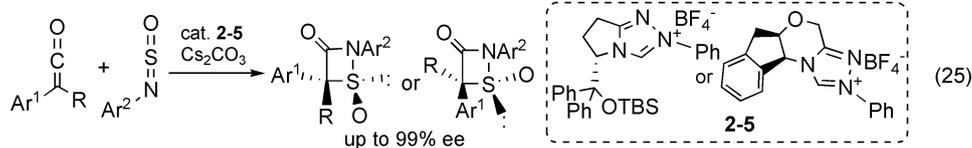
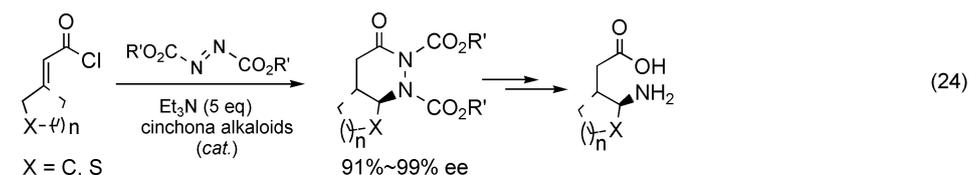
反应^[107]和不对称氢转移反应^[108]等。此外,他们发展的邻炔苯胺的氧化/碳氢键活化/分子

内环化反应是以吡啶氮氧化物作为氧化剂,无需任何金属^[109]。



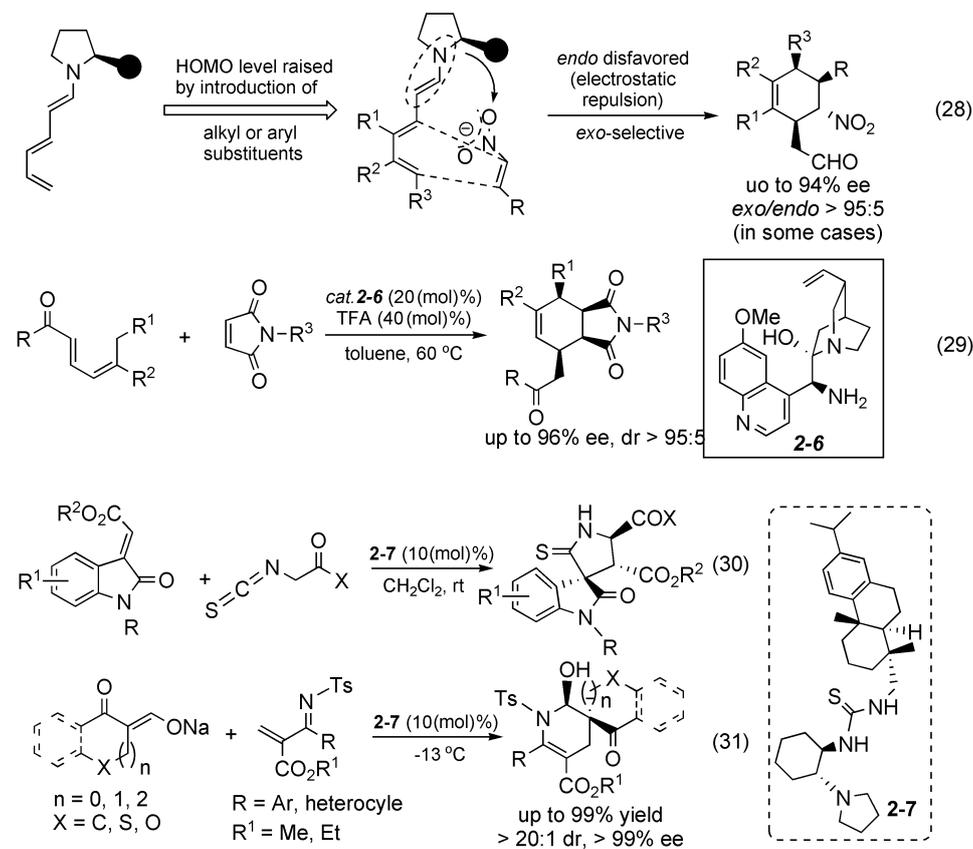
叶松等^[110]报道,金鸡纳碱催化的 α, β -不饱和酰氯与偶氮二甲酸酯反应(式 24)可以实现 γ -胺化,经还原开环可以得到一系列环状或非环状的手性 γ -氨基酸。他们^[111]还报道了氮杂卡宾催化亚磺酰苯胺与烯酮[2+2]的环加成反应(式 25),采用不同的催化剂可得到一对对映异构体,

催化剂量仅为 1 (mol) %。涂永强等报道了用金鸡纳生物碱催化的 α -氧杂 β -卤酮结构的卤化/半频哪醇重排反应(式 26)^[112],反应产物构型与手性催化剂有关。他们还报道了有机催化的醚碳氢键活化/不对称 Michael 加成反应/HWE 反应(式 27)^[113]。



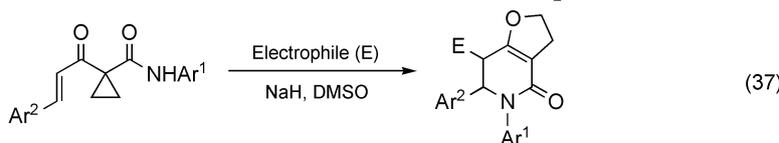
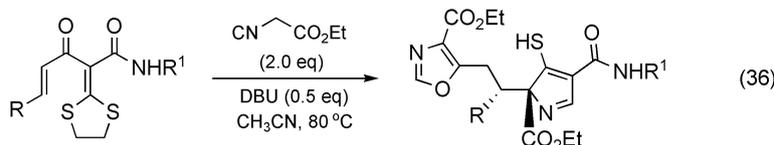
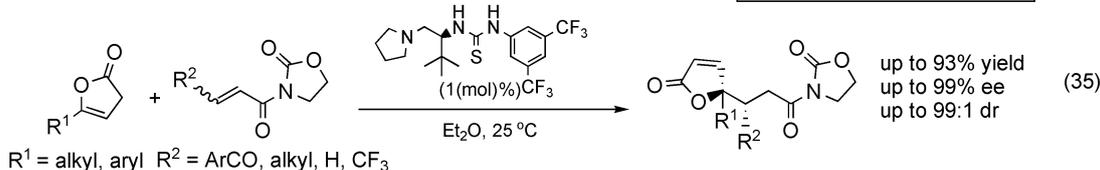
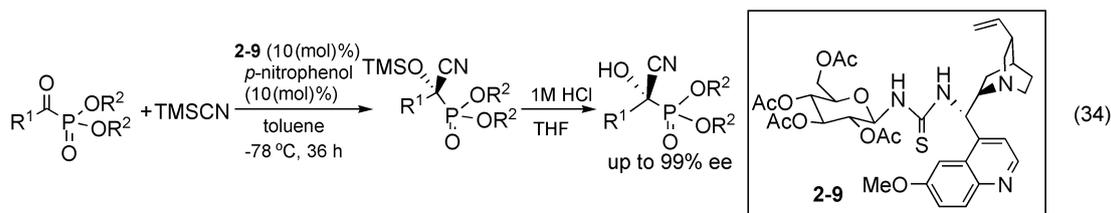
陈应春等以三烯胺催化模式实现了 2,4-二烯醛与硝基烯的 *exo*-选择性不对称 Diels-Alder 反应(式 28)^[114], 以及金鸡纳碱衍生的伯胺催化下的 2,4-二烯酮的 *endo*-选择性不对称 Diels-Alder 反应(式 29)^[115]。此外,他们还报道了由金鸡纳碱衍生的伯胺催化的 β -取代环烯酮与丙二腈类底物的不对称 [4+2] 环加成反应^[116] 和手性 Lewis 碱和 Brønsted 酸协同催化下吲哚的不对称硅氢化硅烷基化反应^[117]。王锐等先后报道了 α -

异硫氰酰亚胺与亚甲基吲哚酮在硫脲(式 30 和 31 的 2-7) 催化下进行串联 Michael 加成及环化反应,可用于合成含多个手性中心的螺环吲哚化合物(式 30)^[118]、经氮邻位碳氢键不对称活化和与 α -取代- β 酮酸酯进行氧化交叉偶联反应能生成 α -烷基- α -氨基酸衍生物(式 31)^[119]、双官能团催化剂(式 32 和 33 的 2-8) 催化的反转电子要求的不对称 Diels-Alder 反应(式 32)^[120] 以及有机催化的噁唑酮的不对称 Mannich 反应(式 33)^[121]。



苗志伟等^[122]报道用金鸡纳碱和单糖衍生的硫脲催化剂催化的酮磷酸酯与 TMSCN 不对称加成反应(式 34),合成了手性 α -氰基- α -羟基-磷酸酯化合物。江志勇^[123]等以亮氨酸衍生的胺-硫脲催化剂催化 γ -取代丁烯酸内酯对不饱和酰胺的

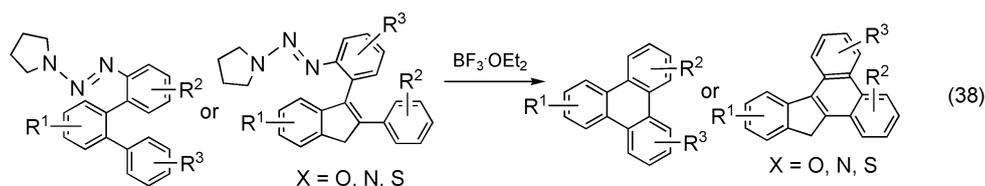
不对称直接烯基加成(式 35) 对映选择性和非对映选择性都非常高。徐显秀等^[124]报道了二乙烯基酮与两分子异腈乙酸乙酯通过串联的 [5+1] 环化、开环和双异腈环化反应合成两碳相连的吡咯和噁唑结构(式 36)。



梁福顺等^[125]报道,通过氮负、氧负和碳负离子接力,即依次经过 Michael 加成、环丙烷开环、成环、碳负离子迁移和亲电反应,构建了双环咪喃并吡啶酮结构(式 37)。

任红军等^[126]利用芳香族三氮烯在 Lewis 酸

作用下进行分子内付克反应,用于构建不对称多官能团化的多环芳香族化合物(式 38)。他们还发展了一种通过 [1,7] 钼迁移而高选择性合成多取代苯并三氮唑的新方法。



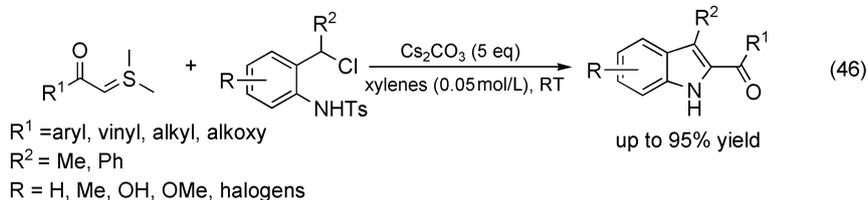
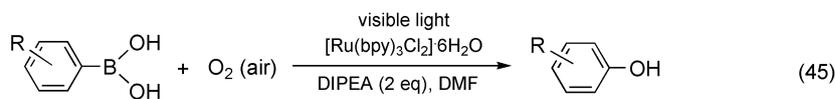
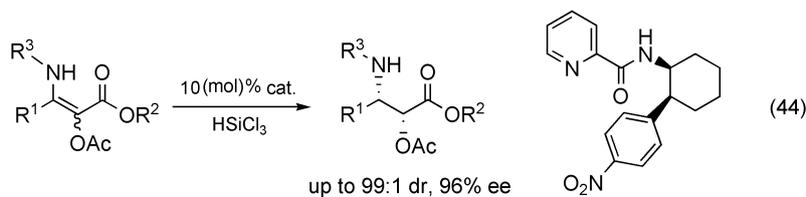
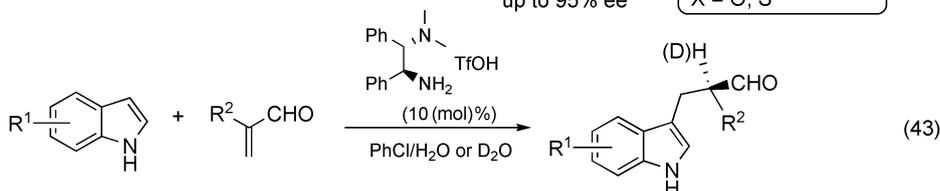
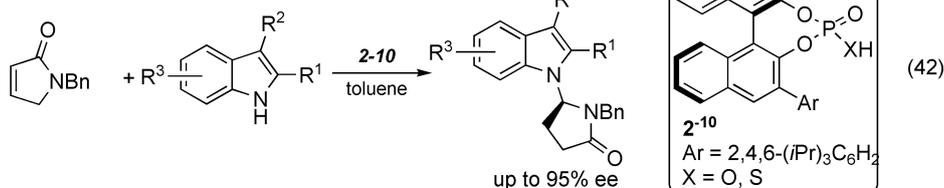
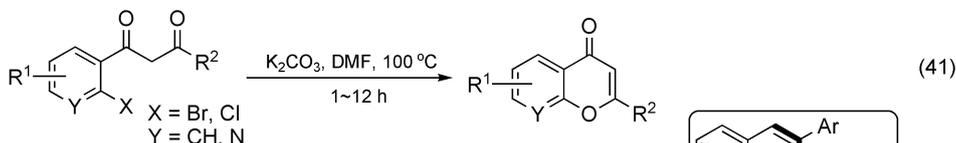
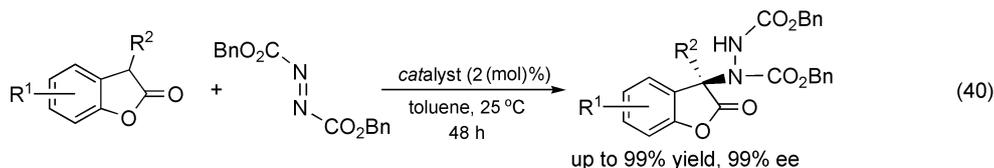
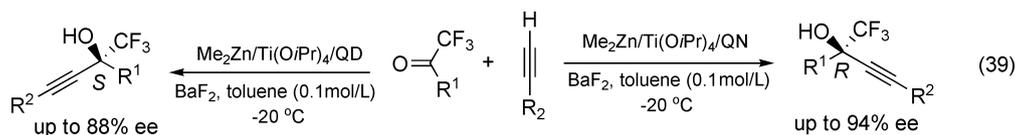
韩立彪等报道了炔在第十组过渡元素和脂肪酸作用下高区域选择性和立体选择性的氢金属化反应^[128]和以喹啉衍生的胺为催化剂催化含咪唑的不饱和酮经过串联的 Michael 加成和 Mannich 反应而高效地构建多环结构的反应^[129]。

马军安等^[130]报道了四异丙基氧钛催化的端炔对三氟甲基酮的立体选择性加成,反应以金鸡纳碱生物碱作为配体,二甲基锌和二氯化钡作为添加剂,可以得到 2 种构型的三氟甲基烷基叔醇结构(式 39)。他们^[131]还报道了用联萘酚衍生的螺环季磷盐催化的苯并咪喃的不对称亲电化反应(式 40),取得了很好的产率和对映选择性,且无需添加任何碱。付华等报道了由 Ullmann 类型的分子内 *O*-芳基化反应来合成色酮类化合物,他们以 K_2CO_3 为碱,DMF 为溶剂,反应简单高效,无需其他过渡金属(式 41)^[132]。

黄汉民等^[133]报道了手性磷酸催化的咪唑 N-H 对不饱和内酰胺的对映选择性加成(式 42)。罗三中等报道了手性磷酸催化的咪唑对不饱和酮的不对称加成(可分别得到 1,2-加成产物和 1,4-加成产物)^[134],还报道了利用手性二胺通过对烯胺进行对映选择性质子化,实现了咪唑对不饱和醛的不对称付克反应(式 43)^[135]。

张晓梅等^[136]报道了手性 Lewis 碱催化的 α -乙酰氧基- β -烯胺化合物的氢硅化反应(式 44),生成了手性 α -乙酰氧基- β -氨基酸衍生物。

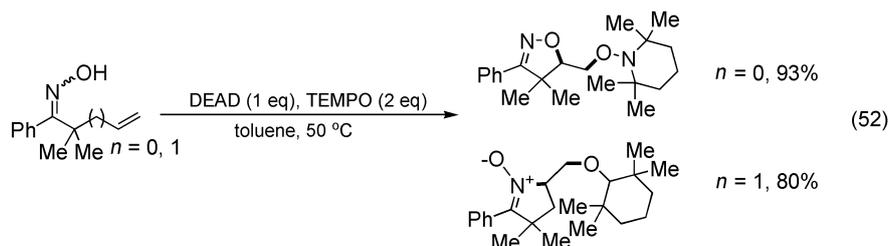
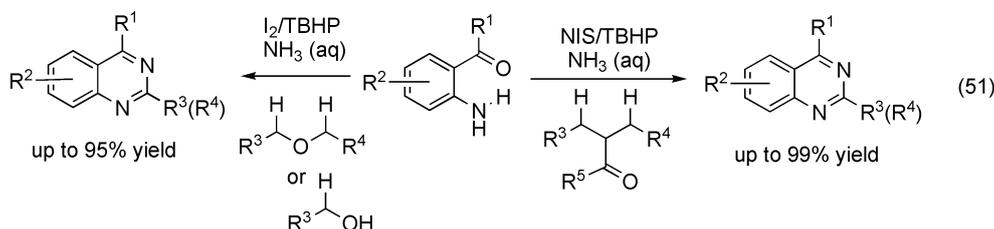
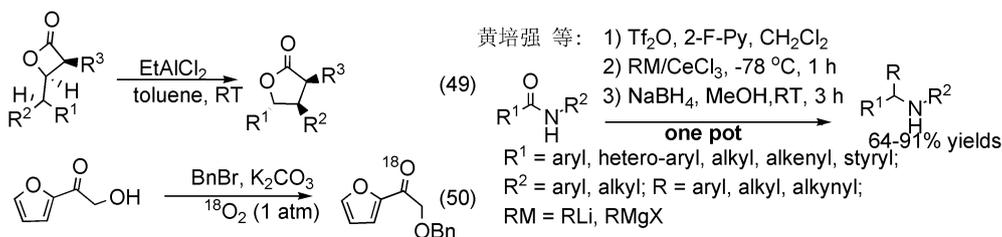
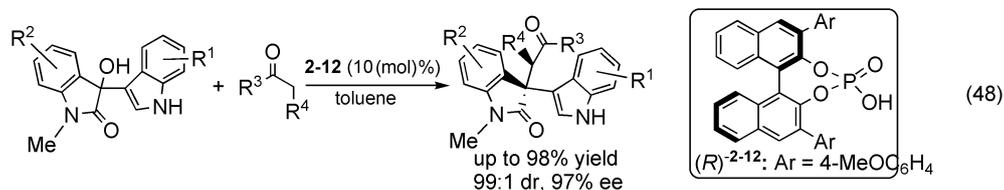
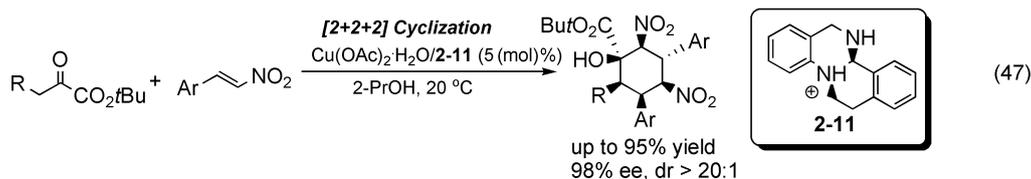
肖文精等报道了以空气作为氧化剂的可见光引发的芳基硼酸氧化羟化反应(式 45)^[137]以及经过硫叶立德与 *N*-(邻氯甲基)芳基胺串联反应生成咪唑类化合物(式 46)^[138]的结果。黄汉民等报道了醋酸铜和手性二胺催化的 α -酮酸酯和硝基烯的形式上 [2 + 2 + 2] 的环加成反应,经过



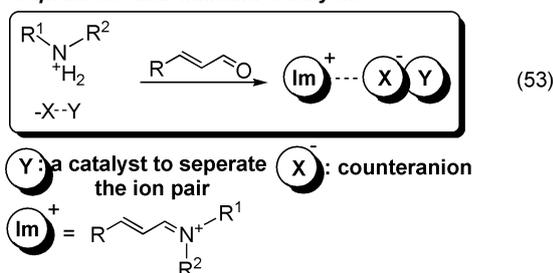
Michael/Michael/Henry 过程, 生成了含全手性的环己烷化合物(式 47)^[139]。郭其祥等报道了手性磷酸催化的酮的 α -不对称烷基化反应(式 48)^[140]。

唐叶峰等报道 *cis*- β -内酯在二氯乙基铝作用下进行 Wagner-Meerwein 重排, 生成了手性三取代 γ -丁内酯化合物(式 49)^[141]。姜雪峰等报道了 α -羟基酮的碳碳键氧化断裂反应, 反应以氧气作为氧化剂而无需任何过渡金属(式 50)^[142]。黄

培强等报道了三氟甲磺酸酐促进的二级酰胺生成二级胺的一锅法还原烷基化反应^[143]。汪志勇等报道了碘催化的邻羰基苯胺的分子间氧化胺化反应(式 51), 生成喹唑啉化合物^[144]。韩丙等^[145]报道了肟自由基引发烯的二氧化反应、羟胺化反应和二胺化反应(式 52), 生成异噁唑啉和硝酮化合物。徐鹏飞等报道了氢键调节的超分子亚胺催化体系(式 53), 其表现出更优异的反应活性、效率和周转数^[146]。



Supramolecular Iminium Catalysis



3 有机合成化学

有机合成化学是有机化学的中心研究领域。综观国际有机合成化学发展状况,早在 20 世纪 90 年代已从挑战人类合成能力的单个有机分子首次合成转变为提供高效、洁净的实用合成方法的研究。有机合成逐渐成为一种工具,其目的不

再仅仅是为了展示人类挑战自然的能力,而且要求通过有机合成化学更好解决化合物资源的合理利用和人类社会所需有机分子的供给。例如,集体合成(Collective Synthesis)^[147]、天然产物家族化合物及其类似物的规模性、多样化合成^[148,149]、功能导向合成(Function-Oriented Synthesis)^[150,151]的出现与发展就反映了有机合成化学的发展趋势。从事有机合成化学的 chemist 不仅需要掌握有机合成策略、合成方法学和有机反应等有机化学的基本知识,还需要对理论化学、分析化学和应用化学等有一定的了解。有机合成化学的高挑战性使我国在这一领域除个别项目如胰岛素、青蒿素等之外,长期处于落后地位。值得高兴的是,近年来我国有机合成化学有了长足进展,已有越来越多的复杂天然产物被成功合成,研究成果主要出自中

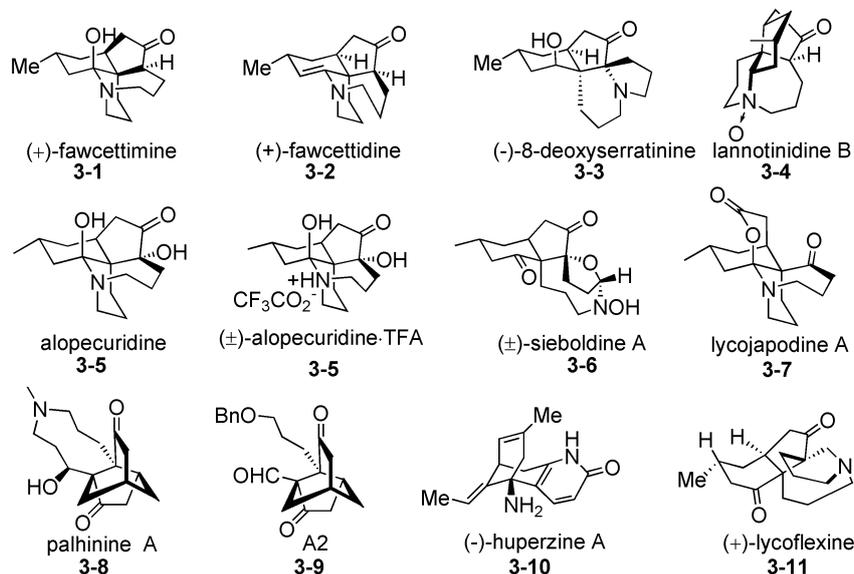
科院上海有机所、北京大学、兰州大学、南开大学、厦门大学、四川大学等单位。不过,与国外同行相比,我们的主流观念还是停留在首次合成上,综合有机合成策略、合成方法学和有机反应开展有机合成化学的实例还不多。

3.1 生物碱的合成

生物碱结构复杂多变,一向都是合成化学的热点目标,我国在生物碱合成中做出了许多优秀的工作。

3.1.1 石松属生物碱 雷晓光等解决了通过分子内二羰基中间体的烷基化反应,构建合成中间体中的螺环季碳中心和氮杂环壬烷结构;通过羟基引导、二碘化钯催化的频哪醇重排,建立其氧代季碳亚结构单元;通过一个新颖的仿生跨环烷基化反应,构造了目标分子中的四环结构单元等关键反应,以12步反应快捷地合成了石松属生物碱(+)-fawcettimine (3-1)、(+)-fawcettidine (3-2)和(-)-8-去氧千层塔宁碱((-)-8-deoxyserratinine) (3-3)^[152,153]。姚祝军等以10步反应23%总产率

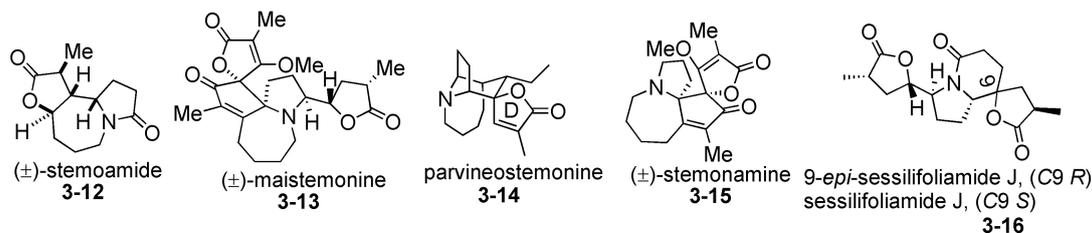
首次完成了石松碱中唯一的四环化合物(-)-lannotinidine B (3-4)的全合成,通过高效的化学和立体选择性还原氨化制备[6.0.6]双环结构和氮杂七元环结构单元,以及无需使用保护基为其合成亮点^[154]。涂永强等以13步反应完成了石松子生物碱 alopecuridine (3-5)的首次全合成^[155,156],其关键步骤是羟基环氧化物中间体的半频哪醇重排构造了螺环季碳中心结构和二碘化钯促进的二羰基偶联成邻二醇构造五元环,然后将其转化成为(±)-sieboldine A (3-6)和(-)-lycojapodine A (3-7)。樊春安等以分子内 Diels-Alder 反应为关键步骤合成了石松子生物碱 palhinine A (3-8)关键三环骨架的外消旋体 A2 (3-9)^[157]。林国强、孙炳峰等合成了石松属生物碱(-)-石杉碱甲(huperzine A) (3-10)^[158]。其合成路线的亮点在于通过 Buchwald-Hartwig 反应和分子内 Heck 反应构造关键中间体。杨玉荣等^[159]也合成了 lycopodium 生物碱 3-1, 3-3 和 (+)-lycoflexine (3-11)。



3.1.2 百部生物碱 洪然等以8步反应37%的总收率完成了(±)-stemoamide (3-12)的仿生合成^[160];涂永强等完成了(±)-maistemone (3-13)和(±)-parvineostemonine (3-14)的首次全合成以及3-12的合成^[161-164],并将其发展的TiCl₄促进的串联分子内 Prins 环化/Schmidt 反应用于 stemonamine (3-15)的形式上的全合成;黄培强等完成了 sessilifoliamide J 及其 9-*epi*-sessilifoliamide J (3-16)的不对称合成^[165]。

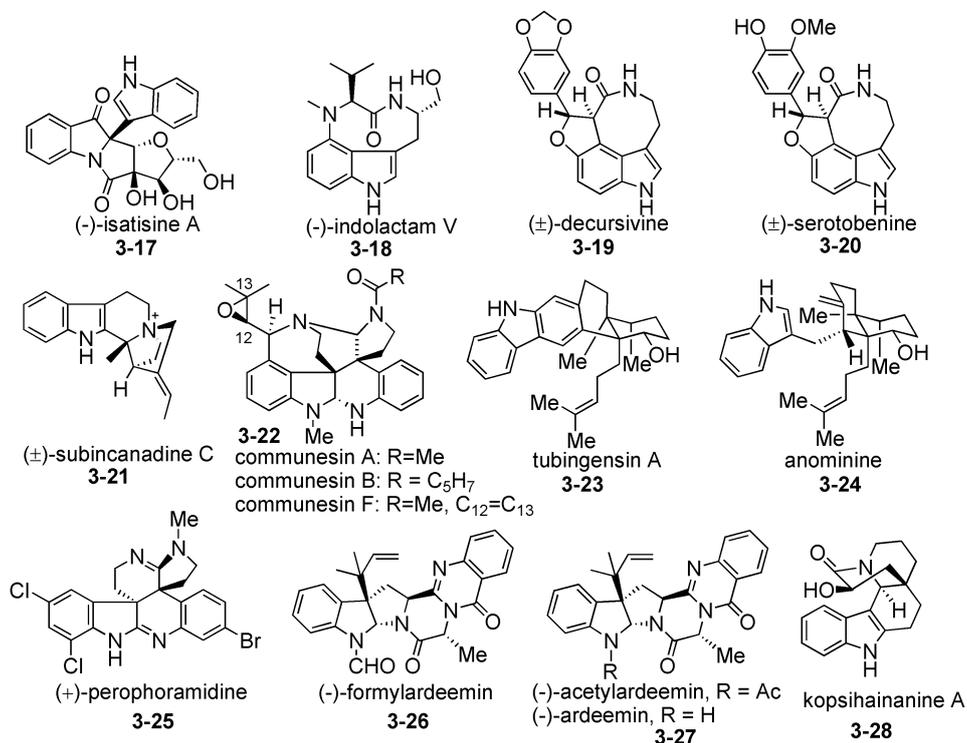
3.1.3 吲哚生物碱 梁广鑫等完成了双吲哚天

然产物 isatisine A 的对映异构体(-)-isatisine A (3-17)的全合成^[166]。贾彦兴等完成了蛋白激酶 C 激活剂(-)-indolactam V (3-18)^[167]、吲哚生物碱(±)-decursivine (3-19)和(±)-serotobenine (3-20)^[168]的全合成。李超忠等^[169]以高非对映选择性的 PIFA 促进的分子内[3+2]环加成反应为关键步骤,完成了天然吲哚生物碱(+)-decursivine (3-19)的首次不对称全合成;翟宏斌等在无保护基情况下通过6步反应首次合成了五环吲哚生物碱(±)-subincanadine C (3-21)^[170]。



马大为等完成了吲哚生物碱 communesine A, B, F (3-22) 的不对称全合成^[171, 172], 并以此确定了 communesine F 的立体化学。李昂等首次完成了吲哚萜类天然产物 tubingensin (3-23) 的对映选择性全合成^[173], 其关键步骤是通过 Ueno-Stork 自由基环化和 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 催化的 Mukaiyama 羟醛缩合反应构造关键合成中间体。通过该中间体还同时合成了另外一个吲哚萜类天然产物 anominine (3-24)。秦勇等完成了 (+)-perophoramidine (3-25) 的首次不对称全合成并以此确定了其绝对构型^[174], 他们还以银催化的溴代吲哚和三丁基

锡烷的偶联为关键步骤, 合成了具有抗多药耐药性的乳腺癌和宫颈癌活性的化合物 (-)-formylardeemin (3-26), 然后脱乙酰基得到了 (-)-ardeemin (3-27), 再乙酰化得到 (-)-acetylardeemin (3-27)^[175]。库学功等完成了 (+)-kopsihainanine A (3-28) 的首次全合成^[176], 其关键步骤为酰胺与亚胺离子的共轭加成以及在酮羰基 α 位手性引入羟基的反应。谢志翔等也合成了有抗肿瘤活性的板蓝根提取物 (-)-isatisine A (3-17)^[177], 合成路线体现了仿生合成的特色。



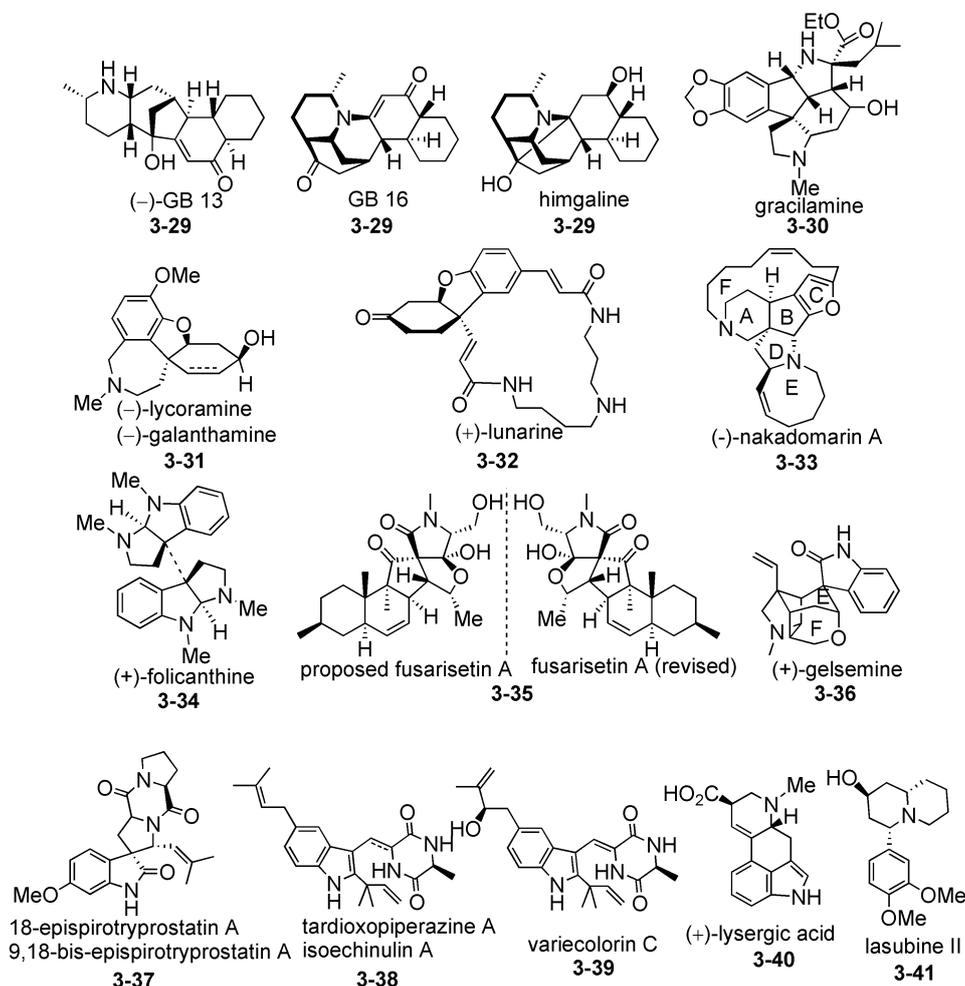
3.1.4 其他 马大为等以 Mukaiyama Michael 加成和二碘化钐作用下的羰基-烯烃的还原偶联为关键步骤, 会聚合成了生物碱 (-)-GB 13 (3-29) 及相关天然产物^[178]。他们还完成了五环生物碱 (+)-gracilamine (3-30) 全合成并确定了该天然产物的相对立体构型, 其关键反应亮点之一是, 通过可能的生物合成途径, 进行分子内 [3+2] 环化反应, 一次合成了五环中的 2 个五元环骨架, 亮点

之二是, 通过 1 个脱苄基/开环反应合成了其中的关键醛中间体^[179]。樊春安等完成了氢化二苯并咪喃类生物碱 (-)-lycoramine 和 (-)-galanthamine (3-31) 的对映选择性全合成以及 (+)-lunarine (3-32) 的首次不对称全合成^[180]。翟宏斌等以由 CAS 催化的烯烃复分解反应形成 F 环以及 PtCl_2 促进的串联反应来构筑 ABCD 四环核心为关键步骤合成了有独特 8/5/5/5/15/6 六环结构的复杂

海洋生物碱(-)-nakadomarin A (3-33)^[181]。李昂等以13步首次全合成了具有抗肿瘤作用的天然产物(+)-fusarisetin A (3-34)的对映体,从而修正了原先文献对此化合物的结构推断^[182]。高拴虎等完成了(-)-fusarisetin A的合成,并提出其可能的生源合成途径^[183]。秦勇等以一锅多步的烯醇-氧鎗环化反应一次性构造了目标产物的E环、F环、C3手性中心和C7季碳中心为关键步骤,经

25步以1%的总产率合成了素馨属生物碱(+)-钩吻碱 gelsemine (3-35)^[184]。龚流柱等采用了他们发展的3-羟基氧代吡啶在二萘磷酸催化下生成3,3-二取代氧代吡啶的方法为关键步骤,首次全合成了环色胺类生物碱(+)-folicanthine (3-36)^[185]。

此外,由中国化学家报道合成的生物碱还有很多,囿于篇幅,不再一一细数。

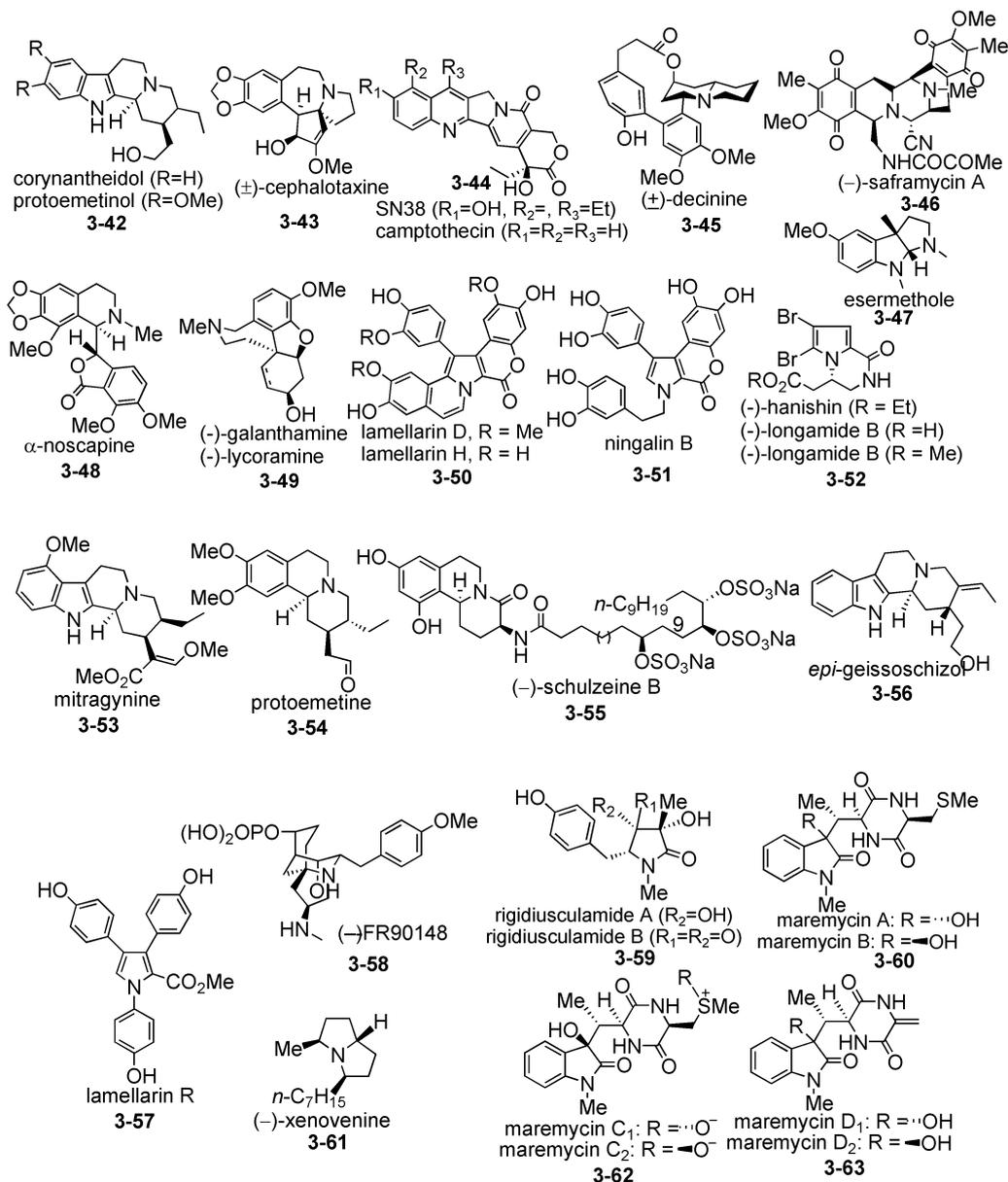


3.2 茛菪类及甾体化合物的合成

茛菪类化合物广泛存在于自然界中,也是存在于中草药中的一类重要化合物,其复杂多变的化学结构使其成为合成化学家的另一热点目标。

Schindilactone A (3-64)是从治疗风湿的中药五味子中提取的降三萜化合物,它具有良好的免疫调节作用、抗肿瘤和抗-HIV等生物活性,拥有8个碳环结构和12个手性中心,化学结构十分复杂,全合成具有极大的挑战性。杨震等以高效的合成策略,经29步反应完成了(±)-schindilactone A (3-64)的首次全合成,并由此发展出多

个新的、高效合成方法,为全合成该家族的其他天然产物打下了良好的基础^[186~189]。他们还通过以分子内的Diels-Alder反应构筑5/7/6三环核心,并利用仿生氧化反应在其丁烯酸内酯部分引入羟基,完成了新型降二萜化合物caribenol A (3-65)的首次不对称合成^[190]。他们还发展了一种金催化的串联反应,并将其成功应用于drimane型天然倍半萜化合物kuehnero-mycin A (3-66)、antrocine (3-67)、marasmene (3-68)和anhydromarasmone (3-69)的合成^[191]。姚祝军等通过过氧化物的重排反应和SmI₃催化的分子内

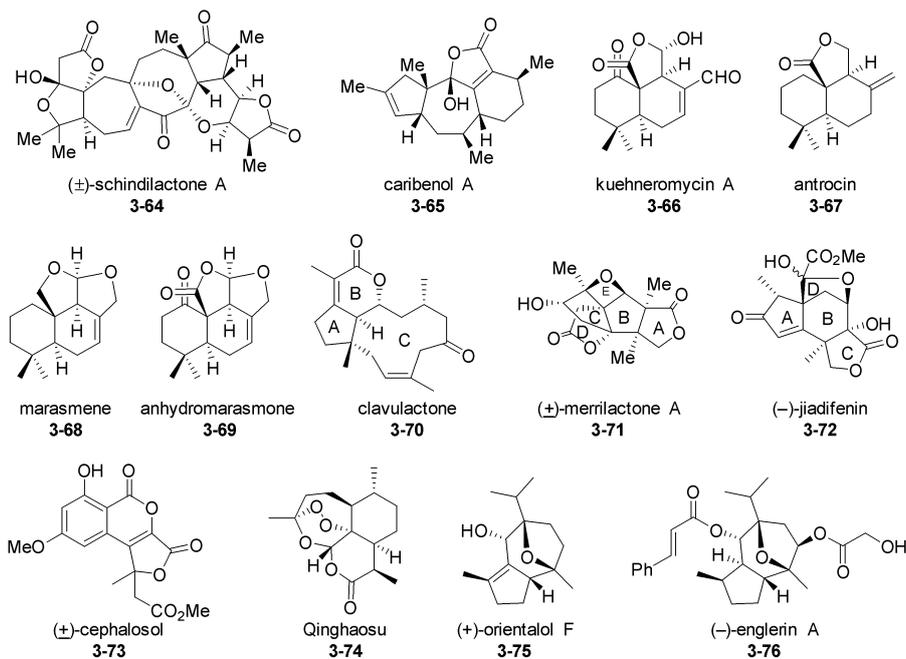


carbonyl-ene 反应、杂 Diels-Alder 反应、分子内亲核偶联反应,以及化学选择性的烯丙基的碳氢键氧化等关键步骤完成了海洋二萜群柱虫内酯 clavulactone (3-70) 的全合成^[192]。翟宏斌等以 Johnson-Claisen 重排反应以及紧接的脱保护酯化反应构造了 A 环、分子内杂 Pauson-Khand 反应一步构造了 B 环和 D 环结构以及 Mukaiyama-Michael 和还原羰基烯并偶联构造了 C 环结构等关键步骤,合成了笼状的五环倍半萜烯(±)-merrilactone A (3-71)^[193]。他们通过 Ireland-Claisen 重排反应一次性构造了 C5-C6 季碳中心、分子内 Pauson-Khand 反应构造了 A 环和 B 环和 [2+2] 环化反应构造了 C9 季碳中心 3 个关键反应,合成了天然非肽类神经营养调节剂(-)-jiadifenin

(3-72)^[194]。他们还合成了具有抗菌活性的天然产物的外消旋体(±)-cephalosol (3-73)^[195]。

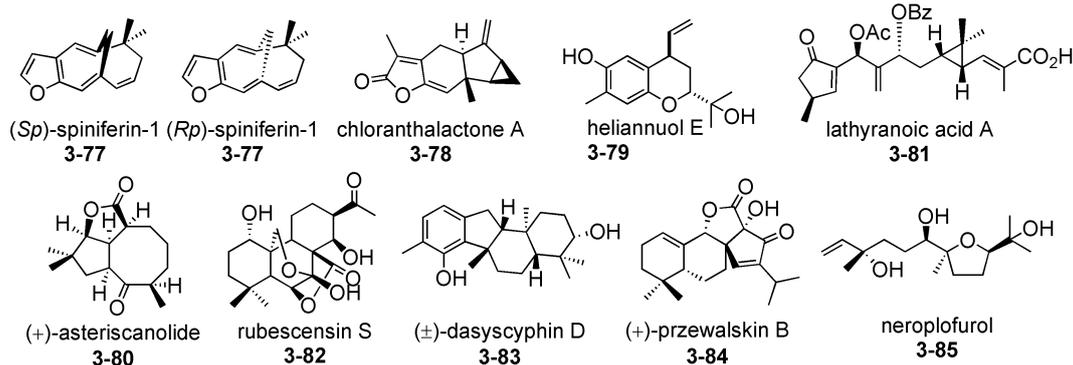
青蒿素(3-74)是我国科学家从中国药用植物中开发出来的第一个单体药物。伍贻康等报道了一种基于双氧水的青蒿素新颖合成方法^[196];林国强等以他们建立的小分子催化的 [4+3] 环加成反应立体选择性地构造了这 2 个天然产物的骨架中心为关键步骤,完成了愈创木烷类天然产物(-)-orientalol F (3-75) 的全合成和(+)-englerin A (3-76) 形式上的全合成^[197]。

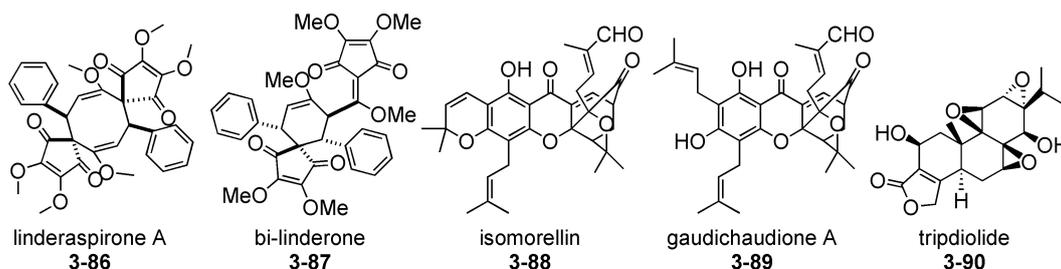
呋喃倍半萜烯 Spiniferin-1 是十分罕见的具有平面手性的海洋天然产物,田伟生等采用他们发现的串联重排反应完成了(S_p)-(+)-和(R_p)-(-)-spiniferin-1 (3-77) 的全合成^[198],并确定了其



天然产物构型。刘波等以底物控制的环氧化反应和高非对映选择性的分子内环丙烷化反应来构筑 *cis*, *trans*-3/5/6 三环骨架, 完成了倍半萜烯 (±)-chloranthalactone A (3-78) 的全合成^[199], 他们还分别完成了 heliannuol E (3-79) 及其非对映异构体 *epi*-heliannuol E 的不对称合成^[200]。余志祥等通过自己发展的钨催化不对称 [(5+2)+1] 环加成反应, 构造了天然产物 (+)-asteriscanolide (3-80) 的 [6.3.0] 手性环状核心结构, 进而经 19 步反应以 3.8% 的总产率完成了其的全合成^[201-202]。该法可望用于其他类似三环天然产物的合成。南发俊等完成了从植物中提取出的化合物 lathyranic acid A (3-81) 的全合成以及天然产物 rubescensin S (3-82) 的全合成并对文献报道的后者的构型进行了纠正^[203-204]。库学功等完成了四环萜类天然产物 (±)-dasyscyphin (3-83) 和抗 HIV-1 活性的天然产物 (-)-przewalskin B (3-84) 的首次不对称全合成^[205-206]。涂永强等以有机催

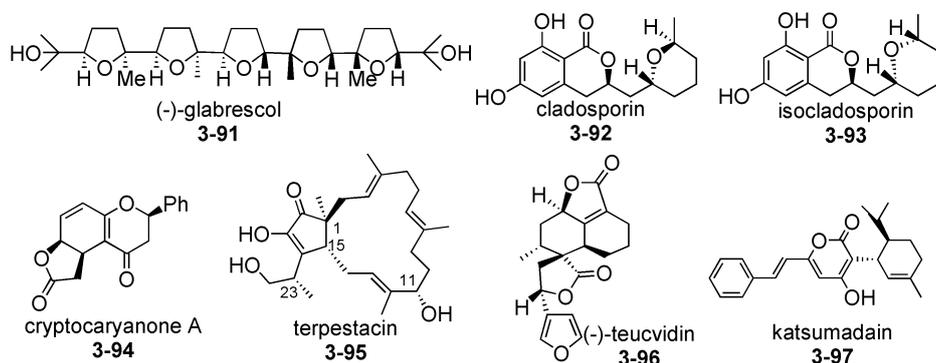
化的非对映选择性羟醛环化反应以及 $Rh_2(OAc)_4$ 促进的分子内卡宾插入反应为关键步骤合成了有抗 HIV-1 活性的天然产物 (-)-przewalskin B 的对映体 (+)-przewalskin B (3-84)^[207]。火星等从天然的 (+)-nerolidol 出发用 2 步反应完成了 (+)-neroplofurol (3-85) 的仿生合成, 并确定了其绝对构型^[208]。王智刚等利用光化学 [2+2] 环加成-Cope 或自由基重排的串联反应实现了天然产物 linderaspiron (3-86) 和 bi-linderone (3-87) 的仿生合成^[209]。尤启东等完成了含 4-oxa-tricyclo[4.3.1.0^{3,7}]dec-8-en-2-one 结构的天然产物 isomorellin (3-88) 和 gaudichaudione A (3-89) 的首次全合成^[210]。邓卫平等以还原 Heck 环化反应为关键步骤, 分别以 19 步反应合成了二倍半萜化合物 sesterstatin 4 和 sesterstatin 5^[211]。李援朝等完成了从雷公藤中提取出的二萜化合物 triptolid (3-90) 的首次全合成^[212]。





渠瑾等以仿生方法通过环醚扩环反应,以两条合成路线分别以 50% 或 10% 的总产率合成了 (-)-glabrescol (3-91)^[213]。李卫东等发展了以高效 Diels-Alder 反应构造 C-1, C-6, C-14 三取代桉叶烷倍半萜的方法,并以此经过 14 步反应首次合成了 (+)-6 β , 14-epoxyeudesm-4(15)-en-1 β -ol^[214]。匡学功等首次全合成了具有抗真菌的抗生素 cladosporin (3-92)、isocladosporin (3-93) 以及二氢黄酮酮类化合物 (+)-cryptocaryanone A (3-94)^[215, 216]。邱发洋等从香芹酮衍生物出发,以通过烯醇和酮的可逆平衡过程控制 C1 位多取代手性中心的构造以及 CBS-borane 立体选择性还原酮构造 C11 手性中心为关键步骤,经 22 步反应,以 3% 的总产率合成了二倍半萜天然产物 terpestacin (3-95)^[217]。李志成等通过非对映选择性的 Michael/Conia-ene 串联反应一步构筑了关键中间体十氢萘衍生物的 3 个手性中心,再经过 12 步反应合成了双萜类天然产物 (-)-teuvidin (3-96)^[218]。唐叶峰等通过连翘环己醇酮在不同

条件下的仿生二聚反应一锅合成了天然产物 incarvilleatone 和 incarviditone^[219],进而纠正了此前对 incarviditone 结构的错误指定;并和杨震等合作通过苯乙烯取代的吡喃酮与单萜的区域和立体选择性酸催化偶联反应构造了天然产物 katsumadain (3-97),然后通过仿生合成将其二聚而合成了具有抗肿瘤作用的天然产物 katsumadain C^[220]。赵刚等完成了乌药烷类倍半萜二聚体 chloranthalactone F (3-98) 的 14 步仿生合成^[221]。刘波等则发展了从哈格曼酯出发合成倍半萜 (+)-chloranthalactones A, B, F, (+)-9-hydroxyhet-erogorgiolide (3-99) 和 (+)-shizukanolide E (3-100) 的通用策略^[222]。吴文君等通过有机铜氧化偶联策略经 5 步反应合成了去氧五味子素 (3-101)^[223],并对其和前体的抗肿瘤活性进行了前期研究。雷晓光等完成了 G2/M DNA 的损伤检测点抑制剂 psilostachyin C (3-102) 的简捷合成和 (+)-ainliadimer A (3-103) 的仿生全合成^[224, 225]。

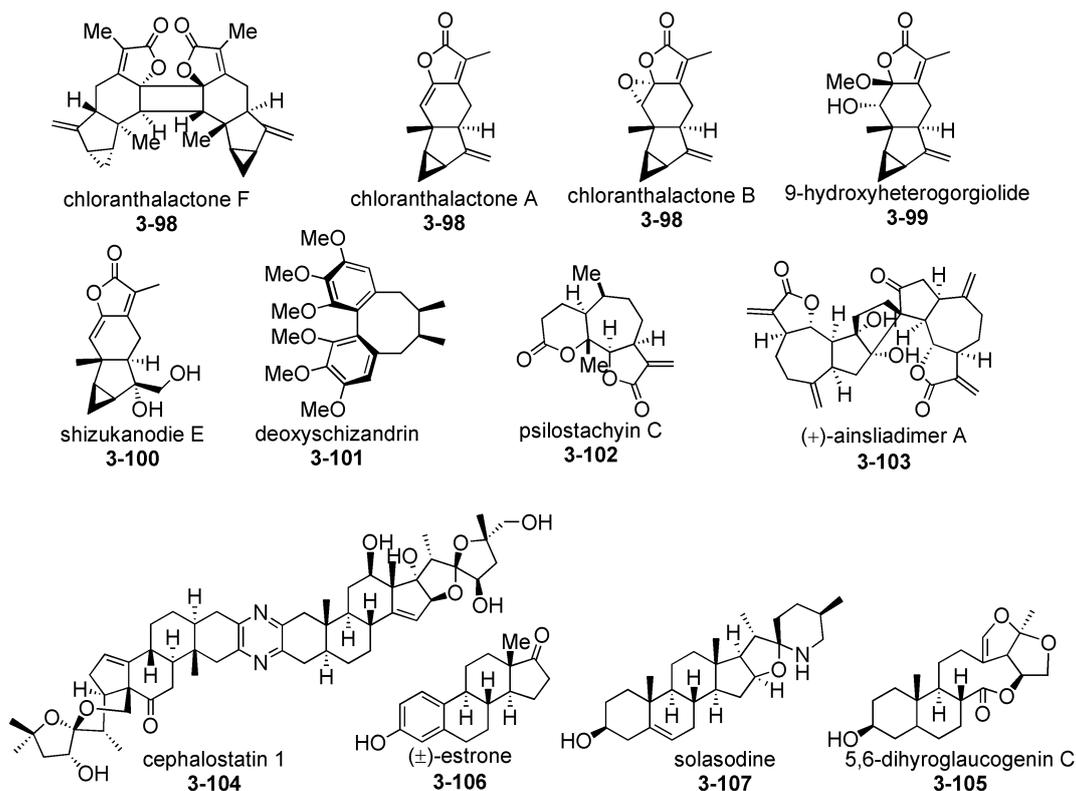


田伟生等报道了至今抗肿瘤活性最强、化学结构最复杂的海洋天然甾醇 cephalostatin 1 (3-104) 的全合成^[226]; 还以仿生方式以单线态氧烯反应和 Fe²⁺ 参与的过氧化物碎裂反应构建 Glaucogenin 甙元中九元内酯环为关键策略,合成了具有双裂孕甾烷骨架的白前甙元 Glaucogenin C 的双氢类似物 (3-105)^[227]。李卫东等以 AlCl₃ 催化的 Diels-Alder 环加成反应为关键步骤完成了

(±)-estrone (3-106) 的形式全合成^[228]。胡立宏等从 diosgenin 出发合成了类固醇生物碱 solasodine (3-107)^[229]。

3.3 氨基酸、肽及环肽天然产物合成

环肽天然产物合成的热度不再。马大为等报道了天然氨基酸化合物 kaitocephalin 及其异构体 (3-108) 的全合成^[230]。曹晓平等合成了海洋天然产物 malyngamide W (3-109) 并确定了其绝对



构型^[231]。黄培强等以7步反应、23.8%的总收率完成了具有抗有丝分裂活性的天然四肽 belamide A (3-110) 的首次不对称全合成^[232], 并以此确定了其结构和立体化学。叶涛等完成了海洋天然产物 hoiamide C (3-111) 的全合成, 并以此确定了其结构^[233]; 还首次合成了含噻唑啉的海洋多肽化合物 bisebromoamide (3-112), 并纠正了文献报道的手性中心的绝对构型^[234]。魏邦国等完成了环肽化合物 (*E*)-dehydroapratoxin A (3-113) 的不对称合成^[235]。蒋晟等完成了具有抗癌活性的天然环肽化合物 argyrine A 和 argyrin E (3-114) 的全合成^[236]。李援朝等以15步24%的总产率进行了(-)- α -海人草酸 (kainic acid, 3-115) 的不对称合成^[237], 其关键步骤是通过二碘化钐催化的炔基与环丙烷结构的分子内 [3+2] 环加成反应构造了手性骨架结构。许正双等^[238]首次合成了双环缩肽类天然产物 burkholdac A (3-116), 并通过数据比对修正了原先提出的立体化学。张翱等通过以3步31%的总产率合成了具有抗癌活性的环肽天然产物 veraguamide A 的推测结构, 但最终合成物核磁数据与天然产物有所不同, 证明原推测结构有误^[239]。李英霞等完成了对组织蛋白酶 E 抗体有抑制作用的藻青菌提取物 grassystatin A (3-117)

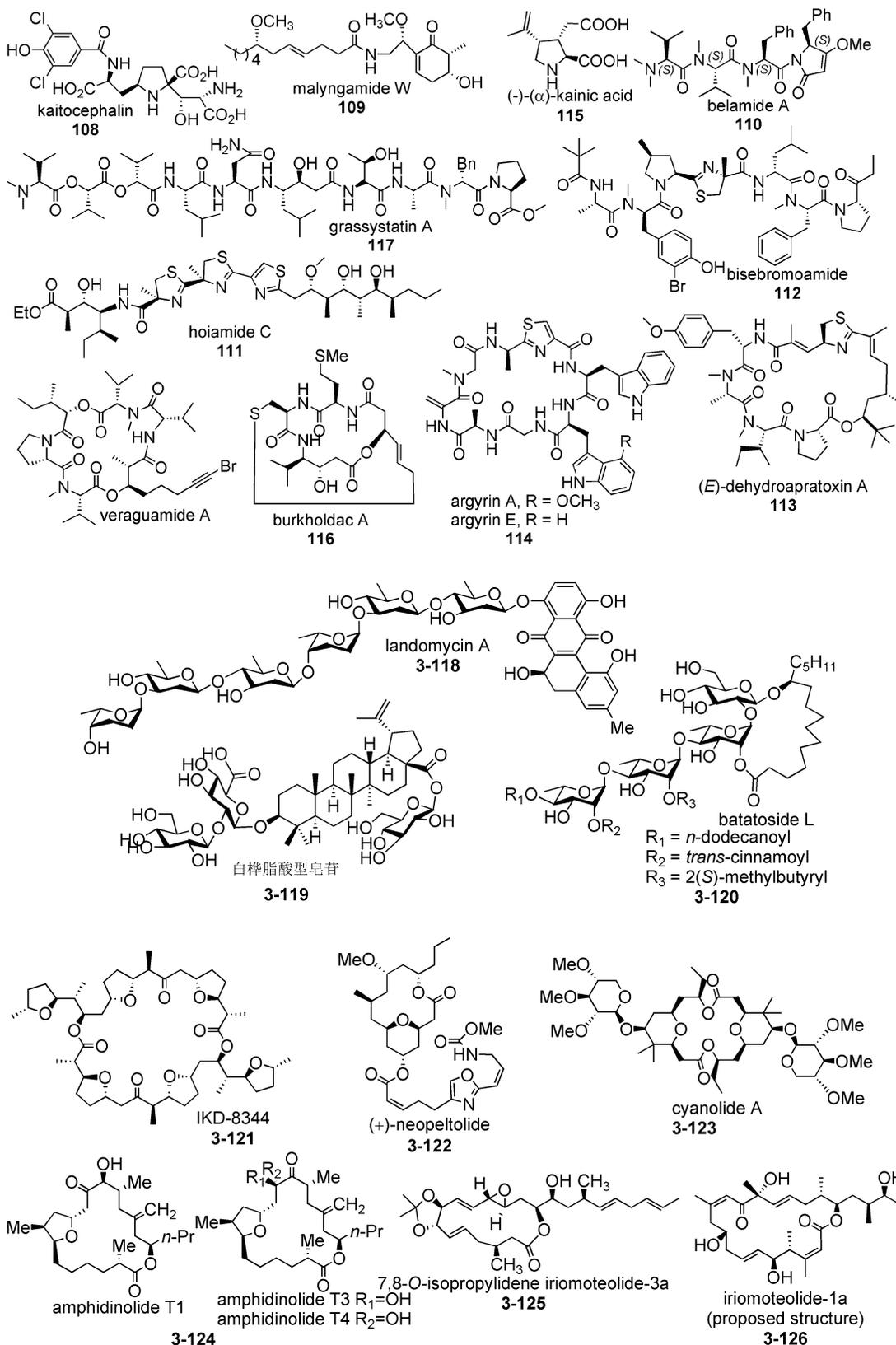
的全合成^[240]。

3.4 糖苷化合物的合成

Landomycin A (3-118) 是目前结构最长、药效最好的抗肿瘤抗生素。俞飏等以63步反应、0.34%的总收率先完成了该分子的全合成^[241]; 他们还发展了一种金催化的醚化方法, 并将其运用于白桦脂酸型皂苷 (3-119) 的有效合成^[242]。杨劲松等通过用 Corey-Nicolaou 大环内酯化方法构建18元大环为关键步骤, 完成了具有喉癌细胞毒性的树脂糖苷 batatoside L (3-120) 的全合成^[243]。

3.5 内酯类化合物的合成

大环内酯全合成研究高峰期虽然已过, 但仍有一些优秀的合成工作。伍贻康等通过在敏感的多官能团开链底物中完成了“一步三环”的分子内醚化反应, 在此基础上完成了28元大环内二酯 IKD-8344 (3-121) 的全合成, 并确立了该天然产物的绝对构型^[244]。库学功等完成了海洋天然产物 (+)-neopeltolide (3-122) 形式上的全合成^[245]。该路线只用到一次保护基团, 有较好的原子经济性。他们还用14步反应合成了天然产物 cyanolide A (3-123), 其关键步骤为钯催化的分子内烷氧酰基化反应高立体选择性地构筑四取代四氢吡喃环^[246]。戴伟民、马大为等分别完成了



19 元海洋大环内酯 amphidinolide T1 ~ T4 (3-124) 的全合成^[247-249]。赵刚等完成 7,8-O-isopropylidene iriomoteolide-3a (3-125) 的立体选择性全合成^[250]，并通过会聚合成方法合成了

iriomoteolide-1a (3-126) 原提出的结构^[251]。

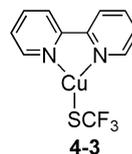
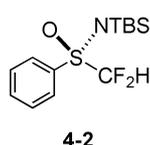
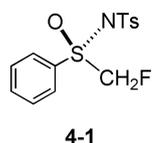
4 元素有机化学

元素有机化学主要内容为含氟、磷、硅、硼、硫

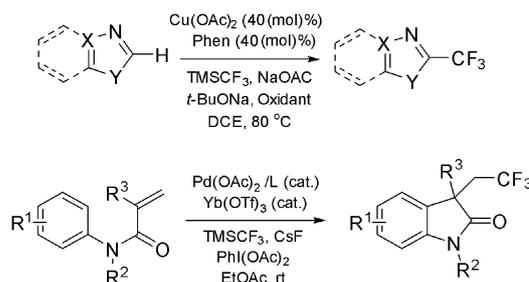
等非金属元素的有机化合物的制备并研究其结构、反应、功能及其应用,在合成方法的发展以及功能物质的创造中,扮演着极其重要的角色。国际上,许多有机化学领域的开创性工作均与元素有机化合物有关。我国在元素有机化学领域做了许多开创性工作,我国有机氟化学研究领域在国际社会占有重要地位。

4.1 有机氟化学

随着含氟有机化合物在生命科学和材料科学中的广泛应用,有机氟化学发展迅猛。一方面,含氟有机化合物在传统应用(如制冷剂、润滑剂、含氟单体等)的基础上,最近几年在液晶显示材料、医药和农药、手性催化剂改性等方面得到了广泛应用。统计显示,目前全球上市的医药和农药中,含氟医药占20%左右,含氟农药占30%~40%。另一方面,有机氟化学已经与金属有机化学、不对称合成化学、物理有机化学、药物化学等相互交叉渗透,从而极大地推动了含氟有机化合物的合成、结构与反应特性等方面的研究。



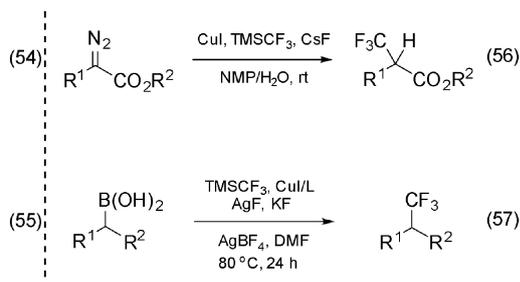
4.1.2 金属催化(或参与)的氟化和氟烷基化反应
①利用亲核性的氟烷基化试剂 TMSCF_3 对 $\text{C}(\text{sp}^2)$ 以及 $\text{C}(\text{sp}^3)$ 的氟烷基化反应。主要结果有:卿凤翎等在首次提出氧化三氟甲基化反应概念的基础上,实现了在铜催化下对一系列芳香杂环和缺电子的多氟芳烃碳氢键的直接氧化三氟甲基化反应(式54),为三氟甲基杂环化合物的合成提供了直接的方法^[255];刘国生等在探索钯催化形成碳氟键的基础上,报道了利用 $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ 作为氧化剂对吲哚的氧化三氟甲基化反应^[256],其



②利用亲电性的氟烷基化试剂对 sp^2 以及

4.1.1 新型氟化和氟烷基化试剂的开发 胡金波等在氟烷基砷作为氟烷基化试剂的基础上,通过将中心硫原子上的一个氧取代基改变为氮取代基,发展了两类基于亚砷亚胺的新型手性氟烷基化试剂。利用光学纯的一氟甲基苯基亚砷亚胺 **4-1**,可高对映选择性地合成一氟环丙烷化合物^[252]。利用 *N*-叔丁基二甲基硅基取代的二氟甲基苯基亚砷亚胺 **4-2**与醛酮反应,可以得到一系列具有光学活性的二氟甲基醇,该方法的独到之处在于可以方便快捷地合成具有光学活性的二氟甲基叔醇^[253]。翁志强等发现了一种由亲核三氟甲基化试剂(Me_3SiCF_3)、硫粉以及廉价的铜盐在配体作用下制备三氟甲基铜(I)试剂(LCuSCF_3 , L为氮氮双齿配体)的方法。与已知的三氟甲基银试剂和三氟甲基铜试剂相比,试剂 **4-3**不但易得,而且在空气中非常稳定。该试剂可高效促进碘代、溴代芳烃以及杂环化合物形成芳基或杂芳基三氟甲基硫醚^[254]。

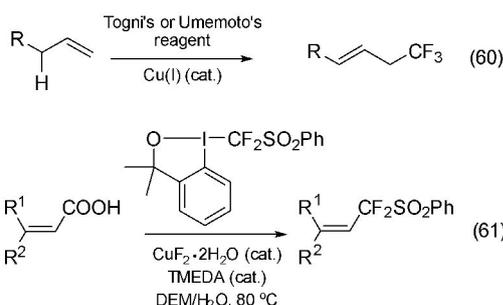
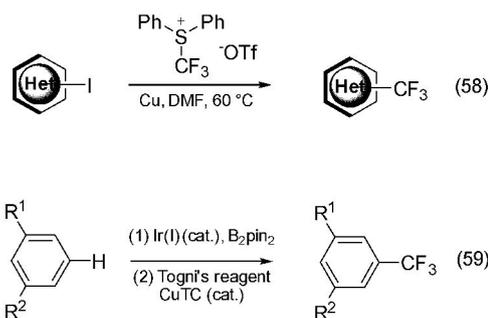
后他们又发现了在钯催化下活泼烯烃的氧化芳基三氟甲基化反应(式55),为合成含三氟甲基的2-吲哚酮发展了新的方法^[257];胡金波等发展了铜调控下水促进的对 α -重氮羧酸酯的三氟甲基化反应(式56),首次实现了对不含氟卡宾前体的氟烷基化反应,发展了一种有效合成羧酸 α -三氟甲基酯的方法^[258];傅尧等^[259]利用银盐作为氧化剂,首次实现了在铜作用下简单烷基与三氟甲基的偶联反应(式57),发展了铜促进的一级以及二级烷基硼酸的氧化三氟甲基化反应。



sp^3 碳的氟烷基化反应。主要结果有:肖吉昌

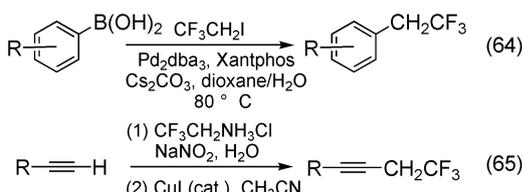
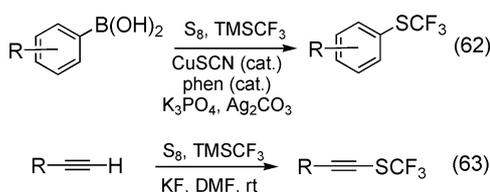
等^[260]发现在铜粉存在下,亲电三氟甲基化试剂铊盐能够生成 CuCF_3 , 原位生成的 CuCF_3 可与芳基杂环碘化物反应, 高产率地得到含三氟甲基的杂环化合物(式 58)。沈其龙等^[261]发现, 基于 Ir/Cu 的两种催化剂可以协同催化一锅法碳氢键活化-碳硼键生成三氟甲基化反应(式 59), 该反应可以在有机药物、农药分子及有机小分子药物发展后期过程中定点选择性地活化碳氢键并引入三氟甲基, 加快了寻找药物先导化合物的速度。刘磊等^[262]和王剑波等^[263]发现, 在铜催化下, 亲电三氟甲基化试剂与未活化的烯烃反应可生成三氟甲基化的烯丙基化合物(式 60), 并探讨了反

应机理。胡金波等采用 $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂, 利用他们自己开发的亲电二氟甲基化试剂以及 Togni 试剂, 首次实现了 α - β -不饱和羧酸的高效脱羧二氟甲基化以及三氟甲基化反应(式 61)^[264]。在此基础上, 他们又发展了利用 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为催化剂对 β - γ -不饱和羧酸的脱羧烯丙基二氟甲基化反应, 该研究独辟蹊径, 利用易得的不含氟的羧酸作为原料, 是一条具有吸引力的合成路径^[265]。还有, 沈其龙和吕龙等用较便宜的全氟烷基碘或者其他多氟取代的碘代烷来作为氟烷基化试剂, 用铜粉作为催化剂, 实现了对芳基硼酸进行全氟或多氟烷基化反应^[266]。



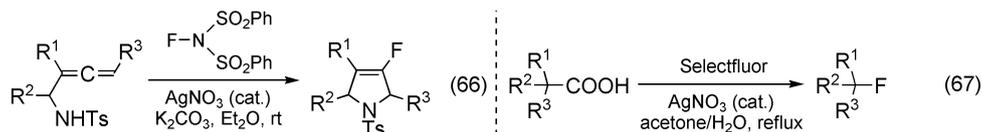
③金属催化(或参与)的其他含氟片段的引入。除了三氟甲基化反应之外, 向分子中引入其他含氟片段也引起了人们的重视, 比如前面已经提到过的翁志强等发展的三氟甲磺基化反应。卿凤翎等将氧化三氟甲基化反应拓展到氧化三氟甲磺基化反应, 实现了铜催化下硼酸、 TMSCF_3 和硫粉三组分的氧化偶联反应, 发展了一种向有机分子引入三氟甲磺基的新方法(式 62)^[267]。他们在后续研究中进一步发现, 过量硫粉可以充当氧化剂, 使端炔跟 TMSCF_3 和硫粉可以在无过渡金属

存在下直接发生反应生成炔基三氟甲基硫醚(式 63)^[268]。胡金波等报道了利用大位阻配体 Xantphos 首次实现了钯催化下芳基硼酸与三氟碘乙烷的偶联反应(式 64), 为合成含三氟乙基的化合物发展了新的方法^[269]。马军安等以三氟乙胺盐酸盐为反应原料, 通过调控制备三氟重氮乙烷气体, 并经惰性气体稀释后, 连续导入多个并联反应器, 在碘化亚铜催化下, 可高效快速合成三氟乙基炔烃(式 65)^[270]。



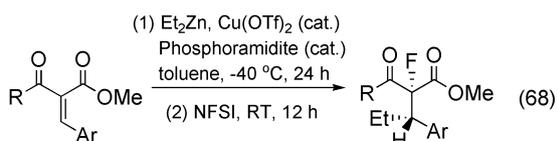
④过渡金属参与的碳氟键形成反应。与过渡金属参与的氟烷基化反应相比, 我国国内在过渡金属参与的碳氟键形成反应方面的研究工作相对较少。刘国生等在钯催化的碳氟键形成研究的基础上, 实现了首例银催化的对联烯化合物的分子内胺基氟化反应, 可以高效合成各种 4-氟代二氢

吡哆衍生物(式 66)。在这一反应中, 他们认为碳氟键的形成是通过亲电氟化试剂对 C-Ag 物种的氧化反应来形成的^[271]。李超忠等在银催化的脱羧氟化反应基础上, 发展了银催化的利用亲电氟化试剂对各种烷基取代羧酸的脱羧氟化反应(式 67)。该反应以自由基机理进行, 可以在水溶液

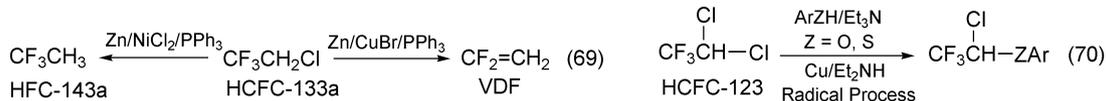


中高效合成各种烷基氟化物^[272]。

4.1.3 不对称氟化以及氟烷基化 在不对称氟化以及氟烷基化方面的研究,除了前面提到的利用手性氟烷基化试剂控制的不对称反应^[6-10]以外,另一个代表性工作是马军安等^[273]发展的在长臂轴手性单齿亚膦酰胺配体作用下铜催化的 α - β -不饱和化合物的共轭加成-亲电氟化串联反应,它具有很好的非对映选择性和对映选择性(式68),可以高效构建具有含氟季碳的相邻手性中心。



4.1.4 氟氯烷烃的碳氯键活化 由于氟氯烷烃(HCFCs)对臭氧层具有严重破坏作用,世界各国逐步禁止其的使用,因此将其转化成不含氯的氢



4.1.5 其他氟化反应及含氟砌块化学 张新刚等在钯催化的烯烃以及芳烃直接多氟芳基化研究的基础上,发展了钯/铜共催化的烯丙基多氟芳基化(式71)。该反应证明高缺电子多氟芳烃同样可以发生Tsuji-Trost反应,显示了多氟芳烃的独特反应活性^[276]。胡金波等通过对含氟碳负离子化学的理解,首次成功实现了二(苯磺酰)一氟甲烷(FBSM)对一般醛类底物的加成反应(式72),而且得到了加成产物的单晶结构,纠正了日本Shibata等公开报道的“不管用什么条件,FBSM都不能对醛进行亲核加成反应”的错误结论^[277]。他们还利用二氟甲基(2-吡啶基)砷,通过对Julia-Kocienski烯炔形成反应中间体亚磺酸盐的原位卤化,成功实现了对羰基化合物的亲核二氟一碘和二氟一溴甲基化反应(式73)^[278]。他们在产物的晶体结构中观察到比较少见的碘原子(或溴原子)与吡啶环(或萘环) π -供体之间的卤键相互作用。

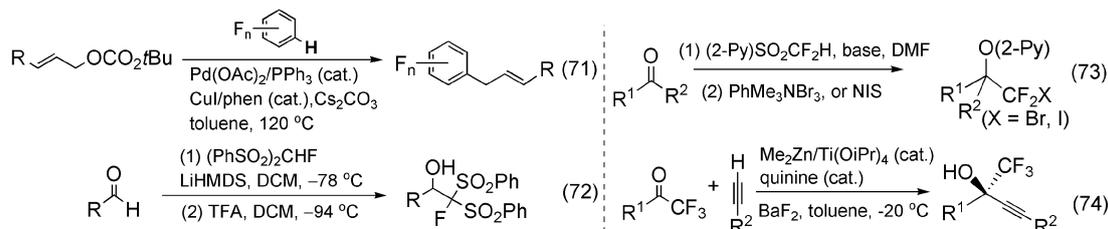
在不对称反应方面,利用含氟砌块来合成含氟有机化合物一直是氟化学领域重要的研究课

题。近年来,含氟砌块引入的同时也考虑了更多的立体化学问题。马军安等发展了利用金鸡纳碱作配体,在路易斯酸催化下的三氟甲基酮的高对映选择性炔基化反应,发现了该反应具有明显的氟盐效应,其中氟化钡可以有效提高反应的对映选择性(式74)^[279]。王卫等发现由金鸡纳碱衍生的手性硫脲可以催化硝基烷烃与环状三氟甲基酮亚胺的不对称加成反应,所得加成产物可以用来合成抗HIV病毒药物DPC 083^[280]。

4.2 有机磷化学

有机磷化学贯穿于有机化学的各个方面。我国国内对于有机磷化学的研究开展相对比较平稳,在近两年取得的一些原创性结果中,关于含磷化合物的新型合成方法或者策略研究并不是特别多。国内在有机磷化学方面的工作主要集中于含磷化合物的应用。

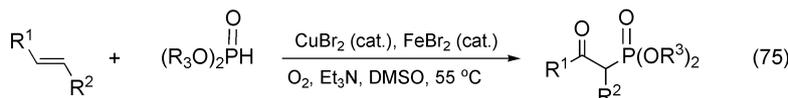
4.2.1 作为配体和小分子催化剂 很多含磷配体及小分子催化剂的主要骨架已经在前几年发展起来,并且得到了很好的利用。近两年主要是拓展其在合成中的用途。沈其龙等在国内首次发展



了手性含三氟甲基的贫电子膦配体,可应用于钯催化的单取代烯丙基类化合物的烷基化反应,反应的区域选择性和立体选择性皆优^[281]。

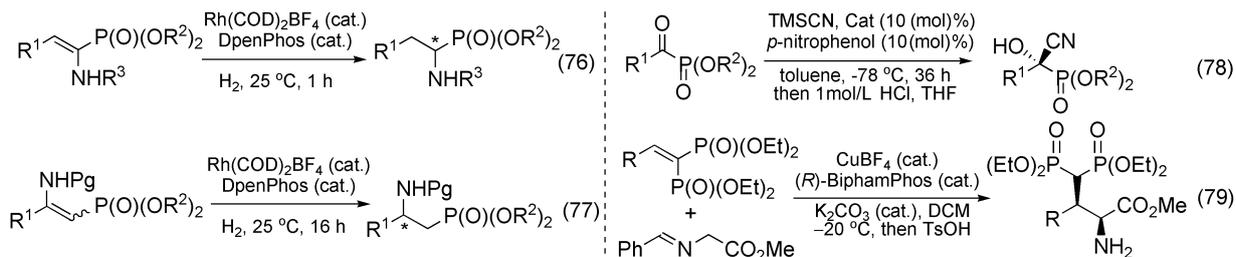
4.2.2 含磷化合物的合成 ①碳磷键的构建。姬建新等首次实现了利用氧气或空气作为氧化剂

和氧源,在简单过渡金属的催化下,氧膦化烯烃得到 β -羰基膦酸酯(式75)^[233]。该方法不仅提供了一个绿色高效合成 β -羰基膦酸酯的路径,而且展示了一类新型的利用氧气对有机分子进行官能化的反应模式。



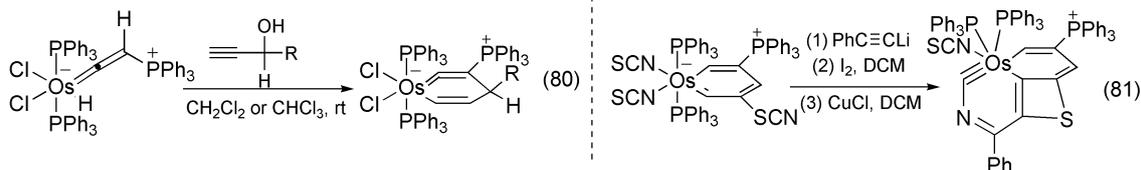
②含磷底物进行不对称转化的利用。丁奎岭等^[283]以手性单齿亚膦酰胺 DpenPhos 与 Rh(I) 组成催化剂,实现了 α - β -不饱和氨基膦酸衍生物的高效高选择性催化不对称氢化(式76、77)。在此工作基础上,他们又实现了对 α -取代的亚乙基膦酸的不对称氢化反应,可以直接合成各种手性的烷基膦酸^[284]。王春江等以三氟甲基取代的

BiphamPhos 作配体,在铜催化下,发展了甘氨酸酯的醛亚胺对亚乙基偕二膦酸酯的不对称加成反应,合成了一系列 β -偕二膦酸酯基取代的 α -氨基酸衍生物(式78)^[285]。苗志伟等合成了一类结构新颖的糖/金鸡纳碱硫脲有机双功能催化剂,通过催化 α -羰基膦酸酯与三甲基氟硅烷发生 Aldol 反应,实现了 α -羟基膦酸酯的立体选择性合成(式79)^[286]。



4.2.3 含磷功能化合物的合成 夏海平等^[287]在设计合成含膦配体和季磷盐取代基的钨杂吡啶、钨杂萘有机共轭体系的基础上,利用季磷盐稳定的亚乙烯基钨与炔丙醇通过表观[3+3]反应(式80),合成了一系列稳定的新型异钨杂萘(iso-osmabenzenes)。计算表明,季磷盐取代基和18-

电子结构均对该类型络合物起到了重要的稳定化作用。其后,他们利用季磷盐取代基稳定的间硫氰基钨杂萘,在温和条件下与炔基锂发生反应,合成了稳定的金属桥联的多环金属杂萘并芳香化合物(式81),该化合物属于首例间钨杂萘并吡啶络合物^[288]。

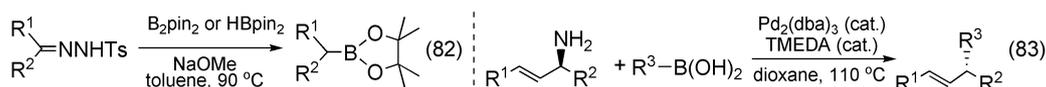


4.3 有机硼化学

有机硼化合物,包括芳基硼化合物和烷基硼化合物,在有机合成上有着重要的作用。近些年

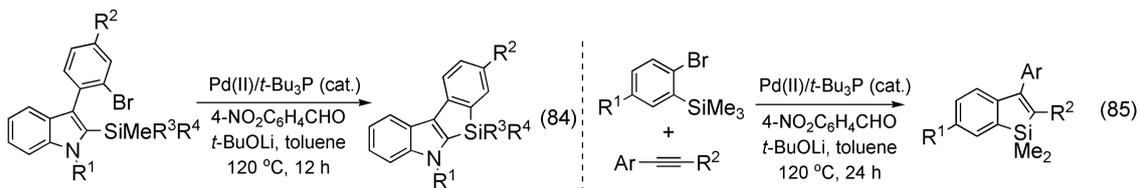
来,烷基硼化合物的偶联反应以及官能团转化反应取得了很大的进展。王剑波等^[289]通过*N*-对甲基苯磺酰基脲与联硼酸频哪醇酯(B_2pin_2)或频哪

醇硼烷(HBpin)直接反应,高效合成了烷基硼酸酯(式82)。该硼化反应无过渡金属参与,具有很好的底物普适性。鉴于胺可以很方便地从相应的醛酮制备,该方法在合成上将有很好的应用前景。谢作伟等在原先碳硼烷化学研究的基础上,在2012年取得了新的突破。他们利用碳硼烷对烷基醚类化合物氧原子邻位碳氢键的插入反应,实现了对碳硼烷的官能化修饰^[290];另外,他们还利用碳硼烷,在等物质的量的Ni(II)的作用下,实现了与烯烃以及炔烃的三组份[2+2+2]反应^[291]。



4.4 有机硅化学

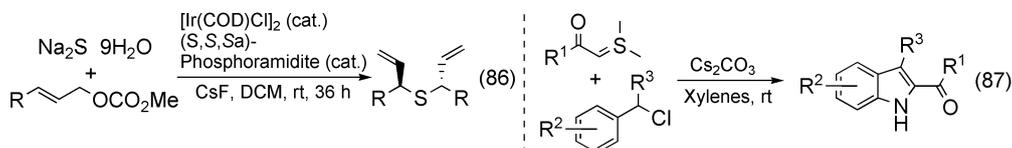
在含硅化合物的合成方面,席振峰等做了许多开创性的工作。2011年,他们利用钯作催化剂,通过对C(sp³)-Si键的活化,借助分子内环化反应(式84),首次实现了对具有双C(sp²)-Si键的苯并五元环化合物的高效合成^[294]。2012



4.5 有机硫化学

有机硫化学与有机氟化学得到了很好的相互渗透,三氟甲磺基化反应就是一个很好的例子。另外,许多新发展的氟烷基化试剂本身也是含硫化合物。

关于碳硫键的构建反应,主要是利用亲核性的含硫化合物所进行的不对称反应。除了前面提到的田仕凯等的烯丙基砜合成,赵晓明等在钷催化下对烯丙基碳酸酯不对称苯磺基化反应的工作基础上,发展了利用廉价易得的硫化钠作为硫源,通过不对称双烯丙基化反应(式86),合成了具有



在利用硼试剂的反应中,除了常规的偶联反应外,一个典型例子是田仕凯等发现的一级烯丙型胺能够与有机硼酸(酯)发生交叉偶联反应(式82),离去NH₂基团。这一研究拓展了与有机硼酸(酯)进行交叉偶联反应的烯丙型亲电试剂种类^[243]。烯丙基胺的碳手性中心在该反应中发生构型翻转,可以实现完全的手性转移。在后续研究中,他们将亲核试剂拓展到了芳基亚磺酸盐。当以硼酸作为添加剂时,可以合成具有光学活性的烯丙基砜(式83)^[293]。

年,他们利用邻溴代苯基三甲基硅烷与炔烃的分子间反应,同样实现了具有双C(sp²)-Si键的苯并五元环化合物的合成(式85),该方法进一步拓宽了含硅的π-共轭化合物的合成方法,有望在材料研究中得到应用^[295]。

C₂-对称性的二烯丙基硫醚化合物^[296]。

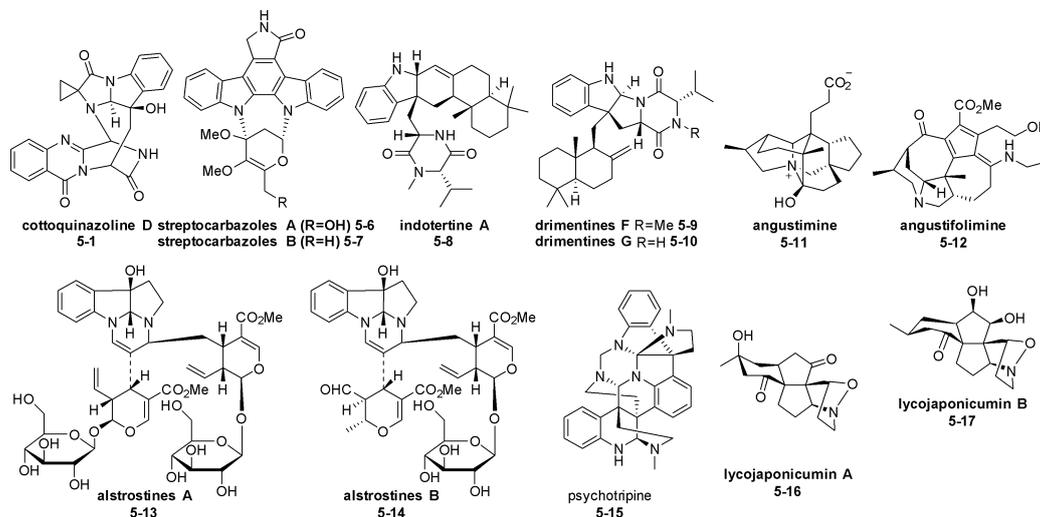
有机硫化合物在有机合成中的应用较为广泛。胡金波等利用含氟有机硫化合物的独特反应特性,发展了一系列硫醚、亚砜、砜、亚砜亚胺类氟化学合成试剂,详细可见他们最近发表的综述文章^[297-298]。另外,2012年,肖文精等利用硫叶立德同时具有亲核性基团以及离去基团的特点,发展了硫叶立德与N-2'-氯甲基苯基-4-甲基苯磺酰胺的串联环化反应(式87),在室温下高效合成了一系列结构多样性的吲哚及其衍生物^[299]。

5 天然产物化学

天然产物化学是有机化学传统研究领域。随着天然产物分离和分析仪器设备的不断完善与普及,加上多样性的生物资源,我国在天然产物化学研究领域的研究队伍不断壮大,研究成果越来越多,国际影响越来越大。天然产物研究包括单纯的分离、鉴定新化合物;生物活性跟踪发现有医药和农药应用价值的化合物和化学生态学等内容。我国主要研究集中在前两方面,而且特别突出的研究成果还是相对集中于中科院上海药物所、昆明植物所、中国海洋大学以及中国医学科学院等少数研究单位。下面主要介绍新化学结构天然产物的发现。

5.1 生物碱的分离

朱伟明等从软珊瑚共生真菌 *Aspergillus versicolor* LCJ-5-4 中分离得到 1 个具有 1-氨基环丙烷-1-羧酸片段的生物碱 cottoquinazoline D (5-1)^[300],其结构和绝对构型通过波谱分析和 X-单晶衍射确定;他们还从海洋放线菌 *Actinoalloteichus cyanogriseus* WH1-2216-6 中分离得到 4 个新的具有联吡啶部分邻二羟基和酮糖的桥头碳及邻位酮基偶联的结构的联吡啶衍生物 (cyanogrisides A~D) [(5-2)~(5-5)]^[301],并通

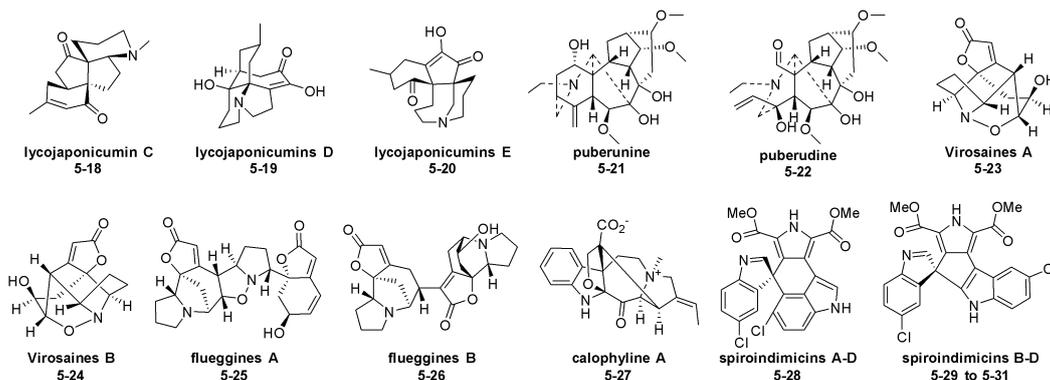


庾石山等从石松 *Lycopodium japonicum* 中发现 5 个新生物碱 lycojaponicumins A~E [(5-16)~(5-20)] 其中 lycojaponicumins D (5-19) 具有通过 C3-C13 偶联形成 5/7/6/6 的新骨架, lycojaponicumins A (5-16) 和 B (5-17) 具有 1-氮-7-氧杂二环 [2.2.1] 庚烷片段的 5/5/5/5/6 五环

过波谱、X-单晶衍射和 CD 确定了结构。朱伟明及洪葵等从海洋放线菌 *Streptomyces* sp. FMA 中发现了 2 个新类型的吡啶生物碱 streptocarbazole A (5-6) 和 streptocarbazole B (5-7)^[302],其结构通过波谱、CD 和 ECD 量子化学计算方法确证。李德海等从芦苇根部土壤的放线菌 *Streptomyces* sp. CHQ-64 中分离得到 1 个并五环的杂类异戊二烯生物碱 indotertine (5-8) 以及 2 个结构相关的化合物 drimentine F (5-9) 和 drimentine G (5-10)^[303],并用波谱、X-单晶衍射、TDDFT ECD 计算确定了结构,其中 Drimintines G 有强的细胞毒性,其 IC₅₀ 值低于 1.01 μmol/L。

岳建民等从狭叶虎皮楠 *Daphniphyllum angustifolium* 中分离得到 1 个新骨架的生物碱 angustimine (5-11) 和 1 个具有罕见二氨基结构的生物碱 angustifolimine (5-12)^[304],其结构通过波谱方法确定。罗晓东等从盆架树 *Alstonia rostrata* 中分离得到 2 个单萜吡啶生物碱的前体 alstrostine A (5-13) 和 alstrostine B (5-14)^[305],并通过波谱和 X-单晶衍射确定了其结构,他们还从毛茛 (*Psychotria pilifera*) 的叶子中发现 1 个三聚 pyrroloindoline 衍生物 (psychotripine) (5-15)^[306],它具有含 6 氢-1,3,5-三嗪单元的十一环新骨架,并用波谱和量子化学计算确定了其结构。

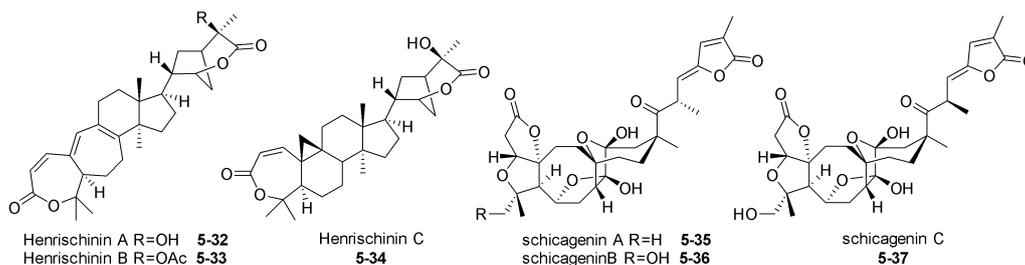
母核,其结构通过波谱、ECD、X-单晶衍射确定^[307,308]。姚新生、高昊等从牛扁 *Aconitum barbatum* var. *puberulum* 中发现 2 个 18 个碳原子的二萜生物碱 puberunine (5-21) 和 puberudine (5-22),它们分别具有 E 环重排和 A 环开环的新骨架^[309]。叶文才、王英等从白饭树 *Flueggea*



virosa 的枝叶中分离得到 2 个吲哚里西啶类生物碱 virosaine A (5-23) 和 virosaine B (5-24), 通过波谱方法确定了其结构, 并用 X-单晶衍射和 CD 确定了绝对构型。它们是第一个含 7-氧-1-氮杂二环 [3.2.1] 辛酮的吲哚里西啶类生物碱^[310]。他们还分离得到 2 个吲哚里西啶类生物碱的二聚物 flueggine A (5-25) 和 flueggine B (5-26), 并用 NMR、X-单晶衍射和 CD 确定了其结构和绝对构型, 其中的 A (5-25) 是第一个具有噁唑啉环的一叶菝生物碱; B (5-26) 则对人类乳腺癌细胞 MCF-7 和 MDA-MB-231 有抑制作用, 其 IC_{50} 值分别为 135 ± 5 和 147 ± 3 nmol/L^[311]。李国友、邹强等从盆架树 *Winchia calophylla* 中发现 1 个骨架重排的单萜吲哚生物碱 calophylline A (5-27)^[312], 其结构通过波谱和 X-单晶衍射确定。张长生等从深海放线菌 *Streptomyces* sp. SCSIO 03032 中分离得到 4 个双吲哚生物碱 spiroindimicins A ~ D [(5-28) ~ (5-31)], 它们具有罕见的 [5,6] 或 [5,5] 螺环骨架, 其中具有罕见的 [5,5] 螺环骨架的 (5-29) ~ (5-31) 有中等的细胞毒性^[313]。

5.2 萜类和甾体化合物的分离

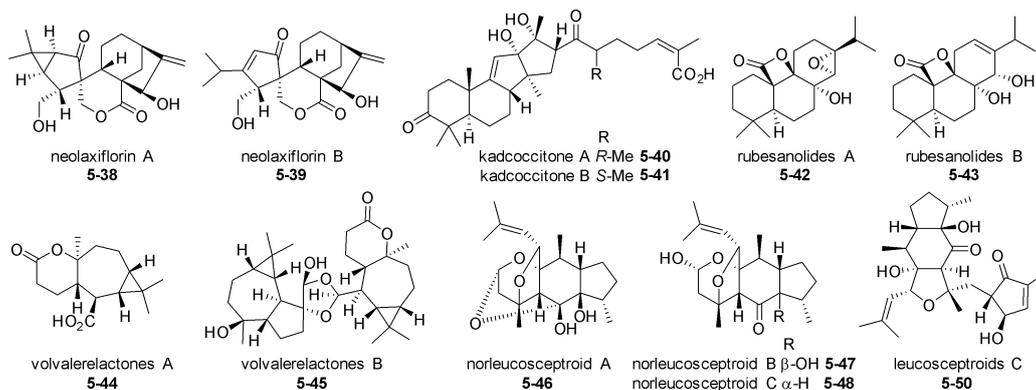
孙汉董等从翼梗五味子 *Schisandra henryi* 中分离 3 个具有 3-酮-2-氧杂二环 [3.2.1] 辛烷片断的新骨架化合物 henrischinins A ~ C [(5-32) ~



赵友兴、周俊等从宽叶缬草 *Valeriana officinalis* var. *latifolia* 中分离得到 2 个具有 3/7/6

(5-34)], 并通过波谱确定了其结构, 还通过 X-单晶衍射确定了化合物 5-33 的绝对构型。5-32 和 5-33 对 HL-60 肿瘤细胞有弱的抑制作用^[314]。他们还从五味子 *Schisandra chinensis* 的叶子中分离得到 3 个具有四环氧笼结构以及 C9 支链的降三萜 schicagenins A ~ C [(5-35) ~ (5-37)], 通过波谱确定结构, 并用 X-单晶衍射和 CD 确定绝对构型^[315]。孙汉董等还从毛萼香茶菜 *Isodon eriocalyx* var. *laxiflora* 中发现一个具有双环 [3.1.0] 己烷结构的 *ent*-贝壳杉烷类型新骨架二萜: neolaxiflorin A (5-38), 以及 1 个其断环产物 neolaxiflorin B (5-39), 其结构通过波谱和 X-单晶衍射确定^[316]。孙汉董、肖伟烈等从黑老虎 *Kadsura coccinea* 中发现 1 对结构新颖的三萜差向异构体 kadcoccitone A (5-40) 和 kadcoccitone B (5-41), 它们具有独特的 6/6/5/5-并四环单元和 C9 的支链, 有抗 HIV-1 活性, 其 EC_{50} 分别为 47.91 和 32.66 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 其结构通过波谱、ECD 和 X-单晶衍射确定^[317]。孙汉董、张宏杰等从中药冬凌草 *Isodon Rubescens* 中分离得到 2 个具有 β -内酯结构的二萜 rubesanolide A (5-42) 和 rubesanolide B (5-43), 并通过波谱确定了其结构, 其中 5-42 还通过 X-单晶衍射确定了绝对构型^[318]。

三环骨架的新骨架倍半萜 volvalerelactone A (5-44) 和 volvalerelactone B (5-45)^[319], 通过波



谱和 X-单晶衍射确定其结构,且用量子化学计算的方法确定了其绝对构型。黎胜红等从米团花 *Leucoscepttrum canum* 的叶子和花中发现 3 个结构新颖的萜类 norleucosceptroids A ~ C [(5-46) ~ (5-48ST)] 以及 1 个脯氨酸-苯醌偶联物 2,5-二-(*N*-(\rightarrow -prolyl)-对苯并醌(5-49),通过波谱、X-单晶衍射确定了其结构。化合物(5-46)~(5-48)虽然含有 20 个碳原子,但是分类上属于五降二倍萜,而不属于二萜。它们对棉铃虫 *Helicoverpa armigera* 有中等的拒食活性^[320, 321]。同时分离得到 2 个具有 antipodal cyclopentenones 结构的新骨架倍半萜 leucosceptroid C (5-50) 和 leucosceptroid D (5-51),其结构通过 NMR、MS 和 X-单晶衍射确定。5-50 对棉铃虫 *Helicoverpa armigera* 有很强的拒食活性($EC_{50} = 0.017 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$)^[322]。何红平等从山楝 *Aphanamixis polystachya* 中发现 1 个新骨架的柠檬苦素 aphanamixoid A (5-52),它对棉铃虫 *Helicoverpa armigera* 有拒食活性($EC_{50} = 0.015 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$),其结构通过波谱、X-单晶衍射和量子化学计算方法确定^[323]。

岳建民等从越南割舌树 (*Wasura cochinchinensis*) 中发现 2 个新颖骨架的柠檬苦素类化合物 walsucochinoids A (5-53) 和 B (5-54),并用 NMR、CD 和单晶衍射等鉴定了它们的绝对构型。它们具有饱和五元 C 稠环和芳香化六元 D 环的新奇重排结构^[324]。岳建民等还从麻楝 (*Chukrasia tabularis* A. Juss) 中发现 2 个骨架重排的柠檬苦素 chukrasone A (5-55) 和 chukrasone B (5-56);其中 5-55 是由墨西哥交酯类柠檬苦素经过频哪醇重排得到的新骨架化合物,而 5-56 为自然界中首次报道的具有 16,19-二降柠檬苦素结构的六降三萜化合物。5-55 和 5-56 对延时电压门控钾离子通道(I_K) 有强的抑制作用^[325]。他们还从及已 (*Chloranthus serratus*) 中分离得到 2 个

新骨架倍半萜类化合物 serratustone A (5-57) 和 serratustone B (5-58) 并通过 NMR、单晶衍射、CD 和计算方法确定了它们的绝对构型^[326]。而后,岳建民和耿美玉等从蓝桉 (*Eucalyptus globules*) 中发现了新骨架类型的间苯三酚偶联倍半萜 eucalyptin A (5-59),它能够特异地阻断 HGF 介导的细胞中 *c*-Met 活化,而对非配体介导的 *c*-Met 活化无明显影响,且在分子水平上对 Met 激酶活性无明显抑制作用;它能剂量依赖地抑制 HGF 诱导的 MDCK 细胞的分散效应、划痕愈合能力,降低 HGF 诱导的尿激酶型纤溶酶原激活物(uPA)的上调,并能阻断三维培养于基质蛋白中 MDCK 受 HGF 刺激引发的分枝形态发生^[327]。

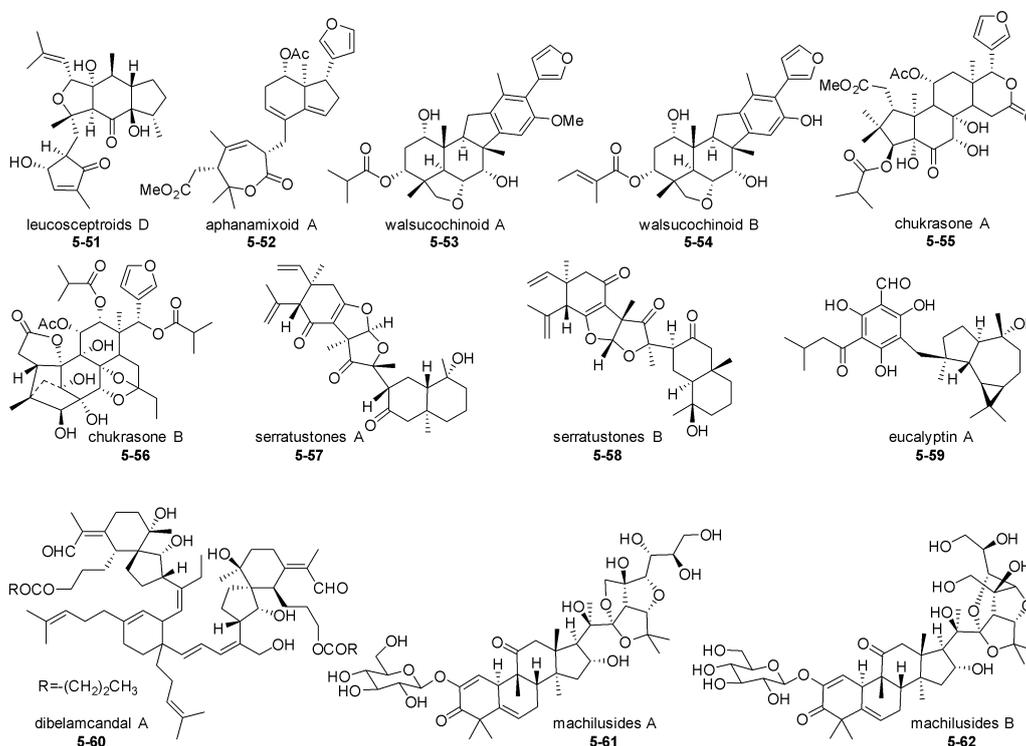
叶阳等从杉木 *Cunninghamia lanceolata* 中发现 2 个具有松香烷与 4,5-断松香烷聚合的二萜聚合物,并根据波谱和定量化学计算确定了其结构^[328]。丁立生及徐汉虹等从射干 *Belamcanda chinensis* 的根状茎中分离得到 1 个新的三萜二聚体 dibelamcandal A (5-60),它通过 1 个六元环连接了 2 个 iridal 类型的三萜,其结构由波谱确定,它对软体动物福寿螺 *Pomacea canaliculata* 有杀灭活性,其 LC_{50} 为 $1.26 \mu\text{g}/\text{mL}$ ^[329]。

石建功等从瑶山润楠 *Machilus yaoshansis* 的树皮中分离得到 2 个新颖的 homocucurbitane 三萜皂苷,具有 3',4',5',6'-tetrahydrospiro [chroman-2,2'-pyran] 结构片段的新骨架化合物 machiluside A (5-61) 和 machiluside B (5-62),它们具有由 1 个 D 型果糖和三萜偶联形成的 36 个碳原子组成的新骨架,其结构有波谱确定,对多种肿瘤细胞有非选择性的细胞毒性,其 IC_{50} 值在 $0.40 \sim 6.52 \mu\text{mol}/\text{L}$ 之间^[330]。张卫东等从金钱松 *Pseudolarix amabilis* 中发现 2 个新骨架化合物 pseudolaridimer A (5-63) 和 pseudolaridimer B (5-64),它们由 cycloartane 类型三萜和 labdane 类型二萜经过

[4+2] Diels-Alder 环加成形成,其绝对构型通过铜靶的 X-单晶衍射确定。5-63 对 HCT116、ZR-75-30 和 HL-60 肿瘤细胞有抑制活性,其 IC_{50} 值分别为 9.62、7.84 和 8.29 $\mu\text{g}/\text{mL}$,而 5-64 仅对 HL-60 肿瘤细胞有抑制作用 ($IC_{50} = 7.50\mu\text{g}/\text{mL}$)^[331]。叶文才、王英等从大叶冬青 *Ilex latifolia* 中发现 2 个骨架重排的三萜 ilelic acids A (5-65) 和 ilelic acids B (5-66),并由波谱和修正的 Mosher's 方法确定了它们的结构,它们对 MCF-7 肿瘤细胞有抑制作用^[332]。叶文才等还从番石榴 *Psidium guajava* 中发现 1 个新骨架的杂单萜 meroterpenoid (5-67) 以及 2 个新骨架的杂倍半萜,对 HepG2 和 HepG2/ADM 有细胞毒性^[333]。娄红祥等从中国地钱-多形带叶苔 *Pallavicinia ambigua* 中发现 2 个具有 19-nor-7,8-secolabdane 骨架的二萜 pallambin A (5-68) 和 pallambin B (5-69),该骨架上有独特的四环 [4.4.03.5.02,

8]十烷结构。其结构通过波谱、CD 和 X-单晶衍射确定^[334]。阮汉利等从金山五味子 *Schisandra glaucescens* 中分离得到 1 个具有 6/7/9-稠三环碳骨架的新骨架三萜 schiglautone A (5-70),并通过波谱和 X-单晶衍射确定了结构^[335]。

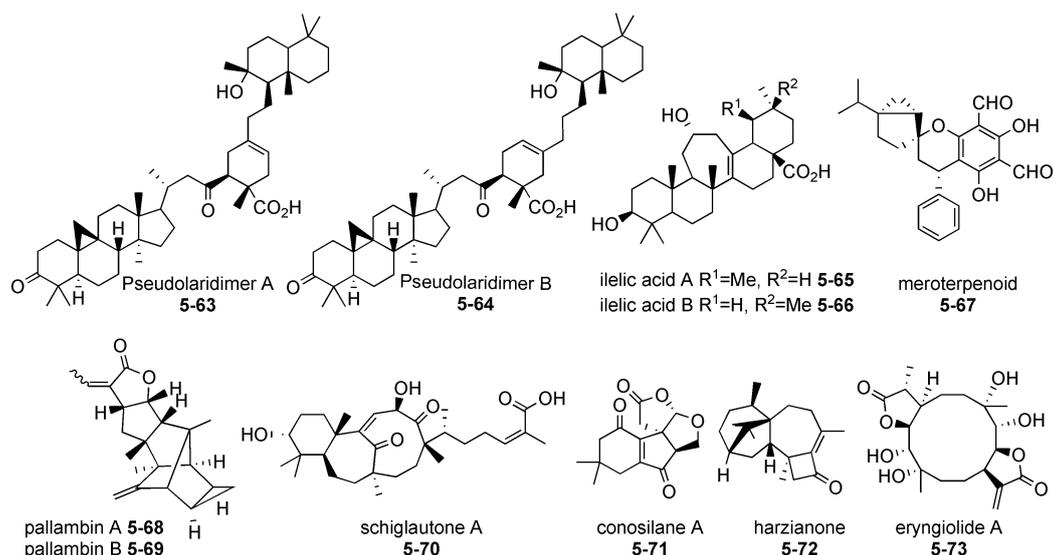
肖海波等从担子菌 *Conocybe siliginea* 中发现 1 个新骨架的倍半萜 conosilane A (5-71),并用波谱和 X-单晶衍射确定了其结构,它有抑制 11β -hydroxysteroid 脱氢酶活性^[336]。季乃云等从长枝木霉 *Trichoderma longibrachiatum* 中发现 1 个新的 harziane 二萜 harzianone (5-72),其结构由波谱方法和量子化学计算确定,并确定了已知化合物 harziandione 的绝对构型^[337]。刘宏伟等从蘑菇 *Pleurotus eryngii* 中发现第一个 12 元环并双 γ -内酯环骨架的二萜 eryngiolide A (5-73),该化合物对两种肿瘤细胞有中等的抑制活性^[338]。



5.3 其他

岳建民等从山楝 *Aphanamixis polystachya* 中分离得到 1 个具有 C3-C6 偶联新骨架的柠檬苦素 aphanamolides A (5-74),并用波谱确定了其结构。该化合物对 A-549 和 HL-60 肿瘤细胞具有抑制作用^[339]。他们还从科特迪瓦桃花芯木 (*Khaya ivorensis*) 中发现了 1 个新类型具有免疫抑制活性的大环内酯 ivorenolide A (5-75),它具有罕见的

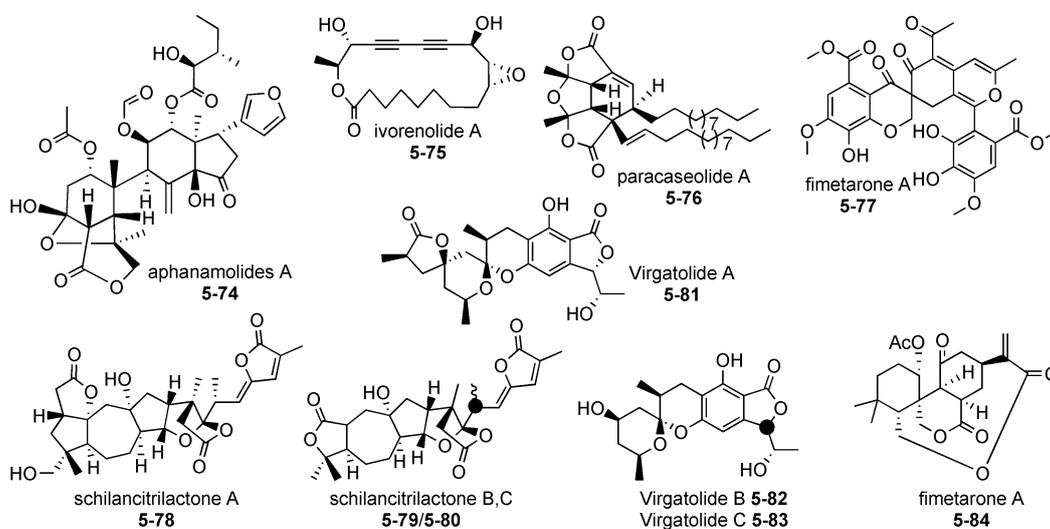
共轭的双呋片段以及 5 个手性中心,并在 1,17-位形成了 18-元大环内酯结构。他们以 12 步的线性合成和 22% 的总产率得到其对映体(比旋光和 CD 相反),从而确定了 5-75 的绝对立体构型。5-75 和其合成的对映体对 ConA 诱导的 T 细胞繁殖以及 LPS 诱导的 B 细胞繁殖均有良好的抑制活性,其 IC_{50} 值在 2.86 ~ 8.12 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 之间,特别是显示良好的选择性^[340]。郭跃伟等从拟海桑



Sonneratia paracaseolaris 中分离得到 1 个 α -烷基丁内酯的二聚物 paracaseolide A (5-76), 它具有四奎烷氧杂双内酯的新骨架, 并含有 2 条脂肪支链。它对细胞周期的关键酶-磷酸酶 CDC25B 有抑制作用, 其 IC₅₀ 值为 6.44 $\mu\text{mol/L}$ ^[341]。孙汉董等从三叶香茶菜 *Isodon ternifolius* 中发现 1 个混合新骨架的异构体 fimetarone A (5-77), 它具有 spiro [chroman-3, 7'-isochromene]-4, 6' (8'H)-dione, 其结构通过波谱和 X-单晶衍射确定^[342]。他们还从狭叶五味子 *Schisandra lancifolia* 中发现 3 个新化合物 schilancitrilactones A ~ C [(5-78) ~ (5-80)] 其中的 A 有 5/5/7/5/5/5-并六环含 29 个碳原子骨架, 而 B 和 C 具有 5/7/5/5/5-并五

环含 27 个碳原子骨架。其结构通过波谱、CD 和 X-单晶衍射确定, C 具有抗 HIV-1 活性, 其 EC₅₀ 值为 27.54 $\mu\text{g/mL}$, A 在 15.73 $\mu\text{g/cm}^2$ 时具有拒食活^[343]。

车永胜等从植物内生菌 *Pestalotiopsis virgatula* 中分离得到 3 个具有 3' 4' 5' 6'-tetrahydrospiro-[chroman-2 2'-pyran] 结构片断的新骨架化合物 Virgatolide A ~ C [(5-81) ~ (5-83)] 并由 X-单晶衍射进行了结构验证^[344]。他们还从冬虫夏草共生的真菌 *Fimetiariella* sp. 中发现 1 个含 spiro [chroman-3, 7'-isochromene]-4, 6' (8'H)-dione 的混合的新骨架的异构体 fimetarone A (5-84), 其结构由波谱和 X-单晶衍射确定^[345]。



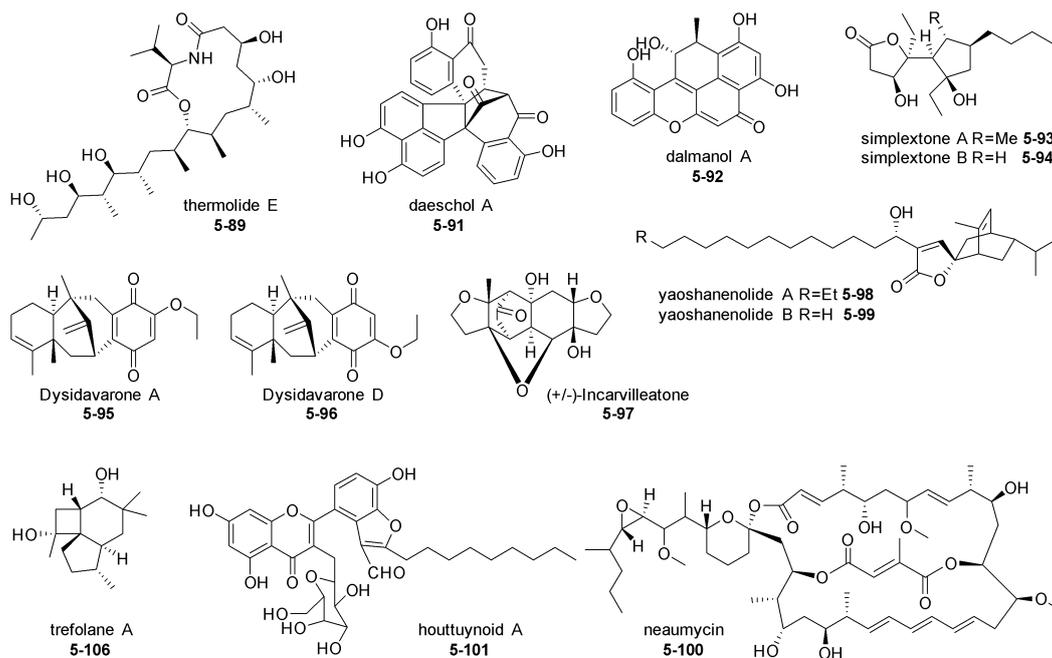
牛雪梅和张克勤等从嗜热菌踝节菌属 *Talaromyces thermophilus* 的 PKS-NRPS 混合体系中发现了 6 个具有 13 元内酰胺结构的大环内酯

thermolides A ~ F [(5-85) ~ (5-90)]^[346] 其中化合物 A 和 B 对 3 种线虫显示了强的抑制活性, 其 LC₅₀ 值为 0.5 ~ 1 $\mu\text{g/mL}$ 。谭仁祥等从螳螂伴生的

真菌 *Daldinia eschscholzii* 中分离得到 2 个新骨架的聚酮类化合物 daeschol A (5-91) 和 dalmanol A (5-92), 由波谱和 X-单晶衍射确定了它们的结构, 并用 ECD 计算确定了绝对构型^[347]。林厚文等从海绵 *Plakortis simplex* 中分离得到 2 个具有环戊烷结构的新骨架聚酮化合物 simplextone A (5-93) 和 simplextone B (5-94), 由波谱确定了它们的结构, 由 Mosher's 方法、X-单晶衍射和 ECD 量子化学计算确定了它们的绝对构型。它们对 HCT-116、SGC7901、HeLa 和 SW480 肿瘤细胞有中等的抑制活性, 其中 5-93 的 IC_{50} 值分别为 26.3、57.4、64.7 和 60.6 $\mu\text{mol/L}$; 5-94 的 IC_{50} 值分别为 23.7、45.8、66.2 和 61.1 $\mu\text{mol/L}$ ^[348]。他们还从南中国海的海绵 (*Dysidea avara*) 中发现了 2 个 dysidavarane 类型新骨架的化合物, 并根据波谱和定量化学计算确定了其结构。Dysidavarone A (5-95) 和 dysidavarone D (5-96) 有弱的细胞毒性 (IC_{50} 为 11.6 ~ 39.9 $\mu\text{mol/L}$), 并对酪氨酸激酶 PTP1B 有温和的抑制作用 (IC_{50} 为 9.98 ~ 21.6 $\mu\text{mol/L}$)^[349]。张卫东等从藏药藏菠萝花 (*Incarvillea younghusbandii* Sprague) 中发现 1 对对映体 Incarvilleatone (5-97) 并通过波谱和 X-单晶

衍射确定了它们的结构^[350]。石建功等从瑶山润楠 (*Machilus yaoshansis*) 的皮中分离得到 2 个结构新颖的三环内酯 yaoshanenolide A (5-98) 和 yaoshanenolide B (5-99), 并用波谱和 ECD 确定了结构, 它们都表现出了细胞毒性^[351]。

向文胜等从土壤放线菌 *Streptomyces* sp. NEAU-x211 中发现 1 个 30 员的大环内酯 neaumycin (5-100), 波谱方法确定它含有天然产物中未曾发现的双内酯结构^[352]。姚新生等从臭腥草 (*Houttuynia cordata*) 的全草中分离得到 5 个新类型的黄酮 houttuynoids A ~ E [(5-101) ~ (5-105)] 对 HSV 有抑制活性, 其 IC_{50} 值分别为 23.50 \pm 1.82、57.71 \pm 8.03、50.75 \pm 11.07、59.89 \pm 6.63 和 42.03 \pm 10.22 $\mu\text{mol/L}$ ^[353]。石建功等从菘蓝 *Isatis indigotica* 的根部中发现 1 对对映体, 它们含有 dihydrothiopyran 和 1,2,4-thiadiazole 环系, 其结构通过 2D NMR、修正的 Mosher's 方法和 CD 确定^[354]。刘吉开等从担子菌 *Tremella foliacea* 中发现 1 个具有 5/6/4 三环新骨架的化合物 trefolane A (5-106) 并用波谱和 X-单晶衍射确定了其结构^[355]。



参 考 文 献

[1] M S Chen, M C White. *Science*, 2007, 318: 783 ~ 787.
 [2] M S Chen, M C White. *Science* 2010, 327: 566 ~ 571.
 [3] D H R Barton, L E Geller, M M Pechet. *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83: 4076 ~ 4083.

[4] A G Constable, W S McDonald, L C Sawkins et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978: 1061 ~ 1062.
 [5] R Breslow. in "Comprehensive Organic Synthesis", B M Trost, ed., Oxford: Pergamon Press, 1991, 7: 39 ~ 53.
 [6] B Li, Z H Wu, Y F Gu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 1109 ~ 1113.

- [7] B J Li, Z J Shi. *Chem. Sci.*, 2011, 2: 488 ~ 493.
- [8] B J Li, H Y Wang, Q L Zhu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 3948 ~ 3952.
- [9] Y Li, B J Li, W H Wang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 2115 ~ 2119.
- [10] Y Li, X S Zhang, H Li et al. *Chem. Sci.*, 2012, 3: 1634 ~ 1639.
- [11] S Ding, N Jiao. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 12374 ~ 12377.
- [12] T Wu, X Mu, G Liu. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 12578 ~ 12581.
- [13] H Zhang, P Chen, G Liu. *Synlett*, 2012, 23: 2749 ~ 2752.
- [14] K Sun, Y Li, T Xiong et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 1694 ~ 1697.
- [15] H Zhang, R Shi, P Gan et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 5204 ~ 5207.
- [16] Z H Guan, M Chen, Z H Ren. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 17490 ~ 17493.
- [17] P Xie, Y Xie, B Qian et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 9902 ~ 9905.
- [18] B Xiao, T J Gong, Z J Liu et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 9250 ~ 9253.
- [19] R Zeng, C Fu, S Ma. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 9597 ~ 9600.
- [20] C Tang, N Jiao. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 18924 ~ 18927.
- [21] C Zhu, X Zhang, X Lian et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 7817 ~ 7820.
- [22] Q Li, C Fu, S Ma. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 11783 ~ 11786.
- [23] Y Chen, M Chen, Y Liu. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 6181 ~ 6186.
- [24] Y Chen, M Chen, Y Liu. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 6493 ~ 6497.
- [25] D H Zhang, L F Yao, Y Wei et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 2583 ~ 2587.
- [26] B L Lu, M Shi. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 12027 ~ 12031.
- [27] Y P Xiao, X Y Liu, C M Che. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 4937 ~ 4941.
- [28] C Liu, J Wang, L Meng et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 5144 ~ 5148.
- [29] C Liu, S Tang, L Zheng et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 5662 ~ 5666.
- [30] L Huang, Q Wang, X Liu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 5696 ~ 5700.
- [31] M B Li, Y Wang, S K Tian. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 2968 ~ 2971.
- [32] X S Wu, Y Chen, M B Li et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 14694 ~ 14697.
- [33] W Wu, W Su. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 11924 ~ 11927.
- [34] P Hu, Y Shang, W Su. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 5945 ~ 5949.
- [35] C Liu, S Tang, D Liu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 3638 ~ 3641.
- [36] C T Yang, Z Q Zhang, Y C Liu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 3904 ~ 3907.
- [37] C T Yang, Z Q Zhang, J Liang et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 11124 ~ 11127.
- [38] C T Yang, Z Q Zhang, H Tajuddin et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 528 ~ 532.
- [39] F Chen, C Qin, Y Cui et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 11487 ~ 11491.
- [40] C Qin, W Zhou, F Chen et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 12595 ~ 12599.
- [41] C Qin, T Shen, C Tang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 6971 ~ 6975.
- [42] T Wang, W Zhou, H Yin et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 10823 ~ 10826.
- [43] F Ye, X Ma, Q Xiao et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 5742 ~ 5745.
- [44] X Zhao, G Wu, Y Zhang et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 3296 ~ 3299.
- [45] J C Wu, L B Gong, Y Xia et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 9909 ~ 9913.
- [46] F Zhou, J Guo, J Liu et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 14326 ~ 14329.
- [47] S Li, W Yuan, S Ma. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 2578 ~ 2582.
- [48] X Zhang, W Z Zhang, X Ren et al. *Org. Lett.*, 2011, 13: 2402 ~ 2405.
- [49] Z Han, L Rong, J Wu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 13041 ~ 13045.
- [50] S F Zhu, B Xu, G P Wang et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 134: 436 ~ 442.
- [51] J H Xie, X Y Liu, J B Xie et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 7329 ~ 7332.
- [52] S F Zhu, X C Qiao, Y Z Zhang et al. *Chem. Sci.*, 2011, 2: 1135 ~ 1140.
- [53] B Xu, S F Zhu, X L Xie et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 11483 ~ 11486.
- [54] J Zhang, Y Li, Z Wang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 11743 ~ 11747.
- [55] K Dong, Z Wang, K Ding. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 12474 ~ 12477.
- [56] X Wang, Z Han, Z Wang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 936 ~ 940.
- [57] X Wang, F Meng, Y Wang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 9276 ~ 9282.
- [58] J Li, G Chen, Z Wang et al. *Chem. Sci.*, 2011, 2: 1141 ~ 1144.
- [59] J L Zhou, Y Liang, C Deng et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 7874 ~ 7878.

- [60] Y Y Zhou, L J Wang, J Li et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 9066 ~ 9069.
- [61] J Li, S H Liao, H Xiong et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 8838 ~ 8841.
- [62] C Deng, L J Wang, J Zhu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 11620 ~ 11623.
- [63] Q F Wu, W B Liu, C X Zhuo et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 4455 ~ 4458.
- [64] W B Liu, X Zhang, L X Dai et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 5183 ~ 5187.
- [65] C X Zhuo, W B Liu, Q F Wu et al. *Chem. Sci.*, 2012, 3: 205 ~ 208.
- [66] K Y Ye, H He, W B Liu et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 19006 ~ 19014.
- [67] W B Liu, C Zheng, C X Zhuo et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 4812 ~ 4821.
- [68] Q F Wu, C Zheng, S L You. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 1680 ~ 1683.
- [69] Q Li, Z X Yu. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 2144 ~ 2147.
- [70] Y F Cai, X H Liu, J Jiang et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 5636 ~ 5639.
- [71] W Li, X H Liu, X Y Hao et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 15268 ~ 15271.
- [72] L Zhou, X H Liu, J Ji et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 17023 ~ 17026.
- [73] K Zheng, C K Yin, X H Liu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 2573 ~ 2577.
- [74] K Shen, X H Liu, G Wang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 4684 ~ 4688.
- [75] Z Wang, Z G Yang, D H Chen et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 4928 ~ 4932.
- [76] Z Wang, Z L Chen, S Bai et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 2776 ~ 2779.
- [77] W Li, X H Liu, X Y Hao et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 8644 ~ 8647.
- [78] L Shi, Z S Ye, L L Cao et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 8286 ~ 8289.
- [79] Z S Ye, M W Chen, Q A Chen et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 10181 ~ 10184.
- [80] D S Wang, Z S Ye, Q A Chen et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 8866 ~ 8869.
- [81] Q A Chen, D S Wang, Y G Zhou et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 6126 ~ 6129.
- [82] D S Wang, J Tang, Y G Zhou et al. *Chem. Sci.*, 2011, 2: 803 ~ 806.
- [83] Z Y Ding, F Chen, Q Jin et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 5706 ~ 5710.
- [84] T Wang, L G Zhuo, Z Li et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 9878 ~ 9891.
- [85] H Liu, C L Li, D Qiu et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 6187 ~ 6193.
- [86] X J Wang, X F Tong. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 5361 ~ 5364.
- [87] K Zheng, X H Liu, S Qin et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 17564 ~ 17573.
- [88] J J Feng, J L Zhang. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 7304 ~ 7307.
- [89] J Jiang, H D Xu, J B Xi et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 8428 ~ 8431.
- [90] Z Cui, H J Yu, R F Yang et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 12394 ~ 12397.
- [91] J P Chen, Q Peng, B L Lei et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 14180 ~ 14183.
- [92] Y Wang, K Zheng, R Hong. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 4096 ~ 4099.
- [93] C Zhang, X H Hu, Y H Wang et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 9585 ~ 9588.
- [94] Z G Hajos, D R Parrish. *J. Org. Chem.*, 1974, 39: 1615 ~ 1621.
- [95] K A Ahrendt, C J Borths, D W C MacMillan. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122: 4243 ~ 4244.
- [96] B List, R A Lerner, C F Barbas. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122: 2395 ~ 2396.
- [97] B List. *Asymmetric Organocatalysis*, Springer, 2009.
- [98] P I Dalko. *Enantioselective Organocatalysis: reactions and experimental procedures*, Wiley-VCH, 2007.
- [99] A Berkessel, H Groger. *Asymmetric organocatalysis: from biomimetic concepts to applications in asymmetric synthesis*, Wiley-VCH, 2005.
- [100] P I Dalko, L Moisan. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43: 5138 ~ 5175.
- [101] P I Dalko, L Moisan. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40: 3726 ~ 3748.
- [102] H C Huang, Z C Jin, K L Zhu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 3232 ~ 3235.
- [103] L He, X H Chen, D N Wang et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 13504 ~ 13518.
- [104] Z Y Han, D F Chen, Y Y Wang et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 6532 ~ 6535.
- [105] L Ren, T Lei, J X Ye et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 771 ~ 774.
- [106] C Guo, J Song, J Z Huang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 1046 ~ 1050.
- [107] W Q Zhang, L F Cheng, J Yu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 4085 ~ 4088.
- [108] X F Tu, L Z Gong. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 11346 ~ 11349.
- [109] D F Chen, Z Y Han, Y P He et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 12307 ~ 12310.
- [110] L T Shen, L H Sun, S Ye. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 15894 ~ 15897.
- [111] T Y Jian, L He, C Tang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 9104 ~ 9107.

- [112] Z M Chen , Q W Zhang , Z H Chen et al. *J. Am. Chem. Soc.* ,2011 ,133: 8818 ~8821.
- [113] Z W Jiao , S Y Zhang , C He et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2012 ,51: 8811 ~8815.
- [114] Z J Jia , Q Zhou , Q Q Zhou et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2011 ,50: 8638 ~8641.
- [115] X F Xiong , Q Zhou , J Gu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2012 ,51: 4401 ~4404.
- [116] X Feng , Z Zhou , R Zhou et al. *J. Am. Chem. Soc.* , 2012 ,134: 19942 ~19947.
- [117] Y C Xiao , C Wang , Y Yao et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2011 ,50: 10661 ~10664.
- [118] Y M Cao , X X Jiang , L P Liu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2011 ,50: 9124 ~9127.
- [119] G Zhang , Y H Zhang , R Wang. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2011 ,50: 10429 ~10432.
- [120] X X Jiang , X M Shi , S L Wang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2012 ,51: 2084 ~2087.
- [121] D P Zhao , L Q Wang , D X Yang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2012 ,51: 7523 ~7527.
- [122] S S Kong , W D Fan , G P Wu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2012 ,51: 8864 ~8867.
- [123] W Zhang , D Tan , R Lee et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2012 ,51: 10069 ~10073.
- [124] Y F Li , X X Xu , J Tan et al. *J. Am. Chem. Soc.* ,2011 , 133: 1775 ~1777.
- [125] F S Liang , S X Lin , Y Wei. *J. Am. Chem. Soc.* ,2011 , 133: 1781 ~1783.
- [126] J Zhou , W J Yang , B J Wang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2012 ,51: 12293 ~12297.
- [127] J Zhou , J J He , B J Wang et al. *J. Am. Chem. Soc.* , 2011 ,133: 6868 ~6870.
- [128] R W Shen , T Q Chen , Y L Zhao et al. *J. Am. Chem. Soc.* ,2011 ,133: 17037 ~17044.
- [129] Q Cai , C Zheng , J W Zhang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2011 ,50: 8665 ~8669.
- [130] G W Zhang , W Meng , H Ma et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2011 ,50: 3538 ~3542.
- [131] C L Zhu , F G Zhang , W Meng et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2011 ,50: 5869 ~5872.
- [132] J Zhao , Y F Zhao , H Fu. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2011 , 50: 3769 ~3773.
- [133] Y J Xie , Y W Zhao , B Qian et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2011 ,50: 5681 ~5685.
- [134] J Lv , L Zhang , Y M Zhou et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2011 ,50: 6610 ~6614.
- [135] N K Fu , L Zhang , J Y Li et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2011 ,50: 11451 ~11455.
- [136] Y Jiang , X Chen , Y S Zheng et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2011 ,50: 7304 ~7307.
- [137] Y Q Zou , J R Chen , X P Liu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2012 ,51: 784 ~788.
- [138] Q Q Yang , C Xiao , L Q Lu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2012 ,51: 9137 ~9140.
- [139] D J Shi , Y J Xie , H Zhou et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2012 ,51: 1248 ~1251.
- [140] L Song , Q X Guo , X C Li et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2012 ,51: 1899 ~1902.
- [141] W W Ren , Y C Bian , Z Y Zhang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2012 ,51: 6984 ~6988.
- [142] H Liu , C Dong , Z G Zhang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2012 ,51: 12570 ~12574.
- [143] K J Xiao , A E Wang , P Q Huang. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2012 ,51: 8314 ~8317.
- [144] Y Z Yan , Y H Zhang , C T Feng et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2012 ,51: 8077 ~8081.
- [145] B Han , X L Yang , R Fang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2012 ,51: 8816 ~8820.
- [146] Y Wang , T Y Yu , H B Zhang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2012 ,51: 12339 ~12342.
- [147] S B Jones , B Simmons , A Mastracchio et al. *Nature* ,2011 , 475: 183 ~188.
- [148] D D Dixon , J W Lockner , Q Zhou et al. *J. Am. Chem. Soc.* ,2012 ,134: 8432 ~8435.
- [149] T Gaich , P S Baran. *J. Org. Chem.* , 2010 ,75: 4657 ~4673.
- [150] P A Wender , V A Verma , T J Paxton et al. *Acc. Chem. Res.* ,2008 ,41: 40 ~49.
- [151] A J Phillips. *Nat. Chem.* ,2011 ,3: 575 ~576.
- [152] H H Li , X M Wang , X G Lei. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2012 ,51: 491 ~495.
- [153] H Li , X Wang , B Hong et al. *J. Org. Chem.* ,2013 ,78: 800 ~821.
- [154] H M Ge , L D Zhang , R X Tan et al. *J. Am. Chem. Soc.* ,2012 ,134: 12323 ~12325.
- [155] X M Zhang , Y Q Tu , F M Zhang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2011 ,50: 3916 ~3919.
- [156] X M Zhang , H Shao , Y Q Tu et al. *J. Org. Chem.* ,2012 , 77: 8174 ~8181.
- [157] G B Zhang , F X Wang , J Y Du et al. *Org. Lett.* ,2012 , 14: 3696 ~3699.
- [158] R Ding , B F Sun , G Q Lin. *Org. Lett.* ,2012 ,14: 4446 ~4449.
- [159] Y R Yang , L Shen , J Z Huang et al. *J. Org. Chem.* , 2011 ,76: 3684 ~3690.
- [160] Y Wang , L Zhu , Y Zhang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2011 ,50: 2787 ~2790.
- [161] Z H Chen , Y Q Tu , S Y Zhang et al. *Org. Lett.* ,2011 , 13: 724 ~727.
- [162] Z H Chen , J M Tian , Z M Chen et al. *Chem. Asian J.* , 2012 ,7: 2199 ~2202.
- [163] Z H Chen , Y Q Zhang , Z M Chen et al. *Chem. Commun.* , 2011 ,47: 1836 ~1838.
- [164] Z H Chen , Z M Chen , Y Q Zhang et al. *J. Org. Chem.* ,

- 2011, 76: 10173 ~ 10186.
- [165] S C Tuo, J L Ye, A E Wang et al. *Org. Lett.*, 2011, 13: 5270 ~ 5273.
- [166] X Zhang, T Mu, F Zhan et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 6164 ~ 6166.
- [167] Z Xu, F Zhang, L Zhang et al. *Org. Biomol. Chem.*, 2011, 9: 2512 ~ 2517.
- [168] H Qin, Z Xu, Y Cui et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 4447 ~ 4449.
- [169] D Sun, Q Zhao, C Li. *Org. Lett.*, 2011, 13: 5302 ~ 5305.
- [170] F Yu, B Cheng, H Zhai. *Org. Lett.*, 2011, 13: 5782 ~ 5783.
- [171] Z Zuo, W Xie, D Ma. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132: 13226 ~ 13228.
- [172] Z Zuo, D Ma. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 12008 ~ 12011.
- [173] M Bian, Z Wang, X Xiong et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 8078 ~ 8081.
- [174] H Wu, F Xue, X Xiao et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132: 14052 ~ 14054.
- [175] Y Wang, C Kong, Y Du et al. *Org. Biomol. Chem.*, 2012, 10: 2793 ~ 2797.
- [176] P Jing, Z Yang, C Zhao et al. *Chem. Eur. J.*, 2012, 18: 6729 ~ 6732.
- [177] W Wu, M Xiao, J Wang et al. *Org. Lett.*, 2012, 14: 1624 ~ 1627.
- [178] W Zi, S Yu, D Ma. *Chem. Asian J.*, 2011, 6: 573 ~ 579.
- [179] S Tian, W Zi, D Ma. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 10141 ~ 10144.
- [180] P Chen, X Bao, L F Zhang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 8161 ~ 8166.
- [181] B Cheng, F Wu, X Yang et al. *Chem. Eur. J.*, 2011, 17: 12569 ~ 12572.
- [182] J Deng, B Zhu, Z Lu et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 134: 920 ~ 923.
- [183] J Yin, C Wang, L Kong et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 7786 ~ 7789.
- [184] X Zhou, T Xiao, Y Iwama et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 4909 ~ 4912.
- [185] C Guo, J Song, J Z Huang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 1046 ~ 1050.
- [186] Q Xiao, W W Ren, Z X Chen et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 7373 ~ 7377.
- [187] T W Sun, W W Ren, Q Xiao et al. *Chem. Asian J.*, 2012, 7: 2321 ~ 2333.
- [188] W W Ren, Z X Chen, Q Xiao et al. *Chem. Asian J.*, 2012, 7: 2341 ~ 2350.
- [189] Y Li, Z X Chen, Q Xiao et al. *Chem. Asian J.*, 2012, 7: 2334 ~ 2340.
- [190] L Z Liu, J C Han, G Z Yue et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132: 13608 ~ 13609.
- [191] H Shi, L C Fang, C H Tan et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 14944 ~ 14947.
- [192] Z Y Yang, H Z Liao, K Sheng et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 6484 ~ 6487.
- [193] J Chen, P Gao, F Yu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 5897 ~ 5899.
- [194] Y Yang, X Fu, J Chen et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 9825 ~ 9828.
- [195] Y Xie, N Wang, B Cheng et al. *Org. Lett.*, 2011, 14: 3 ~ 5.
- [196] H D Hao, Y Li, W B Han et al. *Org. Lett.*, 2011, 13: 4212 ~ 4215.
- [197] C L Wang, B F Sun, S G Chen et al. *Synlett*, 2012: 263 ~ 266.
- [198] K Ding, Y S Sun, W S Tian. *J. Org. Chem.*, 2011, 76: 1495 ~ 1498.
- [199] G Yue, L Yang, C Yuan et al. *Org. Lett.*, 2011, 13: 5406 ~ 5408.
- [200] Y Liu, C Huang, B Liu. *Tetrahedron Lett.*, 2011, 52: 5802 ~ 5804.
- [201] Y Liang, X Jiang, Z X Yu. *Chem. Commun.*, 2011, 47: 6659 ~ 6661.
- [202] Y Liang, X Jiang, X F Fu et al. *Chem. Asian J.*, 2012, 7: 593 ~ 604.
- [203] L F Yu, H N Hu, F J Nan. *J. Org. Chem.*, 2011, 76: 1448 ~ 1451.
- [204] M Zhang, Y Zhang, W Lu et al. *Org. Biomol. Chem.*, 2011, 9: 4436 ~ 4439.
- [205] J Zheng, X Xie, C Zhao et al. *Org. Lett.*, 2011, 13: 173 ~ 175.
- [206] L Zhang, X Xie, Liu et al. *Org. Lett.*, 2011, 13: 2956 ~ 2961.
- [207] X Zhuo, J K Xian, F M Zhang et al. *J. Org. Chem.*, 2011, 76: 6918 ~ 6924.
- [208] X Huo, X Pan, G Huang et al. *Synlett*, 2011(8): 1149 ~ 1150.
- [209] H Tan, C Zheng, Z Liu et al. *Org. Lett.*, 2011, 13: 2192 ~ 2195.
- [210] Z L Liu, X J Wang, N G Li et al. *Tetrahedron*, 2011, 67: 4774 ~ 4779.
- [211] W Y Fan, Z L Wang, H C Li et al. *Chem. Commun.*, 2011, 47: 2961 ~ 2963.
- [212] B Zhou, H Tang, H Feng et al. *Tetrahedron*, 2011, 67: 904 ~ 909.
- [213] P Yang, P F Li, J Qu et al. *Org. Lett.*, 2012, 14: 3932 ~ 3935.
- [214] C C Wang, W D Li. *J. Org. Chem.*, 2012, 77: 4217 ~ 4225.
- [215] H Zheng, C Zhao, B Fang et al. *J. Org. Chem.*, 2012, 77: 5656 ~ 5663.
- [216] B Zhang, Z Yang, J Yang et al. *Synlett*, 2012, 23(14): 2129 ~ 2131.
- [217] Y Jin, F G Qiu. *Org. Biomol. Chem.*, 2012, 10: 5452

- ~5455.
- [218] X Liu , C S Lee. *Org. Lett.* ,2012 ,14: 2886 ~2889.
- [219] K Zhao , G J Cheng , H Yang et al. *Org. Lett.* ,2012 ,14: 4878 ~4881.
- [220] P Zhang , Y Wang , R Bao et al. *Org. Lett.* ,2011 ,14: 162 ~165.
- [221] S Qian , G Zhao. *Chem. Commun.* , 2012 , 48: 3530 ~3532.
- [222] G Yue , L Yang , C Yuan et al. *Tetrahedron* ,2012 , 68: 9624 ~9637.
- [223] S Zheng , S J Aves , L Laraia et al. *Chem. Eur. J.* ,2012 , 18: 3193 ~3198.
- [224] C Li , S Tu , S Wen et al. *J. Org. Chem.* ,2011 ,76: 3566 ~3570.
- [225] C Li , X Yu , X Lei. *Org. Lett.* ,2010 ,12: 4284 ~4287.
- [226] Y Shi , L Jia , Q Xiao et al. *Chem. Asian J.* ,2011 ,6: 786 ~790.
- [227] J Gui , D Wang , W Tian. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2011 , 50: 7093 ~7096.
- [228] Y P Xue , W D Li. *J. Org. Chem.* ,2010 ,76: 57 ~64.
- [229] G P Zhang , S D Shen , M Lei et al. *Tetrahedron* ,2011 ,67: 5894 ~5896.
- [230] S Yu , S Zhu , X Pan et al. *Tetrahedron* ,2011 ,67: 1673 ~1680.
- [231] X L Qi , J T Zhang , J P Feng et al. *Org. Biomol. Chem.* , 2011 ,9: 3817 ~3824.
- [232] H Q Lan , J L Ye , A E Wang et al. *Chem. Eur. J.* ,2011 , 17: 958 ~968.
- [233] L Wang , Z Xu , T Ye. *Org. Lett.* ,2011 ,13: 2506 ~2509.
- [234] X Gao , Y Liu , S Kwong et al. *Org. Lett.* ,2010 ,12: 3018 ~3021.
- [235] J Y Ma , W Huang , B G Wei. *Tetrahedron Lett.* ,2011 , 52: 4598 ~4601.
- [236] W Wu , Z Li , G Zhou et al. *Tetrahedron Lett.* ,2011 ,52: 2488 ~2491.
- [237] Z Luo , B Zhou , Y Li. *Org. Lett.* , 2012 , 14: 2540 ~2543.
- [238] J Liu , X Ma , Y Liu et al. *Synlett* ,2012 ,23: 783 ~787.
- [239] D Wang , X Jia , A Zhang. *Org. Biomol. Chem.* ,2012 , 10: 7027 ~7030.
- [240] S Yang , W Zhang , N Ding et al. *Bioorg. Med. Chem.* , 2012 ,20: 4774 ~4780.
- [241] X Yang , B Fu , B Yu. *J. Am. Chem. Soc.* ,2011 ,133: 12433 ~12435.
- [242] Y Li , J Sun , B Yu. *Org. Lett.* ,2011 ,13: 5508 ~5511.
- [243] L Xie , S Y Zhu , X Q Shen et al. *J. Org. Chem.* ,2010 , 75: 5764 ~5767.
- [244] Y Zou , Y Wu. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2012 ,51: 4968 ~4971.
- [245] Z Yang , B Zhang , G Zhao et al. *Org. Lett.* ,2011 ,13: 5916 ~5919.
- [246] Z Yang , X Xie , P Jing et al. *Org. Biomol. Chem.* ,2011 , 9: 984 ~986.
- [247] D Wu , H Li , J Jin et al. *Synlett* ,2011: 895 ~898.
- [248] L Sun , D Wu , J Wu et al. *Synlett* ,2011: 3036 ~3040.
- [249] H Li , J Wu , J Luo et al. *Chem. Eur. J.* ,2010 ,16: 11530 ~11534.
- [250] Y Zhang , L Deng , G Zhao. *Org. Biomol. Chem.* ,2011 , 9: 4518 ~4526.
- [251] Z Ye , T Gao , G Zhao. *Tetrahedron* , 2011 , 67: 5979 ~5989.
- [252] X Shen , W Zhang , L J Zhang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2012 ,51: 6966 ~6970.
- [253] X Shen , W Zhang , C F Ni et al. *J. Am. Chem. Soc.* , 2012 ,134: 16999 ~17002.
- [254] Z Q Weng , W M He , C H Chen et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2013 ,52: 1548 ~1552.
- [255] L L Chu , F L Qing. *J. Am. Chem. Soc.* ,2012 ,134: 1298 ~1304.
- [256] X Mu , S Chen , X Zhen et al. *Chem. Eur. J.* ,2011 ,17: 6039 ~6042.
- [257] X Mu , T Wu , H Y Wang et al. *J. Am. Chem. Soc.* , 2012 ,134: 878 ~881.
- [258] M Y Hu , C F Ni , J B Hu. *J. Am. Chem. Soc.* ,2012 , 134: 15257 ~15260.
- [259] J Xu , B Xiao , C Q Xie et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2012 ,51: 12551 ~12554.
- [260] C P Zhang , Z L Wang , Q Y Chen et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2011 ,50: 1936 ~1940.
- [261] T F Liu , X X Shao , Y M Wu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2012 ,51: 555 ~558.
- [262] J Xu , Y Fu , D F Luo et al. *J. Am. Chem. Soc.* ,2011 , 133: 15300 ~15303.
- [263] X Wang , Y X Ye , S N Zhang et al. *J. Am. Chem. Soc.* , 2011 ,133: 16410 ~16413.
- [264] Z B He , T Luo , M Y Hu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2012 ,51: 3944 ~3947.
- [265] Z B He , M Y Hu , T Luo et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2012 ,51: 11545 ~11547.
- [266] Q Q Qi , Q L Shen , L Lu. *J. Am. Chem. Soc.* ,2012 , 134: 6548 ~6551.
- [267] C Chen , Y Xie , L L Chu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2012 ,51: 2492 ~2495.
- [268] C Chen , L L Chu , F L Qing. *J. Am. Chem. Soc.* ,2012 , 134: 12454 ~12456.
- [269] Y C Zhao , J B Hu. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2012 ,51: 1033 ~1036.
- [270] C B Liu , W Meng , F Li et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2012 ,51: 6227 ~6230.
- [271] T Xu , X Mu , H H Peng et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2011 ,50: 8176 ~8179.
- [272] F Yin , Z T Wang , Z D Li et al. *J. Am. Chem. Soc.* , 2012 ,134: 10401 ~10404.
- [273] L Wang , W Meng , C L Zhu et al. *Angew. Chem. Int.*

- Ed. ,2011 ,50: 9442 ~9446.
- [274] X J Tang , Q Y Chen. Chem. Sci. ,2012 ,3: 1694 ~1697.
- [275] X J Tang , Q Y Chen. Org. Lett. ,2012 ,14: 6214 ~6217.
- [276] S L Fan , F Chen , X G Zhang. Angew. Chem. Int. Ed. , 2011 ,50: 5918 ~5923.
- [277] X Shen , L J Zhang , Y C Zhao et al. Angew. Chem. Int. Ed. ,2011 ,50: 2588 ~2592.
- [278] Y C Zhao , B Gao , J B Hu. J. Am. Chem. Soc. ,2012 , 134: 5790 ~5793.
- [279] G W Zhang , W Meng , H Ma et al. Angew. Chem. Int. Ed. ,2011 ,50: 3538 ~3542.
- [280] H X Xie , Y A Zhang , S L Zhang et al. Angew. Chem. Int. Ed. ,2011 ,50: 11773 ~11776.
- [281] Z J Hu , Y G Li , K Liu et al. J. Org. Chem. ,2012 ,77: 7957 ~7967.
- [282] W Wei , J X Ji. Angew. Chem. Int. Ed. ,2011 ,50: 9097 ~9099.
- [283] J Z Zhang , Y Li , Z Wang et al. Angew. Chem. Int. Ed. , 2011 ,50: 11743 ~11747.
- [284] K W Dong , Z Wang , K L Ding. J. Am. Chem. Soc. , 2012 ,134: 12474 ~12477
- [285] Z Y Xue , Q H Li , H Y Tao et al. J. Am. Chem. Soc. , 2011 ,133: 11757 ~11765.
- [286] S S Kong , W D Fan , G P Wu et al. Angew. Chem. Int. Ed. ,2012 ,51: 8864 ~8867.
- [287] Q Y Zhao , L Gong , C F Xu et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2011 ,50: 1354 ~1358.
- [288] T D Wang , H Zhang , F F Han et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2012 ,51: 9838 ~9841.
- [289] H Li , L Wang , Y Zhang et al. Angew. Chem. Int. Ed. , 2012 ,51: 2943 ~2946.
- [290] S R Wang , Z Z Qiu , Z W Xie. J. Am. Chem. Soc. , 2011 ,133: 5760 ~5763.
- [291] S K Ren , Z Z Qiu , Z W Xie. Angew. Chem. Int. Ed. , 2012 ,51: 1010 ~1013.
- [292] M B Li , Y Wang , S K Tian. Angew. Chem. Int. Ed. , 2012 ,51: 2968 ~2971.
- [293] X S Wu , Y Chen , M B Li et al. J. Am. Chem. Soc. , 2012 ,134: 14694 ~14697.
- [294] Y Liang , S G Zhang , Z F Xi. J. Am. Chem. Soc. ,2011 , 133: 9204 ~9207.
- [295] Y Liang , W Z Geng , J N Wei et al. Angew. Chem. Int. Ed. ,2012 ,51: 1970 ~1973.
- [296] S C Zheng , W Q Huang , N Gao et al. Chem. Commun. , 2011 ,47: 6969 ~6971.
- [297] C F Ni , J B Hu. Synlett ,2011: 770 ~782.
- [298] W Zhang , C F Ni , J B Hu. Top. Curr. Chem. ,2012 , 308: 25 ~44.
- [299] Q Q Yang , C Xiao , L Q Lu et al. Angew. Chem. Int. Ed. ,2012 ,51: 9137 ~9140.
- [300] Y Zhuang , X Teng , Y Wang et al. Org. Lett. ,2011 ,13: 1130 ~1133.
- [301] Y Zhuang , X Teng , Y Wang et al. Org. Lett. ,2011 ,13: 5948 ~5951.
- [302] P Fu , C Yang , Y Wang et al. Org. Lett. ,2012 ,14:2422 ~2425.
- [303] Q Che , T Zhu , X Qi et al. Org. Lett. ,2012 ,14: 3438 ~3441.
- [304] C R Zhang , C Q Fan , S H Dong et al. Org. Lett. ,2011 , 13: 2440 ~2443.
- [305] X H Cai , M F Bao , Y Zhang et al. Org. Lett. ,2011 ,13: 3568 ~3571.
- [306] X N Li , Y Zhang , X H Cai et al. Org. Lett. ,2011 ,13: 5896 ~5899.
- [307] X J Wang , Y B Liu , L Li et al. Org. Lett. ,2012 ,14: 5688 ~5691.
- [308] X J Wang , G J Zhang , P Y Zhuang et al. Org. Lett. , 2012 ,14:2614 ~2617.
- [309] Z Q Mu , H Gao , Z Y Huang et al. Org. Lett. ,2012 ,14: 2758 ~2761.
- [310] B X Zhao , Y Wang , D M Zhang et al. Org. Lett. ,2012 , 14:3096 ~3099.
- [311] B X Zhao , Y Wang , D M Zhang et al. Org. Lett. ,2011 , 13:3888 ~3891.
- [312] L M Li , T Yang , Y Liu et al. Org. Lett. ,2012 ,14: 3450 ~3453.
- [313] W Zhang , Z Liu , S Li et al. Org. Lett. ,2012 ,14: 3364 ~3367.
- [314] Y B Xue , J H Yang , X N Li et al. Org. Lett. ,2011 ,13: 1564 ~1567.
- [315] Y M Shi , X Y Li , X N Li et al. Org. Lett. ,2011 ,13: 3848 ~3851.
- [316] W G Wang , X Du , X N Li et al. Org. Lett. ,2012 ,14: 302 ~305.
- [317] C Q Liang , Y M Shi , R H Luo et al. Org. Lett. ,2012 , 14: 6362 ~6365.
- [318] J Zou , L Pan , Q Li et al. Org. Lett. ,2011 ,13: 1406 ~1409
- [319] P C Wang , X H Ran , H R Luo et al. Org. Lett. ,2011 , 13:3036 ~3039.
- [320] S H Luo , J Hua , C H Li et al. Org. Lett. ,2012 ,14:5768 ~5771.
- [321] S H Luo , Y Liu , J Hua et al. Org. Lett. ,2012 ,14:4146 ~4149.
- [322] S H Luo , L H Weng , M J Xie et al. Org. Lett. ,2011 ,13: 1864 ~1867.
- [323] J Y Cai , Y Zhang , S H Luo et al. Org. Lett. ,2012 ,14: 2524 ~2527.
- [324] M L Han , H Zhang , S P Yang et al. Org. Lett. ,2012 ,14: 486 ~489.
- [325] H B Liu , H Zhang , P Li et al. Org. Lett. ,2012 ,14:4438 ~4441.
- [326] T Yuan , R X Zhu , S P Yang et al. Org. Lett. ,2012 ,14: 3198 ~3201.

[327] S P Yang, X W Zhang, J Ai et al. *J. Med. Chem.*, 2012, 55: 8183 ~ 8187.

[328] X F Hou, S Yao, A Mändi et al. *Org. Lett.*, 2012, 14: 460 ~ 463.

[329] Z J Song, X M Xu, W L Deng et al. *Org. Lett.*, 2011, 13: 462 ~ 465.

[330] M Liu, M Gan, S Lin et al. *Org. Lett.*, 2011, 13: 2856 ~ 2859.

[331] B Li, D Y Kong, Y H Shen et al. *Org. Lett.*, 2012, 14: 5432 ~ 5435.

[332] C Q Wang, L Wang, C L Fan et al. *Org. Lett.*, 2012, 14: 4102 ~ 4105.

[333] M Shao, Y Wang, Y Q Jian et al. *Org. Lett.*, 2012, 14: 5262 ~ 5265.

[334] L N Wang, J Z Zhang, X Li et al. *Org. Lett.*, 2012, 14: 1102 ~ 1105.

[335] F Y Meng, J X Sun, X Li et al. *Org. Lett.*, 2011, 13: 1502 ~ 1505.

[336] X Y Yang, T Feng, Z H Li et al. *Org. Lett.*, 2012, 14: 5282 ~ 5284.

[337] F P Miao, X R Liang, X L Yin et al. *Org. Lett.*, 2012, 14: 3815 ~ 3817.

[338] S Wang, Y Li, L Bao et al. *Org. Lett.*, 2012, 14: 3672 ~ 3675.

[339] S P Yang, H D Chen, S G Liao et al. *Org. Lett.*, 2011, 13: 150 ~ 153.

[340] Z B hang, Y Wang, S P Yang et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 20605 ~ 20608.

[341] X L Chen, H L Liu, J Li et al. *Org. Lett.*, 2011, 13: 5032 ~ 5035.

[342] J Zou, X Du, G Pang et al. *Org. Lett.*, 2012, 14: 3210 ~ 3213.

[343] X Luo, Y M Shi, R H Luo et al. *Org. Lett.*, 2012, 14: 1286 ~ 1289.

[344] J Li, L Li, Y Si et al. *Org. Lett.*, 2011, 13: 2670 ~ 2673.

[345] E Li, F Zhang, S Niu et al. *Org. Lett.*, 2012, 14: 3320 ~ 3323.

[346] J P Guo, C Y Zhu, C P Zhang et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 20306 ~ 20309.

[347] Y L Zhang, J Zhang, N Jiang et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 5931 ~ 5940.

[348] X F Liu, Y L Song, H J Zhang et al. *Org. Lett.*, 2011, 13: 3154 ~ 3157.

[349] S H Luo, L H Weng, M J Xie et al. *Org. Lett.*, 2012, 14: 202 ~ 205.

[350] Y P Gao, Y H Shen, S D Zhang et al. *Org. Lett.*, 2012, 14: 1954 ~ 1957.

[351] M Liu, S Lin, M Gan et al. *Org. Lett.*, 2012, 14: 1004 ~ 1007.

[352] S X Huang, X J Wang, Y Yan et al. *Org. Lett.*, 2012, 14: 1254 ~ 1257.

[353] S D Chen, H Gao, Q C Zhu et al. *Org. Lett.*, 2012, 14: 1772 ~ 1775.

[354] M Chen, S Lin, L Li et al. *Org. Lett.*, 2012, 14: 5668 ~ 5671.

[355] J H Ding, T Feng, Z H Li et al. *Org. Lett.*, 2012, 14: 4976 ~ 4978.

本刊下期内容预告

针尖增强拉曼光谱应用于单分子研究的进展	路培	王栋	万立骏
具有特殊浸润性的各向异性微纳米分级结构表面构筑的研究进展	蔡东海	汪前彬	赵天艺
离子液体在锂离子电池中的应用研究进展	潘笑容	连芳	关红艳
溶液法制备白光有机电致发光器件的研究进展	温桂秀	赵炎	林正欢
基于玉米醇溶蛋白高分子材料的制备与应用进展	杨艳丽	何玉凤	刘洁
纳米金刚石的表面修饰及应用	郭慧	彭学刚	盛海同
3',5'-二溴-2,4-二羟基偶氮苯的合成、晶体结构和光致异构性能(英文)	宋秀美	冯宗财	汪朝阳
单体间距离对二聚体分子一阶超极化率的影响	刘柳斜	李权	
EC 和 PC 基溶剂化锂离子单电子还原机理的理论研究	杨奇	胡娜	戴崑
铬(III)配合物 [(PhCH ₂ CH ₂ O) ₂ PS ₂] ₃ Cr 的合成、表征与晶体结构	张秀兰	谢斌	邹立科
双核铜配合物 Cu ₂ (2,2'-bpy) ₂ (2-bba) ₄ 的合成、表征与晶体结构	孟跃	高杨	赵明星
UV/Fe(III)-富马酸盐体系降解对硝基苯酚	孙杰	陈果仓	曾沛
三环己基锡取代间苯二甲酸酯的合成、表征及热稳定性分析	刘春玲	徐达	温俏
墨西哥鼠尾草与齿叶薰衣草挥发油化学成分比较	王会利	邵婷婷	闫玉鑫
聚合氯化铝铁与磷酸氢二钠复合絮凝剂的制备及其对印染废水的处理	王圆广	赵丹	