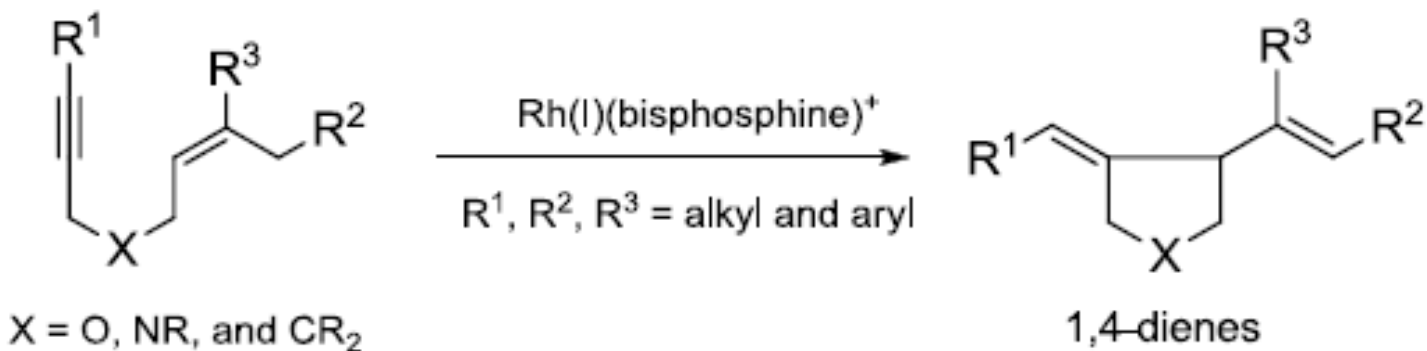


# Zhang enyne cycloisomerization



这类反应是从开链的 1,6-烯炔( enyne) 底物出发, 在过渡金属催化剂作用下异构化成环状化合物, 因此一般就把这种反应形象地称之为 1,6-烯炔环异构化反应. 同时该反应表观上同 ene-反应的结果一致, 因此也有人把它称之为过渡金属催化的 1,6-烯炔 ene-反应。

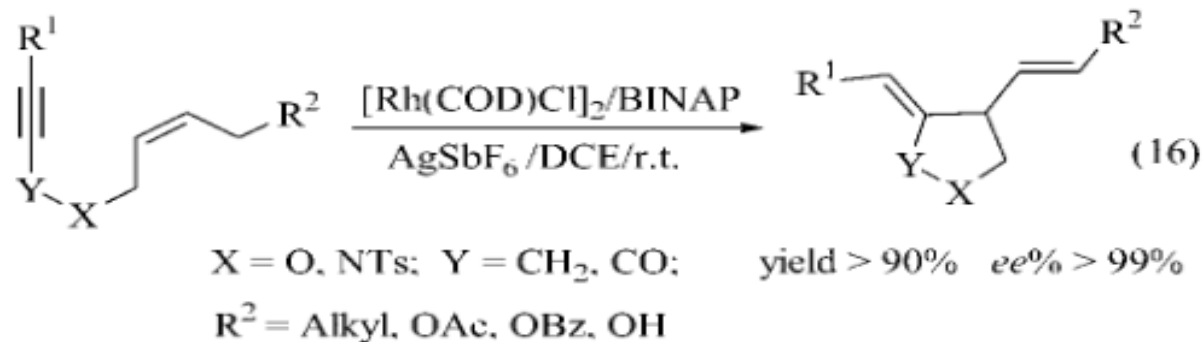


## 张绪穆

南方科技大学生物医药研究院院长 理学院

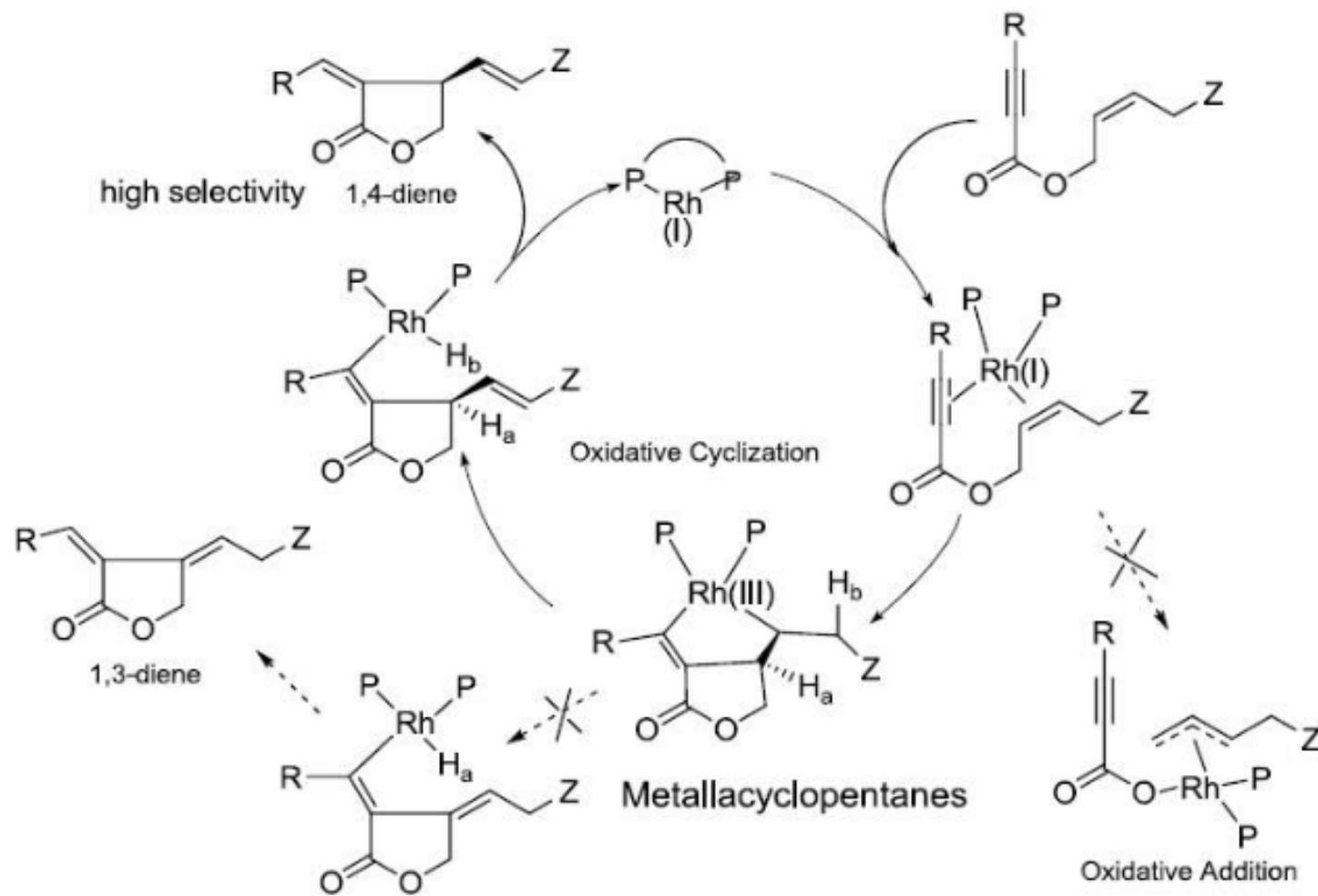
副院长 讲席教授 博士生导师

张绪穆，著名化学家，斯坦福大学博士，现任南方科技大学理学院副院长、化学系讲席教授。本科毕业于武汉大学化学系，硕士师从中国科学院前院长卢嘉锡，博士师从美国科学院院士、斯坦福大学教授James Collman，曾在美国宾州州立大学任教授后到新泽西州立大学任讲座教授。2000年获得国家杰出青年基金（B）；2005年受聘教育部长江学者讲座教授，并创建武汉大学绿色催化研究所；2015年担任南方科技大学化学系主任；2018年担任南方科技大学理学院副院长。

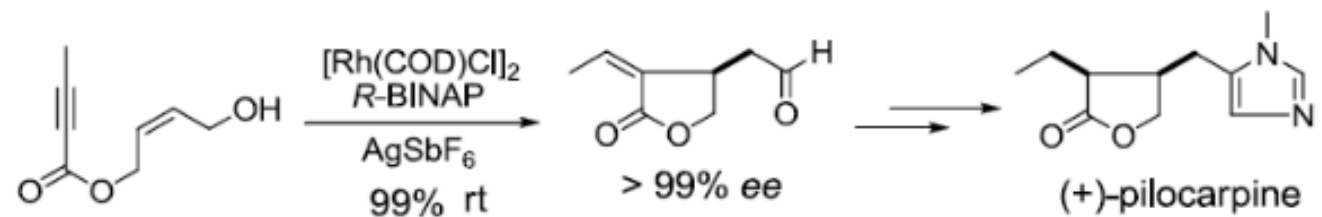


- 1) 在该催化体系下, 高选择性地得到 1, 4-双烯产物, 这在其他金属催化剂和体系下是较难实现的。
- 2)  $\text{AgSbF}_6$  就可以起到活化催化剂的作用。  $\text{Ag}^+$  能夺取中心金属上的配体  $\text{Cl}^-$ , 使中心金属  $\text{Rh}$  空出两个配位点. 在大量底物同时存在的情况下, 烯炔底物的双键和叁键就可以和中心金属的空配位点迅速地作用, 从而活化底物实现环异构化反应。
- 3) 当使用手性配体  $\text{BICPO}$ , 可以得到很好的立体选择性,  $ee$  值最高可达 95 %。 随后的研究发现, 通过原位产生催化剂的方法, 并且以  $\text{BINAP}$  作配体可以得到更好的结果。

# Mechanism:



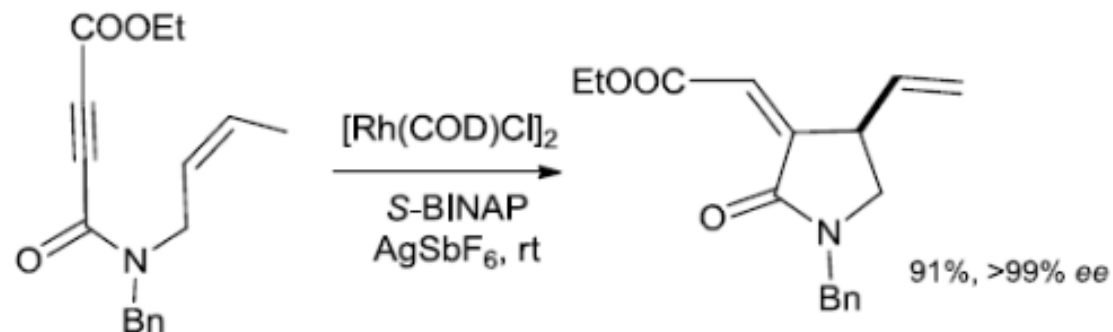
### Example 1<sup>3</sup>



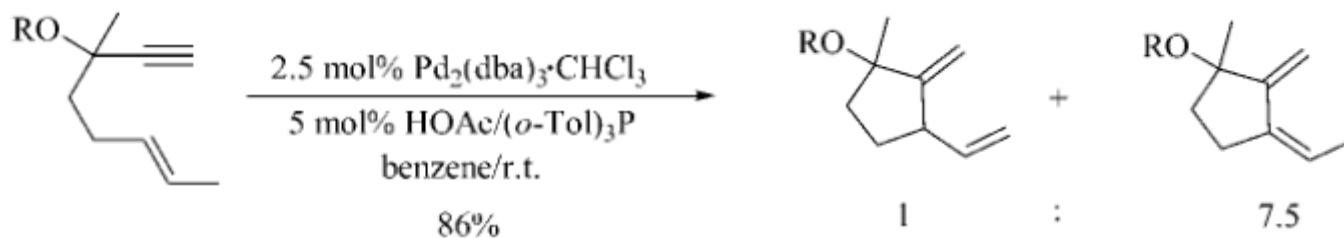
### Example 2<sup>4</sup>



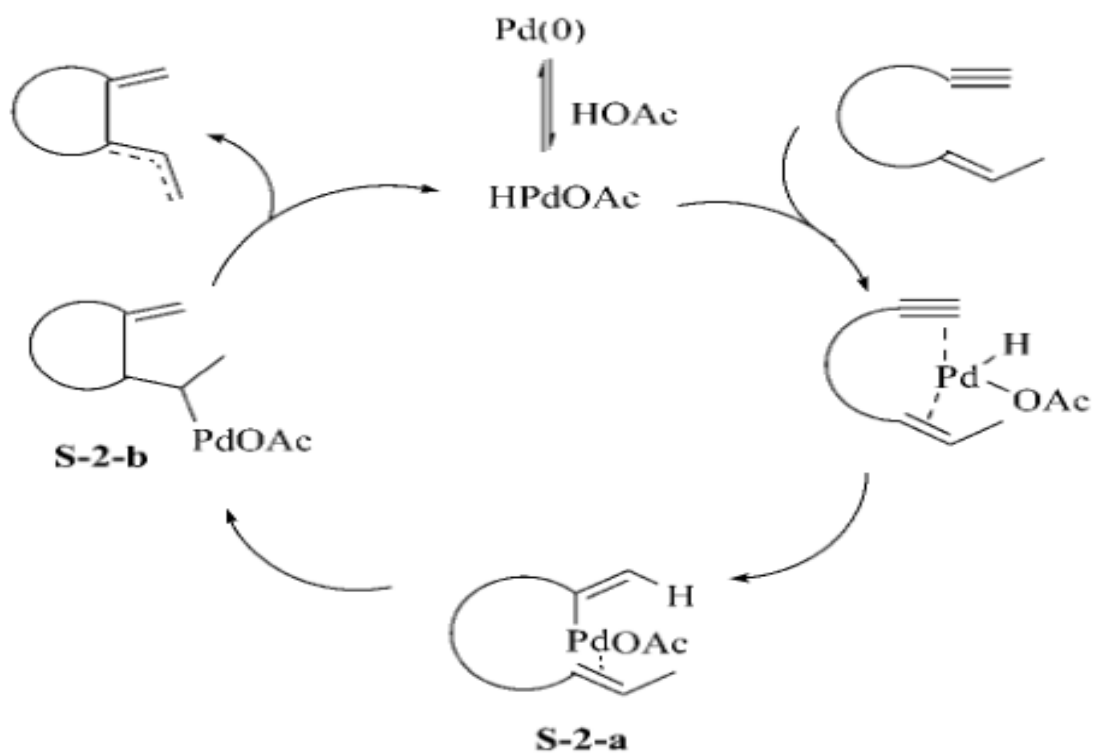
### Example 3<sup>5</sup>



## Pd, Rh, Ti 等过渡金属催化体系

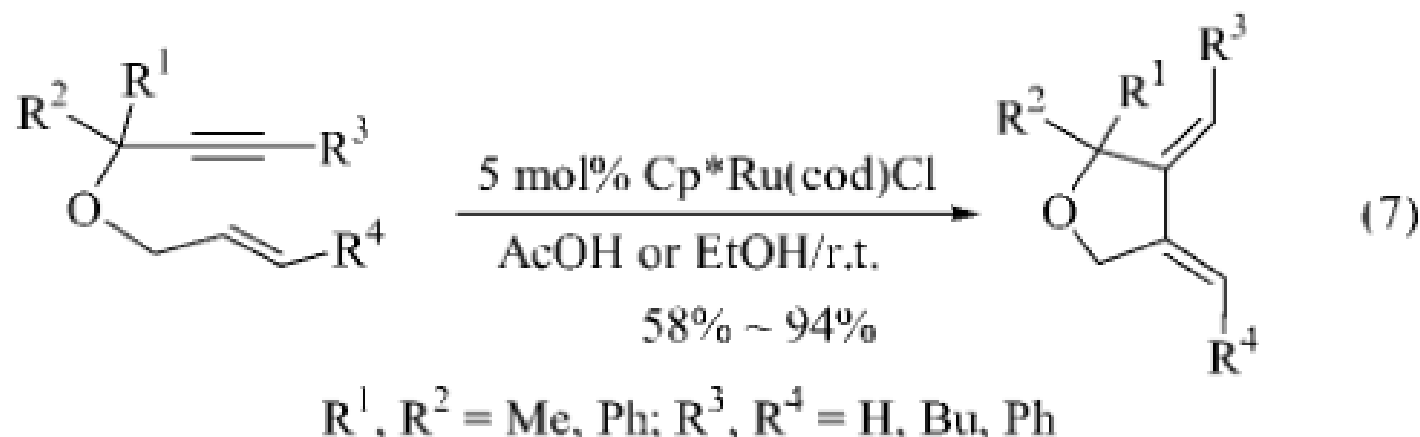


### Mechanism:



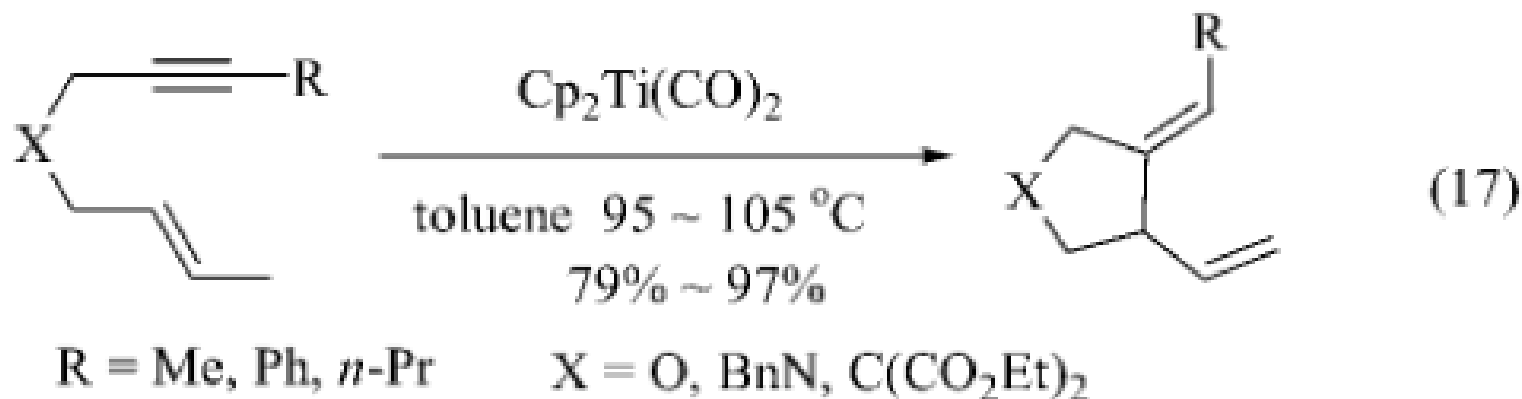
图式 2 Pd-H 物种启动的 1,6-烯炔环异构化反应

同 Pd-H 物种产生方式一样, 在强质子性溶剂如 HOAc, EtOH 中, Ru 容易形成 Ru-H 物种, 在这种情况下往往得到 1,3-双烯产物( Eq. 6) <sup>[13]</sup> .



能启动 1,6-烯炔环异构化反应的金属氢物种除了 Pd-H, Ru-H 之外, 还有固载在高分子上的 Ni-Cr 催化体系<sup>[14]</sup>. 一般认为该体系同 Pd-H 物种启动的 1,6-烯炔环异构化反应在机理上基本是一致的.

Buchwald 小组<sup>[35]</sup> 在研究金属 Ti 催化的 Pauson-Khand 反应的过程中发现, 催化剂  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  能很好地催化烯炔环异构化反应(Eq. 17):



反式烯炔能很好地得到转化, 而顺式烯炔根本不反应或者转化率很低。