

1,3-二烯立体选择性合成研究进展

崔 傲, 侯嘉宁, 何以立

浙江师范大学, 化学与材料科学学院, 浙江 金华

收稿日期: 2025年8月29日; 录用日期: 2025年11月24日; 发布日期: 2025年12月3日

摘 要

1,3-丁二烯结构单元广泛存在于许多具有重要生物活性的天然产物和药物分子中。此外, 二烯类化合物因其能够实现多种官能团转化(包括各类碳-碳键形成反应)而成为合成化学中的重要中间体。因此, 在过去数十年间, 二烯的立体选择性合成一直备受关注, 诸多新型合成策略不断涌现。本综述系统总结了1,3-二烯立体选择性合成领域的研究进展。

关键词

1,3-二烯, 立体选择性合成, 有机催化

Research Progress in Stereoselective Syn-thesis of 1,3-Dienes

Ao Cui, Jianing Hou, Yili He

College of Chemistry and Materials Science, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: August 29, 2025; accepted: November 24, 2025; published: December 3, 2025

Abstract

The 1,3-butadiene motif is widely found in many natural products and drug candidates with relevant biological activities. Moreover, dienes serve as crucial intermediates in synthetic chemistry, due to their ability to give access to a wide range of functional group transformations, including a broad range of C-C bond-forming processes. Therefore, the stereoselective preparation of dienes has attracted much attention over the past decades, and the search for new synthetic protocols continues unabated. The aim of this review is to give an overview of the research progress in stereoselective synthesis of 1,3-dienes.

Keywords

1,3-Dienes, Stereoselective Synthesis, Organocatalysis

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

1,3-二烯是一类分子中含有两个由单键隔开的碳碳双键(即呈现双键-单键-双键交替排列结构)的烯烃化合物。该类分子中双键之间的共轭效应导致其电子离域,从而形成独特的电子结构和反应性,在有机合成、药物化学及材料科学等领域具有广泛应用。凭借其独特的结构和反应活性,1,3-二烯是构建多种天然产物(如麦角甾醇等[1])和具有生物活性的非天然化合物(如抗疟药二烯二聚体[2]等)的关键骨架,见图1。此外,通过1,3-二烯进行选择性官能化可高效构建复杂分子结构,并可参与Diels-Alder等多种环加成与官能团转化过程,显示出极高的合成价值。本文系统综述当前1,3-二烯的主要合成策略。

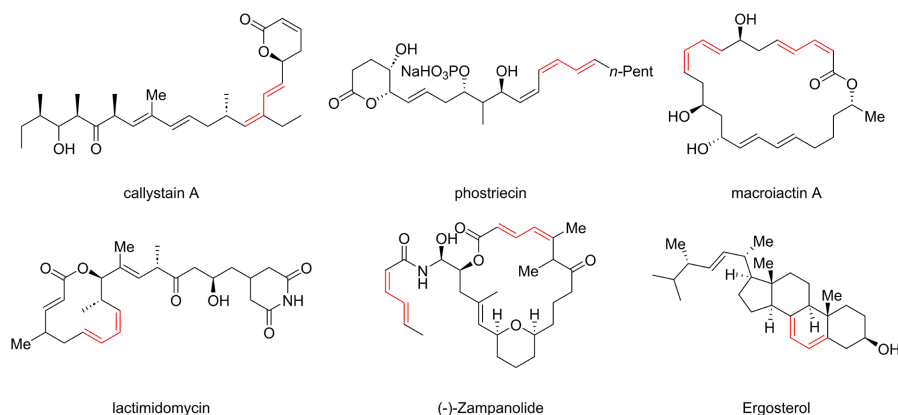


Figure 1. Selected examples of bioactive natural and non-natural 1,3-diene

图1. 具有生物活性的天然和非天然 1,3-二烯的例子

2. 1,3-二烯的立体选择性合成方法

2.1. 过渡金属催化交叉偶联策略

在过去的50年里,过渡金属催化的交叉偶联反应彻底改变了化学合成领域,成为构建碳-碳键最为重要且应用广泛的方法之一,并在生物活性分子合成和功能材料构建中发挥着不可替代的核心作用。凭借其独特的反应活性和优异的化学选择性,该类反应在1,3-二烯的合成中展现出显著优势,不同过渡金属催化剂独特的电子效应,为满足多样化的合成需求提供了有力支持。这些交叉偶联反应能够在反应过程中完全保持底物的 Z/E 立体构型,有效解决了1,3-二烯合成中立体选择性控制的核心问题,使其成为复杂分子立体定向构建的核心策略。

2.1.1. sp^2 - sp^2 交叉偶联策略

在过渡金属催化的烯基-烯基偶联反应中,钯催化的乙烯基卤化物与乙烯基硼酸试剂的Suzuki偶联反应是构建1,3-二烯骨架的经典策略,但其面临产物立体构型控制难、钯催化剂易团聚失活、以及对某些低活性底物效率不高等挑战。为应对立体控制难题,Negishi课题组[3]研究发现,在反应体系中加入CsF作为碱,可有效抑制中间体的构型翻转,减少立体异构化副反应,以高产率和高立体选择性合成二烯酯类化合物,见图2(a)。2015年,Kurosawa课题组[4]报道一种高立体选择性合成多取代烯烃(包括1,3-二

烯)的新方法。该策略从源头上控制立体化学,以 α -烷氧乙醛的(*Z*)-选择性乙烯基三氟甲磺酰化反应为起始步骤,再通过 Suzuki 偶联反应高效构建目标分子,见图 2(b)。

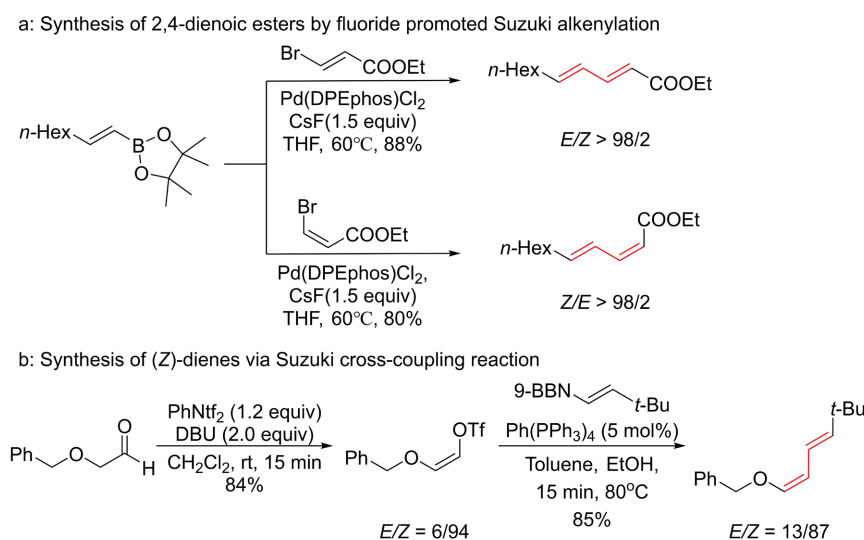


Figure 2. Carbon(sp^2)-Carbon(sp^2) cross-coupling
图 2. C(sp^2)-C(sp^2)交叉偶联策略

为解决传统 Suzuki 偶联反应存在的局限(如钯催化剂易团聚失活、部分底物反应活性低导致产率偏低),Chatterjee 课题组[5]发展了一种基于钯纳米颗粒与温和活化剂(如四丁基氟化铵, TBAF)的协同催化体系。在该体系中,苯乙烯基溴与三乙氧基乙烯基硅烷在氯化钯与 TBAF 的共同催化下发生交叉偶联,以良好收率和高选择性合成了单一 *E* 构型的 1,3-二烯产物,见图 3。

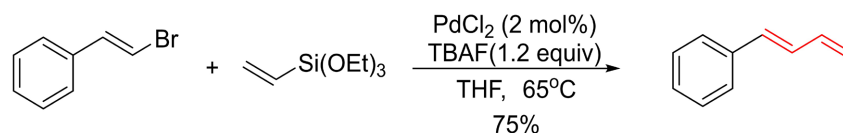


Figure 3. Hiyama cross-coupling catalysed by palladium nanoparticles
图 3. 钯纳米颗粒催化的 Hiyama 交叉偶联反应

除上述钯催化的 Suzuki 反应合成策略外,近年来还涌现出多种 1,3-二烯的合成方法,如 Cu/Pd 双金属协同催化体系[6]、有机锂试剂参与的交叉偶联反应[7]、Ni/Pd 协同催化体系[8],以及卤代烯炔的脱氢自偶联反应[9][10]等,为不同取代模式和立体构型的 1,3-二烯分子提供了灵活、高效的合成途径。

2.1.2. sp - sp^3 交叉偶联策略

基于过渡金属催化的炔烃烷基化交叉偶联策略,可分为两大类:烯丙基 C-H 官能化和炔烃碳金属化。其中,烯丙基 C-H 官能化路径通过导向基辅助,无需对底物进行预官能团化,即可直接构建含 1,3-二烯结构的复杂分子,展现出良好的步骤经济性和官能团兼容性。2017 年,一项研究[11]报道了在钯催化下,亲核试剂与未活化非共轭炔在氧化还原中性条件下发生烯丙基烷基化反应,见图 4(a)。采用类似的 C-H 官能化策略,卢传君课题组[12]报道了环丙基芳基乙炔与羟吡啶类亲核试剂的烯丙基烷基化反应,见图 4(b)。在钯催化下,环丙基芳基乙炔与 *N*-甲基-3-苯氧基吡啶发生交叉偶联反应,以较高收率和中等 *E*-选择性生成 1,3-二烯产物。

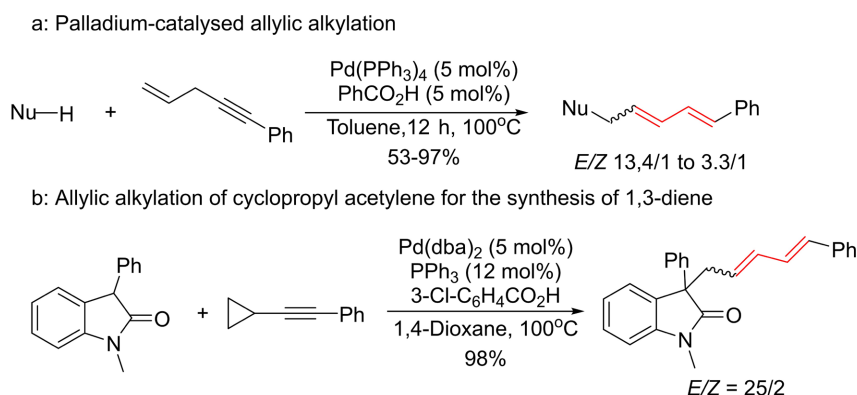


Figure 4. Allylic C-H functionalization

图 4. 烯丙基 C-H 官能团化

2018 年, 汪普生课题组[13]报道了一种通过非手性钯配合物、伯胺与手性磷酸组成的三元催化体系催化醛与炔烃的不对称 α -烯丙基化反应。但该反应以良好收率生成相应的 1,3-二烯产物, 但立体选择性中等, 见图 5。在反应过程中, 零价钯与手性磷酸首先发生氧化加成, 生成氢化钯配合物; 随后该中间体与炔烃配位生成手性亲电 π -烯丙基钯配合物, 与此同时, 由醛与胺催化缩合生成烯胺中间体。最终, 烯胺与手性亲电 π -烯丙基钯配合物, 发生不对称烯丙基取代, 以中等对映选择性实现 C-C 键的构建。

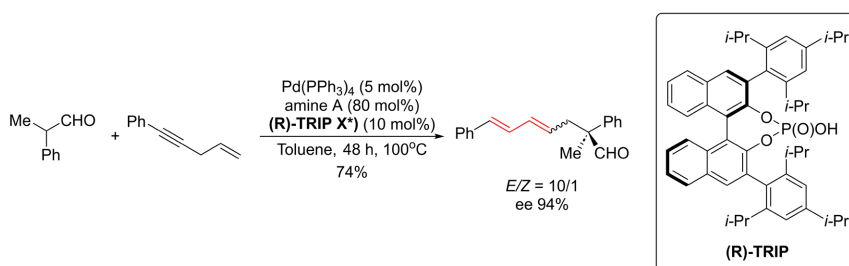


Figure 5. Asymmetric allylation of aldehydes with alkyne

图 5. 醛与炔烃的不对称烯丙基化反应

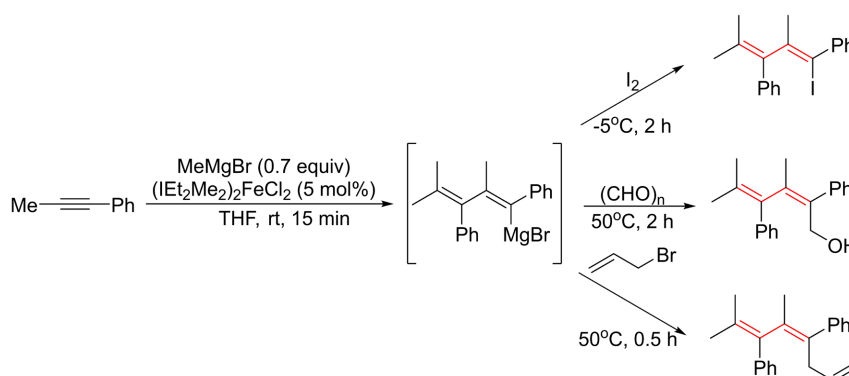


Figure 6. Carbometalation of phenyl(methyl)acetylene

图 6. 苯基(甲基)乙炔的碳金属化

过渡金属催化的炔烃碳金属化反应以炔烃为原料, 通过过渡金属催化的碳金属化加成及后续 β -消除等步骤, 高效构建 1,3-二烯结构, 为线性或支化二烯合成提供另一重要途径。2016 年, 邓亮课题组[14]开

发了一种铁(II)-N-杂环卡宾(NHC)配合物作为预催化剂,成功实现了内消旋炔烃与烷基格氏试剂的双碳金属化反应,生成多取代 1,3-二烯基溴化镁中间体,并可被多种亲电试剂原位捕获,进一步转化为不同 1,3-二烯衍生物,见图 6。

2.2. 无过渡金属参与交叉偶联策略

在过渡金属催化反应体系中,微量金属残留造成的产物污染、贵金属(如钌、铑、钯等)的资源可持续性问题,是限制其工业化应用与绿色发展的关键问题。因此,开发无需过渡金属参与的交叉偶联策略,已成有机合成领域重要研究方向,为构建更绿色、可持续的碳-碳/碳-杂键构建体系提供了关键思路。

2.2.1. 硫导向 C-C 键形成

在无过渡金属参与的交叉偶联体系中,硫导向基团辅助 C-C 键构建策略通过中断的 Pummerer 反应,利用硫鎓盐中间体独特的亲电反应活性,实现了 C-C 键的选择性构建,并成功应用于 1,3-二烯的高效合成[15]。目前,该方法已成功应用于选择性 C(sp)-C(sp³)偶联反应[16]。其反应过程如下:首先,亚砷与烯炔类偶联底物在反应体系发生中断型 Pummerer 反应,通过硫氧键(S=O)的活化与随后的亲核进攻,原位生成硫烷中间体中。随后,向反应体系中加入有机锂或有机镁试剂作为亲核试剂,该试剂与硫烷中间体发生选择性加成-消除过程,最终以较高收率生成(E,Z)-1,3-二烯产物,见图 7。

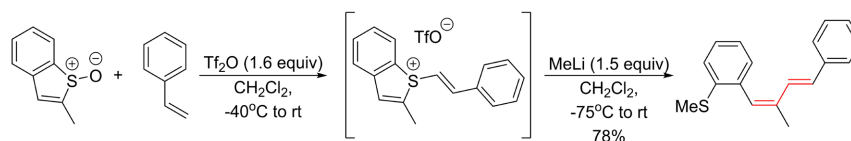


Figure 7. Interrupted Pummerer reaction for the construction of (E,Z)-1,3-dienes
图 7. 中断型 Pummerer 反应构建(E,Z)-1,3-二烯

2.2.2. 光催化氧化还原

光催化氧化还原交叉偶联反应不仅为开发更具环境友好性的合成工艺提供了新思路,还能有效规避了传统 C-H 官能化反应对过渡金属催化剂的依赖,克服了金属残留、成本高昂的局限性。2020 年,李亦菲课题组[17]报道一种在光诱导条件下实现的乙烯基芳烃与二硫代缩烯酮之间的 C(sp²)-H/C(sp²)-H 交叉偶联反应。该反应无需贵金属催化剂和外部氧化剂,仅产生氢气作为副产物,以高区域选择性、高立体选择性及优异收率合成了一系列 1,3-二烯化合物,为该领域的进一步发展奠定了重要基础,见图 8。

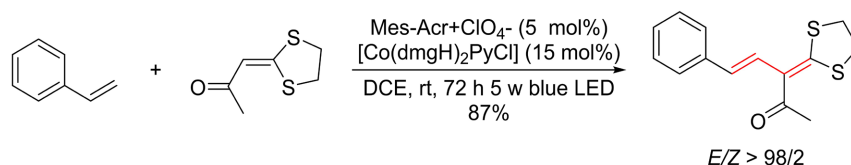


Figure 8. Photoinduced cross-coupling of alkenes
图 8. 光诱导烯炔交叉偶联

2.3. 醛的烯化反应

醛的二烯基化反应是高效构建 1,3-二烯骨架的一类重要合成策略,其核心主要基于三类经典有机反应: Wittig 反应及其衍生物反应、Julia 偶联反应,以及乙烯基 Peterson 消除反应。这些方法反应条件相对温和、底物适用性广,共同构成了醛的二烯基化反应的主要合成策略,为 1,3-二烯骨架的快速构建提供了可靠方法。

2.3.1. Wittig 反应及其衍生物反应

传统 Wittig 反应[18] [19]、Wittig-Horner 反应[20] [21]、Horner-Wadsworth-Emmons (HWE)烯基化反应[22]在实际应用中仍存在明显局限：这些反应通常条件苛刻，产物的立体选择性还易受底物电子效应与空间结构影响，导致选择性控制不稳定，难以满足复杂 1,3-二烯结构的精准合成需求。2010 年，贺峥杰课题组[23]报道了一种在烯丙基碳酸酯与叔磷协同作用下，醛可在近中性条件下进行的二烯基化反应，该方法有效避免了传统反应对苛刻条件的依赖，为三取代 1,3-二烯的高效合成提供了新途径，见图 9(a)。田仕凯课题组[24]发展了一种改进的二烯基化策略，采用 N-磺酰亚胺替代传统醛作为起始原料，利用其吸电子效应与取代基的空间位阻调控反应立体化学。当原位生成的烯丙基三苯基膦烷与对甲基活化的 N-磺酰亚胺反应时，可高选择性生成(*E,E*)-1,3-二烯；而当选用 2,6-二氯苯磺酰基活化的 N-磺酰亚胺作为亲电试剂时，邻位氯原子的空间位阻会改变反应过渡态，优先生成(*Z,E*)-1,3-二烯，见图 9(b)。

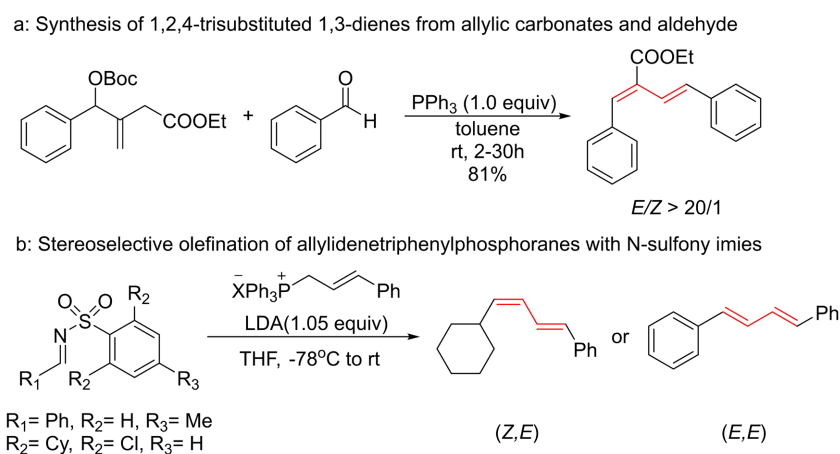


Figure 9. 1,3-Dienes synthesis via Wittig reactions

图 9. 通过 Wittig 反应合成 1,3-二烯

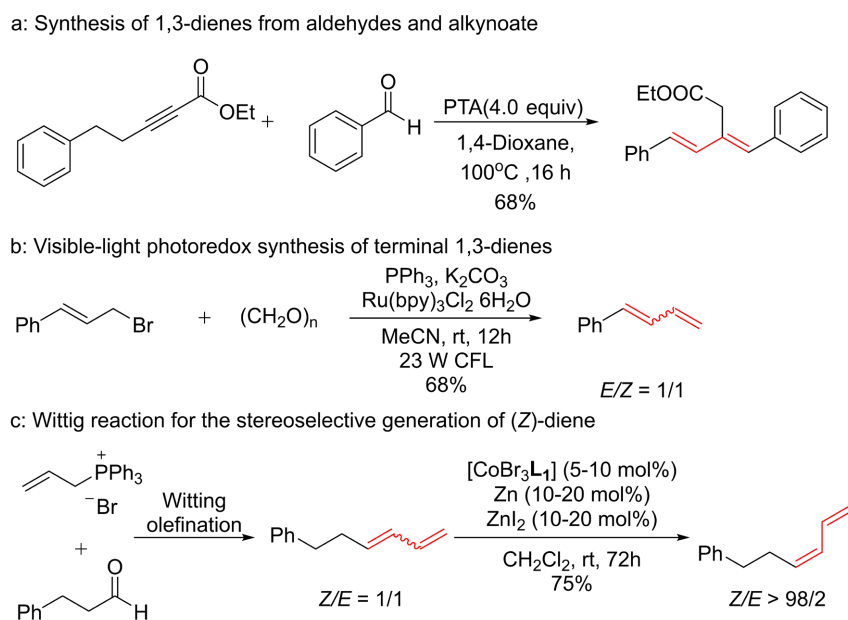


Figure 10. 1,3-Dienes synthesis via Wittig reactions variants

图 10. 通过 Wittig 反应衍生化合成 1,3-二烯

2011年, Jacobsen 课题组[25]报道了一种通过 2-炔酸酯与膦试剂在反应中原位生成膦叶立德, 直接参与后续 Wittig 反应的方法, 实现了 1,3-二烯的高效构建, 见图 10(a)。付华课题组[26]将光催化氧化还原与传统 Wittig 反应结合, 成功实现了烷基卤化物与醛及其衍生物的交叉偶联, 在温和光催化条件下合成了 1,3-二烯, 见图 10(b)。Hilt 课题组[27]通过设计并引入三齿配体体系, 精确调控反应过程中的双键异构化, 有效控制了产物的立体构型, 显著提高了 1,3-二烯合成的立体选择性, 见图 10(c)。

2.3.2. Julia 反应

20 世纪 90 年代中期发展的第二代 Julia 烯炔化反应(又称 Julia-Kocienski 反应), 凭借官能团耐受性广、反应条件温和等显著优势, 已成为醛的二烯基化反应中一类常用合成策略, 然而, 该反应生成的 1,3-共轭二烯产物在(*E/Z*)立体选择性方面易受底物电子效应与空间结构的影响, 难以实现稳定且可调控的立体化学控制。Billard 课题组[28]开发了一种创新性 Julia-Kocienski 烯炔化策略, 通过在反应体系中引入特定阳离子螯合剂, 成功实现了对 1,3-二烯(*E/Z*)立体选择性的控制, 见图 11。值得注意的是, 当以 α -非支链醛为底物时, 反应主要生成(*Z*)构型的 1,3-二烯; 而选用 α -二取代醛或芳香族醛作为底物时, 反应则优先生成(*E*)构型的 1,3-二烯产物。

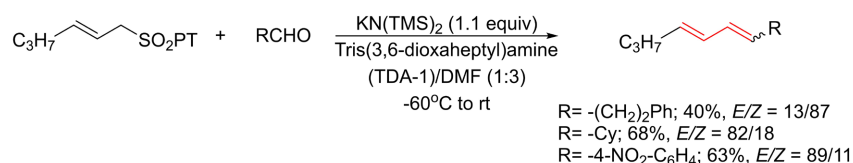


Figure 11. 1,3-Dienes synthesis via Julia-Kocienski reaction

图 11. 通过 Julia-Kocienski 反应合成 1,3-二烯

2.3.3. 乙烯基 Peterson 消除反应及其他反应

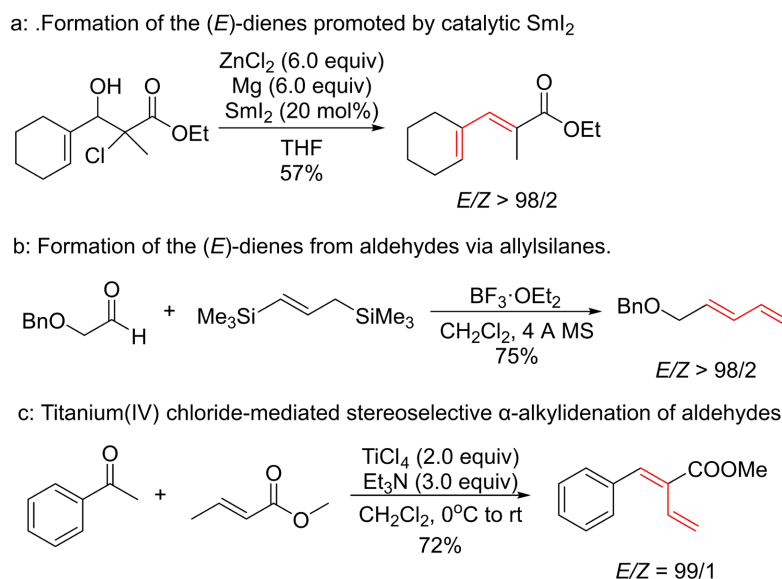


Figure 12. 1,3-Diene synthesis via vinyl Peterson elimination reaction

图 12. 通过乙烯基 Peterson 消除反应合成 1,3-二烯

乙烯基 Peterson 消除反应[29]作为醛的二烯基化反应的补充, 拓展了醛的二烯基化的反应类型, 能够根据需要具有合成顺式(*Z*)或反式(*E*)构型的多种 1,3-二烯产物。2011年, Rodríguez-Solla [30]课题组报道了在

氯化镁和锌存在下,使用催化量二碘化钐,通过 α -卤代- β -羟基酯合成了1,3-二烯,见图12(a)。Borg课题组[31]报道了一种通过路易斯酸促进的1,3-双(硅基)丙烯与醛的加成反应,用于合成(*E*)-1,3-二烯,见图12(b)。此外,2016年有研究[32]报道了在TiCl₄/Et₃N介导下,醛与 α,β -不饱和羧酸酯发生缩合反应,以良好产率和立体选择性生成1,3-二烯,但该方法目前仅适用合成2-丁烯二酸酯类底物的合成,见图12(c)。以下将对醛的二烯基化反应的主要合成策略进行比较,见表1。

Table 1. Comparison of olefination strategies for aldehydes

表 1. 醛的二烯基化反应策略比较

策略	典型反应	立体选择性特征	操作便利性	官能团兼容性
Wittig 及相关反应	经典 Wittig	中低	需无水无氧	中
	Julia-Kocienski	中高	高	高
Peterson 消除	乙烯基 Peterson	高, <i>E/Z</i> 可调	需制备硅烷	中

2.4. 烯炔复分解反应

烯炔复分解反应作为一种高效构建碳-碳(C=C)双键的催化方法,原子经济性高且官能团兼容性好,已成为有机合成领域的关键工具。该反应主要包括交叉复分解和关环复分解(RCM)两大类型,在1,3-二烯的合成中均得到广泛应用。

2014年,Bilel课题组[33]报道了一种基于“烯炔交叉复分解-钌催化消除”的两步串联策略,用于合成1,3-二烯,见图13。该反应以烯丙基氯与另一分子烯炔为起始底物,在Grubbs催化剂等复分解催化剂作用下发生交叉复分解,生成氯代烯丙基中间体;该中间体随后在钌(Ru)催化剂的作用下发生消除反应,最终转化为目标1,3-二烯产物。

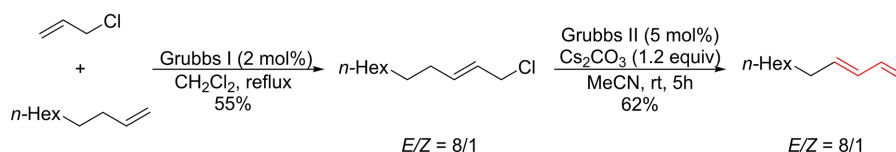
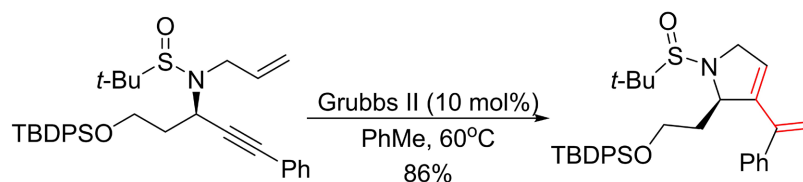


Figure 13. Ru-catalysed cross-metathesis/elimination

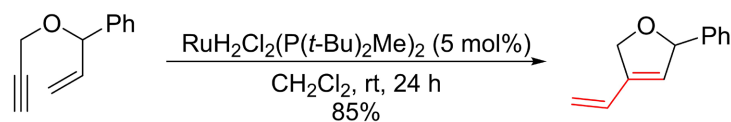
图 13. 1,3-二烯钌催化的交叉复分解/消除反应

将关环复分解反应应用于烯炔类底物体系,可发展出一类具有显著特色的转化策略——关环烯炔复分解反应(Ring-Closing Enyne Metathesis, RCEYM)。该反应通过烯炔与炔烃的双键/三键协同重组,能够高效构建含环外双键结构的环状1,3-二烯。Tan课题组[34]报道了在钌催化下,手性丙炔胺通过RCEYM反应高效合成乙烯基吡咯啉类环状1,3-二烯,见图14(a);Dolan课题组[35]采用二氢化钌配合物作为催化剂,以含氧化合物和含氮烯炔作为底物,通过RCEYM反应成功制备了杂原子取代的环状二烯衍生物,见图14(b)。Fustero课题组[36][37]通过在底物中引入手性辅助基团或使用手性复分解催化剂,实现了具有高对映选择性的环状1,3-二烯的合成,见图14(c)。

a: Ru-catalysed RCEYM of chiral propargyl amines



b: Ru-catalysed metathesis of hetero-substituted enynes



c: RCEYM for the synthesis of chiral enantiopure cyclic diene

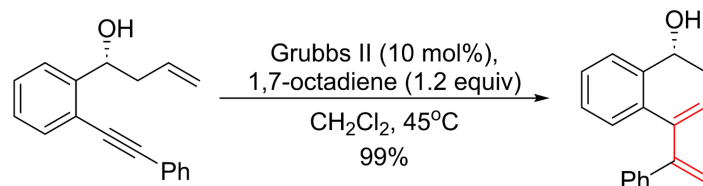


Figure 14. 1,3-Diene synthesis via RCEYM

图 14. 通过关环烯炔复分解反应合成 1,3-二烯

2.5. 重排/异构化反应

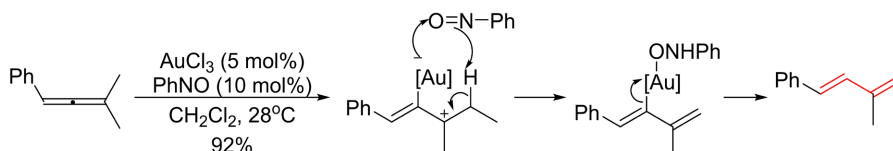
重排或异构化反应无需引入额外试剂构建双键，仅通过底物分子内重排或官能团空间构型与位置的改变(异构化)即可完成转化。该类策略的适用范围广泛，能够从联烯、炔烃、其他二烯烃衍生物及其他官能团化合物出发，高效合成 1,3-二烯，拓展了其合成的底物来源与结构多样性。

2.5.1. 从联烯出发

联烯衍生物的异构化反应，凭借反应条件温和、官能团兼容性好的特点，已成为合成官能化 1,3-二烯的高效途径[38]-[44]。该反应通过精准调控联烯骨架中双键的位置分布与官能团的空间取向，能够高效构建具有特定取代模式的 1,3-二烯结构，在复杂分子合成中作为高选择性关键步骤，应用价值突出。

受 Trost 课题组在联烯化学领域开创性研究的启发[45]，刘瑞雄课题组[46]报道了一种金催化未活化联烯异构化合成 1,3-二烯的新方法。在亚硝基苯存在下，四取代联烯与催化量的金(III)试剂发生反应，最终以优异收率生成 1,3-二烯产物，且产物双键构型呈现单一 *E*-构型，表现出出色的立体控制。机理研究表明：金(III)催化剂首先与联烯底物配位，生成金烯丙基阳离子中间体。随后在亚硝基苯介导发生分子内质子转移，最终经中间体解离与金(III)催化剂再生，生成目标(*E*)-1,3-二烯，见图 15(a)。

a: Gold-catalysed isomerization of unactivated allenes



b: Regiodivergent synthesis of 1- and 2-arylsulfonyl 1,3-dienes

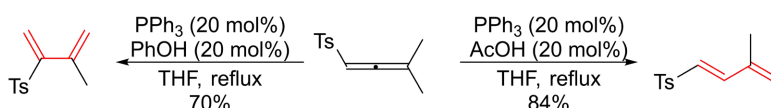


Figure 15. Rearrangement of Allenes to 1,3-dienes

图 15. 联烯重排为 1,3-二烯

2014 年，Hampton 与 Harmata 课题组[47]报道了一类将芳基磺酰基联烯转化为相应 1,3-二烯的异构

化反应。该反应在弱酸条件下采用钯催化体系，借助钯催化剂与磺酰基的协同作用，实现了芳基磺酰基联烯向 1-芳基磺酰基-1,3-二烯的高选择性转化，见图 15(b)。

2.5.2. 从炔出发

金属催化炔烃异构化的反应通过金属催化剂对炔烃三配位作用实现活化，能够精准调控碳-氢(C-H)键的选择性断裂与新双键(C=C)的定向重构，高效构建共轭二烯骨架，符合绿色合成的核心要求。Zhang 课题组[48]以金(I)络合物 **L1**AuCl 作为催化剂前体，并引入 NaBARF 作为活化剂，与炔烃底物作用，以高收率和优异的立体选择性生成(1*E*,3*E*)-1,3-二烯产物，见图 16。

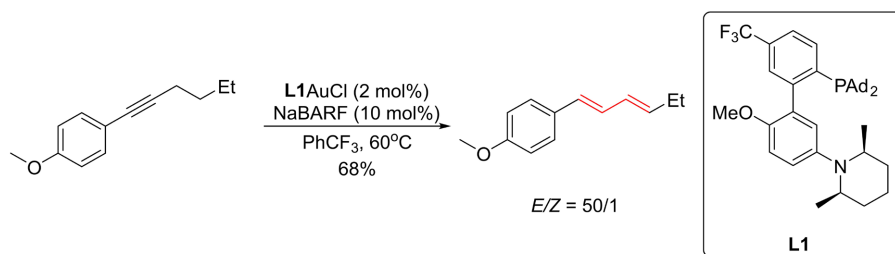


Figure 16. Metal-catalyzed alkyne isomerization reaction
图 16. 金属催化炔烃异构化反应

2.5.3. 其他异构化反应

除炔烃外，1,3-共轭二烯的合成还可通过其他二烯衍生物的异构化反应实现。这类反应借助分子内双键的位置重排或骨架重构，将非共轭或结构不稳定的二烯衍生物转化为热力学更稳定的 1,3-共轭二烯。已有研究证实，1,4-二烯醇可在酸催化条件下发生 2-氧杂-Cope 重排反应[49]。该反应通过分子内氢迁移与双键重构的协同作用，高效、高选择性地实现了向热力学更稳定的 1,3-二烯的异构化，且整个过程无额外副产物生成。基于这一转化，Capel 课题组[50]发展了一种从简单醛出发合成 1,3-二烯醇的新策略。该反应以结构简单的醛为起始原料，与戊二烯基铟试剂发生加成，构建含 1,4-二烯结构的醇类中间体。随后在铟(In)的催化下，该中间体发生 2-氧杂-Cope 重排，最终高选择性合成为目标 1,3-二烯醇，见图 17。

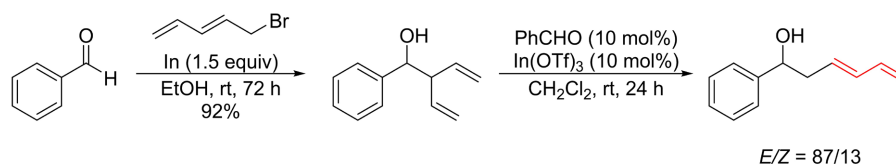


Figure 17. 2-Oxonia cope rearrangement of 1,4-dienols to 1,3-dienols
图 17. 1,4-二烯醇经 2-氧杂 Cope 重排为 1,3-二烯醇

2.6. 其他合成方法

除上述主要方法外，科研人员还发展了一系列 1,3-二烯的合成策略。Maji 和 Tunge 课题组[51]报道了一种钯催化的脱羧烯丙基化反应。在钯催化下，烯丙基碳酸酯发生脱羧，生成的中间体与 2-羧基吡喃酮发生加成，高效合成 1,3-二烯，见图 18(a)。翟宏斌课题组[52]开发了 NBS 促进的炔基磺酰胺与烯丙醇的烯丙氧基加成-Claisen 重排-脱溴化氢级联反应，实现了(*Z*)-2,4-二烯酰胺的合成，见图 18(b)。黄湧课题组[53]则以 γ,δ -不饱和酰胺和 γ,δ -不饱和酸为底物，在简单的铈/铜接力催化体系下，通过有氧 α,β -脱氢反应，成功合成了 1,3-二烯，见图 18(c)。

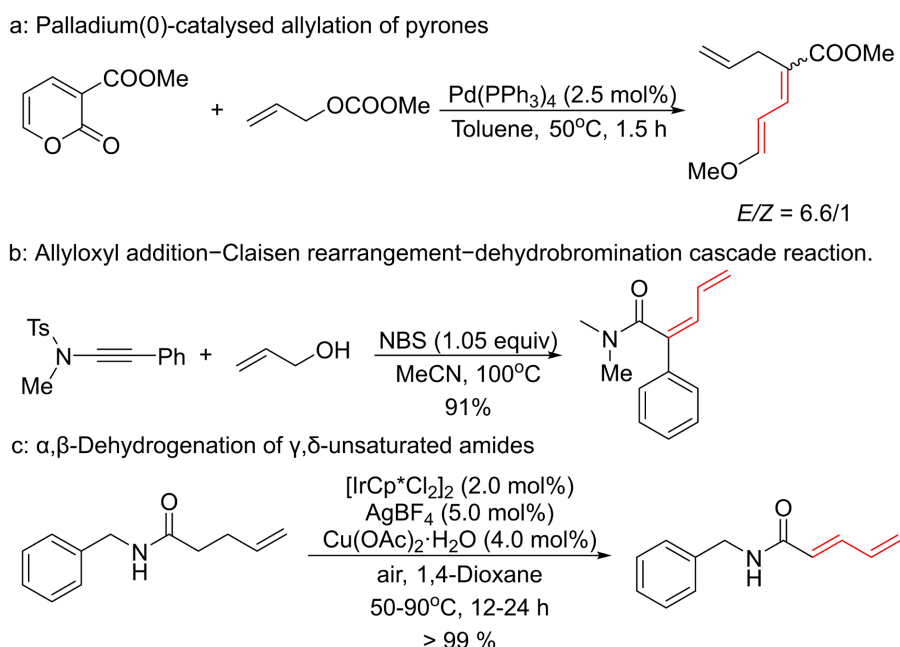


Figure 18. Other methods for the synthesis of 1,3-dienes
图 18. 其他合成 1,3-二烯的方法

3. 结论

1,3-二烯的立体选择性合成是有机合成领域的重要研究方向,近年来在过渡金属催化、有机催化以及其他新型合成策略的推动下取得了显著进展。这些进展的核心在于不断应对和解决经典方法在立体控制、条件苛刻性、催化剂成本与残留等方面的挑战。例如,通过添加剂(如 CsF)、新型催化体系(如 Pd 纳米颗粒、双金属催化)或底物设计(如 Z-构型前体)提升了交叉偶联的立体选择性;通过开发近中性条件、光催化策略或可调控的磺酰亚胺底物改善了 Wittig 及相关反应的操作便利性和选择性;通过无金属催化体系和光催化氧化还原反应规避了金属残留问题。这些方法不仅拓展了 1,3-二烯的合成途径,还在底物适用性和立体化学控制方面实现了一系列突破,使其在天然产物全合成、药物研发以及功能材料制备中展现出广泛的应用潜力。然而,现有合成策略仍面临诸多挑战,例如部分反应条件苛刻、贵金属催化剂成本较高、对复杂结构底物的适用性有限等。未来研究需进一步深入揭示关键反应机理,发展更高效、经济的新型催化体系,拓展方法学的官能团兼容性与底物范围,提高立体选择性控制水平,从而更好地满足对结构多样和功能性 1,3-二烯日益增长的应用需求。

参考文献

- [1] Rajakumar, K., Greenspan, S.L., Thomas, S.B. and Holick, M.F. (2007) Solar Ultraviolet Radiation and Vitamin D: A Historical Perspective. *American Journal of Public Health*, **97**, 1746-1754. <https://doi.org/10.2105/ajph.2006.091736>
- [2] Tanaka, J. and Higa, T. (1996) Zampanolide, a New Cytotoxic Macrolide from a Marine Sponge. *Tetrahedron Letters*, **37**, 5535-5538. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(96\)01149-5](https://doi.org/10.1016/0040-4039(96)01149-5)
- [3] Negishi, E., Tobrman, T., Rao, H., Xu, S. and Lee, C. (2010) Highly ($\geq 98\%$) Selective Trisubstituted Alkene Synthesis of Wide Applicability via Fluoride-Promoted Pd-Catalyzed Cross-Coupling of Alkenylboranes. *Israel Journal of Chemistry*, **50**, 696-701. <https://doi.org/10.1002/ijch.201000051>
- [4] Kurosawa, F., Nakano, T., Soeta, T., Endo, K. and Ukaji, Y. (2015) (Z)-Selective Enol Triflation of α -Alkoxyacetaldehydes: Application to Synthesis of (Z)-Allylic Alcohols via Cross-Coupling Reaction and [1,2]-Wittig Rearrangement. *The Journal of Organic Chemistry*, **80**, 5696-5703. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b00647>

- [5] Chatterjee, T., Dey, R. and Ranu, B.C. (2011) An Easy Access to Styrenes: Trans Aryl 1,3-, 1,4- and 1,5-Dienes, and 1,3,5-Trienes by Hiyama Cross-Coupling Catalyzed by Palladium Nanoparticles. *New Journal of Chemistry*, **35**, 1103-1110. <https://doi.org/10.1039/c0nj01019g>
- [6] Vázquez-Galiñanes, N. and Fañanás-Mastral, M. (2018) Stereoselective Synthesis of Borylated 1,3-Dienes by Synergistic Cu/pd Catalysis. *ChemCatChem*, **10**, 4817-4820. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801240>
- [7] Liu, Q., Wang, Z., Peng, X. and Wong, H.N.C. (2018) Ligand-Free Iron-Catalyzed Carbon(sp²)-Carbon(sp²) Cross-Coupling of Alkenyllithium with Vinyl Halides. *The Journal of Organic Chemistry*, **83**, 6325-6333. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b00510>
- [8] Olivares, A.M. and Weix, D.J. (2018) Multimetallic Ni- and Pd-Catalyzed Cross-Electrophile Coupling to Form Highly Substituted 1,3-Dienes. *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 2446-2449. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b13601>
- [9] Sun, Q., Cai, L., Ma, H., Yuan, C. and Xu, W. (2016) The Stereoselective Synthesis of Dienes through Dehalogenative Homocoupling of Terminal Alkenyl Bromides on Cu(110). *Chemical Communications*, **52**, 6009-6012. <https://doi.org/10.1039/c6cc01059h>
- [10] Sun, Q., Cai, L., Ding, Y., Xie, L., Zhang, C., Tan, Q., *et al.* (2015) Dehydrogenative Homocoupling of Terminal Alkenes on Copper Surfaces: A Route to Dienes. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 4549-4552. <https://doi.org/10.1002/anie.201412307>
- [11] Gao, S., Liu, H., Yang, C., Fu, Z., Yao, H. and Lin, A. (2017) Accessing 1,3-Dienes via Palladium-Catalyzed Allylic Alkylation of Pronucleophiles with Skipped Enynes. *Organic Letters*, **19**, 4710-4713. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b01960>
- [12] Lu, C., Yu, X., Chen, Y., Song, Q., Yang, Z. and Wang, H. (2020) Palladium-Catalyzed Allylation of Cyclopropyl Acetylenes with Oxindoles to Construct 1,3-Dienes. *European Journal of Organic Chemistry*, **2020**, 680-688. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201901536>
- [13] Su, Y., Li, L., Zhou, X., Dai, Z., Wang, P. and Gong, L. (2018) Asymmetric A-Allylation of Aldehydes with Alkynes by Integrating Chiral Hydridopalladium and Enamine Catalysis. *Organic Letters*, **20**, 2403-2406. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b00740>
- [14] Liu, Y., Wang, L. and Deng, L. (2015) Selective Double Carbomagnesiation of Internal Alkynes Catalyzed by Iron-N-Heterocyclic Carbene Complexes: A Convenient Method to Highly Substituted 1,3-Dienyl Magnesium Reagents. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 112-115. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b12522>
- [15] Dean, W.M., Šiaučiuolis, M., Storr, T.E., Lewis, W. and Stockman, R.A. (2016) Versatile C(sp²)-C(sp³) Ligand Couplings of Sulfoxides for the Enantioselective Synthesis of Diarylalkanes. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 10013-10016. <https://doi.org/10.1002/anie.201602264>
- [16] Šiaučiuolis, M., Ahlsten, N., Pulis, A.P. and Procter, D.J. (2019) Transition-Metal-Free Cross-Coupling of Benzothio-phenes and Styrenes in a Stereoselective Synthesis of Substituted (*e,z*)-1,3-Dienes. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 8779-8783. <https://doi.org/10.1002/anie.201902903>
- [17] Xu, Q., Zheng, B., Zhou, X., Pan, L., Liu, Q. and Li, Y. (2020) Photoinduced C(sp²)-H/C(sp²)-H Cross-Coupling of Alkenes: Direct Synthesis of 1,3-Dienes. *Organic Letters*, **22**, 1692-1697. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b04201>
- [18] Maryanoff, B.E. and Reitz, A.B. (1989) The Wittig Olefination Reaction and Modifications Involving Phosphoryl-Stabilized Carbanions. Stereochemistry, Mechanism, and Selected Synthetic Aspects. *Chemical Reviews*, **89**, 863-927. <https://doi.org/10.1021/cr00094a007>
- [19] Tamura, R., Saegusa, K., Kakihana, M. and Oda, D. (1988) Stereoselective E and Z Olefin Formation by Wittig Olefination of Aldehydes with Allylic Phosphorus Ylides. Stereochemistry. *The Journal of Organic Chemistry*, **53**, 2723-2728. <https://doi.org/10.1021/jo00247a012>
- [20] Ikeda, Y., Ukai, J., Ikeda, N. and Yamamoto, H. (1987) Stereoselective Synthesis of (*Z*)- and (*E*)-1,3-Alkadienes from Aldehydes Using Organotitanium and Lithium Reagents. *Tetrahedron*, **43**, 723-730. [https://doi.org/10.1016/s0040-4020\(01\)90006-7](https://doi.org/10.1016/s0040-4020(01)90006-7)
- [21] Cramer, C.J., Harmata, M. and Rashatasakhon, P. (2001) Intramolecular 4 + 3 Cycloadditions. Theoretical and Experimental Evaluation of Endo/Exo Preferences of a Cyclopentenyl Cation. *The Journal of Organic Chemistry*, **66**, 5641-5644. <https://doi.org/10.1021/jo015695g>
- [22] Wang, Y. and West, F.G. (2002) Cheminform Abstract: A Convenient Method for the Synthesis of Terminal (*E*)-1,3-Dienes. *ChemInform*, **33**, 99-103. <https://doi.org/10.1002/chin.200217056>
- [23] Zhou, R., Wang, C., Song, H. and He, Z. (2010) Wittig Olefination between Phosphine, Aldehyde, and Allylic Carbonate: A General Method for Stereoselective Synthesis of Trisubstituted 1,3-Dienes with Highly Variable Substituents. *Organic Letters*, **12**, 976-979. <https://doi.org/10.1021/ol902956y>
- [24] Dong, D., Li, H. and Tian, S. (2010) A Highly Tunable Stereoselective Olefination of Semistabilized Triphenylphosphonium

- Ylides with *N*-Sulfonyl Imines. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 5018-5020. <https://doi.org/10.1021/ja910238f>
- [25] Jacobsen, M.J., Funder, E.D., Cramer, J.R. and Gothelf, K.V. (2011) Olefination of 2-Alkynoates Leading to Trisubstituted 1,3-Dienes. *Organic Letters*, **13**, 3418-3421. <https://doi.org/10.1021/ol2011677>
- [26] Jiang, M., Yang, H., Lefebvre, Q., Su, J. and Fu, H. (2018) Olefination of Alkyl Halides with Aldehydes by Merging Visible-Light Photoredox Catalysis and Organophosphorus Chemistry. *iScience*, **6**, 102-113. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2018.07.011>
- [27] Pünner, F., Schmidt, A. and Hilt, G. (2012) Up the Hill: Selective Double-Bond Isomerization of Terminal 1,3-Dienes Towards *Z*-1,3-Dienes or *Z,Z*,*4E*-Dienes. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 1270-1273. <https://doi.org/10.1002/anie.201107512>
- [28] Billard, F., Robiette, R. and Pospíšil, J. (2012) Julia-Kocienski Reaction-Based 1,3-Diene Synthesis: Aldehyde-Dependent (*E/E,Z*)-Selectivity. *The Journal of Organic Chemistry*, **77**, 6358-6364. <https://doi.org/10.1021/jo300929a>
- [29] Li, H., Fiorito, D. and Mazet, C. (2017) Exploring Site Selectivity of Iridium Hydride Insertion into Allylic Alcohols: Serendipitous Discovery and Comparative Study of Organic and Organometallic Catalysts for the Vinylogous Peterson Elimination. *ACS Catalysis*, **7**, 1554-1562. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03376>
- [30] Concellón, J., Rodríguez-Solla, H., Concellón, C., Díaz-Pardo, A. and Llavona, R. (2010) A Convenient Synthesis of (*E*)- α,β -Unsaturated Esters with Total Stereoselectivity Promoted by Catalytic Samarium Diiodide. *Synlett*, **2011**, 262-264. <https://doi.org/10.1055/s-0030-1259089>
- [31] Borg, T., Tuzina, P. and Somfai, P. (2011) Lewis Acid-Promoted Addition of 1,3-Bis(Silyl)Propenes to Aldehydes: A Route to 1,3-Dienes. *The Journal of Organic Chemistry*, **76**, 8070-8075. <https://doi.org/10.1021/jo2013466>
- [32] Sun, R., Song, W., Ma, C., Zhang, H. and Yu, X. (2016) Titanium(IV) Chloride-Mediated Stereoselective α -Alkylideneation to Efficiently Assemble Multisubstituted 1,3-Dienes. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **358**, 3977-3982. <https://doi.org/10.1002/adsc.201601025>
- [33] Bilel, H., Hamdi, N., Zagrouba, F., Fischmeister, C. and Bruneau, C. (2014) Terminal Conjugated Dienes via a Ruthenium-Catalyzed Cross-Metathesis/Elimination Sequence: Application to Renewable Resources. *Catalysis Science & Technology*, **4**, 2064-2071. <https://doi.org/10.1039/c4cy00315b>
- [34] Bauer, R.A., DiBlasi, C.M. and Tan, D.S. (2010) The Tert-Butylsulfonamide Lynchpin in Transition-Metal-Mediated Multiscaffold Library Synthesis. *Organic Letters*, **12**, 2084-2087. <https://doi.org/10.1021/ol100574y>
- [35] Dolan, M.A., Dixon, A.D.C., Chisholm, J.D. and Clark, D.A. (2018) Ruthenium Dihydride Complexes as Enyne Metathesis Catalysts. *Tetrahedron Letters*, **59**, 4471-4474. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.11.016>
- [36] Rodríguez, E., Grayson, M.N., Asensio, A., Barrio, P., Houk, K.N. and Fustero, S. (2016) Chiral Brønsted Acid-Catalyzed Asymmetric Allyl(Propargyl)Boration Reaction of *Ortho*-Alkynyl Benzaldehydes: Synthetic Applications and Factors Governing the Enantioselectivity. *ACS Catalysis*, **6**, 2506-2514. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00209>
- [37] Lázaro, R., Barrio, P., Finamore, C., Román, R. and Fustero, S. (2017) Homoallylic O-Halobenzylamines: Asymmetric Diversity-Oriented Synthesis of Benzo-Fused Cyclic Amines. *Structural Chemistry*, **28**, 445-452. <https://doi.org/10.1007/s11224-016-0849-z>
- [38] Sirvent, J.A., Foubelo, F. and Yus, M. (2012) Diastereoselective Indium-Mediated Allylation of *N*-Tert-Butanesulfinyl Ketimines: Easy Access to Asymmetric Quaternary Stereocenters Bearing Nitrogen Atoms. *Chemical Communications*, **48**, 2543-2545. <https://doi.org/10.1039/c2cc17493f>
- [39] Yu, F., Lian, X. and Ma, S. (2007) Pd-Catalyzed Regio- and Stereoselective Cyclization-Heck Reaction of Monoesters of 1,2-Allenyl Phosphonic Acids with Alkenes. *Organic Letters*, **9**, 1703-1706. <https://doi.org/10.1021/ol0703478>
- [40] Pacheco, M.C. and Gouverneur, V. (2005) Electrophilic Fluorodesilylation of Allenylmethylsilanes: A Novel Entry to 2-Fluoro-1,3-Dienes. *Organic Letters*, **7**, 1267-1270. <https://doi.org/10.1021/ol047319z>
- [41] Ma, S. (2005) Some Typical Advances in the Synthetic Applications of Allenes. *Chemical Reviews*, **105**, 2829-2872. <https://doi.org/10.1021/cr020024j>
- [42] Deng, Y., Jin, X., Fu, C. and Ma, S. (2009) Efficient Highly Selective Synthesis of Methyl 2-(Ethynyl)Alk-2(*E*)-Enoates and 2-(1'-Chlorovinyl)Alk-2(*Z*)-Enoates from 2-(Methoxycarbonyl)-2,3-Allenols. *Organic Letters*, **11**, 2169-2172. <https://doi.org/10.1021/ol9004273>
- [43] Buzas, A.K., Istrate, F.M. and Gagosz, F. (2007) Gold(I)-Catalyzed Isomerization of Allenyl Carbinol Esters: An Efficient Access to Functionalized 1,3-Butadien-2-yl Esters. *Organic Letters*, **9**, 985-988. <https://doi.org/10.1021/ol063031t>
- [44] Ma, S. and Gu, Z. (2005) Scavenging Byproducts in the Sulfoxide Glycosylation Reaction: Application to the Synthesis of Ciclamycin. *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 6176-6182.
- [45] Trost, B.M. and Kazmaier, U. (1992) Internal Redox Catalyzed by Triphenylphosphine. *Journal of the American Chemical Society*, **114**, 7933-7935. <https://doi.org/10.1021/ja00046a062>

-
- [46] Ting, C., Hsu, Y. and Liu, R. (2012) Gold-Catalyzed Isomerization of Unactivated Allenes into 1,3-Dienes under Ambient Conditions. *Chemical Communications*, **48**, 6577. <https://doi.org/10.1039/c2cc32131a>
- [47] Hampton, C.S. and Harmata, M. (2014) Regiodivergent Synthesis of 1- and 2-Arylsulfonyl 1,3-Dienes. *Organic Letters*, **16**, 1256-1259. <https://doi.org/10.1021/ol500259m>
- [48] Wang, Z., Wang, Y. and Zhang, L. (2014) Soft Propargylic Deprotonation: Designed Ligand Enables Au-Catalyzed Isomerization of Alkynes to 1,3-Dienes. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 8887-8890. <https://doi.org/10.1021/ja503909c>
- [49] Nokami, J., Nomiyama, K., Matsuda, S., Imai, N. and Kataoka, K. (2003) Highly Enantioselective Alk-2-Enylation of Aldehydes through an Allyl-Transfer Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, **42**, 1273-1276. <https://doi.org/10.1002/anie.200390327>
- [50] Capel, N.J., Lindley, M.R., Pritchard, G.J. and Kimber, M.C. (2019) Iridium-Mediated 2-Oxonia Cope Rearrangement of 1,4-Dienols to 1,3-Dienols. *ACS Omega*, **4**, 785-792. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03118>
- [51] Maji, T. and Tunge, J.A. (2015) Palladium-Catalyzed Double-Decarboxylative Addition to Pyrones: Synthesis of Conjugated Dienoic Esters. *Organic Letters*, **17**, 4766-4769. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b02308>
- [52] Ding, R., Li, Y., Tao, C., Cheng, B. and Zhai, H. (2015) Stereoselective Synthesis of (2Z)-2,4-Dienamides via Nbs-Mediated Allyloxy Addition-Claisen Rearrangement-Dehydrobromination Cascade Reaction of γ -Sulfonamides. *Organic Letters*, **17**, 3994-3997. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b01859>
- [53] Wang, Z., He, Z., Zhang, L. and Huang, Y. (2018) Iridium-Catalyzed Aerobic α,β -Dehydrogenation of γ,δ -Unsaturated Amides and Acids: Activation of Both α - and β -C-H Bonds through an Allyl-Iridium Intermediate. *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 735-740. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11351>