



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107868095 A

(43)申请公布日 2018.04.03

(21)申请号 201610860285.5 *C07C 45/51*(2006.01)

(22)申请日 2016.09.28 *C07C 49/755*(2006.01)

(71)申请人 香港理工大学深圳研究院 *C07C 49/84*(2006.01)

地址 518000 广东省深圳市南山区高新技术产业园南区粤兴一道18号香港理工大学产学研大楼205室 *C07D 311/76*(2006.01)

C07D 311/80(2006.01)

C07D 493/04(2006.01)

(72)发明人 黄文健 崔剑方

(74)专利代理机构 深圳中一专利商标事务所
44237

代理人 黄志云

(51)Int.Cl.

C07F 1/12(2006.01)

C07F 7/08(2006.01)

B01J 31/22(2006.01)

C07C 45/00(2006.01)

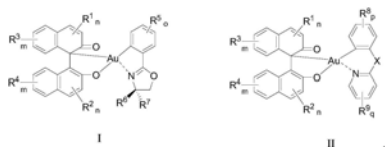
权利要求书4页 说明书35页

(54)发明名称

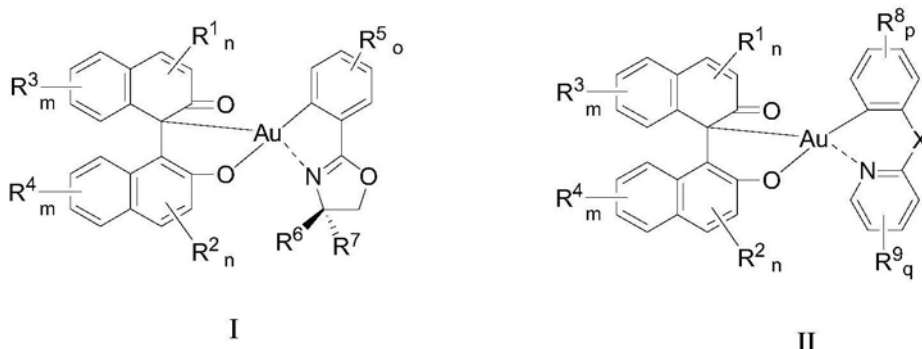
手性三价金络合物及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明提供了一种手性三价金络合物,所述手性三价金络合物由两个碳-金共价键、一个氧-金共价键以及一个氮-金配位键构成,具有手性联萘酚和噁唑啉配体骨架,或具有手性联萘酚和邻位取代吡啶配体骨架,所述手性三价金络合物具有下述通式I或通式II的化合物,以及所述通式I或通式II的消旋体和旋光异构体,



1. 一种手性三价金络合物,其特征在于,所述手性三价金络合物由两个碳-金共价键、一个氧-金共价键以及一个氮-金配位键构成,具有手性联萘酚和噁唑啉配体骨架,或具有手性联萘酚和邻位取代吡啶配体骨架,所述手性三价金络合物具有下述通式I或通式II的化合物,以及所述通式I或通式II的消旋体和旋光异构体,



其中, R^1 、 R^2 分别独立选自H、卤素、 $C_1\sim C_{10}$ 的烃基、苯基、取代苯基、1-萘基、2-萘基、杂芳基或苄基,所述取代苯基的取代基为 $C_1\sim C_{10}$ 的烃基、烷氧基,取代基数量为1~5,所述杂芳基为咪唑基、噁吩基或吡啶基,所述n的取值范围满足 $0\leq n\leq 2$,且 R^1 、 R^2 相同或不同;

R^3 、 R^4 分别独立选自H、卤素、 $C_1\sim C_{10}$ 的烃基、苯基、取代苯基、1-萘基、2-萘基、杂芳基或苄基,所述取代苯基的取代基为 $C_1\sim C_{10}$ 的烃基、烷氧基,取代基数量为1~5,所述杂芳基为咪唑基、噁吩基或吡啶基;所述m的取值范围满足 $0\leq m\leq 4$,且 R^3 、 R^4 相同或不同;

R^5 选自H、卤素、 $C_1\sim C_{10}$ 的烃基、苯基、取代苯基、1-萘基、2-萘基、杂芳基或苄基,所述取代苯基的取代基为 $C_1\sim C_{10}$ 的烃基、烷氧基,取代基数量为1~5,所述杂芳基为咪唑基、噁吩基或吡啶基;所述o的取值范围满足 $0\leq o\leq 4$;

R^6 、 R^7 分别独立选自H、 $C_1\sim C_{10}$ 的烃基、苯基、取代苯基、杂芳基或苄基,所述取代苯基的取代基为 $C_1\sim C_{10}$ 的烃基、烷氧基,取代基数量为1~5,所述杂芳基为咪唑基、噁吩基或吡啶基;或 R^6 、 R^7 为通过 $C_2\sim C_4$ 的碳链,含氮、氧、硫的碳链连接成环; R^6 、 R^7 相同或不同;

R^8 、 R^9 分别独立选自H、卤素、 $C_1\sim C_{10}$ 的烃基、苯基、取代苯基、1-萘基、2-萘基、杂芳基或苄基,所述取代苯基的取代基为 $C_1\sim C_{10}$ 的烃基、烷氧基,取代基数量为1~5,所述杂芳基为咪唑基、噁吩基或吡啶基;所述p的取值范围满足 $0\leq p\leq 4$,所述q的取值范围满足 $0\leq q\leq 4$, R^8 、 R^9 相同或不同;

X为 CH_2 、NH、O、C=O或者不含任何原子。

2. 如权利要求1所述的手性三价金络合物,其特征在于,所述n=2时,两个相邻的 R^1 、 R^2 同为 $C_3\sim C_7$ 脂肪环或芳香环;和/或

所述m ≥ 2 时,两个相邻的 R^3 、 R^4 同为 $C_3\sim C_7$ 脂肪环或芳香环;和/或

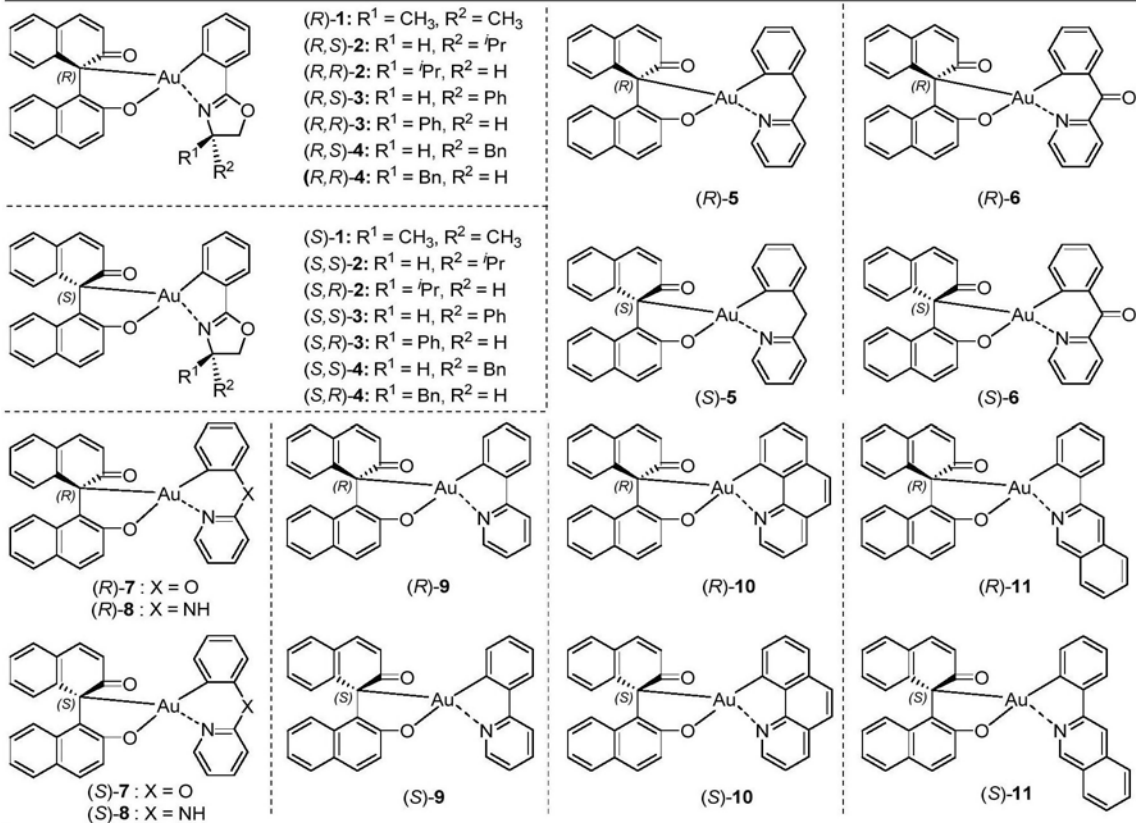
所述o ≥ 2 时,两个相邻的 R^5 同为 $C_3\sim C_7$ 脂肪环或芳香环;和/或

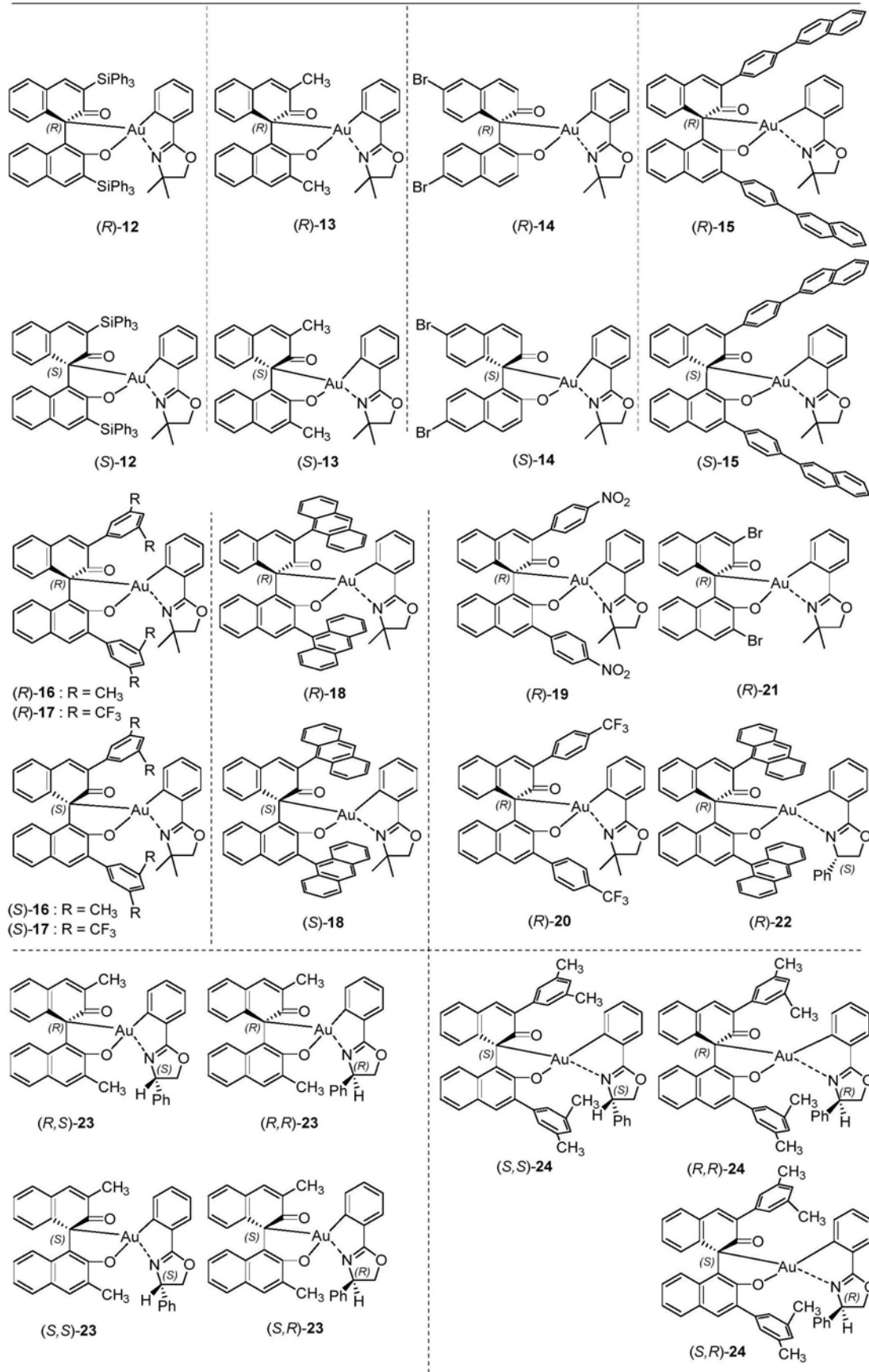
所述p ≥ 2 时,两个相邻的 R^8 同为 $C_3\sim C_7$ 脂肪环或芳香环;和/或

所述q ≥ 2 时,两个相邻的 R^9 同为 $C_3\sim C_7$ 脂肪环或芳香环;和/或

所述X不含原子时,相邻的 R^8 、 R^9 同为芳香环。

3. 如权利要求1所述的手性三价金络合物,其特征在于,包括下述结构的化合物,下述结构化合物的对映体、消旋体和非对映异构体,



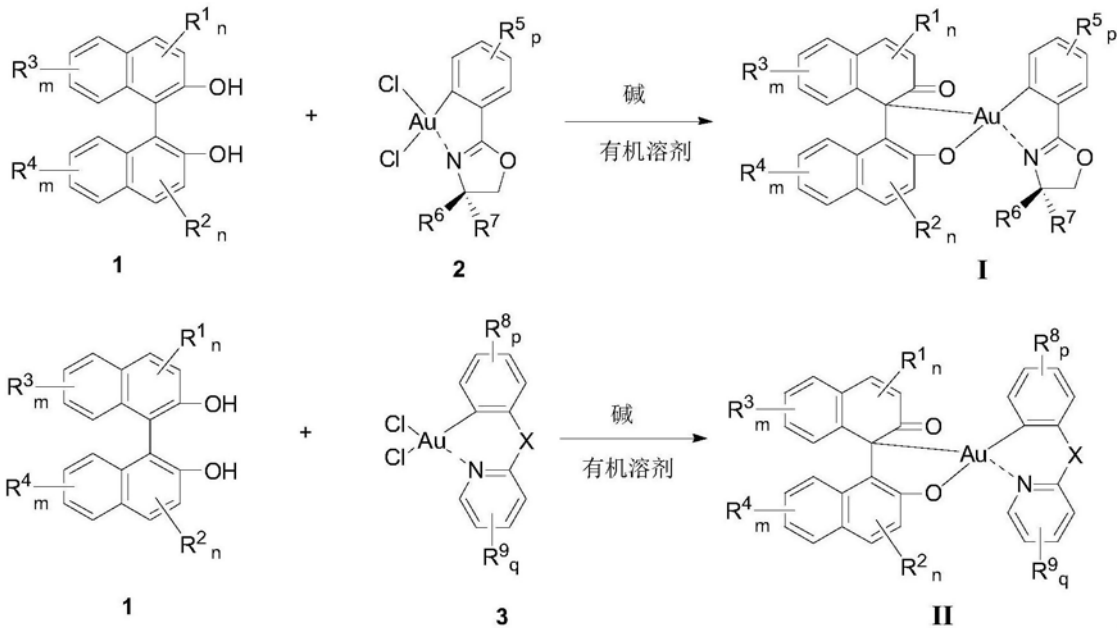


4. 一种手性三价金络合物的制备方法,包括以下步骤:

提供消旋的或具有旋光活性的如式1所述结构的联萘酚衍生物、如式2所述结构的噁唑

啉-金(III)二氯化物或如式3所述结构的2-取代吡啶-金(III)二氯化物;

将所述联萘酚衍生物、噁唑啉-金(III)二氯化物或2-取代吡啶-金(III)二氯化物溶于有机溶剂中,在碱存在条件下发生如下化学反应,得到手性三价金络合物,其反应通式如下:



5.如权利要求4所述的手性三价金络合物的制备方法,其特征在于,所述1,1'-联萘酚衍生物为R-构型,式I或式II结构中Au原子相连的手性碳是S-构型;

所述1,1'-联萘酚衍生物(式1)为S-构型,式I或式II中与Au原子相连的手性碳是R-构型。

6.如权利要求4所述的手性三价金络合物的制备方法,其特征在于,所述联萘酚衍生物、所述噁唑啉-金(III)二氯化物或2-取代吡啶-金(III)二氯化物、所述碱的摩尔比为0.90~1.25:1:1.80~2.50或1.0:0.9~1.25:2.0。

7.如权利要求4所述的手性三价金络合物的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、四氢呋喃、甲苯、二氧六环,二氯甲烷、氯仿、DCE中的至少一种;和/或

所述碱包括有机碱和无机碱,所述有机碱包括三乙胺、三丁胺、N-甲基吗啡啉、N,N-二乙基异丙胺、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷,所述无机碱包括碳酸钠,碳酸钾,碳酸铯,甲醇钠,叔丁醇钾。

8.一种如权利要求1-3任一所述手性三价金络合物的用途,其特征在于,所述手性三价金络合物用于催化2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的反应。

9.如权利要求8所述手性三价金络合物的用途,其特征在于,所述手性三价金络合物用于2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的(半)缩醛化-环异构化串联反应。

10.一种如权利要求9所述手性三价金络合物的用途,其特征在于,所述原甲酸三酯包括原甲酸三甲酯、原甲酸三乙酯、原甲酸三丙酯、原甲酸三异丙酯和原甲酸三丁酯;和/或

用于所述(半)缩醛化-环异构化串联反应的有机溶剂为乙腈、四氢呋喃、甲苯、二氧六环、二氯甲烷、氯仿、DCE中的至少一种。

手性三价金络合物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机化合物及合成技术领域,尤其涉及一种稳定的手性三价金络合物及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 在过去的几十年中,有机金属催化剂的发展大多都以低价态过渡金属盐或络合物为研究对象。而对应的高价态过渡金属盐或络合物,由于反应活性太高以及其稳定络合物难以制备,在催化研究领域未能得到广泛的发展。这一现象在金(Au)催化领域表现得尤为突出。近十年来,利用一价金络合物催化有机反应的研究吸引了越来越多化学家们的关注。迄今为止,有机化学家们已经发展了许多不同类型配体的金(I)络合物用于改善其稳定性、催化活性以及不对称诱导能力,并取得了很大的进展(W. Zi, F. D. Toste, Chem. Soc. Rev. 2016, 45, 4567-4589; R. Dorel and A. M. Echavarren, Chem. Rev. 2015, 115, 9028-9072; D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste, Chem. Rev. 2008, 108, 3351-3378; A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 1766-1775; N. Marison, S. P. Nolan, Chem. Soc. Rev. 2009, 37, 1776-1782),使得金催化成为有机合成领域的一个热点。然而,多数三价金盐由于稳定性差,制备相应的络合物比较困难,以及在反应过程中催化活性太高,经常造成反应物的官能团兼容性差及产物选择性差等结果。因此,到目前为止,利用三价金盐或络合物作为催化剂用于催化有机反应的研究相对较少。

[0003] 一般来说,有机配体的引入可以增加三价金的稳定性。然而,催化剂的稳定性提高伴随着催化活性的降低,如果三价金络合物过于稳定又会造成其催化活性极低。因此,为了调控稳定性与催化活性两者的“平衡”,选用合适的有机配体或者加入活化试剂进行“激活”,在三价金催化剂的设计中非常关键。其中比较典型的例子有:2004年Hashmi发现了吡啶-2-甲酸是很好的三价金的配体,相应的络合物是个非常温和高效的催化剂(A. S. K. Hashmi, J. P. Weyrauch, M. Rudolph, E. Kurpejović, Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 6545-6547);2015年Toste课题组发现一种利用金(I)卡宾络合物与Biphenylene在温和的条件下通过氧化加成制备稳定的三价金络合物的方法,该金(III)络合物作为催化剂可以催化多种不同类型的反应(C.-Y. Wu, T. Horibe, C. B. Jacobsen, F. D. Toste, Nature 2015, 517, 449-454)。我们课题组近年来一直从事三价金络合物的合成及其在有机催化中的应用(V. K.-Y. Lo, Y. Liu, M.-K. Wong, C.-M. Che, Org. Lett. 2006, 8, 1529-1532; V. K.-Y. Lo, K. K.-Y. Kung, M.-K. Wong, C.-M. Che, J. Organomet. Chem. 2009, 694, 583-591; K. K.-Y. Kung, V. K.-Y. Lo, H.-M. Ko, G.-L. Li, P.-Y. Chan, K.-C. Leung, Z. Zhou, M.-Z. Wang, C.-M. Che, M.-K. Wong, Adv. Synth. Catal. 2013, 355, 2055-2070; H.-M. Ko, K. K.-Y. Kung, J.-F. Cui, M.-K. Wong, Chem. Commun. 2013, 49, 8869-8871)。我们发现:金原子中心带一个正电荷的双配体的双(2-苯基喹啉)基一氯化金和双(2-苯基异喹啉)基一氯化金,比金原子中心带两个正电荷的单配体的(2-苯基喹啉)基二氯化金和(2-苯基异喹啉)基一氯化金分别要稳定得多,催化活性也有所下降,但可以加入银盐来“激活”其催化活性来获得我们希望的催化效果(H.-

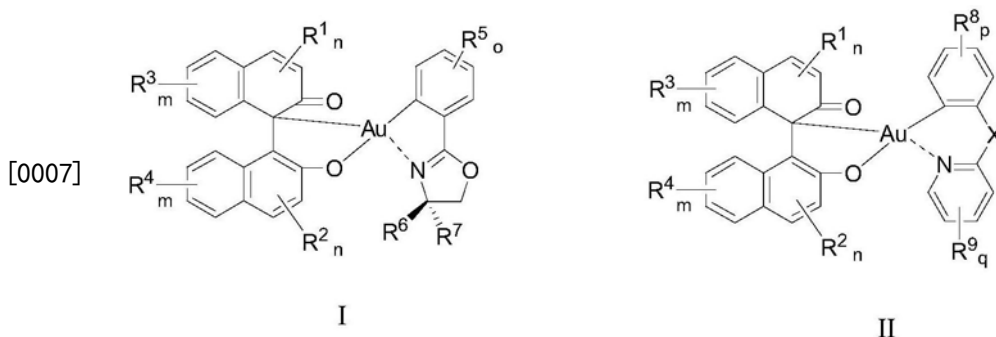
M.Ko, K.K.-Y.Kung, J.-F.Cui, M.-K.Wong, Chem. Commun. 2013, 49, 8869-8871)。因此,发展一些易于合成的、稳定性与反应活性可以保持“平衡”的稳定三价金络合物,将对拓展金催化有机反应的研究具有重要的意义。

[0004] 另外,由于一价金离子直线性双配位的性质,面临着底物反应位点远离手性配体的问题,它的不对称催化能力受到很大的限制。因此,如何提高金催化的有机反应的对映选择性仍然是金催化领域目前所面临的一个挑战。为了提高金催化的手性选择性,轴手性的双磷配体或者手性磷酸阴离子被广泛应用于一价金催化的有机反应中。相对而言,三价金络合物是四配位的平面正方形结构,可以与手性配体配位获得更为“拥挤”的手性空间环境,使得底物与配体之间的距离比较邻近,从而有利于不对称诱导。因此,选用适当的手性配体,发展一些易于合成的、具有多可调位点的、稳定性好的新型三价金手性络合物作为催化剂用于不对称催化反应将对拓展金催化的不对称反应领域具有重要的意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种稳定的手性三价金络合物及其制备方法和应用,旨在解决三价金盐由于稳定性差,制备相应的络合物比较困难,以及在反应过程中催化活性太高,造成反应物的官能团兼容性差及产物选择性差,不适作为催化剂、用于催化有机反应的问题。

[0006] 本发明是这样实现的,一种手性三价金络合物,所述手性三价金络合物由两个碳-金共价键、一个氧-金共价键以及一个氮-金配位键构成,具有手性联萘酚和噁唑啉配体骨架,或具有手性联萘酚和邻位取代吡啶配体骨架,所述手性三价金络合物具有下述通式I或通式II的化合物,以及所述通式I或通式II的消旋体和旋光异构体,



[0008] 其中, R^1 、 R^2 分别独立选自 H、卤素、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烃基、苯基、取代苯基、1-萘基、2-萘基、杂芳基或苄基,所述取代苯基的取代基为 $C_1 \sim C_{10}$ 的烃基、烷氧基,取代基数量为 1~5,所述杂芳基为呋喃基、噻吩基或吡啶基,所述 n 的取值范围满足 $0 \leq n \leq 2$,且 R^1 、 R^2 相同或不同;

[0009] R^3 、 R^4 分别独立选自 H、卤素、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烃基、苯基、取代苯基、1-萘基、2-萘基、杂芳基或苄基,所述取代苯基的取代基为 $C_1 \sim C_{10}$ 的烃基、烷氧基,取代基数量为 1~5,所述杂芳基为呋喃基、噻吩基或吡啶基;所述 m 的取值范围满足 $0 \leq m \leq 4$,且 R^3 、 R^4 相同或不同;

[0010] R^5 选自 H、卤素、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烃基、苯基、取代苯基、1-萘基、2-萘基、杂芳基或苄基,所述取代苯基的取代基为 $C_1 \sim C_{10}$ 的烃基、烷氧基,取代基数量为 1~5,所述杂芳基为呋喃基、噻吩基或吡啶基;所述 o 的取值范围满足 $0 \leq o \leq 4$;

[0011] R^6 、 R^7 分别独立选自 H、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烃基、苯基、取代苯基、杂芳基或苄基,所述取代苯基的取代基为 $C_1 \sim C_{10}$ 的烃基、烷氧基,取代基数量为 1~5,所述杂芳基为呋喃基、噻吩基或

吡啶基;或 R^6 、 R^7 为通过 $C_2\sim C_4$ 的碳链,含氮、氧、硫的碳链连接成环; R^6 、 R^7 相同或不同;

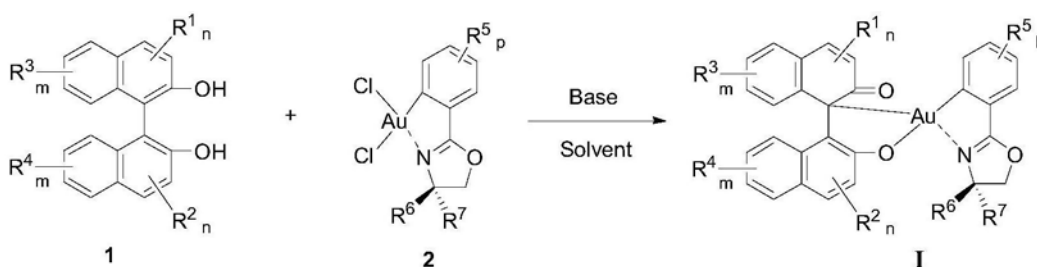
[0012] R^8 、 R^9 分别独立选自H、卤素、 $C_1\sim C_{10}$ 的烃基、苯基、取代苯基、1-萘基、2-萘基、杂芳基或苄基,所述取代苯基的取代基为 $C_1\sim C_{10}$ 的烃基、烷氧基,取代基数量为1~5,所述杂芳基为咪唑基、噻吩基或吡啶基;所述 p 的取值范围满足 $0\leq p\leq 4$,所述 q 的取值范围满足 $0\leq q\leq 4$, R^8 、 R^9 相同或不同;

[0013] X为 CH_2 、NH、O、C=O或者不含任何原子。

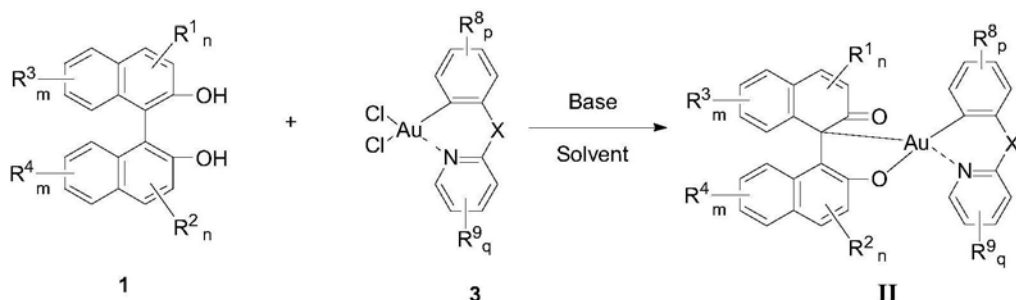
[0014] 相应的,一种手性三价金络合物的制备方法,包括以下步骤:

[0015] 提供消旋的或具有旋光活性的如式1所述结构的联萘酚衍生物、如式2所述结构的噁唑啉-金(III)二氯化物或如式3所述结构的2-取代吡啶-金(III)二氯化物;

[0016] 将所述联萘酚衍生物、噁唑啉-金(III)二氯化物或2-取代吡啶-金(III)二氯化物溶于有机溶剂中,在碱存在条件下发生如下化学反应,得到手性三价金络合物,其反应通式如下:



[0017]



[0018] 以及,一种上述手性三价金络合物的用途,所述手性三价金络合物用于催化2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的反应。

[0019] 本发明提供的手性三价金络合物,基于手性联萘酚配体与噁唑啉或邻位取代吡啶配体设计获得,通过两个碳-金共价键、一个氧-金共价键以及一个氮-金配位键得到金原子中心呈电中性的三价金络合物,具有很好的结构稳定性。其成键模式独特,显著提高了三价金络合物稳定性,改善了其催化活性,并在催化2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的反应中获得了优秀的化学选择性和区域选择性。本发明提供的稳定手性三价金络合物,可以应用于催化2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的反应,特别是催化2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的(半)缩醛化-环异构化串联反应。且所述手性三价金络合物作为催化剂时,在稳定性和催化活性上实现了“平衡”,在2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的反应中可以控制不同类型反应产物的生成,解决了大多数三价金络合物不稳定和催化反应的活性太高而造成很多副产物产生的问题。此外,由于所述稳定手性三价金络合物具有手性,有望广泛应用于多种类型的不对称有机反应以及多肽和蛋白质的修饰当中,为三价金催化剂的发展提供一类可以被广泛应用的新产品。

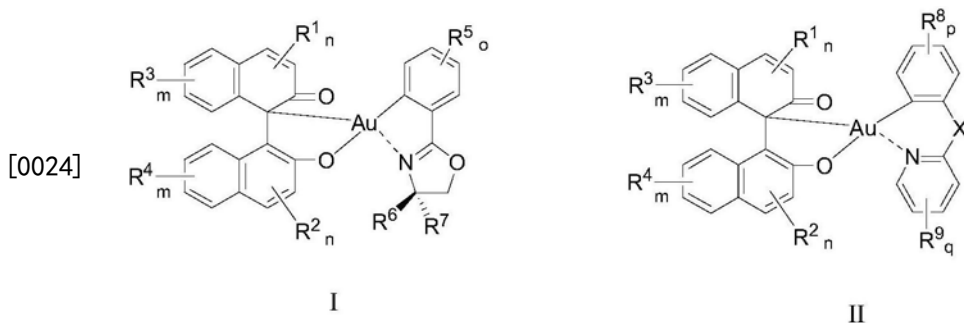
[0020] 本发明提供了一种简便高效地制备温度手性三价金络合物的方法,可以快速地合成一系列金(III)络合物,组成金(III)催化剂“库”或“工具箱”,解决目前稳定三价金络合物比较难制备的技术难题,对于促进三价金络合物在多种催化不对称有机反应中的应用具有重要的意义。此外,本发明制备方法简单,反应条件温和,反应原料或前体易得,产率高,分离纯化极其方便(不需要传统的柱层析方法),适于规模化生产(几十克量级,解决一般三价金络合物制备量比较小的技术难题),作为催化剂用于多种有机反应中具有非常实用的价值。

[0021] 本发明提供的手性三价金络合物的用途,直接作为催化剂用于催化2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的半缩醛化-环异构化串联反应,可以专一地得到单一的六元环环化产物,无五元环环化产物生成,表现出优异的区域选择性。在添加共催化剂,特别是添加樟脑磺酸的情况下,形成活性更高的金(III)催化剂体系用于催化2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的缩醛化-环异构化串联反应时,专一地得到单一的carboalkoxylation五元环产物3-烷氧基茚酮,与不添加共催化剂的条件相比,对同一反应底物表现出优异的化学选择性。

具体实施方式

[0022] 为了使本发明要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0023] 本发明实施例提供了一种手性三价金络合物,所述手性三价金络合物由两个碳-金共价键、一个氧-金共价键以及一个氮-金配位键构成,具有手性联萘酚和噁唑啉配体骨架,或具有手性联萘酚和邻位取代吡啶配体骨架,所述手性三价金络合物具有下述通式I或通式II的化合物,以及所述通式I或通式II的消旋体和旋光异构体,



[0025] 其中, R^1 、 R^2 分别独立选自H、卤素、 $C_1\sim C_{10}$ 的烃基、苯基、取代苯基、1-萘基、2-萘基、杂芳基或苄基,所述取代苯基的取代基为 $C_1\sim C_{10}$ 的烃基、烷氧基,取代基数量为1~5,所述杂芳基为呋喃基、噻吩基或吡啶基,所述n的取值范围满足 $0\leq n\leq 2$,且 R^1 、 R^2 相同或不同;

[0026] R^3 、 R^4 分别独立选自H、卤素、 $C_1\sim C_{10}$ 的烃基、苯基、取代苯基、1-萘基、2-萘基、杂芳基或苄基,所述取代苯基的取代基为 $C_1\sim C_{10}$ 的烃基、烷氧基,取代基数量为1~5,所述杂芳基为呋喃基、噻吩基或吡啶基;所述m的取值范围满足 $0\leq m\leq 4$,且 R^3 、 R^4 相同或不同;

[0027] R^5 选自H、卤素、 $C_1\sim C_{10}$ 的烃基、苯基、取代苯基、1-萘基、2-萘基、杂芳基或苄基,所述取代苯基的取代基为 $C_1\sim C_{10}$ 的烃基、烷氧基,取代基数量为1~5,所述杂芳基为呋喃基、噻吩基或吡啶基;所述o的取值范围满足 $0\leq o\leq 4$;

[0028] R^6 、 R^7 分别独立选自H、 $C_1\sim C_{10}$ 的烃基、苯基、取代苯基、杂芳基或苄基,所述取代苯

基的取代基为C₁~C₁₀的烃基、烷氧基,取代基数量为1~5,所述杂芳基为咪喃基、噻吩基或吡啶基;或R⁶、R⁷为通过C₂~C₄的碳链,含氮、氧、硫的碳链连接成环;R⁶、R⁷相同或不同;

[0029] R⁸、R⁹分别独立选自H、卤素、C₁~C₁₀的烃基、苯基、取代苯基、1-萘基、2-萘基、杂芳基或苄基,所述取代苯基的取代基为C₁~C₁₀的烃基、烷氧基,取代基数量为1~5,所述杂芳基为咪喃基、噻吩基或吡啶基;所述p的取值范围满足0≤p≤4,所述q的取值范围满足0≤q≤4,R⁸、R⁹相同或不同;

[0030] X为CH₂、NH、O、C=O或者不含任何原子。

[0031] 其中,当R⁶、R⁷不同时,所述通式I包括其消旋体和旋光异构体。

[0032] 本发明实施例所述手性三价金络合物由两个碳-金共价键、一个氧-金共价键以及一个氮-金配位键构成,以手性联萘酚和噁唑啉配体、或手性联萘酚和邻位取代吡啶配体作为骨架结构,赋予所述手性三价金络合物优异的结构稳定性,同时改善其催化活性,使得其可以作为催化剂用于催化有机反应。

[0033] 优选的,所述n=2时,两个相邻的R¹、R²同为C₃~C₇脂肪环或芳香环。

[0034] 优选的,所述m≥2时,两个相邻的R³、R⁴同为C₃~C₇脂肪环或芳香环。

[0035] 优选的,所述o≥2时,两个相邻的R⁵同为C₃~C₇脂肪环或芳香环。

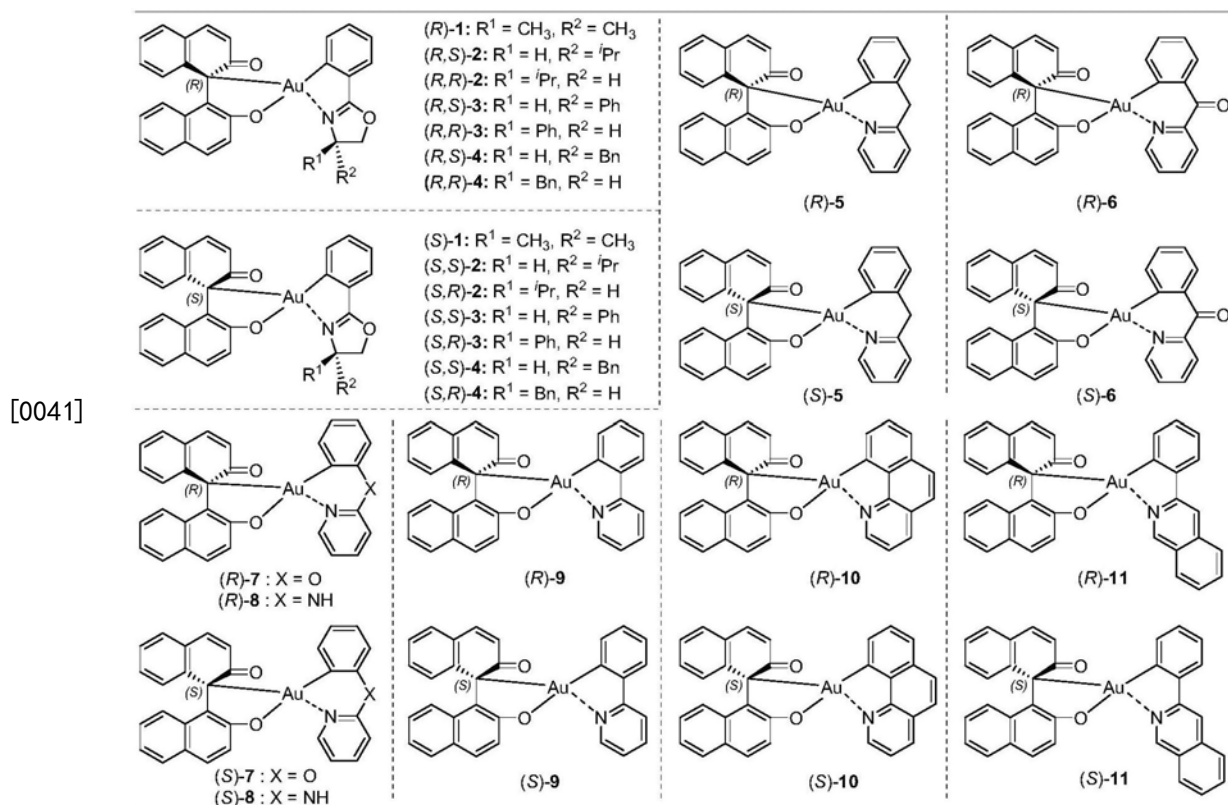
[0036] 优选的,所述p≥2时,两个相邻的R⁸同为C₃~C₇脂肪环或芳香环。

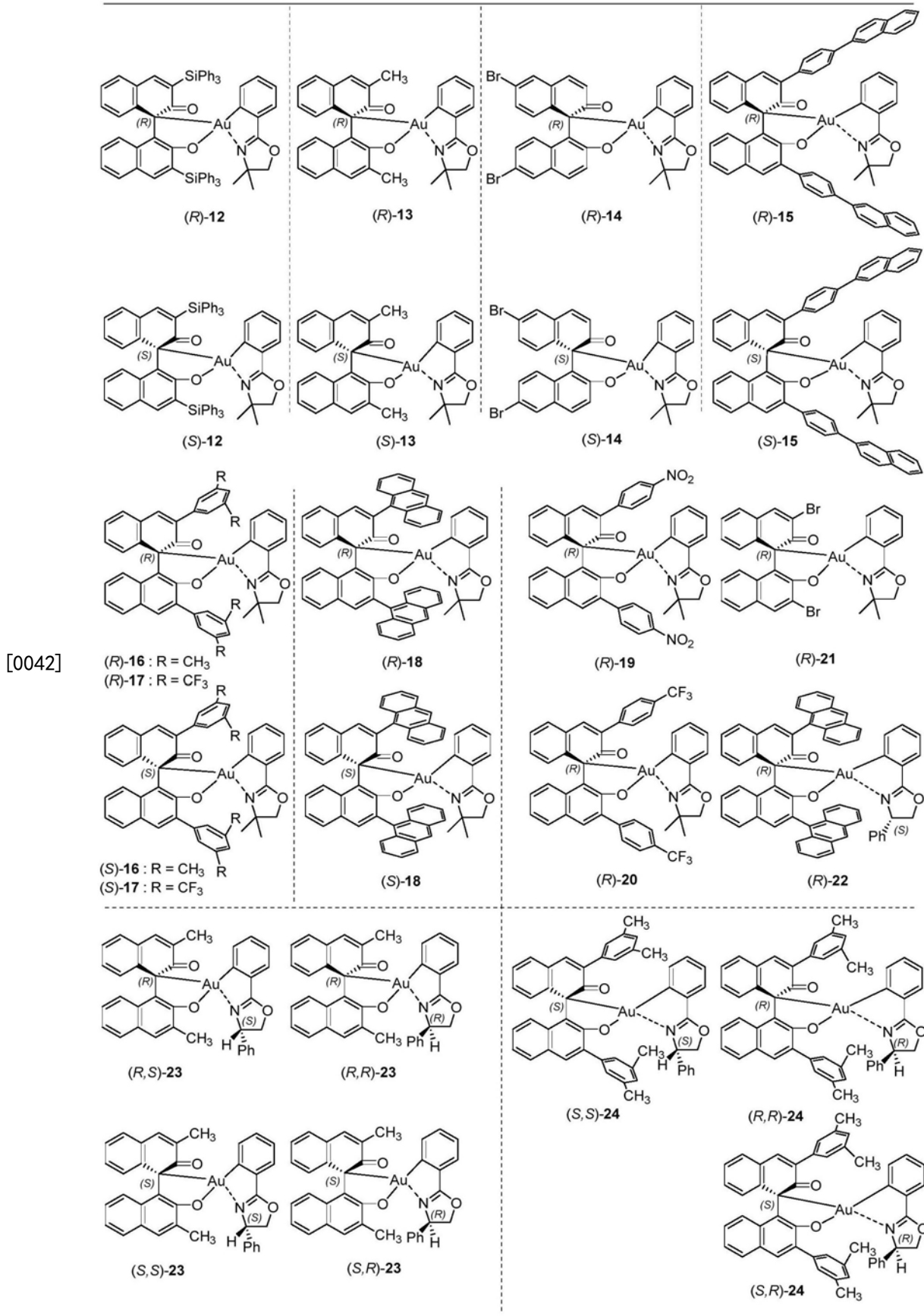
[0037] 优选的,所述q≥2时,两个相邻的R⁹同为C₃~C₇脂肪环或芳香环。

[0038] 优选的,所述X不含原子时,相邻的R⁸、R⁹同为芳香环。

[0039] 上述优选的结构,更有利于获得结构稳定的手性三价金络合物。当然,应当理解,上述优选情形可以择一或任意组合出现在同一实施例中。

[0040] 作为具体优选实施例,所述手性三价金络合物包括下述结构的化合物,下述结构化合物的对映体、消旋体和非对映异构体,





[0043] 上述优选的具体结构,结构稳定性强,且在2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的反应,特别是2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的(半)缩醛化-环异构化串联反应,具有非常优异的催化

效果,因此,更优选为作为2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的反应、特别是2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的(半)缩醛化-环异构化串联反应的催化剂。

[0044] 本发明实施例提供的手性三价金络合物,基于手性联萘酚配体与噁唑啉或邻位取代吡啶配体设计获得,通过两个碳-金共价键、一个氧-金共价键以及一个氮-金配位键得到金原子中心呈电中性的三价金络合物。其成键模式独特,显著提高了三价金络合物稳定性,改善了其催化活性,并在催化2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的反应中获得了优秀的化学选择性和区域选择性。本发明实施例提供的稳定手性三价金络合物,可以应用于催化2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的反应,特别是催化2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的(半)缩醛化-环异构化串联反应。且所述手性三价金络合物作为催化剂时,在稳定性和催化活性上实现了“平衡”,在2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的反应中可以控制不同类型反应产物的生成,解决了大多数三价金络合物不稳定和催化反应的活性太高而造成很多副产物产生的问题。此外,由于所述稳定手性三价金络合物具有手性,有望广泛应用于多种类型的不对称有机反应以及多肽和蛋白质的修饰当中,为三价金催化剂的发展提供一类可以被广泛应用的新产品。

[0045] 本发明实施例所述手性三价金络合物可以通过下述方法制备获得。

[0046] 相应的,一种手性三价金络合物的制备方法,包括以下步骤:

[0047] S01. 提供消旋的或具有旋光活性的如式1所述结构的联萘酚衍生物、如式2所述结构的噁唑啉-金(III)二氯化物或如式3所述结构的2-取代吡啶-金(III)二氯化物;

[0048] S02. 将所述联萘酚衍生物、噁唑啉-金(III)二氯化物或2-取代吡啶-金(III)二氯化物溶于有机溶剂中,在碱存在条件下发生如下化学反应,得到手性三价金络合物,其反应通式如下:



[0049]



[0050] 具体的,上述步骤S01中,所述联萘酚衍生物、噁唑啉-金(III)二氯化物、2-取代吡啶-金(III)二氯化物可以通过购买获得,可以自行制备获得。所述联萘酚衍生物、噁唑啉-金(III)二氯化物、2-取代吡啶-金(III)二氯化物结构中各取代基的选用与上述手性三价金络合物结构中对应该取代基的选用一致。

[0051] 上述步骤S02中,将所述联萘酚衍生物、噁唑啉-金(III)二氯化物或2-取代吡啶-金(III)二氯化物溶于有机溶剂中,所述有机溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、四氢呋

喃、甲苯、二氧六环,二氯甲烷、氯仿、DCE中的至少一种。优选的有机溶剂,不仅对反应物具有较好的溶解性能,而且具有较好的反应稳定性,不与反应物发生化学反应。

[0052] 本发明实施例所述联萘酚衍生物与所述噁唑啉-金(III)二氯化物或所述2-取代吡啶-金(III)二氯化物的反应,在碱性条件下,有利于反应的进行。具体的,所述碱包括有机碱和无机碱,其中,所述有机碱包括三乙胺、三丁胺、N-甲基吗啡啉、N,N-二乙基异丙胺、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷,所述无机碱包括碳酸钠,碳酸钾,碳酸铯,甲醇钠,叔丁醇钾。

[0053] 本发明实施例反应条件温和,在室温下即可实现,所述室温为10-30℃的温度。

[0054] 进一步的,所述联萘酚衍生物、所述噁唑啉-金(III)二氯化物或2-取代吡啶-金(III)二氯化物、所述碱的摩尔比为0.90~1.25:1.0:1.80~2.50或1.0:0.90~1.25:2.0。优选的物质比例,有利于所述联萘酚衍生物与所述噁唑啉-金(III)二氯化物或所述2-取代吡啶-金(III)二氯化物的反应朝正方向进行,且利于获得杂质少、纯度高的产物。作为具体优选实施例,所述联萘酚衍生物、所述噁唑啉-金(III)二氯化物或2-取代吡啶-金(III)二氯化物、所述碱的摩尔比为1.05:1:2.1。

[0055] 其中,当所述1,1'-联萘酚衍生物为R-构型时,式I或式II结构中 Au原子相连的手性碳是S-构型;

[0056] 当所述1,1'-联萘酚衍生物(式1)为S-构型时,式I或式II中 Au原子相连的手性碳是R-构型。

[0057] 经过上述步骤S02后,将反应体系进行过滤、洗涤处理,即可得到本发明实施例反应产物。

[0058] 本发明实施例提供了一种简便高效地制备温度手性三价金络合物的方法,可以快速合成一系列金(III)络合物,组成金(III)催化剂“库”或“工具箱”,解决目前稳定三价金络合物比较难制备的技术难题,对于促进三价金络合物在多种催化不对称有机反应中的应用具有重要的意义。此外,本发明实施例制备方法简单,反应条件温和,反应原料或前体易得,产率高,分离纯化极其方便(不需要传统的柱层析方法),适于规模化生产(几十克量级,解决一般三价金络合物制备量比较小的技术难题),作为催化剂用于多种有机反应中具有非常实用的价值。

[0059] 以及,一种上述手性三价金络合物的用途,所述手性三价金络合物用于催化2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的反应。

[0060] 优选的,所述手性三价金络合物特别适用于2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的(半)缩醛化-环异构化串联反应。

[0061] 本发明实施例上述手性三价金络合物的用途,可以选择性地催化2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的反应,特别是催化2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的(半)缩醛化-环异构化串联反应,并在添加共催化剂与不添加共催化剂的情况下表现出优异的化学选择性和区域选择性。

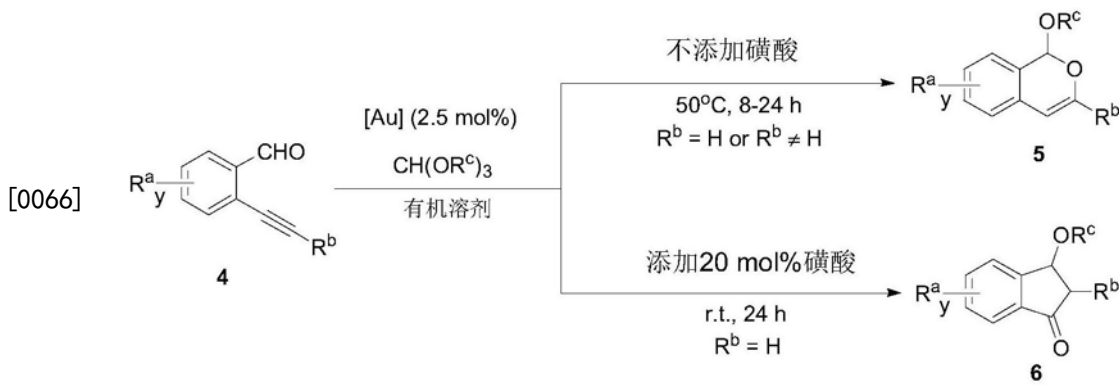
[0062] 进一步的,所述手性三价金络合物在无添加和有添加共催化剂磺酸的情况下展示出不同的催化活性,从而很好地控制了反应的化学选择性及区域选择性。具体的,所述手性三价金络合物化学选择性及区域选择性具体体现如下:

[0063] 作为一个具体实施例,在不添加共催化剂磺酸的情况下,所述手性三价金络合物催化2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯发生半缩醛化-环异构化串联反应,得到单一的六元环化

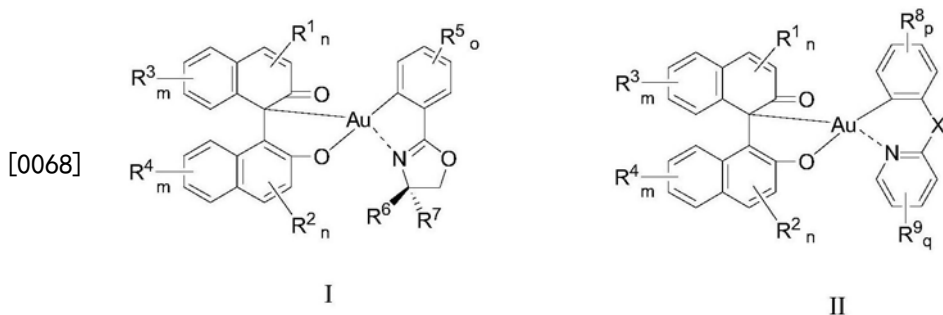
产物,结构如式5所示,表现出优异的区域选择性。具体的,在适当的溶剂中,将0.5-5mol%、更优选为2.5mol%的所述金(III)络合物与2-炔基苯甲醛与2-6当量、更优选为6当量的原甲酸三酯混合,在室温到60℃的反应条件下,搅拌反应8-24小时,获得单一的六元环化产物,结构如式5所示。其中,所述有机溶剂为乙腈、四氢呋喃、甲苯、二氧六环、二氯甲烷、氯仿、DCE中的一种或其中几种的混合溶剂;所述的原甲酸三酯包括原甲酸三甲酯、原甲酸三乙酯、原甲酸三丙酯、原甲酸三异丙酯和原甲酸三丁酯。

[0064] 作为一个具体实施例,在添加共催化剂磺酸的情况下,所述手性三价金络合物催化2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯发生缩醛化-环异构化串联反应,得到carboalkoxylation五元环化产物,结构如式6所示,与不添加共催化剂的条件相比,对同一反应底物表现出优异的化学选择性。具体的,在适当的溶剂中,将0.5-5mol%、更优选为2.5mol%的所述金(III)络合物与2-炔基苯甲醛与2-6当量、更优选为6当量的原甲酸三酯混合,加入5-25mol%、更优选为20mol%的磺酸,在室温到60℃的反应条件下,搅拌反应8-24小时,可以获得五元环化产物6。其中,所述有机溶剂为乙腈、四氢呋喃、甲苯、二氧六环、二氯甲烷、氯仿、DCE中的一种或其中几种的混合溶剂;所述的原甲酸三酯包括原甲酸三甲酯、原甲酸三乙酯、原甲酸三丙酯、原甲酸三异丙酯和原甲酸三丁酯;所述磺酸包括苯磺酸、对甲基苯磺酸、樟脑磺酸、甲基磺酸和三氟甲基磺酸。

[0065] 上述两个具体实施例的反应式如下所示:



[0067] 其中, [Au] 为:



[0069] 式5、式6中, R^a 选自H、卤素、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烃基、苯基、取代苯基、1-萘基、2-萘基、杂芳基或苄基,所述取代苯基的取代基为 $C_1 \sim C_{10}$ 的烃基、烷氧基,取代基数量为1~5,杂芳基为咪唑基、噻吩基或吡啶基;所述 y 的取值范围满足 $0 \leq y \leq 4$,当 $y \geq 2$ 时,两个相邻的 R^a 可并为 $C_3 \sim C_7$ 脂肪环或芳香环, R^a 可以相同也可以不同; R^b 选自H、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烃基、芳基、杂芳基或苄基,所述取代苯基的取代基为 $C_1 \sim C_{10}$ 的烃基、烷氧基,取代基数量为1~5,杂芳基为咪唑基、噻吩基或吡啶基; R^c 选自 $C_1 \sim C_{10}$ 的烃基或苄基。

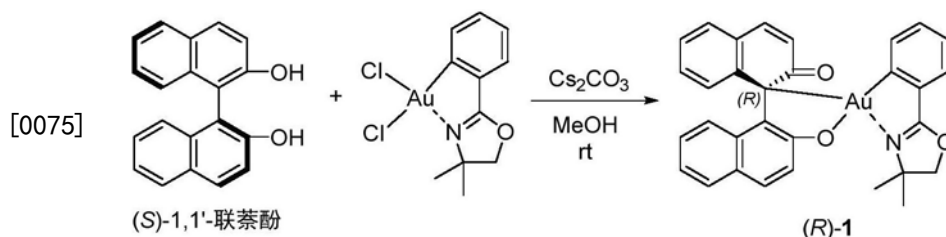
[0070] 在具体实施例中,所述手性三价金络合物用于2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的(半)缩醛化-环异构化串联反应。作为一个优选实施例,所述原甲酸三酯包括原甲酸三甲酯、原甲酸三乙酯、原甲酸三丙酯、原甲酸三异丙酯和原甲酸三丁酯。作为另一个优选实施例,所述磺酸包括苯磺酸、对甲基苯磺酸、樟脑苯磺酸、甲基磺酸和三氟甲基磺酸。作为再一个优选实施例,用于所述(半)缩醛化-环异构化串联的有机溶剂为乙腈、四氢呋喃、甲苯、二氧六环、二氯甲烷、氯仿、DCE中的至少一种。

[0071] 进一步优选的,作为催化剂的所述手性三价金络合物优选为上述手性三价金络合物优选的化合物,化合物的对映体、消旋体和非对映异构体,从而获得更佳的催化效果,进而具有更加的化学选择性和区域选择性。

[0072] 本发明实施例提供的手性三价金络合物的用途,直接作为催化剂用于催化2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的半缩醛化-环异构化串联反应,可以专一地得到单一的六元环环化产物,无五元环环化产物生成,表现出优异的区域选择性。在添加共催化剂,特别是添加樟脑磺酸的情况下,形成活性更高的金(III)催化剂体系用于催化2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的缩醛化-环异构化串联反应时,专一地得到单一的carboalkoxylation五元环产物3-烷氧基茚酮,与不添加共催化剂的条件相比,对同一反应底物表现出优异的化学选择性。

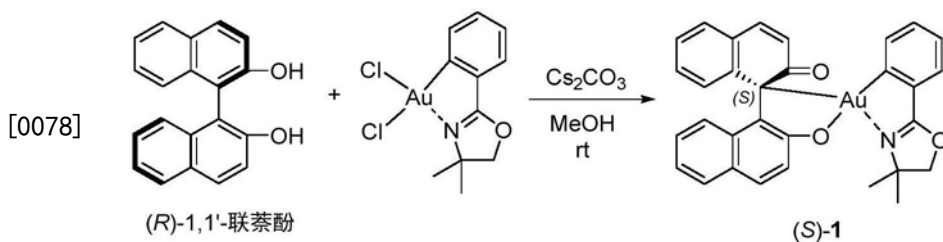
[0073] 下面结合具体实施例进行说明。

[0074] 实施例1:金(III)络合物(R)-1的合成



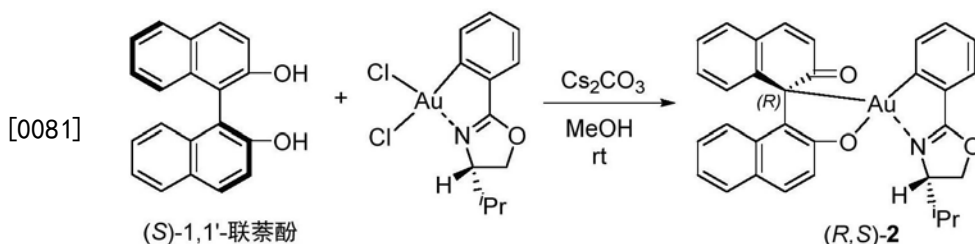
[0076] 将S-构型的联萘酚(S)-1,1'-联萘酚(0.22mmol),基于噁唑啉配体骨架的2-[2'-(4',4'-二甲基)噁唑啉基]苯基二氯化金(0.20mmol),无水碳酸铯(0.44mmol)以及甲醇(10mL)置于25mL的圆底烧瓶中。室温下搅拌,观察到慢慢有橙红色沉淀产生,反应2小时后,TLC检测(乙酸乙酯:石油醚1:3)反应完全,过滤,所得橙红色固体用适量甲醇洗涤(或者经硅胶柱层析),得到橙红色固体为R-构型的金(III)络合物(R)-1(112mg,收率85%)。¹H NMR(400MHz,CDC13) δ7.92(d,J=9.9Hz,1H),7.67(dd,J=9.1,3.6Hz,2H),7.52(d,J=7.1Hz,1H),7.47(d,J=7.8Hz,1H),7.36-7.30(m,2H),7.25-7.15(m,4H),7.13(dd,J=10.8,4.3Hz,1H),7.07-6.94(m,2H),6.77(dd,J=6.3,3.1Hz,1H),6.64(d,J=9.8Hz,1H),4.62(d,J=8.5Hz,1H),4.56(d,J=8.5Hz,1H),1.84(s,6H)。¹³C NMR(101MHz,CDC13) δ200.9,177.3,170.9,147.2,144.9,140.5,133.6,132.7,130.6,130.4,130.3,129.7,129.6,129.0,128.9,128.6,128.2,127.6,126.6,126.0,126.0,125.0,121.8,120.72,120.68,84.6,70.6,67.4,27.2,26.9.HRMS(ESI):Calcd.for [C₃₁H₂₅AuNO₃]⁺656.1494,found 656.1451.

[0077] 实施例2:金(III)络合物(S)-1的合成



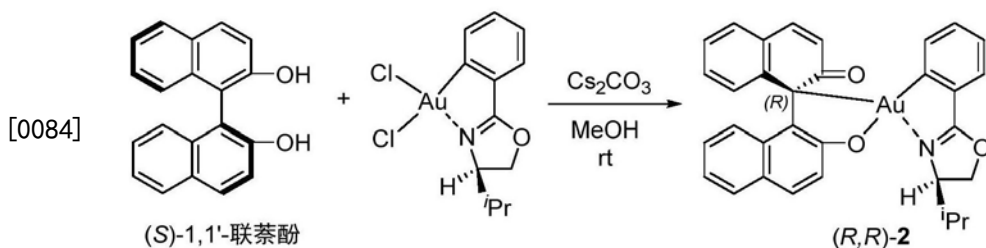
[0079] 将R-构型的联萘酚(S)-1,1'-联萘酚(0.22mmol),基于噁唑啉配体骨架的2-[2'- (4',4'-二甲基)恶唑啉基]苯基二氯化金(0.20mmol),无水碳酸铯(0.44mmol)以及甲醇(10mL)置于25mL的圆底烧瓶中。室温下搅拌,观察到慢慢有橙红色沉淀产生,反应2小时后,TLC检测(乙酸乙酯:石油醚1:3)反应完全,过滤,所得橙红色固体用适量甲醇洗涤(或者经硅胶柱层析),得到橙红色固体为R-构型的金(III)络合物(S)-1(115mg,收率88%)。¹H NMR(400MHz,CDC1₃) δ7.92(d,J=9.9Hz,1H),7.67(dd,J=9.1,3.6Hz,2H),7.52(d,J=7.0Hz,1H),7.47(d,J=7.8Hz,1H),7.37-7.29(m,2H),7.21(ddd,J=14.1,8.2,4.4Hz,4H),7.13(dd,J=10.8,4.3Hz,1H),7.06-6.96(m,2H),6.77(dd,J=6.1,3.3Hz,1H),6.64(d,J=9.8Hz,1H),4.62(d,J=8.5Hz,1H),4.56(d,J=8.5Hz,1H),1.84(s,6H)。¹³C NMR(101MHz,CDC1₃) δ200.8,177.3,170.9,147.2,144.9,140.5,133.6,132.7,130.6,130.4,130.3,129.7,129.6,129.0,128.9,128.6,128.2,127.6,126.6,126.0,125.9,125.1,121.9,120.7,120.7,84.6,70.6,67.4,27.2,26.9。HRMS(ESI):Calcd.for[C₃₁H₂₅AuNO₃]⁺656.1494,found 656.1448。

[0080] 实施例3:金(III)络合物(R,S)-2的合成



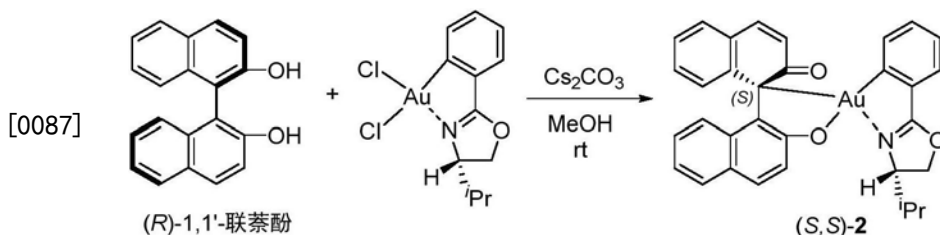
[0082] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率87%。¹H NMR(400MHz,CDC1₃) δ7.93(d,J=9.9Hz,1H),7.68(d,J=8.8Hz,2H),7.51(d,J=7.5Hz,1H),7.44(d,J=7.8Hz,1H),7.34(dd,J=12.3,7.5Hz,2H),7.27-7.16(m,4H),7.11(t,J=7.5Hz,1H),7.02(p,J=7.1Hz,2H),6.83-6.74(m,1H),6.65(d,J=9.8Hz,1H),4.77(t,J=8.6Hz,2H),4.67(td,J=7.6,3.5Hz,1H),3.13-2.97(m,1H),1.06(d,J=7.1Hz,3H),0.96(d,J=6.8Hz,3H)。¹³C NMR(101MHz,CDC1₃) δ200.8,178.6,170.2,147.0,145.0,140.6,133.8,132.7,130.6,130.5,130.4,129.9,129.129,129.1,128.9,128.7,128.2,127.7,126.7,126.5,126.0,125.4,121.6,120.9,120.8,72.7,70.2,67.7,28.8,18.8,14.6。HRMS(ESI):Calcd.for[C₃₂H₂₇AuNO₃]⁺670.1651,found 670.1592。

[0083] 实施例4:金(III)络合物(R,R)-2的合成



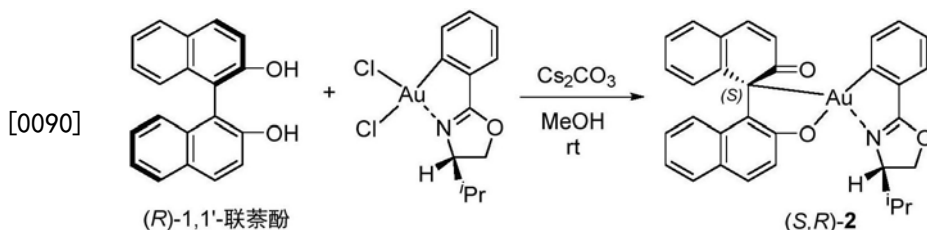
[0085] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率94%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 7.91 (d, J = 9.9Hz, 1H), 7.69 (dd, J = 8.8, 4.6Hz, 2H), 7.54 (d, J = 7.3Hz, 1H), 7.46 (d, J = 7.7Hz, 1H), 7.33 (dd, J = 7.1, 1.5Hz, 1H), 7.30-7.17 (m, 5H), 7.14 (dd, J = 11.0, 4.1Hz, 1H), 7.09-6.96 (m, 2H), 6.78 (d, J = 7.4Hz, 1H), 6.62 (d, J = 9.8Hz, 1H), 4.75 (dt, J = 15.1, 9.2Hz, 2H), 4.69-4.58 (m, 1H), 3.00-2.81 (m, 1H), 1.08 (d, J = 7.1Hz, 3H), 0.95 (d, J = 6.9Hz, 3H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ 200.7, 178.6, 170.6, 147.1, 144.9, 140.6, 133.6, 132.9, 130.5, 130.4, 129.7, 129.3, 129.1, 129.0, 128.7, 128.2, 127.6, 126.7, 126.5, 126.0, 125.4, 121.7, 120.80, 120.76, 73.1, 70.1, 67.6, 29.2, 18.8, 15.1. HRMS (ESI): Calcd. for [C₃₂H₂₇AuNO₃]⁺ 670.1651, found 670.1583.

[0086] 实施例5:金(III)络合物(S,S)-2的合成



[0088] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率91%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 7.91 (d, J = 9.9Hz, 1H), 7.67 (dd, J = 7.8, 4.1Hz, 2H), 7.54 (d, J = 7.5Hz, 1H), 7.45 (d, J = 7.8Hz, 1H), 7.33 (d, J = 7.7Hz, 1H), 7.27-7.10 (m, 6H), 7.07-6.95 (m, 2H), 6.75 (d, J = 7.9Hz, 1H), 6.60 (d, J = 9.8Hz, 1H), 4.78 (dt, J = 15.1, 9.1Hz, 2H), 4.70-4.61 (m, 1H), 2.92 (qd, J = 10.8, 6.8Hz, 1H), 1.09 (d, J = 7.1Hz, 3H), 0.95 (d, J = 6.9Hz, 3H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ 200.6, 178.6, 170.5, 147.1, 144.8, 140.6, 133.5, 132.9, 130.5, 130.4, 129.7, 129.3, 129.1, 129.0, 128.71, 128.68, 128.2, 127.6, 126.7, 126.5, 126.0, 125.3, 121.6, 120.8, 120.7, 73.1, 70.1, 67.6, 29.2, 18.8, 15.1. HRMS (ESI): Calcd. for [C₃₂H₂₇AuNO₃]⁺ 670.1651, found 670.1588.

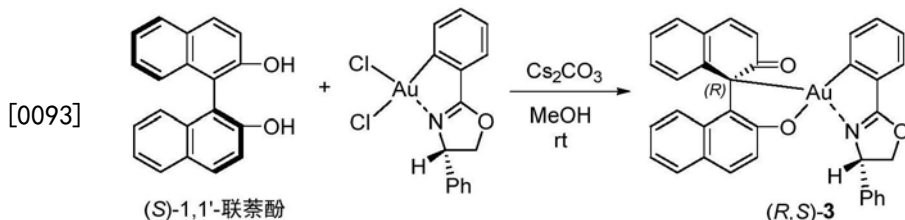
[0089] 实施例6:金(III)络合物(S,R)-2的合成



[0091] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率87%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 7.93 (d, J = 9.9Hz, 1H), 7.73-7.64 (m, 2H), 7.51 (d, J = 7.3Hz, 1H), 7.44 (d, J = 7.7Hz, 1H), 7.39-7.30 (m, 2H), 7.27-7.15 (m, 4H), 7.11 (dd, J = 11.0, 4.1Hz, 1H), 7.07-6.99 (m, 2H), 6.84-6.75 (m,

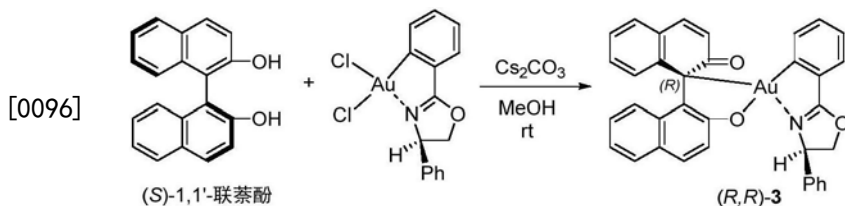
1H), 6.66 (d, J=9.8Hz, 1H), 1.06 (d, J=7.1Hz, 3H), 0.96 (d, J=6.8Hz, 3H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ200.9, 178.6, 170.2, 147.0, 145.1, 140.6, 133.8, 132.8, 130.5, 130.4, 129.8, 129.13, 129.10, 128.9, 128.81, 128.75, 128.2, 127.7, 126.8, 126.6, 126.1, 125.4, 121.6, 120.9, 120.8, 72.7, 70.2, 67.7, 28.8, 18.8, 14.6. HRMS (ESI): Calcd. for [C₃₂H₂₇AuNO₃]⁺670.1651, found 670.1664.

[0092] 实施例7:金(III)络合物(R,S)-3的合成



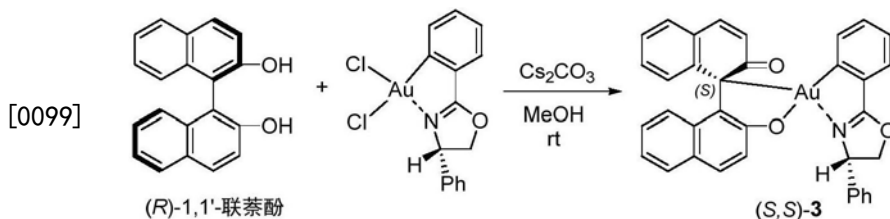
[0094] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率94%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.88 (d, J=9.9Hz, 1H), 7.66-7.61 (m, 1H), 7.59 (d, J=8.9Hz, 1H), 7.54-7.39 (m, 7H), 7.23 (ddd, J=18.8, 13.3, 7.9Hz, 5H), 7.06 (t, J=7.2Hz, 1H), 7.02-6.91 (m, 3H), 6.67 (d, J=7.7Hz, 1H), 6.58 (d, J=9.8Hz, 1H), 5.72 (dd, J=9.9, 6.1Hz, 1H), 5.23 (t, J=9.5Hz, 1H), 4.94 (dd, J=9.0, 6.1Hz, 1H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ200.5, 179.2, 170.6, 146.9, 144.8, 141.0, 138.6, 133.8, 132.8, 130.5, 130.3, 130.2, 129.7, 129.2, 129.0, 128.9, 128.6, 128.1, 127.9, 127.4, 126.7, 126.5, 125.9, 125.0, 121.6, 120.65, 120.59, 79.8, 70.2, 65.7. HRMS (ESI): Calcd. for [C₃₅H₂₅AuNO₃]⁺704.1494, found 704.1411.

[0095] 实施例8:金(III)络合物(R,R)-3的合成



[0097] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率93%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.89 (d, J=9.9Hz, 1H), 7.67-7.62 (m, 1H), 7.60 (d, J=8.9Hz, 1H), 7.56-7.38 (m, 7H), 7.33-7.13 (m, 5H), 7.10-6.91 (m, 4H), 6.73-6.64 (m, 1H), 6.59 (d, J=9.8Hz, 1H), 5.72 (dd, J=10.0, 6.0Hz, 1H), 5.20 (t, J=9.5Hz, 1H), 4.89 (dd, J=9.0, 6.1Hz, 1H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ200.6, 179.2, 170.5, 146.9, 144.9, 140.8, 138.7, 133.8, 132.8, 130.5, 130.3, 130.2, 129.6, 129.2, 129.0, 128.90, 128.88, 128.6, 128.5, 128.1, 127.9, 127.4, 126.8, 126.5, 126.0, 125.0, 121.6, 120.7, 120.6, 79.9, 70.2, 65.7. HRMS (ESI): Calcd. for [C₃₅H₂₅AuNO₃]⁺704.1494, found 704.1480.

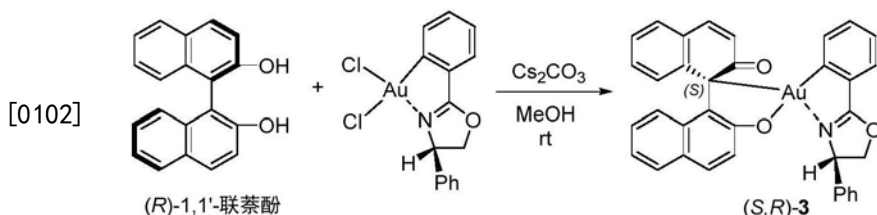
[0098] 实施例9:金(III)络合物(S,S)-3的合成



[0100] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率96%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.89 (d, J

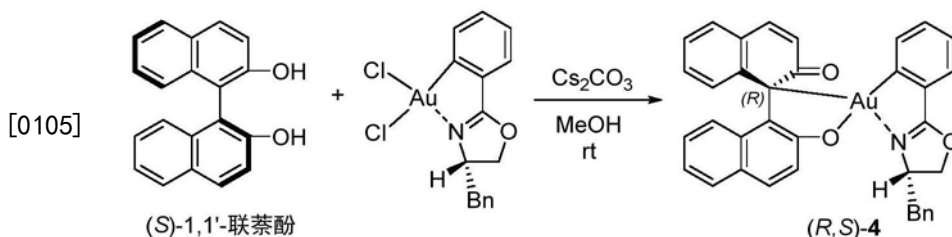
=9.9Hz, 1H), 7.68-7.62 (m, 1H), 7.60 (d, J=8.9Hz, 1H), 7.55-7.38 (m, 7H), 7.23 (ddd, J=21.8, 12.6, 6.7Hz, 5H), 7.09-6.91 (m, 4H), 6.68 (d, J=7.5Hz, 1H), 6.59 (d, J=9.8Hz, 1H), 5.71 (dd, J=9.9, 6.0Hz, 1H), 5.20 (t, J=9.5Hz, 1H), 4.90 (dd, J=9.0, 6.1Hz, 1H). ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ 200.5, 179.2, 170.6, 146.9, 144.9, 140.9, 138.7, 133.8, 132.8, 130.5, 130.3, 130.2, 129.6, 129.2, 129.0, 128.9, 128.6, 128.6, 128.1, 127.9, 127.4, 126.8, 126.5, 125.9, 125.0, 121.6, 120.7, 120.6, 79.9, 70.2, 65.7. HRMS (ESI): Calcd. for $[\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{AuNO}_3]^+$ 704.1494, found 704.1449.

[0101] 实施例10: 金(III)络合物(S,R)-3的合成



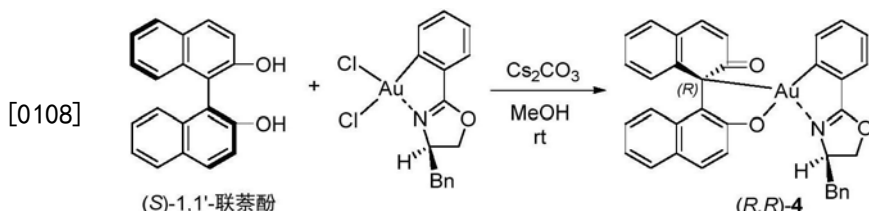
[0103] 具体操作参见实施例1, 橙红色固体, 收率94%。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.91 (d, J=9.8Hz, 1H), 7.63 (dd, J=6.0, 3.1Hz, 1H), 7.58 (d, J=8.9Hz, 1H), 7.53-7.35 (m, 9H), 7.25 (dt, J=14.6, 6.6Hz, 2H), 7.17 (t, J=7.3Hz, 1H), 7.09 (t, J=7.4Hz, 1H), 6.99 (dd, J=6.2, 3.1Hz, 2H), 6.91 (d, J=8.9Hz, 1H), 6.74 (dd, J=5.9, 3.3Hz, 1H), 6.65 (d, J=9.8Hz, 1H), 5.67 (dd, J=9.7, 6.0Hz, 1H), 5.16 (t, J=9.4Hz, 1H), 4.86 (dd, J=8.8, 6.2Hz, 1H). ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ 200.7, 179.4, 170.3, 147.1, 144.9, 141.4, 138.3, 134.2, 132.6, 130.5, 130.4, 130.34, 130.32, 129.2, 129.02, 128.97, 128.9, 128.8, 128.6, 128.2, 127.9, 127.0, 126.7, 126.5, 126.0, 125.1, 121.5, 120.7, 120.6, 80.00, 70.1, 65.6. HRMS (ESI): Calcd. for $[\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{AuNO}_3]^+$ 704.1494, found 704.1495.

[0104] 实施例11: 金(III)络合物(R,S)-4的合成



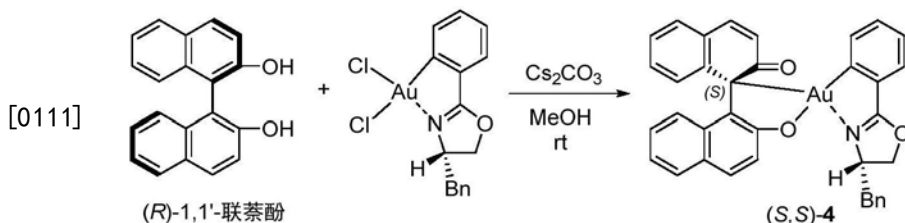
[0106] 具体操作参见实施例1, 橙红色固体, 收率92%。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.95 (d, J=9.9Hz, 1H), 7.76-7.65 (m, 2H), 7.53 (d, J=7.1Hz, 1H), 7.49 (d, J=7.7Hz, 1H), 7.45-7.35 (m, 5H), 7.33-7.10 (m, 8H), 7.08-6.99 (m, 2H), 6.81 (dd, J=5.8, 3.7Hz, 1H), 6.68 (d, J=9.8Hz, 1H), 5.00-4.86 (m, 1H), 4.83-4.70 (m, 2H), 3.99 (dd, J=13.7, 3.2Hz, 1H), 3.12 (dd, J=13.7, 9.4Hz, 1H). ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ 200.7, 179.0, 170.2, 147.0, 145.0, 140.7, 135.9, 133.9, 132.8, 130.6, 130.4, 129.8, 129.6, 129.2, 129.1, 129.0, 128.9, 128.82, 128.76, 128.2, 127.8, 127.1, 126.7, 126.6, 126.1, 125.4, 121.7, 120.9, 120.8, 76.6, 70.3, 63.9, 39.6. HRMS (ESI): Calcd. for $[\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{AuNO}_3]^+$ 718.1651, found 718.1602.

[0107] 实施例12: 金(III)络合物(R,R)-4的合成



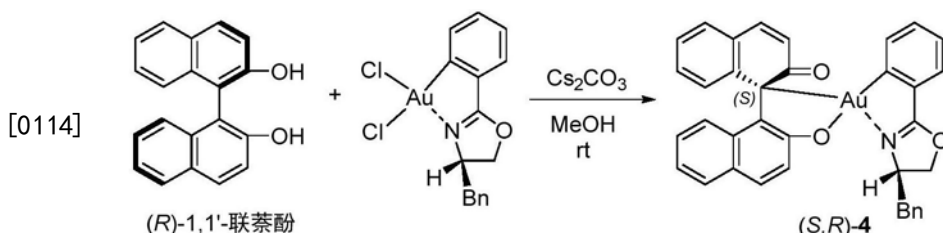
[0109] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率91%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.94 (d, J=9.9Hz, 1H), 7.69 (dd, J=9.1, 3.1Hz, 2H), 7.53 (dd, J=15.7, 7.5Hz, 2H), 7.39 (dt, J=14.8, 7.3Hz, 4H), 7.33-7.21 (m, 6H), 7.17 (dd, J=14.0, 7.2Hz, 2H), 7.07-6.96 (m, 2H), 6.82-6.72 (m, 1H), 6.65 (d, J=9.8Hz, 1H), 4.93 (qd, J=9.5, 3.2Hz, 1H), 4.82 (t, J=9.1Hz, 1H), 4.67 (dd, J=8.6, 7.3Hz, 1H), 3.98 (dd, J=13.6, 3.2Hz, 1H), 3.12 (dd, J=13.6, 9.3Hz, 1H)。¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ200.5, 179.0, 170.6, 147.2, 144.9, 140.8, 136.1, 133.8, 132.9, 130.4, 130.3, 129.7, 129.5, 129.2, 129.1, 129.0, 128.9, 128.8, 128.2, 127.7, 127.2, 126.7, 126.6, 126.0, 125.3, 121.7, 120.8, 120.8, 70.3, 64.0, 39.6. HRMS (ESI): Calcd. for [C₃₆H₂₇AuNO₃]⁺ 718.1651, found 718.1568.

[0110] 实施例13: (O[^]C, C[^]N)-Au (III) 络合物 (S,S)-4的合成



[0112] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率93%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.94 (d, J=9.9Hz, 1H), 7.69 (dd, J=9.2, 2.9Hz, 2H), 7.55 (d, J=6.9Hz, 1H), 7.51 (d, J=7.7Hz, 1H), 7.45-7.34 (m, 4H), 7.33-7.13 (m, 9H), 7.09-6.97 (m, 2H), 6.77 (d, J=7.3Hz, 1H), 6.65 (d, J=9.8Hz, 1H), 4.99-4.89 (m, 1H), 4.83 (t, J=9.1Hz, 1H), 4.68 (dd, J=8.7, 7.3Hz, 1H), 3.98 (dd, J=13.6, 3.2Hz, 1H), 3.12 (dd, J=13.6, 9.3Hz, 1H)。¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ200.6, 179.0, 170.6, 147.2, 144.9, 140.8, 136.1, 133.8, 132.9, 130.4, 130.3, 129.7, 129.5, 129.2, 129.1, 129.00, 128.96, 128.8, 128.2, 127.7, 127.2, 126.7, 126.6, 126.0, 125.3, 121.7, 120.9, 120.8, 76.9, 70.3, 64.0, 39.6. HRMS (ESI): Calcd. for [C₃₆H₂₇AuNO₃]⁺ 718.1651, found 718.1595.

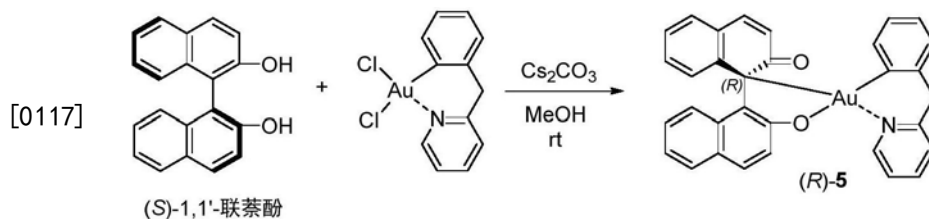
[0113] 实施例14: 金 (III) 络合物 (S,R)-4的合成



[0115] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率88%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.94 (d, J=9.9Hz, 1H), 7.75-7.65 (m, 2H), 7.53 (d, J=7.2Hz, 1H), 7.48 (d, J=7.7Hz, 1H), 7.45-7.34 (m, 5H), 7.33-7.09 (m, 7H), 7.08-6.98 (m, 2H), 6.80 (dd, J=6.4, 2.9Hz, 1H), 6.68 (d, J=9.8Hz, 1H), 5.02-4.85 (m, 1H), 4.85-4.68 (m, 2H), 3.99 (dd, J=13.7, 3.2Hz, 1H), 3.12 (dd, J

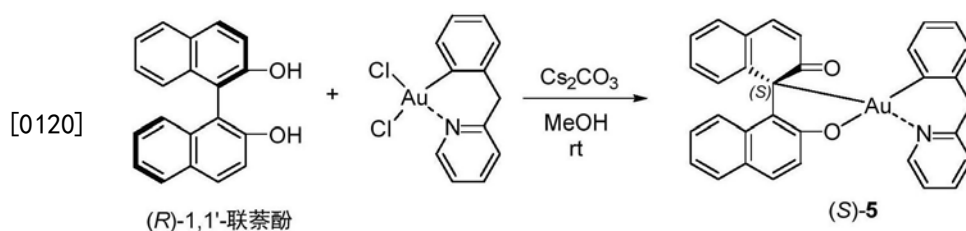
=13.8, 9.4 Hz, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 200.7, 179.0, 170.2, 147.0, 145.0, 140.7, 135.9, 133.9, 132.8, 130.6, 130.4, 129.8, 129.6, 129.2, 129.1, 129.0, 128.9, 128.8, 128.7, 128.2, 127.8, 127.1, 126.7, 126.6, 126.1, 125.4, 121.6, 121.0, 120.8, 70.3, 63.9, 39.6. HRMS (ESI): Calcd. for $[\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{AuNO}_3]^+$ 718.1651, found 718.1583.

[0116] 实施例15: 金(III)络合物(R)-5的合成



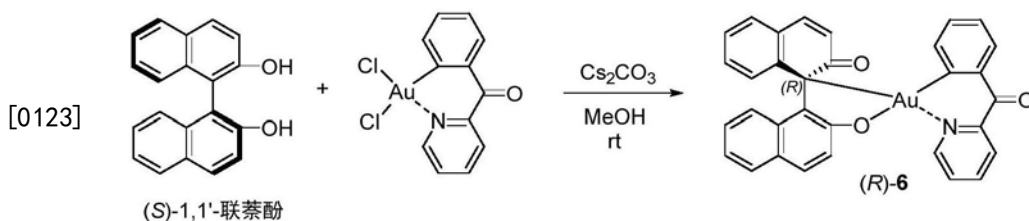
[0118] 具体操作参见实施例1, 橙红色固体, 收率87%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.00 (d, $J=4.9$ Hz, 1H), 7.93-7.87 (m, 1H), 7.73-7.66 (m, 2H), 7.60 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.54-7.41 (m, 3H), 7.37-7.29 (m, 2H), 7.26 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 7.22-7.17 (m, 1H), 7.09-7.04 (m, 1H), 7.02 (t, $J=7.3$ Hz, 2H), 6.99-6.94 (m, 1H), 6.74 (t, $J=6.7$ Hz, 1H), 6.45 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 6.12 (d, $J=9.9$ Hz, 1H), 5.61 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 4.48 (d, $J=14.6$ Hz, 1H), 3.92 (d, $J=14.7$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 199.5, 169.6, 156.6, 149.6, 144.6, 143.3, 141.0, 137.9, 136.1, 133.1, 130.5, 130.4, 130.0, 129.7, 128.9, 128.7, 128.1, 127.0, 126.8, 126.6, 126.3, 126.0, 125.8, 123.8, 123.6, 121.7, 121.4, 120.8, 68.8, 48.0. HRMS (ESI): Calcd. for $[\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{AuNO}_2]^+$ 650.1389, found 650.1371.

[0119] 实施例16: 金(III)络合物(S)-5的合成



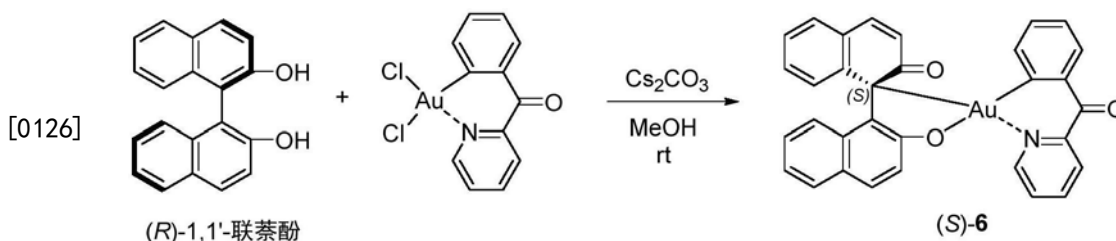
[0121] 具体操作参见实施例1, 橙红色固体, 收率84%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.00 (d, $J=4.8$ Hz, 1H), 7.89 (t, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.75-7.66 (m, 2H), 7.59 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.55-7.40 (m, 3H), 7.37-7.29 (m, 2H), 7.26 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 7.23-7.18 (m, 1H), 7.06 (dd, $J=9.2, 3.0$ Hz, 1H), 7.02 (t, $J=7.1$ Hz, 2H), 6.99-6.94 (m, 1H), 6.75 (t, $J=6.7$ Hz, 1H), 6.45 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 6.13 (d, $J=9.8$ Hz, 1H), 5.61 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 4.47 (d, $J=14.6$ Hz, 1H), 3.92 (d, $J=14.6$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 199.6, 169.7, 156.4, 149.4, 144.7, 143.4, 141.1, 137.9, 136.1, 133.1, 130.5, 130.4, 130.1, 129.6, 128.9, 128.6, 128.2, 127.0, 126.8, 126.6, 126.3, 126.0, 125.8, 123.8, 123.6, 121.8, 121.5, 120.8, 68.8, 47.9. HRMS (ESI): Calcd. for $[\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{AuNO}_2]^+$ 650.1389, found 650.1362.

[0122] 实施例17: 金(III)络合物(R)-6的合成



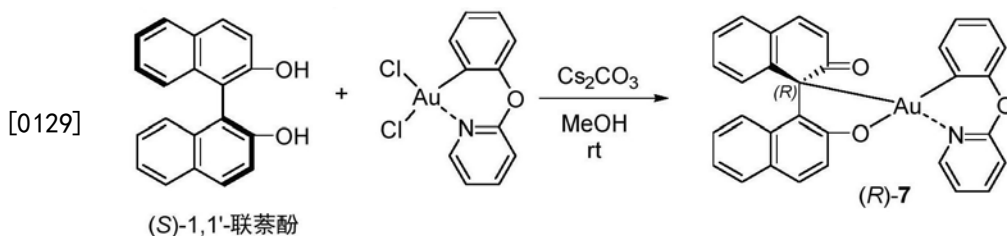
[0124] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率86%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ9.33 (d, J=4.8Hz, 1H), 8.35 (d, J=7.1Hz, 1H), 8.23 (td, J=7.7, 1.3Hz, 1H), 7.88 (t, J=5.9Hz, 1H), 7.76-7.58 (m, 3H), 7.51 (d, J=7.6Hz, 1H), 7.41-7.31 (m, 2H), 7.30-7.21 (m, 4H), 7.17 (d, J=8.9Hz, 1H), 7.08 (td, J=7.7, 1.4Hz, 1H), 7.03 (t, J=7.3Hz, 1H), 6.96 (t, J=7.0Hz, 1H), 6.44 (d, J=8.2Hz, 1H), 6.16 (d, J=9.9Hz, 1H)。¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ198.8, 189.8, 169.0, 149.4, 148.7, 144.4, 143.4, 141.8, 136.2, 133.9, 132.8, 132.1, 130.5, 130.2, 129.9, 129.1, 129.0, 128.7, 128.4, 128.2, 127.2, 126.8, 126.4, 126.0, 123.7, 121.32, 121.30, 121.0, 70.1. HRMS (ESI): Calcd. for [C₃₂H₂₁AuNO₃]⁺664.1181, found 664.1164.

[0125] 实施例18:金(III)络合物(S)-6的合成



[0127] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率90%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ9.33 (d, J=5.2Hz, 1H), 8.35 (d, J=7.6Hz, 1H), 8.23 (td, J=7.8, 1.3Hz, 1H), 7.88 (t, J=6.0Hz, 1H), 7.74-7.61 (m, 3H), 7.52 (d, J=7.8Hz, 1H), 7.42-7.31 (m, 2H), 7.31-7.21 (m, 4H), 7.17 (d, J=8.9Hz, 1H), 7.08 (t, J=7.6Hz, 1H), 7.03 (t, J=7.3Hz, 1H), 6.97 (t, J=7.0Hz, 1H), 6.44 (d, J=8.3Hz, 1H), 6.17 (d, J=9.9Hz, 1H)。¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ198.8, 189.8, 168.9, 149.4, 148.8, 144.4, 143.4, 141.8, 136.1, 133.9, 132.8, 132.2, 130.6, 130.2, 129.8, 129.1, 129.0, 128.7, 128.4, 128.2, 127.22, 127.15, 126.8, 126.4, 126.1, 123.7, 121.32, 121.30, 121.0, 70.1. HRMS (ESI): Calcd. for [C₃₂H₂₁AuNO₃]⁺664.1181, found 664.1175.

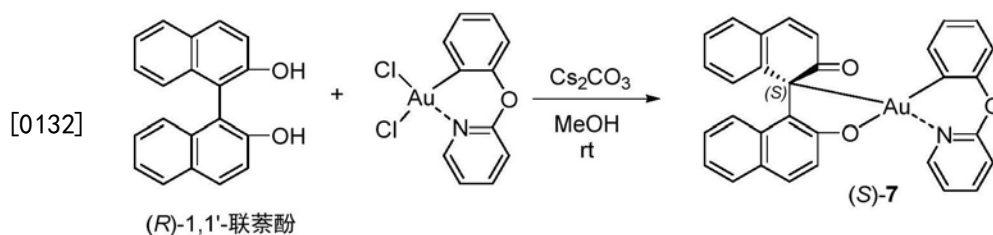
[0128] 实施例19:金(III)络合物(R)-7的合成



[0130] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率87%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ8.89 (dd, J=6.1, 1.7Hz, 1H), 8.08-7.97 (m, 1H), 7.70 (dd, J=8.1, 3.7Hz, 2H), 7.53 (d, J=7.7Hz, 1H), 7.49-7.37 (m, 4H), 7.35 (t, J=7.4Hz, 1H), 7.31-7.25 (m, 2H), 7.20 (d, J=8.9Hz, 1H), 7.17-7.09 (m, 2H), 7.07-6.95 (m, 2H), 6.88-6.78 (m, 1H), 6.50 (d, J=8.3Hz, 1H), 6.27 (d, J=9.9Hz, 1H), 6.01 (d, J=8.0Hz, 1H)。¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ199.1, 169.2, 158.3, 151.8, 146.5, 144.4, 143.8, 143.6, 132.8, 130.5, 130.4, 130.2, 130.1, 130.0, 129.1, 128.22,

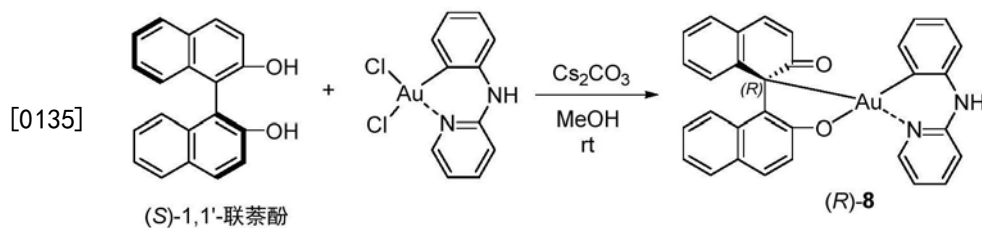
128.19, 128.16, 127.3, 126.8, 126.1, 125.6, 124.0, 121.9, 121.32, 121.28, 121.2, 121.0, 118.1, 116.2, 69.8. HRMS (ESI) : Calcd. for $[C_{31}H_{21}AuNO_3]^+$ 652.1181, found 652.1161.

[0131] 实施例20: 金(III)络合物(S)-7的合成



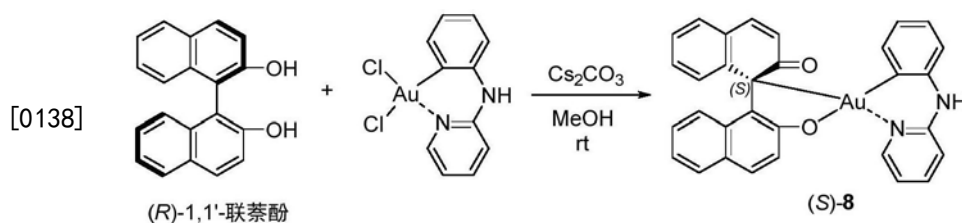
[0133] 具体操作参见实施例1, 橙红色固体, 收率85%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 8.88 (dd, J = 6.1, 1.8Hz, 1H), 8.02 (td, J = 8.3, 1.8Hz, 1H), 7.70 (dd, J = 8.2, 4.2Hz, 2H), 7.53 (d, J = 7.6Hz, 1H), 7.49-7.37 (m, 4H), 7.37-7.32 (m, 1H), 7.31-7.25 (m, 2H), 7.20 (d, J = 8.9Hz, 1H), 7.17-7.08 (m, 2H), 7.07-7.01 (m, 1H), 7.01-6.95 (m, 1H), 6.88-6.77 (m, 1H), 6.50 (d, J = 8.3Hz, 1H), 6.27 (d, J = 9.9Hz, 1H), 6.06-5.95 (m, 1H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ 199.0, 169.2, 158.4, 151.8, 146.4, 144.5, 143.8, 143.5, 132.9, 130.52, 130.45, 130.2, 130.1, 130.0, 129.1, 128.20, 128.17, 128.1, 127.4, 126.8, 126.0, 125.6, 124.0, 121.9, 121.3, 121.2, 120.9, 118.1, 116.2, 69.8. HRMS (ESI) : Calcd. for $[C_{31}H_{21}AuNO_3]^+$ 652.1181, found 652.1165.

[0134] 实施例19: 金(III)络合物(R)-8的合成



[0136] 具体操作参见实施例1, 黄色固体, 收率84%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 8.92 (s, 1H), 8.37 (d, J = 5.3Hz, 1H), 7.77 (d, J = 8.9Hz, 1H), 7.75-7.70 (m, 1H), 7.60 (d, J = 7.4Hz, 1H), 7.56-7.45 (m, 3H), 7.43-7.32 (m, 3H), 7.29 (d, J = 8.9Hz, 1H), 7.11 (d, J = 7.0Hz, 1H), 7.03 (td, J = 12.8, 6.3Hz, 2H), 6.97 (t, J = 7.4Hz, 1H), 6.70 (t, J = 6.4Hz, 1H), 6.58 (t, J = 7.5Hz, 1H), 6.47 (d, J = 7.9Hz, 1H), 6.30 (d, J = 9.8Hz, 1H), 5.65 (d, J = 7.8Hz, 1H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ 202.9, 169.4, 150.0, 145.3, 145.1, 144.6, 140.0, 137.0, 133.3, 130.8, 130.7, 130.5, 129.8, 128.9, 128.7, 128.4, 128.3, 127.3, 126.6, 126.3, 124.0, 123.5, 121.4, 121.1, 121.0, 118.8, 116.9, 115.6, 115.4, 70.0. HRMS (ESI) : Calcd. for $[C_{31}H_{22}AuN_2O_2]^+$ 651.1341, found 651.1346.

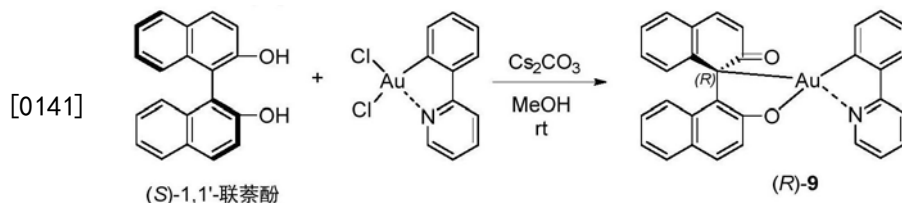
[0137] 实施例20: 金(III)络合物(S)-8的合成



[0139] 具体操作参见实施例1, 黄色固体, 收率80%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 8.92 (s, 1H),

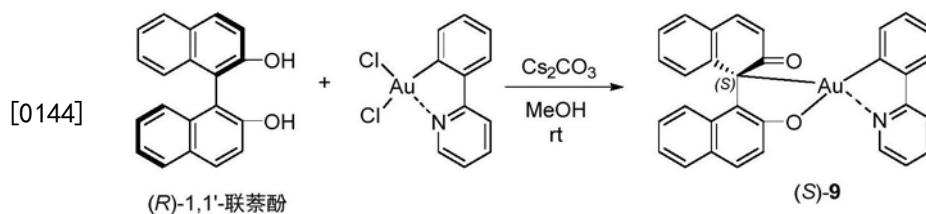
8.37 (d, $J=5.2\text{Hz}$, 1H), 7.77 (d, $J=8.9\text{Hz}$, 1H), 7.75-7.69 (m, 1H), 7.60 (d, $J=7.4\text{Hz}$, 1H), 7.56-7.44 (m, 3H), 7.43-7.32 (m, 3H), 7.28 (d, $J=8.9\text{Hz}$, 2H), 7.11 (d, $J=7.8\text{Hz}$, 1H), 7.03 (td, $J=12.8, 6.2\text{Hz}$, 2H), 6.96 (t, $J=7.4\text{Hz}$, 1H), 6.70 (t, $J=6.5\text{Hz}$, 1H), 6.58 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 1H), 6.46 (d, $J=7.9\text{Hz}$, 1H), 6.30 (d, $J=9.8\text{Hz}$, 1H), 5.65 (d, $J=7.8\text{Hz}$, 1H). ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3): δ 202.9, 169.4, 150.0, 145.3, 145.1, 144.6, 140.0, 137.0, 133.3, 130.8, 130.7, 130.5, 129.8, 128.9, 128.7, 128.4, 128.3, 127.3, 126.6, 126.3, 124.0, 123.5, 121.4, 121.05, 120.96, 118.8, 116.9, 115.6, 115.4, 70.0. HRMS (ESI): Calcd. for $[\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{AuN}_2\text{O}_2]^+$ 651.1341, found 651.1315.

[0140] 实施例21:金(III)络合物(R)-9的合成



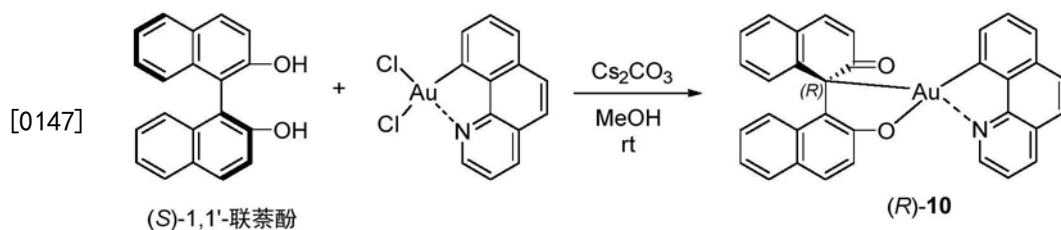
[0142] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率91%。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 9.44 (d, $J=5.0\text{Hz}$, 1H), 8.04 (td, $J=8.0, 1.4\text{Hz}$, 1H), 7.96 (d, $J=9.9\text{Hz}$, 1H), 7.85 (d, $J=8.1\text{Hz}$, 1H), 7.75-7.67 (m, 2H), 7.54 (t, $J=6.7\text{Hz}$, 3H), 7.47 (d, $J=7.8\text{Hz}$, 1H), 7.28-7.18 (m, 4H), 7.15-7.08 (m, 2H), 7.07-6.99 (m, 2H), 6.79 (d, $J=7.6\text{Hz}$, 1H), 6.67 (d, $J=9.8\text{Hz}$, 1H). ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ 200.8, 168.4, 162.4, 147.5, 147.2, 145.0, 143.7, 142.6, 141.7, 133.3, 131.2, 130.9, 130.6, 130.5, 130.3, 129.22, 129.16, 128.9, 128.6, 128.2, 127.3, 126.4, 126.3, 126.0, 124.7, 123.3, 121.7, 120.9, 120.8, 119.8, 68.5. HRMS (ESI): Calcd. for $[\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{AuNO}_2]^+$ 636.1232, found 636.1221.

[0143] 实施例22:金(III)络合物(S)-9的合成



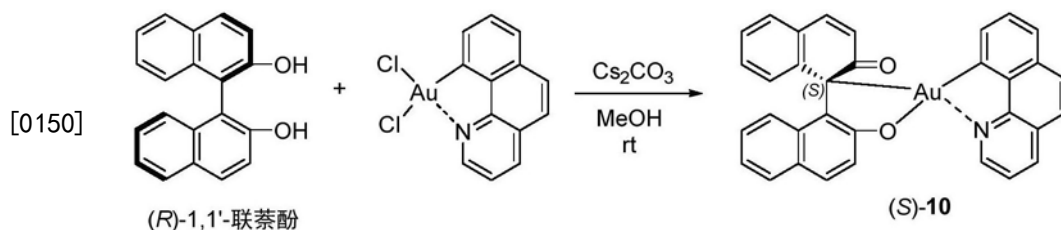
[0145] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率95%。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 9.44 (d, $J=5.0\text{Hz}$, 1H), 8.04 (td, $J=8.0, 1.4\text{Hz}$, 1H), 7.96 (d, $J=9.9\text{Hz}$, 1H), 7.85 (d, $J=8.1\text{Hz}$, 1H), 7.75-7.65 (m, 2H), 7.54 (t, $J=6.7\text{Hz}$, 3H), 7.47 (d, $J=7.8\text{Hz}$, 1H), 7.28-7.17 (m, 4H), 7.16-7.08 (m, 2H), 7.07-6.98 (m, 2H), 6.79 (d, $J=7.4\text{Hz}$, 1H), 6.67 (d, $J=9.8\text{Hz}$, 1H). ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ 200.8, 168.4, 162.3, 147.5, 147.2, 145.0, 143.7, 142.5, 141.8, 133.3, 131.2, 130.9, 130.6, 130.5, 130.3, 129.21, 129.16, 128.9, 128.7, 128.2, 127.3, 126.5, 126.3, 126.1, 124.8, 123.3, 121.7, 120.9, 120.8, 119.8, 68.5. HRMS (ESI): Calcd. for $[\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{AuNO}_2]^+$ 636.1232, found 636.1227.

[0146] 实施例23:金(III)络合物(R)-10的合成



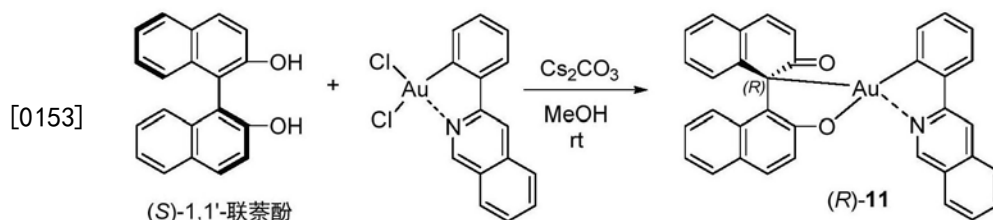
[0148] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率91%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ9.62 (d, J=4.9Hz, 1H), 8.51 (d, J=8.0Hz, 1H), 8.05 (d, J=10.0Hz, 1H), 7.87 (dd, J=8.0, 5.0Hz, 1H), 7.81 (d, J=8.6Hz, 1H), 7.78-7.65 (m, 4H), 7.60 (d, J=7.9Hz, 1H), 7.51 (dt, J=15.0, 7.3Hz, 3H), 7.34 (d, J=8.7Hz, 1H), 7.21 (t, J=7.3Hz, 1H), 7.14-7.01 (m, 3H), 6.83 (d, J=7.1Hz, 1H), 6.73 (d, J=10.0Hz, 1H)。¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ200.6, 169.0, 151.2, 147.3, 146.4, 145.1, 141.0, 139.9, 139.7, 134.5, 133.2, 130.7, 130.6, 130.4, 130.08, 130.05, 129.2, 128.9, 128.9, 128.80, 128.77, 128.3, 127.8, 126.5, 126.13, 126.06, 125.9, 123.5, 122.1, 121.7, 121.0, 120.8, 68.9。HRMS (ESI): Calcd. for [C₃₃H₂₁AuNO₂]⁺660.1232, found 660.1243.

[0149] 实施例24:金(III)络合物(S)-10的合成



[0151] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率88%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ9.58 (d, J=4.4Hz, 1H), 8.49 (d, J=8.0Hz, 1H), 8.05 (d, J=9.9Hz, 1H), 7.85 (dd, J=8.0, 5.2Hz, 1H), 7.80-7.71 (m, 3H), 7.70 (d, J=7.6Hz, 1H), 7.66 (d, J=8.7Hz, 1H), 7.60 (d, J=7.5Hz, 1H), 7.55-7.44 (m, 3H), 7.35 (d, J=8.8Hz, 1H), 7.21 (t, J=7.4Hz, 1H), 7.14-7.01 (m, 3H), 6.83 (d, J=9.0Hz, 1H), 6.74 (d, J=9.9Hz, 1H)。¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ200.6, 168.9, 151.2, 147.3, 146.4, 145.2, 141.0, 140.0, 134.5, 133.2, 130.7, 130.6, 130.4, 130.1, 130.0, 129.2, 128.91, 128.85, 128.81, 128.75, 128.3, 127.8, 126.5, 126.13, 126.06, 125.9, 123.5, 122.1, 121.7, 121.0, 120.8, 68.9。HRMS (ESI): Calcd. for [C₃₃H₂₁AuNO₂]⁺660.1232, found 660.1211.

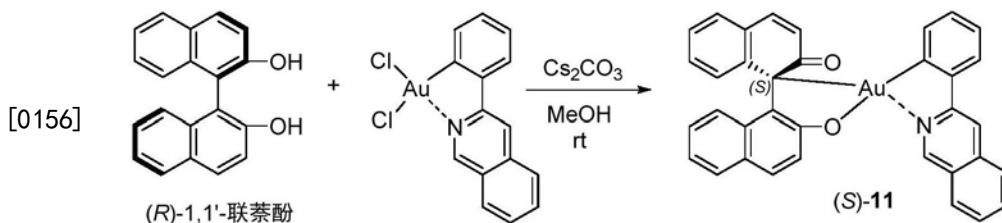
[0152] 实施例25:金(III)络合物(R)-11的合成



[0154] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率83%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ10.02 (s, 1H), 8.20 (d, J=8.4Hz, 1H), 8.17 (s, 1H), 7.99 (t, J=7.9Hz, 2H), 7.92 (t, J=7.3Hz, 1H), 7.82-7.70 (m, 3H), 7.64 (d, J=7.7Hz, 1H), 7.57 (d, J=7.8Hz, 1H), 7.50 (d, J=7.7Hz, 1H), 7.37 (d, J=8.8Hz, 1H), 7.26-7.18 (m, 3H), 7.15-7.01 (m, 4H), 6.83 (d, J=7.8Hz, 1H), 6.70

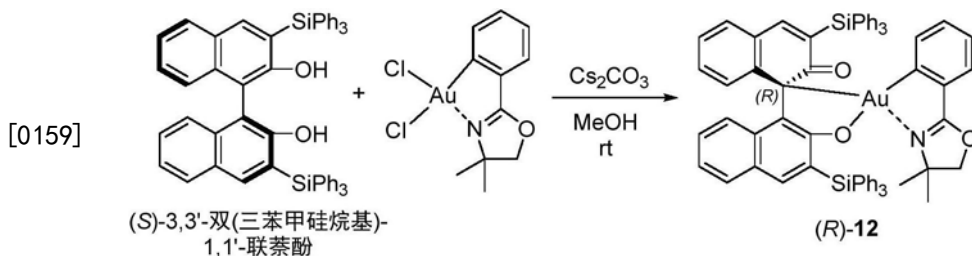
(d, $J=9.8\text{Hz}$, 1H). ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3): δ 207.0, 201.1, 168.2, 154.0, 151.5, 147.3, 145.1, 143.7, 141.1, 138.1, 134.2, 133.4, 130.7, 130.64, 130.59, 130.4, 130.0, 129.6, 129.3, 129.2, 129.0, 128.9, 128.7, 128.3, 127.5, 127.2, 126.5, 126.4, 126.1, 123.8, 121.7, 121.0, 120.9, 116.5, 68.4. HRMS (ESI): Calcd. for $[\text{C}_{35}\text{H}_{23}\text{AuNO}_2]^+$ 686.1389, found 686.1407.

[0155] 实施例26: 金(III)络合物(S)-11的合成



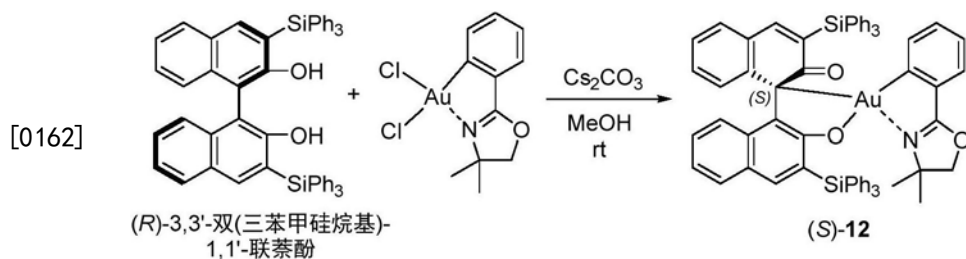
[0157] 具体操作参见实施例1, 橙红色固体, 收率89%。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 10.02 (s, 1H), 8.20 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 1H), 8.17 (s, 1H), 7.99 (t, $J=8.1\text{Hz}$, 2H), 7.92 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 1H), 7.81-7.69 (m, 3H), 7.63 (d, $J=7.6\text{Hz}$, 1H), 7.56 (d, $J=7.9\text{Hz}$, 1H), 7.50 (d, $J=7.8\text{Hz}$, 1H), 7.36 (d, $J=8.9\text{Hz}$, 1H), 7.28-7.16 (m, 4H), 7.15-7.01 (m, 4H), 6.83 (d, $J=7.3\text{Hz}$, 1H), 6.69 (d, $J=9.8\text{Hz}$, 1H). ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ 201.0, 168.3, 154.1, 151.5, 147.3, 145.0, 143.7, 141.2, 138.1, 134.2, 133.4, 130.8, 130.7, 130.6, 130.3, 130.0, 129.6, 129.3, 129.2, 128.92, 128.88, 128.6, 128.2, 127.5, 127.4, 127.2, 126.5, 126.4, 126.1, 123.8, 121.7, 121.0, 120.9, 116.5, 68.5. HRMS (ESI): Calcd. for $[\text{C}_{35}\text{H}_{23}\text{AuNO}_2]^+$ 686.1389, found 686.1371.

[0158] 实施例27: 金(III)络合物(R)-12的合成



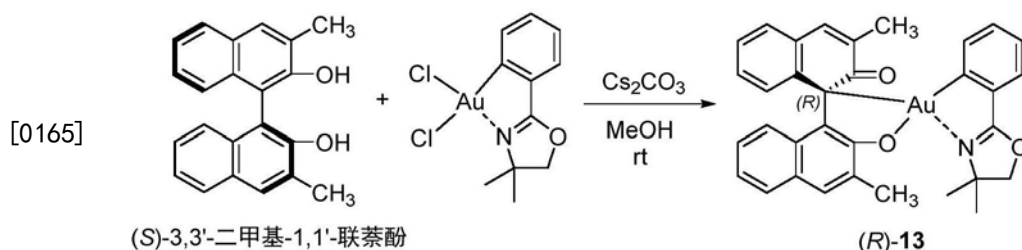
[0160] 具体操作参见实施例1, 橙红色固体, 收率77%。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.92 (s, 1H), 7.84-7.75 (m, 6H), 7.61-7.55 (m, 1H), 7.52-7.44 (m, 8H), 7.43-7.35 (m, 11H), 7.33 (d, $J=7.4\text{Hz}$, 3H), 7.26-7.16 (m, 11H), 7.09 (dd, $J=8.2, 6.0\text{Hz}$, 1H), 7.01 (t, $J=6.9\text{Hz}$, 2H), 4.26 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 1H), 4.15 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 1H), 0.65 (s, 6H). ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ 201.9, 176.5, 174.9, 156.6, 148.1, 142.4, 140.1, 137.4, 136.7, 136.34, 136.28, 134.7, 134.1, 133.1, 130.8, 130.5, 130.22, 130.16, 129.5, 129.1, 129.0, 128.71, 128.69, 127.9, 127.6, 127.4, 126.75, 126.72, 126.5, 126.0, 124.6, 121.2, 120.5, 84.2, 70.6, 66.7, 25.7, 25.3. HRMS (ESI): Calcd. for $[\text{C}_{67}\text{H}_{53}\text{AuNO}_3\text{Si}_2]^+$ 1172.3224, found 1172.3246.

[0161] 实施例28: 金(III)络合物(S)-12的合成



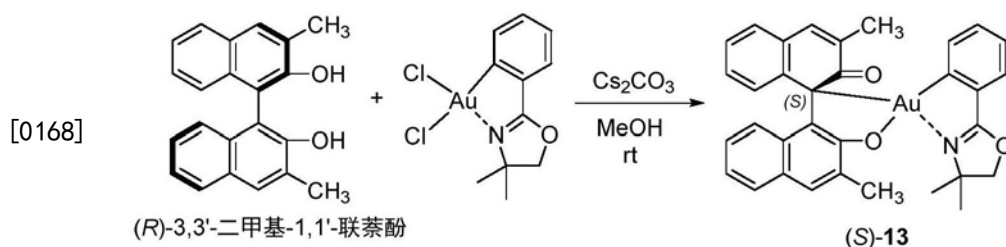
[0163] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率72%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.90 (s, 1H), 7.84-7.72 (m, 6H), 7.60-7.53 (m, 1H), 7.46 (dd, J=17.6, 7.3Hz, 8H), 7.42-7.29 (m, 14H), 7.26-7.13 (m, 11H), 7.10-7.03 (m, 1H), 6.99 (t, J=7.6Hz, 2H), 4.25 (d, J=8.3Hz, 1H), 4.14 (d, J=8.3Hz, 1H), 0.64 (s, 6H)。¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ201.9, 176.5, 174.9, 156.5, 148.1, 142.3, 140.1, 137.4, 136.7, 136.3, 134.7, 134.1, 133.1, 130.79, 130.5, 130.2, 130.1, 129.5, 129.1, 128.9, 128.69, 128.67, 127.6, 127.4, 126.72, 126.70, 126.5, 126.0, 124.6, 121.2, 120.5, 84.2, 70.6, 66.7, 25.7, 25.3。HRMS (ESI): Calcd. for [C₆₇H₅₃AuNO₃Si₂]⁺1172.3224, found 1172.3204。

[0164] 实施例29:金(III)络合物(*R*)-13的合成



[0166] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率77%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.77 (s, 1H), 7.61 (d, J=7.4Hz, 1H), 7.52 (s, 1H), 7.43 (t, J=7.8Hz, 2H), 7.39 (d, J=7.8Hz, 1H), 7.32 (dd, J=7.2, 1.6Hz, 1H), 7.23 (td, J=7.6, 1.7Hz, 1H), 7.20-7.13 (m, 2H), 7.09-6.91 (m, 3H), 6.74 (d, J=8.3Hz, 1H), 4.61 (d, J=8.5Hz, 1H), 4.56 (d, J=8.5Hz, 1H), 2.54 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 1.86 (s, 6H)。¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ200.7, 177.3, 169.9, 146.6, 141.6, 141.0, 136.4, 133.7, 131.8, 130.2, 129.74, 129.70, 129.5, 129.3, 129.1, 127.8, 127.6, 127.4, 126.5, 126.4, 124.9, 124.4, 120.5, 120.3, 84.6, 70.1, 67.3, 27.2, 26.9, 17.1, 16.4。HRMS (ESI): Calcd. for [C₃₃H₂₉AuNO₃]⁺684.1807, found 684.1783。

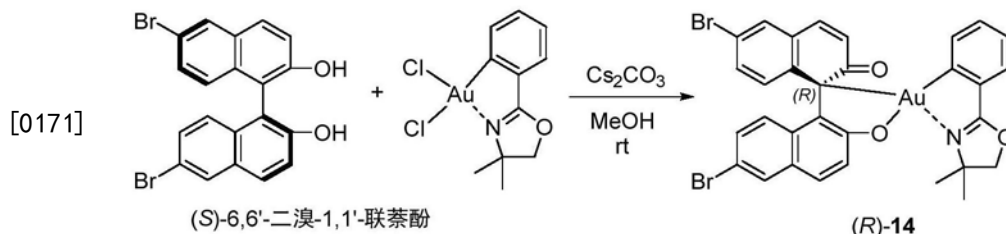
[0167] 实施例30:金(III)络合物(*S*)-13的合成



[0169] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率83%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.77 (s, 1H), 7.61 (d, J=7.6Hz, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.42 (t, J=8.5Hz, 2H), 7.38 (d, J=7.7Hz, 1H), 7.32 (dd, J=7.2, 1.5Hz, 1H), 7.26-7.13 (m, 3H), 7.09-6.89 (m, 3H), 6.73 (d, J=8.3Hz, 1H), 4.62 (d, J=8.5Hz, 1H), 4.57 (d, J=8.5Hz, 1H), 2.53 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), 1.86 (s, 6H)。¹³C

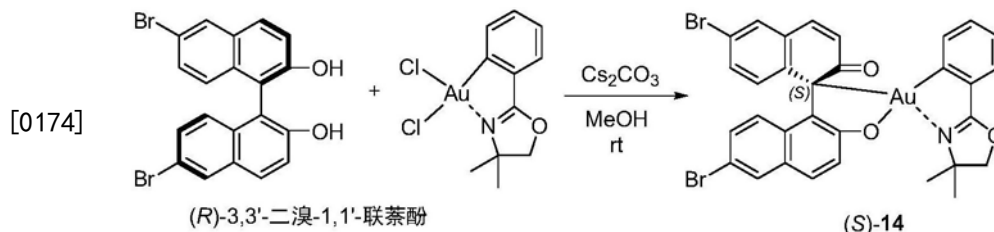
NMR (101MHz, CDCl_3) δ 200.7, 177.3, 170.0, 146.6, 141.6, 141.0, 136.4, 133.7, 131.8, 130.2, 129.7, 129.5, 129.3, 129.1, 127.8, 127.6, 127.4, 126.5, 126.4, 124.9, 124.4, 120.5, 120.3, 84.6, 70.1, 67.3, 27.2, 26.9, 17.1, 16.4. HRMS (ESI) : Calcd. for $[\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{AuNO}_3]^+$ 684.1807, found 684.1811.

[0170] 实施例31:金(III)络合物(R)-14的合成



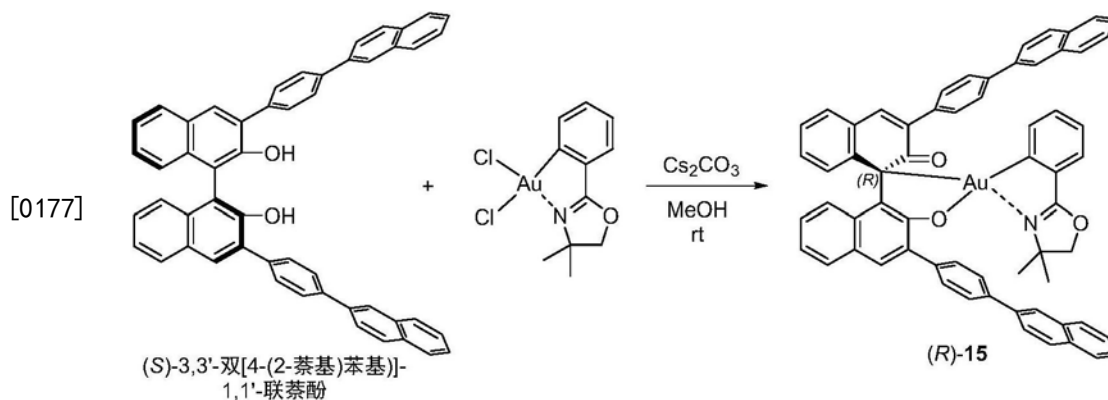
[0172] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率93%。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.84 (d, $J=10.9\text{Hz}$, 2H), 7.67 (s, 1H), 7.57 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 1H), 7.39-7.15 (m, 7H), 7.10 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 1H), 6.66 (d, $J=9.8\text{Hz}$, 1H), 6.57 (d, $J=8.9\text{Hz}$, 1H), 4.63 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 1H), 4.58 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 1H), 1.82 (s, 6H). ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ 200.1, 177.4, 171.4, 145.8, 143.4, 139.8, 133.9, 133.3, 132.0, 131.1, 131.0, 130.4, 130.20, 130.16, 130.0, 129.7, 129.5, 129.2, 128.0, 126.9, 124.8, 123.1, 122.2, 120.1, 114.2, 84.7, 69.4, 67.5, 27.2, 26.9. HRMS (ESI) : Calcd. for $[\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{AuNO}_3]^+$ 811.9705, found 811.9655.

[0173] 实施例32:金(III)络合物(S)-14的合成



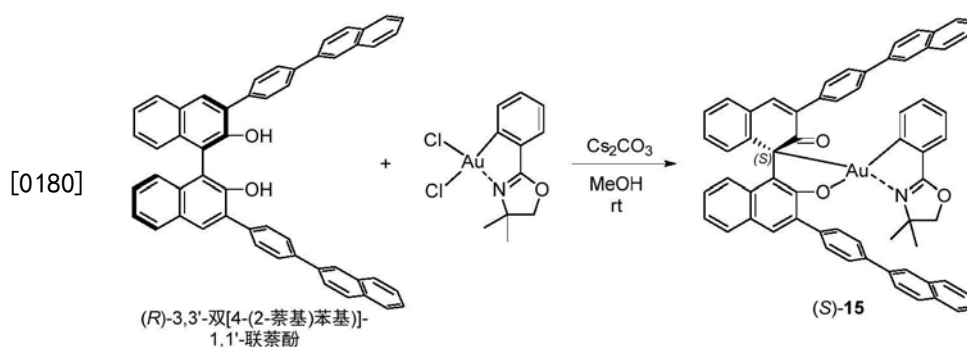
[0175] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率89%。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J=7.3, 6.2\text{Hz}$, 2H), 7.66 (d, $J=1.8\text{Hz}$, 1H), 7.57 (d, $J=8.9\text{Hz}$, 1H), 7.34 (dd, $J=6.1, 1.6\text{Hz}$, 1H), 7.31-7.19 (m, 6H), 7.17 (d, $J=8.9\text{Hz}$, 1H), 7.10 (dd, $J=9.0, 2.0\text{Hz}$, 1H), 6.66 (d, $J=9.9\text{Hz}$, 1H), 6.57 (d, $J=9.0\text{Hz}$, 1H), 4.61 (dd, $J=19.3, 8.5\text{Hz}$, 2H), 1.83 (s, 6H). ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ 200.1, 177.4, 171.4, 145.8, 143.4, 139.9, 133.9, 133.3, 132.0, 131.1, 131.0, 130.4, 130.20, 130.16, 130.0, 129.7, 129.5, 129.2, 127.9, 126.9, 124.7, 123.1, 122.2, 120.1, 114.2, 84.7, 69.5, 67.5, 27.2, 26.9. HRMS (ESI) : Calcd. for $[\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{AuNO}_3]^+$ 811.9705, found 811.9677.

[0176] 实施例33:金(III)络合物(R)-15的合成



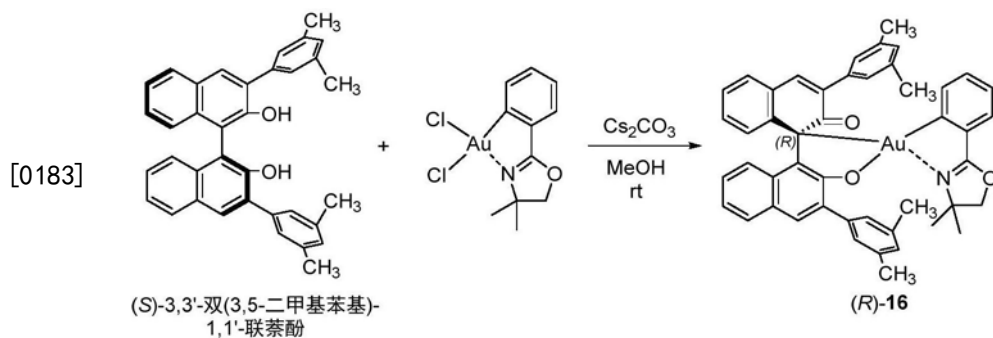
[0178] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率83%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ8.19 (s, 1H), 8.13 (s, 1H), 8.09-8.03 (m, 3H), 7.99 (dd, J=7.9, 5.5Hz, 2H), 7.95-7.84 (m, 8H), 7.82-7.66 (m, 6H), 7.66-7.59 (m, 3H), 7.58-7.48 (m, 4H), 7.37-7.24 (m, 3H), 7.20 (dd, J=8.0, 6.7Hz, 2H), 7.14-7.03 (m, 3H), 4.52 (d, J=8.5Hz, 1H), 4.44 (d, J=8.5Hz, 1H), 1.64 (s, 3H), 1.63 (s, 3H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ198.8, 177.3, 168.6, 146.9, 142.9, 140.8, 140.5, 139.1, 138.9, 138.8, 138.5, 138.3, 135.5, 133.8, 133.7, 133.6, 133.5, 132.7, 132.64, 132.61, 130.8, 130.4, 130.12, 130.1, 129.8, 129.7, 129.6, 129.2, 129.0, 128.6, 128.4, 128.24, 128.20, 127.74, 127.71, 127.6, 127.0, 126.8, 126.5, 126.4, 126.33, 126.29, 126.2, 126.0, 125.9, 125.73, 125.68, 125.53, 125.52, 121.1, 120.5, 84.5, 70.8, 67.1, 27.1, 26.6. HRMS (ESI): Calcd. for [C₆₃H₄₅AuNO₃]⁺ 1060.3059, found 1060.3013.

[0179] 实施例34: (O⁺C, C⁻N)-Au(III)络合物(S)-13的合成



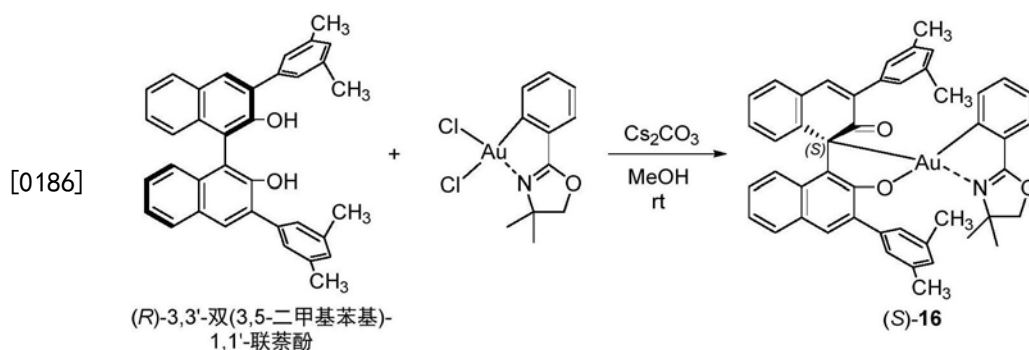
[0181] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率87%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ8.18 (s, 1H), 8.13 (s, 1H), 8.09-8.03 (m, 3H), 7.99 (t, J=6.6Hz, 2H), 7.96-7.83 (m, 8H), 7.81-7.67 (m, 6H), 7.66-7.47 (m, 7H), 7.37-7.23 (m, 3H), 7.20 (t, J=7.2Hz, 2H), 7.14-7.03 (m, 3H), 4.53 (d, J=8.5Hz, 1H), 4.44 (d, J=8.5Hz, 1H), 1.63 (s, 6H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ198.8, 177.3, 168.6, 146.9, 143.0, 140.8, 139.1, 138.9, 138.8, 138.5, 138.3, 135.5, 133.8, 133.7, 133.6, 133.5, 132.66, 132.64, 132.61, 130.8, 130.4, 130.2, 130.1, 129.8, 129.7, 129.6, 129.2, 129.0, 128.6, 128.4, 128.24, 128.21, 127.75, 127.71, 127.65, 127.0, 126.8, 126.5, 126.4, 126.34, 126.30, 126.2, 126.0, 125.9, 125.73, 125.69, 125.54, 125.52, 121.1, 120.5, 84.5, 70.7, 67.1, 27.1, 26.6. HRMS (ESI): Calcd. for [C₆₃H₄₅AuNO₃]⁺ 1060.3059, found 1060.3091.

[0182] 实施例35:金(III)络合物(R)-16的合成



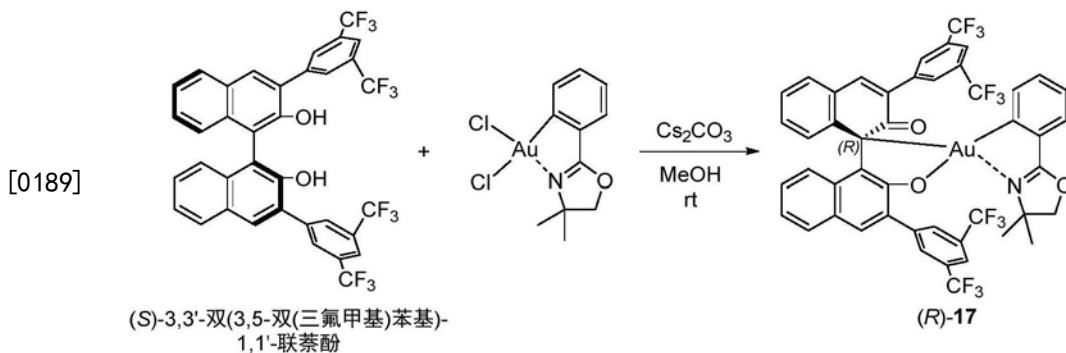
[0184] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率85%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ8.01 (s, 1H), 7.77-7.67 (m, 2H), 7.58 (d, J=7.6Hz, 2H), 7.54 (d, J=7.7Hz, 1H), 7.50 (s, 2H), 7.33-7.27 (m, 3H), 7.26-7.11 (m, 5H), 7.09-6.99 (m, 4H), 6.97 (s, 1H), 4.54 (d, J=8.5Hz, 1H), 4.45 (d, J=8.5Hz, 1H), 2.43 (s, 6H), 2.31 (s, 6H), 1.62 (s, 3H), 1.59 (s, 3H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ198.9, 177.2, 168.6, 146.8, 142.8, 140.7, 139.6, 139.1, 137.4, 136.7, 136.2, 134.3, 133.5, 132.5, 130.3, 130.2, 129.9, 129.84, 129.78, 129.8, 129.7, 129.6, 129.4, 128.8, 128.4, 128.1, 128.0, 127.6, 126.9, 126.6, 126.3, 125.9, 120.9, 120.5, 84.3, 70.7, 67.1, 27.1, 26.2, 21.5, 21.3. HRMS (ESI): Calcd. for [C₄₇H₄₁AuNO₃]⁺864.2746, found 864.2715.

[0185] 实施例36:金(III)络合物(S)-16的合成



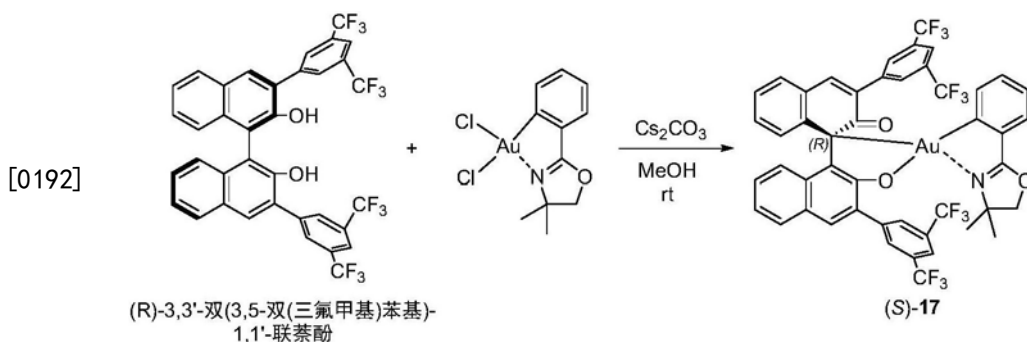
[0187] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率88%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ8.02 (s, 1H), 7.77-7.67 (m, 2H), 7.62-7.56 (m, 2H), 7.54 (d, J=7.8Hz, 1H), 7.51 (s, 2H), 7.35-7.27 (m, 2H), 7.27-7.12 (m, 5H), 7.10-7.00 (m, 4H), 6.98 (s, 1H), 4.54 (d, J=8.5Hz, 1H), 4.44 (d, J=8.5Hz, 1H), 2.44 (s, 6H), 2.32 (s, 6H), 1.62 (d, J=3.2Hz, 3H), 1.59 (s, 3H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ198.9, 177.3, 168.7, 146.9, 142.8, 140.7, 139.6, 139.1, 137.4, 136.7, 136.3, 134.3, 133.5, 132.5, 130.4, 130.2, 129.9, 129.85, 129.79, 129.7, 129.6, 129.4, 128.8, 128.4, 128.1, 128.0, 127.6, 126.9, 126.6, 126.3, 125.9, 120.9, 120.5, 84.4, 70.7, 67.1, 27.1, 26.2, 21.5, 21.3. HRMS (ESI): Calcd. for [C₄₇H₄₁AuNO₃]⁺864.2746, found 864.2720.

[0188] 实施例37:金(III)络合物(R)-17的合成



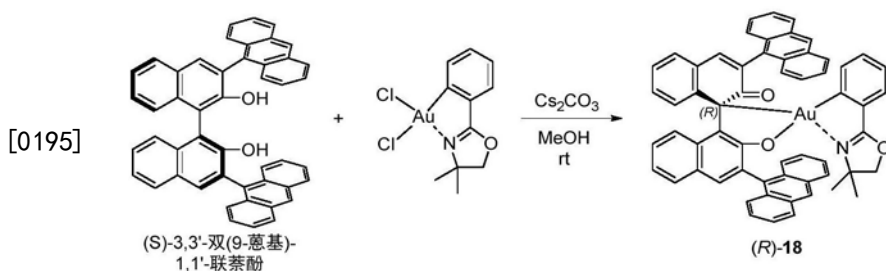
[0190] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率73%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ8.33 (s, 2H) , 8.16 (s, 1H) , 7.98 (s, 2H) , 7.91 (s, 1H) , 7.84 (s, 1H) , 7.81-7.75 (m, 1H) , 7.74 (s, 1H) , 7.70 (d, J=7.4Hz, 1H) , 7.58 (d, J=7.6Hz, 1H) , 7.42 (d, J=7.7Hz, 1H) , 7.37-7.21 (m, 5H) , 7.16-7.06 (m, 2H) , 6.96-6.86 (m, 1H) , 4.55 (d, J=8.5Hz, 1H) , 4.49 (d, J=8.5Hz, 1H) , 1.52 (s, 6H) . ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) : δ197.8, 177.3, 168.0, 147.0, 144.5, 142.0, 139.3, 138.2, 135.9, 133.4, 133.04, 131.5, 131.3, 131.2, 131.1, 130.8, 130.4, 130.2, 129.7, 129.5, 129.3, 129.2, 128.8, 128.6, 128.1, 127.22, 127.19, 127.1, 126.3, 125.1, 124.7, 122.4, 122.0, 121.7, 120.5, 120.3, 84.5, 70.4, 67.2, 26.8, 26.4. ¹⁹F NMR (376MHz, CDCl₃) : δ-62.2, -62.7. HRMS (ESI) : Calcd. for [C₄₇H₂₉AuF₁₂NO₃]⁺1080.1616, found 1080.1621.

[0191] 实施例38:金(III)络合物(S)-17的合成



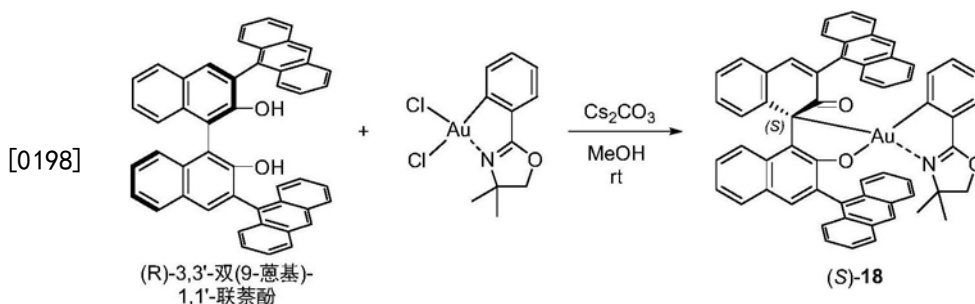
[0193] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率80%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ8.32 (s, 2H) , 8.15 (s, 1H) , 7.97 (s, 2H) , 7.90 (s, 1H) , 7.83 (s, 1H) , 7.80-7.75 (m, 1H) , 7.73 (s, 1H) , 7.69 (d, J=7.2Hz, 1H) , 7.57 (d, J=7.6Hz, 1H) , 7.41 (d, J=7.6Hz, 1H) , 7.37-7.20 (m, 5H) , 7.16-7.05 (m, 2H) , 6.95-6.86 (m, 1H) , 4.55 (d, J=8.5Hz, 1H) , 4.49 (d, J=8.5Hz, 1H) , 1.52 (s, 6H) . ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ197.8, 177.3, 167.9, 147.0, 144.5, 142.0, 139.3, 138.2, 135.9, 133.4, 133.0, 131.5, 131.3, 131.2, 131.1, 130.8, 130.4, 130.1, 129.7, 129.5, 129.3, 129.2, 128.9, 128.6, 128.1, 127.22, 127.18, 127.1, 126.3, 125.1, 124.7, 122.4, 121.9, 121.7, 120.5, 120.2, 84.5, 77.4, 67.2, 26.8, 26.4. ¹⁹F NMR (376MHz, CDCl₃) : δ-62.2, -62.7. HRMS (ESI) : Calcd. for [C₄₇H₂₉AuF₁₂NO₃]⁺1080.1616, found 1080.1606.

[0194] 实施例39:金(III)络合物(R)-18的合成



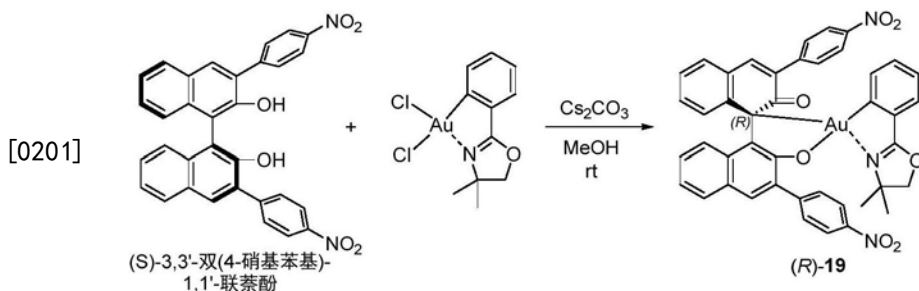
[0196] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率78%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ8.48 (s, 1H), 8.43 (s, 1H), 8.23 (d, J=8.8Hz, 1H), 8.09 (t, J=7.5Hz, 2H), 8.04 (s, 1H), 7.99 (d, J=8.5Hz, 2H), 7.94 (dd, J=8.5, 4.8Hz, 2H), 7.86-7.76 (m, 3H), 7.68 (d, J=7.0Hz, 1H), 7.63 (d, J=8.9Hz, 1H), 7.53-7.12 (m, 16H), 6.67-6.54 (m, 1H), 4.19 (d, J=8.5Hz, 1H), 4.11 (d, J=8.5Hz, 1H), 0.46 (s, 3H), 0.39 (s, 3H)。¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ198.2, 176.6, 170.3, 147.4, 146.7, 140.5, 137.4, 135.0, 133.6, 133.5, 131.9, 131.6, 131.5, 131.2, 131.14, 131.06, 130.8, 130.7, 130.6, 130.5, 130.4, 130.1, 129.5, 129.1, 128.7, 128.5, 128.34, 128.31, 128.2, 127.8, 127.6, 127.4, 127.14, 127.06, 127.0, 126.9, 126.7, 126.0, 125.8, 125.5, 125.2, 125.0, 124.9, 124.83, 124.80, 124.74, 124.66, 121.3, 121.1, 84.5, 71.1, 66.9, 25.4, 24.9. HRMS (ESI): Calcd. for [C₅₉H₄₁AuNO₃]⁺ 1008.2746, found 1008.2732.

[0197] 实施例40:金(III)络合物(S)-18的合成



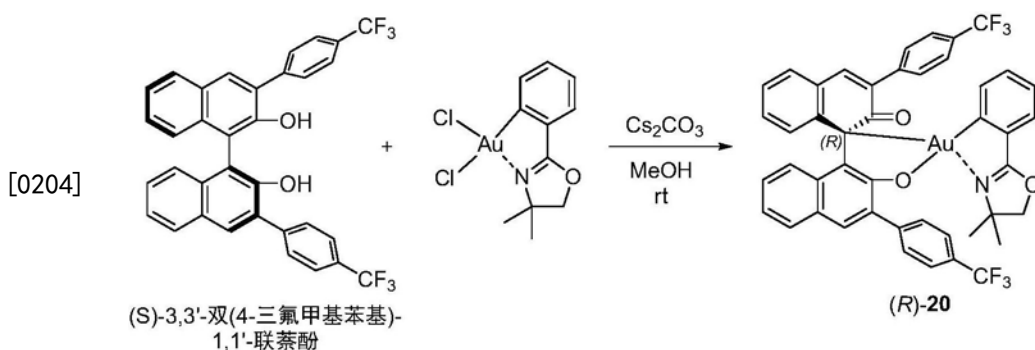
[0199] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率74%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ8.48 (s, 1H), 8.42 (s, 1H), 8.22 (d, J=8.8Hz, 1H), 8.08 (dd, J=8.1, 4.8Hz, 2H), 8.04 (s, 1H), 7.99 (d, J=8.5Hz, 2H), 7.93 (d, J=8.1Hz, 2H), 7.84-7.76 (m, 3H), 7.68 (d, J=7.2Hz, 1H), 7.62 (d, J=8.9Hz, 1H), 7.52-7.13 (m, 16H), 6.66-6.54 (m, 1H), 4.19 (d, J=8.5Hz, 1H), 4.12 (d, J=8.5Hz, 1H), 0.46 (s, 3H), 0.39 (s, 3H)。¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ198.2, 176.6, 170.3, 147.4, 146.7, 140.5, 137.4, 135.0, 133.5, 133.4, 131.9, 131.6, 131.5, 131.2, 131.1, 131.0, 130.8, 130.7, 130.6, 130.5, 130.4, 130.1, 129.5, 129.1, 128.7, 128.4, 128.33, 128.29, 128.2, 127.8, 127.6, 127.4, 127.1, 127.04, 126.96, 126.9, 126.6, 126.0, 125.8, 125.5, 125.2, 125.0, 124.9, 124.81, 124.79, 124.7, 124.6, 121.3, 121.1, 84.5, 71.1, 66.9, 25.4, 24.9. HRMS (ESI): Calcd. for [C₅₉H₄₁AuNO₃]⁺ 1008.2746, found 1008.2737.

[0200] 实施例41:金(III)络合物(R)-19的合成



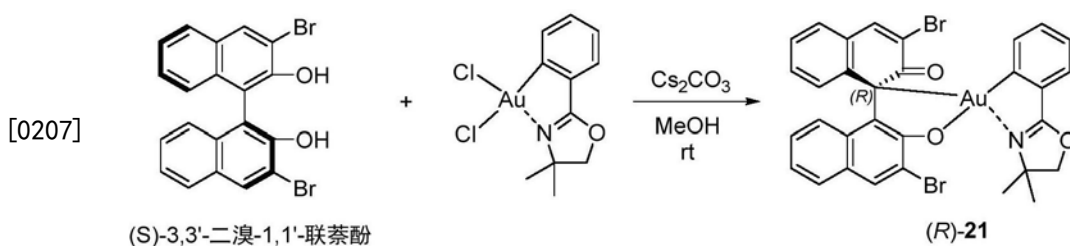
[0202] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率91%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 8.33 (d, J = 8.7Hz, 2H), 8.19 (d, J = 8.8Hz, 2H), 8.14 (s, 1H), 8.08 (d, J = 8.7Hz, 2H), 7.82-7.72 (m, 2H), 7.67 (d, J = 8.8Hz, 3H), 7.56 (d, J = 7.6Hz, 1H), 7.44 (d, J = 7.7Hz, 1H), 7.38-7.19 (m, 5H), 7.15-7.02 (m, 2H), 6.97-6.87 (m, 1H), 4.57 (d, J = 8.6Hz, 1H), 4.51 (d, J = 8.6Hz, 1H), 1.59 (s, 3H), 1.56 (s, 3H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ 197.9, 177.3, 168.1, 147.4, 147.0, 146.8, 146.5, 144.6, 143.0, 139.6, 136.8, 133.6, 133.1, 131.6, 131.1, 130.88, 130.85, 130.4, 129.9, 129.7, 129.5, 129.3, 129.1, 129.0, 128.6, 128.1, 127.1, 127.0, 126.6, 123.2, 122.9, 121.6, 120.3, 84.5, 70.5, 67.1, 27.0, 26.6. HRMS (ESI): Calcd. for [C₄₃H₃₁AuN₃O₇]⁺ 898.1822, found 898.1807.

[0203] 实施例42:金(III)络合物(R)-20的合成



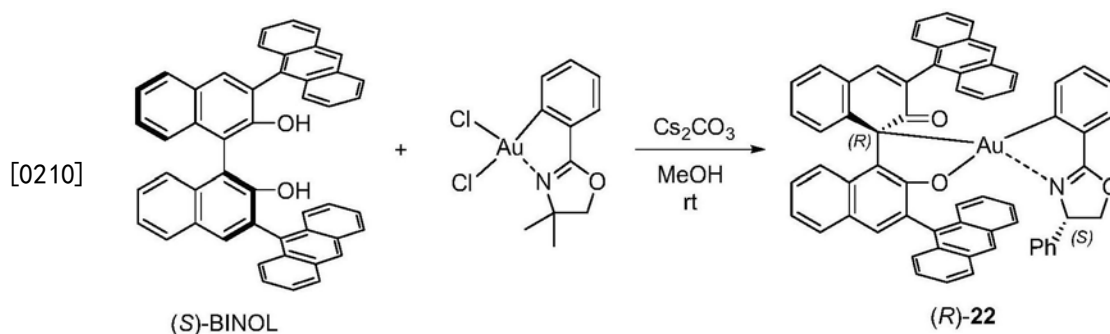
[0205] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率87%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 8.08 (s, 1H), 7.99 (d, J = 8.0Hz, 2H), 7.78-7.68 (m, 4H), 7.66-7.53 (m, 6H), 7.49 (d, J = 7.7Hz, 1H), 7.35-7.25 (m, 3H), 7.21 (t, J = 7.3Hz, 2H), 7.12-7.02 (m, 2H), 6.98-6.91 (m, 1H), 4.55 (d, J = 8.5Hz, 1H), 4.48 (d, J = 8.5Hz, 1H), 1.54 (s, 3H), 1.53 (s, 3H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ 198.3, 177.3, 168.3, 146.9, 143.9, 143.4, 140.0, 137.6, 133.5, 132.8, 132.6, 130.7, 130.5, 130.34, 130.32, 129.7, 129.39, 129.37, 129.3, 129.2, 128.8, 128.7, 127.9, 126.9, 126.5, 126.3, 125.0, 124.9 (d, J = 3.7Hz), 124.4 (d, J = 3.7Hz), 121.3, 120.3, 84.5, 70.5, 67.1, 26.9, 26.4. ¹⁹F NMR (376MHz, CDCl₃) δ -62.2, -62.6. HRMS (ESI): Calcd. for [C₄₅H₃₁AuF₆N₃O₃]⁺ 944.1868, found 944.1833.

[0206] 实施例43:金(III)络合物(R)-21的合成



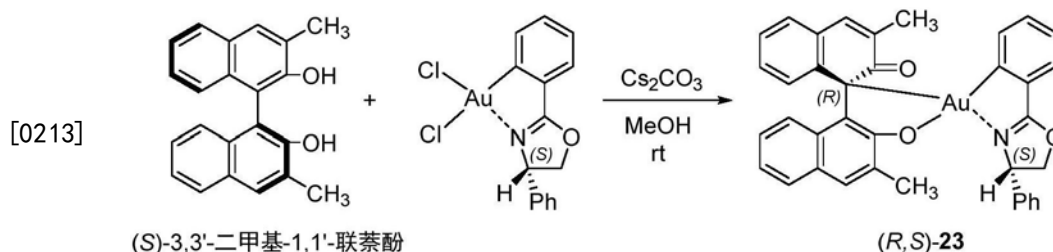
[0208] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率92%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ8.44 (s, 1H), 7.99 (s, 1H), 7.61 (dd, J=6.1, 3.2Hz, 1H), 7.49 (d, J=7.0Hz, 1H), 7.42 (d, J=7.7Hz, 1H), 7.34 (d, J=7.1Hz, 1H), 7.24 (ddd, J=10.9, 5.1, 2.1Hz, 4H), 7.17 (dd, J=10.8, 4.3Hz, 1H), 7.05 (dq, J=6.7, 3.5Hz, 2H), 6.64 (dd, J=6.2, 3.4Hz, 1H), 4.67 (d, J=8.5Hz, 1H), 4.60 (d, J=8.5Hz, 1H), 1.92 (s, 3H), 1.89 (s, 3H)。¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ192.4, 177.4, 166.5, 146.5, 146.1, 139.3, 134.0, 132.5, 132.0, 130.7, 130.3, 129.7, 129.5, 128.90, 128.87, 128.1, 128.0, 127.5, 127.03, 126.96, 126.6, 125.6, 125.4, 121.6, 120.3, 116.8, 84.7, 67.6, 27.3, 26.8。HRMS (ESI): Calcd. for [C₃₁H₂₃AuBr₂NO₃]⁺811.9725, found 811.9702.

[0209] 实施例44:金(III)络合物(R)-22的合成



[0211] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率68%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ8.57 (s, 1H), 8.42 (s, 1H), 8.22-8.15 (m, 2H), 8.15-8.10 (m, 2H), 8.08 (s, 1H), 8.02-7.90 (m, 3H), 7.83 (dd, J=10.3, 6.3Hz, 2H), 7.76-7.68 (m, 2H), 7.67 (s, 1H), 7.65 (dd, J=6.0, 3.0Hz, 1H), 7.57-7.46 (m, 3H), 7.44-7.25 (m, 10H), 7.22-7.13 (m, 2H), 6.83 (dd, J=8.1, 7.2Hz, 1H), 6.68 (t, J=7.5Hz, 1H), 6.26 (t, J=7.8Hz, 2H), 5.99 (d, J=7.4Hz, 2H), 4.79 (t, J=9.4Hz, 1H), 4.69 (dd, J=9.1, 4.9Hz, 1H), 4.30 (dd, J=9.8, 4.8Hz, 1H)。¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ197.6, 178.4, 170.3, 148.0, 146.8, 141.2, 137.6, 137.0, 135.6, 133.8, 133.5, 132.7, 132.0, 131.6, 131.5, 131.29, 131.26, 131.2, 130.82, 130.76, 130.6, 130.5, 130.4, 130.0, 129.7, 129.5, 129.3, 128.8, 128.5, 128.4, 128.3, 128.25, 128.18, 128.0, 127.9, 127.8, 127.2, 127.0, 126.9, 126.7, 126.5, 125.9, 125.8, 125.7, 125.38, 125.35, 125.1, 125.0, 124.9, 124.73, 124.67, 121.2, 121.0, 79.7, 70.4, 64.8。HRMS (ESI): Calcd. for [C₆₃H₄₁AuNO₃]⁺1056.2746, found 1056.2681.

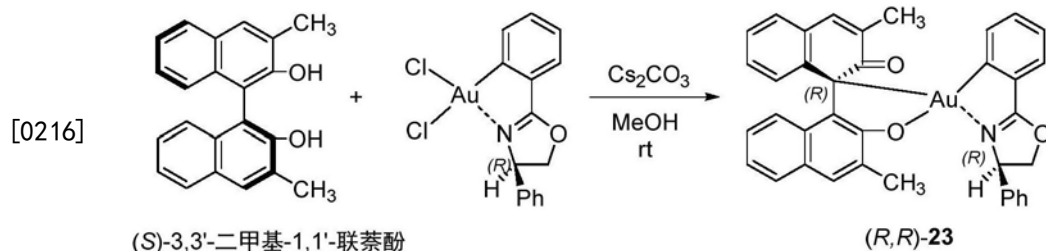
[0212] 实施例45:金(III)络合物(R,S)-23的合成



[0214] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率64%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.77 (s, 1H), 7.55 (dd, J=7.3, 4.4Hz, 2H), 7.52-7.33 (m, 9H), 7.33-7.26 (m, 2H), 7.23 (t, J=7.2Hz, 1H), 7.13 (t, J=7.4Hz, 1H), 7.02 (t, J=7.5Hz, 1H), 6.98-6.88 (m, 2H), 6.71 (d, J=8.2Hz,

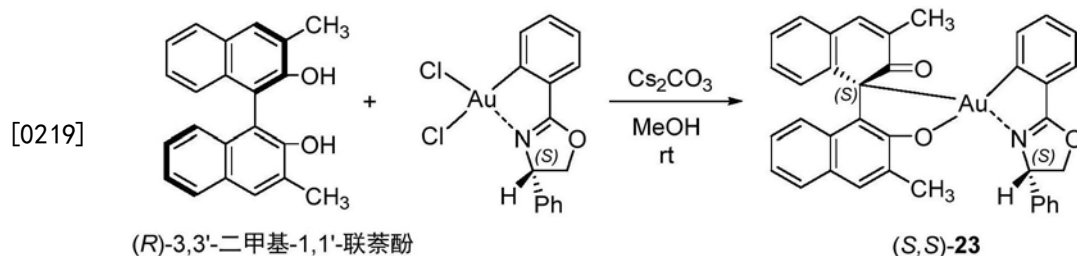
1H), 5.67 (dd, J=10.0, 7.0Hz, 1H), 5.22 (t, J=9.5Hz, 1H), 4.78 (dd, J=8.8, 7.1Hz, 1H), 2.13 (s, 3H), 2.11 (s, 3H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ200.7, 179.7, 169.3, 146.5, 142.0, 141.7, 138.5, 136.6, 134.3, 131.6, 130.4, 130.3, 129.4, 129.21, 129.16, 129.1, 129.0, 128.9, 127.89, 127.87, 127.3, 126.9, 126.6, 126.3, 124.9, 124.6, 120.5, 120.1, 80.1, 69.4, 66.2, 16.6, 16.5. HRMS (ESI): Calcd. for [C₃₇H₂₉AuNO₃]⁺ 732.1807, found 732.1806.

[0215] 实施例46:金(III)络合物(R,R)-23的合成



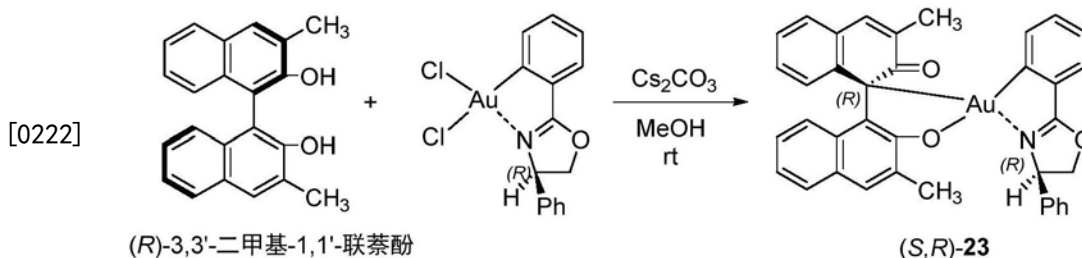
[0217] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率79%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.72 (s, 1H), 7.55 (d, J=7.8Hz, 1H), 7.52-7.36 (m, 8H), 7.28 (d, J=4.2Hz, 2H), 7.26-7.19 (m, 2H), 7.15 (t, J=7.4Hz, 1H), 6.94 (ddd, J=23.0, 14.8, 7.2Hz, 3H), 6.63 (d, J=8.3Hz, 1H), 5.67 (dd, J=10.0, 6.9Hz, 1H), 5.23 (t, J=9.5Hz, 1H), 4.85 (dd, J=8.8, 7.0Hz, 1H), 2.26 (s, 3H), 2.07 (s, 3H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ200.3, 179.5, 169.7, 146.3, 141.5, 141.4, 138.8, 136.2, 133.9, 131.8, 130.4, 130.2, 129.6, 129.44, 129.36, 129.3, 129.1, 129.0, 128.9, 128.8, 127.8, 127.6, 127.3, 127.2, 126.6, 126.4, 124.8, 124.3, 120.4, 120.2, 79.9, 69.7, 66.0, 16.9, 16.4. HRMS (ESI): Calcd. for [C₃₇H₂₉AuNO₃]⁺ 732.1807, found 732.1780.

[0218] 实施例47:金(III)络合物(S,S)-24的合成



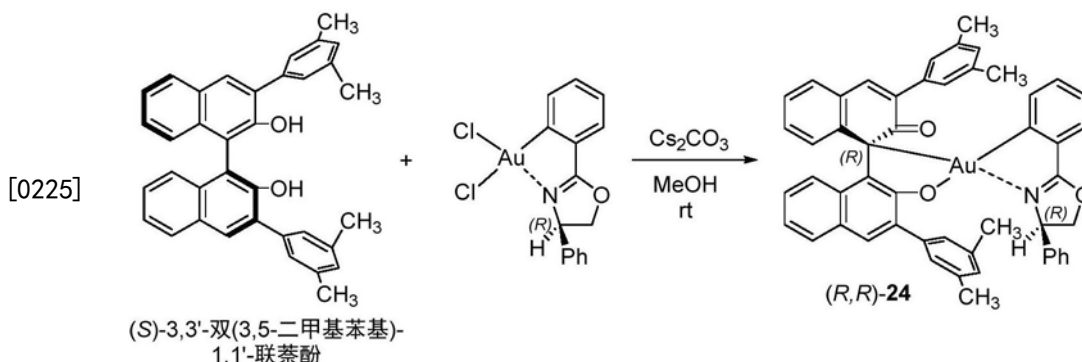
[0220] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率74%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.72 (s, 1H), 7.55 (d, J=7.7Hz, 1H), 7.45 (ddd, J=15.1, 13.3, 5.3Hz, 8H), 7.28 (d, J=4.9Hz, 2H), 7.25-7.19 (m, 2H), 7.15 (t, J=7.4Hz, 1H), 7.01-6.92 (m, 2H), 6.89 (t, J=7.0Hz, 1H), 6.62 (d, J=8.3Hz, 1H), 5.67 (dd, J=10.0, 6.9Hz, 1H), 5.24 (t, J=9.6Hz, 1H), 4.85 (dd, J=8.9, 6.9Hz, 1H), 2.26 (s, 3H), 2.06 (s, 3H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ200.3, 179.5, 169.7, 146.3, 141.5, 141.4, 138.8, 136.2, 133.9, 131.8, 130.4, 130.2, 129.6, 129.44, 129.37, 129.3, 129.1, 129.0, 128.9, 128.8, 127.8, 127.6, 127.3, 127.2, 126.6, 126.4, 124.8, 124.3, 120.4, 120.2, 79.9, 69.7, 66.0, 16.9, 16.4. HRMS (ESI): Calcd. for [C₃₇H₂₉AuNO₃]⁺ 732.1807, found 732.1800.

[0221] 实施例48:金(III)络合物(S,R)-23的合成



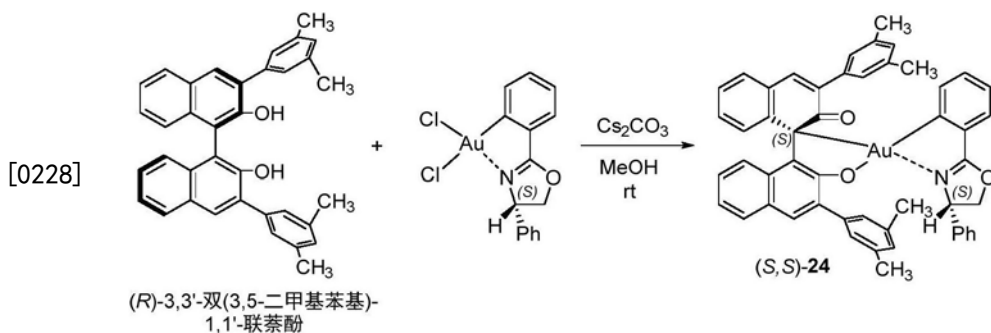
[0223] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率68%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.77 (s, 1H), 7.55 (t, J=7.5Hz, 2H), 7.51-7.37 (m, 9H), 7.32-7.26 (m, 1H), 7.23 (t, J=7.1Hz, 1H), 7.13 (t, J=7.4Hz, 1H), 7.01 (t, J=7.5Hz, 1H), 6.98-6.87 (m, 2H), 6.71 (d, J=8.2Hz, 1H), 5.68 (dd, J=10.0, 7.0Hz, 1H), 5.23 (t, J=9.5Hz, 1H), 4.78 (dd, J=8.8, 7.1Hz, 1H), 2.13 (s, 3H), 2.11 (s, 3H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ200.7, 179.7, 169.3, 146.6, 142.0, 141.6, 138.5, 136.7, 134.3, 131.6, 130.5, 130.3, 129.4, 129.2, 129.15, 129.13, 129.0, 128.89, 127.88, 127.86, 127.3, 126.9, 126.6, 126.3, 124.8, 124.6, 120.5, 120.1, 80.1, 69.4, 66.2, 16.6, 16.5. HRMS (ESI): Calcd. for [C₃₇H₂₉AuNO₃]⁺732.1807, found 732.1805.

[0224] 实施例49:金(III)络合物(R,R)-24的合成



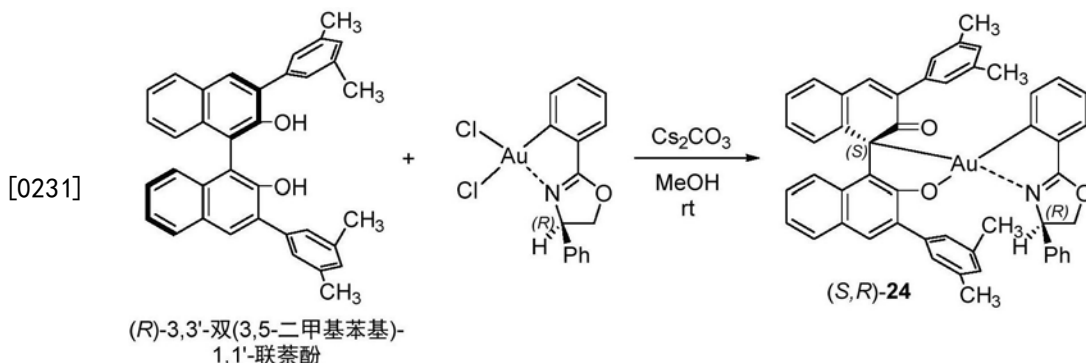
[0226] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率85%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ8.03 (s, 1H), 7.76 (d, J=8.0Hz, 1H), 7.71-7.69 (m, 1H), 7.65 (s, 1H), 7.56 (t, J=8.4Hz, 2H), 7.42-7.34 (m, 4H), 7.24-6.98 (m, 15H), 5.40 (dd, J=4.4, 9.6Hz, 1H), 5.10 (t, J=9.2Hz, 1H), 4.99 (dd, J=4.4, 8.8Hz, 1H), 2.46 (s, 6H), 2.32 (s, 6H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ198.3, 178.7, 168.5, 146.5, 142.5, 141.3, 140.1, 138.8, 138.5, 137.3, 136.8, 136.3, 134.3, 133.7, 132.5, 130.2, 130.0, 129.9, 129.7, 129.6, 129.43, 129.41, 129.3, 128.8, 128.7, 128.6, 128.3, 128.1, 128.0, 127.8, 127.3, 126.8, 126.7, 126.6, 125.84, 125.80, 120.77, 120.4, 79.7, 70.7, 65.5, 21.6, 21.3. HRMS (ESI): Calcd. for [C₅₁H₄₁AuNO₃]⁺912.2746, found 912.2743.

[0227] 实施例50:金(III)络合物(S,S)-24的合成



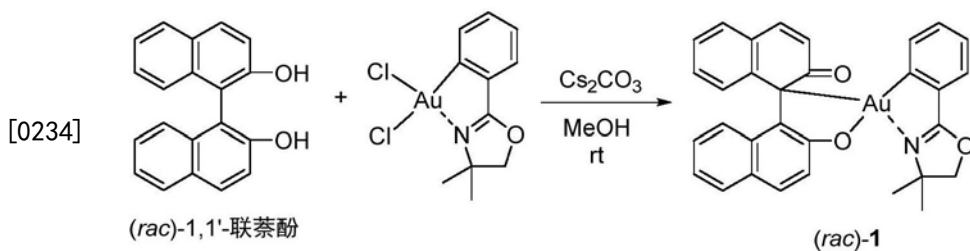
[0229] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率87%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.97 (s, 1H), 7.72-7.66 (m, 1H), 7.65 (s, 1H), 7.57 (d, J=7.6Hz, 1H), 7.50 (s, 2H), 7.43 (d, J=7.7Hz, 2H), 7.34-7.27 (m, 2H), 7.23 (dt, J=13.7, 6.8Hz, 3H), 7.15-6.95 (m, 11H), 6.83 (d, J=7.5Hz, 1H), 5.39 (dd, J=9.7, 4.7Hz, 1H), 5.18 (t, J=9.4Hz, 1H), 5.00 (dd, J=9.0, 4.7Hz, 1H), 2.47 (d, J=14.3Hz, 6H), 2.30 (s, 6H)。¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ198.3, 178.7, 168.5, 146.5, 142.5, 141.3, 140.1, 138.9, 138.5, 137.4, 136.8, 136.3, 134.3, 133.7, 132.6, 130.2, 130.0, 129.9, 129.7, 129.6, 129.43, 129.42, 129.3, 128.8, 128.7, 128.6, 128.3, 128.1, 128.0, 127.8, 127.3, 126.8, 126.7, 126.6, 125.9, 125.8, 120.8, 120.4, 79.8, 70.7, 65.5, 21.6, 21.3. HRMS (ESI): Calcd. for [C₅₁H₄₁AuNO₃]⁺912.2746, found 912.2759.

[0230] 实施例51:金(III)络合物(S,R)-24的合成



[0232] 具体操作参见实施例1,橙红色固体,收率80%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ8.03 (s, 1H), 7.76 (d, J=7.8Hz, 1H), 7.73-7.67 (m, 1H), 7.65 (s, 1H), 7.56 (t, J=8.3Hz, 2H), 7.46-7.32 (m, 4H), 7.26-6.97 (m, 15H), 5.40 (dd, J=9.4, 4.3Hz, 1H), 5.10 (t, J=9.2Hz, 1H), 4.99 (dd, J=8.9, 4.3Hz, 1H), 2.46 (s, 6H), 2.32 (s, 6H)。¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ198.8, 178.9, 168.2, 146.9, 142.8, 142.1, 140.0, 139.1, 138.1, 137.6, 136.8, 136.3, 134.3, 134.1, 132.5, 130.6, 130.19, 130.16, 129.9, 129.8, 129.5, 129.0, 128.9, 128.8, 128.5, 128.4, 128.12, 128.05, 127.8, 126.89, 126.87, 126.6, 126.5, 125.9, 120.9, 120.3, 79.7, 69.9, 65.4, 21.6, 21.3. HRMS (ESI): Calcd. for [C₅₁H₄₁AuNO₃]⁺912.2746, found 912.2739.

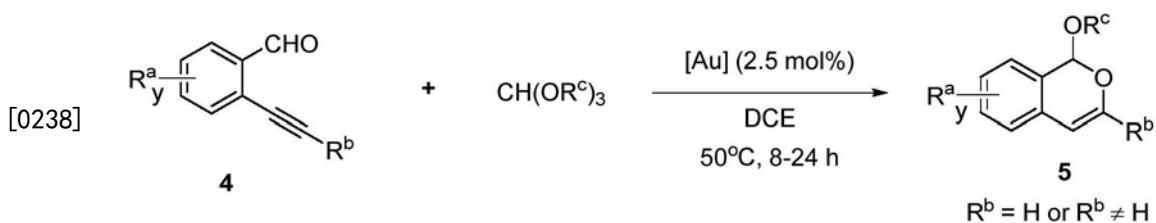
[0233] 实施例52:消旋金(III)络合物(rac)-1的克级大量合成



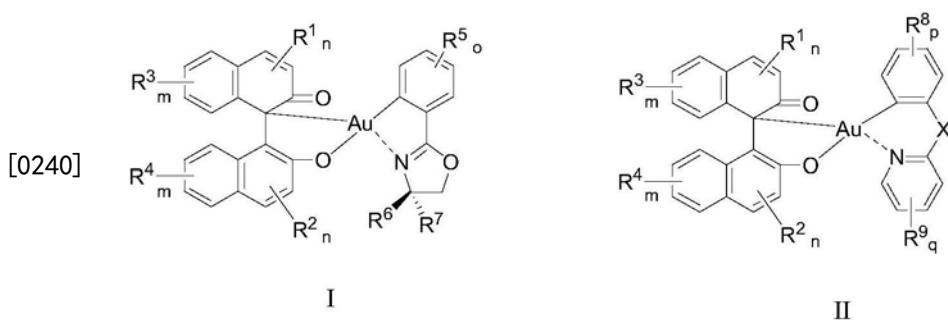
[0235] 将无光学活性的 (*rac*)-1,1'-联萘酚 (11.0mmol, 3.15g), 无水碳酸铯 (22.0mmol, 7.15g) 以及甲醇 (140mL) 置于250mL的圆底烧瓶中。室温下搅拌, 慢慢加入基于噁唑啉配体骨架的2-[2'-(4',4'-二甲基)噁唑啉基]苯基二氯化金 (10.0mmol, 4.41g), 观察到慢慢有橙红色沉淀产生。反应3小时后, 过滤, 所得橙红色固体用适量甲醇洗涤, 得到橙红色固体 (*rac*)-1 (6.20g,

[0236] 收率95%)。

[0237] 实施例53: 不添加共催化剂的情况下, 稳定手性金(III)络合物I或II在催化2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的半缩醛化-环异构化串联反应中的应用。



[0239] 其中 [Au] 为:




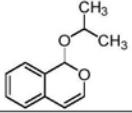
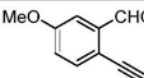
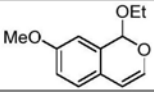
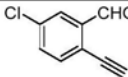
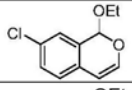
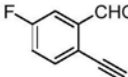
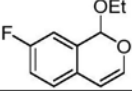

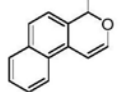
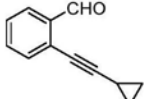
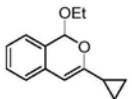
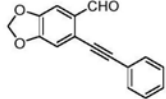
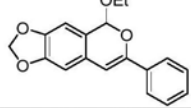
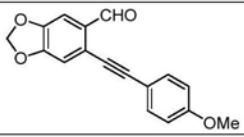
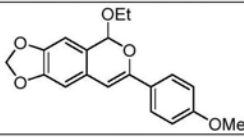
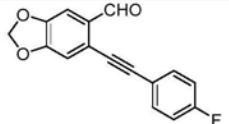
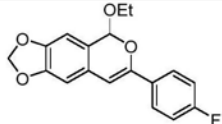
[0241] 在20mL反应瓶中, 加入2-炔基苯甲醛 (0.5mmol)、原甲酸三酯 (3.0mmol)、金(III)络合物*rac*-1 (0.0125mmol) 及DCE (2.0mL), 在室温或60°C的反应条件下, 搅拌反应8-24小时, TLC检测反应完全后, 旋转蒸发仪减压除去溶剂, 硅胶柱层析, 得到相应的六元环环化产物, 所得结果见表1。

[0242] 表1. 不添加共催化剂的情况下, 金(III)络合物I或II催化2-炔基苯甲醛化合物与原甲酸三酯的半缩醛化-环异构化反应

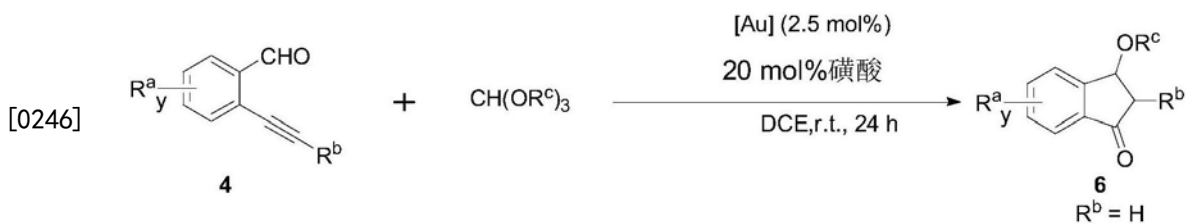
[0243]

序号	反应底物	原甲酸三酯	产物	收率(%)
1		CH(OMe) ₃		77
2		CH(OEt) ₃		85

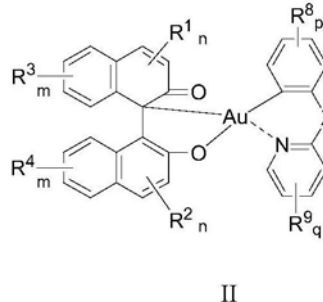
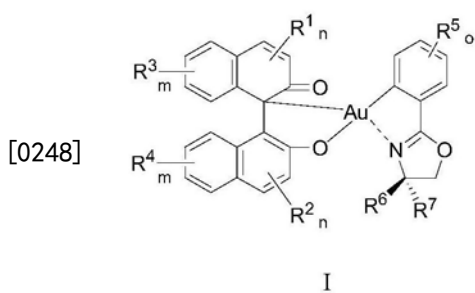
[0244]

3		$\text{CH}(\text{O}^i\text{Pr})_3$		62
4		$\text{CH}(\text{OEt})_3$		84
5		$\text{CH}(\text{OEt})_3$		82
6		$\text{CH}(\text{OEt})_3$		70
7		$\text{CH}(\text{OEt})_3$		81
8		$\text{CH}(\text{OEt})_3$		71
9		$\text{CH}(\text{OEt})_3$		93
10		$\text{CH}(\text{OEt})_3$		92
11		$\text{CH}(\text{OEt})_3$		96

[0245] 实施例54: 添加共催化剂的情况下, 稳定手性金(III)络合物I或II在催化2-炔基苯甲醛与原甲酸三酯的缩醛化-环异构化串联反应中的应用。



[0247] 其中 [Au] 为:


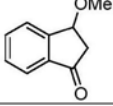

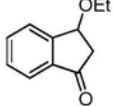
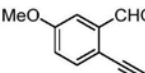
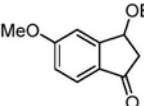
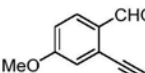
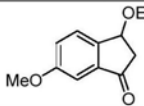
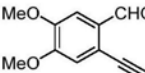
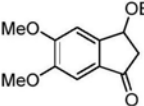
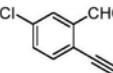
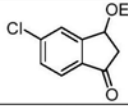
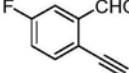
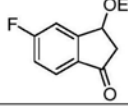
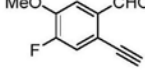
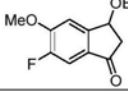
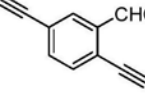
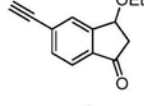
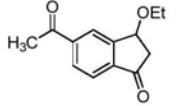


[0249] 在20mL反应瓶中, 加入2-炔基苯甲醛(0.5mmol)、原甲酸三酯(3.0mmol)、金(III)络合物rac-1(0.0125mmol)、D(+)-10-樟脑磷酸(0.1mmol)及DCE(2.0mL), 在室温下搅拌反

应24小时，TLC检测反应完全后，加水(0.2mL)继续搅拌半小时，旋转蒸发仪减压除去溶剂，硅胶柱层析，得到相应的五元环环化产物，所得结果见表2。

[0250] 表2. 添加共催化剂的情况下，金(III)络合物催化2-炔基苯甲醛化合物与原甲酸三酯的缩醛化-环异构化反应

[0251]

序号	反应底物	原甲酸三酯	产物	收率(%)
1		CH(OMe) ₃		56
2		CH(OEt) ₃		87
3		CH(O ⁱ Pr) ₃		71
4		CH(OEt) ₃		74
5		CH(OEt) ₃		68
6		CH(OEt) ₃		61
7		CH(OEt) ₃		66
8		CH(OEt) ₃		65
9		CH(OEt) ₃	 + 	57
				26

[0252] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。