大连化物所等实现木质素基嘧啶衍生物的定向制备

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/18958.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

近日，中国科学院院士、中科院大连化学物理研究所催化与新材料研究中心研究员张涛与研究员李昌志等，发展了一种无过渡金属催化解聚酚型β-O-4木质素模型化合物定向制备嘧啶衍生物的新策略，为木质素高值化转化制备含氮杂环医药中间体开辟了新路径。

通过氮原子参与解聚木质素来获得高附加值含氮芳香化学品，是木质素高值化转化的新方向。现阶段，大多数N参与木质素转化策略仅局限于解聚单体的反应。对于木质素β-O-4的主要结构片段，往往需要先氧化预处理，再进行胺化反应，以此生成相应环己胺和芳香胺类化学品。因涉及C-O/C-C键断裂、C-N键精准构筑，以及多步反应高度耦合等反应，实现该化学品直接转化为含氮芳香杂环化合物颇具挑战。

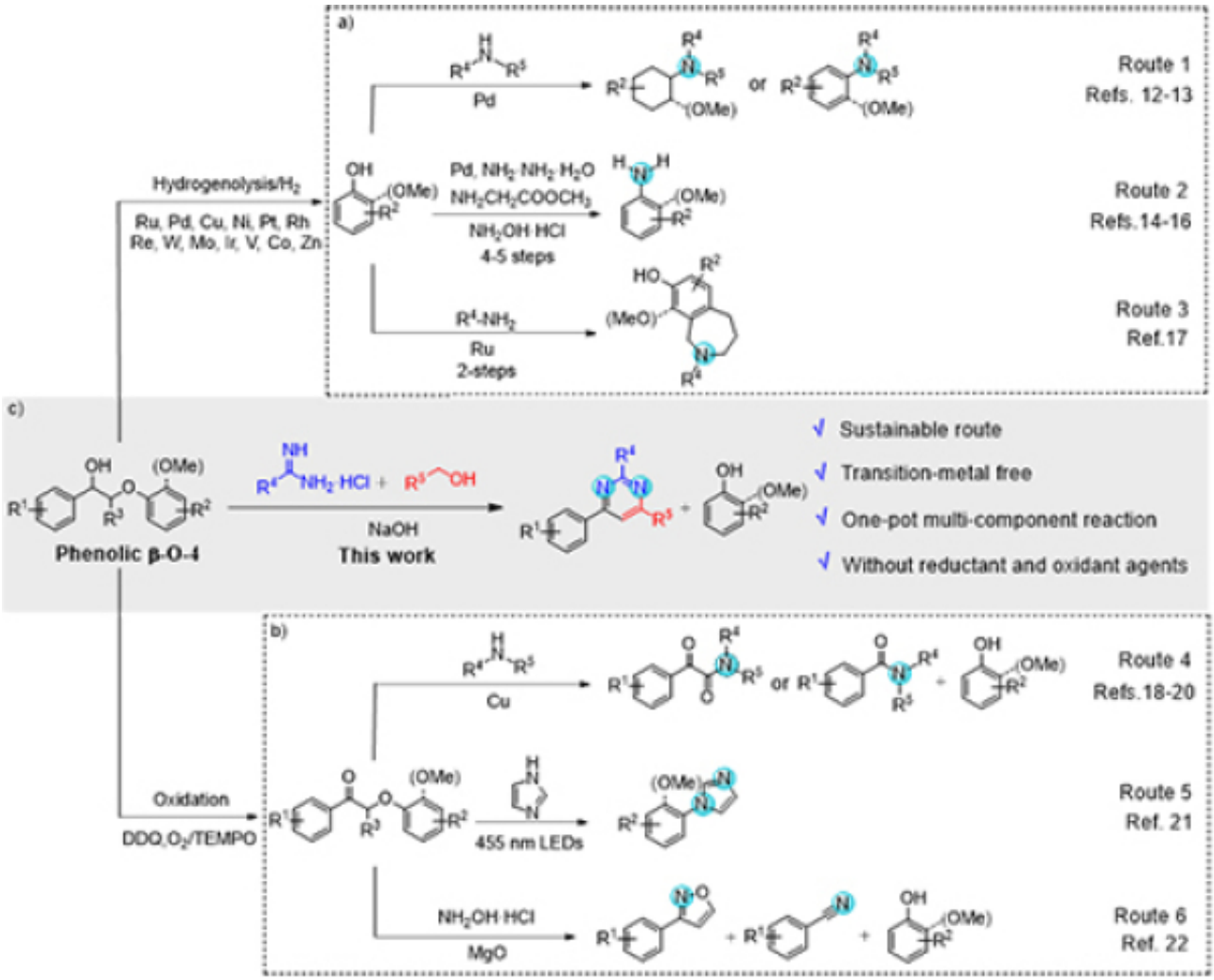
本工作在有机胺的参与下，发展了一锅法解聚β-O-4木质素模型化合物定向制备嘧啶衍生物的新策略，并成功合成了抗肿瘤药物海洋生物碱Meridianin的类似物。与已报道的有机合成路线相比，该策略原料廉价可再生、步骤简单，且整体效率和原子经济性大幅提高。

研究以β-O-4模型化合物、苯甲脒和苄醇为底物，利用NaOH促进了一锅多组分串联耦合反应，以此实现木质素基嘧啶衍生物的定向制备，建立了从不同β-O-4片段直接转化为生物基嘧啶衍生物的普适方法；与北京化工大学教授雷鸣课题组合作，通过控制实验与理论计算相结合，阐明了木质素C-O键断裂与C-N键生成的最优反应路径，证明苯乙酮类化合物为脱氢步骤的主要氢受体。该体系特色鲜明，且是首例将木质素主要结构片段定向转化为嘧啶衍生物反应体系；无需外加氢源或氧源，一锅串联耦合反应操作简便，原子经济性高；基于该反应体系，研究合成了天然生物碱Meridianin衍生物，证明了其在药物合成中的应用潜力。

该团队前期发展了系列催化解聚策略，实现了木质素定向转化为酚类、芳烃、芳香酮、苄胺、航煤段多环烷烃等能源化学品（*J. Energy Chem.*、*Appl. Catal. B: Environ.*、*ACS Catal.*、*ACS Catal.*、*Angew. Chem. In. Ed.*、*ChemSusChem.*、*ACS Catal.*、*Green. Chem.*、*Angew. Chem. Int. Ed.*、*Chem. Sci.*）。

相关研究成果以*Transition-metal-free Synthesis of Pyrimidines from Lignin β-O-4 Segments via a One-pot Multi-component Reaction*为题，发表在《自然-通讯》（*Nature Communications*）上。研究工作得到国家重点研发计划、国家自然科学基金、中科院战略性先导科技专项（B类）“能源化学转化的本质与调控”、英国皇家化学学会国际合作项目等的支持。

论文链接



大连化物所等实现木质素基嘧啶衍生物的定向制备

研究团队单位：大连化学物理研究所

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发