

大连化物所实现异戊二烯二聚亲核芳构化反应

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/25041.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，中国科学院大连化学物理研究所精细化工研究室仿生催化合成研究组研究员陈庆安团队，在异戊二烯的仿生催化转化研究方面取得了新进展。该团队提出了串联催化策略，实现了异戊二烯的环聚、氧化芳构化和亲核加成反应，构建了一系列芳香C10衍生物，并结合相关的机理实验提出了可能的催化过程。此外，该团队还在此反应的基础上进行了聚敛式合成、正交C-H官能团化和杂（萜）基类吡啶化合物的构建，展示了这一策略的实用价值。

萜类化合物种类繁多且性质各异，被广泛应用于临床治疗和药物开发，并在化妆品、食品和香料等行业中发挥着重要作用。在生物合成过程中，它们主要以焦磷酸异戊烯基酯（IPP）和焦磷酸二甲基烯丙基酯（DMAPP）为原料，通过不同酶的多步催化转化得到。鉴于萜类化合物的重要性，以大宗化学品为原料、模拟生物过程选择性地合成萜类化合物具有广阔的前景和重要的经济价值，而异戊二烯独特的C5结构和丰富的产出，无疑是用来合成萜类化合物最具成本效益的选择。

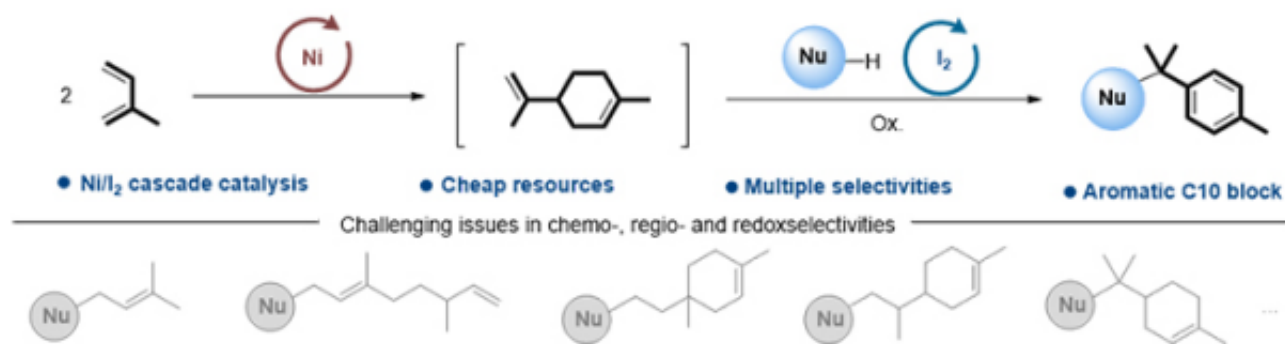
近年来，从异戊二烯出发，利用过渡金属催化各种亲核试剂的选择性戊烯基化反应已得到较好的发展，而利用配体的调控，钯催化异戊二烯的线性亲核调聚反应也被陆续报道。然而，通过异戊二烯合成环状单萜衍生物，尤其是芳香的C10衍生物，在调控化学、区域和氧化还原选择性上仍存在诸多困难。

陈庆安团队致力于发展不同催化体系，以实现烯烃、炔烃的资源化利用。在前期研究的基础上，本工作设计了串联催化策略，一锅两步法地实现了异戊二烯的环聚亲核芳构化反应。该过程在IPr配体的调控下，异戊二烯经镍催化进行二聚环化。进一步，在K₂S₂O₈的氧化下，柠檬烯通过I₂催化发生连续的芳构化和亲核加成反应。研究发现：各种亲核试剂如吡啶、吡唑、苯并三氮唑和吡咯均适用于该方法；天然单萜可以转化为芳香的C10烯烃，进而与亲核试剂发生反应。该方法具有广泛的底物兼容性，商业可得的药物和植物提取混合物无需纯化，可以直接利用该方法得到相应产物。同时，研究显示，基于环化过程得到的两种单萜，可以利用不同的亲核试剂，进行正交C-H官能团化反应，构建两类不同的环状C10衍生物。此外，芳香C10产物可与各种C5或C10化合物进一步反应，转化构建为一系列杂（类）萜基吡啶。这些吡啶衍生物可作为砌块用于天然产物或药物分子的合成。

相关研究成果以 *Nucleophilic aromatization of monoterpenes from isoprene under nickel/iodine cascade catalysis* 为题，发表在《自然-通讯》（*Nature Communications*）上。研究工作得到国家自然科学基金等的支持。

[论文链接](#)

Nucleophilic Aromatization of Monoterpenes from Isoprene under Nickel/Iodine Cascade Catalysis



大连化物所实现异戊二烯二聚亲核芳构化反应

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](https://www.iikx.com)转发