
科研团队提出磷催化联烯选择性[2+2]环化反应新策略

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/40705.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！

联烯具有累积双键结构，既可通过取代基调控电子性质，同时兼具亲核、亲电双重反应特性。凭借独特的反应活性，联烯在环加成反应中具备优势，已广泛用于构筑含各类小环、中环骨架的天然产物。环丁烯骨架存在于天然产物、生物活性代谢物、药物分子及有机染料中，其固有的环张力赋予该骨架突出的反应活性，使其成为重要的合成中间体。因此，发展以联烯为原料直接制备环丁烯的合成方法，对构建兼具生物活性与工业价值的复杂功能分子具有重要意义。目前，利用联烯环加成制备环丁烯的合成方法面临多重挑战，包括联烯区域选择性难以精准调控、产物非对映选择性较差、环内双键引发的环张力难以克服等。

近日，中国科学院大连化学物理研究所科研团队通过调控磷催化体系，实现了多取代环丁烯的高选择性构建。

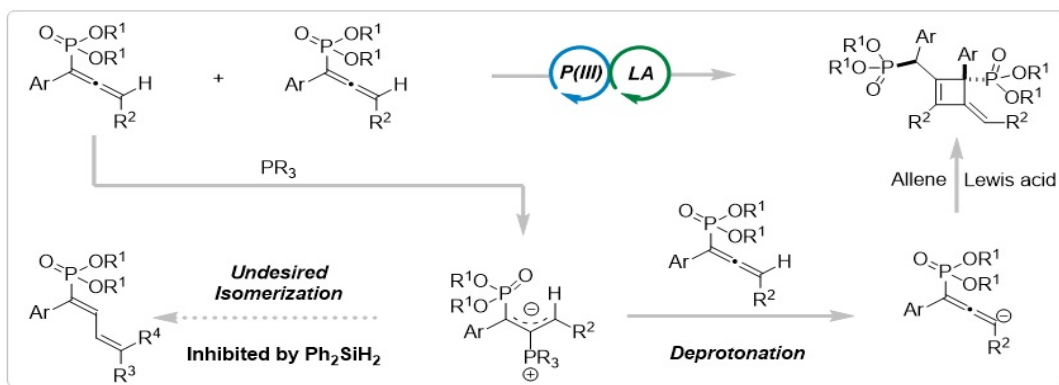
团队以三甲基磷为路易斯碱催化剂，在环醚类溶剂中实现了联烯基亚磷酸酯的不对称 [2+2] 环化转化。研究发现，向反应体系中加入催化量路易斯酸，可提升产物非对映选择性；添加硅烷添加剂，可改善反应的化学选择性与催化活性。

团队结合实验表征与理论计算，阐明了关键反应机理，磷催化剂亲核进攻联烯生成的两性离子是核心中间体，该中间体带有离域负电荷，可促使联烯发生去质子化。硅烷一方面阻断质子转移路径，抑制联烯异构化副反应，另一方面减缓磷催化剂氧化失活，以此提升整体反应效率。团队还利用所得环丁烯产物开展了系列衍生转化，包括强碱介导的Horner – Wadsworth – Emmons反应、烯丙基化反应，以及碳碳双键的烯炔复分解、环丙烷化、氢化反应，证实了该类产物作为合成中间体的应用潜力。

该策略突破了传统联烯环加成制备环丁烯方法的固有局限，拓展了环丁烯衍生物的结构多样性，为含环丁烯骨架的复杂有机分子合成提供了新路径。

相关研究成果发表在《德国应用化学》（Angewandte Chemie International Edition）上。研究工作得到国家自然科学基金委员会等的支持。

[论文链接](#)



科研团队提出磷催化联烯选择性[2+2]环化反应新策略

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/>

本文版权归作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发