

文章编号:0253-2328(2025)03-0233-07

# 异腈二聚反应研究进展

郭晓宇, 胡忠燕, 徐显秀\*

(山东师范大学 化学化工与材料科学学院, 山东 济南 250014)

**摘要:**含氮杂环化合物在药物化学、合成化学及材料科学等领域都具有广泛的应用价值,且有效的含氮杂环合成策略是被广泛研究的主题。异腈二聚反应已逐渐发展成为一种重要的氮杂环化合物合成方法,近年来的研究成果也彰显了其巨大的发展潜力。归纳总结近年来异腈二聚反应在合成氮杂环化合物方面的研究进展,主要介绍异腈的“头碰头”二聚、多聚反应, $\alpha$ -酸性异腈参与的环化反应以及可见光介导的异腈二聚反应,并对该类反应未来的发展进行展望。

**关键词:**异腈;二聚反应;氮杂环化合物

**分类号:**(中图)TU 43;O344

**文献标志码:**A

氮杂环化合物广泛存在于天然产物<sup>[1]</sup>、药物分子<sup>[2]</sup>及具有生物活性的化合物中。例如,具有抗炎、抗病毒作用的生物碱马里诺喹啉(marinoquinolines)<sup>[3-4]</sup>、骆驼宁碱 A(luotonin A)<sup>[5]</sup>;药物分子膜海鞘菌素(hymenialdisine)是细胞周期蛋白依赖性激酶(cyclin-dependent kinases, CDK)CDK1、CDK2<sup>[6]</sup>以及糖原合成酶激酶-3 $\beta$ (glycogen synthase kinase-3 $\beta$ , GSK-3 $\beta$ )的抑制剂<sup>[7]</sup>;苯并咪唑类抗癌药物 CQS 可抑制拓扑异构酶 II(topoisomerase, Top II)的活性,诱导癌细胞凋亡<sup>[8]</sup>;联吡啶<sup>[9]</sup>和喹啉联吡啶<sup>[10]</sup>常作为金属催化剂的配体等(图1)。

异腈化合物在合成含氮杂环化合物中具有重要

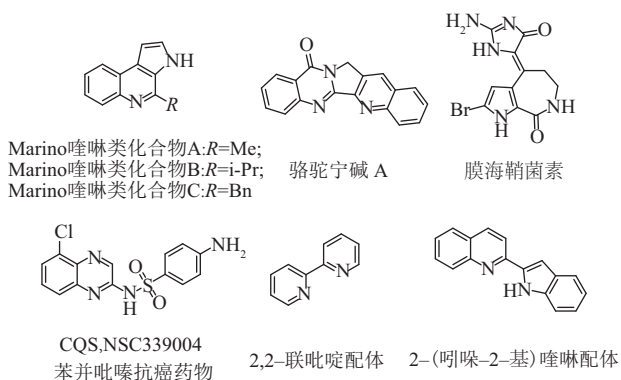


图1 含氮杂环骨架的天然产物、药物分子及配体

作用<sup>[11-13]</sup>,通过异腈二聚反应可以高效合成氮杂环化合物<sup>[14]</sup>。根据反应机理,异腈二聚反应大致可分为异腈“头碰头”偶联反应、 $\alpha$ -酸性异腈参与的环化反应以及可见光介导的二聚反应。文中聚焦异腈二聚反应,从上述3种反应模式出发,讨论异腈二聚反应的研究进展,评价其创新性及其实际应用价值。

## 1 异腈“头碰头”二聚、多聚反应

异腈“头碰头”二聚、多聚反应是指通过异氰基“头碰头”偶联反应,生成关键的1,4-二氮杂丁三烯活性中间体,该中间体再经环化反应构建结构多样的氮杂环类化合物。异腈“头碰头”偶联反应可分为同二聚、杂二聚及多聚反应。

### 1.1 异腈“头碰头”同二聚反应

在1977年,Hofle等<sup>[15]</sup>在制备异腈时偶然发现异腈的同二聚现象:异氰基亚胺1在Ag催化及加热条件下,通过1,4-二氮杂丁三烯中间体可实现异腈的同二聚反应<sup>[12]</sup>(图2)。2001年,Kobayashi等<sup>[16]</sup>报道了2-异氰基苯乙烯3在高温、无过渡金属催化剂下,通过“头碰头”偶联反应,生成取代的联喹啉化合物4(图3)。

后来,异腈“头碰头”同二聚反应的底物适用范

收稿日期:2025-07-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22101159,22171168);山东省自然科学基金资助项目(ZR2022YQ11)

作者简介:郭晓宇(1997—),女,博士,主要从事可见光、铜协同催化异腈新反应研究,(电子信箱)794670672@qq.com。

\*通信联系人:徐显秀(1975—),男,教授,博士,主要从事官能化异腈新反应开发研究,(电子信箱)xuxx677@sdnu.edu.cn。

引用格式:郭晓宇,胡忠燕,徐显秀.异腈二聚反应研究进展[J].宁夏大学学报(自然科学版中英文),2025,46(3):233-239,247.

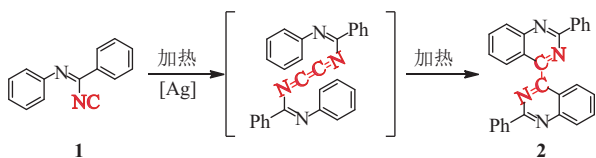


图 2 异腈“头碰头”偶联反应

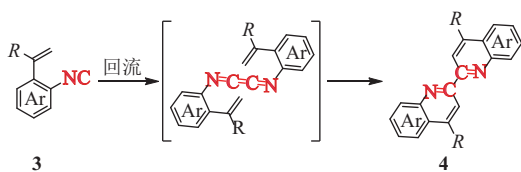


图 3 2-异氰基苯乙烯的“头碰头”偶联反应

围不断扩大,研究者合成出多种氮杂芳烃,如 2010 年,Shao 等<sup>[17]</sup>报道通过 2-异氰基吡啶 5 的“头碰头”偶联反应,合成对称的含氮稠环化合物 6(图 4)。

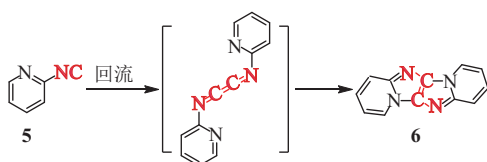


图 4 2-异氰基吡啶的“头碰头”偶联反应

2021 年,Dong 等<sup>[18]</sup>将异腈“头碰头”同二聚反应的底物适用范围扩大至查尔酮异腈 7,通过两分子查尔酮异腈的“头碰头”偶联反应,合成出吡咯稠合二吡啶化合物 8(图 5)。

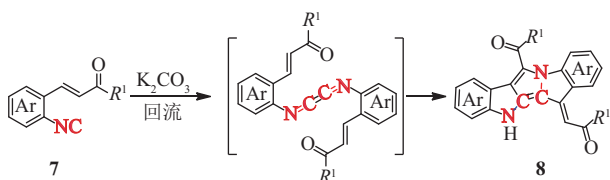


图 5 查尔酮异腈的“头碰头”偶联反应

## 1.2 异腈“头碰头”杂二聚反应

在异腈“头碰头”同二聚反应的基础上,Hu 等<sup>[19]</sup>在 2016 年开创性地发展了两分子异腈的杂二聚反应:查尔酮异腈 9 和芳基异腈 10,在加热条件下生成非对称的 1,4-二氮杂丁三烯中间体。然后,该中间体发生亲电环化反应,生成吡啶并吡咯的多氮稠环化合物 11。该反应拓宽了异腈“头碰头”偶联反应的适用范围,为设计、合成非对称的含氮杂环化合物提供了新方法(图 6)。

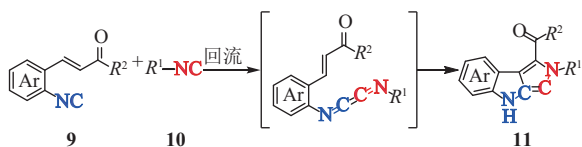


图 6 首例两分子不同异腈的“头碰头”偶联反应

2019 年,Su 等<sup>[20]</sup>报道了 2-异氰基苯氧基丙烯酸酯 12 与芳香族或脂肪族异腈 13 的杂二聚反应。该反应通过分子内 Michael 加成、开环和环化等反应,实现了两分子不同异腈的[1+5]环化反应,生成了苯并[1,4]咪唑酮衍生物 14(图 7)。

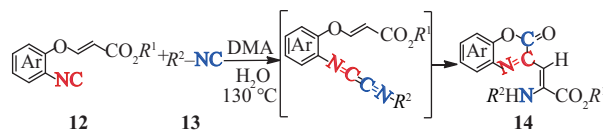


图 7 2-异氰基苯氧基丙烯酸酯与异腈的[1+5]环化反应

最近,Liu 等<sup>[21]</sup>报道了 1,3-二烯基异腈 15 的选择性“头碰头”同二聚或杂二聚反应(图 8)。该反应在无过渡金属参与的情况下,实现了由非吡啶前体构建对称的联吡啶类化合物 16 及非对称的联杂环化合物骨架 17。

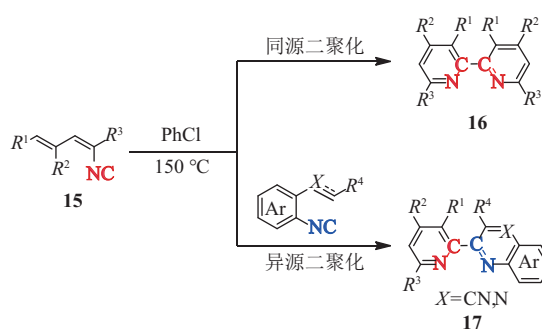


图 8 1,3-二烯基异腈的同二聚和杂二聚反应

## 1.3 异腈“头碰头”多聚反应

2022 年,随着对异腈“头碰头”偶联反应的深入研究,Bao 等<sup>[22]</sup>开创性地实现异腈的杂三聚交叉环化反应,为一步合成复杂的多氮杂环化合物提供了新方法(图 9)。该反应的机理:首先,两分子不同异腈 18,19 发生选择性“头碰头”偶联反应,生成高反应活性的非对称 1,4-二氮杂丁三烯中间体 I;其次,I 经 6 $\pi$  电环化反应,生成烯酮亚胺中间体 II;然后,II 经芳构化生成 N-芳基亚胺 III;再次,III 与第三个异腈 20 发生亲核加成反应,生成氮杂炔正离子中间体 IV;最后,IV 经环化异构化反应,生成喹啉咪唑啉 21。

2023 年,Bao 等<sup>[23]</sup>在异腈“头碰头”偶联反应的基础上,发展了异腈多组分反应:弱亲电的邻二异氰基芳烃 22 与另一个异腈 23,通过化学选择性异二聚化反应,生成了苯并吡啶基两性离子关键中间体。该中间体再被捕获剂(如水、醇、酚、叠氮化合物及活化烯烃等)原位捕获,生成多样苯并吡啶衍生物(图 10)。该反应突破了传统异腈多组分反应(multi-component reaction, IMCR)依赖强亲电试剂的局限,且反应中无需过渡金属参与。同时,通过该策略发现并验证了苯并吡啶基两性离子中间体,

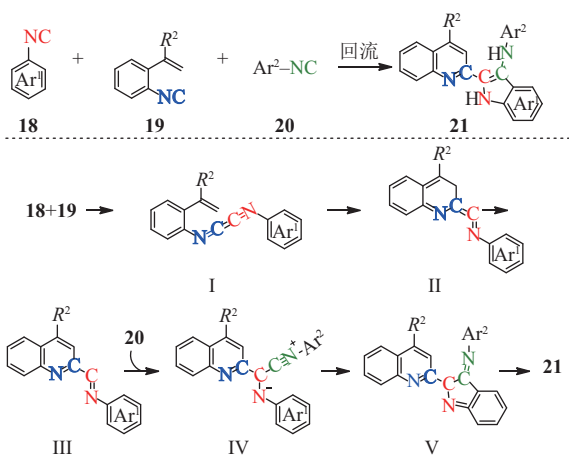


图 9 多组分不同异腈的“头碰头”杂三聚反应

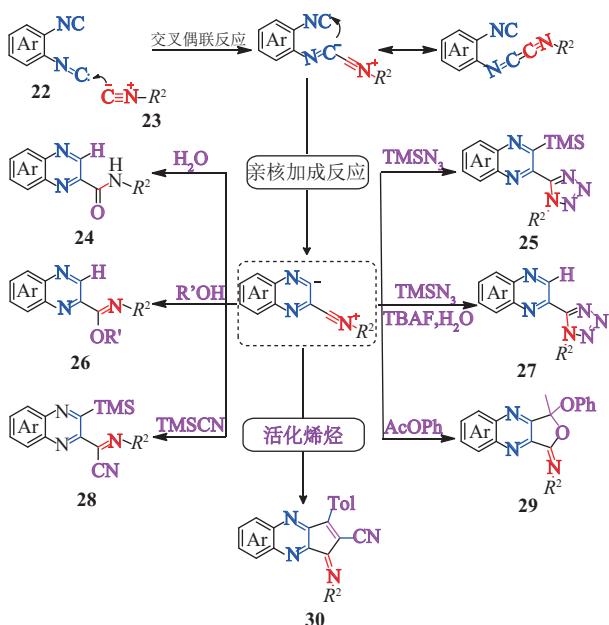


图 10 无强亲电试剂参与的异腈三组分反应

拓展了对 IMCR 反应机理的认知。

### 1.4 过渡金属催化的异腈“头碰头”二聚反应

异氰基具有特殊的电子排布,使其具有类卡宾的性质。多种过渡金属通过配位实现与强配位能力异氰基发生插入反应,实现异腈“头碰头”二聚反应。2018年,Sun等<sup>[24]</sup>发展了Pd催化的异腈同二聚反应:将异氰基连续两次插入C—Pd键,再通过1,4-二氮杂丁三烯-Pd(II)中间体,合成出9-咪唑基-6-菲啶基甲酮化合物32(图11)。

2020年,Wang等<sup>[25]</sup>报道了Rh催化的烯基异腈同二聚环化反应(图12)。研究结果显示,该反应的可能机理:Rh催化异腈33的插入反应,生成1,4-二氮杂丁三烯中间体II。II经6 $\pi$ 电环化、1,3-质子转移等反应,生成异喹啉联噁唑化合物34。

同年,Tao等<sup>[26]</sup>报道了Ti催化的两分子异腈同二聚新型反应策略(图13)。研究结果显示,该反应的机

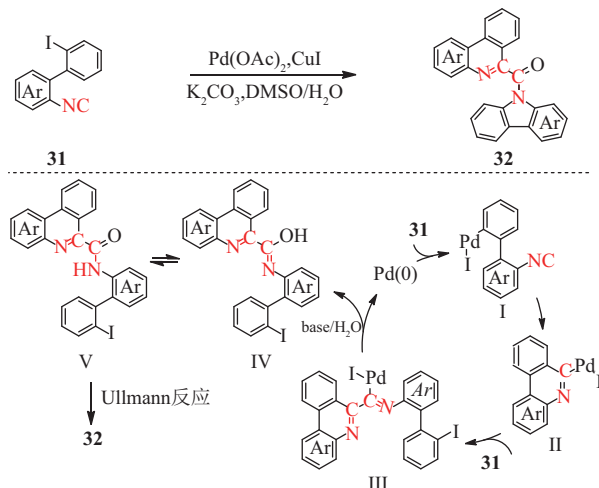


图 11 Pd 催化芳基异腈交叉串联 3 组分反应

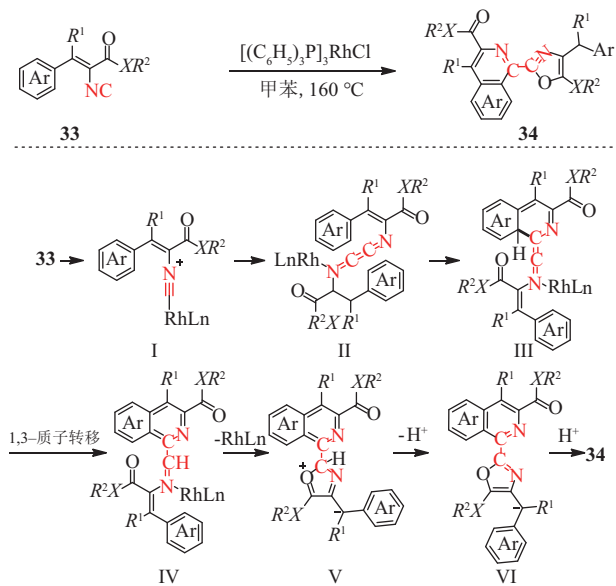


图 12 Rh 催化的烯基异腈同二聚环化反应

理:Ti催化异腈35的“头碰头”二聚反应,生成1,4-二氮杂丁三烯中间体I;而I经进一步的亲核加成、氧化还原反应生成双自由基中间体III;最后,III通过自由基加成、开环和成键反应,生成大环杂芳烃36。其中,路易斯酸催化剂TiOAc可能通过 $\sigma$ 配位活化异氰基团。

2024年,Dai等<sup>[27]</sup>发展了Pd催化的异腈多聚反应(图14)。同样,反应中将异氰基连续两次插入,并经1,4-二氮杂丁三烯-Pd(II)中间体II,合成出了二氨基苯并吡嗪化合物39。

## 2 $\alpha$ -酸性异腈参与的环化反应

Cu、Ag等过渡金属催化剂可活化异腈化物。 $\alpha$ -酸性质子的官能团化异腈( $\alpha$ -酸性异腈),是经碱攫取 $\alpha$ -H产生的碳负离子中间体,是一类非常重要的1,3-偶极子,能与各种亲偶极体发生环化反应。

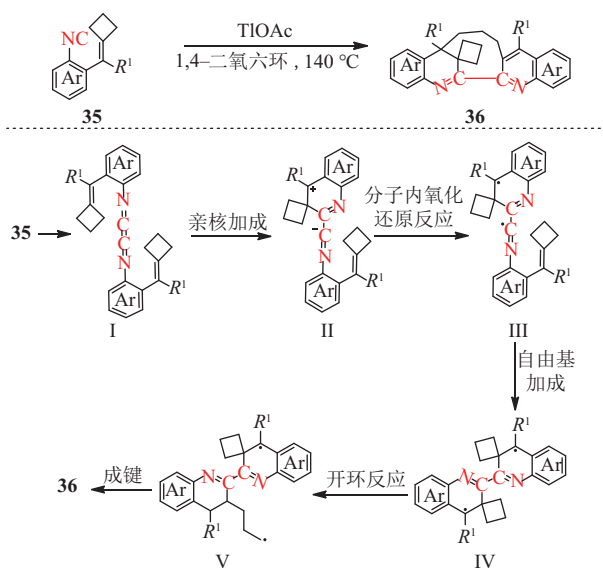


图 13 Ti 催化异氰基芳基取代的亚甲基环丁烷同二聚反应

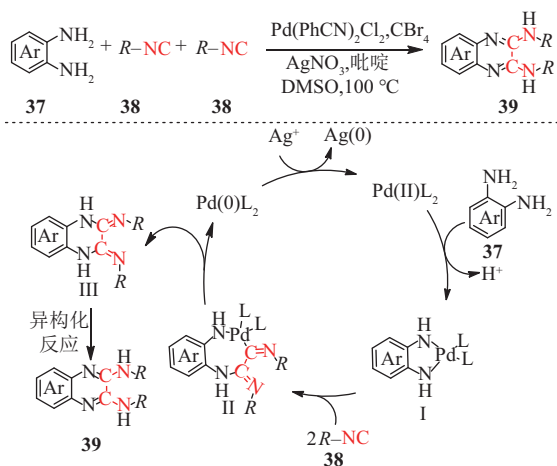
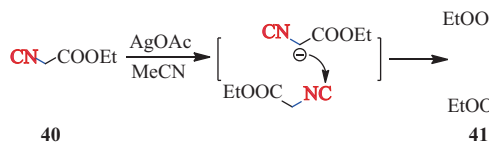


图 14 Pd 催化的异腈多聚反应

$\alpha$ -酸性异腈与异腈的环化反应,根据环化方式,可分为[3+2]型、[4+2]型。

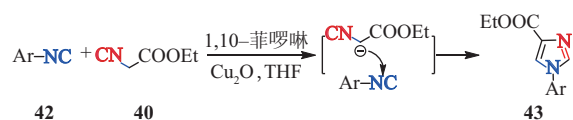
### 2.1 $\alpha$ -酸性异腈参与的 [3+2] 环加成反应

1999年,Grigg等<sup>[28]</sup>报道了首例Ag催化 $\alpha$ -酸性异腈的自身[3+2]环加成反应,合成出了咪唑类化合物(图15)。

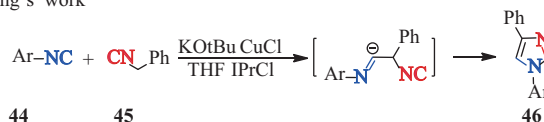
图 15  $\alpha$ -酸性异腈的 [3+2] 环加成反应

2006年,Kanazawa等<sup>[29]</sup>报道了首例Cu催化芳基异腈与 $\alpha$ -酸性异腈的[3+2]环加成反应,合成出了乙酯基取代的咪唑类化合物(图16)。

随后,Pooi等<sup>[30-31]</sup>分别将此类[3+2]反应的底物适用性扩大至苄基异腈45和对甲苯磺酰基甲基异腈(TosMIC)47(图17)。

图 16 芳基异腈与 $\alpha$ -酸性异腈的[3+2]环加成反应

Hong's work



Bi's work

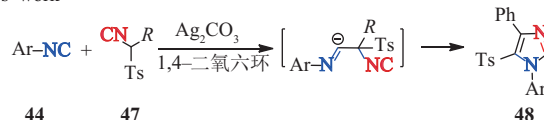
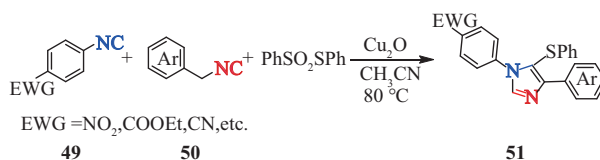
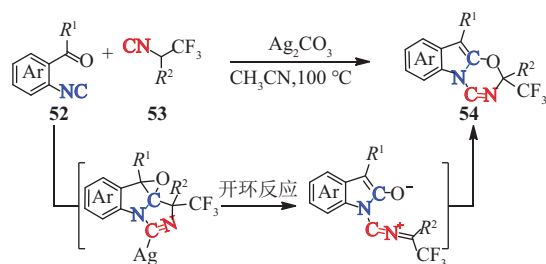


图 17 芳基异腈与苄基异腈、TosMIC的[3+2]环加成反应

2019年,Xu等<sup>[32]</sup>在上述[3+2]环加成反应基础上,进一步发展了Cu催化缺电子芳基异腈与 $\alpha$ -酸性异腈、S-苯基硫代苯磺酸酯的3组分反应,合成出了巯基取代的咪唑类化合物(图18)。

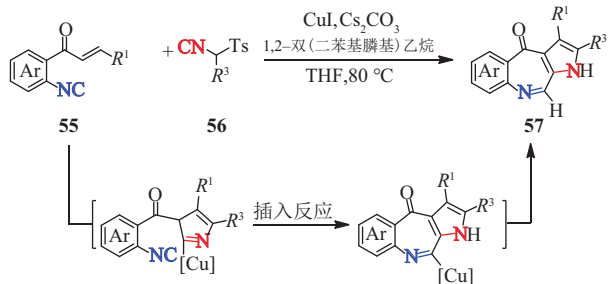
图 18  $\alpha$ -酸性异腈参与的3组分[3+2]环加成反应

2017年,Gao等<sup>[33]</sup>发展了异腈插入羰基的新反应:三氟甲基取代的 $\alpha$ -酸性异腈53与邻酰基芳基异腈52经[3+2]环化反应,生成咪唑并吡啶化合物。该反应经历三元环中间体,为合成具有生物活性的三氟甲基取代的咪唑并吡啶骨架提供了新方法(图19)。

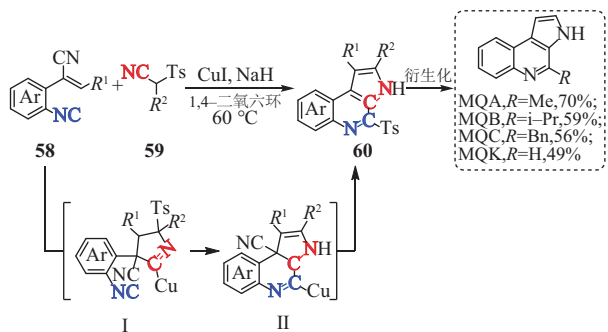
图 19 三氟甲基取代的 $\alpha$ -酸性异腈参与[3+2]环化反应

随后,Guo等<sup>[34]</sup>发展了 $\alpha$ -酸性异腈与邻烯酰基芳基异腈的化学选择性串联双环化反应: $\alpha$ -酸性异腈被碱攫取氢后产生的碳负离子,优先进攻邻烯酰基芳基异腈中的双键,并发生形式上的[3+2]环加成反应。然后,加成产物再经异腈插入、质子化反应,生成吡咯并氮杂萘酮衍生物(图20)。

最近,Zhang等<sup>[35]</sup>开发了 $\alpha$ -酸性异腈与邻烯芳

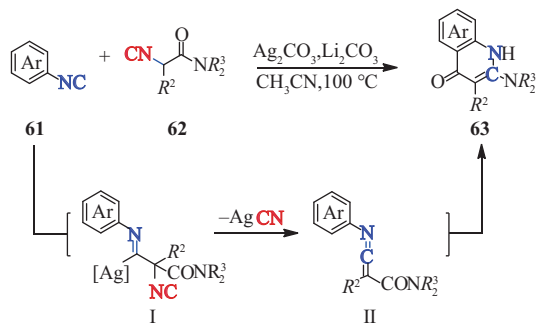
图 20  $\alpha$ -酸性异腈参与的选择性交叉串联反应

基异腈的化学选择性 3 组分串联双环化反应(图 21): $\alpha$ -酸性异腈优先进攻邻烯芳基异腈中的双键,生成对甲苯磺酰基取代的吡咯并喹啉化合物 60。然后,60 再经衍生化反应生成马里诺喹啉(Marinoquinoline, MQ)A~C 及 K 等生物碱。

图 21  $\alpha$ -酸性异腈参与的选择性交叉串联 3 组分反应

## 2.2 $\alpha$ -酸性异腈参与的[4+2]环加成反应

2017年, Hu 等<sup>[36]</sup>发现在 Ag、Li 盐催化下, $\alpha$ -酸性异腈与芳基异腈发生[4+2]环加成反应而非[3+2]环加成反应,并生成苯并吡啶酮化合物(图 22)。研究结果显示,该反应机理:首先,碳负离子进攻异氰基生成 $\alpha$ -酰胺基亚胺中间体 I;然后, I 脱去 AgCN,生成 $\alpha$ -酰胺基酮亚胺中间体 II;最后, II 经 1,3-胺基转移、6 $\pi$ 电环化反应,最终生成苯并吡啶酮化。

图 22  $\alpha$ -酸性异腈与芳基异腈的[4+2]环加成反应

随后, Hu 等<sup>[37]</sup>将 $\alpha$ -酸性异腈参与的[4+2]环加成反应中另一分子(异腈)底物范围扩大至烯基异腈:在 Ag 催化条件下, $\alpha$ -取代的异氰基乙酰胺与

烯基异腈反应,生成氨基吡啶醇类化合物(图 23)。

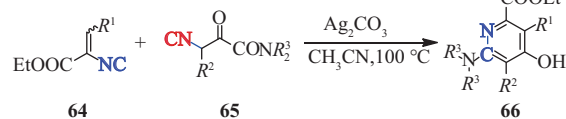


图 23 异氰基乙酰胺与烯基异腈的[4+2]环加成反应

## 3 可见光介导的异腈二聚反应

目前,可见光介导的两分子异腈交叉杂环化反应研究已取得重要进展。2025年, Guo 等<sup>[38]</sup>报道了首例通过光、Cu 协同催化,实现两分子不同异腈的自由基串联环化反应,进而构建了一系列骆驼宁碱 A 及其衍生物。该研究揭示光、Cu 协同催化循环的反应机理,为高效合成喹啉酮生物碱提供了新方法(图 24)。同时,该反应也首次实现了氮中心自由基与异腈的串联环化反应,为异腈参与的自由基串联反应的进一步研究开拓了新视野。

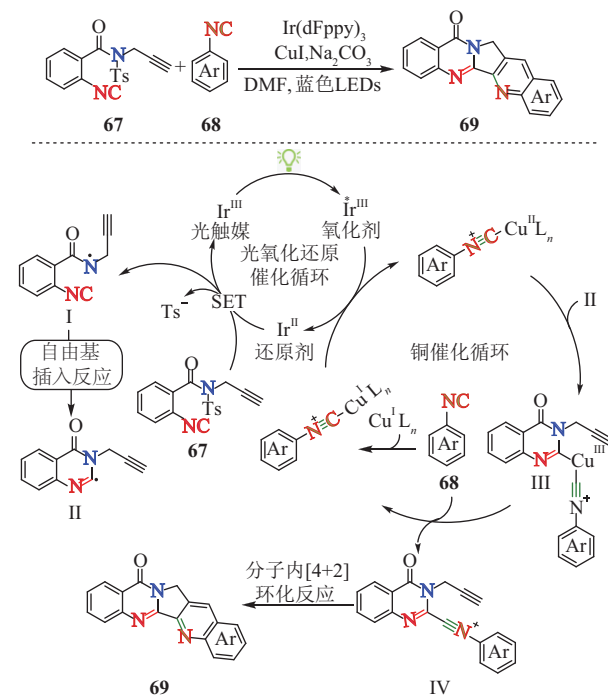


图 24 可见光介导的两分子异腈交叉串联环化反应

## 4 总结与展望

异腈“头碰头”同二聚、杂二聚及多组分反应, $\alpha$ -酸性异腈参与的串联杂环化反应,均已取得长足发展;可见光介导的两分子异腈交叉串联环化反应也取得新突破。然而,异腈二聚反应大多需要过渡金属催化或高热等条件,相比之下,光化学手段显示出较大的潜力和优势,可以更温和、更绿色及更高效地通过自由基级联反应合成氮杂环化合物。

可见,光催化异腈二聚反应仍有较大的发展空间,期望未来能更好地将光化学手段用于异腈二聚反应,为绿色合成氮杂环类天然产物、药物分子提供可能性。同时,在电催化条件下,通过异腈的自由基串联反应可合成酰胺类<sup>[39]</sup>、异硫与硒脲类化合物<sup>[40]</sup>等。因此,通过电化学介导的自由基串联反应实现异腈二聚反应,也是值得研究的新方向。除此之外,异腈的手性催化反应是构筑中心手性<sup>[41]</sup>、轴手性<sup>[42]</sup>含氮杂环化合物的重要方法,通过手性催化实现异腈的不对称二聚反应,也是具有重要研究意义的新方向。

### 参考文献:

- [1] 张芸,吴蒙,苏艳. 吡啶里西啶生物碱 5-epi-167B 的合成研究[J]. 宁夏大学学报(自然科学版),2022,43(2): 194-197.
- [2] 祁秀秀,陈文华,陈闻起,等. 普瑞巴林合成工艺的改进[J]. 宁夏大学学报(自然科学版),2019,40(4): 366-369.
- [3] OKANYA P W, MOHR K I, GERTH K, et al. Marinoquinolines a-f, pyrroloquinolines from ohtaekwangia kribbensis (bacteroidetes) [J]. Journal of Natural Products, 2011, 74(4): 603-608.
- [4] CHOIE J, NAM S J, PAUL L, et al. Previously uncultured marine bacteria linked to novel alkaloid production [J]. Chemistry & Biology, 2015, 22(9): 1270-1279.
- [5] GETTLER J, MARKOVIC M, KOÓS P, et al. Recent advances in the research on luotonins a, b, and e [J]. Molecules, 2024, 29(15): 3522. DOI: 10.3390/molecules29153522.
- [6] SHARMA V, TEPE J J. Potent inhibition of checkpoint kinase activity by a hymenialdisine-derived indoloazepine [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2004, 14(16): 4319-4321.
- [7] LANGE C, MIX E, FRAHM J, et al. Small molecule GSK-3 inhibitors increase neurogenesis of human neural progenitor cells [J]. Neuroscience Letters, 2011, 488(1): 36-40.
- [8] GAO Hanlin, YAMASAKI E F, CHAN K K, et al. DNA sequence specificity for topoisomerase II poisoning by the quinoxaline anticancer drugs XK469 and CQS [J]. Molecular Pharmacology, 2003, 63(6): 1382-1388.
- [9] CORMA A, GARCÍA H, LLABRÉS I XAMENA F X. Engineering metal organic frameworks for heterogeneous [J]. Chemical Reviews, 2010, 110(8): 4606-4655.
- [10] LIU Xiaohui, SUN Wei, ZOU Luyi, et al. Neutral cuprous complexes as ratiometric oxygen gas sensors [J]. Dalton Transactions, 2012, 41(4): 1312-1319.
- [11] GIUSTINIANO M, BASSO A, MERCALLI V, et al. To each his own: Isonitriles for all flavors. functionalized isocyanides as valuable tools in organic synthesis [J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(5): 1295-1357.
- [12] MASSAROTTI A, BRUNELLI F, APRILE S, et al. Medicinal chemistry of isocyanides [J]. Chemical Reviews, 2021, 121(17): 10742-10788.
- [13] ROSTAMNIA S. *In situ* generation and protonation of the isocyanide/acetylene adduct: A powerful catalyst-free strategy for multicomponent synthesis of ketenimines, aza-dienes, and heterocycles [J]. RSC Advances, 2015, 5(117): 97044-97065.
- [14] MARIN-LUNA M, ALAJARIN M. The elusive 1, 4-diazabutatrienes; Lurking in the shadows [J]. European Journal of Organic Chemistry, 2020, 2020(34): 5496-5500.
- [15] HOFLE G, LANGE B. *N*-imidoyl isocyanides [J]. Angewandte Chemie: International Edition, 1977, 16(10): 727-728.
- [16] KOBAYASHI, K, YONEMORI J, MATSUNAGA A, et al. Synthesis of 2, 2'-biquinolines from *o*-isocyanostyrenes [J]. Heterocycles, 2001, 55(1): 33-36.
- [17] SHAO Na, PANG Guangxian, WANG Xiaorong, et al. Dimerization of 2-pyridylisonitriles produces  $\pi$ -extended fused heteroarenes useful as highly selective colorimetric and optical probes for copper ion [J]. Tetrahedron, 2010, 66(36): 7302-7308.
- [18] DONG Jinhuan, WANG Lei, LI Haoyue, et al. Self-cyclization vs. dimerization of *o*-alkenyl arylisocyanides: Chemodivergent synthesis of quinolines and pyrrolo-fused diindoles [J]. Organic Chemistry Frontiers, 2021, 8(11): 2595-2600.
- [19] HU Zhongyan, YUAN Haiyan, MEN Yang, et al. Cross-cycloaddition of two different isocyanides: Chemoselective heterodimerization and [3+2]-cyclization of 1, 4-diazabutatriene [J]. Angewandte Chemie: International Edition, 2016, 55(25): 7077-7080.
- [20] SU Shikuan, HU Jie, CUI Yongmei, et al. A formal (5+1) annulation reaction from heterodimerization of two different isocyanides: Stereoselective synthesis of 2*H*-benzo[*b*][1,4]oxazin-2-one [J]. Chemical Communications, 2019, 55(81): 12243-12246.
- [21] LIU Yu, TAN Qiujuan, BAO Lan, et al. De novo synthesis of 2,2'-bipyridines and related bis-azines *via* cascade coupling and double pyridannulation of isocyanides [J]. Organic Letters, 2024, 26(23): 5043-5048.
- [22] BAO Lan, LIU Yu, PENG Jinghan, et al. Chemose-

- lective trimerization of isocyanides: De novo synthesis of 2-indole-substituted quinolines and pyridines [J]. *Organic Letters*, 2022, 24(1): 105-109.
- [23] BAO Lan, LI Min, ZHANG Lianshun, et al. Isocyanide heterodimerization-triggered three-component reaction: Diversity-oriented synthesis of quinoxalines [J]. *Organic Letters*, 2023, 25(13): 2366-2371.
- [24] SUN Hongwei, TANG Shi, LI Dengke, et al. Cascade double isocyanide insertion and C-N coupling of 2-iodo-2'-isocyano-1, 1'-biphenyls [J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2018, 16(21): 3893-3896.
- [25] WANG Zhuo, MENG Xianghe, LIU Pei, et al. Rhodium-catalyzed homodimerization-cyclization reaction of two vinyl isocyanides: A general route to 2-(isoquinolin-1-yl) oxazoles [J]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2020, 7(1): 126-130.
- [26] TAO Leyi, WEI Yin, SHI Min. Dimerization cyclization reactions of isocyanoaryl Rhodium-catalyzed homodimerization-cyclization reaction of two vinyl isocyanides: A general route to 2-(isoquinolin-1-yl) oxazoles tethered alkylidenecyclobutanes via a triplet biradical mediated process [J]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2020, 7(18): 2634-2643.
- [27] DAI Baiyun, PAN Yongzhou, WANG Xu, et al. Synthesis of quinoxaline-2, 3-diamines via palladium-catalysed double isocyanide insertion cyclization [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2024, 367(4): e202400851. DOI:10.1002/adsc.202400851.
- [28] GRIGG R, LANSDELL M I, THORNTON-PETT M. Silver acetate catalysed cycloadditions of isocyanoacetates [J]. *Tetrahedron*, 1999, 55(7): 2025-2044.
- [29] KANAZAWA C, KAMIJO S, YAMAMOTO Y. Synthesis of imidazoles through the copper-catalyzed cross-cycloaddition between two different isocyanides [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(33): 10662-10663.
- [30] POOI B, LEE J, CHOI K, et al. Tandem insertion-cyclization reaction of isocyanides in the synthesis of 1, 4-diaryl-1*H*-imidazoles: Presence of *N*-arylformimidate intermediate [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2014, 79(19): 9231-9245.
- [31] WANG Hongwei, KUMAR R K, YU Yang, et al. Silver-catalyzed isocyanide-isocyanide [3+2] cross-cycloaddition involving 1, 2-group migration: Efficient synthesis of trisubstituted imidazoles [J]. *Chemistry: An Asian Journal*, 2016, 11(20): 2841-2845.
- [32] XU Pei, ZHU Yiming, LI Xingjia, et al. Copper-catalyzed reaction of aryl isocyanides with active methylene isocyanides and arylsulfonothioates: Synthesis of sulfur-containing trisubstituted imidazoles [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2019, 361(21): 4909-4913.
- [33] GAO Yuelel, HU Zhonhyan, DONG Jinhuan, et al. Chemoselective double annulation of two different isocyanides: Rapid access to trifluoromethylated indole-fused heterocycles [J]. *Organic Letters*, 2017, 19(19): 5292-5295.
- [34] GUO Xiaoyu, DONG Jinhuan, ZHU Yunjie, et al. Copper-catalyzed chemoselective heterocyclization of two isocyanides: Facile access to pyrroloazepinone derivatives [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(2): 107608-107612.
- [35] ZHANG Lianshun, BAO Lan, SONG Ting, et al. Cu-catalyzed biheterocyclization along with sulfonyl remote migration: Access to marinoquinoline alkaloids and 4-sulfonyl pyrrolo[2, 3-*c*]quinolines [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 34(2): 107608-107612.
- [36] HU Zhonhyan, DONG Jinhuan, MEN Yang, et al. Silver-catalyzed chemoselective [4 + 2] annulation of two isocyanides: A general route to pyridone-fused carbo- and heterocycles [J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2017, 56(7): 1805-1809.
- [37] HU Zhongyan, ZHANG Mingyue, ZHOU Qinghua, et al. Domino synthesis of fully substituted pyridines by silver-catalyzed chemoselective hetero-dimerization of isocyanides [J]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2020, 7(3): 507-512.
- [38] GUO Xiaoyu, WANG Hui, HU Zhongyan, et al. Unlocking isonitriles insertion with *N*-centered radicals: A general synthetic strategy toward quinazolinone alkaloids by synergistic photo/copper Catalysis [J]. *ACS Catalysis*, 2025, 15(7): 5307-5317.
- [39] ZHOU Shiyu, XIAO Qing, GUO Li, et al. An efficient electrochemical synthesis of selenocarbamates from isocyanates and diselenides [J]. *ChemistrySelect*, 2024, 9(32): e202401102. DOI:10.1002/slct.202401102.
- [40] GUAN Zhipeng, ZHU Shuxiang, YANG Yankai, et al. Electrochemically selective double C(sp<sup>2</sup>)-X (X=S/Se, N) bond formation of isocyanides [J]. *Chemical Science*, 2021, 12(42): 14121-14125.
- [41] CHENG Sidi, YU Ting, LI Jing, et al. Copper/Chiral phosphoric-acid-catalyzed intramolecular reductive isocyanide-alkene (1+2) cycloaddition: Enantioselective construction of 2-azabicyclo[3.1.0]hexanes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(12): 7956-7962.
- [42] HONG Shibin, LIU Wei, ZHANG Chongyi, et al. Atroposelective synthesis of axially chiral imidazo[1, 2-*a*]pyridines via asymmetric multicomponent reaction [J]. *Science Advances*, 2024, 10(49): eadr6135. DOI: 10.1126/sciadv.adr6135. (下转第 247 页)