上海有机所在酰胺直接脱氧芳基化研究中取得进展

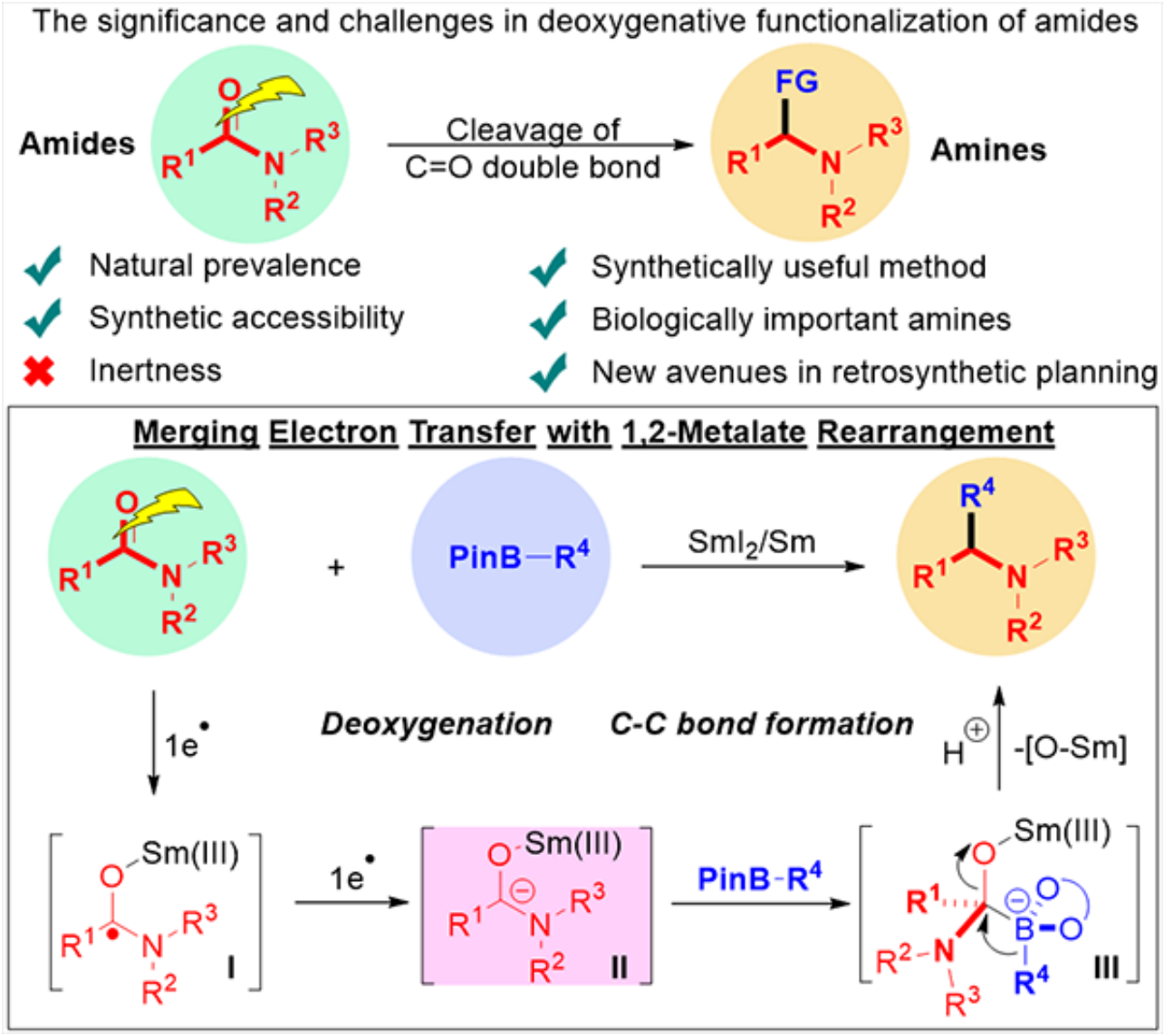
作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/14116.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！

中国科学院上海有机化学研究所金属有机化学国家重点实验室研究员王晓明课题组致力于研究多金属物种参与的反应体系，包括通过金属间电子传递、基团转移实现挑战性的转化过程和探究内在规律、
仿酶的双多核金属
催化剂的开发和金属团簇催化等。近
日，受到前人关于SmI_2
单电子转移至酰胺实现其活化以及
金属添加剂可显著提高SmI_2
介导反应效率的启发，王晓明课题组采用SmI_2
/Sm混合体系与金属添加剂[$Pd(PPh_3)_4$
]结合，实现了酰胺与芳基硼酸酯的直接脱氧芳基化反应。该方法操作简单且所需条件温和，以中等至良好的收率合成了一系列具有潜在生物活性的二芳基甲胺类化合物。相关工作同时申请了中国发明专利。 酰胺是有机化学中常见的官能团之一，在精细化工、农业化学和制药工业等相关的化合物中普遍存在。由于C-N键的共振稳定效应，酰胺羰基碳的亲电性较弱，使得酰胺结构相对稳定，其转化往往条件苛刻。此外，酰胺是一类尚未被充分利用的含氮化合物，通过脱氧形成C-C键将其转化为合成上重要的胺是是具有挑战性的研究课题。近年来，国内外多个课题组采用三氟甲磺酸酐活化、过渡金属催化的选择性还原等策略实现了酰胺的活化和脱氧转化，在该领域做出了突出贡献。基于前人在酰胺脱氧官能团化和单电子转移活化酰胺的工作，王晓明课题组通过将电子转移诱导活化和1,2-硼迁移融合，实现了芳基酰胺和芳基硼试剂的脱氧交叉偶联，可以便利地合成一系列具有潜在生物活性的二芳基甲胺化合物。该反应具有操作简单和官能团兼容性良好等优势，在酰胺直接脱氧合成胺领域具有应用前景。 除了对芳基硼试剂和芳基酰胺底物的范围进行考察外，科研人员还将该方法应用于一些药物分子的转化和合成中。如二级胺Norquetiapine和Desloratadine衍生的酰胺和一些含苯甲酰胺结构的药物分子都可以应用于该反应，以中等到良好的产率得到相应产物。从苯甲酰胺类化合物出发，该方法也可以直接合成一些包含有二芳基甲胺结构的药物分子，如Buclizine、Mecilizine和Cinnarizine等。另外，廉价易得的钐粉与二碘甲烷反应可现场制备所需要的SmI_2
/Sm混合液，并且可实现克级规模的反应。这些工作进一步说明了所发展方法的实用性和应用价值。基于文献报
道和该工作的结果，研究初步认
为金属盐添加剂是通过介导SmI_2
/Sm体系向酰胺的电子转移提高了SmI_2
的活性，促进反应进行，从而大幅提高产率。深入的机理研究有待于进一步开展。
相关研究成果发表在*Angewantde ChemieInternational*
Edition

上，论文第一作者是上海有机所硕士生焦继文，论文通讯作者为王晓明。研究工作得到国家自然科学基金委员会、上海市浦江人才计划等的支持。 论文链接



酰胺直接脱氧芳基化反应及其设计思路
研究团队单位：上海有机化学研究所

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