

兰州化物所等在锆氢催化的酰胺硼氢化合成胺类化合物研究中取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/15694.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！

发展温和条件下胺类化合物的高效合成方法是催化与合成领域的研究课题。酰胺广泛存在于自然界，且通过化学合成方法可制得，酰胺还原是制备胺类化合物直接的方法之一。然而，酰胺还原到胺需要选择性断裂C=O键，因而该反应具有一定的挑战性。

近日，中国科学院兰州化学物理研究所研究员吴立朋团队使用前过渡金属锆氢催化剂，实现了室温条件下各级酰胺选择性硼氢化制备胺类化合物。

研究使用一种简单的Zr-H催化剂，在室温条件下实现了酰胺选择性硼氢化反应制备胺类化合物，包括具有挑战性的一级酰胺的还原。该催化体系对其他可还原的官能团具有高度耐受性，如腈基、硝基以及更活泼的羧酸酯、烯烃和炔烃；适用于各种生物和药物衍生胺的合成。对照实验和交叉偶联反应、NMR、原位红外以及密度泛函理论（DFT）理论计算揭示了酰胺碳氮键断裂-重组的反应途径。

为剖析反应机理，研究运用原位红外检测技术，监测Zr-H催化的N,N-二甲基苯甲酰胺和HBpin的反应。

研究在红

外谱图中发现，酰

胺的碳氧双键和HBpin的硼氢键由于

伸缩震动分别在 1643cm^{-1} 和 1342cm^{-1}

，具有特征峰。整个反应过程中，酰胺底物和HBpin减少，并出现产物N,N-二甲基苄胺的特征峰（图1a）。在整个过程中未发现任何可能是中间体的特征峰，研究开展原位核磁研究以了解反应过程。当化学计量的N,N-二甲基苯甲酰胺和Zr-

H催化剂反应后生成苯甲醛，其化学信号值在10.03ppm，且在 ^1H NMR谱上可能有 $\text{Me}_2\text{N-X}$ （X =

H或 ZrLn ）类化合物（图1b）。加入催化量的Zr-H催化剂，观察到少量苯甲醛的特征峰（图1c）。

为了确定在催化反应过程中是否原位产生醛，研究用催化量的Zr-H与N,N-二甲基苯甲酰胺和HBpin的标准催化反应1小时，而后将4-苯基苯甲醛加入到反应液，在核磁中观察到N,N-二甲基-4-苯基苄胺的形成（图1d）。以相同的方法，将二乙胺加入标准催化反应1小时后的反应液，观察到二乙基苄胺的形成（图1e）。

控制实验以及相关DFT计算结果，研究提出了酰胺脱氧硼氢化还原的可能机理（图2）。将酰胺的C=O键插入Zr-H中产生化合物A，A经过 β -N消除形成中间体B，同时释放醛（C-N键断裂）

；中间体B与HBpin反应生成中间体C；中间体C再生催化剂并形成中间体D，D与醛相互作用产生中间体E（C-N键重组）；E与HBpin反应（C-O键断裂）后释放最终产物胺。

相关研究成果发表在《[催化学报](#)》

上。兰州化物所与德国莱布尼茨催化研究所共同完成研究。研究工作得到国家自然科学基金的支持。

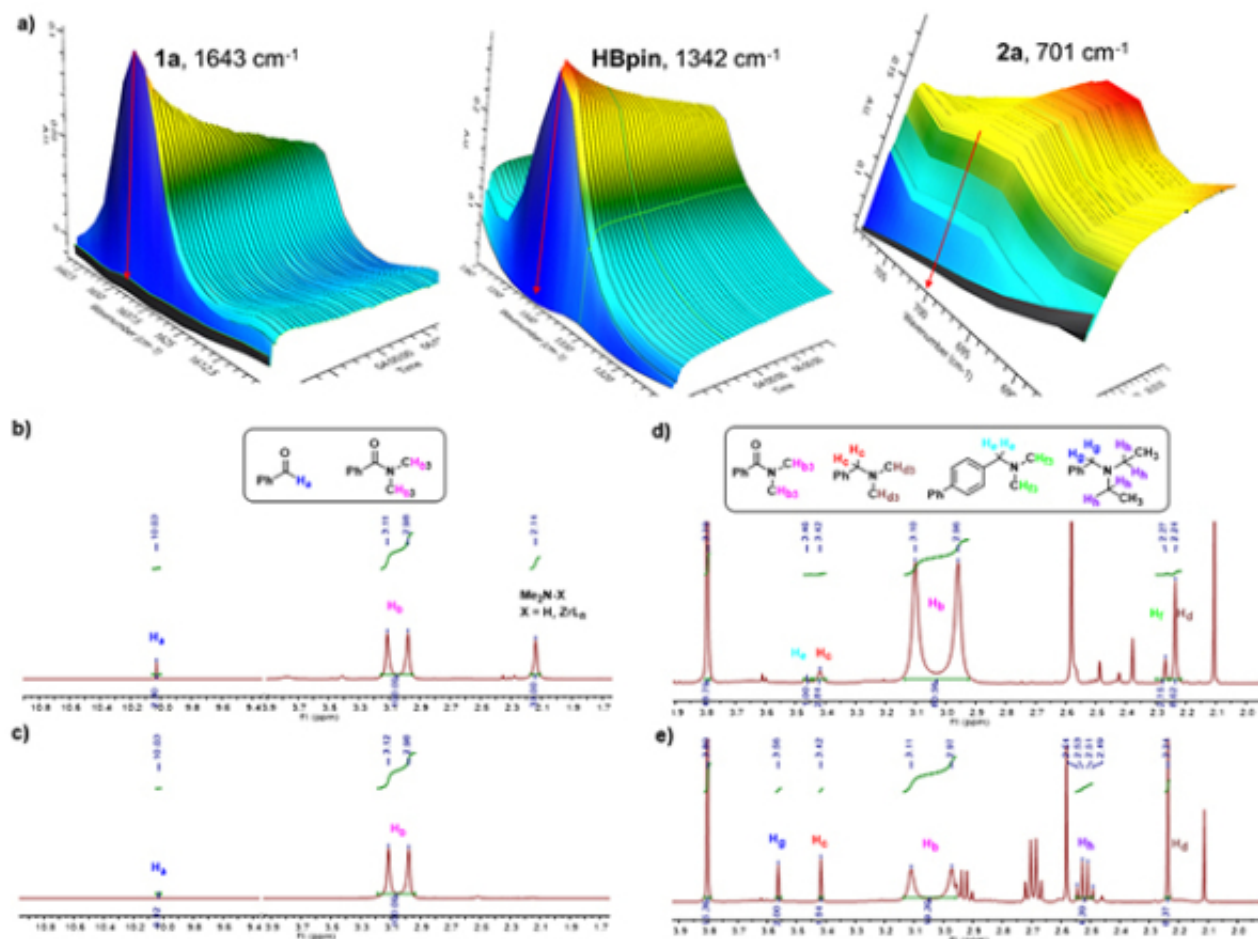


图1. (a) 标准反应的原位红外谱图；(b、c、d、e) 控制实验

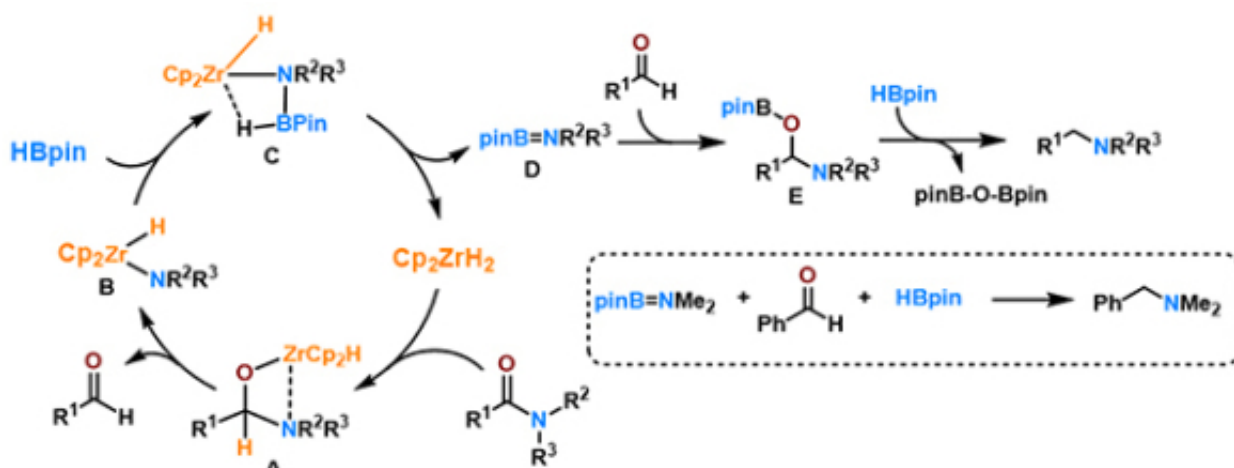


图2.可能的酰胺还原的机理

研究团队单位：兰州化学物理研究所

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