科学家实现四电子协同还原转化亚硝基苯

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/16655.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！

科学家实现四电子协同还原转化亚硝基苯。近日，中科院大连化学物理研究所研究员叶生发团队与大连理工大学教授曲景平团队合作，利用邻苯二硫酚桥联双铁配合物与亚硝基苯（PhNO）反应，合成了硫桥联双铁苯基亚磺酰胺配合物。相关研究成果发表在《美国化学会志》上。

PhNO是有机合成和生命代谢过程中的重要有机分子，它不仅可以作为廉价氮源参与烯烃的催化氨化反应，还是硝基苯工业还原过程以及生命体代谢硝基苯或苯胺过程的关键中间体。此外，PhNO作为硝基的稳定衍生物、单线态氧气的等电子体等也受到了生物无机化学家和配位化学家们的广泛关注。因此，研究过渡金属配合物对PhNO的活化与转化反应对于理解PhNO的生物转化过程和催化转化反应具有重要意义。

目前，已报道了多种过渡金属配合物能够以不同的方式实现PhNO的配位活化。在这些反应体系中，PhNO的多电子还原转化过程均是在富电子的低价金属中心实现的，而辅助配体并未参与该活化转化过程，通过金属与配体的协同效应实现PhNO的活化与功能转化尚未见报道。

研究中，研究团队采用X-射线单晶衍射、核磁共振波谱、红外光谱、和零场57Fe穆斯堡尔谱等方法对邻苯二硫酚桥联双铁配合物进行了详细的表征。研究发现，在该双铁反应体系中，铁硫协同实现了PhNO的氮氧双键切割，其中硫配体插入氮氧双键高选择性地生成了稳定的苯基亚磺酰胺配合物。研究团队还通过计算化学对苯基亚磺酰胺基的形成过程进行了详细的研究，结果表明，在该过程中，硫配体作为电子供体对PhNO实现了四电子协同还原，而铁中心仅作为电子穿梭载体。此外，该硫桥联双铁体系还可以在温和的条件下，利用硼烷高效催化PhNO还原转化为苯胺。详细的反应机制研究表明，相比于桥联的PhNO配体，苯基亚磺酰胺配体能够优先发生还原释放苯胺。苯基亚磺酰胺配合物的生成加速了PhNO还原转化为苯胺的过程，这为认识生命体系中PhNO还原代谢过程提供了新思路。（来源：中国科学报 卜叶）

相关论文信息：https://doi.org/10.1021/jacs.1c03542

版权声明：凡本网注明来源：中国科学报、科学网、科学新闻杂志的所有作品，网站转载，请在正文上方注明来源和作者，且不得对内容作实质性改动；微信公众号、头条号等新媒体平台，转载请联系授权。邮箱：shouquan@stimes.cn。
作者：叶生发等 来源：《美国化学会志》

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