

科技动态

[本篇访问: 7559]

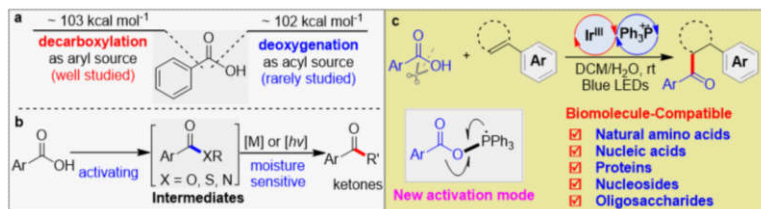
最近更新

Nature Communications刊登谢劲、朱建成团队在可见光催化领域的重要突破

发布时间: [2018-08-30] 作者: [化学化工学院] 来源: [科学技术处] 字体大小: [小 中 大]

近日, 南京大学化学化工学院分子与材料合成研究团队的谢劲课题组和朱建成课题组合作在可见光催化的芳香羧酸脱氧机制中取得重要突破, 首次实现了芳香羧酸直接的脱氧碳碳偶联。该成果“**A general deoxygenation approach for synthesis of ketones from aromatic carboxylic acids and alkenes**”于2018年8月29日在著名综合期刊Nature Communications上在线发表。论文的第一作者是2016级博士研究生张日亮, 谢劲副教授和朱建成教授为该论文的通讯作者。

芳香羧酸是一类廉价、易得、种类丰富的化工原料, 通过对羧酸的活化官能团化可以快速丰富有机小分子化合物数据库。经过近十年的发展, 钯、银、铜催化的脱氧偶联策略已经使芳香羧酸作为廉价的芳基源, 而羧酸作为酰基源仍鲜见报道。我们经过计算发现, 芳香羧酸的C-C和C-O键具有相似的键解离能(BDE) (103 vs 102 kcal/mol), 这给高选择性C-O键官能团化带来巨大挑战。无论在经典的有机教科书还是当代的有机合成前沿领域中, 合成化学家们都需要先将芳香羧酸进行预活化, 转变为相应的酰氯、酯、酸酐、酰胺等中间体, 随后用于金属催化的各类偶联反应中来合成芳香酮类化合物。

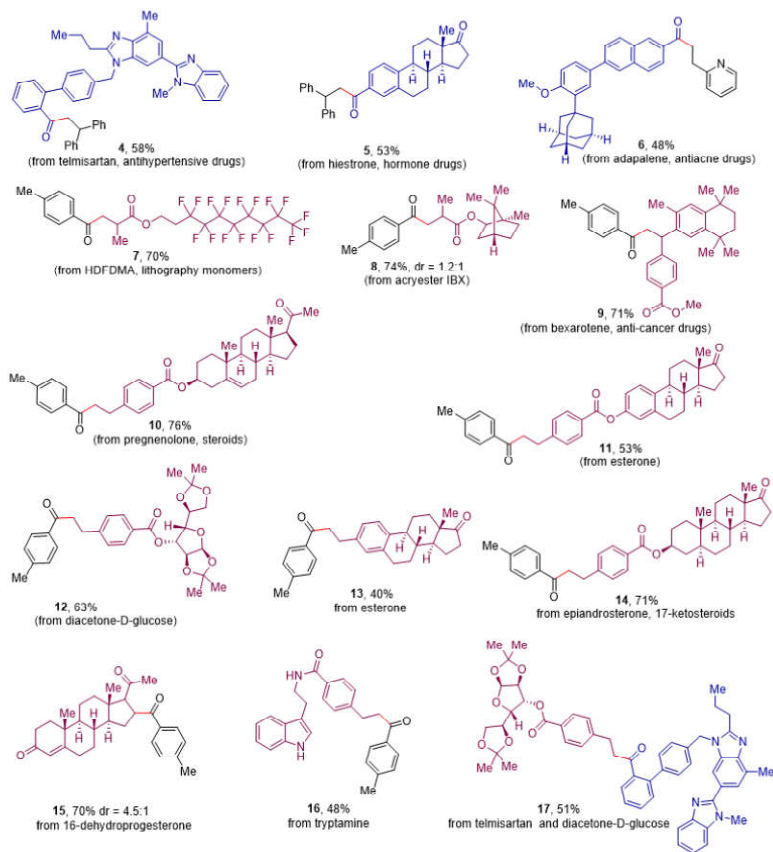


受经典Wittig反应的启发, 该团队发展了可见光催化的三苯基膦阳离子自由基协同芳香羧酸直接脱氧活化新机制, 突破了在光催化中依赖底物自身氧化还原电势的局限性, 具有非常广的底物普适性和官能团耐受性。而且, 该催化体系对天然氨基酸, 蛋白质, 药物分子等生物分子还具有非常好的生物兼容性, 进一步体现出其合成优越性。一系列复杂的芳香羧酸和烯烃都可以很好兼容, 可以直接应用到在复杂天然产物分子的合成与后期修饰, 提供了一种从芳香羧酸直接构建复杂芳香酮化合物的简便方法。

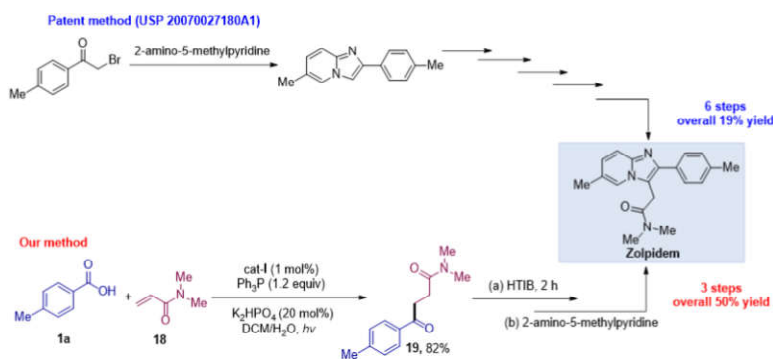
- 我校召开2018年下半年人才人事工作布置会
- 李绍春课题组在单层1T'-WTe2中发现库仑能隙
- 物理学院在WTe2超导的研究中取得重要进展
- [继教院]助力军转干部创业能力提升
- 仲英道德讲堂: 徐小跃教授畅谈忠德的多重意义与...
- [化院]1964级1班校友重返母校
- 国际劳工组织国际培训中心代表访问我校
- 闻海虎教授团队发现无毒的铜氧化物超导体具有最...
- 王鹏教授课题组在Physical Review Letters 中...
- 从尾水废水到湿地绿水南大专家团队创新生态治水...

一周十大

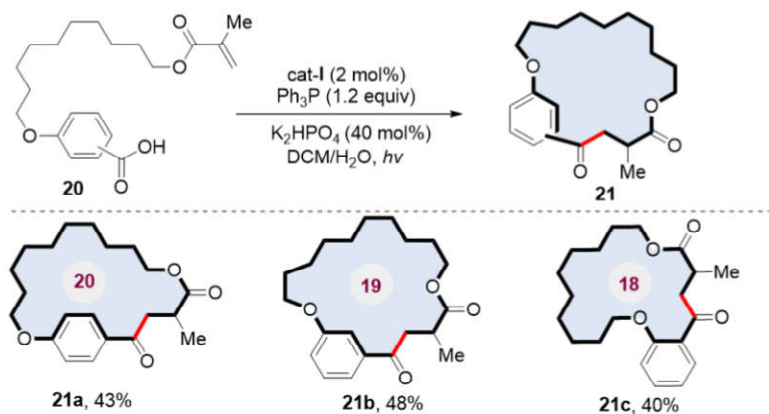
- 闻海虎教授团队发现无毒的铜氧化物... [访问: 2954]
- 闻海虎教授团队发现无毒的铜氧化物... [访问: 1582]
- 唐仲英基金会执行总裁徐小春一行来... [访问: 1486]
- 南大师生参加第十次唐仲英德育奖学... [访问: 1050]
- 王鹏教授课题组在Physical Revie... [访问: 1036]
- 李绍春课题组在单层1T'-WTe2中... [访问: 754]
- 物理学院在WTe2超导的研究中取得... [访问: 734]
- 光影流转四十年 高考是我一生的印记 [访问: 700]
- 国际劳工组织国际培训中心代表访问... [访问: 563]
- [统战部]我校侨联在“亲情中华·精... [访问: 376]



唑吡坦是一个作用快、效果好、副作用轻的非苯类新型镇静催眠药，最先是由法国Sanofi-Aventis公司开发，已先后在法国、美国 and 英国等十几个国家上市，在世界各地作为镇静催眠药广泛使用，有逐步取代苯类药物的趋势。在2016年全球最畅销的前200种药物分子中，其排名第28位，每年拥有巨大的销售额。其专利保护法使用溴代对甲基苯乙酮为原料，需要经历6步，最终收率19%。而我们采用发明的芳香羧酸直接脱氧碳碳偶联策略，可以从便宜的大化工原料，对甲基苯甲酸出发，历经三步，以50%的总收率实现该药物分子的合成。



同时，该项合成技术可以应用于具有挑战的大环酮的合成，以中等收率得到18-20环的芳香环酮产物。由于其潜在的应用价值，相关技术已经申请专利保护。



谢劲与朱成建研究团队通过发展可见光与杂原子自由基的协同化学, 成功解决了光催化体系中严重依赖底物自身氧化还原电势的不足, 使得所发展的合成方法具有较好的普适性与通用性, 该团队近一年来已在该领域发表多篇研究论文 (*Nature Commun.* 2018, DOI: 10.1038/s41467-018-06019-1; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 3990; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 10357)。这里利用可见光催化与膦自由基的协同, 首次实现了芳香羧酸在温和条件下的直接C-O键活化, 进一步丰富和发展了羧酸脱氧新化学, 成功构建了一系列复杂, 结构多样化的芳香酮数据库。

上述研究工作得到了中组部青年千人计划、南京大学登峰人才支持计划、国家自然科学基金、中央高校基本科研业务费等经费的资助。感谢化学化工学院和配位化学国家重点实验室在谢劲课题组建设初期提供的大力支持。同时也感谢南京大学博士研究生创新创业研究计划项目对张目亮博士研究生期间的资助。该团队长期诚邀海内外青年才俊加入, 携手探寻合成的魅力, 体味科研意蕴, 感悟化学之美。

(化学化工学院 科学技术处)



分享到

0

版权所有 南京大学新闻中心 兼容浏览器: Opera9+ Safari3.1+ Firefox3.0+ Chrome10+ IE6+ 今日浏览量 22916 总浏览量 104707032

2009-2018 All Rights Reserved © Nanjing University