

铜催化产生烯基烯酮亚胺合成 Z-式烯酰胺和聚丙烯酰胺

江明一 刘小华*

(四川大学化学学院 成都 610065)

Copper-Catalyzed Z-Selective Synthesis of Acrylamides and Polyacrylamides via Alkylidene Ketenimines

Jiang, Mingyi Liu, Xiaohua*

(College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

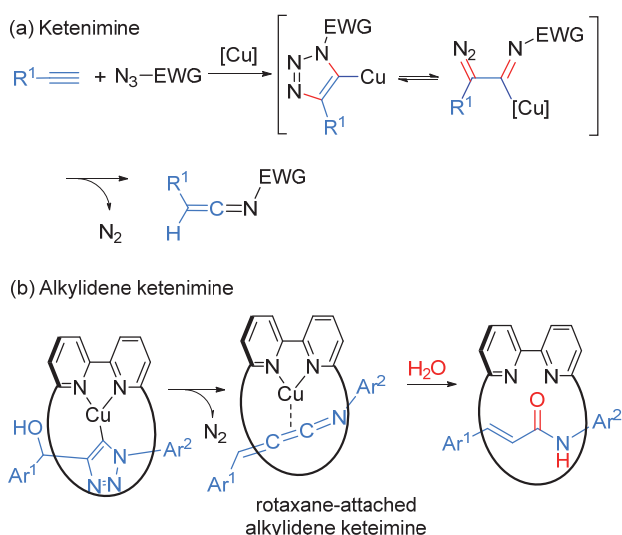
铜盐催化叠氮和端炔发生环化、重排脱氮气生成烯酮亚胺, 继而转化成多种有用化合物和材料(Scheme 1a)^[1]. 相比而言, 烯基烯酮亚胺, 其结构通式为“ $R_2C=C=NR$ ”, 是一类具有氮杂累积多烯型烯酮亚胺的特殊中间体, 相关研究比较少. 烯基烯酮亚胺作为一种活泼的中间体, 通常需要在苛刻的条件下生成, 相关转化反应研究也不多. 早在 1975 年, Sandmeier 等^[2]报道了烯基烯酮亚胺的[2+2]反应. 继而直到 2019 年, Goldup 课题组^[3]通过复杂的超分子策略, 利用机械键绑定的烯

基烯酮亚胺进行亲核加成, 生成 E-式 α,β -不饱和烯酰胺轮烷分子(Scheme 1b); 但是反应选择性比较低, 局限于位阻比较大的底物.

大连理工大学化工学院药学系宋汪泽和郑楠课题组在基于烯基烯酮亚胺的转化方面取得了好的进展^[4]. 他们利用炔丙基碳酸酯、叠氮化物和汞为反应物, 在铜盐催化下经历环化、脱氮气、基于卡宾的重排反应原位得到烯基烯酮亚胺中间体, 与水反应后可以合成一系列 Z-式 α,β -不饱和烯酰胺(Scheme 2a). 通过对反应条件优化发现, 在催化剂量 CuBr、二甲基磷酸酯、二异丙基乙基胺为添加剂和氯仿为溶剂的条件下, 能够以较好的收率得到 Z-式烯酰胺(Z:E>19:1).

该反应条件温和, 对于烷基或芳基取代的叠氮化物以及含给电基和弱吸电基取代苯基的炔丙基碳酸酯, 能够以中等至优秀的收率得到 Z-式 α,β -不饱和烯酰胺(Scheme 2a). 这类结构是重要的有机合成砌块^[5], 也存在于一些天然产物分子^[6]. 有意思的是, 当采用对位有强吸电子基(如酯基、氰基、醛基和硝基等)取代芳基的炔烃为底物时, 反应不能顺利地得到烯酰胺产物, 而以中等到好的收率得到相应的三氮唑中间体(Scheme 2b).

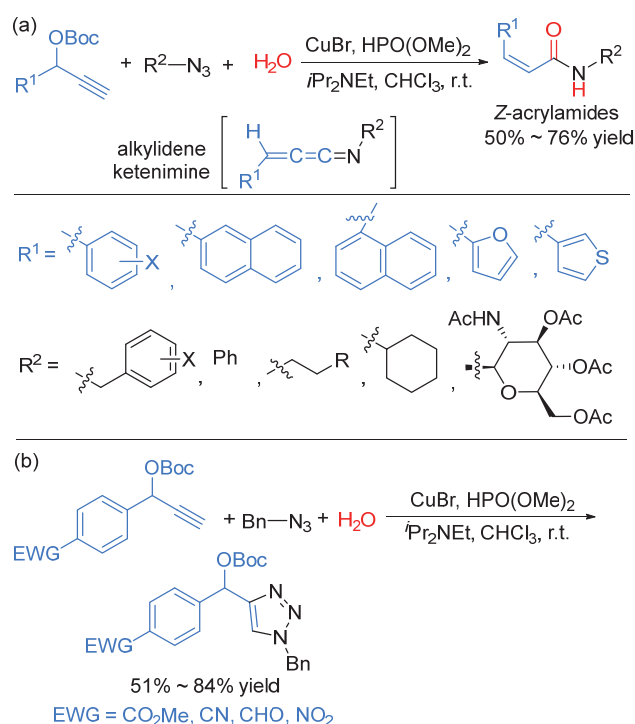
研究团队巧妙地利用上述取代基效应, 通过调节叠氮和水的比例, 以芳基对位双取代的炔丙基碳酸酯为原料, 经过连续转化或一锅转化, 先后引入烯酰胺和三氮唑结构, 选择性地得到了同时具有三氮唑和 Z-式烯酰胺结构的单体产物, 而体系中没有检测到具有两个烯酰胺结构的产物或者两个三氮唑结构的产物(Scheme 3a). 受此启发, 作者将芳基对位双取代的炔丙基碳酸酯与双端



图式 1 烯酮亚胺的生成与转化: (a)烯酮亚胺的转化; (b)机械键绑定的烯基烯酮亚胺的转化

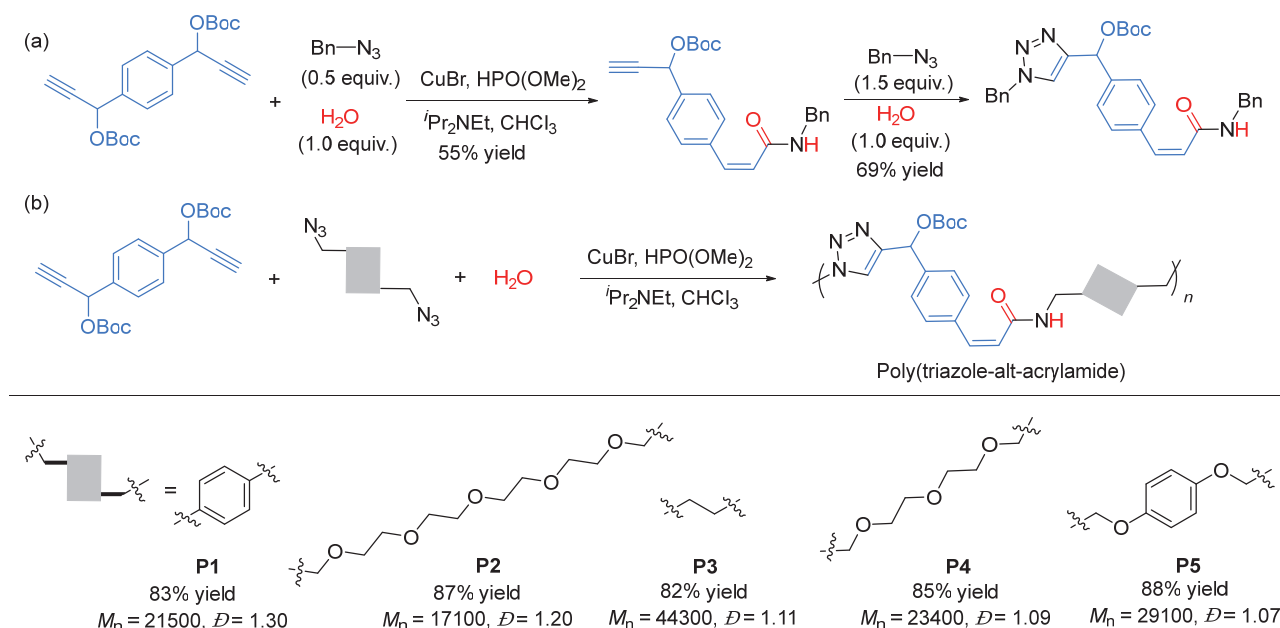
Scheme 1 Formation and transformation of ketenimine: (a) transformation of ketenimine; (b) transformation of mechanical key-bonded alkylidene ketenimine

* Corresponding author. E-mail: liuxh@scu.edu.cn. Published online October 12, 2022.



图式 2 铜盐催化的烯基烯酮亚胺生成及转化

Scheme 2 Copper catalyzed alkyldiene ketenimine formation and transformation



图式 3 多组分一锅法交叉聚合反应

Scheme 3 Multi-component polymerization

References

- [1] Lu, P.; Wang, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5687.
- [2] Bestmann, H. J.; Schmid, G.; Sandmeier, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1975**, *14*, 53.
- [3] Modicom, F.; Jamieson, E. M. G.; Rochette, E.; Goldup, S. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 3875.
- [4] Duan, X.; Zheng, N.; Li, M.; Liu, G.; Sun, X.; Wu, Q.; Song, W. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 4362.
- [5] Zhang, S.; Neumann, H.; Beller, M. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 3187.
- [6] Barsby, T.; Kelly, M. T.; Andersen, R. J. *J. Nat. Prod.* **2002**, *65*, 1447.

(Lu, Y.)