



长江大学
YANGTZE UNIVERSITY

基于DMSO作为合成子的[3+2] 环加成反应构筑中氮茛化合物

Undergraduate Dissertation Defense

答辩人：何建新

指导教师：舒文明

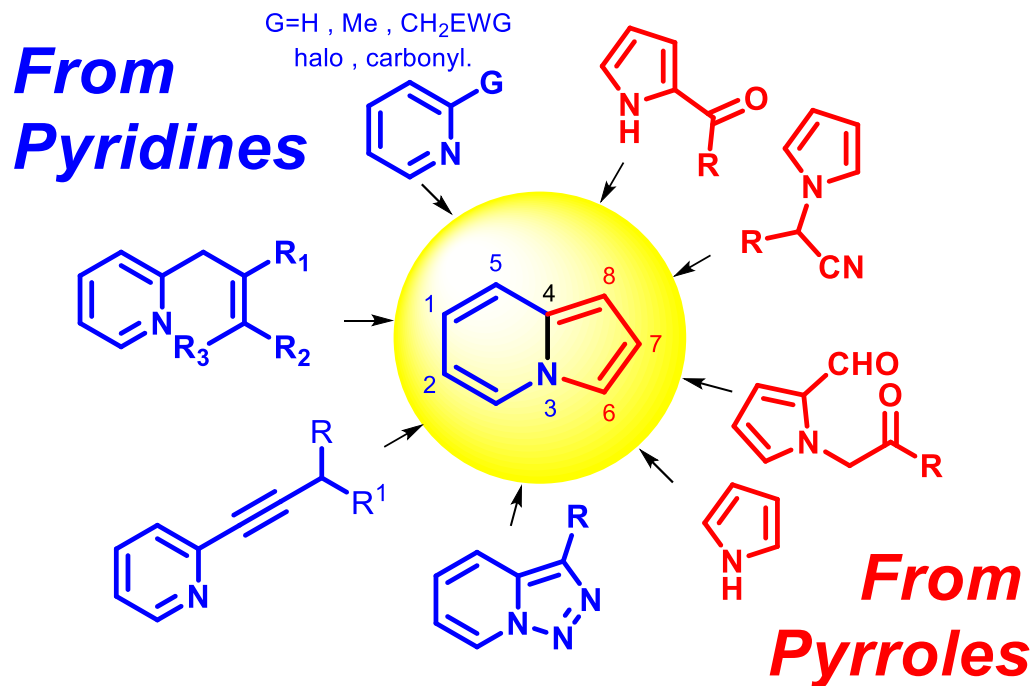
答辩时间：2019年6月6日

内容提要

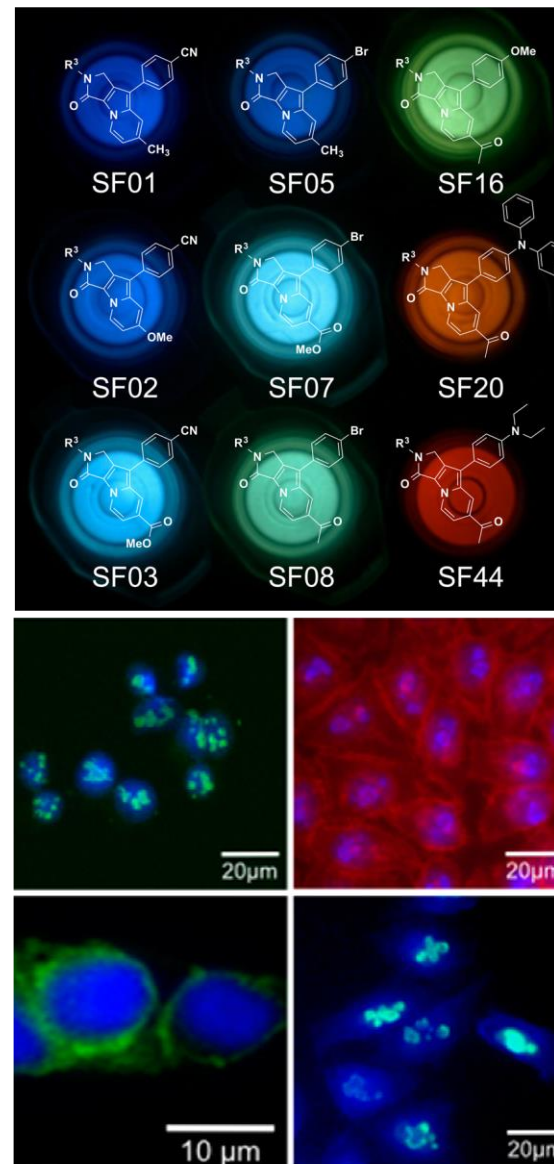
- 课题背景概述
- 实验方案设计
- 研究小结与展望

中氮茚的应用与合成

- 药物领域：抗菌、抗惊厥、促食等
- 材料领域：发光材料，荧光探针等



Org. Biomol. Chem. **2016**, *14*, 7804

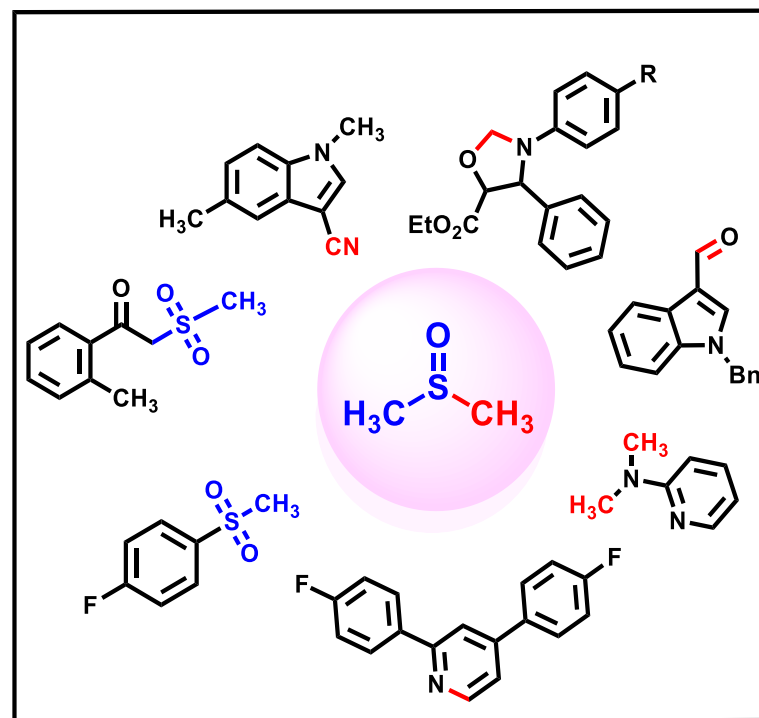


DMSO的应用

Solvent	Health Score	Reactivity Score	Life Cycle Score
DMSO	7	2	6
DMF	2	9	7
NMF	2	10	7
NMP	3	8	4
DMA	2	8	2
ACN	6	10	3

Dipolar Aprotic Solvents

Green Chem., 2011, 13, 854-862



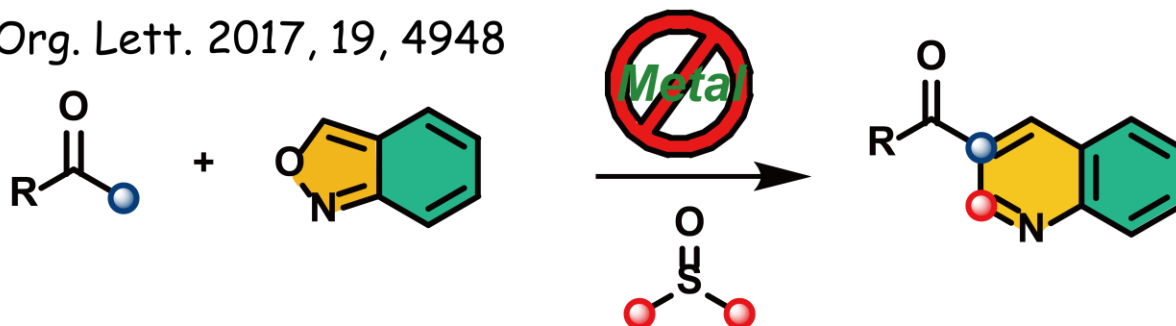
DMSO作合成子的应用

Synthesis., 2016, 48, 1421-1436

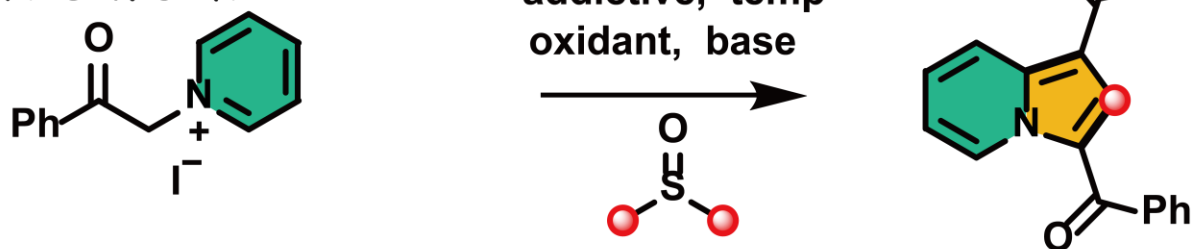
- **DMSO** 是一种稳定溶剂，温和氧化剂，安全性高，绿色环保！

本课题方案设计

Org. Lett. 2017, 19, 4948



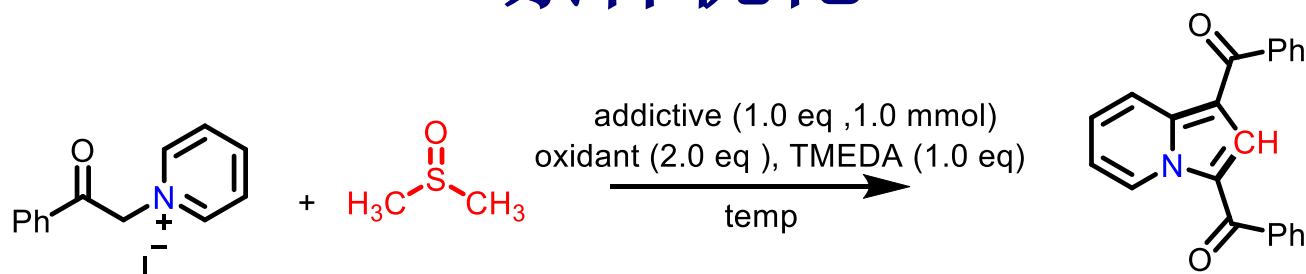
THIS WORK



■ 设计亮点:

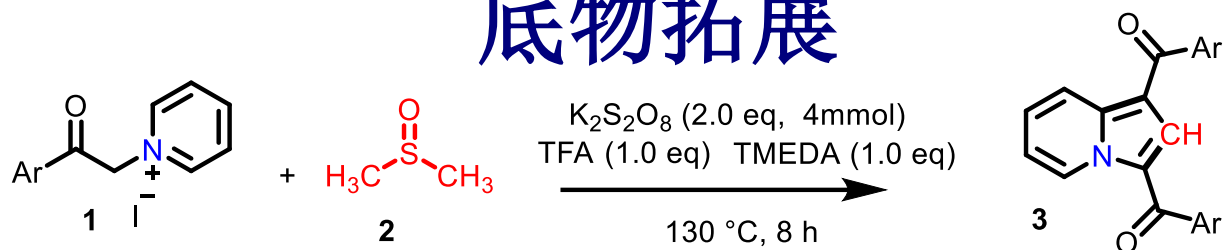
- 首次提出以DMSO为次甲基碳源，构筑五元芳环
- 选择了无过渡金属催化的条件，绿色环保
- 在尝试反应阶段，我们得到了预期产物

条件优化



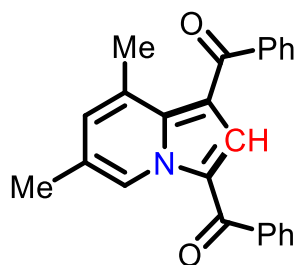
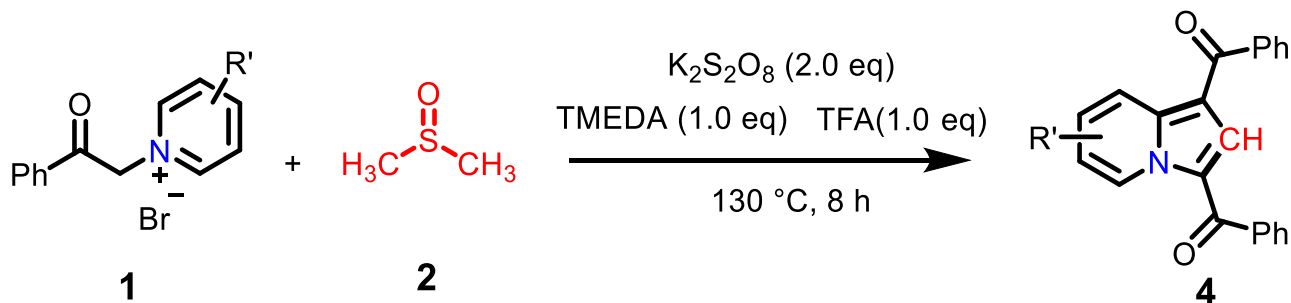
Entry	Additive	Oxidant	Temp (°C)	Yield (%)
1	-	K ₂ S ₂ O ₈	130	71
2	-	Na ₂ S ₂ O ₈	130	66
3	-	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	130	59
4	-	Oxone	130	60
5	TfOH	K ₂ S ₂ O ₈	130	78
6	MsOH	K ₂ S ₂ O ₈	130	45
7	TsOH·H ₂ O	K ₂ S ₂ O ₈	130	17
8	HCl	K ₂ S ₂ O ₈	130	26
9	H ₂ SO ₄	K ₂ S ₂ O ₈	130	30
10	TFA	K₂S₂O₈	130	83
11	TFA	-	130	0
12	TFA	K ₂ S ₂ O ₈	120	80
13	TFA	K ₂ S ₂ O ₈	140	78

底物拓展

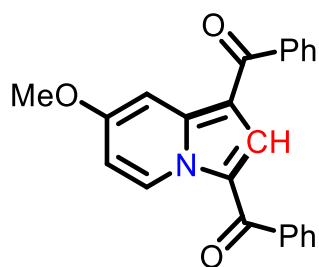


Entry	Ar	Product	Yield (%) ^b
1	Ph	3a	83
2	4-MeC ₆ H ₄	3b	72
3	3-MeOC ₆ H ₄	3c	82
4	4-MeOC ₆ H ₄	3d	65
5	3,4-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	3e	76
6	3,4-(OCH ₂ O) C ₆ H ₃	3f	87
7	2-ClC ₆ H ₄	3g	70
8	4-ClC ₆ H ₄	3h	91
9	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	3i	92
10	3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	3j	83
11	3-BrC ₆ H ₄	3k	81
12	4-BrC ₆ H ₄	3l	76
13	2-furyl	3m	82
14	2-thienyl	3n	75
15	1-naphthyl	3o	86
16	2-naphthyl	3p	78

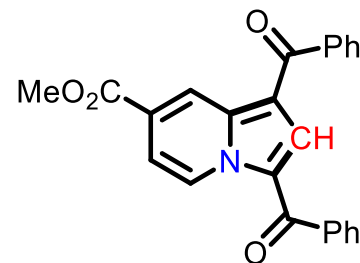
底物拓展



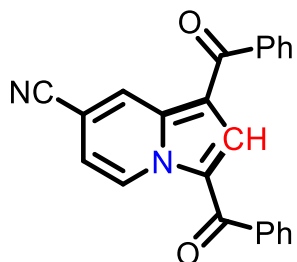
4a, 71%



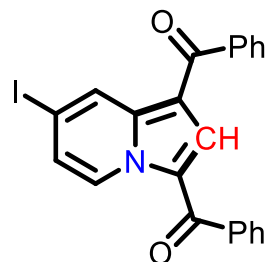
4b, 0%



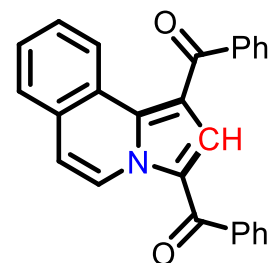
4c, 58%



4d, 60%



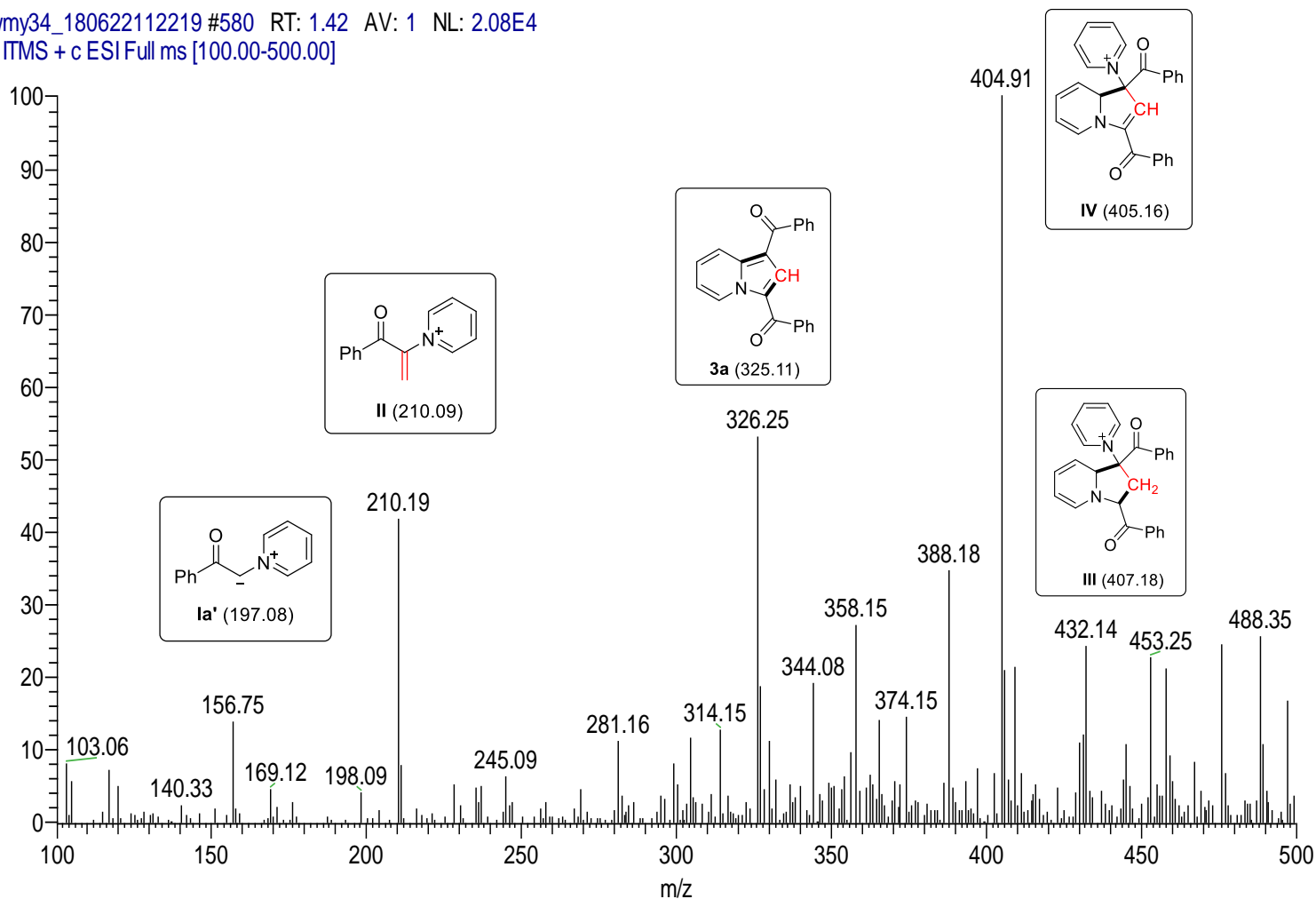
4e, 0%



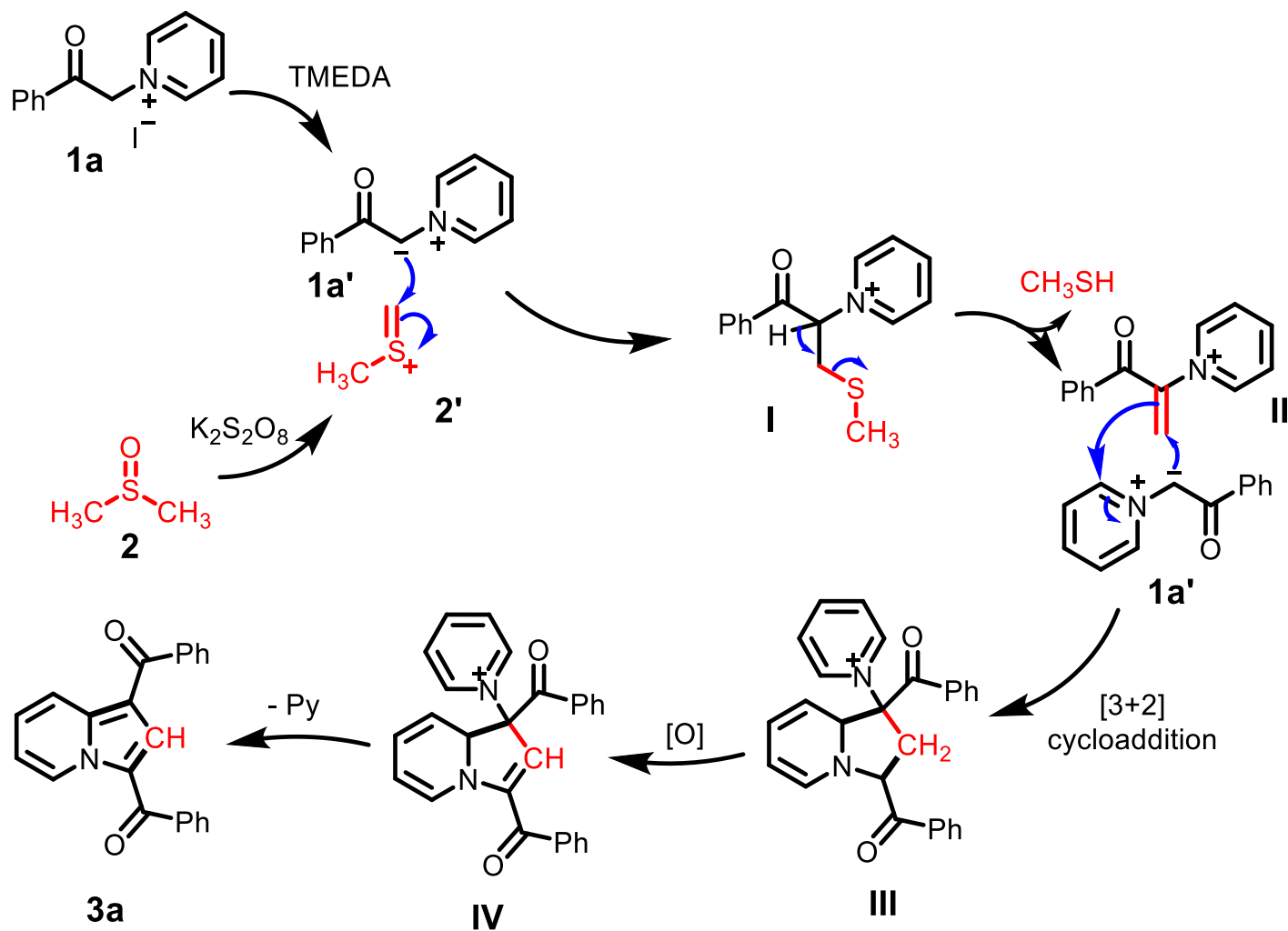
4f, 74%

机理探讨

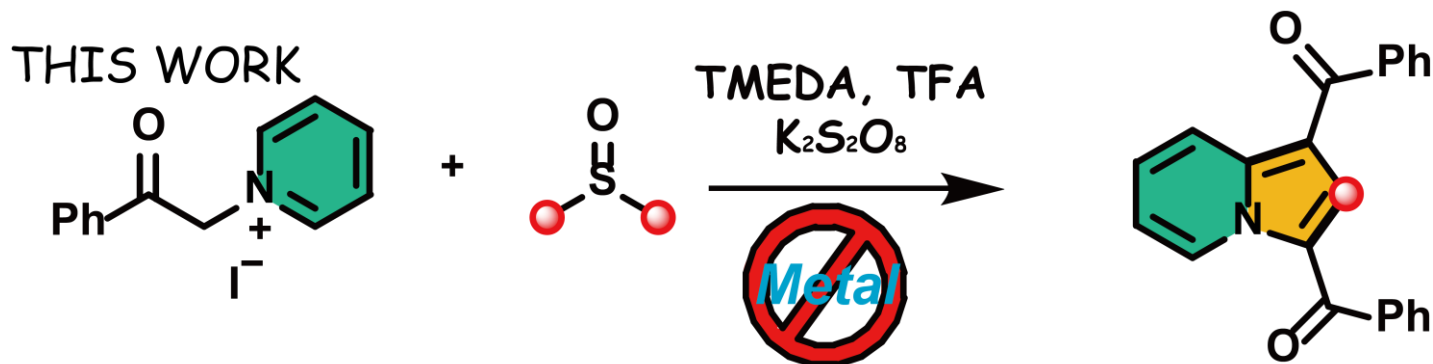
swmy34_180622112219 #580 RT: 1.42 AV: 1 NL: 2.08E4
T: ITMS + c ESI Full ms [100.00-500.00]



机理探讨



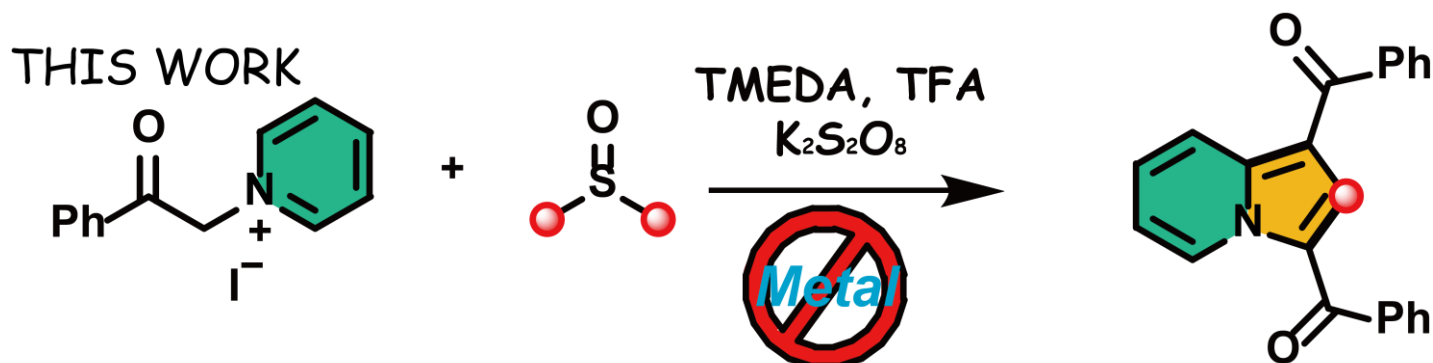
研究小结



综上，我们成功发展了一种中氮茇骨架的构筑方法，其：

- 经条件优化，广泛底物拓展得中氮茇化合物 **20** 个，每个产物均经过红外，高分辨质谱，熔点，核磁氢谱，碳谱测试。证明此方法广谱性较好，有较好的推广潜力。
- 在课题相关工作中，参与发表三篇SCI论文，其中一篇与此工作密切相关 *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 2962

展望



此项工作还值得我们进一步思考：

- 吡啶基上的取代基效应值得进一步研究
- 关于反应机理的细节可进行动力学分析
- 关于此类型的中氮茇药理活性，荧光性能的可继续研究



长江大学

Yangtze University

Yangtze University



致谢

- 感谢化工系各老师四年的陪伴！
- 感谢指导老师三年的教诲！
- 感谢各位同学四年的支持！



化学与环境工程学院