

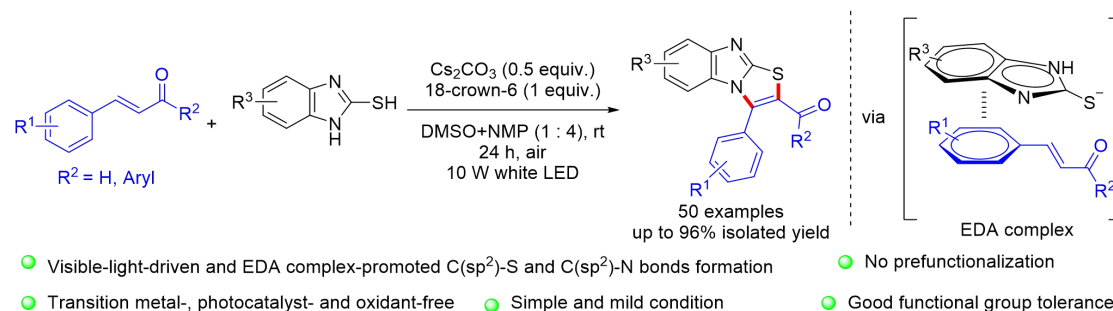
可见光促进查尔酮和 2-巯基苯并咪唑发生[3 + 2]环化反应 高效合成咪唑并[2,1-*b*]噻唑化合物

近期, 我院刘晨江教授课题组在《Organic Letters》(Ziren Chen, Fei Xue, Yonghong Zhang, Weiwei Jin, Bin Wang, Yu Xia, Mengwei Xie, Ablimit Abdukader, and Chenjiang Liu,* *Org. Lett.* **2022**, 10.1021/acs.orglett.2c00867) 上发表了题为“Visible-Light-Promoted [3+2] Cyclization of Chalcones with 2-Mercaptobenzimidazoles: A Protocol for the Synthesis of Imidazo[2,1-*b*]thiazoles”的研究论文。

从廉价易得的原料简便、高效地构建复杂分子一直是合成化学研究的热点。环化反应能够以原子/步骤经济和立体定向的方式高效构建复杂分子, 因此受到合成化学家的广泛关注。光诱导的环化反应被认为是一种直接而强大的合成方法, 可以高效合成具有生物活性和潜在应用的高附加值分子。由于多数有机分子不能被可见光直接激发, 因此大多数可见光诱导的有机转化通常需要光敏剂的帮助, 例如贵金属基配合物、有机染料或无机半导体。近年来, 基于电子供体-受体(EDA)复合物的可见光诱导的化学转化取得了长足发展, 该复合物可以在没有光催化剂的条件下吸收可见光并实现有机转化。因此, EDA 复合物为合成化学和光化学的发展提供了新的机遇。硫醇阴离子易得且可作为电子供体与底物电子受体形成 EDA 复合物, 因此在该领域受到了合成化学家的广泛关注。在这一研究领域, 烯炔作为电子受体尚不多见。

含氮杂环化合物和有机硫化合物广泛存在于天然产物、药物、农药和功能材料中。其中, 咪唑并[2,1-*b*]噻唑化合物具有广泛的生物学活性, 可以用作抗癌剂、抗衰老剂等。此外, 含有咪唑取代基的咪唑并[2,1-*b*]噻唑也因其优异的光学性能而被用于材料科学。因此发展该类化合物的高效合成方法是持续的研究热点。该类化合物的传统合成方法是通过铜盐催化 2-巯基苯并咪唑与炔炔、预官能化的烯炔或预官能化的(杂)芳炔反应生成咪唑并[2,1-*b*]噻唑衍生物; 在氧化剂和强酸存在下, 通过 2-巯基苯并咪唑和酮在高温下进行分子间环化来构建咪唑并[2,1-*b*]噻唑骨架。前期, 我们课题组在光催化剂的作用下实现了 α -溴肉桂醛的氨基硫醇

化，高效合成了苯并咪唑并[2,1-*b*]噻唑衍生物 (*Org. Lett.* **2020**, *22*, 8261–8266)。然而，在上述大多数方法中，常常需要过渡金属催化剂和高温。此外，大多数反应通常使用预官能化的起始原料、昂贵的配体、光催化剂或氧化剂，这导致反应经济性不高，限制了这些方法的实际应用。因此，从绿色化学的角度出发，发展更环保、更高效合成咪唑[2,1-*b*]噻唑类化合物的方法是一项有意义的工作。



基于以上认识，刘晨江教授课题组在没有光催化剂和过渡金属的条件下，以 2-巯基苯并咪唑与 α,β -不饱和化合物为原料，报道了一种可见光驱动和 EDA 复合物促进的[3 + 2]环化反应，简便高效地合成了结构新颖的咪唑[2,1-*b*]噻唑类化合物。该方法一次性构建了一个 C(sp²)-S 键和 C(sp²)-N 键，具有条件温和、环境友好和官能团兼容性良好等特点。

第一作者为新疆大学化学学院博士研究生陈子仁同学，通讯作者为刘晨江教授。该研究得到了国家自然科学基金、新疆维吾尔自治区天山创新团队项目、新疆维吾尔自治区自然科学基金重点项目和新疆维吾尔自治区研究生创新项目的资助。

链接：<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.orglett.2c00867>