

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 2 月 8 日 (08.02.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/026596 A1

(51) 国际专利分类号:

C07D 235/08 (2006.01) **C07D 209/12** (2006.01)

C07D 307/36 (2006.01) **C07D 209/18** (2006.01)

C07D 307/79 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/109315

(22) 国际申请日: 2022 年 7 月 31 日 (31.07.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 苏州大学 (**SOOCHOW UNIVERSITY**) [CN/
CN]; 中国江苏省苏州市相城区济学路
8号, Jiangsu 215137 (CN)。

(72) 发明人: 孙宏枚 (**SUN, Hongmei**); 中国江苏省苏
州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215137 (CN)。
SajidImran (SAJID, Imran); 中国江苏省苏州市
相城区济学路 8 号, Jiangsu 215137 (CN)。 刘
洋 (**LIU, Yang**); 中国江苏省苏州市相城区济
学路 8 号, Jiangsu 215137 (CN)。

(74) 代理人: 苏州创元专利商标事务所有限公司
(**SUZHOU CREATOR PATENT AND TRADEMARK
AGENCY, LTD**); 中国江苏省苏州市姑苏区干将西
路 93 号 5 楼孙周强, Jiangsu 215137 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,

IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA,
RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) **Title:** METHOD FOR SYNTHESIZING α -LINEAR ALKYL SUBSTITUTED HETEROARENE

(54) 发明名称: 一种合成 α -直链烷基取代杂芳烃的方法

(57) **Abstract:** Disclosed in the present invention is a novel method for synthesizing α -linear alkyl substituted heteroarene. In the presence of organic alkali, α -linear alkyl substituted heteroarene is synthesized by a hydroheteroarylation reaction of heteroarene and non-activated linear intermediate olefin by using nickel (II) complex Ni(IMXy)[P(OEt)₃Br]₂ as a catalyst (IMXy is [(RNCHCHNR)C], and R is 2,6-dimethyl-4-methoxyphenyl). Compared with the prior art, the present invention uses nickel to catalyze the tandem isomerization/hydroheteroarylation reaction of non-activated linear intermediate olefin and heteroarene, and can convert cheap and easily available intermediate olefin or an isomer mixture thereof into linear alkyl substituted heteroarene having a high added value. The reaction selectivity is good, the product yield is high, and a novel method for synthesizing α -linear alkyl substituted heteroarene is provided.

(57) 摘要: 本发明公开了一种合成 α -直链烷基取代杂芳烃的新方法, 即在有机碱的存在下, 以镍(II)配合物 Ni(IMXy)[P(OEt)₃Br]₂ 为催化剂 (IMXy 为 [(RNCHCHNR)C], R 为 2,6-二甲基-4-甲氧基苯基), 通过杂芳烃和非活化直链中间烯烃的氢杂芳基化反应合成 α -直链烷基取代杂芳烃。与现有技术相比较, 该发明利用镍催化非活化直链中间烯烃与杂芳烃的串联异构化/氢杂芳基化反应, 可将廉价易得的中间烯烃或其异构体混合物转化为高附加值的直链烷基取代杂芳烃, 反应选择性好、产物收率高, 为合成 α -直链烷基取代杂芳烃提供了新方法。

WO 2024/026596 A1

一种合成 α -直链烷基取代杂芳烃的方法

技术领域

[0001] 本发明属于金属催化、有机合成制备技术领域，具体涉及一种镍配合物催化合成 α -直链烷基取代杂芳烃的方法。

背景技术

[0002] 直链烷基取代杂芳烃作为一种重要的结构单元，广泛存在于天然产物、生物活性分子和药物分子中（Med. Chem. Res. 2016, 25, 173），具有重要的合成价值。烯烃是一类廉价易得、结构多变的合成原料，过渡金属催化的烯烃氢杂芳基化反应具有100%原子经济性，为直链烷基取代杂芳烃的合成提供了一个符合绿色合成化学理念的新途径，并在近20年内迅速发展。在此领域中，利用末端烯烃作为原料合成直链烷基取代杂芳烃目前已有比较成熟的技术（Chem. Rev. 2017, 117, 9333）。但是，利用中间烯烃作为原料的报道是非常少的。例如，史壮志等人采用贵金属一价铑催化剂实现了活化中间烯烃（如 α , β -不饱和酯、 α , β -不饱和酮等）对吡啶类化合物C7-位的直链烷基化，但未涉及非活化的直链中间烯烃（J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 6062）。另外，现有技术利用对空气敏感的零价镍催化剂，通过4-辛烯与三氟甲苯的氢芳基化反应合成了直链辛基取代三氟甲苯，但未做杂芳烃底物扩展。因此，若能利用价格便宜、对空气稳定的二价镍配合物为催化剂，实现非活化的直链中间烯烃与一系列杂芳烃的氢杂芳基化反应将是具有原创性的，可以为 α -直链烷基取代杂芳烃提供新的合成方法，这是具有显而易见的创新性和应用前景的。

发明概述

技术问题

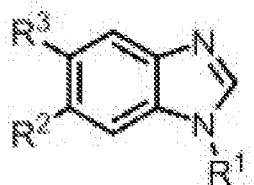
[0003] 本发明的目的是提供一种高选择性、高收率、低成本的合成 α -直链烷基取代杂芳烃的新方法，即以空气稳定的混配型镍(II)配合物 $\text{Ni}(\text{IMXy})[\text{P}(\text{OEt})_3]\text{Br}_2$ 为催化剂（IMXy为 $[(\text{RNCHCHNR})\text{C}]$ ，R为2,6-二甲基-4-甲氧基苯基），在有机碱存在下，通过非活化直链中间烯烃与杂芳烃的串联异构化\氢杂芳基化反应来合

成 α -直链烷基取代杂芳烃。

问题的解决方案

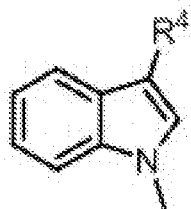
技术解决方案

- [0004] 本发明采用如下技术方案：一种合成 α -直链烷基取代杂芳烃的方法，包括以下步骤，惰性气氛中，在镍催化剂、有机碱存在下，通过非活化直链中间烯烃化合物与杂芳烃化合物反应，得到 α -直链烷基取代杂芳烃。
- [0005] 氮杂环卡宾基混配型镍(II)配合物 $\text{Ni}(\text{IMXy})[\text{P}(\text{OEt})_3]\text{Br}_2$ 作为催化剂在合成 α -直链烷基取代杂芳烃中的应用。
- [0006] 上述技术方案中，所述惰性气体为氮气或氩气。
- [0007] 上述技术方案中，反应结束，加入水淬灭反应，后用乙酸乙酯萃取反应混合物，通过柱层析分离提纯，得到产物，可进行定量分析收率。
- [0008] 上述技术方案中，有机碱为乙醇钾或叔丁醇钠，优选乙醇钾；反应在溶剂中进行，所述溶剂为四氢呋喃、正己烷或者甲苯，优选甲苯。
- [0009] 上述技术方案中，所述反应的温度为 $60\sim 130^\circ\text{C}$ ，时间为 $30\sim 60$ 小时；优选的，反应的温度是 90°C ，反应的时间为 36 小时。
- [0010] 上述技术方案中，镍催化剂、有机碱、杂芳烃化合物、非活化直链中间烯烃化合物的摩尔比为 $(0.02\sim 0.10) : 0.5 : 1 : 1.5$ ，优选为 $0.02 : 0.5 : 1 : 1.5$ 。
- 优选的技术方案中，以物质的量计，非活化直链中间烯烃化合物的用量是杂芳烃化合物的 1.5 倍，乙醇钾的用量是杂芳烃化合物的 0.5 倍，催化剂的用量是杂芳烃化合物摩尔量的 2 %。
- [0011] 本发明中，杂芳烃化合物包括苯并咪唑类化合物，具体由下列化学结构式表达：



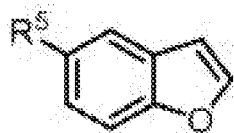
其中， R^1 为甲基、芳基、苄基或烷氧基， R^2 和 R^3 选自氢原子或甲基。

- [0012] 本发明中，杂芳烃化合物包括吡啶类化合物，具体由下列化学结构式表达：

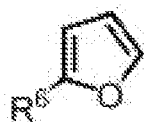


其中，R⁴为酰基。

[0013] 本发明中，杂芳烃化合物包括苯并呋喃或呋喃类化合物，具体由下列化学结构式表达：



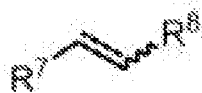
或者



。

[0014] 其中，R⁵为氢原子或甲氧基；R⁶为氢原子或甲基。

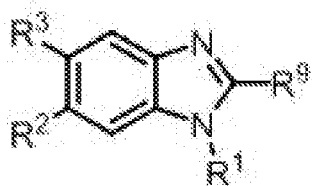
[0015] 本发明中，非活化直链中间烯烃化合物由下列化学结构式表达：



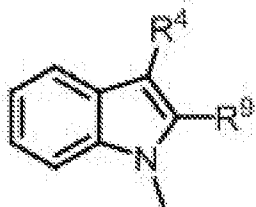
。

[0016] 其中，R⁷、R⁸为烷基；具体的，非活化直链中间烯烃化合物包括顺-4-辛烯、反-4-辛烯、顺/反-3-辛烯、顺/反-2-辛烯、反-5-癸烯和反-6-十二烯。

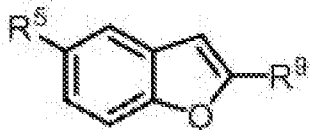
[0017] 本发明中，α-直链烷基取代杂芳烃的化学结构式如下：



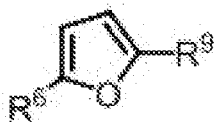
或者



或者



或者



。

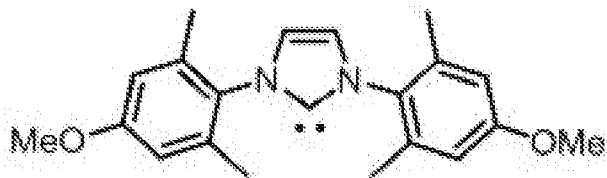
[0018] 其中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 或 R^6 来自杂芳烃化合物， R^9 来自非活化直链中间烯烃化合物，具体为中间烯烃化合物化学结构式中， $C=C$ 迁移至某一末端后，再获得一个氢变成的直链烷基基团。

[0019] 本发明的技术方案，以杂芳烃化合物（苯并咪唑类化合物）为例，可表示如下：



。

[0020] 式中，IMXy为 $[(RNCHCHNR)C]$ （R为2,6-二甲基-4-甲氧基苯基），具有以下结构式：



。

发明的有益效果

有益效果

- [0021] 由于上述技术方案的运用，本发明具有下列优点：1. 本发明以空气稳定的混配型镍(II)配合物Ni(IMXy)[P(OEt)₃]Br₂为催化剂（IMXy为[(RNCHCHNR)C]，R为2,6-二甲基-4-甲氧基苯基），在有机碱存在下，通过非活化直链中间烯烃和杂芳烃的氢杂芳基化反应，为α-直链烷基取代杂芳烃提供了一种新的合成方法。
- [0022] 2. 本发明提供的合成方法可将非活化直链中间烯烃的位置异构体混合物高产率地转化为具有单一结构的α-直链烷基取代杂芳烃，无需使用单一结构的中间烯烃为反应原料，这可进一步降低合成成本。
- [0023] 3. 本发明公开的制备方法，具有较好的底物适用性，同时因为镍催化剂的空气稳定性和较易合成，因此更具实际应用价值。

发明实施例

本发明的实施方式

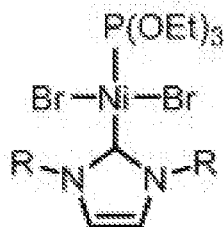
- [0024] 下面结合实施例对本发明作进一步描述：实施例一：催化剂Ni(IMXy)[P(OEt)₃]Br₂的合成，IMXy为[(RNCHCHNR)C]（R为2,6-二甲基-4-甲氧基苯基）。
- [0025] 氩气保护下，氮杂环卡宾IMXy（0.3364 g，1.0毫摩尔）加入到二(亚磷酸三乙酯)溴化镍(II)（0.5508克，1.0毫摩尔）的四氢呋喃溶液中，常温搅拌4小时，真空除去溶剂，以正己烷洗涤剩余物，所得剩余物以甲苯萃取，清液转出并加入正己烷，于0℃重结晶，过滤，得红色固体混配型镍(II)配合物，产率86%，作为催化剂用于以下实施例。
- [0026] 对产物进行元素分析，结果如表1所示：

表 1 元素分析结果

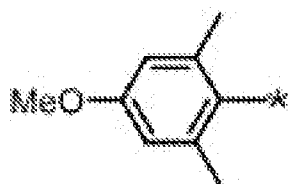
	C: (%)	H: (%)	N: (%)
理论值	44.97	5.45	3.88
实际值	45.34	5.75	3.88

[0027] 对产物进行核磁表征，结果如下所示：将产物溶于 CDCl_3 中（0.4 mL），密封，室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征： ^1H NMR（400 MHz， CDCl_3 ）： δ 8.68 - 8.56（m，2H），8.00（t， $J = 7.9$ Hz，1H），7.34（d， $J = 7.5$ Hz，1H），3.86（qt， $J = 7.1, 3.7$ Hz，6H），2.83（s，3H），0.98（t， $J = 7.0$ Hz，9H）。

[0028] 产物混配型镍(II)配合物的化学结构式如下：

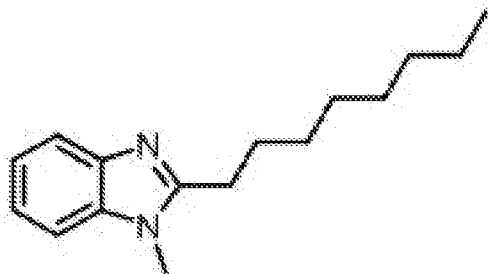


[0029] R具有以下结构式：



[0030] 实施例二 以镍(II)配合物为催化剂，催化反-4-辛烯与1-甲基苯并咪唑的氢杂芳基化反应。

[0031] 氩气保护下，在Schlenk反应瓶中依次加入催化剂（7.2毫克，0.01毫摩尔，2 mol%）、乙醇钾（21.0毫克，0.25毫摩尔）、1-甲基苯并咪唑（66.1毫克，0.50毫摩尔）、反-4-辛烯（84.2毫克，0.75毫摩尔）和溶剂甲苯（1.5毫升），于90 °C下反应36小时。反应结束加入水（0.5毫升）淬灭反应，混合物中加入乙酸乙酯（3×3毫升）萃取，经无水 Na_2SO_4 干燥后，过滤，经柱层析分离提纯（ $\text{EtOAc/PE} = 1:2$ ），产率95%，产物结构式如下：

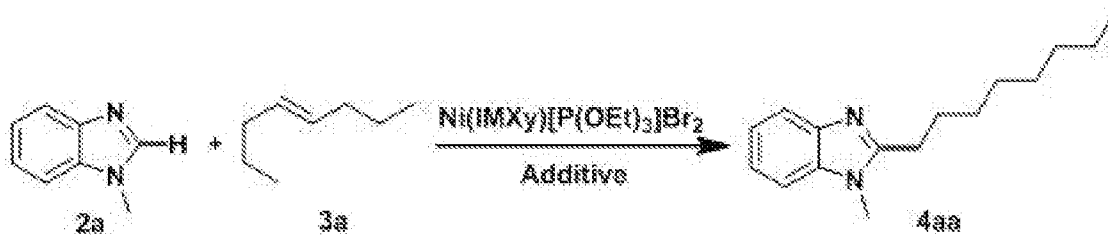


。

[0032] 将产物溶于 CDCl_3 中 (0.4 mL)，室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征： ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.77 - 7.71 (m, 1H), 7.31 - 7.22 (m, 3H), 3.72 (s, 3H), 2.87 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 1.88 (p, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.46 (p, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.38 - 1.27 (m, 8H), 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H)。

[0033] 拓展实验：在实施例二的基础上，进行拓展，结果见表2，第4组为实施例二。

[0034] 表2 不同反应条件以及结果 ^a：



。

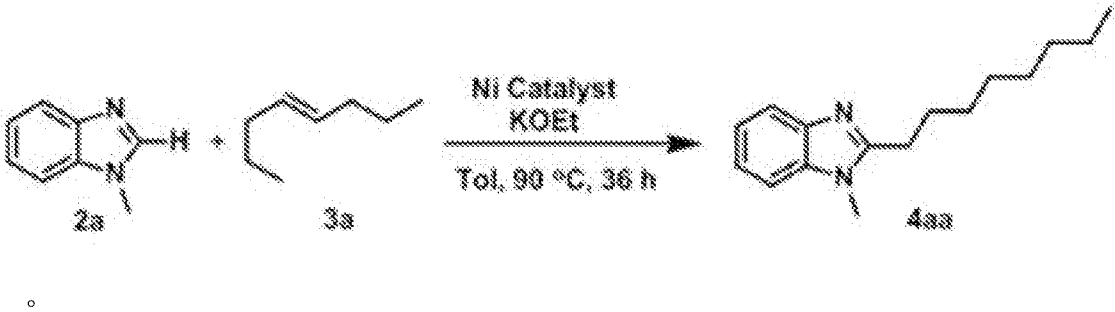
□

Entry	Additive	Yield of 4aa (%) ^b
1	NaO ^t Bu	93
2	KO ^t Bu	65
3	NaOEt	70
4	KOEt	97(95) ^c
5	NaOMe	20
6	KOMe	24
7	Na ₂ CO ₃	--
8	K ₂ CO ₃	--
9	K ₃ PO ₄	trace
10	Mg	5
11	Zn	--
12	Mn	--
13 ^d	KOEt	51
14 ^e	KOEt	65
15 ^f	KOEt	27

[0035] ^a 条件: Ni (IMXy) [P(OEt) ₃]Br ₂ (2 mol%), 2a (0.5 mmol), 3a (0.75 mmol), 添加剂 (0.5 equiv.), 甲苯 (1.5 mL), 90 ° C, 36 h, 氩气保护. ^b使用正十六烷作为内标物, 通过气相色谱分析测定收率. ^c分离收率. ^d80 ° C反应. ^eTHF (1.5 mL) 作为溶剂. ^f正己烷 (1.5 mL) 作为溶剂.

[0036] 在实施例二的基础上, 进行拓展, 结果见表3, 第1组为实施例二。

[0037] 表3 不同催化剂条件以及结果 ^a:



[0038]

Entry	Ni Catalyst	Yield of 4aa (%) ^b
1	Ni(IMXy)[P(OEt) ₃] ₂ Br ₂	97(95) ^c
2	Ni(SIMes)[P(OEt) ₃] ₂ Br ₂	48
3	Ni(IPr)[P(OEt) ₃] ₂ Br ₂	33
4	Ni(IPr*OMe)[P(OEt) ₃] ₂ Br ₂	trace
5	Ni[P(OEt) ₃] ₂ Br ₂	--

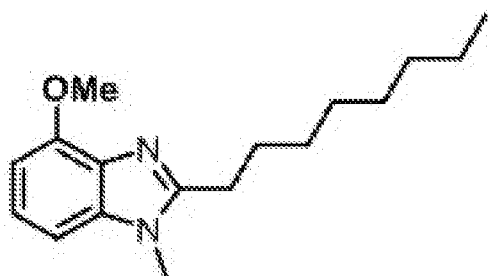
。

[0039] ^a 条件：镍催化剂 (2 mol%), 2a (0.5 mmol), 3a (0.75 mmol), KOEt (0.5 equiv.), 甲苯 (1.5 mL), 90 ° C, 36 h, 氩气保护. ^b使用正十六烷作为内标物, 通过气相色谱分析测定收率. ^c分离收率。

[0040] 实施例三 以镍(II)配合物为催化剂, 催化反-4-辛烯与1-(4-甲氧基苯基)-苯并咪唑的氢杂芳基化反应。

[0041] 氩气保护下, 在Schlenk反应瓶中依次加入催化剂 (7.2毫克, 0.01毫摩尔, 2 mol%)、乙醇钾 (21.0毫克, 0.25毫摩尔)、1-(4-甲氧基苯基)-苯并咪唑 (112.1毫克, 0.50毫摩尔)、反-4-辛烯 (84.2毫克, 0.75毫摩尔) 和溶剂甲苯 (1.5毫升), 于90 °C下反应36小时。反应结束加入水 (0.5毫升) 淬灭反应, 混合物中加入乙酸乙酯 (3×3毫升) 萃取, 经无水Na₂SO₄干燥后, 过滤, 经柱层析分离提纯 (EtOAc/PE = 1:2), 产率90%, 产物结构式如下。

[0042]



。

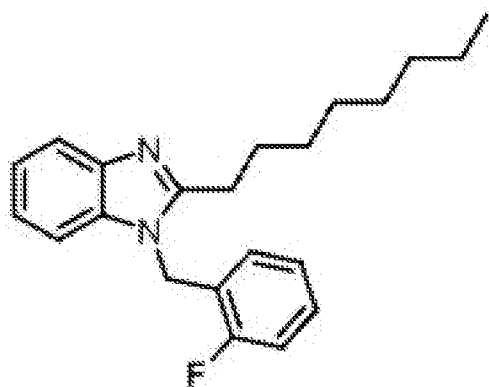
[0043] 将产物溶于CDCl₃中 (0.4 mL), 室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.79 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.31 - 7.27 (m, 3H), 7.20 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.09 (dd, J = 8.1, 4.5 Hz, 3H), 3.93 (s, 3H), 2.76 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 1.78 (p, J = 7.6

Hz, 2H), 1.28 (m, 10H), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H)。

[0044] 实施例四 以镍(II)配合物为催化剂, 催化反-4-辛烯与1-(2-氟苄基)-苯并咪唑的氢杂芳基化反应。

[0045] 氩气保护下, 在Schlenk反应瓶中依次加入催化剂(36.0毫克, 0.05毫摩尔, 10 mol%)、乙醇钾(21.0毫克, 0.25毫摩尔)、1-(2-氟苄基)-苯并咪唑(132.1毫克, 0.50毫摩尔)、反-4-辛烯(84.2毫克, 0.75毫摩尔)和溶剂甲苯(1.5毫升), 于100 °C下反应60小时。反应结束加入水(0.5毫升)淬灭反应, 混合物中加入乙酸乙酯(3×3毫升)萃取, 经无水 Na_2SO_4 干燥后, 过滤, 经柱层析分离提纯($\text{EtOAc/PE} = 1:2$), 产率68%, 产物结构式如下。

[0046]



。

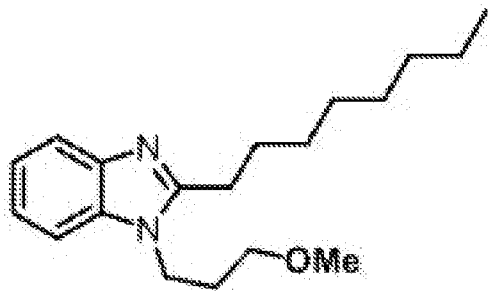
[0047] 将产物溶于 CDCl_3 中(0.4 mL), 室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.77 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.36 - 7.06 (m, 5H), 7.05 - 6.91 (m, 1H), 6.75 (dd, $J = 26.3, 8.2$ Hz, 1H), 5.28 (s, 2H), 2.80 (t, $J = 9.7$ Hz, 2H), 1.81 (p, $J = 7.7$ Hz, 2H), 1.39 - 1.21 (m, 10H), 0.85 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H)。

[0048] 实施例五 以镍(II)配合物为催化剂, 催化反-4-辛烯与1-(3-甲氧基丙基)-苯并咪唑的氢杂芳基化反应。

[0049] 氩气保护下, 在Schlenk反应瓶中依次加入催化剂(7.2毫克, 0.01毫摩尔, 2 mol%)、乙醇钾(21.0毫克, 0.25毫摩尔)、1-(3-甲氧基丙基)-苯并咪唑(95.1毫克, 0.50毫摩尔)、反-4-辛烯(84.2毫克, 0.75毫摩尔)和溶剂甲苯(

1.5毫升)，于90 °C下反应36小时。反应结束加入水（0.5毫升）淬灭反应，混合物中加入乙酸乙酯（3×3毫升）萃取，经无水Na₂SO₄干燥后，过滤，经柱层析分离提纯（EtOAc/PE = 1:4），产率88%，产物结构式如下。

[0050]



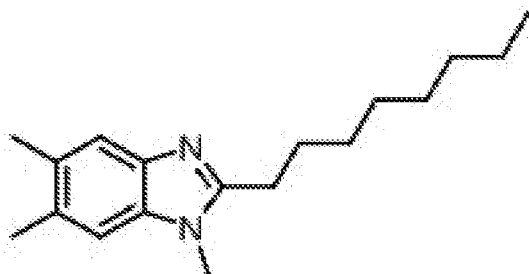
。

[0051] 将产物溶于CDCl₃中（0.4 mL），室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征：¹H NMR（400 MHz, CDCl₃） δ 7.71 (q, J = 3.8 Hz, 1H), 7.34 - 7.24 (m, 1H), 7.19 (dt, J = 7.4, 3.6 Hz, 2H), 4.19 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 3.31 (s, 3H), 3.28 - 3.20 (m, 2H), 2.84 (t, J = 10.0 Hz, 2H), 2.00 (p, J = 6.1 Hz, 2H), 1.93 - 1.81 (m, 2H), 1.50 - 1.40 (m, 2H), 1.50 - 1.40 (m, 2H), 1.39 - 1.21 (m, 8H), 0.88 (t, J = 5.6 Hz, 3H)。

[0052] 实施例六 以镍(II)配合物为催化剂，催化反-4-辛烯与1, 5, 6-三甲基苯并咪唑的氢杂芳基化反应。

[0053] 氩气保护下，在Schlenk反应瓶中依次加入催化剂（7.2毫克，0.01毫摩尔，2 mol%）、乙醇钾（21.0毫克，0.25毫摩尔）、1, 5, 6-三甲基苯并咪唑（80.1毫克，0.50毫摩尔）、反-4-辛烯（84.2毫克，0.75毫摩尔）和溶剂甲苯（1.5毫升），于90 °C下反应30小时。反应结束加入水（0.5毫升）淬灭反应，混合物中加入乙酸乙酯（3×3毫升）萃取，经无水Na₂SO₄干燥后，过滤，经柱层析分离提纯（EtOAc/PE = 1:4），产率95%，产物结构式如下。

[0054]

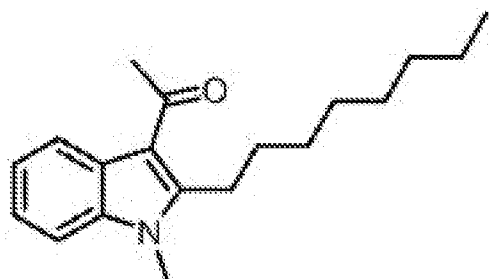


[0055] 将产物溶于 CDCl_3 中 (0.4 mL)，室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征： ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.46 (s, 1H), 7.02 (s, 1H), 3.63 (s, 3H), 2.80 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 2.37 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 1.82 (p, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.45 - 1.37 (m, 2H), 1.34 - 1.21 (m, 8H), 0.87 (t, $J = 5.6$ Hz, 3H)。

[0056] 实施例七 以镍(II)配合物为催化剂，催化反-4-辛烯与1-甲基-3-乙酰基吲哚的氢杂芳基化反应。

[0057] 氩气保护下，在Schlenk反应瓶中依次加入催化剂 (7.2毫克, 0.01毫摩尔, 2 mol%)、叔丁醇钠 (24.0毫克, 0.25毫摩尔)、1-甲基-3-乙酰基吲哚 (86.6毫克, 0.50毫摩尔)、反-4-辛烯 (84.2毫克, 0.75毫摩尔) 和溶剂甲苯 (1.5毫升)，于90 °C下反应36小时。反应结束加入水 (0.5毫升) 淬灭反应，混合物中加入乙酸乙酯 (3×3毫升) 萃取，经无水 Na_2SO_4 干燥后，过滤，经柱层析分离提纯 ($\text{EtOAc/PE} = 1:10$)，产率83%，产物结构式如下。

[0058]

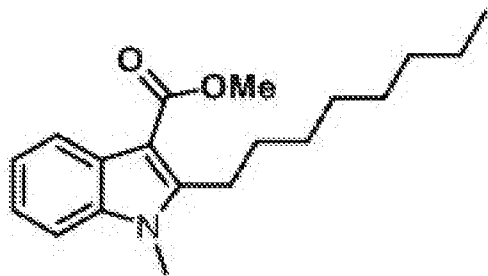


[0059] 将产物溶于 CDCl_3 中 (0.4 mL)，室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征： ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.95 (dd, $J = 6.6, 2.3$ Hz, 1H), 7.37 - 7.32 (m, 1H), 7.27 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H), 7.10 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 3.73 (s, 3H), 3.19 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 2.69 (s, 3H), 1.62 (p, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.52 - 1.40 (m, 2H), 1.36 - 1.25 (m, 8H), 0.87 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H)。

[0060] 实施例八 以镍(II)配合物为催化剂，催化反-4-辛烯与1-甲基吲哚-3-羧酸甲酯的氢杂芳基化反应。

[0061] 氩气保护下，在Schlenk反应瓶中依次加入催化剂（7.2毫克，0.01毫摩尔，2 mol%）、叔丁醇钠（24.0毫克，0.25毫摩尔）、1-甲基咪唑-3-羧酸甲酯（94.6毫克，0.50毫摩尔）、反-4-辛烯（84.2毫克，0.75毫摩尔）和溶剂甲苯（1.5毫升），于90 °C下反应30小时。反应结束加入水（0.5毫升）淬灭反应，混合物中加入乙酸乙酯（3×3毫升）萃取，经无水Na₂SO₄干燥后，过滤，经柱层析分离提纯（EtOAc/PE = 1:10），产率68%，产物结构式如下。

[0062]



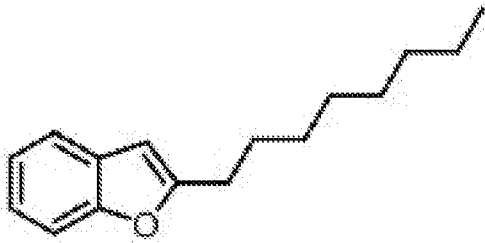
。

[0063] 将产物溶于CDCl₃中（0.4 mL），室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征：¹H NMR（400 MHz，CDCl₃） δ 8.15 - 8.09 (m, 1H), 7.32 - 7.29 (m, 1H), 7.25 - 7.21 (m, 2H), 3.93 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 3.20 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 1.63 (p, J = 7.6 Hz, 2H), 1.45 (p, J = 6.9 Hz, 2H), 1.34 - 1.26 (m, 8H), 0.87 (t, J = 6.5 Hz, 3H)。

[0064] 实施例九 以镍(II)配合物为催化剂，催化反-4-辛烯与苯并咪唑的氢杂芳基化反应。

[0065] 氩气保护下，在Schlenk反应瓶中依次加入催化剂（7.2毫克，0.01毫摩尔，2 mol%）、乙醇钾（21.0毫克，0.25毫摩尔）、苯并咪唑（59.1毫克，0.50毫摩尔）、反-4-辛烯（84.2毫克，0.75毫摩尔）和溶剂甲苯（1.5毫升），于60 °C下反应36小时。反应结束加入水（0.5毫升）淬灭反应，混合物中加入乙酸乙酯（3×3毫升）萃取，经无水Na₂SO₄干燥后，过滤，经柱层析分离提纯（以纯石油醚分离），产率88%，产物结构式如下。

[0066]



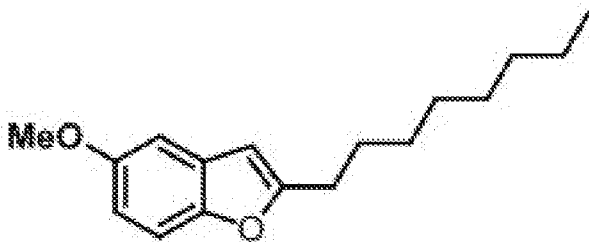
。

[0067] 将产物溶于 CDCl_3 中 (0.4 mL)，室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征： ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.58 - 7.51 (m, 1H), 7.48 (d, J = 6.1 Hz, 1H), 7.27 - 7.21 (m, 2H), 6.43 (s, 1H), 2.82 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 1.81 (p, J = 7.5 Hz, 2H), 1.47 - 1.33 (m, 10H), 0.95 (t, J = 6.9 Hz, 3H)。

[0068] 实施例十 以镍(II)配合物为催化剂，催化反-4-辛烯与5-甲氧基苯并呋喃的氢杂芳基化反应。

[0069] 氩气保护下，在Schlenk反应瓶中依次加入催化剂 (7.2毫克, 0.01毫摩尔, 2 mol)、乙醇钾 (21.0毫克, 0.25毫摩尔)、5-甲氧基苯并呋喃 (74.1毫克, 0.50毫摩尔)、反-4-辛烯 (84.2毫克, 0.75毫摩尔) 和溶剂甲苯 (1.5毫升)，于60 °C下反应36小时。反应结束加入水 (0.5毫升) 淬灭反应，混合物中加入乙酸乙酯 (3×3毫升) 萃取，经无水 Na_2SO_4 干燥后，过滤，经柱层析分离提纯 (以纯石油醚分离)，产率86%，产物结构式如下。

[0070]



。

[0071] 将产物溶于 CDCl_3 中 (0.4 mL)，室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征： ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.34 - 7.23 (m, 1H), 6.95 (t, J = 3.3 Hz, 1H), 6.79 (dd, J = 9.0, 3.1 Hz, 1H), 6.30 (d, J = 3.4 Hz, 1H), 3.81 (s, 3H), 2.72 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 1.72 (p, J = 9.2, 7.7

Hz, 2H), 1.42 - 1.25 (m, 10H), 0.88 (t, $J = 6.5$ Hz, 3H)。

[0072] 实施例十一 以镍(II)配合物为催化剂, 催化反-4-辛烯与呋喃的氢杂芳基化反应。

[0073] 氩气保护下, 在Schlenk反应瓶中依次加入催化剂(7.2毫克, 0.01毫摩尔, 2 mol%)、乙醇钾(21.0毫克, 0.25毫摩尔)、呋喃(34.0毫克, 0.50毫摩尔)、反-4-辛烯(84.2毫克, 0.75毫摩尔)和溶剂甲苯(1.5毫升), 于60 °C下反应36小时。反应结束加入水(0.5毫升)淬灭反应, 混合物中加入乙酸乙酯(3×3毫升)萃取, 经无水 Na_2SO_4 干燥后, 过滤, 经柱层析分离提纯(以纯石油醚分离), 产率85%, 产物结构式如下。

[0074]



。

[0075] 将产物溶于 CDCl_3 中(0.4 mL), 室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.29 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 6.27 (dd, $J = 3.2, 1.9$ Hz, 1H), 5.96 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H), 2.61 - 2.55 (m, 2H), 1.66 - 1.60 (m, 2H), 1.35 - 1.28 (m, 10H), 0.87 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H)。

[0076] 实施例十二 以镍(II)配合物为催化剂, 催化反-4-辛烯与2-甲基呋喃的氢杂芳基化反应。

[0077] 氩气保护下, 在Schlenk反应瓶中依次加入催化剂(7.2毫克, 0.01毫摩尔, 2 mol%)、乙醇钾(21.0毫克, 0.25毫摩尔)、2-甲基呋喃(41.1毫克, 0.50毫摩尔)、反-4-辛烯(84.2毫克, 0.75毫摩尔)和溶剂甲苯(1.5毫升), 于60 °C下反应36小时。反应结束加入水(0.5毫升)淬灭反应, 混合物中加入乙酸乙酯(3×3毫升)萃取, 经无水 Na_2SO_4 干燥后, 过滤, 经柱层析分离提纯(以纯石油醚分离), 产率82%, 产物结构式如下。

[0078]

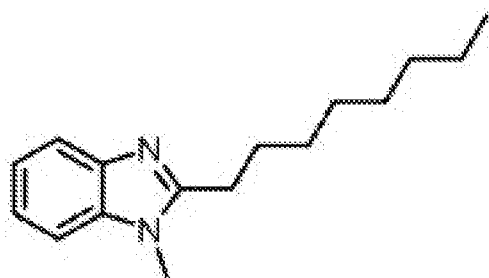


[0079] 将产物溶于 CDCl_3 中 (0.4 mL)，室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征： ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.03 (d, $J = 31.2$ Hz, 1H), 5.83 (s, 1H), 2.55 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.28 (s, 3H), 1.66 - 1.56 (m, 2H), 1.33 - 1.24 (m, 10H), 0.87 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H)。

[0080] 实施例十三 以镍(II)配合物为催化剂，催化顺-4-辛烯与1-甲基苯并咪唑的氢杂芳基化反应。

[0081] 氩气保护下，在Schlenk反应瓶中依次加入催化剂 (7.2毫克, 0.01毫摩尔, 2 mol%)、乙醇钾 (21.0毫克, 0.25毫摩尔)、1-甲基苯并咪唑 (66.1毫克, 0.50毫摩尔)、顺-4-辛烯 (84.2毫克, 0.75毫摩尔) 和溶剂甲苯 (1.5毫升)，于 90°C 下反应36小时。反应结束加入水 (0.5毫升) 淬灭反应，混合物中加入乙酸乙酯 (3 $\times$ 3毫升) 萃取，经无水 Na_2SO_4 干燥后，过滤，经柱层析分离提纯 ($\text{EtOAc/PE} = 1:2$)，产率92%，产物结构式如下。

[0082]



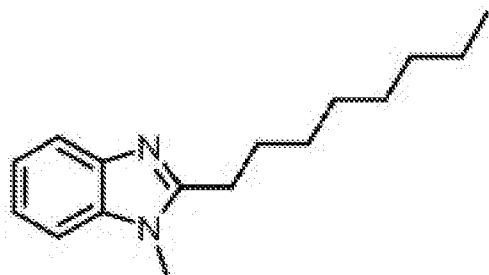
[0083] 将产物溶于 CDCl_3 中 (0.4 mL)，室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征： ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.77 - 7.71 (m, 1H), 7.31 - 7.22 (m, 3H), 3.72 (s, 3H), 2.87 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 1.88 (p, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.46 (p, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.38 - 1.27 (m, 8H), 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H)。

[0084] 实施例十四 以镍(II)配合物为催化剂，催化顺/反-4-辛烯 (1:1混合物) 与1-甲基苯并咪唑的氢杂芳基化反应。

[0085] 氩气保护下，在Schlenk反应瓶中依次加入催化剂 (7.2毫克, 0.01毫摩尔, 2

mol%)、乙醇钾(21.0毫克, 0.25毫摩尔)、1-甲基苯并咪唑(66.1毫克, 0.50毫摩尔)、顺/反-4-辛烯(1:1混合物)(84.2毫克, 0.75毫摩尔)和溶剂甲苯(1.5毫升), 于90 °C下反应36小时。反应结束加入水(0.5毫升)淬灭反应, 混合物中加入乙酸乙酯(3×3毫升)萃取, 经无水Na₂SO₄干燥后, 过滤, 经柱层析分离提纯(EtOAc/PE = 1:2), 产率94%, 产物结构式如下。

[0086]



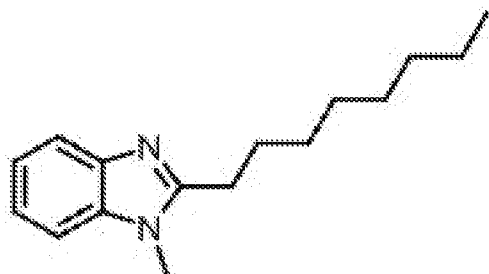
。

[0087] 将产物溶于CDCl₃中(0.4 mL), 室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.77 - 7.71 (m, 1H), 7.31 - 7.22 (m, 3H), 3.72 (s, 3H), 2.87 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 1.88 (p, J = 7.6 Hz, 2H), 1.46 (p, J = 7.0 Hz, 2H), 1.38 - 1.27 (m, 8H), 0.89 (t, J = 6.8 Hz, 3H)。

[0088] 实施例十五 以镍(II)配合物为催化剂, 催化顺/反-3-辛烯与1-甲基苯并咪唑的氢杂芳基化反应。

[0089] 氩气保护下, 在Schlenk反应瓶中依次加入催化剂(7.2毫克, 0.01毫摩尔, 2 mol%)、乙醇钾(21.0毫克, 0.25毫摩尔)、1-甲基苯并咪唑(66.1毫克, 0.50毫摩尔)、顺/反-3-辛烯(84.2毫克, 0.75毫摩尔)和溶剂甲苯(1.5毫升), 于90 °C下反应36小时。反应结束加入水(0.5毫升)淬灭反应, 混合物中加入乙酸乙酯(3×3毫升)萃取, 经无水Na₂SO₄干燥后, 过滤, 经柱层析分离提纯(EtOAc/PE = 1:2), 产率94%, 产物结构式如下。

[0090]

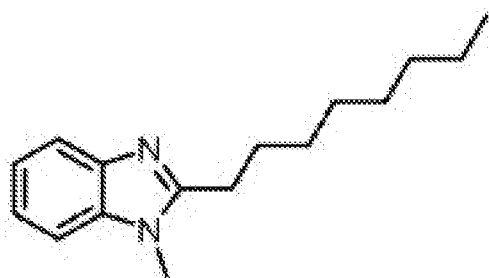


[0091] 将产物溶于 CDCl_3 中 (0.4 mL)，室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征： ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.77 - 7.71 (m, 1H), 7.31 - 7.22 (m, 3H), 3.72 (s, 3H), 2.87 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 1.88 (p, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.46 (p, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.38 - 1.27 (m, 8H), 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H)。

[0092] 实施例十六 以镍(II)配合物为催化剂，催化顺/反-2-辛烯与1-甲基苯并咪唑的氢杂芳基化反应。

[0093] 氩气保护下，在Schlenk反应瓶中依次加入催化剂 (7.2毫克, 0.01毫摩尔, 2 mol%)、乙醇钾 (21.0毫克, 0.25毫摩尔)、1-甲基苯并咪唑 (66.1毫克, 0.50毫摩尔)、顺/反-2-辛烯 (84.2毫克, 0.75毫摩尔) 和溶剂甲苯 (1.5毫升)，于90 °C下反应36小时。反应结束加入水 (0.5毫升) 淬灭反应，混合物中加入乙酸乙酯 (3×3毫升) 萃取，经无水 Na_2SO_4 干燥后，过滤，经柱层析分离提纯 (EtOAc/PE = 1:2)，产率92%，产物结构式如下。

[0094]



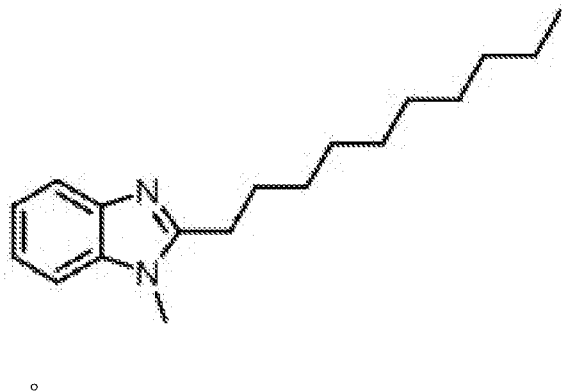
[0095] 将产物溶于 CDCl_3 中 (0.4 mL)，室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征： ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.77 - 7.71 (m, 1H), 7.31 - 7.22 (m, 3H), 3.72 (s, 3H), 2.87 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 1.88 (p, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.46 (p, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.38 - 1.27 (m, 8H), 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H)。

[0096] 实施例十七 以镍(II)配合物为催化剂，催化反-5-癸烯与1-甲基苯并咪唑的氢杂芳基化反应。

[0097] 氩气保护下，在Schlenk反应瓶中依次加入催化剂 (7.2毫克, 0.01毫摩尔, 2

mol%)、乙醇钾(21.0毫克, 0.25毫摩尔)、1-甲基苯并咪唑(66.1毫克, 0.50毫摩尔)、反-5-癸烯(101.0毫克, 0.75毫摩尔)和溶剂甲苯(1.5毫升), 于90 °C下反应36小时。反应结束加入水(0.5毫升)淬灭反应, 混合物中加入乙酸乙酯(3×3毫升)萃取, 经无水Na₂SO₄干燥后, 过滤, 经柱层析分离提纯(EtOAc/PE = 1:4), 产率90%, 产物结构式如下。

[0098]

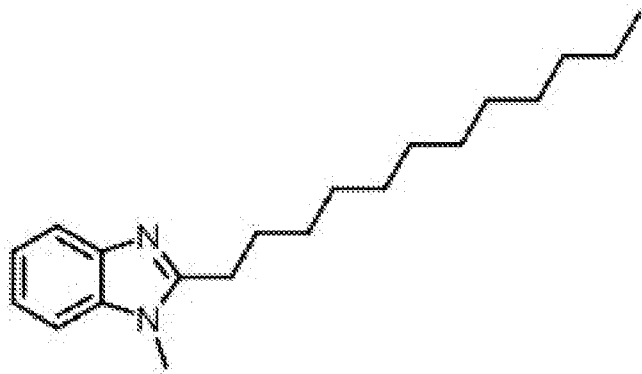


[0099] 将产物溶于CDCl₃中(0.4 mL), 室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.80 - 7.66 (m, 1H), 7.34 - 7.14 (m, 3H), 3.69 (s, 3H), 2.85 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 1.87 (p, J = 7.5 Hz, 2H), 1.50 - 1.41 (m, 2H), 1.39 - 1.21 (m, 12H), 0.89 (t, J = 6.8 Hz, 3H)。

[0100] 实施例十八 以镍(II)配合物为催化剂, 催化反-6-十二烯与1-甲基苯并咪唑的氢杂芳基化反应。

[0101] 氩气保护下, 在Schlenk反应瓶中依次加入催化剂(7.2毫克, 0.01毫摩尔, 2 mol%)、乙醇钾(21.0毫克, 0.25毫摩尔)、1-甲基苯并咪唑(66.1毫克, 0.50毫摩尔)、反-6-十二烯(126.2毫克, 0.75毫摩尔)和溶剂甲苯(1.5毫升), 于90 °C下反应36小时。反应结束加入水(0.5毫升)淬灭反应, 混合物中加入乙酸乙酯(3×3毫升)萃取, 经无水Na₂SO₄干燥后, 过滤, 经柱层析分离提纯(EtOAc/PE = 1:4), 产率82%, 产物结构式如下。

[0102]



。

[0103] 将产物溶于 CDCl_3 中 (0.4 mL)，室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征： ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.75 - 7.70 (m, 1H), 7.26 - 7.19 (m, 3H), 3.66 (s, 3H), 2.83 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 1.86 (p, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.50 - 1.40 (m, 2H), 1.37 - 1.22 (m, 18H), 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H)。

[0104] 本发明以空气稳定的混配型镍(II)配合物 $\text{Ni}(\text{IMXy})[\text{P}(\text{OEt})_3]\text{Br}_2$ 为催化剂 (IMXy为 $[(\text{RNCHCHNR})\text{C}]$, R为2,6-二甲基-4-甲氧基苯基)，在有机碱存在下，通过非活化直链中间烯烃和杂芳烃的氢杂芳基化反应，为 α -直链烷基取代杂芳烃提供了一种新的合成方法。尤其是，本发明提供的合成方法可将非活化直链中间烯烃的位置异构体混合物高产率地转化为具有单一结构的 α -直链烷基取代杂芳烃，无需使用单一结构的中间烯烃为反应原料，这可进一步降低合成成本。进一步的，本发明公开的制备方法，具有较好的底物适用性，同时因为镍催化剂的空气稳定性和较易合成，因此更具实际应用价值。

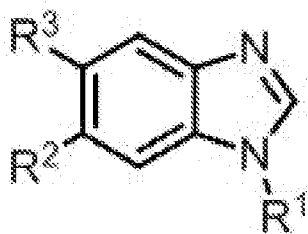
权利要求书

- [权利要求 1] 一种合成 α -直链烷基取代杂芳烃的方法，其特征在于，包括以下步骤，惰性气体气氛中，在镍催化剂、有机碱存在下，通过非活化直链中间烯烃化合物与杂芳烃化合物反应，得到 α -直链烷基取代杂芳烃。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述合成 α -直链烷基取代杂芳烃的方法，其特征在于，所述惰性气体为氮气或氩气；镍催化剂为 $\text{Ni}(\text{IMXy})[\text{P}(\text{OEt})_3]\text{Br}_2$ 。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述合成 α -直链烷基取代杂芳烃的方法，其特征在于，有机碱为乙醇钾或叔丁醇钠；反应在溶剂中进行。
- [权利要求 4] 根据权利要求1所述合成 α -直链烷基取代杂芳烃的方法，其特征在于，所述反应的温度为 $60\sim 130^\circ\text{C}$ ，时间为 $30\sim 60$ 小时。
- [权利要求 5] 根据权利要求1所述合成 α -直链烷基取代杂芳烃的方法，其特征在于，镍催化剂、有机碱、杂芳烃化合物、非活化直链中间烯烃化合物的摩尔比为 $(0.02\sim 0.10):0.5:1:1.5$ 。
- [权利要求 6] 根据权利要求1所述合成 α -直链烷基取代杂芳烃的方法，其特征在于，杂芳烃化合物为苯并咪唑类化合物、吡啶类化合物或者苯并呋喃或呋喃类化合物；非活化直链中间烯烃化合物由下列化学结构式表达：



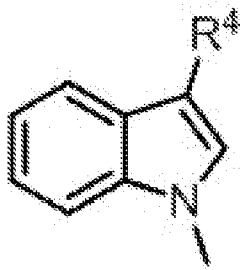
其中， R^7 、 R^8 为烷基。

- [权利要求 7] 根据权利要求6所述合成 α -直链烷基取代杂芳烃的方法，其特征在于，苯并咪唑类化合物由下列化学结构式表达：



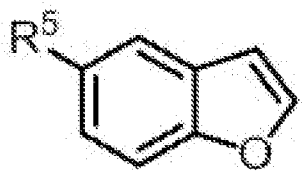
其中， R^1 为甲基、芳基、苄基或烷氧基， R^2 和 R^3 独立的选自氢原子或甲基；

吲哚类化合物由下列化学结构式表达：

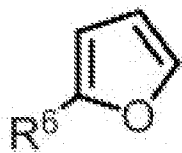


其中， R^4 为酰基；

苯并呋喃或呋喃类化合物由下列化学结构式表达：



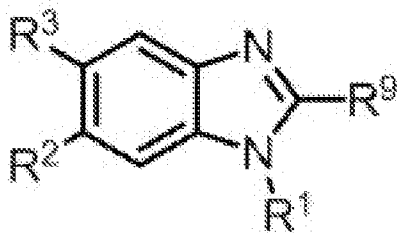
或者



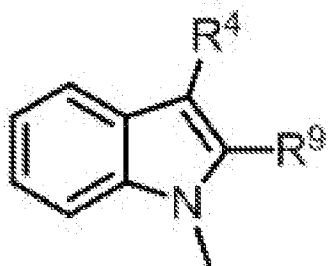
其中， R^5 为氢原子或甲氧基； R^6 为氢原子或甲基。

[权利要求 8] 根据权利要求1所述合成 α -直链烷基取代杂芳烃的方法制备的 α -直链烷基取代杂芳烃。

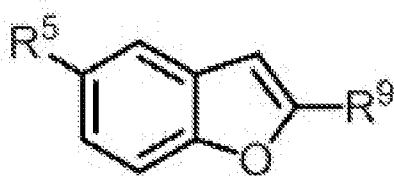
[权利要求 9] 根据权利要求8所述 α -直链烷基取代杂芳烃，其特征在于， α -直链烷基取代杂芳烃的化学结构式如下：



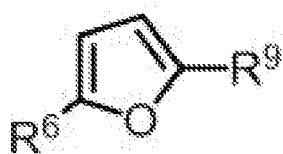
或者



或者



或者



其中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 或 R^6 来自杂芳烃化合物， R^9 来自非活化直链中间烯烃化合物。

[权利要求 10] 氮杂环卡宾基混配型镍(II)配合物 $Ni(IMXy)[P(OEt)_3]Br_2$ 作为催化剂在合成 α -直链烷基取代杂芳烃中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/109315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 235/08(2006.01);C07D 307/36(2006.01);C07D 307/79(2006.01);C07D 209/12(2006.01);C07D 209/18(2006.01);

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D235,C07D307,C07D209

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

VEN, CNTXT, ENTXT, CJFD, CAPLUS, REG: 苏州大学, 孙宏枚, 潇洒, 刘洋, 烷基, 烯基, 杂芳烃, 有机碱, 镍, 烯烃, alkyl, heteroarene, base, nickel, complex, hydroheteroaryl+, olefin

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 111420709 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 17 July 2020 (2020-07-17) description, paragraphs 3-17, and embodiments 2, 3, and 4	8, 10
Y	CN 111420709 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 17 July 2020 (2020-07-17) description, paragraphs 3-17, and embodiments 2, 3, and 4	1-7, 9
Y	CN 112675919 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 20 April 2021 (2021-04-20) description, paragraphs 3-15	1-7, 9
A	CN 110330535 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 15 October 2019 (2019-10-15) entire document	1-10
A	CN 106279297 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 04 January 2017 (2017-01-04) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 April 2023

Date of mailing of the international search report

26 April 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/109315

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111420709	A	17 July 2020	WO	2021212734	A1	28 October 2021
CN	112675919	A	20 April 2021	None			
CN	110330535	A	15 October 2019	None			
CN	106279297	A	04 January 2017	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/109315

A. 主题的分类 C07D 235/08(2006.01)i;C07D 307/36(2006.01)i;C07D 307/79(2006.01)i;C07D 209/12(2006.01)i;C07D 209/18(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C07D235, C07D307, C07D209 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称,和使用的检索词(如使用)) VEN, CNTXT, ENTXT, CJFD, CAPLUS, REG: 苏州大学, 孙宏枚, 潇洒, 刘洋, 烷基, 烯基, 杂芳烃, 有机碱, 镍, 烯炔, alkyl, heteroarene, base, nickel, complex, hydroheteroaryl+, olefin		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件,必要时,指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 111420709 A (苏州大学) 2020年7月17日 (2020 - 07 - 17) 说明书第3-17段, 实施例二、三和四	8, 10
Y	CN 111420709 A (苏州大学) 2020年7月17日 (2020 - 07 - 17) 说明书第3-17段, 实施例二、三和四	1-7, 9
Y	CN 112675919 A (苏州大学) 2021年4月20日 (2021 - 04 - 20) 说明书第3-15段	1-7, 9
A	CN 110330535 A (苏州大学) 2019年10月15日 (2019 - 10 - 15) 全文	1-10
A	CN 106279297 A (苏州大学) 2017年1月4日 (2017 - 01 - 04) 全文	1-10
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2023年4月24日	国际检索报告邮寄日期 2023年4月26日	
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	授权官员 李勇 电话号码 (+86) 010-62084574	

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/109315

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利		公布日 (年/月/日)	
CN	111420709	A	2020年7月17日	WO	2021212734	A1	2021年10月28日
CN	112675919	A	2021年4月20日	无			
CN	110330535	A	2019年10月15日	无			
CN	106279297	A	2017年1月4日	无			