



Catalyst-Controlled Selective Amination Reactions

Philippe Dauban

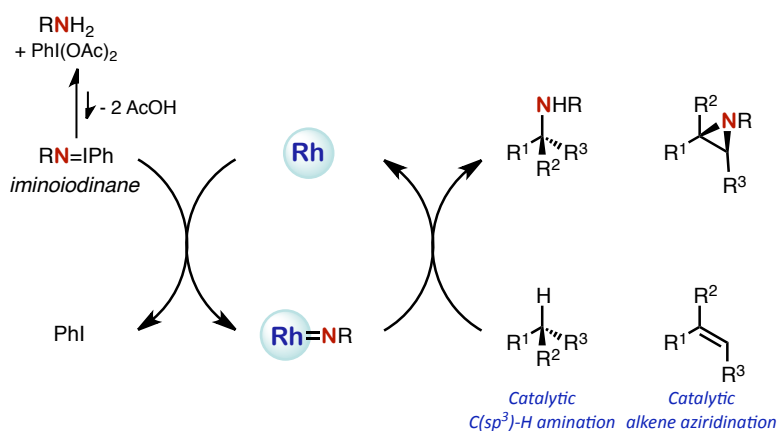
Institut de Chimie des Substances Naturelles

UPR 2301 CNRS - Université Paris Saclay

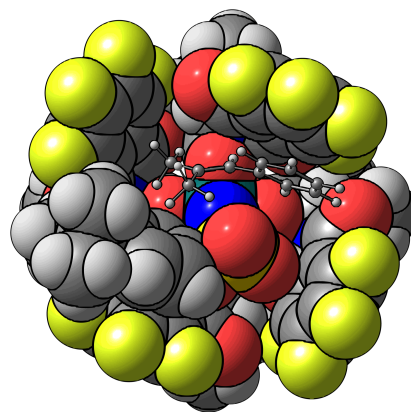
1 avenue de la Terrasse, Gif-sur-Yvette, F-91198, France

Philippe.dauban@cnrs.fr

The nitrogen atom is of prime importance in nature and life sciences. A recent study has revealed that 84% of the FDA approved drugs contain at least one nitrogen atom.¹ The importance of nitrogen has translated into the search for several C-N bond forming reactions.² Among these methods, the development of catalytic nitrene additions has culminated in the discovery of efficient transformations for the direct functionalization of C(sp³)-H bonds and the aziridination of alkenes. Particularly, synthetically useful methods have been reported through the combination of hypervalent iodine chemistry and dirhodium(II) catalysis.³



Despite these achievements, the issues of enantioselectivity and site-selectivity remain to be addressed in catalytic INTERMOLECULAR nitrene additions, with the aim to design a streamlined access to a large variety of enantiopure amines. In this lecture, we will give an overview of our latest investigations dedicated to the design of new rhodium-bound nitrene species that led to design catalyst- and reagent-controlled selective C-N bond forming reactions.⁴



¹ E. Vitaku, D. T. Smith, J. T. Njardarson, *J. Med. Chem.* **2014**, 57, 10257.

² a) *Amino Group Chemistry. From Synthesis to the Life Sciences* (Ed: A. Ricci), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**. b) *Chiral Amine Synthesis* (Ed: T. C. Nugent), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.

³ a) J. Buendia, G. Grelier, P. Dauban, *Adv. Organomet. Chem.* **2015**, 64, 77. b) B. Darses, R. Rodrigues, M. Mazurais, L. Neuvile, P. Dauban, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 493.

⁴ a) A. Nasrallah, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 8192. b) A. Nasrallah, et al. *Org. Process Res. Dev.* **2020**, 24, 724. c) Y. Lazib, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 21708. d) E. Brunard, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 6407. e) V. Boquet, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 17156. f) P. Dauban et al. *submitted manuscript*.

Seminario de Química Orgánica

Miércoles 15 de noviembre de 2023, 13 hs.

AULA SEMINARIO DQO – 3º piso – PAB. II – CIUDAD UNIVERSITARIA

AULA VIRTUAL DQO: <https://zoom.us/my/qo.aula01> - Clave: exactas20

La charla se transmitirá en vivo:

YouTube: <https://www.youtube.com/channel/UCylYRdx196IH55Do6PVMzXA>

"Catalyst-Controlled Selective Amination Reactions".

Dr. Philippe Dauban

*Institut de Chimie des Substances Naturelles. UPR 2301 CNRS - Université Paris Saclay. 1 avenue de la Terrasse,
Gif-sur-Yvette, F-91198, France)*

El átomo de nitrógeno es de suma importancia en la naturaleza y las ciencias de la vida. Un estudio reciente ha revelado que el 84% de los medicamentos aprobados por la FDA contienen al menos un átomo de nitrógeno.¹ La importancia del nitrógeno se ha traducido en la búsqueda de diferentes reacciones de formación de enlaces C-N.² Entre estos métodos, el desarrollo de adiciones catalíticas de nitreno ha derivado en el descubrimiento de transformaciones eficientes para la funcionalización directa de enlaces C(sp³)-H y la aziridinación de alquenos.

En particular, se han reportado métodos sintéticamente útiles mediante la combinación de la química del yodo hipervalente y la catálisis de dirodio(II).³

A pesar de estos logros, las cuestiones de la enantioselectividad y la regioselectividad aún deben mejorarse para el caso de las adiciones catalíticas INTERMOLECULARES de nitreno, con el objetivo de diseñar una ruta simple a una gran variedad de aminas enantioméricamente puras. En esta conferencia, se brindará una descripción general de nuestras últimas investigaciones dedicadas al diseño de nuevas especies de nitreno unidas a rodio que llevaron al desarrollo de reacciones de formación de enlaces C-N selectivas controladas por los catalizadores y reactivos.⁴

- 1 E. Vitaku, D. T. Smith, J. T. Njardarson, *J. Med. Chem.* **2014**, 57, 10257.
- 2 a) *Amino Group Chemistry. From Synthesis to the Life Sciences* (Ed: A. Ricci), Wiley-VCH Weinheim, **2008**. b) *Chiral Amine Synthesis* (Ed: T. C. Nugent), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- 3 a) J. Buendia, G. Grelier, P. Dauban, *Adv. Organomet. Chem.* **2015**, 64, 77. b) B. Darses, Rodrigues, M. Mazurais, L. Neuvile, P. Dauban, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 493.
- 4 a) A. Nasrallah, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 8192. b) A. Nasrallah, et al. *Org. Process Res. Dev.* **2020**, 24, 724. c) Y. Lazib, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 21708. d) E. Brunard, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 6407. e) V. Boquet, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 17156. f) P. Dauban et al. *submitted manuscript*.