



面向世界科技前沿, 面向国家重大需求, 面向国民经济主战场, 率先实现科学技术跨越发展,
率先建成国家创新人才高地, 率先建成国家高水平科技智库, 率先建设国际一流科研机构。

——中国科学院办院方针



首页 组织机构 科学研究 人才教育 学部与院士 资源条件 科学普及 党建与创新文化 信息公开 专题

搜索

首页 > 科研进展

上海有机所在吲哚衍生物不对称异戊烯基化去芳构化反应研究中取得进展

文章来源: 上海有机化学研究所 发布时间: 2018-08-21 【字号: 小 中 大】

我要分享

新浪微博
微信
QQ好友
人人网

异戊烯基化 (prenylation) 是生物体内的一个重要过程, 很多具有生理活性的天然产物都含有异戊烯基, 例如青蒿素、紫杉醇、胆固醇等萜类化合物。除此以外, 异戊烯基也可以在酶的催化作用下, 在小分子代谢物上, 得到一些具有异戊烯基取代的吡咯并吲哚类结构的生物碱。但是该过程通常依赖于手性的天然色氨酸底物; 而且由于酶催化反应的专一性等特点, 底物范围也比较受限。本课题组开发了一种新型的催化不对称方法以期高效高对映选择性地构建此类结构具有重要的意义。

中国科学院上海有机化学研究所金属有机化学国家重点实验室游书力研究团队首次提出并一直致力于催化不对称去芳构化 (CADA) 反应的发展, 该策略能够简单高效地将平面芳香化合物转化成具有三维结构的复杂手性分子 (Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 12662; Chem 2016, 1, 830)。受酶催化异戊烯基化去芳构化反应的启发, 他们最近实现了钯催化的吲哚衍生物不对称异戊烯基化去芳构化反应, 高效地构建了一系列含有异戊烯基取代的吡咯并吲哚类生物碱 (Nature Catalysis DOI: 10.1038/s41929-018-0111-8)。该方法使用的底物简单易得, 大大拓宽了不对称异戊烯基化去芳构化反应的底物范围; 并且研究团队展示了该方法在相关吡咯并吲哚类天然产物的合成中可以大大缩短步骤。

值得注意的是, 相较于普通的烯丙基, 异戊烯基表现出了更突出的位阻效应, 并导致该烯丙基钯物种的活性更低, 反应的选择性也更难控制, 这也是异戊烯基化反应的难点所在。使用烯丙基取代反应中常用的 Trost、BINAP、PHOX 等配体时效果都很差。而该课题组新发展的亚磷酸配体 Allylphos 是获得高对映选择性控制的关键; 进一步的机理研究发现活性的催化剂是一个钯离子同时和一个配体中的磷原子和烯基配位, 现场制备钯催化剂需要使用过量的金属钯前体。

上述研究工作得到科技部、国家自然科学基金委和中科院战略性先导科技专项 (B类) 的资助。

文章链接

图1. 含有异戊烯基的一些重要天然产物

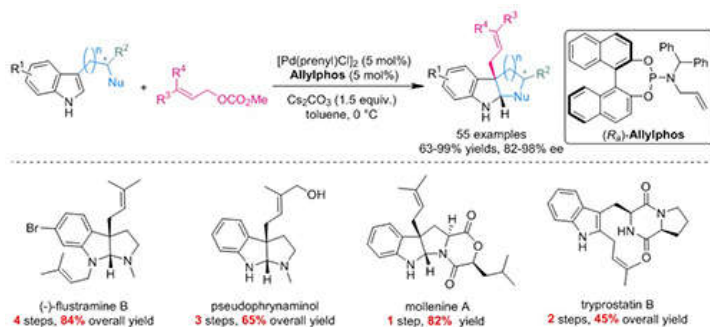


图2. 钯催化吲哚衍生物不对称异戊烯基化去芳构化反应

(责任编辑: 叶瑞优)



热点新闻

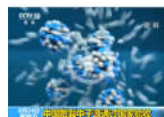
中国散裂中子源通过国家验收

我国成功发射两颗北斗导航卫星
中科院与青海省举行科技合作座谈会
“4米量级高精度碳化硅非球面反射镜集成...
中科院与天津市举行工作会谈
中科院与协和医院签约共建健康科学研究中心

视频推荐



【新闻联播】“率先行动”计划 领跑科技体制改革



【新闻直播间】中国散裂中子源通过国家验收

专题推荐

