



中国科学院上海有机化学研究所
SHANGHAI INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY, CAS



首页

机构概况

机构设置

研究队伍

科研成果

合作与交流

研究生教育

教育培训

党建与创新文化

科学传播

信息公开

 科技动态

当前位置：首页 > 新闻动态 > 科技动态

上海有机所在机理和数据驱动新试剂设计合成方面取得研究进展

发布时间：2024-09-19 先进氟氮材料重点实验室（中国科学院） | 【大 中 小】 【打印】 【关闭】

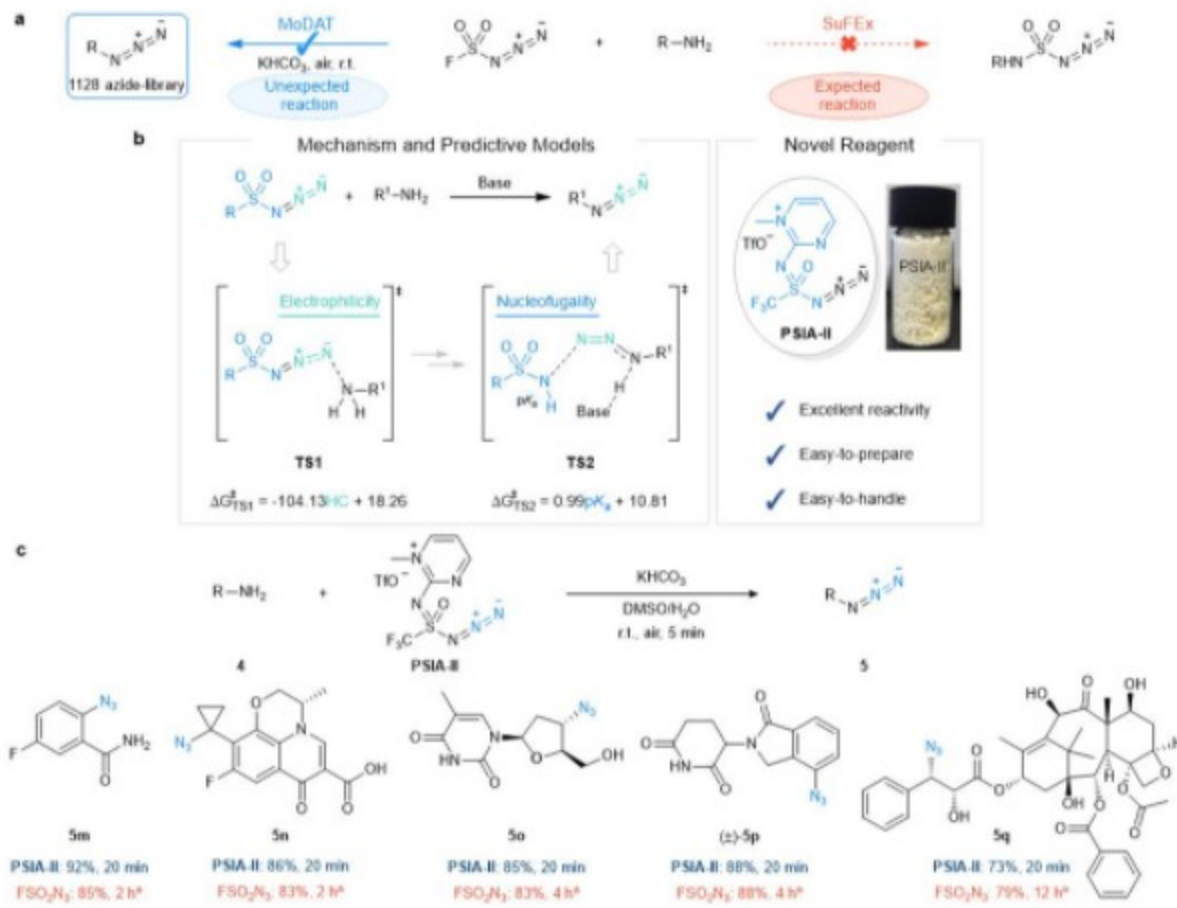


在有机化学领域，新试剂和催化剂的发现往往依赖于实验的偶然性，而非理性设计。比如：2019年董佳家教授和K. B. Sharpless课题组在寻找新的六价硫氟交换（SuFEx）点击化学砌块时，意外试剂对伯胺表现出高活性和选择性背后的原因及反应机制尚不明晰。

中国科学院上海有机化学研究所先进氟氮材料重点实验室薛小松课题组长期致力于物理有机氟化学方面的研究。在前期的研究中，建立了亲电含F、CF₃和SCF₃转移试剂的阳离子和自由基供给能力标度（*Acc. Chem. Res.* **2020**, 53,182-197）和亲核单氟甲基化试剂的pK_s标度（*Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60,9401-9406），提出了Ishihara类高价碘试剂催化氟化和去芳构化反应的立体化学控制模型（*J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140,15206-15218；*J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141,16046-16056；*J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145,7301-7312），并建设了含氟试剂数据库FluoBase（<https://fluobase.siochemdb.com>）及有机氟化合物的¹⁹F NMR化学位移在线预测平台。在这项最新研究中，通过DFT计算提出了重氮转移反应的活性和选择性预测模型，并受含氟试剂数据库FluoBase中的物化数据信息的启发，设计开发了兼具高活性和稳定性的重氮转移试剂，为计算和数据指导的新试剂设计和开发提供了一个新的成功例子，相关工作发表在Nature Synthesis杂志（*Nat. Synth.* **2024**, DOI: [org/10.1038/s44160-024-00633-2](https://doi.org/10.1038/s44160-024-00633-2)）。

课题组通过DFT计算深入研究了MoDAT反应的机理，发现FSO₂N₃与伯胺的MoDAT反应中，伯胺对试剂叠氮的亲核加成和后续N-N键断裂是重氮转移的两个关键过程（图b）。进一步的结构-活性关系分析提出了MoDAT反应的活性和选择性预测模型（图b），受含氟试剂数据库FluoBase中的物化数据信息的启发，设计合成了新型重氮转移试剂**PSIA-II**（图b），该试剂可由商业易得的原料通过简单的三步反应来制备。**PSIA-II**为淡黄色固体，能够在常温常压下参与反应，使用较为便利。动力学实验结果表明，**PSIA-II**试剂相比FSO₂N₃具有更高的反应活性，可用于天然产物和药物的快速修饰（图c）。

薛小松课题组的郑蒙蒙博士和蔡刘博士为该论文的共同第一作者，分别负责理论计算和新试剂的实验合成。中国科学院上海有机化学研究所薛小松研究员、上海交通大学董佳家教授为该文通讯作者。该研究得到了中华人民共和国科学技术部、国家自然科学基金委、中国科学院和上海有机所的大力资助。



图(a) 氟磺酰叠氮对伯胺进行模块化重氮转移的意外发现；(b)重氮转移反应的活性预测模型和新型重氮转移试剂；(c) PSIA-II试剂用于天然产物和药物的快速修饰

上一篇：上海有机所在不饱和烃的非对映选择性氢腈化反应上取得新进展

下一篇：上海有机所在高分子可控自组装中取得进展

政府机构

新闻媒体

国内科研机构

国外科研机构

国内院校



中国科学院
CHINESE ACADEMY OF SCIENCES

版权所有 © 2023 中国科学院上海有机化学研究所 沪ICP备05005485号-1
电话：0086-21-54925000 传真：0086-21-64166128
地址：中国上海市零陵路345号 邮政编码：200032

