

您现在的位置: 首页 > 新闻中心 > 科研动态

上海药物所在新型手性配体设计及不对称催化研究领域取得进展

发表日期: 2012-02-21

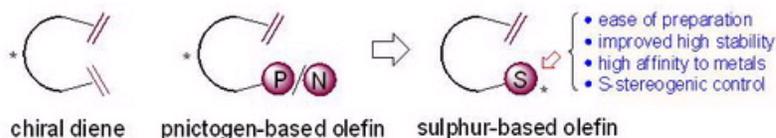
打印 中 大 【关闭】 浏览次数:

在金属催化的不对称反应研究中, 手性配体是影响反应立体选择性的一个关键因素, 因此设计结构简单、合成方便、催化选择性高的手性配体是不对称合成领域有机化学家们一直关注的一个课题。在过去的三十年里, 虽然这方面的研究取得了很大的进展, 发明了一些催化选择性优秀的手性配体, 但大部分结构复杂、合成步骤冗长, 发展结构新颖、骨架简单的手性配体仍富有挑战性。结合在过去数年的工作中对手性硫化学和手性烯烃化学的研究积累, 中国科学院上海药物研究所徐明华课题组最近提出了基于硫手性的具有简单开链分子骨架的全新手性硫烯类配体的概念。相比已报道的手性烯类配体, 手性硫烯化合物无需构建复杂的桥环或双环碳手性骨架, 合成更加简单; 而且由于分子中内在的硫手性直接与金属催化中心连接, 可能更加有利于反应的立体选择性。

研究发现, 设计的两类简单手性硫烯化合物即手性亚磺酰胺一烯和手性亚砷一烯均能与金属铑形成配合物, 在硼酸对 α, β -不饱和羰基化合物的不对称1,4-加成中, 表现出很高的催化活性和优秀的对映选择性。相关研究结果分别发表在英国皇家化学会期刊Chem. Commun. (2011, 47, 7230-7232)和美国化学会期刊Organic Letters(2011, 13,3410–3413), 两个工作系统地阐述了基于硫手性及硫配位的手性硫烯类化合物作为新型手性配体在不对称反应中的可行性, 其中手性亚磺酰胺一烯的研究报道首次详细地提出了手性硫烯配体的设计理念, 文章发表后被Synfacts (2011, 9, 0985)作为有机合成亮点报道。

进一步的研究中还成功设计了结构更为简单的直链线性分子骨架手性硫烯配体(仅两步简单反应“一锅”合成, Org. Biomol. Chem. 2012, 10, 1764-1768, 封面文章), 并用于更加挑战的催化不对称1,2-加成, 构建一系列含有季碳手性中心的 α -羟基酸和 α -羟基酮类化合物, 产物的最高ee值可达99%。研究成果发表在《德国应用化学》上(Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51, 780-783)。其中硼酸对 α -二酮类化合物的催化不对称1,2-加成研究为国际上首次报道, 该方法的建立同时也为催化不对称合成抗抑郁药物citalopram中的手性1,3-二氢异苯并咪唑骨架提供了一种新的策略。利用该方法, 可以期望用于系列类似药物分子的高效不对称合成。

该系列研究工作得到了国家自然科学基金委员会、科技部和中国科学院的大力支持。



手性硫烯配体的设计

Organic & Biomolecular Chemistry

www.rsc.org/obc

Volume 10 | Number 9 | 7 March 2012 | Pages 1697-1932



ISSN 1473-5520

RSC Publishing

PAPER

Ming Zhuo *et al.*
Design of Ni(II)amyl sulfonamides as new sulfur-containing olefin ligands for asymmetric catalysis achieving structural simplicity with a categorical linear framework

评论



中国科学院
CHINESE ACADEMY OF SCIENCES

版权所有 中国科学院上海药物研究所 沪ICP备 05005386号
地址: 上海市浦东张江祖冲之路555号 邮编: 201203 电话: 86-21-50806600