

科学家首次全合成结构奇特环状海星皂甙

作者：writer 来源：爱科学

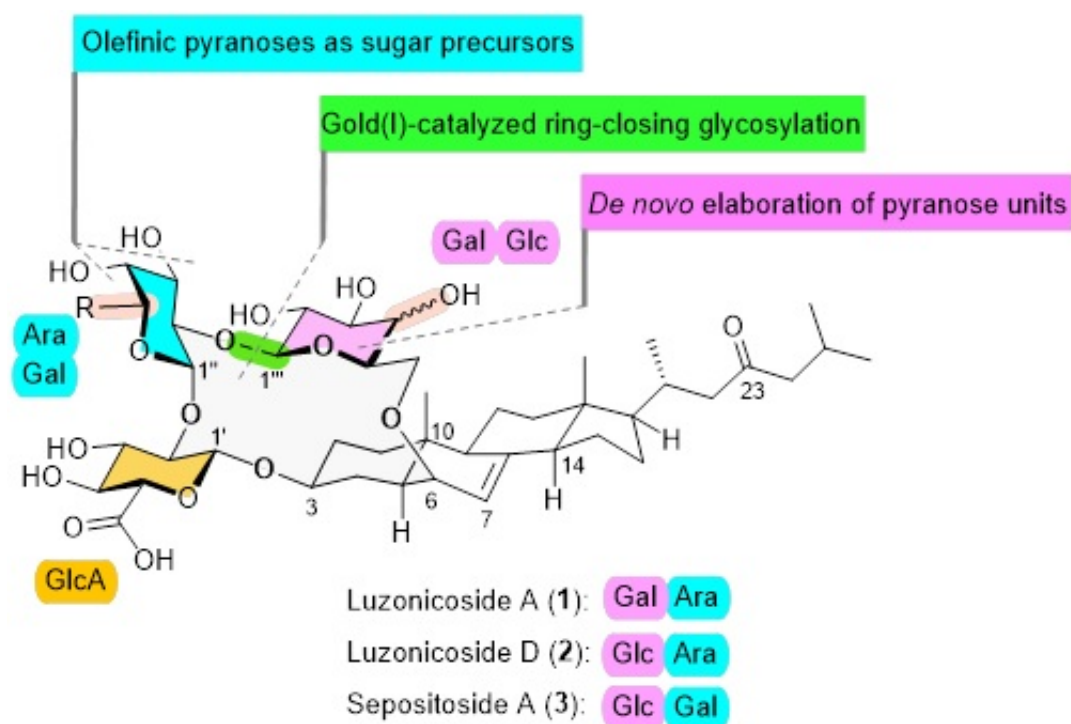
本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/17928.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

科学家首次全合成结构奇特环状海星皂甙。近日，中国科学院院士、中科院上海有机所研究员俞飏课题组在《德国应用化学》发表论文，报道对结构独特的环状海星皂甙的首次合成。通过化学方法合成海洋动物来源皂甙分子，对深入开展结构—活性关系和药理研究具有重要意义。

海星是行动缓慢的低等动物，为了对付捕食者和病原菌，它进化出独特的次级代谢产物。其中，最大数量的是结构多样的皂甙类化合物。迄今，已有超过500个海星皂甙分子被分离鉴定，根据结构，它们中的绝大部分可归于海星型皂甙和多羟基海星皂甙两大类。它们的首次合成已由俞飏课题组在前期报道。

这些天然分子表现出许多生理活性，如抗菌、抗炎、抗肿瘤等，但由于样品获得困难，无法深入开展结构—活性关系和药理研究。俞飏告诉《中国科学报》，因此，化学合成这些分子具有现实意义。



首次全合成结构奇特环状海星皂甙 受访者供图

环状海星皂甙是一类罕见的海星皂甙，目前仅有9个成员被鉴定。在化学结构上，环状海星皂甙具有独特的16元大环结构，由刚性的甾体骨架和拥挤的三糖链通过糖苷键和醚键构成。

这在天然产物中没有它例，对于化学合成来说，具有巨大的挑战性。俞飏说。

受角甲基1,3-直立相互作用影响，甾环上C6 位羟基与糖单元C6位的醚化反应十分困难。该论文第一作者、中科院上海有机所副研究员朱大鹏对《中国科学报》说，而且，该位的烯丙醚结构对酸不稳定，易消除生成共轭二烯结构。

为解决这些问题，俞飏课题组对环状海星皂甙的全合成进行了长达15年的研究。他们探索了多种合成策略，包括甾环C6 位羟基与糖单元的直接烷基化和三糖前体的亲电环化等，但都无功而返。

最后，通过自主发明的一价金催化糖苷化反应构建了挑战性的高张力大环结构。朱大鹏说，我们采用从头（de novo）合成，现场构建了甾环C6 位醚键连接的糖单元；并将烯基糖作为吡喃糖前体，以增加环化糖苷化反应中受体的活性。

由于采用从头合成和半合成糖基单元，该团队完成了三个天然含量较高的环状海星皂甙（Sepositoside A、Luzonicoside A和D）的合成。

这种创新的合成思路可以用于发散性合成含不同糖基的环状海星皂甙同系物。俞飏说。也为实现目前难以合成的其它糖缀天然产物提供了借鉴。（来源：中国科学报 张双虎 黄辛）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1002/anie.202203239>

版权声明：凡本网注明来源：中国科学报、科学网、科学新闻杂志的所有作品，网站转载，请在正文上方注明来源和作者，且不得对内容作实质性改动；微信公众号、头条号等新媒体平台，转载请联系授权。邮箱：shouquan@stimes.cn。

作者：俞飏等 来源：《德国应用化学》

更多科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发