

兰州化物所手性亚砷亚胺催化不对称合成研究取得新进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/21469.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！

兰州化物所手性亚砷亚胺催化不对称合成研究取得新进展。

手性亚砷亚胺具碱性氮原子且在极性溶剂中具良好的溶解性，是一类有潜在应用价值的生物电子等排体(图1)。合成此类化合物的主要策略是基于手性底物的立体专一性转化，如手性亚砷的亚胺化、手性亚砷亚胺的氧化和手性亚磺酰胺的S官能团化。近年来，利用过渡金属催化的不对称C-H键活化方式，为合成手性亚砷亚胺提供了新思路，然而该方式绝大部分过程生成环状亚砷亚胺。鉴于非环状亚砷亚胺的重要性，利用不对称C-H键活化发展非环状手性亚砷亚胺的合成方法仍颇具意义。

中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择性氧化国家重点实验室有机硼催化组研究员徐森苗团队，致力于研究过渡金属催化的区域和立体选择性碳氢键硼化反应。通过发展新策略，科研人员实现了烯烃的区域和立体选择性硼氢化反应(Chem. Sci.2018, 9, 5855-5859;Angew. Chem.Int. Ed.2019, 58, 8187.)，发展了以1,2-二苯基乙二胺为手性骨架、具强 σ 给电子能力的新型手性双齿硼基配体(CBL)，能在温和条件下加速过渡金属对惰性C-H键的化学、区域、立体选择性氧化加成，实现了一系列具挑战性的不对称C-H键硼化反应(J. Am. Chem. Soc.2019, 141, 5334;J. Am. Chem. Soc.2019, 141, 10599;Chin. J. Chem.2020, 38, 1533;J. Am. Chem. Soc.2020, 142, 12062;Angew. Chem. Int. Ed.2021, 60, 3524;Angew. Chem. Int. Ed.2021, 60, 5843;ACS Catal.2021, 11, 13445;ACS Catal.2022, 12, 1830;Angew. Chem. Int. Ed.2022, 61, e202201463.)，为手性分子的快速合成提供原子和步骤经济的新方法。

近日，该团队与中山大学教授柯卓锋团队合作，针对中性亚砷亚胺配位能力弱、竞争区域选择性、竞争配位等问题，发展了具有大位阻边臂的CBL，实现铱催化的N-硅基保护的二芳基亚砷亚胺类化合物高区域和高对映选择性C-H键硼化反应(图2)。机理研究表明，配体边臂与底物的位阻作用是提高区域和对映选择性的关键。此外，科研人员利用C-B键丰富的化学性质，对获得的手性产物进行系列衍生化，结合N-Si键的转化，实现了生物活性分子手性版本的合成，包括逆转录酶抑制剂(reverse transcriptase inhibitor)和氘代舒洛昔芬(d1-Suloxifen)。

相关研究成果以Synthesis of Chiral Sulfoximines via Iridium-Catalyzed Regio-and Enantioselective C-H Borylation: A Remarkable Sidearm Effect of Ligand为题，发表在《德国应用化学》(Angew. Chem. Int. Ed.)上。研究工作得到国家自然科学基金委的支持。

[论文链接](#)

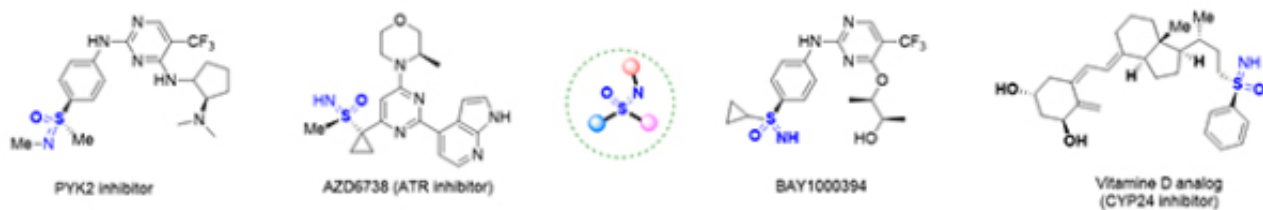


图1.手性亚砷亚胺的重要性



图2.CBL/Ir催化的手性亚砷亚胺的不对称合成

研究团队单位：兰州化学物理研究所

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