

昆明植物所在虎皮楠生物碱催化不对称全合成研究方面获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/25692.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！

近日，中国科学院昆明植物研究所研究员杨玉荣团队在《美国化学会志》(J. Am. Chem. Soc.)上发表了题为Enantioselective Total Synthesis of

(-)-Daphenylline

的研究论文，报道了从简单易得原料出发，只需14步反应即可实现复杂虎皮楠生物碱(-)-Daphenylline不对称合成的新路线。

由于虎皮楠生物碱(Daphniphyllum alkaloids

)高度复杂的化学结构和优良的生物活性(抗肿瘤、抗HIV、抗氧化等)，长期引发合成化学家的研究兴趣。上世纪80年代美国化学家Heathcock曾作出过系统性和开创性的合成研究，随着更多结构新奇的天然产物不断被发现，近十余年，虎皮楠生物碱受到国内外合成化学家的高度关注，涌现出一批研究成果。

(-)-Daphenylline是由昆明植物所郝小江院士团队2009年从长序虎皮楠中分离得到含有迄今为止唯一一个具有苯环6/6/6/5/7/5六环稠合的虎皮楠生物碱，分子中具有氮杂二环[3.3.1]壬烷结构单元，6个手性中心，其中一个是全碳的季碳中心。如何快速构建其骨架并精确控制手性中心，成为了该生物碱全合成工作的主要难点。

2013年，中国科学院上海有机化学研究所

研究员李昂团队利用6-电环化为关键，首次完成了daphenylline的全合成。该明星分子陆续被四个国内外研究组报道过全合成，其中两个研究组更是运用不同策略两度报道该天然产物全合成。

基于近年来在运用铱催化不对称烯丙基化反应进行复杂天然产物全合成的研究兴趣，杨玉荣团队以廉价易得的乙烯基苯甲醇作为起始原料，创造性地运用Carreira铱胺双元催化不对称烯丙基化快速构建连续两个叔碳手性中心，运用Wickens的光催化烯烃的自由基氢羧化反应、铜催化羰基胺化关键反应，6步快速合成桥头烯丙基胺中间体。该桥头烯丙基胺与炔酸缩合生成的酰胺在巧妙运用钯催化的还原Heck反应，或者Krische的铑催化还原1,6-炔环化反应后可高效构建起复杂四环结构，立体专一性控制其季碳手性中心。通过一锅三反应，迅速实现分子内傅克酰基化反应羧酸前体的合成，经过分子内傅克酰基化得到五环骨架；再次利用Wickens的光催化烯烃转化成羧酸和分子内傅克酰基化反应，构建六环化合物，最后经过一锅彻底还原反应，简洁高效地完成了(-)-

)-daphenylline的不对称合成。该工作体现了研究人员在天然产物合成的创新思维，研究中所发展的合成策略将为更多的复杂天然产物合成研究奠定基础。

[论文链接](#)

翻译

搜索

复制

研究团队单位：昆明植物研究所

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](#)转发