
基于手性锰配合物催化含杂原子、双芳基亚胺不对称转移氢化研究获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/34901.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！

基于手性锰配合物催化 含杂原子、双芳基亚胺不对称转移氢化研究获 进展

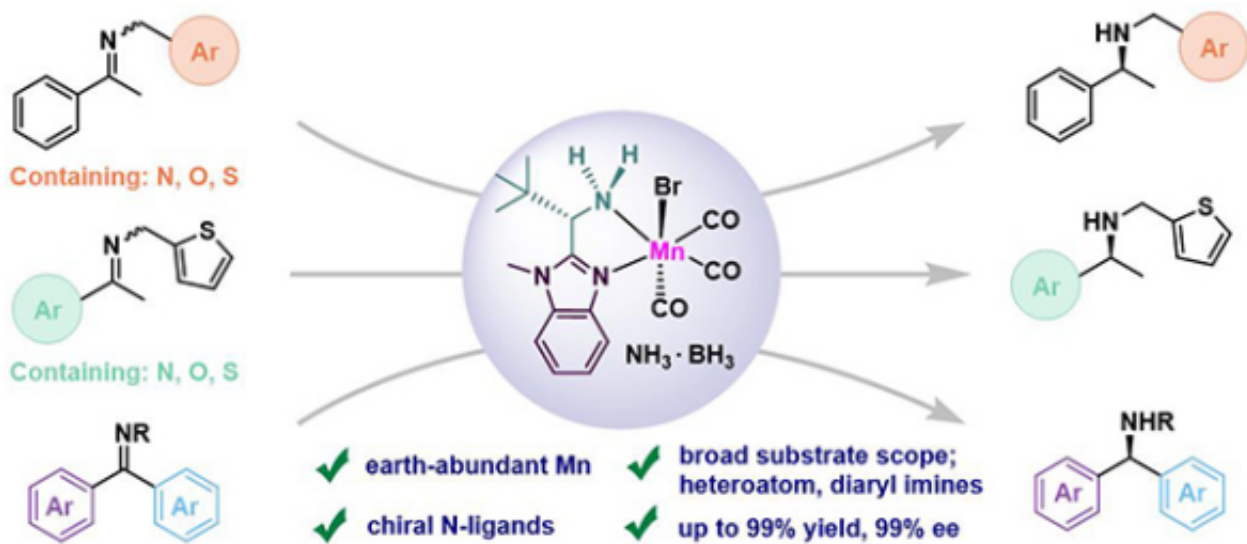
手性胺是重要的有机合成砌块，在医药、农药和精细化学品中广泛应用。碳氮双键（C=N）不对称转移氢化是制备手性胺最为高效和快捷的方法之一。传统的不对称转移氢化方法依赖于贵金属催化剂和复杂配体。硫（S）、氮（N）、氧（O）是自然界和药物化学中重要的杂原子，然而，由于其孤对电子对金属催化剂具有毒化性质，使得含S、N、O的亚胺化合物和胺类化合物难以在众多贵金属催化体系中兼容。此外，双芳基亚胺其两侧的芳基具有相似的立体位阻和电子性质，使得手性催化剂在双芳基亚胺的不对称还原中存在极大的选择性识别挑战。在“双碳”目标引领下，利用丰产元素代替贵金属的催化过程是实现二氧化碳减排、发展低碳催化新技术的重要手段之一，在精细化学品、制药领域具有广泛应用前景。

近日，中国科学院兰州化学物理研究所科研人员基于前期发展的锰催化不对称转移氢化反应，在含杂原子（S、N、O）亚胺和双芳基亚胺的不对称转移氢化反应上取得新进展。

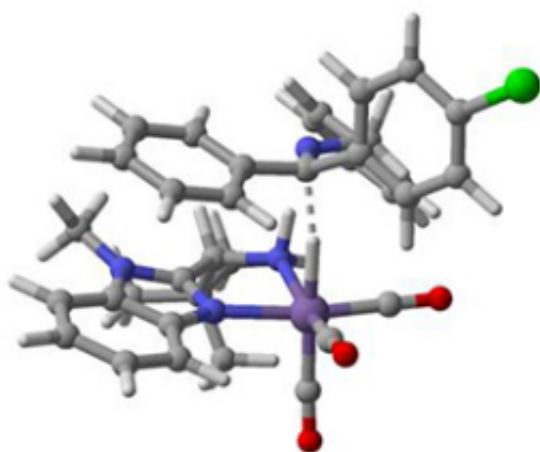
研究利用氨硼烷为氢源，高对映选择性、高收率地实现了含杂原子（S、N、O）亚胺和其中一个芳基为对位取代芳基的双芳基亚胺不对称转移氢化反应。该催化体系对映选择性高达99%，并可在催化剂量低至0.5%下依然保持优异的催化活性。通过机理研究和DFT计算，研究阐明了Mn-H的生成途径和以Mn-H为活性物种参与的不对称转移氢化机理，并对亚胺的不对称加氢对映选择性控制过程提出一个合理模型。该模型中催化剂和底物之间的 π - π 相互作用起到了关键作用。

相关研究成果发表在《美国化学会志》（JACS）上。研究工作得到国家自然科学基金、甘肃省重大科技专项等的支持。

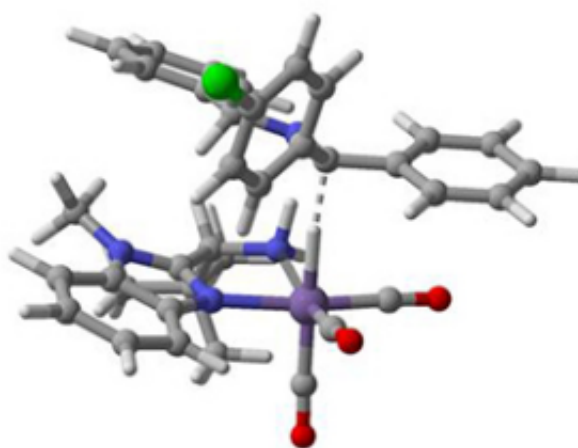
[论文链接](#)



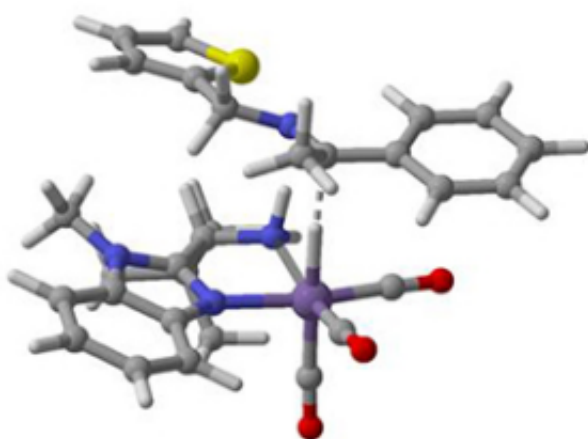
手性氨基苯并咪唑锰催化剂用于亚胺C=N双键的不对称转移氢化反应



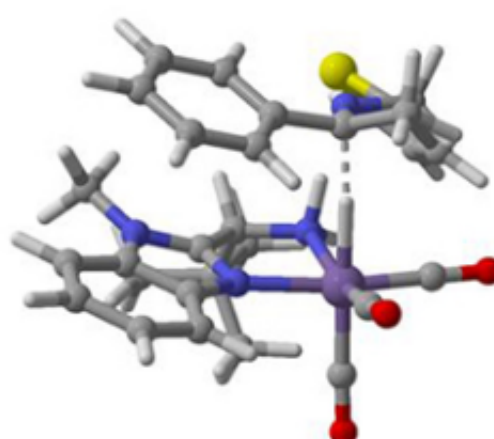
TS-Z-R (3a) $\Delta\Delta G^\ddagger = 0.0$



TS-Z-S (3a) $\Delta\Delta G^\ddagger = 2.7$



TS-E-R (1i) $\Delta\Delta G^\ddagger = 4.9$



TS-E-S (1i) $\Delta\Delta G^\ddagger = 0.0$

含杂原子亚胺和双芳基亚胺的不对称氢转移过程的过渡态模型

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/>

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