

对映选择性合成平面手性茂金属的新策略

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/22845.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！

对映选择性合成平面手性茂金属的新策略。

2023年4月17日，武汉大学周强辉/程鸿刚研究团队与美国Scripps研究所余金权团队合作在Nature Chemistry期刊上发表题为Synthesis of planar chiral ferrocenes via enantioselective remote C – H activation的研究成果。

该研究报道了一种基于钯/降冰片烯接力协同催化的策略，实现远程对映选择性C – H活化和官能团化，从而构建常规方法难以合成的1,3-二取代和1,2,4-三取代平面手性茂金属化合物。

武大博士生周兰和程鸿刚副教授是论文的共同第一作者，程鸿刚副教授、余金权教授和周强辉教授是论文的共同通讯作者。



平面手性二茂铁在催化、材料和生物医学等领域得到了广泛的应用，是迄今最重要的一类平面手性骨架。其中，1,3-二取代的平面手性二茂铁具有不同于其他二茂铁的独特性质，例如，它们可开发为具有远程立体诱导作用的手性配体，也可以作为分子机器的独特结构单元，以及在手性二茂铁液晶中具有最高的各向异性和结晶性等。然而，目前对于平面手性二茂铁的合成研究主要集中于1,2-二取代平面手性二茂铁，合成1,3-二取代平面手性二茂铁的研究鲜有报道。目前，1,3-二取代平面手性二茂铁的合成主要采用间接的方式，涉及繁琐的多步操作或手性拆分。通过单取代二茂铁发生远程C – H键活化直接构建1,3-二取代平面手性二茂铁是最具吸引力的一种策略，但迄今未能取得突破，主要原因是单取代二茂铁的既有官能团与茂环间位C – H键的距离较远，难以实现有效的导向活化。因此，这是公认的平面手性合成领域的一个难题。

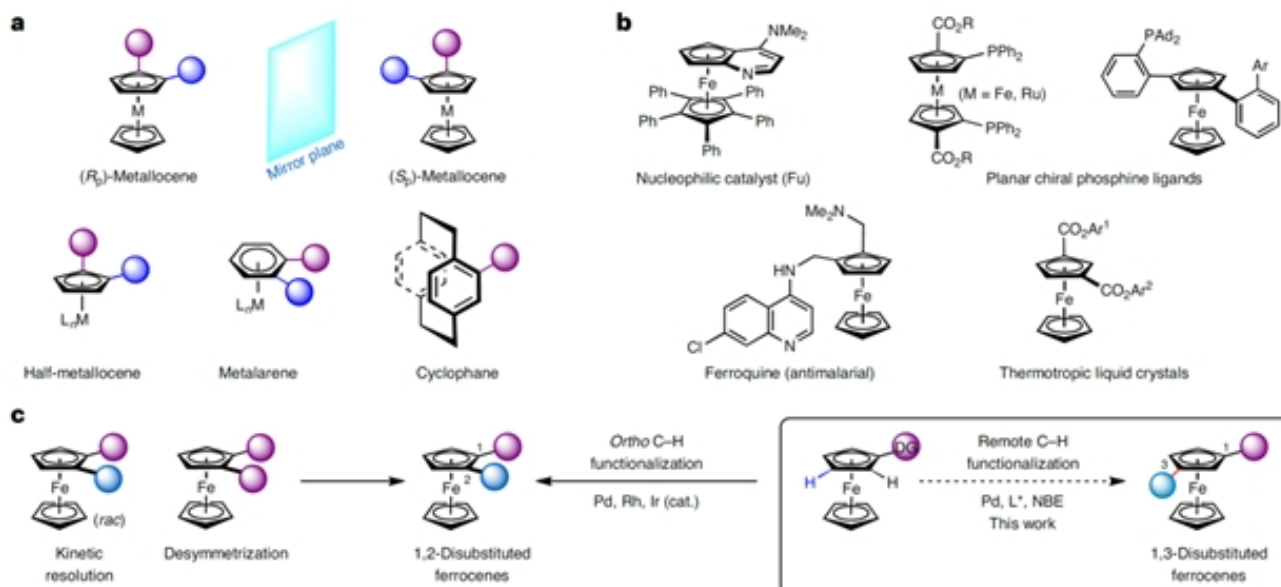
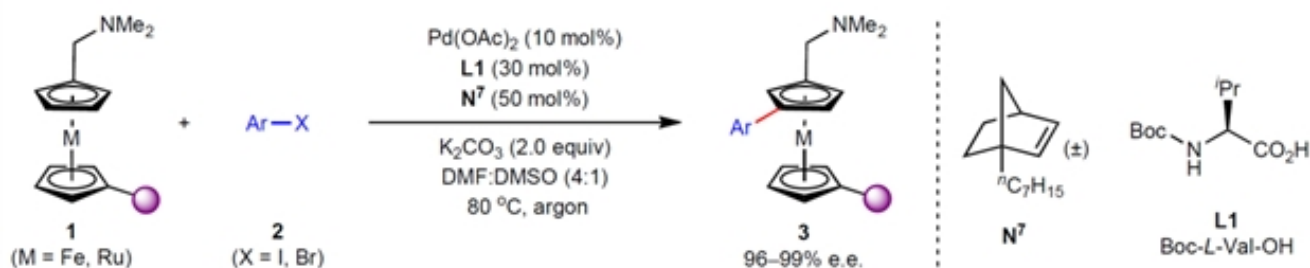


图1：平面手性二茂铁化合物及其合成策略。

周强辉/程鸿刚团队在钯/降冰片烯(Pd/NBE)不对称协同催化领域耕耘多年，先后实现了轴手性和中心手性的构建(Nat. Catal. 2020, 3, 727; Chem 2021, 7, 1917)。针对上述1,3-二取代平面手性二茂铁的合成难题，他们设想在现有的二茂铁邻位C-H键不对称活化的研究基础上，通过钯/降冰片烯接力协同催化的策略，实现远程对映选择性C-H活化和官能团化，从而构建1,3-二取代平面手性二茂铁。



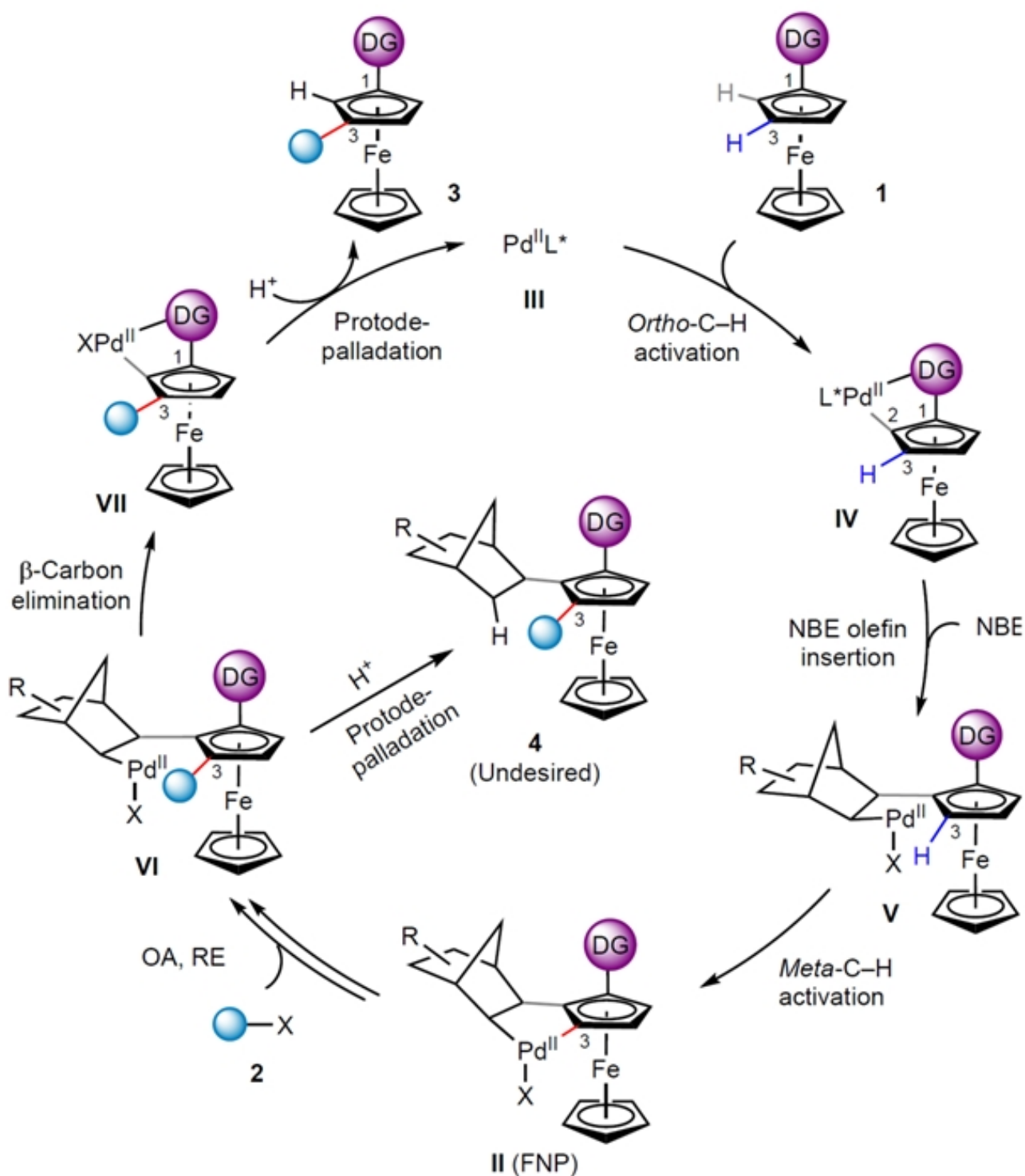


图2：目标反应的催化循环。

通过大量的探索，他们发现醋酸钯、手性氨基酸配体(MPAA，手性源)与桥头取代的大位阻降冰片烯的催化剂组合可以实现上述研究设想，成功地制备了常规方法难以合成的1,3-二取代和1,2,4-三取代平面手性二茂铁化合物。这种策略也可以应用于平面手性二茂钌的高效制备。这是在国际上首次通过接力协同催化策略完成远程C-H键的不对称活化构建平面手性的研究报道。基于该创新合成方法，作者制备了多种新颖的平面手性二茂铁配体和催化剂，并且证明它们在不对称催化中具有良好的应用潜力。

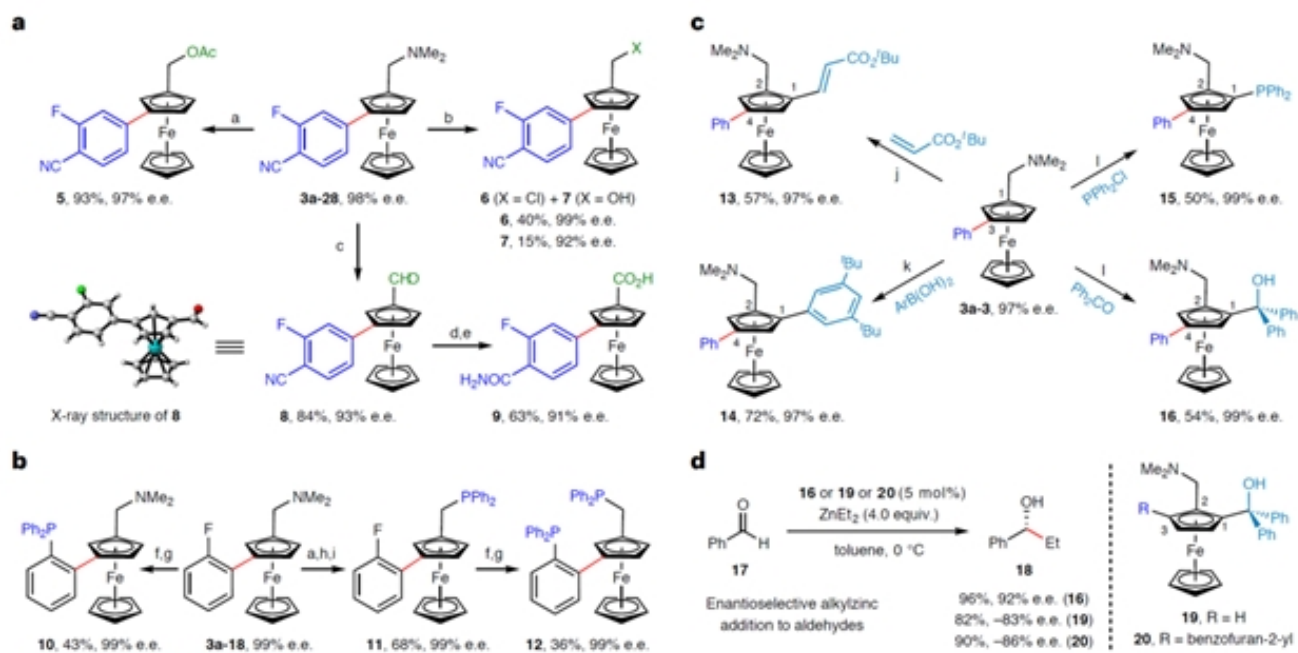


图3：产物转化及应用。

该研究发展了新的不对称接力协同催化体系，为1,3-二取代平面手性茂金属的高效合成提供了新方法，也为不对称远程C-H活化提供了新思路。

该研究得到了国家自然科学基金、江苏省自然科学基金、南开大学元素有机化学国家重点实验室开放基金、中央高校基本科研业务费专项资金、武汉大学人才启动经费以及武汉大学超算中心的支持。(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41557-023-01176-3>

作者：周强辉等 来源：《自然—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