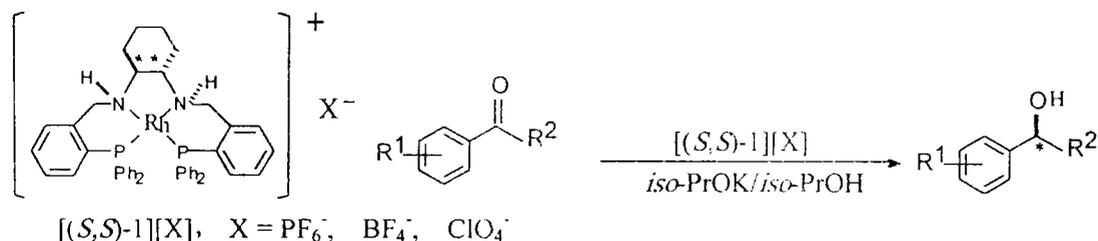


手性PNNP型铑络合物的设计合成与应用*

伊晓东 高景星**许翩翩 唐纯良 陈玲玲 廖新丽 万惠霖

(厦门大学化学系 物理化学研究所 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

手性双膦如DIOP、CHIRAPHOS和BINAP等在不对称有机合成中有非常重要的应用。近年来,手性含氮配体的出现取得很成功^[1]。进而,手性双膦和手性氮配体的重要性和应用已通过膦中心和氮中心被结合在同一手性配体中得到进一步发展。最近几年,新的PN、PNP或PNNP型的手性配体已相继出现。我们过去开发了一类新的PNNP型铑络合物催化剂,得到很高的手性催化效率^[2,3]。本文描述了几个新的手性PNNP型铑络合物的设计合成与应用。手性PNNP型配体可通过二苯基膦苯甲醛与不同手性二胺的西夫碱缩合反应方便地合成。然后,再与含有易被取代配体的简单铑络合物发生配位基取代反应,制备了几个新的手性PNNP型阳离子铑络合物,并经IR、NMR、元素分析等充分表征。手性铑阳离子络合物作为前手性酮不对称催化还原的催化剂,显示了高的不对称催化效率(表1)。

表 1 手性阳离子铑络合物催化苯乙酮的不对称还原^a

序号	催化体系	时间 (h)	1-苯乙醇		
			转化率 (%)	ee (%)	构型
1	[(S,S)-1][PF ₆]	7	97	91	R
2	[(R,R)-1][PF ₆]	9	86	89	S
3	[(R,R)-1][PF ₆]/L ^{*b}	24	58	96	S
4	[(S,S)-1][BF ₄]	7	98	80	R
5	[(R,R)-1][ClO ₄]	9	87	86	S
6	[(R,R)-1][ClO ₄]/L ^{*b}	24	73	92	S

(a) [酮]: [Rh(I)]: [i-PrOK] = 100:1:1; 82 °C. (b) L^{*} = (R,R)-C₆P₂(NH)₂: [(R,R)-1]/L^{*} = 1:1 (摩尔比)

手性阳离子铑络合物的不对称催化作用机理也将被讨论。

参考文献

- [1] A. Fujii, S. Hashiguchi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 2521
- [2] J. X. Gao, T. Ikariya, R. Noyori, *Organometallics*, 15 (1996) 1087
- [3] J. X. Gao, P. P. Xu, X. D. Yi, *et al.*, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, (1999, in press)

*国家和福建省自然科学基金, 国家教育部基金和成都-香港-台中不对称合成联合开放实验室资助课题。