

手性双亚砷磷配体及其不对称催化反应

王娟娟¹, 杜乐¹, 曹鹏¹, 王敏¹, 廖建^{1*}

¹中国科学院成都生物研究所, 成都, 610041

*Email: jliao@cib.ac.cn

近年来, 作为既能提供手性源和又能与金属配位的手性片段, 手性亚砷在配体设计及金属不对称催化反应中的研究, 逐渐引起有机化学工作者的关注。过去几年, 我们一直致力于基于手性叔丁基亚砷片段的手性亚砷磷、双亚砷和亚砷烯等配体的设计和探索其在过渡金属催化的不对称反应中的应用^[1]。最近, 我们发展了两类手性双亚砷磷配体L1和L2, 其中: L1配体的两个亚砷在钯催化烯丙基取代反应中表现双功能特性(提供配位原子和氢键受体)^[2a-b], 成功实现了1,3-非对称烯丙基醇酯底物的动态动力学转化; L2配体在铑催化的芳基硼酸对 γ,β -不饱和 α -酮酰化合物的不对称共轭加成^[2c-d], 表现出优秀的1,4-选择性、对映选择性和化学选择性, 发展了一种有效的构建手性 γ,γ -二芳基(偕二芳基)羰基骨架的方法。

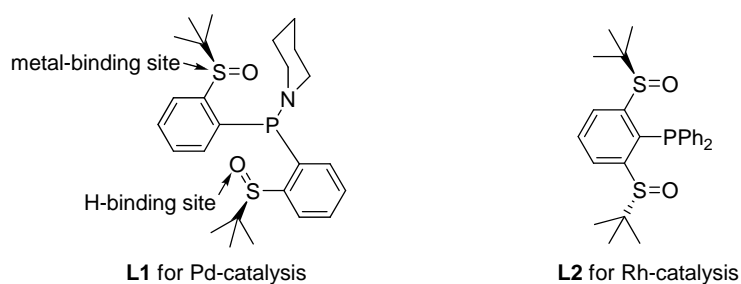


Fig. 1 Chiral Bis-Sulfoxide Ligands

关键词: 手性双亚砷磷; 金属不对称催化; 双功能, 动态动力学转化, 手性偕二芳基

参考文献

- [1] (a) J. Chen, J. Liao, et al *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 6921; (b) J. Chen, J. Liao, et. al *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4552; (c) G. Chen, J. Liao, et al *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7681.
- [2] (a) L. Du, P. Cao, J. Liao, et al *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 4207; (b) L. Du, P. Cao, *Acta Chimica Sinica* **2013**, 71, 1239. (c) J. Wang, M. Wang, P. Cao, J. Liao et al *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6673; (d) J. Wang, B. Wang, P. Cao, J. Liao *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 3450.

Chiral Bis-sulfoxide Phosphine Ligands and Asymmetric Catalysis

J. Wang¹, L. Du¹, P. Cao¹, M. Wang¹, J. Liao^{1*}

¹Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu, 610041

Very recently, we developed two type of chiral bis-sulfoxide phosphine ligands (BiSO-Ps) L1 and L2. L1 plays as a bifunctional(metal-binding site and H-bond acceptor) ligand in Pd-catalyzed asymmetric allylic substituted reactions and for the first time, realized a Pd-catalyzed **DYKAT** indolation of racemic unsymmetrical 1,3-disubstituted allylic acetates. L2 showed excellent 1,4-, enantio- and chemo-selectivities in Rh-catalyzed conjugate addition of arylboronic acids to γ,β -unsaturated- α -ketone carbonyls, which provided an useful method for the construction of chiral γ,γ -diarylcarbonyls (chiral *gem*-diaryls).