有机化学

Chinese Journal of Organic Chemistry

金属有机化学专辑

第 39 卷 第 6 期 Vol. 39 No. 6 2019

ISSN 0253-2786

中国化学会主办
中国科学院上海有机化学研究所

Strem Chemicals, Inc., established in 1964, is a privately held manufacturer & marketer of high purity specialty chemicals. Strem's products are used for R&D and commercial scale applications, especially in the pharmaceutical, microelectronics, chemicals & petrochemicals industries. Some key products include catalysts, ligands, organometallics, CVD/ALD precursors and nanomaterials. For more information, visit strem.com. Strem is an ISO 9001:2015 certified company.

STREM'S KEY PRODUCT LINES

- METAL CATALYSTS
- LIGANDS
- INORGANICS
- ORGANOMETALLICS
- PHOTOCATALYSTS
- SCREENING KITS

11-0575

27-0400

78-1350

77-0425

15-8021

15-1053

15-1060

46-2150

29-6720

15-0067

77-0410

15-0126

中国高端 均相催化剂领军者

- 10年研发经验
- 国际市场认可
- 无水无氧封装存储

贵金属催化剂：

Pd Rh Ru Ir Au Cu Ni Zr

有机配体：

P N O

MIT专利授权：

BUCHWALD LIGAND & PRECATALYST

手性膦配体：

BINAP SEGPPOS PHOSPHORAMIDITE
JOSIPHOS PHOX SPIRO

手性氮配体：

BOX BINAM DACH TROST DPEN SALEN

手性催化剂：

PHOSPHORIC ACIDS NHC THIOUREA
CINCHONA ALKALOID

光催化剂：

Ir Ru ACRI. SALTS

OTHER: RAFT SILANE PORPHYRIN MOF
ALD PRECURSOR

媲美进口品质的催化剂尽在

WWW.LAAJOO.COM

TEL: 021-60702684

QQ: 3004302861

MAIL: REAGENT@SINOCOMPOUND.COM

理想的实验室伴侣！

中国人都用得起的隔膜真空泵！

旋转蒸发仪/隔膜真空泵

® 上海豫康科教仪器设备有限公司

Shanghai Yukang Science teaching Instrument equipment Co.,Ltd

地址：上海市和桥路470号

电话：021-36338262 56470425
56470426

传真：021-56470425

手机：13701684908

邮编：200435

网址：www.sh-yukang.com

Tel: 021-36338262 56470425
56470426

Fax: 021-56470425

Mobil: 13701684908

Zip Code: 200435

Web: www.sh-yukang.com

手性环戊二烯过渡金属配合物在不对称催化反应中的应用

单 贺^a 伶 俐^a 胡剑锋^a 张 浩^{*,a,b}^(a) 内蒙古大学化学化工学院 呼和浩特 010021)^(b) 内蒙古自治区精细有机合成重点实验室 呼和浩特 010021)

摘要 手性环戊二烯配体作为不对称催化反应中的立体控制元素受到金属有机工作者的关注, 尤其是设计合成更多通用的手性环戊二烯基配体成为了不对称催化领域的研究中心之一。综述了近年来发展出的各种手性环戊二烯配体与不同过渡金属的配合物, 以及这些配合物在催化不对称反应方面的进展。

关键词 手性环戊二烯基配体; 不对称催化反应; 过渡金属催化; 合成

Application in the Asymmetric Catalytic Reactions of Chiral Cyclopentadienyl-Transition-Metal Complexes

Shan, He^a Ling, Li^a Hu, Jianfeng^a Zhang, Hao^{*,a,b}^(a) College of Chemical & Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021)^(b) Inner Mongolia Key Laboratory of Fine Organic Synthesis, Hohhot 010021)

Abstract The chiral Cp ligands as stereocontrolling element of asymmetric catalytic reactions have attracted increasing attention. Particularly, designing and synthesizing more versatile chiral Cp ligands became one of the most interested research focuses in asymmetric catalysis. The complexes of various chiral Cp ligands with different transition metals that advanced in recent years, and the applications of these complexes in catalytic asymmetric reactions are reviewed in this paper.

Keywords cyclopentadienyl ligands; asymmetric catalytic reactions; transition metal catalysis; synthesis

自从 1951 年发现二茂铁以来, 环戊二烯基(Cp)配体与金属所形成的配合物极大地促进了金属有机化学的发展^[1]。η⁵-环戊二烯基配体与过渡金属的配位十分稳定, 键强度高达 118 kcal/mol^[2,3], 能够与所有的过渡金属和大部分 f 区金属形成配合物^[4]。目前人们已经制备出了大量的环戊二烯基或者它的常用衍生物五甲基环戊二烯基(Cp*)与过渡金属配位形成的三明治型和半三明治型配合物^[5]。含有手性配体的金属有机配合物在不对称催化反应中发挥着重要的作用^[6], 如催化不对称烯丙基化、不对称氢(胺)化、不对称环加成反应。有代表性的几类常用手性配体^[7-9]包括 BINAP, BINOL 及其氢化衍生物 1, XPhos 2, TADDOLS 3, 双噁唑啉 4, 金鸡纳生物碱衍生物 5, 面手性二茂铁膦 6 等(图 1)。

由于环戊二烯基配体的稳定性和结构可修饰性, 环戊二烯基配体与过渡金属合成的配合物在烯烃聚

图 1 有代表性的手性配体支架

Figure 1 Representative chiral ligand scaffolds

合^[10,11]、功能材料^[12]和燃速催化^[13]等方面不断取得新的

* Corresponding author. E-mail: haozhang@imu.edu.cn

Received March 6, 2019; revised April 26, 2019; published online May 6, 2019.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21861028) and the Natural Science Foundation of Inner Mongolia (No. 2017MS0206).

国家自然科学基金(No. 21861028)和内蒙古自治区自然科学基金(No. 2017MS0206)资助项目。

进展,然而如何在环戊二烯基配体上引入手性环境是金属有机化学家的挑战性课题之一,尤其是设计合成具有高对映选择性的手性环戊二烯基配体.手性环戊二烯基配体的发展滞后于其它几类有机配体,如传统的单膦和双膦配体、亚胺类配体、卡宾以及多齿类氮配体^[5],主要原因是手性环戊二烯基配体的设计与合成具有一定的困难和挑战性.本文主要对手性环戊二烯过渡金属配合物的设计、合成及在不对称催化反应中的应用做一介绍.

1 过渡金属手性环戊二烯配合物的设计与合成

1.1 手性环戊二烯基配体的设计

过渡金属配合物的手性中心可以来源于中心金属和配体,由于过渡金属配合物可发生解离、交换等反应,合成中心金属具有手性的配合物相对困难,使用起来也不方便,所以,大多数成功的手性过渡金属配合物的手性来源于配体.环戊二烯基配合物大体上有三种方法来获得手性^[4]: (1)一个非手性的环戊二烯基和一个外来的手性双齿配体 A 类配合物(chiral-at-metal)^[14]; (2)环戊二烯基与膦或亚砷配体形成侧臂的 B 类配合物^[15,16]; (3)手性环戊二烯基配体 C 类配合物(图 2). CpM 配合物催化

图 2 手性环戊二烯基配合物
Figure 2 Chiral Cp complexes

的反应大多需要金属上具有最大数目配位点,可以看出 C 类配合物金属上具有最多配位点.

Kagan 等^[17]首次将 C_2 对称的手性双膦配体 Diop 应用于 α -乙酰胺丙烯酸的不对称还原反应中,并取得了 70%~80% 的光学产率.早期的研究发现与对称性较差的催化剂相比,含 C_2 对称配体的催化剂总体上取得的高对映选择性更高,这是源于使用 C_2 对称的催化剂可以有效地减少竞争的非对映异构体过渡态的数量,改善手性识别过程^[18].2012 年 Cramer 等^[5]提出合成 C 类配合物的关键在于手性环戊二烯基配体的设计,他们认为设计高对映选择性的手性环戊二烯基配体应考虑的条件有: (1)使用 C_2 对称的 1,2-二取代环戊二烯基衍生物 Cp^x , 来避免金属从 Cp 的两面配位产生非对映异构体; (2)与 Cp 平面垂直的具有大空间位阻的基团形成后墙(backwall),堵住了反应物 R_C 进攻的一个面,使得 R_C 只能从另一面进攻; (3)大位阻基团上的取代基向中心金属方向延伸形成边墙(sidewall),从而限制了底物的旋转,使得底物中较大的基团 S^L 在空间位阻较小的一侧,如图中 E 的构象成为优势构象(图 3).

1.2 手性环戊二烯基过渡金属配合物的合成

将配体的刚性、空间和电子效应、对称性因素等条件考虑在内, Cramer 小组^[5]在 2012 年报道了手性环戊二烯基配体 **10**.从商品化原料(2*S*,5*S*)-2,5-己二醇或 *D*-甘露醇出发合成环硫酸酯^[19~21],缩酮在酸性条件下分解生成二醇 **9**,再把羟基活化为易离去的磺酸酯后能够引入不同的基团,如硅烷基、氧杂蒽基、苯基等,以达到调控配体后墙的目的(Scheme 1).

2013 年该课题组^[22]以(*R*)-1,1'-联萘酚为原料制备了第二代手性环戊二烯基配体 **15**,配体 **15** 具有固定的后墙二萘基部分和可调控的边墙 3,3'位 R 取代基. R 取代基是较大体积的烷氧基、硅氧基或不同的芳基^[23,24] (Scheme 2).手性环戊二烯基配体 **10** 和 **15** 均在乙醇铑的作用下质子化,与 $[Rh(C_2H_4)_2Cl]_2$ 反应得到配合物 **11** 和 **16**.

二萘基型手性环戊二烯基配体 **15** 不仅可以与金属 Rh

图 3 手性环戊二烯基配合物的设计理念
Figure 3 Conceptual design of the chiral Cp^x complexes

图式 1 甘露醇衍生型 Cp^*Rh 配合物的合成Scheme 1 Synthesis of mannitol-derived Cp^*Rh complexes 图式 2 二萘基衍生型 Cp^*Rh 配合物的合成Scheme 2 Synthesis of binaphthyl-derived Cp^*Rh complexes

配位, 还可以成功地与 Ru(II) , Ir(III) , Sc(III) 等过渡金属以及 Gd(III) 等镧系金属配位. 2014 年侯召民等^[25,26]报道了 $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_3$ 的四氢呋喃(THF)溶液加入到由(*S*)-联萘酚制备的(*S*)-**15**的 THF 溶液中, 通过酸碱反应一锅法合成了半三明治型稀土金属配合物 **18**. 若(*S*)-**15**与 **17**的物质的量比为 2 : 1, 则能够得到夹心型手性镧配合物 **19**^[27] (Scheme 3).

2015 年 Cramer 等^[28]首先使用手性环戊二烯基配体 (*R*)-**15**与 Ir(III) 起始原料如 IrCl_3 配位, 没有得到 Cp^*IrCl_2

配合物. 改用与合成 Rh(I) 配合物 **16**类似的方法, 即先制备出 Ir(I) 配合物, 再将其氧化为 Ir(III) 配合物. 与 Rh(I) 配合物需要添加氧化剂过氧化二苯甲酰(BzO)₂不同, Ir(I) 配合物更容易被碘分子氧化生成二聚体 $[(\text{Cp}^*\text{IrI}_2)]_2$ **21**. 同年该课题组^[29]利用 **15**的 Ti 衍生物, 与 $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$ 反应得到稳定的手性配合物 **22**, **22**中的 Cl^- 能够与弱配位的 PF_6^- 或 SbF_6^- 进行抗衡离子的置换, 再经过光照条件下与乙腈配体交换得到阳离子 Ru(II) 配合物 **23** (Scheme 4).

图式 3 二萘基型 Cp^* 稀土配合物的合成Scheme 3 Synthesis of binaphthyl-derived Cp^* rare-earth complexes

图式 4 二萘基型 Ru/Ir 配合物的合成

Scheme 4 Synthesis of binaphthyl-derived Cp* Ru/Ir complexes

Ward 和 Rovis 等^[30]在 2012 年利用生物素-亲和素 (Biotin-Avidin) 作用策略创建手性环境. 不带糖基的链霉亲和素能够与四分子生物素特异性结合, 通过在中心金属 Rh 附近不同位置引入谷氨酸残基或天冬氨酸残基, 来合成工程链霉亲和素蛋白(engineered streptavidin). 常温下在 3-(N-吗啉)丙磺酸缓冲液(MOPS)中, 向 0.66 mol% 工程链霉亲和素蛋白(Sav Mutant)的去离子水溶液中加入环戊二烯基生物素衍生物[RhCp*^{biotin}Cl₂]₂ 的 DMSO 溶液搅拌混合, 即可现场生成人工金属酶 **24**(图 4). 与其它的手性环戊二烯基配合物相比, 链霉亲和素蛋白的几何形状可容纳金属有机配合物, 也为底物的结合与激活留下了足够的空间位置, 不足之处是酶的催化活性受到温度、溶剂、介质含水量等实验变量的严格限制.

图 4 结合亲和素的生物素化 Rh(III)配合物

Scheme 4 Sav-bound biotinylated Rh(III) complexes

2016 年, 游书力等^[31]报道了 1,1'-氢化螺二茛 (spirobiindane) 为支架的手性环戊二烯配体 **27** (SCPs), 氢化螺二茛配体比二萘基配体具有更加延伸的边墙. 合成此手性配体是由周其林等^[32]合成的氢化螺二茛二羧酸(*S*)-**25** 出发, 经过羧基的邻位碘化^[33], 还原和氯代反应得到(*S*)-**26**, 用 CpNa 亲核进攻并在高温下重排得到(*S*)-**27**, 再与[Rh(C₂H₄)₂Cl]₂ 反应生成 Rh(I)配合物(*S*)-**28** (Scheme 5).

2017 年, Antonchick 和 Waldmann 等^[34]介绍了嘧啶

图式 5 氢化螺二茛手性环戊二烯 Rh 配合物的合成

Scheme 5 Synthesis of spirobiindane chiral Cp* Rh complexes

基手性环戊二烯配体 **31** (JasCp), 此类配体结合了 Cramer 与 Ward 等^[5,30]所设计配体的优点, 既具有广泛应用性, 又有快速可调的空间结构, 且合成步骤不复杂. 在不同手性膦催化剂存在下, 亚甲基环戊二烯 **29** 与亚胺基酯 **30** 经过 1,3-偶极环加成反应生成不同构型的配体 **31**^[35], 与 Rh(I)配位得到 **32** (Scheme 6).

在 Hayashi 等^[36]合成 **35** 工作的基础上, 2018 年 Cramer 小组^[37]合成了一类新型的手性环戊二烯配体 **36**, 并制备出该配体与 Ru 配位形成的配合物 **38**. 这类配体合成简单(Scheme 7), 分子量小, C₂ 对称, 结构可修饰.

2017 年, Cramer 小组^[38]用环戊二烯基醇 **41** 使 Rh(I) 或 Ir(I)金属源二聚体的桥键断裂, 二者发生分子间缩合脱去一个小分子如 H₂O、MeOH, 再进行 β -C 消除得到 **42**. 该课题组^[39]在 2019 年利用不同的手性环戊二烯基配体与金属源在质子溶剂存在下, 原位(*in situ*)生成催化剂前体 **42**. 这两种合成方法均避免了铊盐的使用, 并且可以原位生成催化剂前体, β -C 消除策略不足的是通常需要 **41** 为多取代的位阻较大的环戊二烯醇(Scheme 8).

asymmetric [6+3] cycloadditions

图式 6 哌啶基手性环戊二烯 Rh 配合物的合成

Scheme 6 Synthesis of piperidine-fused chiral Cp^{*}Rh complexes 图式 7 二芳基环戊基 Cp^{*}Ru 配合物的合成Scheme 7 Synthesis of diarylcyclopentyl Cp^{*}Ru complexes 图式 8 手性环戊二烯基 Cp^{*}Rh/Ir 配合物的合成策略Scheme 8 Synthetic strategy of Cp^{*}Rh/Ir complexes

2 过渡金属手性环戊二烯配合物在不对称反应中的应用

2.1 前过渡金属

2014 年侯召民课题组^[25]以半三明治型稀土金属配

合物 **18a** 为催化剂, 在简便易得的硼试剂 [Ph₃C]-[B(C₆F₅)₄] 存在下催化 α -吡啶与不同取代的 1-烯烃加成得到烷基化吡啶 **46** (Eq. 1). 在不影响产率情况下, 对映选择性高达 96% *ee*. 2016 年该课题组^[26]报道了首例环丙烯与不同取代仲胺 **48** 的分子间不对称氢胺化反应, 以 100% 的原子利用率, 高达 97% 的产率和 99% *ee* 生成胺基取代的环丙烷产物 (Eq. 2). 该反应无需加入硼试剂.

2018 年该课题组^[40]使用手性 Gd 催化剂 **18c** 催化端炔与环丙烯的不对称加成反应 (Eq. 3). 他们发现稀土金属阳离子和 Cp^{*} 配体对于该反应的活性和对映选择性都有重要影响. 金属离子 Gd³⁺ (0.938 Å) 的离子半径介于 Y³⁺ 和 Sm³⁺ 之间, 在相同配体条件下, Gd³⁺ 所形成的配合物有更好的催化结果. **18c** 为催化剂时, 产物 **52** 的产率达到 96%, *ee* 值高达 99%. 他们提出了该反应可能的催化循环: 配合物 **18c** 与 2 分子炔烃配位形成 **53** 后进入催化循环. 环丙烯双键配位插入在中心金属 Gd

与炔基碳之间生成 **55**, 空间位阻效应使环丙烯配位方向具有专一选择性, **55** 再与 1 分子炔烃配位释放出产物 **52** 完成催化循环(Scheme 9).

图式 9 一种可能的催化循环
Scheme 9 A possible catalytic cycle

2017 年侯召民等^[27]使用手性环戊二烯 La 配合物 **19** 催化胺基烯炔 **56** 与环丙烯 **57** 的反应合成氢胺化产物/双环化物(Eq. 4). 他们发现配合物具有更大体积的金属离子时, 有更好的催化结果. 当使用 **19** 作为催化剂时, 可以专一性地得到双环化产物, 而没有停留在氢胺化产物阶段 **60**. 作者提出 **19** 催化的胺基烯炔与环丙烯反应的催化循环: 配合物中心金属 La 与胺基烯炔上的氮原子配位, 脱去 1 分子 RH 形成 **59** 后进入催化循环. 环丙烯双键配位插入到金属 La 与氮原子之间, 胺基烯炔的烯丙基双键再一次配位形成中间态 **61**, 经过环化、质子化完成催化循环(Scheme 10). 该机理表明更大体积的金属 La 可以使分子内烯炔双键快速与配合物中心金属发生配位插入.

2.2 后过渡金属

Cramer^[5]和 Rovis^[30]两个课题组在 2012 年分别用环己基型 Rh(I)配合物 **11c** 和金属酶 **24** 催化苯甲酰胺邻位 C-H 官能团化, 对映选择性合成二氢异喹啉 **65** (Eq. 5). 值得注意的是, 这两种催化方法的底物烯炔 **64** 范围可以互补. 当烯炔为富电子的苯乙烯时, 用配合物 **11c** 作催化剂, 取得 91% 的产率和高达 94% ee. 当烯炔是缺电子的丙烯酸酯时, 使用人工金属酶 **24** 作催化剂, 以 95% 产率和 82% ee 得到相应的产物 **65**. 与二取代的配合物

图式 10 **19** 催化的胺基烯炔与环丙烯的催化循环
Scheme 10 A catalytic cycle of cyclopropenes with aminoalkenes by **19**

11c 相比, **24** 中的 Cp*单元具有更强的空间要求和丰富的电子性质.

二萜基型配体通过与不同的过渡金属进行配位, 可形成 CpRh(I)、CpIr(III)、CpRu(II)等配合物. 2013 年 Cramer 课题组^[22]用 Cp^xRh(I)配合物催化了芳基 C(sp²)-H 烯丙基化反应(Eq. 6). *N*-甲氧基苯甲酰胺 **66**

与联烯 **67** 为底物, 用 $(\text{BzO})_2$ 将 **16c** 氧化为可与底物配位的 Rh(III) 催化剂. 他们发现用手性 Cp^x 配合物 **11c** 催化该反应时, 产物具有较低的对映选择性, 但在相同条件下用 **16c** 作催化剂, 不仅增加了产率, 而且使光学选择性大幅度提高, 并且底物普适性较好.

2014 年 Cramer 等^[41]在相当温和的条件下用二萘基配合物 $\text{Cp}^x\text{Rh}(\text{I})$ 催化 *N*-新戊酰氧基苯甲酰胺 **69** 与两类重氮酯 **70** 构建五元氮杂环的反应(Eq. 7). 与烯炔两个碳原子的配位插入不同, 该反应仅插入了重氮基团离去所生成卡宾中间体的一个碳原子. 值得注意的是, 此反应提高 ee 值的关键是, 重氮酯碳-氮双键两边的基团具有不同的空间位阻, 从而使底物重氮酯与催化剂的配位方向有选择性.

游书力等^[42]在 2015 年报道了首例 β -萘酚和炔烃的

不对称环化去芳构化反应(Eq. 8), 以 **16a** 作为手性催化剂, $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 和氧气为氧化剂, 碳酸钾为碱, 成功合成了螺茛衍生物 **74**, 在不影响产率条件下, ee 值高达 84%. 同年 Lam 等^[43]利用不对称[3+2]螺环化反应, 以高区域选择性合成了螺茛衍生物 **77** (Eq. 9), 且不需要加入 $(\text{BzO})_2$ 作为氧化剂. 与游书力课题组所用底物 **72** 不同, 该反应底物 **75** 由于烯醇互变产生两个不同位置的羟基作为导向基(directing group), 其中酮羰基更倾向于形成烯醇, 与中心金属 Rh 配位脱去 1 分子 AcOH. 此反应螺茛衍生物产率达到 94%, ee 值高达 97%.

Cramer 课题组^[44]在 2017 年介绍了用二萘基配合物 $\text{Cp}^x\text{Ir}(\text{III})$ **21a** 催化二芳基氧化膦 **78** 和叠氮化物 **79** 反应生成手性膦产物(Eq. 10). 他们发现添加剂手性羧酸与手性 Cp^x 配体二者的协同作用可以促使向底物氧化膦传递手性信息, 且手性羧酸的构型与手性 Cp^x 配合物的构型一致可以得到高 ee 值, 为合成手性膦化合物提供了一种有别于传统光学拆分消旋底物的新途径. 同年该课题组^[45]使用二萘基配合物 **23a** 催化 1-炔基三氮烯与双环烯炔的[2+2]环加成反应(Eq. 11). 以 **23a** 为催化剂, Bu_4NCl 为抗衡离子有效地获得产物烯基三氮烯 **84**, **84** 作为一类独特的烯基阳离子替代物, 在酸性条件下能够与多种亲核试剂反应从而引入不同的官能团.

2016 年, 游书力等^[31]以 1,1'-氢化螺二茛手性环戊二烯配体所形成的配合物(S)-**28a** 为催化剂, $(\text{BzO})_2$ 为氧化剂, 研究了 1-萘基苯并异喹啉与炔烃的脱氢 Heck 氧

化偶联反应(Eq. 12). 用(*R*)-**16a** 催化时获得轴手性联芳基产物 **87** 的 *ee* 值最高只能达到 80%^[46], 而用(*S*)-**28a** 作为催化剂时在不影响产率的情况下 *ee* 值可达到 90%, 这也证明了螺二茛配体比二萘基配体有更加延伸的边墙.

2017 年 Antonchick 和 Waldmann 等^[34]用吡啶基手性环戊二烯配体所形成的 Rh 配合物 **32c** 催化 C—H 芳基化合成轴手性联芳基产物(Eq. 13). 底物苯甲酰胺 **88** 和重氮萘酮 **89** 具有高反应活性, 且底物 **89** 在产物芳基-芳基键相邻位置提供两个邻位取代基羟基和羰基, 从而有助于轴向手性稳定化. 以 **32c** 作为催化剂, 该反应的产率可达到 93%, 在不影响产率条件下, *ee* 值高达 89%.

2018 年 Cramer 等^[37]用新型二芳基环戊基 $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{II})$ 配合物 **38a** 催化环烯烃 **91** 与炔基酯 **92** 反应构建二氢苯并吡啶(Eq. 14). 作者提出该反应的机理有两种可能的途径: 配合物 $[\text{Ru}]$ ($[\text{Ru}] = \text{Cp}^*\text{RuI}$) 与烯烃双键和炔基三键配位、氧化环化形成 **95** 后, 可能直接 β -N 消除得到 **98**, 也可能是先进行还原消除生成 [2+2] 环加成产物 **96**, 再有 1 分子配合物 $[\text{Ru}]$ 氧化插入形成 **97**, 经过 β -C 消除

同样可以得到 **98**. 最后 **98** 还原消除释放出配合物 $[\text{Ru}]$ 和产物 **93** (Scheme 11).

图式 11 两种可能的机理途径
Scheme 11 Two plausible mechanistic pathways

3 结论与展望

本文综述了六类手性环戊二烯配体所形成配合物的合成及在不对称催化反应中的主要应用, 从应用中可以看出二萘基类手性环戊二烯配体, 在不对称催化领域显示出更广泛的适用性, 可与前过渡金属和后过渡金属配位. 最近几年的研究中, 催化剂结构的优化是通过不同基团修饰环戊二烯配体以获得手性, 以期在催化反应时得到更高对映选择性的产物. 由于这些手性环戊二烯配体尚未商业化, 其冗长的制备过程阻碍了它们更广泛的应用. 要使手性环戊二烯配体得到更广泛的应用, 可以设想另外的一些发展方向, 比如在配体的不同位置进行修饰, 或者是与其它过渡金属配位. 未来, 如何快速找到手性环戊二烯配合物与不对称反应之间的构效关系? 如何设计出具有高对映选择性、高效的、稳定的新型环戊二烯基配体骨架, 并找出从稳定前体出发的最容

易的合成路线仍然是一个巨大的挑战。进一步探讨手性环戊二烯过渡金属配合物在催化过程中的反应机理。

References

- [1] Togni, A.; Halterman, R. L. In *Metalloenes: Synthesis, Reactivity, applications*, Vol. 2, Eds.: Jutzi, P.; Edelmann, F. T., Wiley-VCH, New York, **1998**, pp. 1~102.
- [2] Halterman, R. L.; Vollhardt, K. P. C. *Organometallics* **1988**, *7*, 883.
- [3] Halterman, R. L. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 965.
- [4] Newton, C. G.; Kossler, D.; Cramer, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3935.
- [5] Ye, B.-H.; Cramer, N. *Science* **2012**, *338*, 504.
- [6] (a) Jang, H.-J.; Romiti, F.; Torker, S.; Hoveyda, A. H. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 1269.
(b) Zhu, S.-F.; Zhou, Q.-L. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 988.
(c) Venable, E. P.; Kennemur, J. L.; Joyce, L. A.; Ruck, R. T.; Schultz, D. M.; Hull, K. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 739.
(d) Ambler, B. R.; Turnbull, B. W. H.; Suravarapu, S. R.; Uteuliye, M. M.; Huynh, N. O.; Krische, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9091.
- [7] Jacobsen, E. N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H. In *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Vol. 1~III, Eds.: Brown, J. M.; Buchwald, S. L., Springer-Verlag, New York, **1999**, pp. 1~10.
- [8] Wu, P.-L.; Jia, M.-Q.; Lin, W.-L.; Ma, S.-M. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 554.
- [9] (a) Zhu, G.-Q.; Wang, P. *Chin. J. Synth. Chem.* **2018**, *26*, 66 (in Chinese).
(朱广乾, 王鹏, 合成化学, **2018**, *26*, 66.)
(b) Inoue, F.; Myuto, K.; Yadav, M. R.; Nakao, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 13307.
(c) Lin, Z.-Q.; Wang, W.-Z.; Yan, S.-B.; Duan, W.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 6265.
(d) Wang, Z.-B.; Yin, H.-L.; Fu, G. C. *Nature* **2018**, *563*, 379.
(e) Zheng, S.-C.; Wang, Q.; Zhu, J.-P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 1494.
(f) Yao, K.; Yuan, Q.-J.; Qu, X.-X.; Liu, Y.-G.; Liu, D.-L.; Zhang, W.-B. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1767.
- [10] Nishiura, M.; Guo, F.; Hou, Z.-M. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2209.
- [11] Li, S.-H.; Liu, D.-T.; Wang, Z.-C.; Cui, D.-M. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6086.
- [12] Zhang, H.; Zhou, B.; Li, H.; Qu, D.-H.; Tian, H. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2091.
- [13] Liu, X.-L.; Li, J.-Z.; Bi, F.-Q.; Zhang, W.-Q.; Gao, Z.-W.; Zhang, G.-F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *9*, 1496.
- [14] Bauer, E. B. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3153.
- [15] Matsushima, Y.; Onitsuka, K.; Kondo, T.; Mitsudo, T.; Takahashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10405.
- [16] Trost, B. M.; Rao, M.; Dieskau, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18697.
- [17] Kagan, H. B.; Dang, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6429.
- [18] Whitesell, J. K. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1581.
- [19] Ye, B.-H.; Cramer, N. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1308.
- [20] Zhang, A.-B.; RajanBabu, T. V. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1515.
- [21] Li, W.-G.; Zhang, Z.-G.; Xiao, D.-M.; Zhang, X.-M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3489.
- [22] Ye, B.-H.; Cramer, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 636.
- [23] Ooi, T.; Kameda, M.; Maruoka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5139.
- [24] Ahmed, I.; Clark, D. A. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4332.
- [25] Song, G.-Y.; Wylie, W. N. O.; Hou, Z.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12209.
- [26] Teng, H.-L.; Luo, Y.; Wang, B.-L.; Zhang, L.; Nishiura, M.; Hou, Z.-M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 15406.
- [27] Teng, H.-L.; Luo, Y.; Nishiura, M.; Hou, Z.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16506.
- [28] Dieckmann, M.; Jang, Y.-S.; Cramer, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 12149.
- [29] Kossler, D.; Cramer, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12478.
- [30] Hyster, T. K.; Knorr, L.; Ward, T. R.; Rovis, T. *Science* **2012**, *338*, 500.
- [31] Zheng, J.; Cui, W.-J.; Zheng, C.; You, S.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5242.
- [32] (a) Zhu, S.-F.; Yang, Y.; Wang, L.-X.; Liu, B.; Zhou, Q.-L. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2333.
(b) Xie, J.-H.; Wang, L.-X.; Fu, Y.; Zhu, S.-F.; Fan, B.-M.; Duan, H.-F.; Zhou, Q.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4404.
(c) Li, S.-Y.; Zhang, J.-W.; Li, X.-L.; Cheng, D.-J.; Tan, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16561.
- [33] Mei, T.-S.; Giri, R.; Mangel, N.; Yu, J.-Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5215.
- [34] Jia, Z.-J.; Merten, C.; Gontla, R.; Daniliuc, C. G.; Antonchick, A. P.; Waldmann, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 2429.
- [35] (a) Potowski, M.; Bauer, J. O.; Strohmman, C.; Antonchick, A. P.; Waldmann, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 9512.
(b) Potowski, M.; Antonchick, A. P.; Waldmann, H. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7800.
(c) He, Z.-L.; Teng, H.-L.; Wang, C.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2934.
- [36] (a) Gotoh, H.; Masui, R.; Ogino, H.; Shoji, M.; Hayashi, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 6853.
(b) Gotoh, H.; Ogino, H.; Ishikawa, H.; Hayashi, Y. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 4894.
- [37] Wang, S.-G.; Park, S. H.; Cramer, N. *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 5557.
- [38] Smits, G.; Audic, B.; Wodrich, M. D.; Corminboeuf, C.; Cramer, N. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7174.
- [39] Audic, B.; Wodrich, M. D.; Cramer, N. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 781.
- [40] Teng, H.-L.; Ma, Y.-H.; Zhan, G.; Nishiura, M.; Hou, Z.-M. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 4705.
- [41] Ye, B.-H.; Cramer, N. *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8030.
- [42] Zheng, J.; Wang, S.-B.; Zheng, C.; You, S.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4880.
- [43] Chidipudi, S. R.; Burns, D. J.; Khan, I.; Lam, H. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 13975.
- [44] Jang, Y.-S.; Dieckmann, M.; Cramer, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 15088.
- [45] Kossler, D.; Perrin, F. G.; Suleymanov, A. A.; Kiefer, G.; Scopelliti, R.; Severin, K.; Cramer, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 11490.
- [46] Zheng, J.; You, S.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 13244.

(Cheng, F.)