

手性二茂铁双膦配体的命名规则

杜成堂* 庄东青 施 波

(苏州飞翔新材料研究院有限公司, 江苏 苏州 215026)

摘要: 介绍了手性二茂铁双膦配体中常见的3种手性形式以及相应的命名规则, 指出并纠正了一些文献在对精异丙甲草胺合成工艺中采用的手性二茂铁双膦配体命名时存在的错误, 最后通过一些典型实例对命名规则加以巩固。

关键词: 手性二茂铁双膦配体; 命名规则; 纠正错误

中图分类号: G64; O6

Nomenclature of Chiral Xyliphos

DU Cheng-Tang* ZHUANG Dong-Qing SHI Bo

(Feixiang Institute of New Material, Suzhou 215026, Jiangsu Province, P. R. China)

Abstract: This paper introduced three kinds of chiral xyliphos complexes and the according nomenclatures. Then inappropriate nomenclatures and expression of configuration on chiral xyliphos complexes in some literatures were pointed out and corrected. Finally, some typical examples were used to enhance the command of nomenclature of organics.

Key Words: Chiral xyliphos complexes; Nomenclature; Mistake correction

近年来, 手性二茂铁双膦配体由于较高的催化活性和较好的选择性得到了众多化学合成人员的青睐, 人们对其参与的不对称氢化还原反应及其催化机理都进行了广泛而深入的研究, 在工业产业化方面也取得了可喜的成绩^[1]。然而, 人们却忽视了基本的命名规则, 以至于初学者甚至于从业多年的科研人员犯一些不必要的基础性错误, 例如: 不能够正确书写或辨别手性二茂铁双膦配体中的各种手性形式, 不能彻底理解不对称催化反应的机理。为此, 本文将系统介绍手性二茂铁双膦配体的命名规则。

1 手性二茂铁双膦配体的手性形式

手性二茂铁双膦配体的结构中通常同时包含多种手性形式, 从而给命名增加了一定难度, 因此, 我们首先需要了解手性二茂铁双膦配体结构中通常出现的3种手性形式: 中心手性、面手性和轴手性。

1.1 中心手性

由特定原子产生的手性称为中心手性, 相应的原子即手性原子。例如, 具有不同取代基的碳原子可以形成碳手性中心。带有3个不同取代基的胺也具有手性, 然而, 由于两个对映异构体在常温下快速互变导致无法分离。与胺相比, 与磷相连的键在室温下翻转较慢, 使得两个对映异构体能够加以分离。

1.2 面手性

由于不同取代基的引入, 环戊二烯平面则失去对称性, 从而产生手性, 这种由于对称平面的失对称作用而产生的手性称为面手性^[2]。

相对于1,3-二取代物, 1,2-二取代二茂铁衍生物更加常见。1,2-二取代二茂铁的面手性判断方法是

*通讯作者, Email: duchengtang2008@163.com

(图1): 从二茂铁的中轴线一端观察, 如果两个取代基的优先顺序为顺时针, 手性面为 R_p ; 如果为逆时针, 手性面则为 S_p 。在系统命名中一般以“p”表示面手性, 以“P”表示的是磷手性。有时, 为了避免造成混淆, 当二茂铁中同时含有面手性和磷手性中心时, 我们以“Fc”表示面手性。

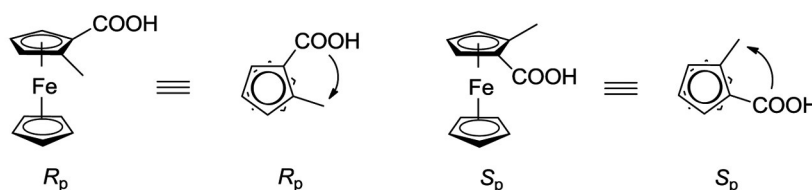


图1 二茂铁衍生物面手性的命名规则

1.3 轴手性

对于4个基团分两对围绕一个轴排列在平面之外所构成的体系, 当两对基团不同时, 该体系是不对称的, 体系称为轴手性, 用 R_a 或 S_a 进行表述^[3]。

具有轴手性的化合物种类较多, 笔者这里仅介绍联萘类化合物轴手性的判断方法^[4]。以手性配体BINAP为例(图2), 以C1、C2形成的键所确定的直线为手性轴, 这时与C1、C2相连的基团分别记为CP和CC。假如选择与C2相连的两个基团为优先基团, 那么, 基团a、b的顺序大于c、d, 再根据次序规则 $CP > CC$, 因此, 总次序为 $a > b > c > d$, 站在最小的基团d的反方向观察, a、b、c的顺序为逆时针, 因此判断为 S_a 构型。如果选择与C1相连的两个基团为优先基团, 结果相同。

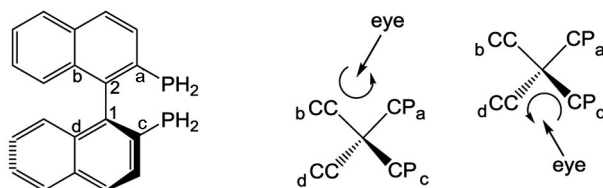


图2 联萘类手性化合物的手性判断

2 命名规则中的优先顺序

当二茂铁双膦配体结构中同时存在多个手性形式时, 命名时手性表述的先后顺序通常为: 碳手性 > 面手性 > 轴手性 > 磷手性。

3 纠正手性二茂铁双膦配体的命名错误

精异丙甲草胺(*S*-metolachlor)被称为理想的绿色农药, 关键工艺就是手性二茂铁双膦配体的铱络合物催化底物亚胺的不对称氢化还原(图3), 手性二茂铁双膦配体**1a**不仅表现出较高的立体诱导效应(80% *ee*), 而且具有非常高的催化活性, 底物亚胺和手性二茂铁双膦配体**1a**的物质的量比(*S*/*C*)为 10^6 。

采用的手性二茂铁双膦配体化学名为: (*R*)-(-)-1-[(*S*)-2-diphenylphosphino]ferrocenyl]ethylbis(3,5-dimethylphenyl)phosphine, CAS 登记号为184095-69-0, 然而, 其对应的立体异构体出现了两种不同的表述**1a**和**1b**(图4)。

化学试剂公司网站 Strem chemicals、inno-Chem 和 Xiya Reagent 提供的立体构型是**1a**, J&K 和 Sigma-Aldrich 提供的立体构型是**1b**; 国际化学领域一些权威数据库通过 CAS 登记号检索得到的结果也不完全一致, SciFinder 提供的检索结果是消旋体, 没有体现立体构型, Reaxys 提供的检索结果是**1b**; 不同的学术文献、发明专利和教材在引用时对立体构型的表述也不同, Dorta^[5]、Blaser^[6,7]、申永存^[8]和聂慧芳^[9]等引用的结构式是**1a**, 朱红军等^[10]引用的结构式是**1b**, 教材《手性合成——不对称反应及其应用》^[3]中引用的结构式是**1b**。

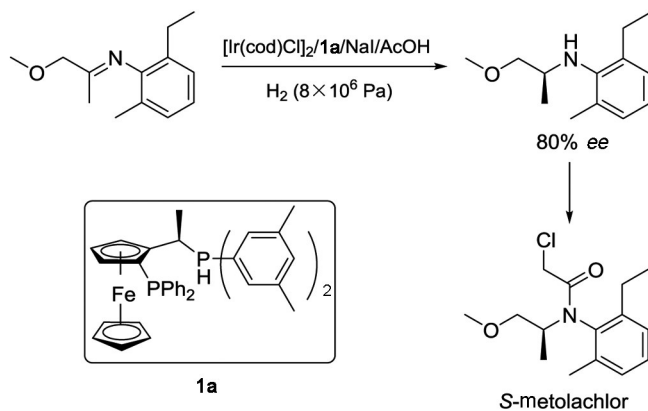


图3 精异丙甲草胺的合成

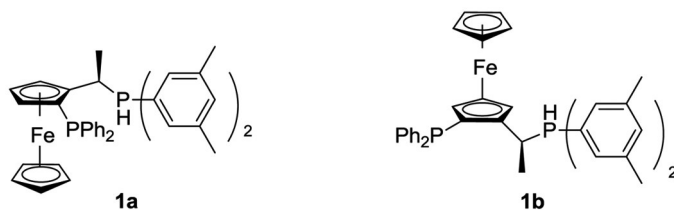


图4 手性二茂铁双膦配体立体构型的两种表述

从图4可以看出, 化合物 **1a** 和 **1b** 同时含有碳中心手性和面手性, 且两者面手性构型相同, 都是 S_p , 区别在于碳中心手性的表述不同, **1a** 为 R_c , **1b** 为 S_c 。因此, 化合物 **1a** 的立体构型与系统命名规则和 CAS 登记号相吻合, 正确反映了其手性特征, 化合物 **1b** 的化学名称应该是 $(S_c)-(-)-1-[(S_p)-2\text{-diphenylphosphino}]\text{ferrocenyl}]\text{ethylbis}(3,5\text{-dimethylphenyl})\text{phosphine}$ 。

4 应用举例

为加深大家对二茂铁双膦配体构型中各种手性形式的理解, 以及增强对各种手性中心的判断能力, 笔者列举了文献中引用频率较高的一些手性二茂铁双膦配体, 并标注出相应的手性构型(图5)。

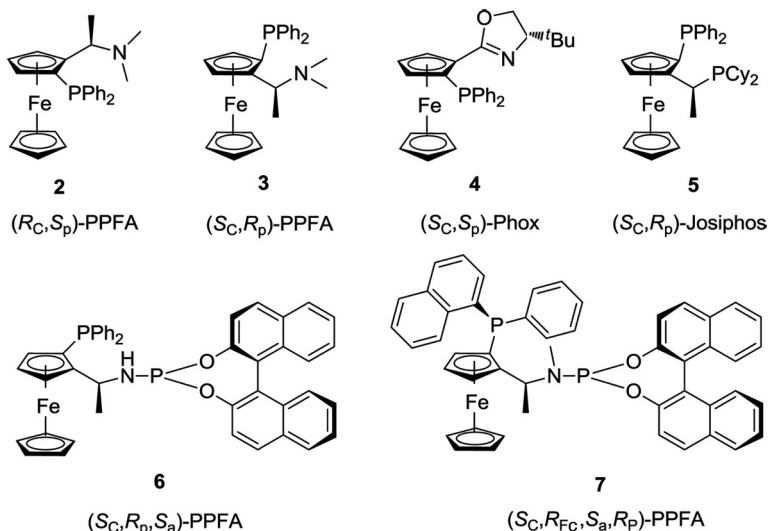


图5 文献中引用频率较高的手性二茂铁双膦配体

其中, 化合物**2**、**3**、**4**、**5**结构中同时有碳中心手性和面手性中心, 且化合物**2**和**3**互为对映异构体。化合物**6**结构中同时含有碳中心手性、面手性中心、轴手性中心。化合物**7**结构中同时含有4种手性形式: 碳中心手性、面手性中心、轴手性中心、膦手性中心。

参 考 文 献

- [1] Breuer, M.; Ditrich, K.; Habicher, T.; Hauer, B.; Kebeler, M.; Stürmer, R.; Zelinski, T. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 806.
- [2] 麻生明. 金属参与的现代有机合成反应. 第2版. 广州: 广东科技出版社, 2003.
- [3] 林国强, 陈耀全, 李月明, 陈新滋. 手性合成——不对称反应及其应用. 第5版. 北京: 科学出版社, 2013.
- [4] 李 刚. 安阳师范学院学报, **2010**, No. 2, 77.
- [5] Dorta, R. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 267.
- [6] Blaser, H. U. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 17.
- [7] Blaser, H. U.; Spindler, F. *Topics in Catalysis* **1997**, *4*, 275.
- [8] 申永存, 徐维赟. 武汉工程大学学报, **2010**, *32*, 22.
- [9] 聂慧芳. 手性二茂铁P,N、P,N,N和P,P配体的合成及其在不对称催化氢化中的应用[D]. 西安: 第四军医大学, 2014.
- [10] 朱红军, 李玉峰, 陈 巍, 于国权, 杜 刚, 吕良忠, 楚庆岩. 一种合成(S)-异丙甲草胺的新方法: 中国, CN 101367746[P]. 2009-02-18.