

Enantioselective protonation

Enantioselective protonation is a common process in biosynthetic sequences. The decarboxylase and esterase enzymes that effect this valuable transformation are able to control both the steric environment around the proton acceptor (typically an enolate) and the proton donor (typically a thiol). Recently, several chemical methods for achieving enantioselective protonation have been developed by exploiting various means of enantiocontrol in different mechanisms. These laboratory transformations have proved useful for the preparation of a number of valuable organic compounds.

-Introduction

-Important factors in achieving enantioselective protonation

-Enantioselective protonation by a chiral proton donor

1. stoichiometric chiral proton source
2. catalytic chiral proton source

-Enantioselective protonation by a chiral Bronsted base

-Conjugate addition/protonation sequences catalysed by chiral metal complexes

-Organocatalyzed tandem process involving asymmetric protonations as a stereo-defining step

- 1 Organocatalytic asymmetric protonation of transient enolates generated by decarboxylation
- 2 Organocatalytic asymmetric protonation of transient enolates (or enolates equivalents) generated by Michael addition.
- 3 Organocatalytic asymmetric protonation of transient enolates generated by ketene addition
- 4 Asymmetric protonation of transient enolates and homoenolates generated by N-heterocyclic carbene catalysis
- 5 Organocatalytic asymmetric protonation of transient enolates generated by intramolecular rearrangement
- 6 Tandem reactions initiated by an organocatalyzed enantioselective protonation
- 7 Organocatalyzed tandem process involving an enantioselective proton transfer ([1,3]-proton shift)

Protonazioni enantioselettive

La protonazione enantioselettiva è una reazione comune nei processi biosintetici. Gli enzimi decarbossilasi ed esterasi, responsabili di questa trasformazione, controllano sia l'intorno sterico dell'accettore del protone (tipicamente un enolato) che quello del donatore (tipicamente un tiolo). Recentemente sono stati sviluppati numerosi metodi per condurre le reazioni di protonazione enantioselettiva e sono state esplorate diverse vie, che prevedono differenti meccanismi di reazione. Questo tipo di trasformazioni condotte in laboratorio si sono rivelate utili per la preparazione di un numero importante di composti organici.

-Introduzione

-Fattori importanti per condurre con successo una protonazione enantioselettiva

1. Sorgenti chirali stechiometriche di protoni
2. Sorgenti chirali catalitiche di protoni

-Protonazioni enantioselettive catalizzate da basi di Bronsted chirali

-Protonazioni enantioselettive catalizzate da complessi metallorganici chirali

-Reazioni tandem ovvero a cascata asimmetriche che prevedono una protonazione enantioselettiva

- 1 protonazioni asimmetriche di enolati transienti generati per reazione di decarbossilazione
- 2 protonazioni asimmetriche di enolati transienti generati per reazione di Michael
- 3 protonazioni asimmetriche di enolati transienti generati per addizione ai cheteni
- 4 protonazioni asimmetriche di enolati transienti generati attraverso carbene catalisi
- 5 protonazioni asimmetriche di enolati transienti generati attraverso un riarrangiamento intramolecolare
- 6 reazioni tandem innescate da una reazione di protonazione enantioselettiva
- 7 reazioni tandem che prevedono una isomerizzazione-[1,3] del protone