

含二萘并膦杂环戊二烯结构的双膦配体的合成

陈 辉, 张银龙, 杨振强, 屈凤波, 杨瑞娜

(河南省科学院 化学研究所有限公司 郑州 450002)

摘 要:在金属锂的作用下,1,1'-联萘-2,2'-双二苯膦还原裂解后与二溴代烷烃反应,合成了双(二萘并膦杂环戊二烯基)乙烷和双(二萘并膦杂环戊二烯基)丙烷,并通过核磁共振和高分辨质谱等手段对它们的结构进行了表征.此外还利用核磁磷谱监测对反应进行了跟踪研究,去除了二苯基膦负离子对后续反应的影响,对反应过程进行了优化.

关键词:二萘并膦杂环戊二烯;1,1'-联萘-2,2'-双二苯膦;还原裂解;合成;表征

中图分类号:O627.51

文献标志码:A

有机膦配体参与的金属催化偶联反应在合成 OLED 功能材料、高分子聚合物、药物分子以及生物活性化合物中有着非常广泛的用途^[1-2].其中,有机膦配体的设计和合成一直是重要的研究内容之一,膦配体的结构和性质为调节过渡金属络合物催化剂性能,实现适应各种不同反应需要的多样性催化剂的合成提供了良好的基础^[3].在诸多广泛研究的双膦配体当中,双(二芳基膦)烷烃(如 DPPE, DPPP 等)作为催化剂配体已广泛应用于工业催化领域^[4],成为构筑碳碳、碳氮及碳氧键的重要手段.

含有膦杂环戊二烯结构的膦杂环配体以其独特结构在配位化学和金属催化领域发挥着重要作用^[5].二萘并膦杂环戊二烯类化合物作为其中的重要成员,在烯烃不对称氢甲酰化反应中也展现出良好的应用前景^[6-8].迄今为止,文献报道的合成二萘并膦杂环戊二烯类化合物^[7]主要是通过联萘二溴双锂化后与苯基二氯化膦反应得到,然而联萘二溴苛刻的合成条件(溴化温度 320 °C 以上),严重阻碍了此类配体进一步的应用.

在本文中以简单易得的 1,1'-联二萘酚为起始原料,首先合成中间体 1,1'-联萘-2,2'-双二苯膦(BI-NAP),然后与金属锂反应,再通过与亲电试剂二溴代烷烃反应制得两种含有二萘并膦杂环戊二烯结构的双膦配体:双(二萘并膦杂环戊二烯基)乙烷和双(二萘并膦杂环戊二烯基)丙烷,并通过核磁、高分辨质谱等手段对它们的结构进行了表征.该反应条件温和,更适宜于该类配体的合成.合成路线如图 1 所示.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Bruker Avance 400 兆超导核磁共振谱仪(瑞士 Bruker 公司);Agilent 6540 Q-Tof HR-MS 质谱仪;实验所用试剂均为市售分析纯试剂.

1.2 合成与表征

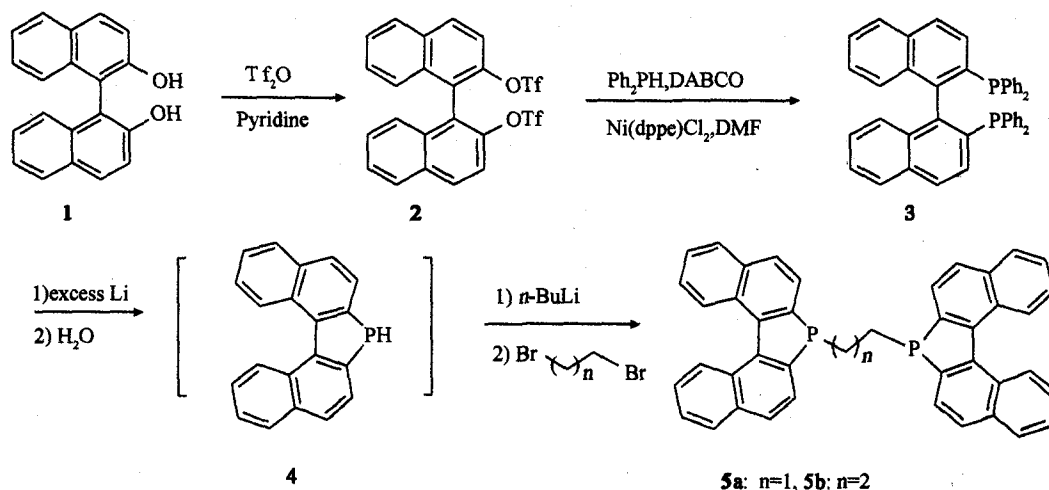
1.2.1 化合物 2 的合成

在氩气保护下,向 250 mL schlenk 瓶中加入 12 g 1,1'-联二萘酚,100 mL 二氯甲烷,然后加入 10.8 mL 吡啶,搅拌使溶解,在冰浴条件缓慢滴加 30 g 三氟甲磺酸酐,此时体系为橙红色澄清溶液,滴加完后室温反应过夜,然后加入 100 mL 1 mol/L 盐酸淬灭反应,分液,有机层用无水硫酸镁干燥,减压蒸馏除去溶剂得到

收稿日期:2015-07-28;修回日期:2015-11-05.

基金项目:国家自然科学基金(21502045);河南省国际科技合作项目(152102410079).

第 1 作者简介(通信作者):陈 辉(1984-),男,河南郑州人,河南省科学院助理研究员,博士,主要从事有机膦合成方法和有机膦光电材料方面的研究;地址:河南省/郑州市/金水区/红专路 56 号;E-mail: hchen@kingorgchem.



粗品,然后甲醇重结晶得到白色固体产品 21.9 g,产率 95%。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.17~7.19 (m, 2 H), 7.32~7.36 (m, 2 H), 7.49~7.56 (m, 4 H), 7.94 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 8.07 (d, J = 9.0 Hz, 2 H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 116.5 (q, J = 79.5 Hz, CF_3), 119.3, 123.5, 126.8, 127.3, 128.0, 128.4, 132.0, 132.3, 133.1, 145.4; HRMS: Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$; 549.9979, Found 549.9976.

1.2.2 化合物 3 的合成

在氩气保护下,在 100 mL schlenk 瓶加入 1.0 g $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ 和 20 mL DMF,然后加入 2 g 二苯基膦。将溶液升温至 100 $^\circ\text{C}$,保温 1 h,将 11 g 化合物 2 和 9.0 g DABCO 溶于 50 mL DMF 中并将此混合溶液加入到上述反应液中,保持反应体系在 100 $^\circ\text{C}$,在 1、3、5 h 分 3 次每次加入 2 g 二苯基膦,加完后保温 3 d,反应结束。待反应液恢复到室温后抽滤,用甲醇淋洗滤饼即得到白色固体产品 9.2 g,产率 74%,熔点: 282.3~283.6 $^\circ\text{C}$ 。 $^{31}\text{P NMR}$ (162 Hz, CDCl_3), δ : -16.9; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 6.70 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 6.92~7.03 (m, 10H), 7.17~7.42 (m, 16H), 7.94 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.03 (d, J = 8.5 Hz, 2H); HRMS: Calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{P}_2$; 622.1979, Found 622.1981.

1.2.3 化合物 5a 的合成

在氩气保护下,向 100 mL schlenk 瓶中加入 6.2 g 化合物 3 和 50 mL 无水 THF,然后加入过量的金属锂,溶液逐渐由无色变为深红色,室温下反应 2 d。氩气保护下除去剩余未反应的金属锂,然后将上述反应液降温至 0 $^\circ\text{C}$,向体系中滴加 50 mL 水淬灭反应,分液,有机层用无水硫酸镁干燥,150 $^\circ\text{C}$ 减压蒸馏除去低沸点杂质,然后向体系中加入 50 mL THF,在 -78 $^\circ\text{C}$ 条件下将 4 mL 2.5 mol/L 正丁基锂滴加到上述体系,缓慢恢复至室温,反应 1 h 后,将 1 g 1,2-二溴乙烷溶解在 10 mL THF 滴加到上述体系,滴加完毕后反应过夜。用 50 mL 饱和氯化铵溶液淬灭反应,减压蒸馏除去 THF,每次用 20 mL 二氯甲烷萃取,合并有机层,无水硫酸镁干燥。除出溶剂后得到黄色粗品,然后在二氯甲烷和正己烷中重结晶得到白色固体产品 1.5 g,产率 51%。 $^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, CDCl_3), δ : -3.6; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 1.10 (m, 4H), 7.47 (dd, J = 0.6, 7.2 Hz, 4H), 7.55 (dd, J = 1.2, 6.6 Hz, 4H), 7.80~8.20 (m, 12H), 8.42 (d, J = 8.1 Hz, 4H); HRMS: Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{P}_2$; 594.1666; Found 594.1661.

1.2.4 化合物 5b 的合成

反应过程同 5a,产率 47%。 $^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, CDCl_3), δ : 6.3; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 1.08~1.92 (m, 6H), 7.43 (d, J = 0.6, 7.3 Hz, 4H), 7.52 (dd, J = 1.3, 6.5 Hz, 4H), 7.76~8.18 (m, 12H), 8.40 (d, J = 8.4 Hz, 4H); HRMS: Calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{30}\text{P}_2$; 608.1823; Found 608.1826.

2 结果与讨论

2.1 BINAP 的合成

对于中间体 1,1'-联萘-2,2'-双二苯磷的合成^[9-12],我们首先用三氟甲基磺酸酐对 1,1'-联二萘酚进行酯保护,其中吡啶一方面起催化作用,另一方面作为碱中和生成的酸,促进反应的进行.得到的 1,1'-联-2-萘酚二(三氟甲磺酸酯)在 Ni(dppe)Cl₂ 催化作用下与二苯基磷进行偶联反应^[11]. 相比于其他繁琐的反应过程,该路线的最大优点是反应过程简单,反应结束后直接过滤并用甲醇洗涤即可以 74% 产率得到 BINAP.

2.2 化合物 5a 和 5b 的反应过程核磁跟踪

我们通过核磁³¹P NMR 对 BINAP 锂化过程进行了跟踪研究,金属锂加入之后溶液逐渐由无色变为深红色,在 $\delta = 50.6$ 和 -21.5 有新峰出现,并伴随着反应的进行逐渐增高. $\delta = -16.8$ 峰高(BINAP)逐渐降低至完全消失.经与文献比较对照^[13],其中 $\delta = 50.6$ 为二萘并磷杂环戊二烯负离子, $\delta = -21.5$ 为二苯基负离子的峰.为了防止二苯基负离子对后续反应产生影响,我们首先用水淬灭反应,通过减压蒸馏的方式除去低沸点的二苯基磷,然后用正丁基锂重新得到二萘并磷杂环戊二烯负离子,再与二溴代烷烃反应制得目标产物.

3 结 论

通过 BINAP 在金属锂作用下还原裂解的方式得到二萘并磷杂环戊二烯负离子,再与亲电试剂反应合成了两种含有磷杂环结构的双膦配体 5a 和 5b. 其中对合成二萘并磷杂环戊二烯的关键步骤及实验条件进行优化,与以往路线相比该反应步骤简单,反应稳定,这对于此类配体在配位化学及催化领域的进一步应用具有较大促进作用.

参 考 文 献

- [1] Tang Wenjun, Zhang Xumu. New chiral phosphorus ligands for enantioselective hydrogenation[J]. Chem Rev, 2003, 103(8): 3029-3069.
- [2] Antonio L Braga, Marcio W Paixao, Graciane Marin. Seleno-imine: a new class of versatile, modular n,se ligands for asymmetric palladium-catalyzed allylic alkylation[J]. Acc Chem Res, 2000, 33(6): 336-345.
- [3] Martin R, Buchwald S L. Palladium-catalyzed suzuki-miyaura cross-coupling reactions employing dialkylbiaryl phosphine ligands[J]. Acc Chem Res, 2008, 41(11): 1461-73.
- [4] Matthew T Honaker, Ralph Nicholas Salvatore. A mild and efficient cobpromoted synthesis of ditertiary phosphines[J]. Phosphorus Sulfur, 2004, 179(2): 277-284.
- [5] Baumgartner Thomas, Réau Régis. Organophosphorus π -conjugated materials[J]. Chem Rev, 2006, 106(11): 4681-4727.
- [6] Serafino Gladiali, Antonio Dore, Davide Fabbri, et al. Synthesis, crystal structure, dynamic behavior and reactivity of dinaphtho [2,1-6; 1,2-d]phospholes and related atropisomeric phosphacyclic derivatives[J]. J Org Chem, 1994, 59(21): 6363-6371.
- [7] Krishna P Bhabak, Bhaskar J Bhuyan, Govindasamy Mugesh. Bioinorganic and medicinal chemistry: aspects of gold(I)-protein complexes[J]. Dalton Trans, 2011, 40(10): 2099-2111.
- [8] Serafino Gladiali, Davide Fabbri, László Kollar. Asymmetric hydroformylation of styrene catalysed by platinum-tin complexes with chiral bis-binaphthophosphole ligands[J]. J Organomet Chem, 1995, 491(1): 91-96.
- [9] Hidenori Kumobayashi, Takashi Miura, Noboru Sayo, et al. Recent Advances of BINAP Chemistry in the Industrial Aspects[J]. Synlett, 2001, 1055-1064.
- [10] Hidemasa Takaya, Kazushi Mashima, Kinko Koyano, et al. Practical synthesis of (R)- or (S)-2,2-bis(diarylphosphino)-1,1'-binaphthyls (binaps)[J]. J Org Chem, 1986, 51(5): 629-635.
- [11] Cai Dongwei, Joseph F P, Dean R B, et al. Synthesis of chiral 2,2-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP) via a novel nickel-catalyzed phosphine insertion[J]. J Org Chem, 1994, 59(23): 7180-7181.
- [12] David J A, Scott A L. Convenient and direct preparation of tertiary phosphines via nickel-catalysed cross-coupling[J]. Chem Commun, 1997(24): 2359-2360.
- [13] Gallop C W D, Bobin M, Hourani P, et al. Investigation of the reductive cleavage of binap and application to the rapid synthesis of phospholes[J]. J Org Chem, 2013, 78(13): 6522-6528.

with conventional NIR QDs (which contain heavy metal elements such as Cd, Hg, or Pb), NIR emissive Ag_2S QDs avoid the intrinsic hazard of heavy metal ions in biomedical applications. In this paper, we discuss the nature, crystal structure and synthesis methods of the Ag_2S quantum dots. Biocompatibility evaluation and application in the field of life sciences of the Ag_2S quantum dots are also described.

Keywords: Ag_2S ; quantum dots; synthesis; luminescence

(上接第 81 页)

Synthesis of Bis-binaphthophosphole Ligands

CHEN Hui, ZHANG Yinlong, YANG Zhenqiang, QU Fengbo, YANG Ruina

(Institute of Chemistry Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Bis-binaphthophospholyl ethane and bis-binaphthophospholyl propane were synthesized by reductive cleavage of BINAP with lithium metal, and their structures were characterized by NMR and HRMS. The reaction process was optimized after tracked by ^{31}P NMR, and diphenyl phosphine generated as the by-product in the process was removed by vacuum distillation.

Keywords: Binaphthophosphole; BINAP; reductive cleavage; synthesis; character