

学校编码: 10384
学号: 20520110153722

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

含磷锗宾化合物的合成与反应性研究

Synthesis and Reactivity of Phosphorus-containing
Germylenes

吴翊乐

指导教师姓名: 赵玉芬 教授
专 业 名 称: 物理化学
论文提交日期: 2016 年 5 月
论文答辩时间: 2016 年 5 月
学位授予日期:

答辩委员会主席: _____
评阅人: _____

2016 年 5 月



Synthesis and Reactivity of Phosphorus-containing Germynes

A Dissertation Submitted to

Xiamen University

in Partial Satisfaction of The Requirements for The Degree of

Doctor of Philosophy

Department of Chemistry, Xiamen University

March, 2016

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

磷元素位于元素周期表的第三周期，第 15 族，其特殊的电子结构 ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$) 使其拥有多变的价态以及复杂的结构。目前国际上对磷化学的研究，主要集中于三价三配位 ($\lambda^3\sigma^3$) 以及五价四配位 ($\lambda^5\sigma^4$) 的磷化合物上，而对低配位的磷化合物研究较少。1961 年，Gier 首次报道了以磷化氢为原料制备磷代乙炔的反应。紧接着，许多种磷炔、磷烯和磷烯酮的衍生物相继被合成出来。这些低配位的含磷化合物具有很高的反应活性，可以跟许多小分子底物直接发生反应，构建各种含磷杂环化合物。

卡宾 (Carbene) 具有双重的 Lewis 酸性和 Lewis 碱性，且具有很高的反应活性，作为过渡金属催化反应中的配体，在实验室合成以及工业合成中拥有广泛的应用。第 14 族中，比碳重的元素的 +2 价化合物可以称作重卡宾类似物 (Heavier Carbene Analogues)，它们也具有很高的反应活性，可以用来活化许多小分子化合物以及有机官能团。本论文中主要研究了含磷取代基的 N-杂环锗宾类化合物的合成及其反应性，主要内容如下：

N-杂环锗宾与有机磷化合物的反应性：我们以稳定、易得的含磷小分子出发，与 N-杂环锗宾反应，以一锅法的方式便捷地得到一系列有重要意义的含磷锗宾化合物。这一反应可以适用于非常多种类的含磷底物，底物普适性高，并且反应迅速，产率高、产物容易分离提纯。

N-杂环锗宾活化硼酸类化合物的反应：通过与一系列硼酸底物反应，得到了新型的双锗宾基团稳定的链状四硼酸酯 (B_4O_5 链) 和双锗宾基团稳定的硼氧烷 (B_3O_3 环)。此外，还通过调控底物的位阻，得到单 1,4 加成产物。

锗基磷烯酮化合物的反应活性：以磷氰酸钠为原料，与二价的锗氯化物发生反应，制得相应的锗基磷烯酮化合物，并研究了其反应活性。发现其可以在 UV 光下脱去一分子的 CO，二聚为一新的 Ge_2P_2 四元环。此外，锗基磷烯酮化合物与炔烃反应可以得到 $GePC_3$ 五元环结构，并进一步研究了其与 Lewis 酸的反应。

镍催化碳-磷脱羧偶联反应：发展了用肉桂酸与 $P(O)H$ 类化合物脱羧偶联合

成烯基膦化合物的新方法。以廉价的肉桂酸作为底物，在 $\text{Ni}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ 催化下，与 $\text{P}(\text{O})\text{H}$ 类化合物反应，制备了 34 个烯基膦化合物，产率最高可达 90%。

以上的研究，提供了一系列合成含磷、硼等非金属元素的重卡宾化合物的新方法。我们以这些方法得到了多种杂原子取代的低价主族元素（磷、锗、锡等）化合物，发现了他们丰富的反应活性。这些工作为进一步研究低价主族元素化合物提供了一个新的方向与思路。

关键词： 锗宾，磷烯酮，磷杂环，硼酸酯

Abstract

Phosphorus locates in Group 15 and third period of the periodic table of elements. The special electronic structure of phosphorus ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$) endows it with multifarious valences and complicated chemical structures. Generally, the research of phosphorus chemistry mainly focuses on trivalent tricoordinated ($\lambda^3\sigma^3$) and pentavalent tetracoordinated ($\lambda^5\sigma^4$) phosphorus compounds. In 1961, Gier pioneered the preparation of phosphacetylene ($H-C\equiv P$) gas from phosphine. After the discovery of $H-C\equiv P$, numerous derivatives of phosphalkynes phosphalkenes and phosphaketenes were reported.

Carbenes exhibit dual Lewis acidic and Lewis basic properties, which endow them with high reactivity. Carbenes have been used as excellent ligands for transition-metal catalyzed reactions. By comparison, heavier carbene analogues, which are the compounds of divalent elements in Group 14, have very different structures and chemical properties from carbenes. Their high reactivity makes them ideal reagents to activate many small molecule compounds and organic functional groups. Herein, we studied the synthesis and reactivity of phosphorus-substituted germylenes, including:

The synthesis of a series of phosphorous-substituted germanium(II) complexes through the direct activation of various organic phosphorous compounds by N-heterocyclic ylide-like germylene. These valuable phosphorus-containing germanium(II) complexes could be conveniently obtained in a one-pot process. Germylene **1** exhibits good compatibility with various types of phosphorus substrates and allows them to be reacted efficiently.

The unprecedented reactivity of the N-heterocyclic ylide-like germylene **1** towards B-OH compounds. The reaction of **1** with $PhB(OH)_2$ led to the unexpected digermylene-stabilized linear tetraboronate (B_4O_5 chain). The reaction of **1** and Mes_2BOH produced another unexpected digermylene-stabilized boroxine (B_3O_3 ring). Furthermore, the formation of a mono 1,4-addition product **3** indicates that the steric

hindrance of the substituent group changes the self-assembly behavior of boronic acids.

The reactivity of phosphaketanyl germylene 2,4-digerma-1,3-diphosphacyclobutadiene, a heavier cyclobutadiene analogue featuring a planar Ge_2P_2 four-membered ring, was prepared via a facile removal of CO from the corresponding phosphaketanyl germylene under photolysis. In addition, the reaction of phosphaketanyl germylene with alkynes formed a planar GePC_3 five-membered ring.

The first versatile and efficient Ni-catalyzed decarboxylative C-P coupling reaction of various alkenyl acids with a wide range of P(O)H compounds. Importantly, this method exhibits good compatibility with various types of P-nucleophiles including H-phosphonates, H-phosphinate esters and easily oxidized H-phosphine oxides, and allows them to be coupled efficiently.

These findings provide a new avenue to study the synthesis and reactivity of phosphorus- and boron-containing heavier carbene analogues. In addition, these heteroatom substituted low-valent main group compounds exhibit high reactivity toward many organic substrates.

Keywords: germylene, phosphaketene, phosphorus heterocycle, boronate

摘 要	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 磷在有机合成中的应用	1
1.2 低配位磷化合物的合成和反应性	1
1.2.1 磷炔类化合物的合成和反应.....	3
1.2.2 磷烯类化合物的合成和反应.....	4
1.2.3 磷氰酸类化合物的合成和反应.....	5
1.2.4 磷烯酮类化合物的合成和反应.....	7
1.3 卡宾和重卡宾类化合物	8
1.3.1 卡宾.....	8
1.3.2 重卡宾及其衍生物.....	9
1.3.3 锗宾的配位化学活性.....	10
1.3.4 锗宾类化合物在小分子活化中的应用.....	11
1.4 含磷重卡宾类化合物的合成和应用	13
1.5 论文研究的目的及主要内容	15
参考文献	16
第二章 N-杂环锗宾活化含磷化合物	22
2.1 引言	22
2.2 结果与讨论	23
2.2.1 N-杂环锗宾的分子轨道研究	23
2.2.2 N-杂环锗宾 1 活化膦烷和磷氯化物	24
2.2.3 N-杂环锗宾 1 活化 P(O)H 化合物.....	27
2.2.4 含磷基团取代的锗宾化合物的反应活性研究.....	31
2.2.5 N-杂环锗宾 1 活化 P(O)OH 化合物.....	33
2.2.6 N-杂环锗宾 1 活化 P(S)OH 化合物	35
2.2.7 含磷基团取代的锗宾化合物与元素硫、硒的反应.....	38

2.3 小结	40
2.4 计算方法	41
2.5 实验部分	41
2.5.1 实验仪器及试剂.....	41
2.5.2 实验步骤及数据表征.....	42
2.5.3 X-ray 单晶结构分析	50
参考文献	50
第三章 双锆宾稳定的线形四硼酸酯和硼氧烷的合成	54
3.1 引言	54
3.2 结果与讨论	56
3.2.1 配体位阻在制备 N-杂环锆宾 1 时的影响	56
3.2.2 N-杂环锆宾 1 与苯硼酸的反应研究	57
3.2.3 线型四硼酸酯 12 的 DFT 分析	59
3.2.4 N-杂环锆宾 1 与 2-Ph-C ₆ H ₄ B(OH) ₂ 的反应研究	62
3.2.5 N-杂环锆宾 1 与 Mes ₂ B(OH) ₂ 的反应研究	66
3.3 小结	67
3.4 计算方法	69
3.5 实验部分	69
3.5.1 实验仪器及试剂.....	69
3.5.2 实验步骤及数据表征.....	69
3.5.3 X-ray 单晶结构分析	73
参考文献	73
第四章 重卡宾取代的磷烯酮化合物的合成及反应性研究	77
4.1 引言	77
4.2 结果与讨论	78
4.2.1 重卡宾磷烯酮化合物的合成.....	78
4.2.2 锆基磷烯酮化合物的光化学反应性研究.....	82
4.2.3 重卡宾磷烯酮化合物与炔烃的反应.....	87
4.3 小结	90

4.4 实验部分	91
4.4.1 实验仪器及试剂.....	91
4.4.2 实验步骤及数据.....	91
参考文献	93
第五章 镍催化碳-磷脱羧偶联反应	97
5.1 引言	97
5.2 结果与讨论	99
5.2.1 β -苯基丙烯酸与 P(O)H 化合物反应条件的优化	99
5.2.2 烯基羧酸底物的普适性.....	102
5.2.3 镍催化苯丙炔酸与 P(O)H 化合物脱羧偶联反应.....	107
5.2.4 反应机理研究.....	110
5.3 小结	113
5.4 计算方法	114
5.5 实验部分	114
5.5.1 实验步骤.....	115
5.5.2 实验数据.....	115
参考文献	127
第六章 总结	133
在学期间研究成果	136
致谢	138

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter.1 Introduction	1
1.1 Applications of phosphorus in organic synthesis	1
1.2 Synthesis and reactivity of low-coordinated phosphorus compounds	1
1.2.1 Synthesis and reactivity of phosphalkynes	3
1.2.2 Synthesis and reactivity of phosphalkenes.....	4
1.2.3 Synthesis and reactivity of phosphoethynolates	5
1.2.4 Synthesis and reactivity of phosphaketenes.....	7
1.3 Carbenes and heavier carbene analogues	8
1.3.1 Carbenes.....	8
1.3.2 Heavier carbene analogues	9
1.3.3 Coordinate activity of germylenes	10
1.3.4 Application of germylenes in the activation of small molecules.....	11
1.4 Synthesis and reactivity of phosphorus-containing heavier carbene analogues	13
1.5 The research target and significance of the dissertation	15
Reference	16
Chapte.2 Activation of phosphorus-containing compounds by N-herterocyclic germylene	22
2.1 Introduction	22
2.2 Results and discussion	23
2.2.1 The electronic properties of N-heterocyclic ylide-like germylene 1	23
2.2.2 The activity of phosphine and P-Cl compounds by germylene 1	24
2.2.3 The activity of P(O)H compounds by germylene 1	27
2.2.4 The reactivity of phosphorous substituted germylenes.....	31
2.2.5 The activity of P(O)OH compounds by germylene 1	33

2.2.6 The activity of P(S)OH compounds by germylene 1	35
2.2.7 The oxidized of P-substituted germylenes by S Se.....	38
2.3 Conclusion	40
2.4 Computational Details	41
2.5 Experimental Section	41
2.5.1 General.....	41
2.5.2 Compounds synthesis and experimental data	42
2.5.3 X-ray crystallographic analysis.....	50
Reference	50
Chapter.3 Synthesis of digermylene-stabilized linear tetraboronate and boroxine	54
3.1 Introduction	54
3.2 Results and discussion	56
3.2.1 Ligand effect on the formation of N-heterocyclic germylene 1	56
3.2.2 The reaction of N-heterocyclic germylene 1 toward PhB(OH) ₂	57
3.2.3 DFT analysis of linear tetraboronate 12	59
3.2.4 The reaction of N-heterocyclic germylene 1 with 2-Ph-C ₆ H ₄ B(OH) ₂ ..	62
3.2.5 The reaction of N-heterocyclic germylene 1 with Mes ₂ B(OH)	66
3.3 Conclusion	67
3.4 Computational details	69
3.5 Experimental section	69
3.5.1 General.....	69
3.5.2 Compounds synthesis and experimental data	69
3.5.3 X-ray crystallographic analysis.....	73
Reference	73
Chapter.4 Synthesis and reactivity of phosphaketene substituted heavier carbene analogues	77
4.1 Introduction	77
4.2 Results and discussion	78
4.2.1 Synthesis of phosphaketene substituted heavier carbene analogues.....	78

4.2.2 Photochemistry reactivity of germyl phosphaketenes	82
4.2.3 Reactivity of germyl phosphaketenes towards alkynes	87
4.3 Conclusion	90
4.4 Experimental section	91
4.4.1 General.....	91
4.4.2 Compound synthesis and experimental data.....	91
Reference	93
Chapter.5 Nickel-Catalyzed Decarboxylative C-P Cross-Coupling of Alkenyl Acids with P(O)H Compounds	97
5.1 Introduction	97
5.2 Results and discussion	99
5.2.1 Optimization of the conditions for the reaction of alkenyl acids with P(O)H compounds	99
5.2.2 Scope of the reaction substrates.....	102
5.2.3 Ni-catalyzed decarboxylative coupling of alkynyl acids with P(O)H compounds	107
5.2.4 Reaction mechanism.....	110
5.3 Conclusion	113
5.4 Computational details	114
5.5 Experimental section	114
5.5.1 Compounds synthesis.....	115
5.5.2 Experimental data	115
Reference	127
Chapter.6 Summary of the dissertation	133
Publications	136
Acknowledgement	138

第一章 绪论

1.1 磷在有机合成中的应用

1669年，德国商人 Henning Brandt 将砂石、木炭、石灰、动物尿液放一起加热提炼出了单质磷（白磷， P_4 ）^[1]。这是人们首次人工合成出单质白磷，其反应式如图 1.1 所示。从那时起，人们鉴定、发现了许多有机的或无机的含磷化合物，并将他们应用于食品工业、农业、医药行业、材料科学等众多领域。

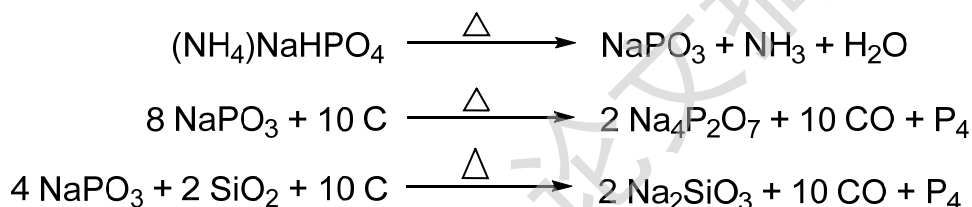


图 1.1 The preparation of white phosphorus P_4 .

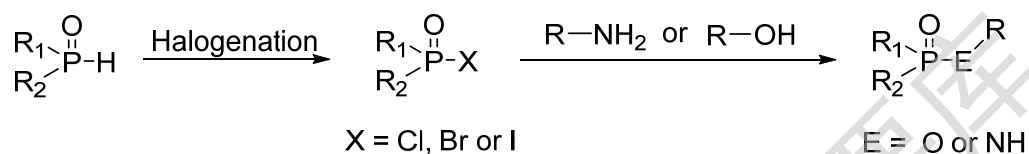
近一个世纪以来，合成含磷化合物的最常用原料主要是三氯化磷（ PCl_3 ），五氯化磷（ PCl_5 ）以及三氯氧磷（ POCl_3 ）。1945年 A. R. Todd 突破性地发现了氢亚磷酸酯（H-phosphonates）与亲核试剂的反应^[2]。自此之后的近半个世纪里，以氢亚磷酸酯或二级膦氧（H-phosphine）为磷源来构建磷-杂原子键（P-E bonds, E = N, O, C, or S）的方法受到广泛重视并取得了许多进展（图 1.2）^[3]。氢亚磷酸酯以及二级膦氧在碱性条件下，其四配位 P 中心很容易异构为三配位 P 中心，可以作为亲核试剂参与到许多过渡金属催化的加成、取代以及偶联反应中。由于以氢亚磷酸酯和二级膦氧为磷源的反应，具有官能团耐受性好、对反应条件的要求不甚苛刻、污染小、毒性小等特点，因此将其应用于含磷化合物的合成反应中具有显著意义。

1.2 低配位磷化合物的合成和反应性

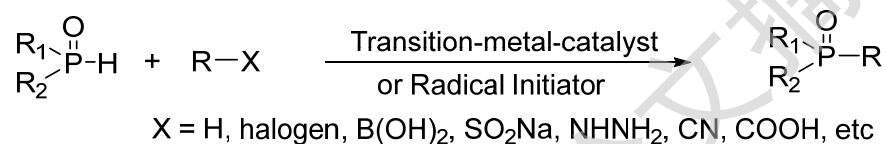
目前国际上对磷化学的研究，主要集中于三价三配位（trivalent tricoordinate, $\lambda^3\sigma^3$ ）以及五价四配位（pentavalent tetracoordinate, $\lambda^5\sigma^4$ ）的磷化合物上^[4]。上世

纪 60 年代, 随着核磁共振 (NMR) 技术的发展, 含磷化合物的鉴别有了新的强有力的工具, 许多不饱和的含磷化合物被合成、分离以及鉴定出来 (图 1.3)。1961 年, Gier 首次报道了以磷化氢 (PH₃) 为原料制备磷代乙炔 (H-C≡P) [5]。

Atherton-Todd Reaction (P-N and P-O Bonds):



P-C Bonds Formation:

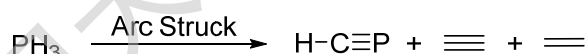


P-S Bonds Formation:

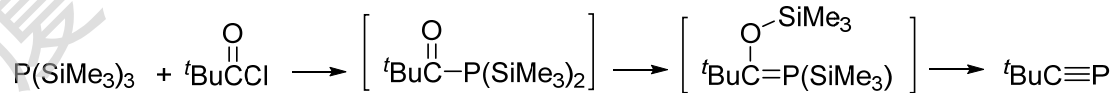


图 1.2 The construction of P-E (E = C, N, O, or S) bonds using H-phosponates and H-phosphine oxides.

Phosphaacetylene:



Phosphaalkynes:



Phosphaalkenes:

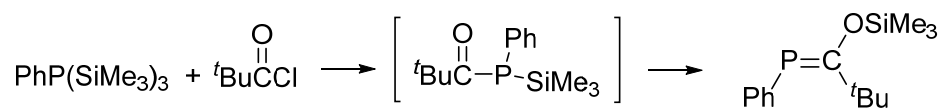


图 1.3. The formation of phosphaacetylene, phosphaalkynes and phosphaalkenes.

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库