

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20520141151613

UDC \_\_\_\_\_

廈門大學

硕士学位论文

## 胺膦配体在碳氧双键氢化反应中的应用

The Application of N,P-Containing Ligand in Hydrogenation of  
Carbon-Oxygen Double Bond

张东

指导教师姓名: 李岩云 副教授

高景星 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2017 年 5 月

论文答辩时间: 2017 年 5 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2017 年 5 月

# 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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 目 录

## 胺膦配体在碳氧双键氢化反应中的应用

中文摘要.....	VIII
英文摘要.....	IX
第一章 绪论.....	1
1.1 过渡金属催化的氢化反应.....	1
1.2 酮的不对称氢化.....	2
1.2.1 手性钨催化剂体系.....	2
1.2.2 手性铈催化剂体系.....	4
1.2.3 手性铪催化剂体系.....	5
1.2.4 手性钼催化剂体系.....	6
1.2.5 手性铁催化剂体系.....	7
1.3 二氧化碳的催化加氢.....	9
1.3.1 钨催化剂体系.....	10
1.3.2 铪催化剂体系.....	12
1.3.3 铈催化剂体系.....	13
1.3.4 铁催化剂体系.....	14
1.3.5 钴催化剂体系.....	15
1.4 开展本论文研究的目的、意义及内容.....	16
参考文献.....	18
第二章 手性钴络合物催化酮的不对称氢化反应.....	23
2.1 引言.....	23
2.2 实验条件.....	24

2.2.1 试剂.....	24
2.2.2 仪器.....	26
<b>2.3 手性钴络合物(<i>R,R</i>)-PNNO(P)-CoCl<sub>2</sub>的合成.....</b>	<b>26</b>
2.3.1 手性配体( <i>R,R</i> )-C <sub>6</sub> P <sub>2</sub> N <sub>2</sub> 的合成.....	26
2.3.2 手性配体( <i>R,R</i> )-C <sub>6</sub> P <sub>2</sub> (NH) <sub>2</sub> 的合成.....	27
2.3.3 手性钴络合物( <i>R,R</i> )-PNNO(P)-CoCl <sub>2</sub> 的合成.....	27
<b>2.4 手性钴络合物催化芳香酮的不对称氢化.....</b>	<b>28</b>
2.4.1 钴络合物催化苯丙酮的不对称氢化反应.....	28
2.4.2 氢气压力对苯丙酮不对称氢化反应的影响.....	29
2.4.3 反应时间对苯丙酮不对称氢化反应的影响.....	30
2.4.4 添加剂对苯丙酮不对称氢化反应的影响.....	30
2.4.5 碱量对苯丙酮不对称氢化反应的影响.....	31
2.4.6 手性钴络合物( <i>R,R</i> )-PNNO(P)-CoCl <sub>2</sub> 催化多种芳香酮的不对称氢化 反应.....	32
2.4.7 产物手性芳香醇的核磁表征数据.....	35
<b>2.5 手性钴络合物(<i>R,R</i>)-PNNP-CoCl<sub>2</sub>的合成、表征及催化性能评价.....</b>	<b>40</b>
<b>2.6 本章小结.....</b>	<b>43</b>
<b>参考文献.....</b>	<b>44</b>
<b>第三章 胺膦配体在二氧化碳催化加氢中的应用.....</b>	<b>49</b>
3.1 引言.....	49
3.2 实验条件.....	50

3.2.1 试剂.....	50
3.2.2 仪器.....	51
<b>3.3 金属络合物的合成.....</b>	<b>51</b>
3.3.1 IrCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 的合成.....	51
3.3.2 IrH(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 的合成.....	51
3.3.3 [IrHCl <sub>2</sub> (COD)] <sub>2</sub> 的合成.....	52
3.3.4 [IrCl(COD)] <sub>2</sub> 的合成.....	52
3.3.5 Ru(DMSO) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> 的合成.....	52
3.3.6 PNNP-RuCl <sub>2</sub> 的合成.....	52
<b>3.4 钌络合物 PNNP-RuCl<sub>2</sub> 催化二氧化碳加氢制甲酸盐.....</b>	<b>53</b>
<b>3.5 胺膦配体/铱络合物体系催化二氧化碳氢化制甲酸盐.....</b>	<b>54</b>
3.5.1 不同铱络合物对二氧化碳催化氢化制甲酸反应的影响.....	54
3.5.2 不同碱量对铱络合物催化二氧化碳氢化制甲酸反应的影响.....	55
3.5.3 不同反应温度对铱络合物催化二氧化碳氢化制甲酸反应的影响..	56
3.5.4 不同反应压力对铱络合物催化二氧化碳氢化制甲酸反应的影响..	57
<b>3.6 胺膦配体/铁络合物体系催化二氧化碳氢化制甲酸盐.....</b>	<b>58</b>
<b>3.7 本章小结.....</b>	<b>59</b>
<b>参考文献.....</b>	<b>60</b>
<b>第四章 论文总结与展望.....</b>	<b>63</b>
4.1 论文的主要结论和创新点.....	63
4.2 问题与展望.....	64
<b>附录.....</b>	<b>65</b>
1. (R,R)-PNNP-CoCl <sub>2</sub> 的质谱图.....	65
2. (R,R)-PNNP-CoCl <sub>2</sub> 的电子顺磁共振谱图.....	67
3. (R,R)-PNNP-CoCl <sub>2</sub> 的晶体结构参数.....	67
4. 手性醇的气相、液相色谱图.....	78
<b>在学期间发表论文情况.....</b>	<b>97</b>
<b>致 谢.....</b>	<b>98</b>

## Contents

# The Application of N,P-Containing Ligand in Hydrogenation of Carbon-Oxygen Double Bond

<b>Chinese Abstract.....</b>	<b>VIII</b>
<b>English Abstract.....</b>	<b>IX</b>
<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Hydrogenation Reactions Catalyzed by Transition Metal Catalysts.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Asymmetric Hydrogenation of Ketones.....</b>	<b>2</b>
1.2.1 Chiral Ruthenium Catalysts.....	2
1.2.2 Chiral Iridium Catalysts.....	4
1.2.3 Chiral Rhodium Catalysts.....	5
1.2.4 Chiral Palladium Catalysts.....	6
1.2.5 Chiral Iron Catalysts.....	7
<b>1.3 Hydrogenation of Carbon Dioxide.....</b>	<b>9</b>
1.3.1 Ruthenium Catalysts.....	10
1.3.2 Rhodium Catalysts.....	12
1.3.3 Iridium Catalysts.....	13
1.3.4 Iron Catalysts.....	14
1.3.5 Cobalt Catalysts.....	15
<b>1.4 The Objectives and Outline of the Thesis.....</b>	<b>16</b>
<b>References.....</b>	<b>18</b>
<b>Chapter 2 Asymmetric Hydrogenation of Aromatic Ketones Catalyzed by Chiral Cobalt Complexes.....</b>	<b>23</b>
<b>2.1 Introduction.....</b>	<b>23</b>
<b>2.2 Experiment.....</b>	<b>24</b>



2.2.1 Reagents.....	24
2.2.2 Instruments.....	26
<b>2.3 Synthesis of (<i>R,R</i>)-PNNO(P)-CoCl<sub>2</sub> Complex .....</b>	<b>26</b>
2.3.1 Synthesis of ( <i>R,R</i> )-C <sub>6</sub> P <sub>2</sub> N <sub>2</sub> .....	26
2.3.2 Synthesis of ( <i>R,R</i> )-C <sub>6</sub> P <sub>2</sub> (NH) <sub>2</sub> .....	27
2.3.3 Synthesis of ( <i>R,R</i> )-PNNO(P)-CoCl <sub>2</sub> .....	27
<b>2.4 Asymmetric Hydrogenation of Ketones Catalyzed by Chiral Cobalt Complex.....</b>	<b>28</b>
2.4.1 Asymmetric Hydrogenation of Propiophenone Catalyzed by Chiral Cobalt Complex.....	28
2.4.2 Effect of Hydrogen Pressure on Asymmetric Hydrogenation of Propiophenone.....	29
2.4.3 Effect of Reaction Time on Asymmetric Hydrogenation of Propiophenone.....	30
2.4.4 Effect of Additives on Asymmetric Hydrogenation of Propiophenone	30
2.4.5 Effect of the Amount of Base on Asymmetric Hydrogenation of Propiophenone.....	31
2.4.6 Asymmetric Hydrogenation of Various Ketones .....	32
2.4.7 <sup>1</sup> H NMR Data of the Products.....	35
<b>2.5 Synthesis and Characterization of Chiral Aminophosphine-Cobalt Complex (<i>R,R</i>)-PNNP-CoCl<sub>2</sub>.....</b>	<b>40</b>
<b>2.6 Conclusions.....</b>	<b>43</b>
<b>References.....</b>	<b>44</b>
<b>Chapter 3 The Application of N,P-Containing Ligand in Hydrogenation of Carbon Dioxide.....</b>	<b>49</b>
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>49</b>
<b>3.2 Experiment.....</b>	<b>50</b>
3.2.1 Reagents.....	50
3.2.2 Instruments.....	51

<b>3.3 Preparation of Metal Complexes.....</b>	<b>51</b>
3.3.1 Preparation of IrCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	51
3.3.2 Preparation of IrH(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	51
3.3.3 Preparation of [IrHCl <sub>2</sub> (COD)] <sub>2</sub> .....	52
3.3.4 Preparation of [IrCl(COD)] <sub>2</sub> .....	52
3.3.5 Preparation of Ru(DMSO) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> .....	52
3.3.6 Preparation of PNNP-RuCl <sub>2</sub> .....	52
<b>3.4 Hydrogenation of CO<sub>2</sub> Catalyzed by Ruthenium Complex.....</b>	<b>53</b>
<b>3.5 Hydrogenation of CO<sub>2</sub> Catalyzed by Iridium-Based Catalysts.....</b>	<b>54</b>
3.5.1 Effect of Various Iridium Complexes on Hydrogenation of CO <sub>2</sub> .....	54
3.5.2 Effect of the Amount of Base on Hydrogenation of CO <sub>2</sub> .....	55
3.5.3 Effect of Reaction Temperature on Hydrogenation of CO <sub>2</sub> .....	55
3.5.4 Effect of the Hydrogen Pressure on Hydrogenation of CO <sub>2</sub> .....	57
<b>3.6 Hydrogenation of CO<sub>2</sub> Catalyzed by Iron-Base Catalysts.....</b>	<b>58</b>
<b>3.7 Conclusions.....</b>	<b>59</b>
<b>References.....</b>	<b>60</b>
<b>Chapter 4 Conclusions and Prospect.....</b>	<b>63</b>
<b>4.1 Conclusions of the Thesis.....</b>	<b>63</b>
<b>4.2 Problems and Prospects.....</b>	<b>64</b>
<b>Appendix.....</b>	<b>65</b>
1. Mass Spectra of ( <i>R,R</i> )-PNNP-CoCl <sub>2</sub> .....	65
2. EPR Spectra of ( <i>R,R</i> )-PNNP-CoCl <sub>2</sub> .....	67
3. Crystal Structures Parameters of ( <i>R,R</i> )-PNNP-CoCl <sub>2</sub> .....	67
4. GC and HPLC Spectra of Chiral Alcohols.....	78
<b>Publications and Conference Paper List.....</b>	<b>97</b>
<b>Acknowledgements.....</b>	<b>98</b>

## 摘要

碳氧双键的还原是一类重要的化学反应，具有广泛应用前景。其中，潜手性芳香酮的催化不对称还原可以用于制备手性芳香醇等医药中间体，二氧化碳催化加氢制备甲酸及其衍生物则对于实现碳资源的有效利用及改善环境具有重要的现实意义。目前该类反应中研究较多的一般为钌、铑、铱等贵金属催化剂，价格昂贵而且有毒。随着人们环保意识的提高，开发高效、廉价、环境友好的催化体系用以代替目前广泛使用的贵金属催化剂成为人们普遍关注的热点问题。

本论文研究了自行设计合成的胺膦配体与多种金属络合物形成的催化体系在芳香酮的不对称还原及二氧化碳催化加氢反应中的应用。从廉价易得的氯化钴出发，我们合成了新型手性胺膦-钴络合物，并对其进行了结构表征。进而以氢气作为氢源，首次将手性胺膦-钴络合物用于催化多种芳香酮的不对称氢化反应，高对映选择性地获得了相应的手性芳香醇。此外，我们将胺膦配体与多种钌、铑、铁络合物形成的催化体系用于二氧化碳加氢反应，以环境友好的水为溶剂，有效实现了二氧化碳还原制备甲酸盐。论文主要内容包括以下两部分：

1. 将手性钴络合物(*R,R*)-PNNO(P)-CoCl<sub>2</sub>用于芳香酮的不对称氢化反应中，以氢气作为氢源，实现了多种芳香酮的高活性和高对映选择性的还原，产物手性醇的产率最高达99%，对映选择性最高达95% ee。

2. 将胺膦配体C<sub>6</sub>P<sub>2</sub>(NH)<sub>2</sub>与铑络合物原位形成的催化体系用于二氧化碳加氢反应，以水为溶剂，考察了碱量、反应温度、压力等不同反应条件对催化反应的影响，寻找最优反应条件。其中，C<sub>6</sub>P<sub>2</sub>(NH)<sub>2</sub>/IrCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>催化体系能够顺利实现二氧化碳加氢反应获得甲酸盐，在氢氧化钾存在下，二氧化碳压力1 MPa，氢气压力5 MPa，于100℃下反应24小时，TON值最高可达15905。

**关键词：** 胺膦配体； 不对称氢化； 酮； 二氧化碳； 手性钴催化剂

## Abstract

The reduction of carbon-oxygen double bond is one of the most important reactions, which has a wide range of applications. The asymmetric reduction of prochiral aromatic ketones could produce chiral aromatic alcohols, which are important pharmaceutical intermediates. The hydrogenation of carbon dioxide could produce formate and its derivatives, which is meaningful for the effective use of carbon resources and protecting the environment. At present, most catalysts applied in these reactions are noble metal catalysts, which are expensive and toxic. With the improvement of people's environmental awareness, the development of efficient, green and environment-friendly catalytic system becomes a hot issue.

In this dissertation, we studied the application of the tetradentate P,N-containing ligand and various metal complexes to catalyze the asymmetric hydrogenation of aromatic ketones and the hydrogenation of carbon dioxide. We synthesize novel cobalt complexes from the inexpensive cobalt chloride, and characterized the structure. We firstly applied cobalt complexes in asymmetric hydrogenation of aromatic ketones using hydrogen as hydrogen source. The excellent chiral efficiency was obtained. Furthermore, we applied the P,N-containing ligand with various ruthenium, iridium and iron complexes in the hydrogenation of carbon dioxide. Using water as the solvent, the hydrogenation of carbon dioxide could proceed smoothly affording formate as the product. This dissertation consists of parts as follows:

1. Chiral cobalt complex (*R,R*)-PNNO(P)-CoCl<sub>2</sub> was applied to asymmetric hydrogenation of various aromatic ketones. Asymmetric hydrogenation of various aromatic ketones with (*R,R*)-PNNO(P)-CoCl<sub>2</sub> gave the corresponding optically secondary alcohols in high yields and excellent ees (up to 95% ee) by using H<sub>2</sub> as hydrogen source.

2. Using catalytic system generated *in situ* from P,N-containing ligand C<sub>6</sub>P<sub>2</sub>(NH)<sub>2</sub> and iridium complexes, we studied the hydrogenation of CO<sub>2</sub>. It showed that with the optimized reaction conditions, the C<sub>6</sub>P<sub>2</sub>(NH)<sub>2</sub>/IrCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> could

catalyze the hydrogenation of CO<sub>2</sub> smoothly, affording formate as the product with TON up to 15905.

**Keywords:** aminophosphine ligands; asymmetric hydrogenation; ketones; carbon dioxide; chiral cobalt catalyst.

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 第一章 绪论

### 1.1 过渡金属催化的氢化反应

在均相催化领域，催化氢化反应一直备受关注。催化氢化反应利用氢气作为氢源，具有压力可控、原子经济性高、环保、副产物少等优势，这使得过渡金属催化的氢化反应在工业上有一定的应用。过渡金属可以顺利催化多种类型的有机反应，如碳碳双键的还原、碳碳三键的还原、碳氧双键的还原、碳氮双键的还原、碳氮三键的还原、脱卤反应等。据统计，在过渡金属催化的反应中，工业应用最多是碳碳双键和碳氧双键的不对称氢化反应。

1966年，Wilkinson<sup>[1]</sup>开发出第一个高效的均相加氢催化剂  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ ，在常温常压下就可以催化多种烯烃的氢化反应。

1971年，Kagan等<sup>[2]</sup>将手性双膦配体 DIOP 与铑络合物形成的催化体系用于脱氢氨基酸的不对称氢化反应中，对映选择性高达 82% ee，开创了不对称催化氢化研究的先河（图 1.1）。

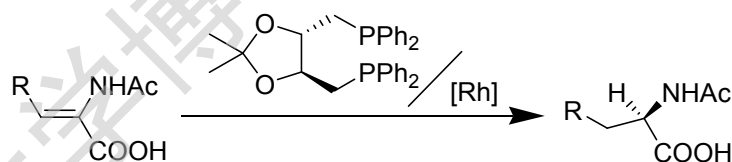


图 1.1 DIOP 催化脱氢氨基酸的不对称氢化反应

Knowles<sup>[3]</sup>开发出催化  $\alpha, \beta$ -不饱和氨基酸不对称氢化的铑催化剂后不久，Monsanto 公司就将这一催化体系用于 L-dopa 的工业生产（图 1.2），L-dopa 是一种缓解帕金森症症状的药物，其年产可达 1 吨，产物的对映选择性可达 95% ee，TON 在 10000-20000 之间，TOF 值可达  $1000 \text{ h}^{-1}$ 。后来东德的 VEB Isis-Chemie 公司建立了相似规模的生产装置生产 L-dopa，但装置运行数年后停产。

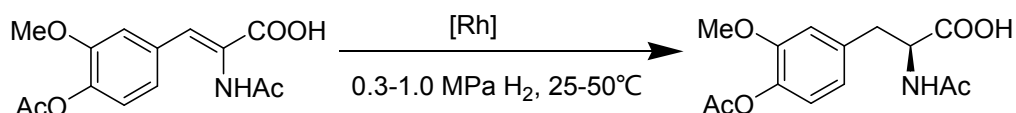


图 1.2 Monsanto 公司的不对称氢化反应制 L-dopa

L-苯丙氨酸是用来生产人造甜味剂阿斯巴甜的重要中间体，Enichem/Anic 公司<sup>[4]</sup>用铑催化体系催化碳碳双键的不对称氢化来生产 L-苯丙氨酸（图 1.3），

产量约 15 吨，经过重结晶等后处理，获得产物的对映选择性高于 99% ee。几年后，Degussa 公司用相似的工艺生产 L-苯丙氨酸，产物的对映选择性也能达到 99% ee，TON 值可达 10000，TOF 值可达 3000 h<sup>-1</sup>[5, 6]。

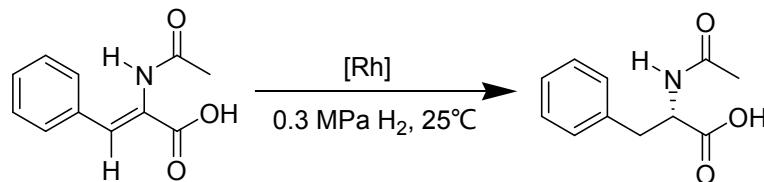


图 1.3 Enichem/Anic 公司的不对称氢化反应制 L-苯丙氨酸

近些年来，过渡金属催化的氢化反应研究得到了长足的发展与进步，其中碳氧双键的催化氢化研究发展较快，例如各种前手性酮中碳氧双键的不对称氢化反应，已报道的有钨、铑、铱、钼、铁、钴等催化剂；而二氧化碳中碳氧双键的催化氢化反应近年来也吸引了人们的广泛关注，相关研究与报道呈现上升趋势。

## 1.2 酮的不对称氢化

手性醇是合成多种药物和天然产物的重要活性组成部分和有机中间体，自从 20 世纪 90 年代 Noyori<sup>[7]</sup>将钌-双膦/二元胺络合物体系用于酮的不对称氢化后，过渡金属催化酮的不对称氢化反应成为获得手性醇最有效、最实用的方法之一<sup>[8]</sup>。近年来，酮的不对称氢化发展迅速。

### 1.2.1 手性钌催化剂体系

1987 年，Noyori<sup>[9]</sup>等将 RuCl<sub>2</sub>-BINAP 络合物用于 β-酮酯的不对称氢化上。在 10 MPa 氢气压力下，室温下即可高效、高选择性地还原多种 β-酮酯，获得高达 99% 的产率和 99% ee。当用 RuBr<sub>2</sub> 或 RuI<sub>2</sub> 代替 RuCl<sub>2</sub> 时，仍可获得相近的产率与对映选择性（图 1.4）。

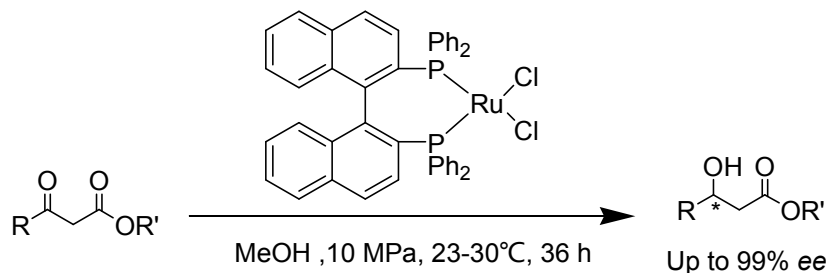


图 1.4 RuCl<sub>2</sub>-BINAP 络合物催化 β-酮酯的不对称氢化反应



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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库