

文章编号: 1001-3555(2001)06-0401-03

## 光学活性胺膦配体的合成与在不对称催化中的应用

高景星, 李岩云, 章 慧, 潘恩德, 朱彩飞, 万惠霖

(厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室 化学系 物理化学研究所, 福建 厦门 361005)

**摘 要:** 用邻二苯基膦苯甲醛与不同的手性二胺缩合, 高产率地制备了一系列手性双胺双膦配体。这些配体分别与  $Ru(DMSO)_4Cl_2$  或  $[Rh(COD)Cl]_2$  等反应, 可制备相应的手性双胺双膦钌、铑配合物。在异丙醇溶液中, 该  $C_2$ -对称的手性双胺双膦钌、铑配合物是多种芳香酮不对称转移氢化的优秀催化剂, 反应产物手性芳香醇的转化率和映选择性分别高达 99% 和 98% ee。

**关键词:** 胺膦配体; 手性金属配合物; 芳香酮; 不对称氢化

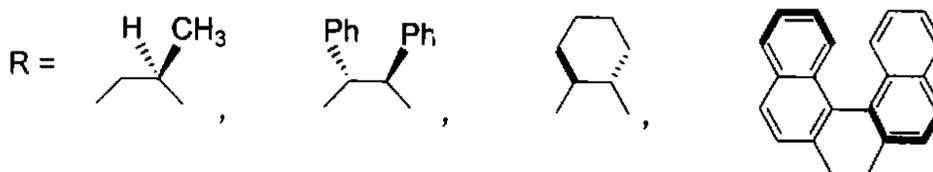
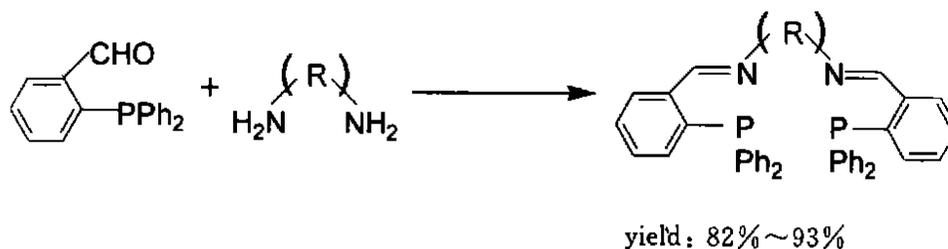
文献标识码: O 643.32 中图分类号: A

手性配体是不对称催化研究中的重要组成部分。优秀的手性配体不仅能有效调节活性金属中心的电子性能, 而且能在金属中心周围构筑特异的手性微环境。同时, 还能与底物发生次级空间效应, 以减少过渡态的自由度, 提高光学选择性。迄今, 国际上已成功合成了二千多个手性配体, 但优秀的手性配体仍为数不多。

光学活性的双膦, 如 DDP、CHIRAPHOS 和 BINAP 等, 是最常用的著名配体。近年来, 含氮的

手性配体的研制已取得成功。进而, 同时含膦、胺的多功能手性配体也已相继出现。迄今, 一系列兼具胺、膦混合多功能团的手性配体, 如 PN、NPN、PNP 和 PNNP 型的多齿配体, 已被成功合成<sup>[1-3]</sup>, 而且其中有些配体构成的催化剂显示了优异的不对称催化性能。

几年来, 我们开发了一条合成光学活性多齿胺膦配体的路线:



通过邻二苯基膦苯甲醛与不同手性二胺的缩合反应, 成功地制备了多种光学活性双亚胺双膦配体, 产率高达 82%~93%。这类双亚胺双膦配体经  $N aBH_4$  还原后, 生成相应的光学活性双胺双膦配

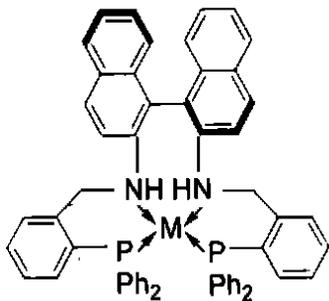
体, 产率为 75%~85%。该配体在空气、水中稳定, 易于操作。它们含胺膦双功能团, 具有与过渡金属丰富的配位能力, 可作为设计合成一系列光学活性金属配合物的重要配体<sup>[4-6]</sup>。由于较“软”的碱

修回日期: 2001-09-26

基金项目: 国家自然科学基金(29873038, 20073034)、国家教育部重点科学技术基金和福建省自然科学基金资助项目

作者简介: 高景星, 男, 1942 年 5 月出生, 研究员

(膦基团)和较“硬”的碱(胺基团)共存于同一配体



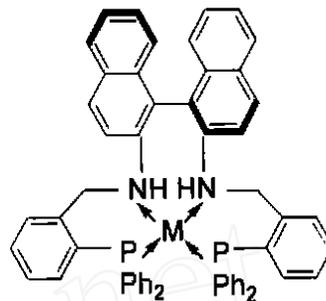
(A) 高氧化态的金属中心

(A) Metallic center with high oxidation state

当金属中心为高氧化态时,胺膦基团电子流向缺电子的金属原子(A);反之,当金属中心为低氧化态时,电子从较高电子密度的金属原子流向胺基团,形成“电子倒流”,胺基功能团再将电子传递到苯环或萘环。配体中具有大 $\pi$ 键的芳香环成为贮存电子的“电子库”,从而调节活性金属中心的电子密度,以适应不同催化反应过程的需要。

研究表明,这类手性配体具有很强的与过渡金属原子配位的能力,形成具有丰富结构类型的光学活性金属配合物。这些配体分别与简单的金属化合物,如  $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  或  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  等,反应生成一系列六配位和五配位的手性钌、铑和铱配合物。进而,以这些配合物为催化剂,研究了它们的不对称催化性能。

中,可如下式所示方式控制金属中心电子密度:

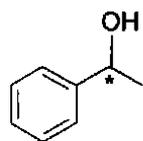


(B) 低氧化态的金属中心

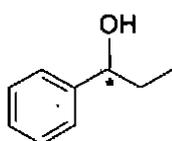
(B) Metallic center with low oxidation state

长期以来,烯烃和酮类的不对称氢转移氢化反应引起人们的关注。因为这类反应不用氢气,仅用各种有机化合物作氢源,且反应条件温和、操作方便。近年来,这一领域的研究迅速发展。但由于酮类作为一种弱的配体,难于被金属配合物配位活化,因此酮的高效不对称还原比烯烃更难以实现。

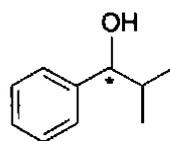
几年来,我们利用自行研制的光学活性胺膦钌、铑和铱等配合物催化剂,在温和条件(25~45 $^{\circ}\text{C}$ ,常压)下,研究了多种芳香酮的不对称氢转移催化氢化。该反应不用氢气作氢源,氢源为含有活泼氢的异丙醇,因而操作简单、方便。迄今,利用自行研制的手性胺膦金属配合物,高手性效率地实现了十多种芳香酮的不对称还原,其催化活性和光学选择性达到很高或较高的水平:



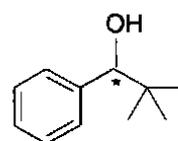
93% yield  
97% ee



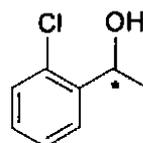
98% yield  
96% ee



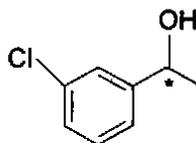
98% yield  
98% ee



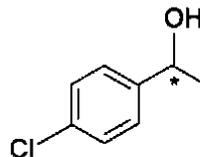
80% yield  
71% ee



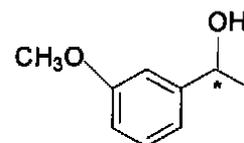
40% yield  
70% ee



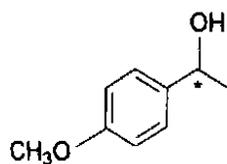
99% yield  
95% ee



95% yield  
94% ee

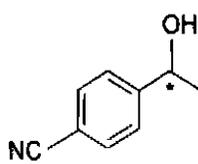


96% yield  
93% ee



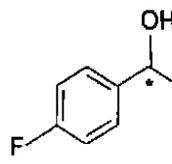
86% yield

78% ee



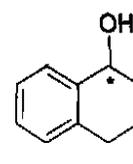
99% yield

89% ee



97% yield

80% ee



42% yield

77% ee

尽管给出了高的转化率和光学选择性, 但对真正的催化活性中心和配位活化的模式仍在研究中。即使有了关于新手性配体、新手性配合物催化剂的设计构思, 但不一定就能得到好的不对称催化效率。利用自行研制的手性胺膦配体, 获得高的手性催化效率的一个可能的原因是, 这类手性配合物催化剂, 除了金属中心与底物发生配位作用外, 其手性多齿配体与底物间也发生次级的空间效应<sup>[5]</sup>。目前, 对于光学活性有机配体的研究仍处于反复试验、不断总结规律的阶段。但合理设计合成光学活性多功能团有机配体, 已成为合成新手性配体的一种发展趋势。

#### 参考文献:

- [1] Newkome G R. Pyridylphosphine [J]. *Chem Rev*, 1993, **93**: 2 067
- [2] Jiang Y, Zhu Q, Zhang X. Highly Effective NPN-type Tridentate Ligands for Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones [J]. *Tetrahedron Lett*, 1997, **38**: 215
- [3] Trost B M, Patterson D E. Enhanced Enantioselectivity in the Desymmetrization of meso-Biscarbamates [J]. *J Org Chem*, 1998, **63**: 1 339
- [4] Gao J X, Xu P P, Yi X D, et al. Asymmetric Transfer Hydrogenation of Prochiral Ketones Catalyzed by Chiral Ruthenium Complexes with Aminophosphine Ligands [J]. *J Mol Catal, A: Chemical*, 1999, **147**: 105
- [5] Gao J X, Zhang H, Yi X D, et al. New Chiral Catalysts for Reduction of Ketones [J]. *Chirality*, 2000, **12**: 383
- [6] Gao J X, Yi X D, Xu P P, et al. Cationic Rhodium Complexes with Chiral Tetradentate Ligands as Catalysts for Enantioselective Reduction of Simple Ketones [J]. *J Mol Catal, A: Chemical*, 2000, **159**: 3

## Synthesis of Chiral Aminophosphine Ligands and their Application in Asymmetric Catalysis

GAO Jing-xing<sup>1)</sup>, LI Yan-yun, ZHANG Hui, PAN En-de, ZHU Cai-fei, WAN Hui-lin  
(Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces,  
Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** A series of chiral diaminodiphosphine ligands have been synthesized in high yield by Schiff-base condensation of 2-(diphenylphosphino) benzaldehyde and various chiral diamines. Interaction of these PNNP-type ligands with Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> or [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> produces the corresponding chiral diaminodiphosphine-ruthenium or rhodium complexes, respectively. The C<sub>2</sub>-symmetric diaminodiphosphine based Ru and Rh complexes act as excellent catalyst precursors in asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones in 2-propanol solution, leading to corresponding optical alcohol in up to 99% yield and up to 98% ee.

**Key words:** Aminophosphine ligand; Chiral metal complex; Aromatic ketone; Asymmetric hydrogenation