

手性多齿胺膦钌配合物的设计合成和在芳香酮不对称氢化反应中的应用¹⁾

高景星 许翩翩 黄培强 万惠霖 蔡启瑞

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

碓屋隆雄 野依良治

(日本科学技术振兴事业团 JRDC 分子催化研究室)

摘要 简要介绍了多齿胺膦金属配合物的设计合成。这些多齿配合物显示了单齿胺或膦金属配合物所不具有的丰富结构类型和特殊催化性质。合成和表征了含有结构类似的双亚胺双膦钌配合物(*R,R*)-3和双胺双膦钌配合物(*R,R*)-4。配合物(*R,R*)-4可作为多种芳香酮不对称氢化的手性催化剂,其光学收率最高达97%。讨论了钌配合物的催化作用机理。

关键词 手性胺膦配体 不对称氢化 酮 对映选择性

分类号 O643.32

不对称催化是一个手性增量过程。它已成为人工合成旋光性产物的最有效手段之一,并正在成为跨世纪的新技术产业而引起世界各国的关注。

不对称催化是‘四维’的化学。高效的不对称催化过程要求催化剂有理想的三维结构(x, y, z)和与之适应的反应动力学(反应时间 t)。为达到最大的手性增量和获得高的光学选择性,化学工作者必须设计既能加速反应的进程,又能在对映面、对映性原子、基团之间准确进行分子识别的手性催化剂。在室温下,它们必须能以大约 10 kJ/mol 活化自由能差异的精确性区别非对映体过渡态。通常,手性金属催化剂由金属中心和中性或阴离子的手性辅助配体组成。借助种种手性配体,试图在催化活性中心周围建筑一种特殊的手性立体微环境,以有效控制反应物分子的空间取向和反应进程,发挥特异的光学选择性。

不同的金属有其固有的性质,其配位数通常在 2-6 之间,也有等于 7 或更高的。手性配体的电子和立体效应对催化过程有显著的影响。因而中心金属的合理选择和手性配体的分子设计是有效实现不对称催化的关键。元素周期表中数十种金属元素可供选用,但目前多半限于 d 族过渡金属元素。手性配体分子设计的研究已有长足的进步。迄今,一千多个手性配体已被合成。综观这些配体,大多数是手性单膦、螯合双膦;或是手性单胺、螯合双胺;或是手性二醇等。手性多齿胺膦配体的报道为数很少。

几年来,我们从设计合成新型胺膦配体的研究入手,利用邻二苯基膦苯甲醛分别与多种手性二胺缩合反应,合成了几个新的手性多齿胺膦配体。它们都含有两个‘软’的磷原子和两

个“硬”的氮原子(图 1)。这类多齿配体可增加中心金属原子的碱性,并调节其电子性能;较方便地控制配位数和立体构型;降低分子内或分子间的交换过程;提高配合物的刚性和可望发挥特异的光学选择性。根据反应条件,它们可分别作为双齿、三齿或四齿配体与中心金属配位,具有丰富的结构类型^[1-3]。

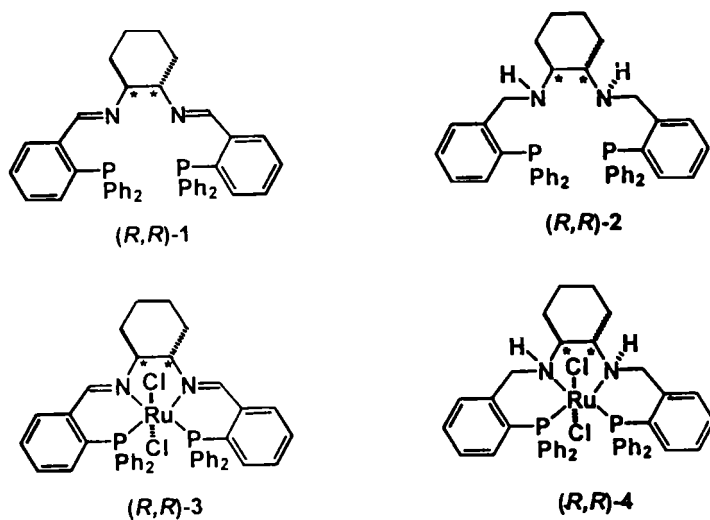


图 1 手性胺膦配体及钌配合物的分子结构

Fig. 1 Molecular structures of chiral aminophosphine ligands and ruthenium complexes

我们利用上述多齿配体与含有易被取代配体的简单金属配合物反应,设计合成了三十几个手性或非手性的金属配合物。发现了其中几个钌、铑配合物是催化 α 、 β -不饱和酸、苯乙烯、苯甲醛等的氢化,芳香酮的不对称氢转移氢化的有效催化剂^[4,5]。一组典型的实验结果是:钌配合物(R,R)-4(图 1)催化十几种芳香酮的不对称氢转移氢化,其化学收率和光学选择性(*e.e.*值)分别高达 91%–99% 和 94%–97%(图 2)^[5]。且通过改变催化剂的构型,可同等方便地控制生成右旋或左旋产物。 (R,R) -3 和 (R,R) -4 的³¹P NMR 谱分别在 δ 43.28 和 48.01 出现强的单谱峰,暗示了两个磷原子等价地与中心钌原子配位。X-射线结构分析揭示了它们均具有扭变的八面体构型(图 3),其中心钌原子与双胺双膦基团生成并联的 6–5–6 元螯合环,具有较高的稳定性和较强的刚性。 C_2 -对称的四齿胺膦配体在中心钌原子周围形成了特异的手性立体微环境(图 3),因而显示了很高的光学选择性。通常,芳香酮的不对称氢转移反应伴随着对映面的动力学识别,但酮、醇之间的可逆平衡是不可忽视的。增加底物的浓度和延长反应时间,将导致*e.e.*值的下降。但用 (R,R) -4 催化剂,即便延长反应时间,并不引起对映体纯度的明显降低。当底物的浓度提高到 1.0 mol/L,反应时间为 30 h 后,苯乙酮的转化率和*e.e.*值仍分别高达 72% 和 95%。且该氢转移氢化反应,以逆反应速度很低为特征。

一个值得注意的实验结果,是含有双亚胺双膦[–P₂N₂–]的 (R,R) -3 和含有双胺双膦[–P₂(NH)₂–]的 (R,R) -4 的光学活性显著不同。在同样的反应条件(23, 48 h)下,前者的转化率和*e.e.*值分别仅为 3% 和 18%。配合物 (R,R) -3 和 (R,R) -4 中,分别以 sp^2 和 sp^3 杂化的氮原子并不会对中心钌原子产生重要的电子效应。除了前者的 Ru–N 键距(0.2091–0.2100 nm)稍短于后者(0.2141–0.2164 nm)外, (R,R) -3 和 (R,R) -4 的 Ru–P 键距(分别

为 0.2288– 0.2295nm 和 0.2290– 0.2296nm) 也几乎相等. 总之, 它们具有类似的几何参数和

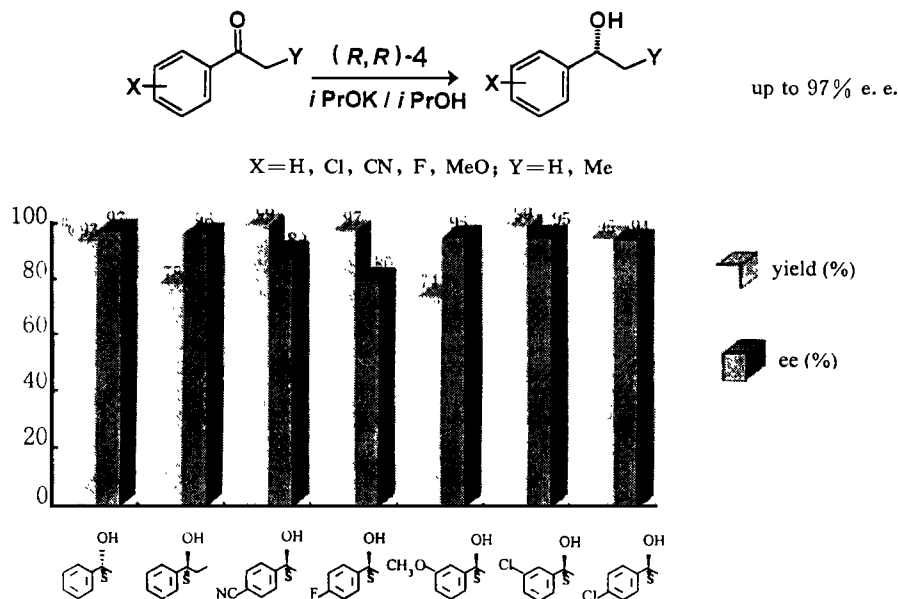


图 2 (R,R) -4 催化芳香酮的不对称氢转移氢化

Fig. 2 Hydrogen transfer hydrogenation of aromatic ketones catalyzed by (R,R) -4

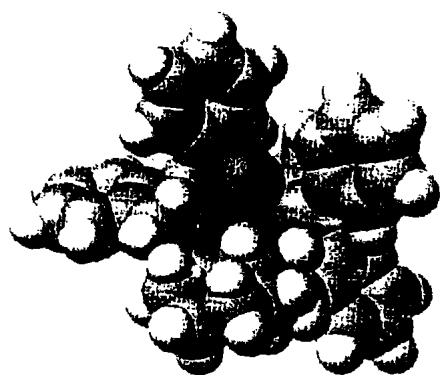


图 3 (R,R) -4 的分子结构

Fig. 3 Molecular structure of (R,R) -4

结构、机理和动力学信息的运用方面提供重要的理论根据, 而且也将为不对称催化这一新学科的发展作出贡献.

参考文献

1 Wong Waikwok, Gao Jingxing, Wong Wingtak. Reactivity of P_2N_2 and $P_2N_2H_4$ Towards $C_7H_8M(CO)_4$ ($M = Cr, Mo$). X-Ray Structure of $fac-(CO)_3M$ of $[PN_2P(O)]$. *Polyhedron*, 1993, **12**: 1047

2 Wong Waikwok, Gao Jingxing, Zhou Zhongyuan *et al.* Synthesis and Characterization of Ruthenium Diminodiphosphine Complexes: X-Ray Structure of $Trans-Ru(P_2N_2)Cl_2 \cdot 2H_2O$ ($P_2N_2 = N, N'$ -bis

- [*o*-Diphenylphosphino)-benzylidene] ethylenediamine. *Polyhedron*, 1993, **12**: 1415
- 3 Wong Waikwok, Gao Jingxing, Wong Wingtak *et al.* Synthesis and Reactivity of N, N -bis [*o*- (diphenylphosphino) benzylidene] -2, 2 -diimino-1, 1 -binaphthylene (Binap-P₂N₂) · Crystal Structure of [Ag (Binap-P₂N₂)] [BF₄]. *J Organomet Chem.*, 1994, **471**: 277
- 4 Gao Jingxing, Wan Huilin, Wong Waikwok *et al.* Synthesis and Characterization of Iron(2+) and Ruthenium (2+) Diimino-, Diamino- and Diamido-diphosphine Complexes. X-Ray Crystal Structure of Trans-RuCl₂ · (P₂N₂C₂H₄) CHCl₃. *Polyhedron*, 1996, **15**: 1241
- 5 Gao Jingxing, Ikariya T, Noyori R. A Ruthenium() Complex with a C₂-Symmetric Diphosphine/Diamine Tetradentate Ligand for Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones. *Organometallics*, 1996, **15**: 1087

Designed Synthesis of New Chiral Diaminodiphosphine Ruthenium Complexes and Their Application in Enantioselective Hydrogenation of Aromatic Ketones

GAO Jingxing XU Pianpian HUANG Peiqing WAN Huilin TSAI Khirui

(*Department of Chemistry State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface and Institute of Physical Chemistry Xiamen University Xiamen 361005*)
 Takao Ikariya Ryoji Noyori
 (*Molecular Catalysis Project JRDC 1247 Yachigusa Yakusa-cho Toyota 470-03 Japan*)

Abstract

The designed synthesis of new metal complexes with C₂-symmetric diimino- or diamino-diphosphine ligands has been briefly reviewed. These metal complexes display some interesting structural, chemical and catalytic properties that are not observed in other phosphine or amine complexes. New ruthenium() complex with structurally similar N, N -bis [*o*- (diphenylphosphino) benzylidene] cyclohexane-1, 2-diamine and N, N -bis [*o*- (diphenylphosphino) benzylidene] cyclohexane-1, 2-diamine ligands were synthesized and their structures were determined. The trans-RuCl₂ complex with C₂-symmetric diamine/diphosphine tetradentate ligands has been found to be an effective catalyst precursor for the asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones with up to 97% enantiomeric excess. The mechanism of asymmetric transfer reduction of ketones has been also discussed.

Keywords Chiral aminophosphine ligand, Asymmetric hydrogenation, Ketone, Enantioselectivity