

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学号: B200325031

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

手性含氮四齿配体的合成及在不对称转移氢化中的应用

**Synthesis of Chiral Nitrogen-containing Tetradentate Ligands  
and their Applications in Asymmetric Transfer Hydrogenation**

陈建珊

指导教师姓名: 高景星 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2006 年 7 月

论文答辩时间: 2006 年 月

学位授予日期: 2006 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2006 年 7 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

# 厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，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的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密（），在 三 年解密后适用本授权书。
- 2、不保密（）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

# 目 录

## 手性含氮四齿配体的合成及在不对称转移氢化中的应用

### Synthesis of Chiral Nitrogen-containing Tetradentate Ligands and their Applications in Asymmetric Transfer Hydrogenation

|  |     |
|--|-----|
| 中文摘要   | I   |
| 英文摘要   | III |
| 第一章 绪论   | 1   |
| 1.1 手性及不对称催化   | 1   |
| 1.2 手性配体的发展  | 4   |
| 1.2.1 手性膦配体  | 4   |
| 1.2.2 手性含氮配体   | 5   |
| 1.2.3 手性含氮多齿配体   | 5   |
| 1.3 芳香酮的不对称氢转移氢化   | 19  |
| 1.4 开展本论文研究的目的、意义和内容   | 23  |
| 参考文献   | 24  |
| <br>   |     |
| 第二章 手性含氮四齿配体催化苯丙酮的不对称氢转移氢化   | 33  |
| 2.1 引言   | 33  |
| 2.2 实验条件   | 34  |
| 2.2.1 试剂   | 34  |
| 2.2.2 仪器   | 35  |
| 2.3 手性含氮四齿配体的合成与表征   | 35  |
| 2.3.1 手性 NNNN 型配体( <i>R, R</i> )-C <sub>6</sub> N <sub>4</sub> 的合成与表征    | 35  |
| 2.3.2 手性 NNNN 型配体( <i>R, R</i> )-Ph <sub>2</sub> N <sub>4</sub> 的尝试合成与表征 | 36  |
| 2.4 金属络合物的合成   | 38  |
| 2.4.1 [IrHCl <sub>2</sub> (cod)] <sub>2</sub> 的合成                        | 38  |
| 2.4.2 IrH(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 的合成                        | 38  |
| 2.4.3 IrH <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 的合成              | 38  |

厦门大学博硕士学位论文摘要库

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| 2.4.4      | [RhCl(cod)] <sub>2</sub> 的合成                                 | 38        |
| 2.4.5      | RhH(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 的合成                  | 39        |
| 2.4.6      | RhCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 的合成                 | 39        |
| <b>2.5</b> | <b>手性含氮四齿配体催化苯丙酮不对称转移氢化</b>                                  | <b>39</b> |
| 2.5.1      | 不同金属络合物对反应性能的影响  | 39        |
| 2.5.2      | 碱添加量对反应的影响   | 41        |
| 2.5.3      | 配体用量对反应的影响   | 41        |
| 2.5.4      | 底物与催化剂的摩尔比对反应的影响   | 42        |
| <b>2.6</b> | <b>本章小结</b>  | <b>43</b> |
|            | <b>参考文献</b>  | <b>45</b> |
|            | <b>第三章 手性胺膦铱混合体系催化芳香酮的不对称转移氢化</b>                            | <b>47</b> |
| <b>3.1</b> | <b>引言</b>  | <b>47</b> |
| <b>3.2</b> | <b>实验条件</b>  | <b>47</b> |
| 3.2.1      | 试剂   | 47        |
| 3.2.2      | 仪器   | 47        |
| <b>3.3</b> | <b>手性双胺双膦配体的合成</b>   | <b>49</b> |
| 3.3.1      | 邻二苯基膦苯甲醛的合成  | 49        |
| 3.3.2      | 手性双胺双膦配体 C <sub>6</sub> P <sub>2</sub> (NH) <sub>2</sub> 的合成 | 50        |
| <b>3.4</b> | <b>铱金属络合物的合成</b>   | <b>51</b> |
| 3.4.1      | [IrCl(cod)] <sub>2</sub> 的合成                                 | 51        |
| 3.4.2      | [IrOMe(cod)] <sub>2</sub> 的合成                                | 51        |
| 3.4.3      | IrCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 的合成                 | 51        |
| <b>3.5</b> | <b>手性胺膦铱混合体系催化芳香酮不对称氢转移氢化</b>                                | <b>51</b> |
| 3.5.1      | 不同铱络合物对催化性能的影响   | 52        |
| 3.5.2      | 不同反应条件对催化性能的影响   | 53        |
| 3.5.3      | 改变底物浓度对催化反应的影响   | 54        |
| 3.5.4      | 改变配体用量对催化反应的影响   | 55        |
| 3.5.5      | 苯基烷基酮的不对称氢转移氢化   | 55        |

厦门大学博硕士学位论文摘要库



|  |           |
|--|-----------|
| 3.5.6 苯环上有取代基的芳香酮的不对称氢转移氢化   | 57        |
| <b>3.6 手性胺膦铱混合体系的非线性效应研究</b>   | <b>58</b> |
| <b>3.7 手性芳香醇的高效合成</b>  | <b>59</b> |
| <b>3.8 机理讨论</b>  | <b>61</b> |
| <b>3.9 本章小结</b>  | <b>63</b> |
| <b>参考文献</b>  | <b>64</b> |
| <br>   |           |
| <b>第四章 手性胺膦/羰基铁簇合物体系催化酮的不对称转移氢化</b>  | <b>65</b> |
| <b>4.1 引言</b>  | <b>65</b> |
| <b>4.2 实验条件</b>  | <b>65</b> |
| 4.2.1 试剂   | 65        |
| 4.2.2 仪器   | 66        |
| <b>4.3 手性配体的合成</b>   | <b>66</b> |
| 4.3.1 手性双膦双亚胺配体( <i>R, R</i> )-Ph <sub>2</sub> P <sub>2</sub> N <sub>2</sub> 的合成   | 66        |
| 4.3.2 手性双膦双胺配体( <i>R, R</i> )-Ph <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (NH) <sub>2</sub> 的合成 | 67        |
| <b>4.4 羰基铁络合物的合成</b>   | <b>67</b> |
| 4.4.1 [Et <sub>3</sub> NH][HFe <sub>3</sub> (CO) <sub>11</sub> ]的合成                | 67        |
| 4.4.2 Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> 的合成                                       | 67        |
| 4.4.3 [C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> 的合成        | 67        |
| 4.4.4 C <sub>p</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> I的合成                                      | 68        |
| <b>4.5 手性羰基铁体系催化芳香酮不对称氢转移氢化</b>  | <b>68</b> |
| 4.5.1 不同手性羰基铁对催化反应的影响  | 68        |
| 4.5.2 苯基烷基酮的不对称转移氢化  | 70        |
| 4.5.3 苯环上含取代基的芳香酮的不对称转移氢化  | 71        |
| 4.5.4 碱添加量对氢转移氢化反应的影响  | 72        |
| 4.5.5 反应温度对氢转移氢化反应的影响  | 72        |
| 4.5.6 反应时间对氢转移氢化反应的影响  | 73        |
| <b>4.5 机理讨论</b>  | <b>74</b> |
| <b>4.6 本章小结</b>  | <b>77</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>参考文献</b>   | 78        |
| <b>第五章 手性胺硫四齿配体的合成及在转移氢化中的应用</b>  | <b>79</b> |
| 5.1 引言  | 79        |
| 5.2 实验条件  | 80        |
| 5.2.1 试剂  | 80        |
| 5.2.2 仪器  | 82        |
| 5.3 新型手性双胺双硫配体的合成与表征  | 82        |
| 5.3.1 邻溴萘甲醛的合成与表征   | 82        |
| 5.3.2 1-苯硫基萘甲醛的合成与表征  | 84        |
| 5.3.3 手性双硫双亚胺配体( <i>R, R</i> )-C <sub>6</sub> S <sub>2</sub> N <sub>2</sub> 的合成与表征          | 85        |
| 5.3.4 手性双硫双胺配体( <i>R, R</i> )-C <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (NH) <sub>2</sub> 的合成与表征        | 85        |
| 5.4 金属络合物的合成  | 85        |
| 5.4.1 Ru(dmsO) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> 的合成   | 86        |
| 5.4.2 RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 的合成  | 86        |
| 5.4.3 PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> 的合成                               | 86        |
| 5.5 手性双胺双硫配体催化芳香酮的不对称氢转移氢化  | 87        |
| 5.5.1 配体( <i>R, R</i> )-C <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (NH) <sub>2</sub> 与不同金属络合物组成催化体系的性能研究 | 87        |
| 5.5.2 碱添加量对反应性能的影响  | 88        |
| 5.5.3 反应时间对反应性能的影响  | 89        |
| 5.5.4 反应温度对催化性能的影响  | 90        |
| 5.5.5 苯基烷基酮的不对称转移氢化   | 90        |
| 5.5.6 苯环上含取代基的芳香酮的不对称转移氢化   | 91        |
| 5.5 本章小结  | 92        |
| <b>参考文献</b>   | 94        |
| <b>第六章 论文总结与展望</b>  | <b>96</b> |
| 6.1 论文主要结论和创新点  | 96        |
| 6.2 问题与展望   | 97        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>附录</b>  | <b>98</b>  |
| 附录一 手性配体( <i>R, R</i> )-Ph <sub>2</sub> N <sub>4</sub> 的晶体数据 | 98         |
| 附录二 手性配体的红外谱图  | 101        |
| 附录三 手性配体的核磁谱图  | 104        |
| 附录四 手性配体的质谱谱图  | 109        |
| 附录五 手性醇产物的气相色谱图  | 110        |
| <b>在学期间发表论文情况</b>  | <b>119</b> |
| <b>致谢</b>  | <b>121</b> |

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘 要

不对称催化反应的效率取决于手性催化剂。长期以来,开发高活性、高选择性的优秀手性催化剂一直是不对称催化研究的重要组成部分。本论文研究开发了四个新手性配体或手性催化体系,并有效实现了一系列芳香酮的不对称氢转移氢化。

- 1、含氮手性配体由于其原料来源广泛、合成简便,因而是不对称转移氢化领域研究最多的一类手性配体。本研究首先以 8-羟基喹啉为反应原料,简便地合成了手性含氮四齿配体(*R, R*)-C<sub>6</sub>N<sub>4</sub>,并分别与钌、铑或铱等组合,考察它们在芳香酮不对称氢转移氢化反应的性能。结果表明,其催化活性和对映选择性均不高;改变碱添加量或配体用量对提高对映选择性效果甚微。降低底物与催化剂的摩尔比(S/C)可较大地提高选择性,对 RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/*(R, R)*-C<sub>6</sub>N<sub>4</sub> 体系,当 S/C=10:1 时,可得到最高为 68 % ee 的对映选择性。
- 2、发现了高效的手性(*R, R*)-C<sub>6</sub>P<sub>2</sub>(NH)<sub>2</sub>/[IrHCl<sub>2</sub>(cod)]<sub>2</sub> 催化体系。手性双膦双胺配体(*R, R*)-C<sub>6</sub>P<sub>2</sub>(NH)<sub>2</sub>,由于分子中含有“软”的膦和“硬”的氮原子,因而对不同的金属中心显示了独特的配位性能。本研究发现该手性配体(*R, R*)-C<sub>6</sub>P<sub>2</sub>(NH)<sub>2</sub> 与铱氢化合物[IrHCl<sub>2</sub>(cod)]<sub>2</sub> 组成的混合体系是芳香酮不对称转移氢化的高效催化剂。在温和的反应条件下,可催化多种芳香酮的不对称转移氢化,并得到很高的转化率和优秀的对映选择性。更为瞩目的是,该胺膦铱混合体系可在底物酮与催化剂的摩尔比(S/C)高达 2000-10000:1 的条件下实现手性芳香醇的合成。当 1, 1-二苯基丙酮为底物, S/C 高达 10000:1 时,仍可获得 >99 % ee 的对映选择性。该优秀催化体系的发现,潜在重要的应用前景。
- 3、前手性芳香酮类化合物的不对称催化氢化,大多数用含有贵金属中心,如铑、钌或铱等的手性络合物作为有效的催化体系,很少利用价格便宜的铁催化体系。本研究利用手性双胺双膦配体(*R, R*)-C<sub>6</sub>P<sub>2</sub>(NH)<sub>2</sub> 与几种羰基铁组合的催化体系,研究了酮类底物的氢化;发现手性配体(*R, R*)-C<sub>6</sub>P<sub>2</sub>(NH)<sub>2</sub> 与三核羰基铁簇合物 Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> 组成的混合体系,效果最佳,可催化十多种芳香酮的不对称氢转移氢化,取得中等至较好的转化率和对映选择性。当以 1, 1-二苯基丙酮为底物时,对映选择性可高达 98 % ee。研究表明,三核铁簇合物 Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>

在催化反应过程中保持三核铁的簇骼不变。

- 4、开发了手性双胺双硫新配体。与传统的含磷、氮或氧配体相比，含硫手性配体的研究相对较少。它们在不对称转移氢化中的应用，尚未取得优秀的结果。本研究自行设计合成了一个新的手性双胺双硫配体  $C_6S_2(NH)_2$ ，发现该新手性配体与  $IrH(CO)(PPh_3)_3$  组成的混合体系，对苯丙酮的不对称氢转移氢化可获得 81 % ee 的对映选择性。该配体的催化性能，有待进一步深入研究。

**关键词：**手性含氮四齿配体，不对称氢转移氢化，芳香酮，手性芳香醇

## Abstract

The efficiency of asymmetric catalysis lies on chiral catalysts. Therefore, developing excellent catalysts with high activity as well as high enantioselectivity has long been an indispensable part of asymmetric catalysis. In this dissertation, four new chiral ligands or chiral catalytic systems have been developed and employed in asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones.

1. Nitrogen-containing ligands have become very popular in asymmetric transfer hydrogenation due to the availability of materials and easy synthesis. In this thesis, a nitrogen-containing chiral ligand (*R, R*)-C<sub>6</sub>N<sub>4</sub> was synthesized conveniently from 8-quinolinol. Coordinating with Ru, Rh, or Ir, this tetradentate ligand was used in asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones, and exhibited low activity and enantioselectivity. Adjusting the amounts of base or chiral ligand has little effect, while lower the substrate-to-catalyst molar ratio (S/C) can largely improve enantioselectivity. 68 % ee was obtained using RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/*(R, R)*-C<sub>6</sub>N<sub>4</sub> as catalyst when S/C=10:1.

2. A highly efficient chiral (*R, R*)-C<sub>6</sub>P<sub>2</sub>(NH)<sub>2</sub>/[IrHCl<sub>2</sub>(cod)]<sub>2</sub> catalytic system was exploited. The chiral diaminodiphosphine ligand (*R, R*)-C<sub>6</sub>P<sub>2</sub>(NH)<sub>2</sub> with two soft phosphorus atoms and two hard nitrogen atoms displays distinct coordination capabilities with different metal centers. The chiral Ir catalytic system generated *in situ* from iridium hydride complex [IrHCl<sub>2</sub>(cod)]<sub>2</sub> and chiral diaminodiphosphine ligand (*R, R*)-C<sub>6</sub>P<sub>2</sub>(NH)<sub>2</sub> was found to be an excellent catalyst for asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones. A series of ketones can be hydrogenized with high conversion and enantioselectivity under mild conditions. More excitingly, optically active alcohols with up to 99 % ee were obtained even when the substrate-to-catalyst ratio reached 10000:1 using 1, 1-diphenylacetone as substrate, which dropped a hint on the industrial application.

3. Chiral carbonyl iron systems have seldom been used in asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones. In this work, we synthesized new chiral iron catalytic systems generated *in situ* from different carbonyl iron complexes with chiral diaminodiphosphine ligands, respectively. These catalytic systems have been used for the asymmetric transfer hydrogenation of various aromatic ketones. The results indicated that trinuclear iron complex (*R, R*)-C<sub>6</sub>P<sub>2</sub>(NH)<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> was the best

厦门大学博硕士学位论文摘要库



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.

厦门大学博硕士论文摘要库