

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学 号: 20520081151638

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

金属苯及其衍生物催化芳香酮的氢转移氢化

Metallabenzenes and Their Derivations as Catalysts for  
Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones

吴 玲

指导教师姓名: 章 慧 教 授

专 业 名 称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2011 年 6 月

论文答辩时间: 2011 年 6 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2011 年 6 月

Master Dissertation

**Metallabenzenes and Their Derivations as Catalysts for  
Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones**

Ling Wu

Supervisor

*Prof. Hui Zhang*

*Department of Chemistry, Xiamen University,*

*Xiamen, 361005*

# 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而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

2011年 月 日



# 目 录

中文摘要	i
Abstract	ii
本文中有关化合物的缩写符号及结构式	iii
<b>第一章 绪论</b>	
1.1 金属苯简介	1
1.2 金属苯的研究进展	2
1.3 金属钌络合物在催化氢转移氢化中的研究进展	5
1.4 金属钨络合物在催化氢转移氢化中的研究进展	8
1.5 催化氢转移氢化反应机理	10
1.6 芳香酮的不对称催化氢转移氢化	11
1.7 本论文选题依据、研究目标和研究内容	12
参考文献	14
<b>第二章 钌苯络合物催化芳香酮的氢转移氢化</b>	
2.1 实验部分	18
2.1.1 试剂	18
2.1.2 仪器	19
2.1.3 实验步骤	19
2.1.3.1 催化反应的一般步骤	19
2.1.3.2 钌苯络合物的合成及表征	20
2.2 钌苯催化苯乙酮氢转移氢化	24
2.2.1 反应温度的影响	24
2.2.2 碱添加量的影响	24
2.2.3 反应时间的影响	25
2.3 其它芳香酮的氢转移氢化	26
2.4 不同手性配体与钌苯配位催化苯乙酮的氢转移氢化	28
2.5 本章小结	28
参考文献	29

### 第三章 钌苯络合物催化芳香酮的氢转移氢化

<b>3.1 实验部分</b> .....	30
3.1.1 试剂.....	30
3.1.2 仪器.....	31
3.1.3 实验步骤.....	31
3.1.3.1 催化反应的一般步骤.....	31
3.1.3.2 钌苯络合物的合成及表征.....	31
<b>3.2 钌苯催化芳香酮氢转移氢化</b> .....	33
3.2.1 碱添加量的影响.....	34
3.2.2 反应时间的影响.....	34
3.3.3 其它芳香酮的氢转移氢化反应.....	35
<b>3.3 钌苯/pyme 体系催化芳香酮氢转移氢化</b> .....	36
3.3.1 反应温度的影响.....	37
3.3.2 碱添加量的影响.....	37
3.3.3 反应时间的影响.....	38
3.3.4 底物与催化剂比例的影响.....	38
3.3.5 其它芳香酮的氢转移氢化反应.....	39
<b>3.4 本章小结</b> .....	40
<b>参考文献</b> .....	41

### 第四章 钌苯络合物的不对称催化及配位立体化学

<b>4.1 研究背景</b> .....	42
4.1.1 手性.....	42
4.1.2 手性金属配合物的表征.....	42
4.1.3 对映纯化合物的获取方法.....	43
<b>4.2 实验部分</b> .....	45
4.2.1 试剂.....	45
4.2.2 仪器.....	45
4.2.3 实验步骤.....	46
4.2.3.1 催化反应的一般步骤.....	46
4.2.3.2 钌苯络合物的合成及表征.....	46
<b>4.3 钌苯络合物不对称催化芳香酮氢转移氢化</b> .....	53
4.3.1 反应温度的影响.....	53
4.3.2 反应时间的影响.....	54
4.3.3 其它芳香酮的氢转移氢化反应.....	54

4.4 手性钼苯络合物的立体结构研究.....	56
4.4.1 $^{13}\text{P}$ NMR谱图研究.....	56
4.4.2 UV-Vis 与 CD 光谱研究.....	57
4.5 手性金属中心钼苯络合物的 CHPLC 分离及 CD 光谱.....	59
4.6 本章小结.....	62
参考文献.....	63
全文小结和未来研究工作展望.....	64
附录 I 产物芳香酮的气相色谱图.....	67
附录 II 在学期间发表论文.....	70
致 谢.....	71

厦门大学博硕士论文摘要库

# Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	i
<b>Abstract in English</b> .....	ii
<b>List of Abbreviations</b> .....	iii
<b>1. Introduction</b>	
1.1 Brief Generalization on Metallabenzene .....	1
1.2 Reseach Progress on Metallabenzene.....	2
1.3 Applications of Ruthenium Complexes as Catalysts.....	5
1.4 Applications of Osmium Complexes as Catalysts.....	8
1.5 Mechanistic Studies on Hydrogen Transfer Reactions.....	10
1.6 Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones.....	11
1.7 Bases, Objectives and Contents for Designing this Thesis.....	12
<b>References</b> .....	14
<b>2. Applications of Ruthenabenzene as Efficient Catalysts for Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones</b>	
2.1 Experimental Section.....	18
2.1.1 Materials.....	18
2.1.2 Instrumentation .....	19
2.1.3 Procedures of Experiments.....	19
2.1.3.1 General Procedure for the Transfer Hydrogenation of Ketones.....	19
2.1.3.2 Synthesis of Ruthenabenzene.....	20
2.2 Conditions of Transfer Hydrogenation of Acetophenone .....	24
2.2.1 Influence of Temperature.....	24
2.2.2 Influence of Addition of KOH.....	24
2.2.3 Influence of Reaction Time.....	25
2.3 Results of Transfer Hydrogenation of Other Aromatic Ketones.....	26
2.4 Ruthenabenzene Complexes with Different Chiral Ligands on Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones.....	28
2.5 Summary of this Chapter.....	28
<b>References</b> .....	29
<b>3. Applications of Osmabenzene Complexes as Efficient Catalysts for Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones</b>	
3.1 Experimental Section.....	30
3.1.1 Materials.....	30
3.1.2 Instrumentation .....	31
3.1.3 Procedures of Experiments.....	31



3.1.3.1 General Procedure for the Transfer Hydrogenation of Ketones.....	31
3.1.3.2 Synthesis of Osmabenzene Complexes.....	31
<b>3.2 Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones with Osmabenzenes.....</b>	<b>33</b>
3.2.1 Influence of Addition of KOH.....	34
3.2.2 Influence of Reaction Time.....	34
3.2.3 Transfer Hydrogenation of Other Aromatic Ketones.....	35
<b>3.3 Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones with Osmabenzenes/pyme .....</b>	<b>36</b>
3.3.1 Influence of Temperature.....	37
3.3.2 Influence of Addition of KOH.....	37
3.3.3 Influence of Reaction Time.....	38
3.3.4 Influence of Ketones and Catalysts Ratio.....	38
3.3.5 Transfer Hydrogenation of Other Aromatic Ketones.....	39
<b>3.4 Summary of this Chapter.....</b>	<b>40</b>
<b>References.....</b>	<b>41</b>
<b>4. Asymmetric Transfer Hydrogenation by Osmabenzene Complexes and Its Coordination Stereochemistry</b>	
<b>4.1 Research Background.....</b>	<b>42</b>
4.1.1 Chirality.....	42
4.1.2 Characterization of Chiral Metal Complexes.....	42
4.1.3 How to Obtain Enantiopure Complexes.....	43
<b>4.2 Experimental Section.....</b>	<b>45</b>
4.2.1 Materials.....	45
4.2.2 Instrumentation .....	45
4.2.3 Procedures of Experiments.....	46
4.2.3.1 Synthesis of Osmabenzenes.....	46
4.2.3.2 Catalytic Experiment.....	46
<b>4.3 Results and Discussion of Asymmetric Transfer Hydrogenation of Acetophenone.....</b>	<b>53</b>
4.3.1 Influence of Temperature.....	53
4.3.2 Influence of Reaction Time.....	54
4.3.3 Transfer Hydrogenation of Other Aromatic Ketones.....	54
<b>4.4 UV-Vis and CD Spectra of Chiral Osmabenzenes.....</b>	<b>56</b>
4.4.1 <sup>13</sup> P NMR Spectra.....	56
4.4.2 UV-Vis and CD Spectra.....	57
<b>4.5 CHPLC Resolution and CD Spectra of Chiral-only-at-metal Osmabenzene Complexes.....</b>	<b>59</b>
<b>4.6 Summary of this Chapter.....</b>	<b>62</b>
<b>References.....</b>	<b>63</b>

<b>Conclusions and Prospects for Further Investigation</b> .....	64
<b>Appendix I Publications during Master Study</b> .....	67
<b>Appendix II GC Spectra</b> .....	70
<b>Acknowledgement</b> .....	71

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘 要

尽管“金属苯”被理论推测和成功合成迄今已近 30 年，也陆续有零散研究发现它们具有一些独特的光、电性能，但由于采用其他合成方法的烦琐和高难度以及所得金属苯化合物的稳定性问题，对其结构与性能关系的系统研究仍很少见报道，而对其潜在应用研究则刚刚起步。厦门大学夏海平教授及其课题组最近通过简便的“一锅法”成功地合成了稳定的钌苯和铱苯。本论文主要考察了钌苯和铱苯体系催化氢转移氢化(TH)的性能，并研究了金属苯络合物的配位立体化学及光谱性质。主要研究内容和结果如下：

1. 将手性配体 L-NNN 修饰后的钌苯络合物用于催化一系列芳香酮的氢转移氢化反应。在 50℃，反应 5 h，苯乙酮转化率高达 98 %。同时考察了该体系对不同苯基烷基酮底物 PhCOR 的催化性能，发现：随着烷基 R 从乙基 < 丙基 < 异丁基 < 环己基的逐渐增大，转化率略有降低。另外还研究了该体系对苯环上不同取代基团芳香酮的氢转移氢化反应。发现取代基的位置对催化结果没有影响，而取代基的给电子性增强，转化率则降低。经手性配体(*R,R*)-dpem 修饰的钌苯络合物应用于苯乙酮的催化氢转移氢化，发现在 50℃，反应 5 h，转化率高达 97 %，*e.e.*值 31 %，初步实现了不对称催化。

2. 首次将铱苯应用于催化芳香酮的氢转移氢化，铱苯的催化活性普遍较低，转化率在 17~99 % 之间。经配体 pyme 修饰后的铱苯络合物应用于苯乙酮的氢转移氢化的催化，其催化活性较铱苯大大提高，且与现场催化效果相同。在 82℃，反应 2 h，铱苯/pyme 现场催化苯乙酮转化率高达 98 %，催化其他绝大多数芳香酮的转化率高达 100 %。*(R,R)*-dach 修饰的铱苯催化一系列芳香酮的不对称氢转移氢化，转化率在 82~100 % 之间，*e.e.*值在 25~52 % 之间。

3. 采用手性三齿氮配体立体选择性合成了一对手性铱苯络合物 Os-(L-NNN) 和 Os-(D-NNN)，其 CD 光谱几乎呈镜像对称。更精准的 CD 光谱分析和绝对构型确定还有待进一步研究。

4. 通过手性 HPLC 技术首次成功拆分了手性金属中心的铱苯络合物 **4-4** 的一对对映体。分别对其进行 CD 光谱测试，两种对映异构体的 CD 谱图呈现几乎完美的镜像对称。通过计算模拟的方法将 CD 光谱与绝对构型进行了关联。

**关键词：**钌苯；铱苯；氢转移氢化；不对称催化；手性金属中心

## Abstract

Although metallabenzenes were predicted and successfully synthesized nearly 30 years ago, and few researches on its photic and electric properties were reported; it was rarely found that metallabenzenes could be as catalysts for transfer hydrogenation of aromatic ketones and this was probably because most metallabenzenes are not robust enough to withstand further chemical reactions. Recently, Professor Haiping Xia's group has reported the one-pot synthesis of stable ruthenabenzene  $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_3)(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_3$  and osmabenzene  $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_3)(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_3$ . In this dissertation, we focus on the employments of metallabenzenes and their derivatives as efficient catalysts for transfer hydrogenation (TH) of aromatic ketones and the research on octahedral stereochemistry and spectral properties of metallabenzene complexes. The main results are obtained as follows:

1. Ruthenabenzene was reacted with L-NNN [(*S*)-*N*-(pyridin-2-ylmethyl)pyrrolidine-2-carboxamide] to form a new catalytic system, which was applied as efficient catalysts for the transfer hydrogenation of aromatic ketones with high yields. Consequentially, the conversion for acetophenone was as high as 98% after reacting at 50 °C for 5 h. We also explored the effect role on steric bulk of the alkyl group of the substrate PhCOR. It was found that the conversion decreased a little when the size of R increased from methyl to cyclohexyl. The position of the ring substituent had no influence on hydrogenation results. When the substituent was changed from electron-donating Me to electron-withdrawing Cl, the conversion increased. Ruthenabenzene was reacted with (*R,R*)-dpen [(1*R*,2*R*)-(+)-1,2-diphenyl-1,2-ethanediamine] to form a new catalytic system, which could efficiently catalyze the asymmetric transfer hydrogenation of acetophenone with conversion 97% and 31% *e.e.*

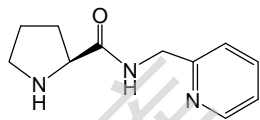
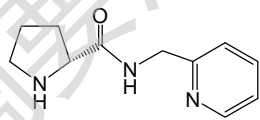
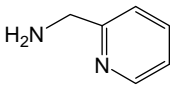
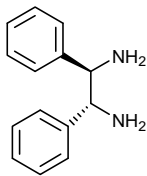
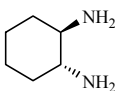
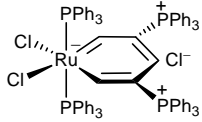
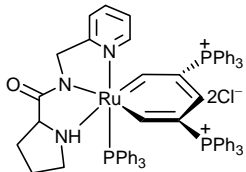
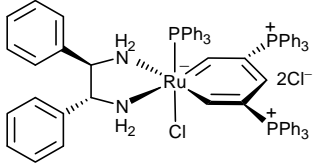
2. Osmabenzene was applied as catalysts for the transfer hydrogenation of aromatic ketones for the first time. The reaction activity was not very high with the yields from 17% to 99%. Osmabenzene was also reacted with pyme [1-(pyridin-2-yl)methanamine] to form a new catalytic system, which was much more reactive than the above osmabenzene system. The conversion for acetophenone was as high as 98% after reacting at 82 °C for 2 h, which was the same with the in-situ system of the osmabenzene and pyme. The catalysts prepared in situ from the osmabenzene and pyme could also catalyze TH of most of aromatic ketones in 100% conversions. The osmabenzene complexes prepared with chiral (*R,R*)-dach [(1*R*,2*R*)-(-)-1,2-Diaminocyclohexane] have been proven to reduce aromatic ketones by means of asymmetric TH (ATH) in high conversions (82-100%) but low to moderate *e.e.* values (25-52%). Although the enantioselectivity remains to be further improved, this is the first application of chiral metallabenzene derivatives on the ATH of aromatic ketones.

3. Chiralselective syntheses of a pair of the osmabenzene complexes, Os-(L-NNN) and Os-(D-NNN), were studied and their CD spectra are approximately of mirror image. The more accurate analysis of their CD spectra and absolute configurations still need further investigation.

4. A pair of chiral-only-at-metal osmabenzene complexes  $\Delta$ - and  $\Lambda$ -[Os(CHC(PPh<sub>3</sub>)CHC(PPh<sub>3</sub>)CH)(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>)]Cl (**4-4**) were separated and purified by chiral high-performance liquid chromatography (CHPLC) for the first time. These two enantiomers were further characterized by CD spectra, which are virtually mirror image of each other. From the computational simulation studies of the CD spectra basing on the crystal structure of **4-4**, their absolute configurations could be assigned.

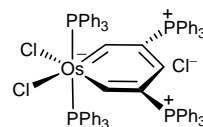
**Keywords:** Ruthenabenzene; Osmabenzene; Transfer hydrogenation; Asymmetric catalysis; Metal-centered-chirality.

## 论文中有关化合物的缩写或简称

缩写或简称	中英文名称	结构式
L-NNN	( <i>S</i> )-N-(pyridin-2-ylmethyl)pyrrolidine-2-carboxamide	
D-NNN	( <i>R</i> )-N-(pyridin-2-ylmethyl)pyrrolidine-2-carboxamide	
pyme	邻位氨基甲基吡啶 2-(aminomethyl)pyridine	
( <i>R,R</i> )-dpen	二苯基乙二胺 (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-(+)-1,2-Diphenyl-1,2-ethanediamine	
( <i>R,R</i> )-dach	环己二胺 (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-(-)-1,2-Diaminocyclohexane	
2-1	钉苯(Ruben)	
2-2	三齿氮配体取代的钉苯络合物	
2-3	( <i>R,R</i> )-dpen 取代的钉苯络合物	

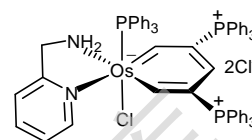
3-1

钌苯(Osben)



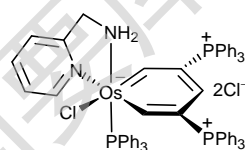
3-2

pyme 反式取代的钌苯络合物

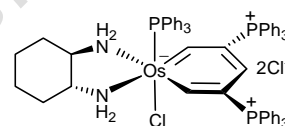


3-3

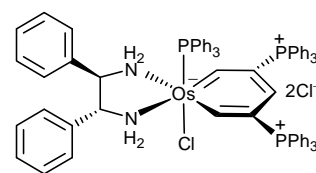
pyme 顺式取代的钌苯络合物



4-1

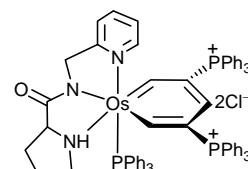
*(R,R)*-dach 取代的钌苯络合物

4-2

*(R,R)*-dpen 取代的钌苯络合物

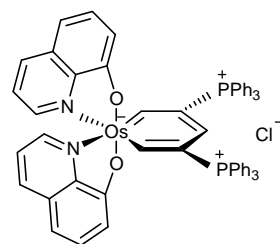
4-3

L-NNN 取代的钌苯络合物



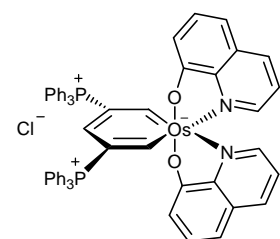
4-4-Δ

2 个八羟基喹啉取代的钌苯(Δ 构型)络合物



4-4-Δ

2 个八羟基喹啉取代的钌苯(Δ 构型)络合物



## 第一章 绪论

### 1.1 金属苯简介

1825年, Faraday发现了典型的芳香族化合物—苯<sup>[1]</sup>。1865年, kekulè引入了“芳香性”这一术语来描述这类化合物的结构、成键和独特性能<sup>[2, 3]</sup>。其后, “芳香性”被大量运用于解释和预测芳香族化合物的分子结构、化学与物理性质等的研究, 逐渐发展成有机化学的奠基石之一。一个多世纪以来, 芳香化学一直是最受关注的研究领域之一。许多芳香族化合物, 包括苯环上的一个CH基团被等电子杂原子(N、P、As、O<sup>+</sup>、S<sup>+</sup>)取代后所生成苯的同系物, 都被证实具有“芳香性”(即 $\pi$ 电子离域、高热力学稳定性、低化学反应性以及抗磁环电流等特性)<sup>[4]</sup>。

“金属苯”(Metallabenzene)是苯环上部分碳原子被过渡金属取代所形成的一系列“金属杂环己三烯”化合物的总称。与传统的含杂原子芳香化合物(例如吡啶、咪唑、噻吩等)不同的是, 金属苯中过渡金属原子的 $p$ 轨道参与配体的 $\sigma$ 成键, 过渡金属的 $d(\pi)$ 轨道参与配体的 $\pi$ 成键[主族元素由 $p(\pi)$ 轨道参与 $\pi$ 成键]<sup>[5-8]</sup>。

1979年, 理论化学家Thorn和Hoffmann最先将Hückel规则运用到金属苯的理论推测上, 预言了如图 1-1 中所示的三类金属杂环(其中, L=含孤对电子的中性配体, X=卤素)应该存在着离域键并可能显示出一些芳香性。他们认为, 六元环上的 4 个电子来自于五碳骨架上的 $p$ 轨道, 另外 2 个电子来自于金属饱和的 $d_{xz}$ 轨道, 因此, 金属苯符合Huckel的“芳香性”定义<sup>[9]</sup>。

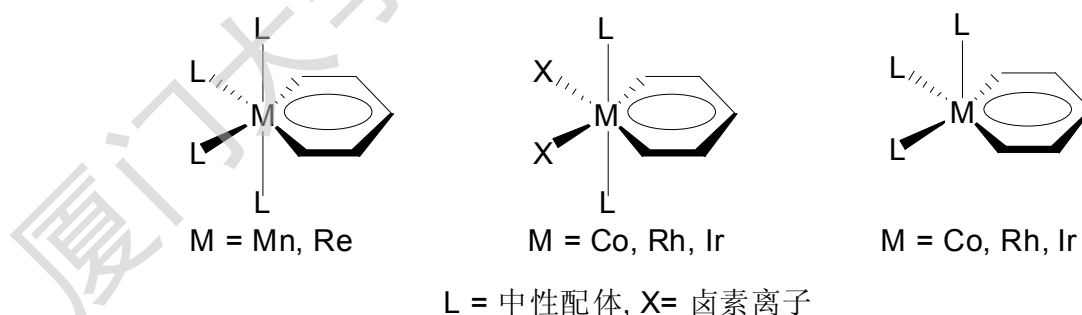


图 1-1 理论推测具芳香特性的三类金属苯

自Thorn和Hoffmann的理论推测至今, 已报道的稳定的金属杂芳香族化合物已有几十种, 其中大部分化合物表现出既有芳香族体系的性质又有过渡金属的特性。芳香族化合物的特征包括高稳定性及常态下的低反应活性。但金属苯却能进行一些独特的经典芳香族化合物无法进行的反应, 如: 和亲双烯体的环加成反应

以及重排形成环戊二烯基配合物,这意味着金属苯化合物与它们的纯有机同系物的稳定性不同<sup>[6, 10, 11-14]</sup>。近期, Frenking等<sup>[15]</sup>通过EDA(Energy Decomposition Analysis)计算对比金属苯和非环状的参比分子的 $\pi$ 成键强度,表明金属苯应被视为芳香性化合物。而金属苯特殊的活性是因为其共轭效应较苯弱。

## 1.2 金属苯的研究进展

1982年Roper等报道了第一例稳定的钷苯 **1**<sup>[16]</sup>,它是通过 $[\text{Os}(\text{CO})(\text{CS})(\text{PPh}_3)_3]$ 与两个乙炔分子环化加成反应得到。之后陆续报道了一系列由过渡金属Os、Ir、Ru、Rh、Pt等构筑的金属苯。如Hughes等在1986、1987年分别报道了**2**和**3**<sup>[17, 18]</sup>。Bleeke等在1989年报道了首例稳定的铱苯**4**<sup>[10, 19]</sup>。1995年, Jones等<sup>[20]</sup>报道了一种经低温核磁共振表征的钌苯**5**,虽然钌苯**5**在 $-30^\circ\text{C}$ 以上温度就会发生分解,仅是由低温核磁表征结果推测结构,但是它是第一个由第二过渡系金属构筑的非配位型金属苯。2010年, Jia等报道了首个稳定的铑苯**6**<sup>[21]</sup>,这是中前族过渡金属(IIIB-VIIB族)用于构筑金属苯比较少见的例子之一,尽管Thorn和Hoffmann已经于1979年在理论上预测了铑苯的存在。

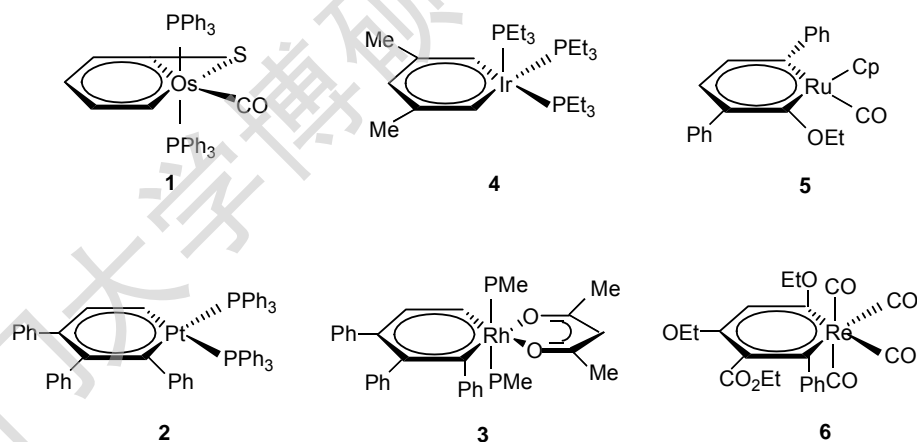


图 1-2 文献中报道的几类金属苯

目前Os、Ir、Ru是报道最多的三种构筑金属苯的金属原子,除此之外还包括Fe、Ni、Pt、Mo、Re、Ta、Nb、W等过渡金属。此外还发现了一些由金属与N、P等原子“混杂苯”及一个苯环内含两个金属的双金属杂苯分子<sup>[10, 22, 23-29]</sup>。

厦门大学夏海平课题组<sup>[30-33]</sup>在2004年报道了一种简便的一锅法合成金属苯的新方法。利用简单易得的原料 $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$ 和配位不饱和的 $\text{X}_2\text{Os}(\text{PPh}_3)_3$ 反应,制得了第一个金属苯季磷盐 $[\text{Os}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CH})$



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