

· 基础学科 ·

C_2 - 轴对称联苯类手性双膦配体的研究进展(一)

马梦林^{1,2} 张园园^{1,2} 杨 静¹ 李 伟^{1,4} 胡高波^{1,3} 付海燕² 陈 华²

(1. 西华大学物理与化学学院, 四川 成都 610039; 2. 教育部绿色化学重点实验室, 四川大学化学学院有机金属络合催化研究所, 四川成都 610064; 3. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005; 4. 贵州大学生命科学学院, 贵州 贵阳 550025)

摘 要: 手性膦配体的合成及其在手性诱导催化反应中的应用一直是不对称合成与催化研究中非常重要的研究领域之一。近 10 年来, 大量的 C_2 - 轴对称手性双膦配体被合成出来并成功地应用于不对称催化研究, 本文从 C_2 - 轴对称联苯类手性双膦配体的介绍、合成方法, C_2 - 轴对称联苯类手性双膦配体在不对称催化氢化, 以及其他不对称诱导反应中的应用 4 个方面综述了相关研究进展, 并对今后配体的合成及应用前景进行了展望。

关键词: 联苯; C_2 - 轴对称; 手性双膦配体; 不对称; 催化

中图分类号: O627.5 文献标志码: A 文章编号: 1673 - 159X(2013)01 - 0007 - 09

doi: 10.3969/j.issn.1673-159X.2013.01.002

Progress of the Study on C_2 -symmetric Biphenyl Bisphosphine Ligands(一)

MA Meng-lin^{1,2}, ZHANG Yuan-yuan^{1,2}, YANG Jing¹, LI Wei^{1,4}, HU Gao-bo^{1,3},
FU Hai-yan¹, CHEN Hua²

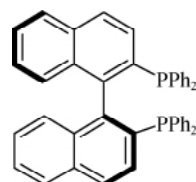
(1. School of Physics and Chemistry, Xihua University, Chengdu 610039 China; 2. Key lab of Green Chemistry and Technology of Ministry of Education, The Institute of Homogeneous Catalysis, Faculty of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064 China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005 China; 4. College of Life Science, Guizhou University, Guiyang 550025 China)

Abstract: A vast number of biphenyl atropisomeric diphosphine ligands are successfully applied in asymmetric catalysis. The synthesis and applications of this type of ligands are a continuous interesting theme in organic chemistry. This review describes recent progress in synthesis and application of C_2 -Symmetric diphosphine ligands in the asymmetric catalysis hydrogenation and other asymmetric induced reaction. And the future ligand synthesis and application are predicted.

Key words: biphenyl; C_2 -symmetry; atropisomeric chiral; asymmetry; catalysis

双键的立体选择性加氢是一高技术含量的获得手性碳原子的有效手段, 双膦配位络合物在其中发挥着至关重要的作用^[1]。近 20 a 内, 已有约 2 000 多个手性膦配体相继被合成出来, 但其中只有少数配体在工业不对称催化领域中具备应用前景, 其中有代表性的如 Noyori 的 BINAP(图 1)^[2]。这些具有代表性的手性膦配体的成功, 大大地推动了手性膦配体在基础研究和工业应用技术研究方面

的发展。



BINAP

图1 BINAP 结构式

目前, 设计与合成不同结构母体, 不同取代基

收稿日期: 2012-09-21

基金项目: 国家自然科学基金(20272037); 教育部博士点基金(20080610022); 四川自然科学基金重点项目(07ZA109)

作者简介: 马梦林(1975 -), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为有机合成、生物有机化学。

的手性膦配体并将其应用于各种不对称催化反应的研究工作仍十分活跃。手性膦配体按磷原子的个数分类,可分为手性单膦配体、手性双膦配体和手性多膦配体,其手性可体现在磷原子上,也可体现在侧链的某1个原子上,也可二者皆有手性,或整个配体分子具有手性。本文对 C_2 -轴对称联苯类手性双膦配体近10年来在设计与合成、结构与功能等方面的国内外研究进展进行了总结,并对今后配体的合成及应用前景进行了展望。

1 C_2 -轴对称联苯类双膦配体的简介

母体结构为联萘的BINAP作为一最为经典的手性诱导配体,已被国内外学者大量应用于各种过渡金属催化的不对称加氢反应之中,特别是钌和铑催化的加氢反应,获得了巨大的成功^[3]。 C_2 -轴对称联苯类双膦配体与联萘配体结构类似,同样在不对称催化诱导反应中具有优异的性能,但其比联萘膦配体更易于修饰,更易引入不同电子效应或不同位阻的基团,以获得对不同催化底物良好的催化性

能。首先分类对 C_2 -轴对称手性联苯类双膦配体作一介绍。

1.1 6,6'-二甲基取代BIPHEMP型双膦配体

Schmid等^[4-5]相继报道了 C_2 -轴对称配体BIPHEMP及 L_1 、 L_2 的合成,BIPHEMP的Rh(I)络合物在催化丙烯胺异构化反应和Ru(II)络合物在催化氢化烯丙醇和 β 酮酯反应中表现出了和BINAP相当的优异催化能力,随后Achiwa报道了配体BIMOP^[6]和MOC-BIMOP^[7]。2003年Henschke等设计合成了多甲基取代的膦配体HexaPHEMP^[8]、Xyl-HexaPHEMP^[8]、Xyl-TetraPHEMP^[9]和MeO-xyl-BIMOP^[10],并以其Ru络合物为催化剂进行了芳香酮、 β -乙酰胺基- α -丁烯酸酯和2-甲基喹啉的催化加氢反应研究。类似的配体还有完全甲基化的OctaPHEMP,其Rh络合物被应用于 α -乙酰胺基肉桂酸酯的催化加氢^[11]。6,6'-二甲基取代BIPHEMP型双膦配体结构如图2所示。

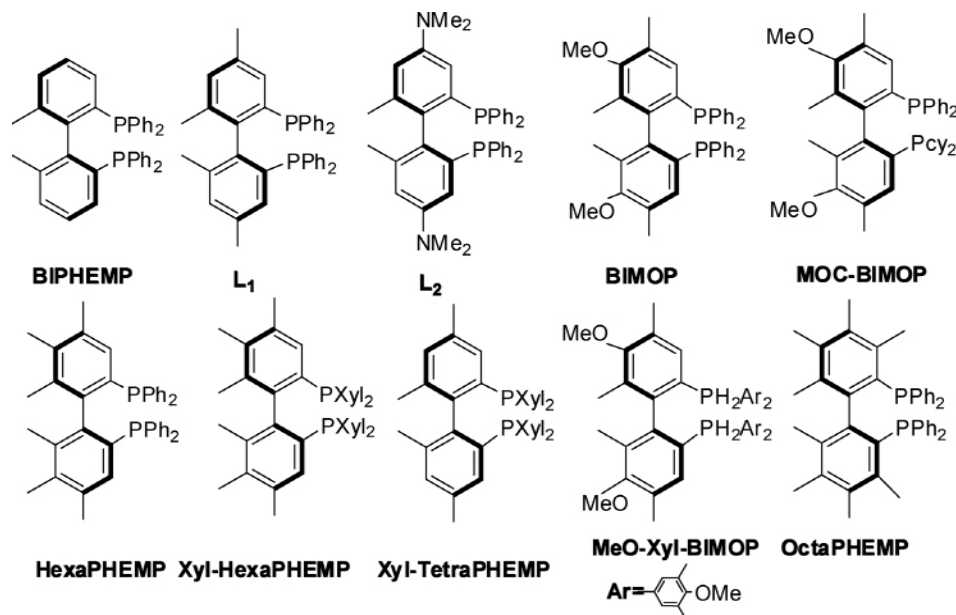


图2 6,6'-二甲基取代BIPHEMP型双膦配体的结构

膦上所联为3,5-二甲基取代苯的 C_2 -轴对称配体Xyl-TetraPHEMP,其钌络合物在苯乙酮的催化加氢反应中表现出了优异的立体选择性,催化反应的 *e. e.* 值远高于膦上所联为苯基的配体。BINAP、MeO-BIPHEP和HexaPHEMP的研究结论认为Xyl-TetraPHEMP等3,5-取代苯基类配体能提供优良的反应活性和立体选择性。Pregosin将这种趋势称为3,5-二烷基间位效应(3,5-dialkyl meta

-effect) 膦上所联3,5-取代基能阻碍碳磷键(P-C)的旋转,在中心周围提供一个更有利于不对称催化反应的手性环境,对底物施加更为直接的影响。2004年Pregosin等^[12-13]进一步研究了钌催化的Heck芳基化反应、烯丙基的硅氢化反应和Ox-abenzonorbornadiene的烷基化开环反应中的3,5-二烷基间位效应(3,5-dialkyl meta-effect),充分证实了双膦配体间位二烷基能提供有利于不对称

催化的刚性手性环境的立体效应,对催化底物施加了直接的影响。

1.2 6,6'-二甲氧基取代 MeO-BIPHEP 型双膦配体

Schmid 等^[14]的 MeO-BIPHEP 的巧妙结构设计和成功合成为 C_2 -轴对称手性双膦配体的研究提供了一个全新的发展方向,配体 MeO-BIPHEP 上的 6,6'-二甲氧基能提供适当的刚性,使得 C_2 -轴对称的联苯骨架稳定性得以提高,催化活性与立体选择性也大大提高,并能适用于更多不同类型的前手性底物催化氢化。Schmid 等^[14]的 MeO-BIPHEP 成为了继 Noyori 的 BINAP 后的又一经典配体。Schmid 及其合作者建立了庞大的手性双膦配体库,并在此过程中研究了不同的 C_2 -轴对称手性双膦配体合成方法,同时扩展了多类型的催化反应底物,获得了大量的不对称加氢反应实验数据,申请了多项不同取代 MeO-BIPHEP 类配体的专

利^[15]。6,6'-二甲氧基取代 MeO-BIPHEP 型双膦配体结构如图 3 所示。

张绪穆等^[16-17]研究报道了 3,3'-二苯基配体 *o*-Ph-hexaMeO-BIPHEP 和 *o*-Ph-MeO-BIPHEP^[17],其铑配合物在不对称氢化多种 α -脱氢氨基酸衍生物反应中表现出了良好的催化活性,研究认为 3,3'-二取代基能抑制联苯自由旋转,增加了刚性利于催化反应立体选择性的提高,从而获得良好催化效果。类似配体如 3,3'-二羟基或烷氧基配体 L_3 ^[18],3,3'-二烷基配体 L_4 ^[19] 和 Birgit 等^[20]的 Cl-MeO-BIPHEP,其中 Cl-MeO-BIPHEP 催化性能优异,被广泛应用。

6,6'-二甲氧基配体还有本课题组合成的系列含供电子基配体 *p*-Alkoxy-MeO-BIPHEP^[21-23] 和 Korenaga 等^[24]的缺电子双膦配体 MeO-F₁₂-BIPHEP 和 MeO-F₂₈-BIPHEP^[24]。

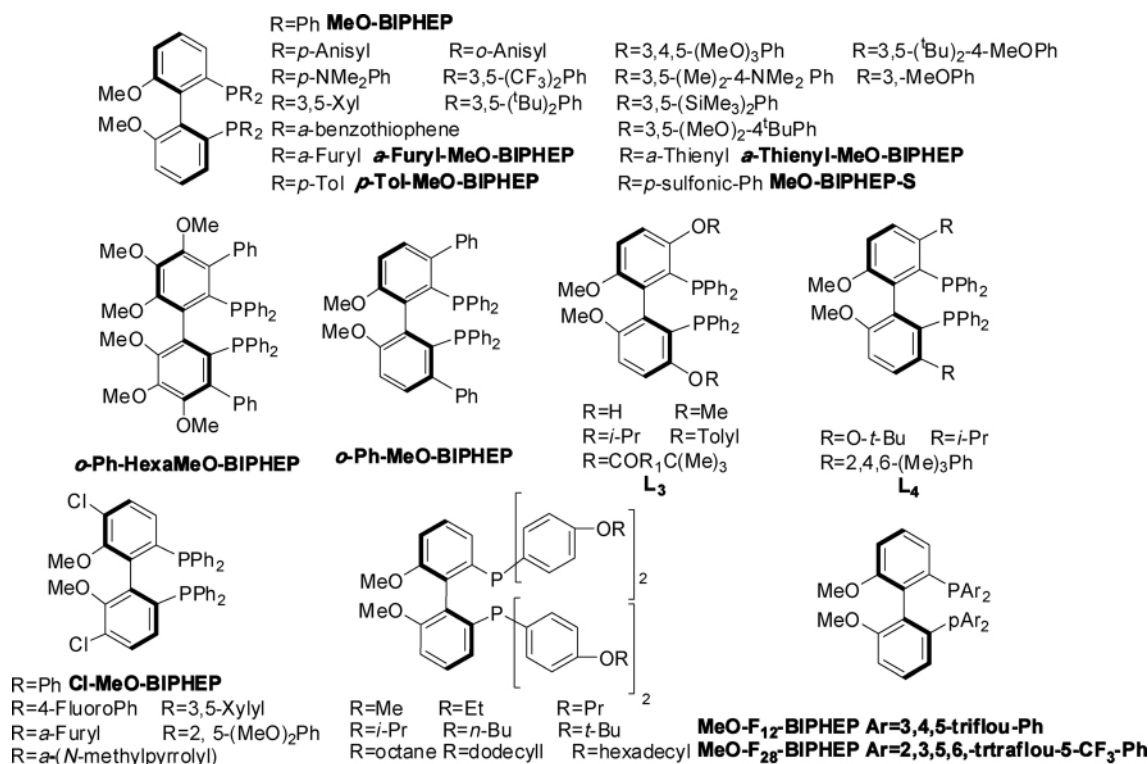


图 3 6,6'-二甲氧基取代 MeO-BIPHEP 型双膦配体

1.3 6,6'-环烷基、环烷氧基取代手性双膦配体

在 Schmid 等^[4-5]的桥联配体 L_5 基础上,张绪穆等^[16-17]合成了系列二面角可调整的配体 Tunaphos,因桥联碳原子数不同导致二面角大小不同,并证实手性骨架的二面角对不对称催化反应的立体选择性存在较大影响,小的二面角有利于对映选

择性的提高,例如配体 Tunaphos 应用于钌催化的 β -酮酸酯氢化反应时,配体 C_4 -Tunaphos 获得了最好的立体选择性,而应用于钌的催化氢化乙酸烯醇(enol acetates)反应中,配体 C_2 -Tunaphos 表现出最好的立体选择性^[25-26]。

2001 年 Takao Saito 等^[27]研究认为 C_2 -轴对称

配体中手性骨架的二面角对于不对称催化氢化反应的立体选择性具有非常大的影响。如在2-羰基丙醇催化氢化制备(2*R*)-1,2-二丙醇的反应中3种配体BINAP、BIPHEMP和MeO-BIPHEMP的*e. e.*值分别为89.0%、90.5%和92.5%。3种配体的钌络合物二面角分别为73.49°、72.07°和68.56°,即二面角小*e. e.*值高。为了获得更小的二面角和更大的刚性,Saito等设计合成了1,3-苯并二氧环手性骨架配体SEGPHOS^[27]。2002年陈新滋院士在SEGPHOS环氧基骨架上再引入了2个新的手性中

心,合成了配体L₆^[28]。同年陈新滋院士和Genet相继报道的SYNPHOS^[29-31]和电子效应、立体特征能较好匹配的缺电子二氟代配体Difluorpos^[32-33]均为性能优异的配体,被大量应用于各种催化反应。此外这类配体还有对BINAP进行结构修饰的H₈-BINAP^[34-35],L₇、L₈和L₉^[36],上海有机所的L₁₀、L₁₁和L₁₂^[37],以及张绪穆等^[38]的L₁₃和L₁₄。6,6'-环烷基、环烷氧基取代手性双膦配体的结构如图4所示。

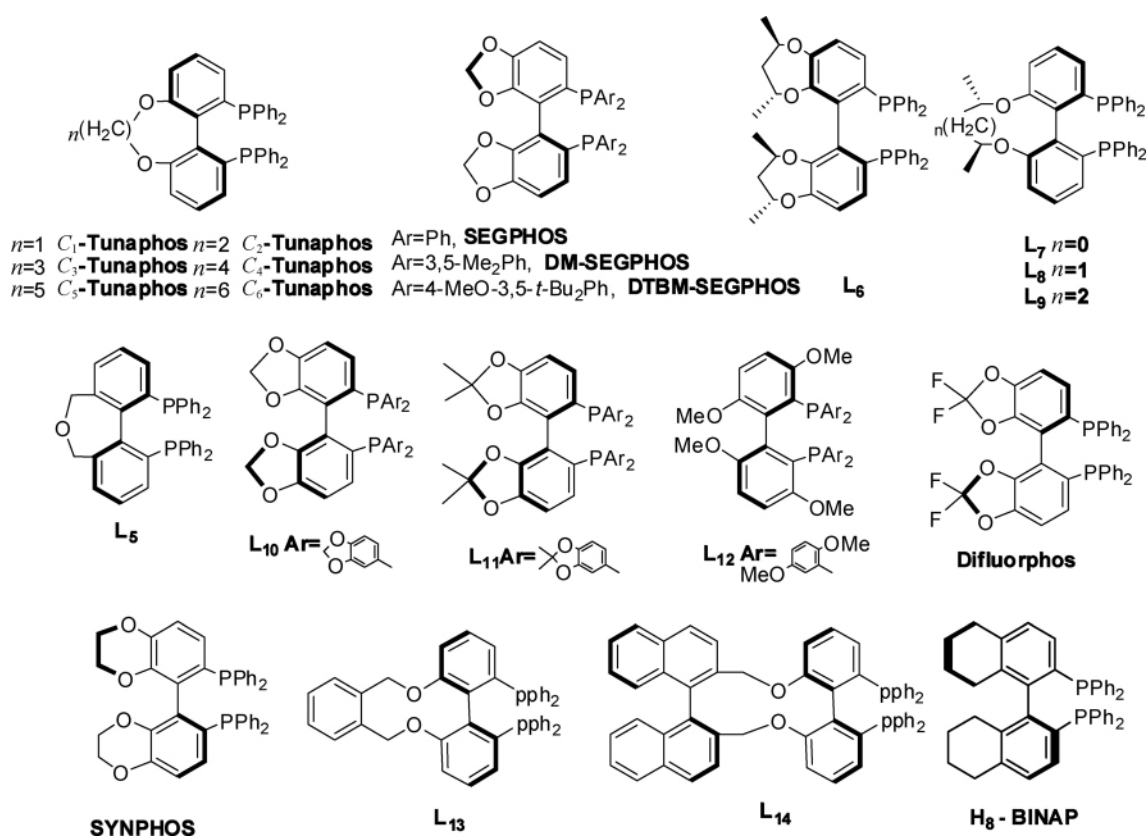


图4 6,6'-环烷基、环烷氧基取代手性双膦配体的结构

1.4 其他取代基及骨架手性双膦配体简介

其他取代基的C₂-轴对称配体主要有烷基膦型配体BICHEP^[39]、MeO-BICHEP^[4-5]和L₁₅^[11]等。Genet等将BINAP和MeO-BIPHEP结合构成手性骨架,合成了不含C₂-轴对称的手性双膦配体MeO-NAPhePHOS^[40]和TriMe-NAPhePHOS^[41],其钌络合物催化多种β酮酸酯中表现出了与MeO-BMPHEP和BINAP等配体相当的活性。2011年周永贵等对MeO-BMPHEP结构进行修饰合成了多个6,6'强吸电子基的配体L₁₉,并用于喹啉不对称

催化氢化^[42]。

结构修饰的配体还有负载、水溶等配体,如复旦王全瑞等的水溶性配体MeO-PEG-BIPHEP^[43]和周永贵等的配体L₁₆^[44],以及Steiner等合成的硅胶负载手性双膦配体L₁₇、L₁₈^[45],并以固载配体进行了α-乙酰胺基肉桂酸酯(MAC)和苯甲酰基甲酸酯(methyl phenylglyoxylate)的催化加氢研究,同时进行了催化剂循环利用实验。其他取代基及骨架手性双膦配体结构如图5所示。

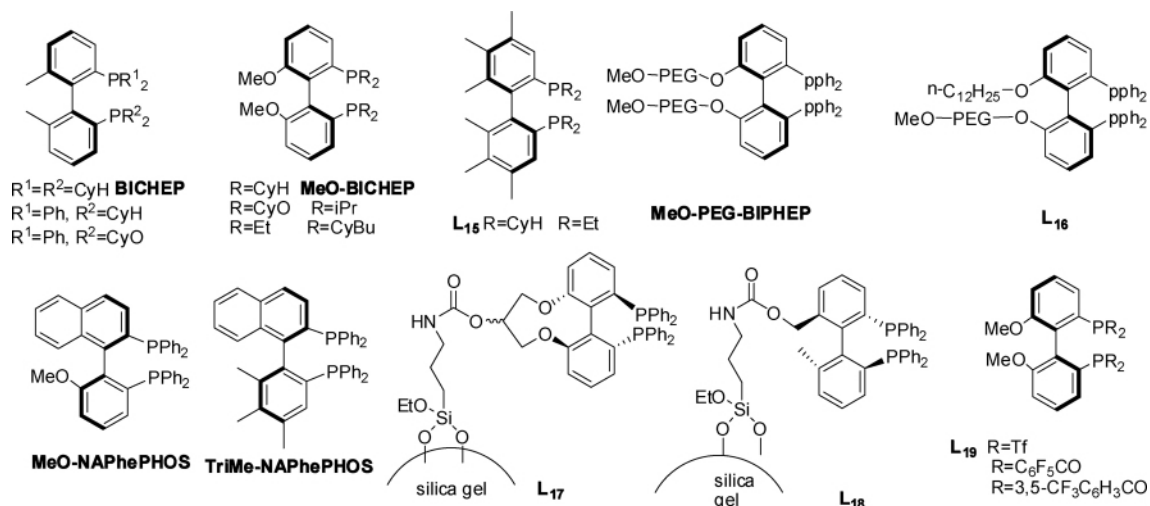


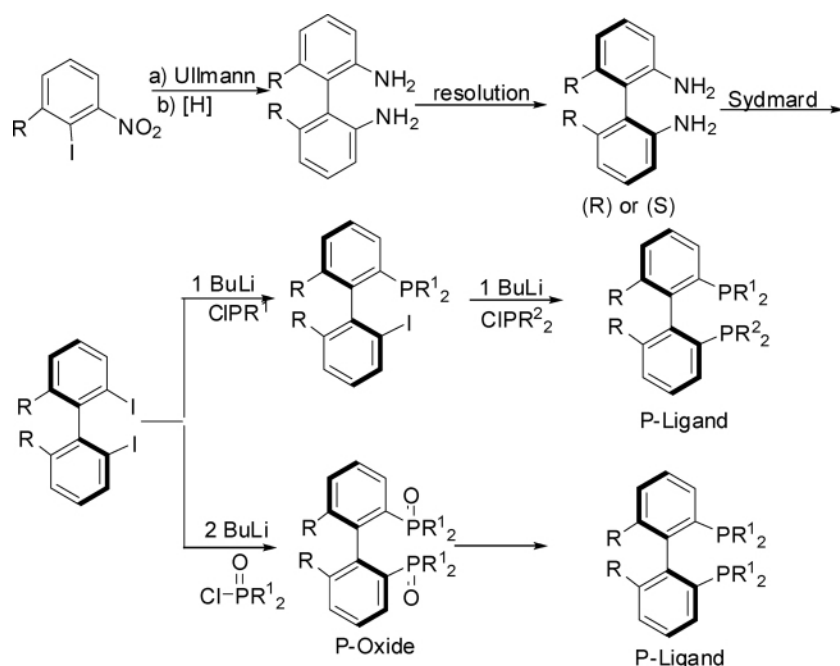
图 5 其他取代基及骨架手性双膦配体结构

2 C_2 -轴对称手性联二芳基双膦配体的合成方法介绍

随着 BIPHEMP 和 MeO-BIPHEP 等 C_2 -轴对称手性双膦配体在不同类型不对称催化反应中的应用进一步增加,随着它们在过渡金属络合催化反应中的更为优异的性能不断被发现, C_2 -轴对称联苯类手性双膦配体合成方法研究工作也取得了大量成果。膦化学中多种合成策略被应用于手性膦配体的制备中,合成路线也呈现出多样化和简单化的发展趋势。

2.1 传统的原料为手性卤代联苯的双膦配体合成工艺

1988 年 Schmid 在其 C_2 -轴对称手性双膦配体 BIPHEMP 制备中采用了以次磷酸的取代物 R_2PCl 或磷酸衍生物 $R_2P(O)Cl$ 与卤代联苯反应获得手性双膦配体的合成路线^[4],此路线也是 MeO-BIPHEP 等 C_2 -轴对称手性双膦配体较常用的一条合成路线。以次磷酸的取代物 R_2PCl 或磷酸衍生物 $R_2P(O)Cl$ 与卤代联苯为原料制备 C_2 -轴对称手性双膦配体的路线如图 6 所示。

图 6 以次磷酸的取代物 R_2PCl 或磷酸衍生物 $R_2P(O)Cl$ 与卤代联苯为原料制备 C_2 -轴对称手性双膦配体的路线

此合成路线首先以正丁基锂和卤代联苯反应制备相应锂代联苯,其再与次磷酸取代物 R_2PCl 反

应制备手性双膦配体;也有其他文献报道,合成反应以磷酸衍生物 $R_2P(O)Cl$ 与金属锂代联苯反应制

备得到双磷氧化物,其再经还原合成目标双磷配体。上述合成路线,手性拆分多在二胺化合物前体、二卤代物阶段或双磷氧化物(P-Oxide)阶段完成,其磷氧化物还原目前几乎所有的文献都选用三氯硅烷作还原剂^[11]。

此合成路线中二取代氯化磷($R_2\text{P-Cl}$)是一非常关键的合成中间体,当取代基R为苯环时二苯基氯化磷 $\text{Ph}_2\text{P-Cl}$ 的合成工艺非常成熟,目前已大量制备作为市售化学品出售,易于购得;因此它对于合成磷上所联取代基为苯环($R = \text{Ph}$)的这类手性双磷配体来说仍是高效可行的。但对于与磷相联的基团为其他更为复杂结构的手性双磷配体,其二取代

氯化磷($R_2\text{P-Cl}$)就需要进行相应制备,因此存在一定缺陷。BIPHEMP^[4]、BICHEP^[39]、Tunaphos^[25-26]、OctaPHEMP^[11]以及Togni^[45]和Pugin的硅胶附载手性双磷配体等配体的文献合成方法是通过此途径实现的。

2.2 以手性羟基联苯为原料合成双磷配体

以手性的羟基联苯为原料合成双磷配体也是目前手性双磷配体的一条主要合成路线。以手性的羟基联苯为原料制备 C_2 -轴对称手性双磷配体的路线如图7所示。

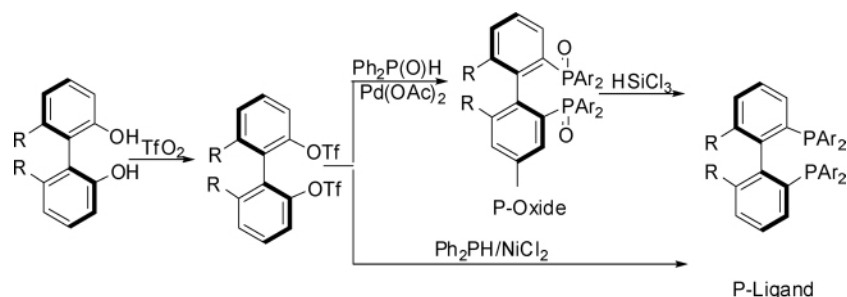


图7 以手性的羟基联苯为原料制备 C_2 -轴对称手性双磷配体

此合成路线借鉴于BINAP的合成,取代的 C_2 -轴对称羟基联苯与三氟甲基磺酸酐在吡啶催化下得到此合成路线的重要中间体,其在 NiCl_2 催化下与磷化氢二取代物($R_2\text{PH}$)反应得到目标 C_2 -轴对称磷配体。配体TriMe-NAPhePHOS^[41]、NAPhePHOS^[40]、3,3'-二氯代MeO-BIPHEP配体^[20]和Xyl-HexaPHEMP^[8]就是通过此方法制备的。

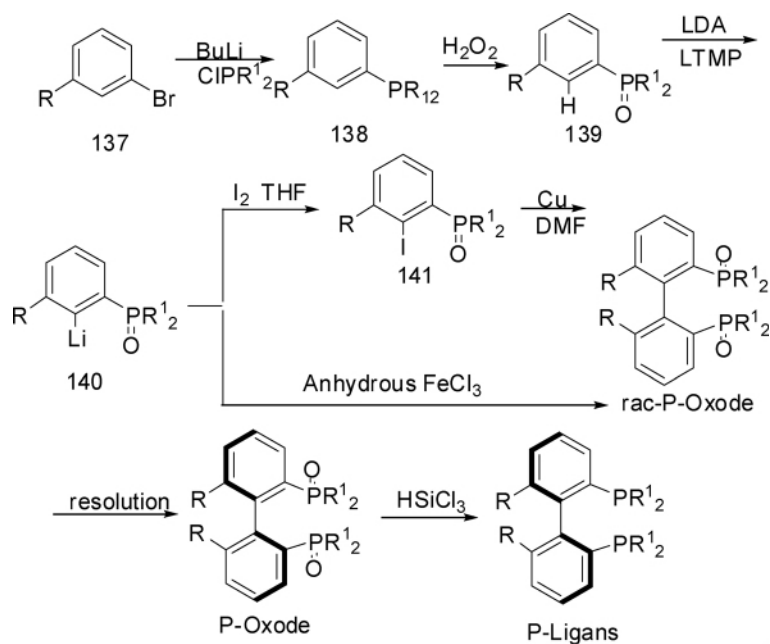
2.3 先磷化再偶联合成手性双磷配体工艺

1991年Schmid在MeO-BIPHEP的合成中采用以二芳基氯化磷与卤代芳环反应得到取代磷氧化物,取代磷氧化物以LDA或LTMP为碱实现邻位锂化、再经碘代、Ullmann反应偶合得联苯系列磷配体^[14]。以次磷酸的取代物 $R_2\text{P-Cl}$ 与卤代苯为原料制备 C_2 -轴对称手性双磷配体的路线如图8所示。

其中偶联反应是整个合成过程中最为关键的一步,目前文献报道的主要方法有经取代磷氧化物邻位锂化、碘代,然后通过Ullmann反应偶合制得双磷氧化物(rac-P-Oxide)。锂化反应中最为常用的锂试剂为二异丙基胺基锂(LDA),也有文献报道采用四甲基哌啶锂(LTMP)作锂化试剂,本课题组在研究过程中发现LTMP的锂化效果略好于LDA,但

二者相差不大。2003年Genet报道了另一种偶联方法,获得取代磷氧化物锂化后,以无水三氯化铁作偶联试剂直接进行氧化偶联,其在SYNPHOS磷配体的合成中也对比了碘代Ullmann和三氯化铁2种不同的偶联方法,获得了相当的收率(50%),同时详细考察了多种锂试剂以及反应温度对三氯化铁偶联收率的影响^[31]。本课题组在MeO-BIPHEP制备实验研究过程中也发现碘代、Ullmann反应偶合与三氯化铁偶联总收率几乎相同,而以三氯化铁进行氧化偶联反应步骤少,操作简单,同时试剂成本大大降低^[22]。在上述合成路线中,均在双磷氧化物(P-Oxide)以酒石酸为拆分剂进行手性拆分。

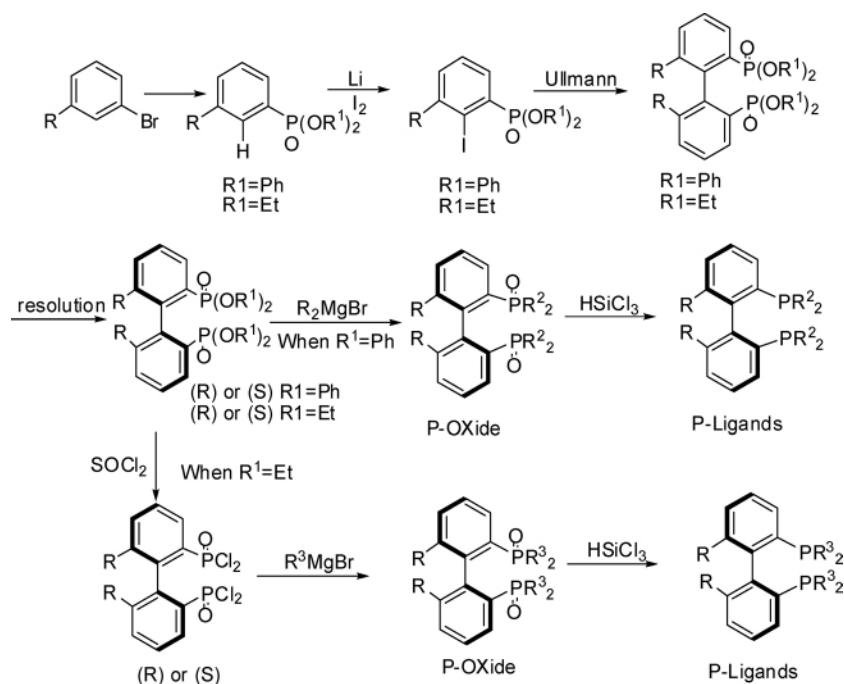
Schmid的这条合成路线被多人借鉴,用于多种6,6'-二甲氧基取代 C_2 -轴对称联苯类双磷配体的合成,如 o -Ph-MeO-BIPHEP^[17]、 o -Ph-hexaMeO-BIPHEP^[17]、Xyl-TetraPHEMP^[9]和3,3'-二取代MeO-BIPHEP配体^[18]。另外环烷氧基取代 C_2 -轴对称双磷配体如SEGPHOS、DM-SEGPHOS、DTBM-SEGPHOS^[27]、Difluorophos^[32]以及SYNPHOS^[29]等的制备也多采用此工艺路线。

图 8 以次磷酸的取代物 $R_2\text{P}(\text{Cl})$ 与卤代苯为原料制备 C_2 -轴对称手性双膦配体的路线图

这条合成路线与前述的传统的原料为手性卤代联苯的双膦配体合成工艺一样,也存在共同的不足点。其一,合成工艺需要预先制得各种二取代氯化膦($R_2\text{P}(\text{Cl})$),对于每一个不同取代基的 C_2 -轴对称配体需要从第 1 步起就单独合成,整个合成工艺没有能共用的中间体。其二,对于每一种新的 C_2 -轴对称双膦氧化物($rac\text{-P-Oxide}$),其拆分都需要独立完成,增大了合成的难度和不确定性。

2.4 以磷酸二酯为原料的 C_2 -轴对称联苯双膦配体制备方法

Schmid 等研究了以 6,6'-二甲氧基联苯-2,2'-二(磷酸二苯酯)为共用中间体的 C_2 -轴对称手性联苯双膦配体合成方法,其最大的优点在于能避免出现单独合成二芳基氯化膦 $\text{Ar}_2\text{P}(\text{Cl})$ 和单独拆分双膦氧化物($rac\text{-P-Oxide}$)的情况。以磷酸酯与卤代苯为原料制备 C_2 -轴对称手性双膦配体的方法如图 9 所示。

图 9 以磷酸酯与卤代苯为原料制备 C_2 -轴对称手性双膦配体的方法

以 6,6'-二甲氧基联苯-2,2'-二(磷酸二乙酯)为中间体的合成路线中如磷酸二乙酯没有足够的活性与格氏试剂发生取代反应,可以采用二氯亚砷与之反应制成相应的磷酸酰氯衍生物,它可以与多种不同的格氏试剂反应,如 3 或 4 位单取代苯、3,5 二取代苯、3,4,5 三取代苯、五取代芳基和一二级烷基的格氏试剂反应,它甚至还能与邻溴茴香醚或 4-溴-硫茆的格氏试剂反应得到相应的 C_2 -轴对称双膦氧化物。多种不同取代的 MeO-BIPHEP 衍生物均可通过此路线进行制备。

本课题组对此方法进行了改进,从易获得的间溴苯甲醚出发,利用改进后的方法经 6 步反应合成了手性双膦配体 (R)-和 (S)-6,6'-二甲氧基-2,2'-二(二芳基膦基)-1,1'-联苯。改进后的方

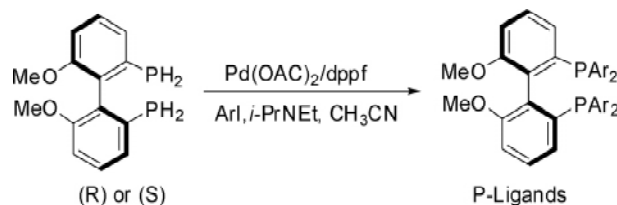


图 10 以手性亚膦联苯为原料经 Pd 催化碳膦键形成合成双膦配体的路线

采用了 Pd 和 1,1'-双(二苯基膦)二茂铁(DPPF)催化 P-C 偶联反应实现了手性亚膦与各种电子特征不同的碘代芳香化合物反应,合成了如烷氧基、酯基、氰基、氯代和三氟甲基等的基团取代的 MeOBIPHEP 衍生物。

到目前为止,文献报道了约 100 多个 C_2 -轴对称联苯骨架手性双膦配体的制备与应用,其中部分 C_2 -轴对称联苯类手性双膦配体已被广泛应用于各类过渡金属催化的不对称催化反应之中,在全部膦配体研究中占有一席之地。陈新滋院士等^[47]还合成并报道了多种手性 C_2 -轴对称联芳杂环骨架的双膦配体,其中以 3,3'-联吡啶类双膦配体 P-Phos 为代表的联吡啶配体都具有良好的催化活性,并被广泛应用,本课题组也进行了相关研究,本文未对其作详细介绍^[47]。

不对称合成与催化研究自上世纪 90 年代起得以迅速的发展,其在基础研究领域与相应的手性技术开发方面都取得了大量的研究成果,为人类造福。 C_2 -轴对称联苯类双膦配体作为其中配体研究中重要的一分支,国内外学者进行了大量的研究工作,取得一定的进展。 C_2 -轴对称联苯类双膦配

体与联萘膦配体相比,二者均具有优异的不对称诱导催化能力, C_2 -轴对称联苯双膦配体比联萘配体更易于进行修饰,它可引入各种立体和电子效应不同的取代基团,从而适应对不同底物的不对称诱导催化要求。毫无疑问,为了实现更为高效和快速的催化并提高其立体选择性,进而适应不同催化前体的结构需求,研究不同取代结构,不同电子特征和不同空间构型的手性配体和相应催化剂仍具有重要意义^[48]。总之,合成新型的手性膦配体,发展高对映选择性和高活性的新型 C_2 -轴对称联苯类手性配体催化剂依然是今后不对称催化反应研究的重要内容。

2.5 以手性亚膦联苯为原料经 Pd 催化碳膦键形成合成双膦配体

2011 年 Michelet 报道了以醋酸钯和 1,1'-双(二苯基膦)二茂铁(DPPF)催化手性亚膦取代联苯与碘代芳胺合成 MeO-BIPHEP 及其衍生物工艺^[46],它同样能避免出现单独合成二芳基氯化膦 Ar_2P-Cl 和单独拆分双膦氧化物(*rac*-P-Oxide)的情况。以手性亚膦联苯为原料经 Pd 催化碳膦键形成合成双膦配体的路线如图 10 所示。

体与联萘膦配体相比,二者均具有优异的不对称诱导催化能力, C_2 -轴对称联苯双膦配体比联萘配体更易于进行修饰,它可引入各种立体和电子效应不同的取代基团,从而适应对不同底物的不对称诱导催化要求。毫无疑问,为了实现更为高效和快速的催化并提高其立体选择性,进而适应不同催化前体的结构需求,研究不同取代结构,不同电子特征和不同空间构型的手性配体和相应催化剂仍具有重要意义^[48]。总之,合成新型的手性膦配体,发展高对映选择性和高活性的新型 C_2 -轴对称联苯类手性配体催化剂依然是今后不对称催化反应研究的重要内容。

参 考 文 献

- [1] Tang W J, Zhang X M. New Chiral Phosphorus Ligands for Enantioselective Hydrogenation [J]. Chem. Rev., 2003, 103: 3029-3069.
- [2] Noyori R. Asymmetric Catalysis: Science and Opportunities (Nobel Lecture) [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41: 2008-2022.
- [3] Noyori R, Ohkuma T. Asymmetric Catalysis by Architectural and Functional Molecular Engineering: Practical Chemo- and Stereoselective Hydrogenation of Ketones [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40: 40-73.

- [4] Schmid R, Cereghetti M, Heiser B. Axially Dissymmetric Bis (triaryl) phosphines in the Biphenyl Series: Synthesis of (6- β' -dimethylbiphenyl-2,2'-diyl) bis(diphenylphosphine) (BIPHEMP) and Analogues, and Their Use in Rh-catalyzed Asymmetric Isomerizations of *N,N*-diethylerylamine [J]. *Helv. Chem. Acta.*, 1988, 71: 897-929.
- [5] Schmid R, Cereghetti M, Foricher J. New Developments in Enantioselective Hydrogenation [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1996, 68 (1): 131-138.
- [6] Yamamoto N, Murata M, Motimoto T, et al. Synthesis of Axially Dissymmetric Biphenylbisphosphine Ligands, Bimops and Asymmetric Hydrogenation of Catalyzed by Their Ruthenium Complexes [J]. *Chem Pharm. Bull.*, 1991, 39: 1085-1087.
- [7] Yoshikawa K, Yamamoto N, Murata M, et al. A New Type of Atropisomeric Biphenylbisphosphine Ligand, (R)-MOC-BIMOP and Its Use in Efficient Asymmetric Hydrogenation of α -aminoketone and Itaconic acid [J]. *Tetra. Asym.*, 1992, 3: 13-16.
- [8] Henschke J P, Burk M J, Casy G. Synthesis and Application of HexaPHEMP, a Novel Biaryl Diphosphine Ligand [J]. *Adv. Synth. Catal.*, 2003, 345: 300-307.
- [9] Henschke J P, Antonio Z G, Moran P. A Concise Synthesis of a New Xylyl-biaryl Diphosphine Ligand for Asymmetric Hydrogenation of Keton [J]. *Tetra. Lett.*, 2003, 44: 4379-4383.
- [10] Malan C G, Antonio Z G, Henschke. Preparation of Aryl Phosphine Chiral Ligands and Their Ruthenium Complexes for Asymmetric Catalysis: US, WO03048137 [P]. 2001-11-30.
- [11] Shibata T, Tsuruta H, Danjo H, et al. Preparation of an Optically Active Bis(diethylphosphino) biphenyl Ligand Designed for Highly Reactive Catalytic Processes [J]. *J. of Mol. Catal. A: Chemical*, 2003, 196: 117-124.
- [12] Trabesinger G, Albinati A, Feiken N. Enantioselective Homogeneous Catalysis and the "3,5-Dialkyl Meta-Effect". MeO-BIPHEP Complexes Related to Heck, Allylic Alkylation, and Hydrogenation Chemistry [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119: 6315-6323.
- [13] Dotta P, Kumar P G, Pregosin P S. 3,5-Dialkyl Effect on Enantioselectivity in Pd Chemistry: Applications Involving Both Bidentate and Monodentate Axialiarities [J]. *Organometallics*, 2004, 23: 2295-2304.
- [14] Schmid R, Foricher J, Cereghetti M. Axially Dissymmetric Diphosphines in Biphenyl Series: Synthesis of (6- β' -dimethoxybiphenyl-2,2'-diyl) bis(diphenylphosphine) ("MeO-BIPHEP") and Analogues Via an Ortho-lithiation/Iodination Ullmann-reaction Approach [J]. *Helv. Chim. Acta.*, 1991, 74: 370-389.
- [15] Foricher J, Heiser B, Schmid R. Chiral Phosphines: US, US5274125 [P]. 1991-03-15.
- [16] Tang W J, Chi Y X, Zhang X M. An Ortho-substituted BIPHEP Ligand and Its Application in Rh-catalyzed hydrogenation of cyclic enamides [J]. *Org. Lett.*, 2002, 4: 1695-1698.
- [17] Wu S L, He M S, Zhang X M. Synthesis of Ortho-phenyl Substituted MeO-BIPHEP Ligand and Its Application in Rh-catalyzed Asymmetric Hydrogenation [J]. *Tetra. Asym.*, 2004, 15: 2177-2180.
- [18] Gorobets E, Sun G R, Wheatley B M. Synthesis, Resolution and Application of 3,3'-bis(RO)-MeO-BIPHEP and 3,3'-disubstituted Derivatives [J]. *Tetra. Lett.*, 2004, 45: 3597-3601.
- [19] Gorobets E, Wheatley B M, Keay B A. Avoiding the Classical Resolution During the Synthesis of MeO-BIPHEP and 3,3'-disubstituted derivatives [J]. *Tetra. Lett.*, 2005, 46: 3843-3846.
- [20] Birgit D H, Kralik J, Agel F. New Route to Biarylphosphines with Axial Chirality as Ligands for Enantioselective Hydrogenation [J]. *Adv. Synth. Catal.*, 2004, 346: 979-982.
- [21] Ma M L, Peng Z H. Synthesis of New MeO-BIPHEP-type Chiral Diphosphines by an Improved Way [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2006, 24: 1391-1396.
- [22] 方春梅, 马梦林, 陈华. 联苯类手性双膦配体的合成方法改进 [J]. *有机化学*, 2006(2): 252-255.
- [23] 郭舒, 马梦林, 陈华. 三芳基膦配体的合成研究 [J]. *有机化学*, 2007(4): 532-535.
- [24] Korenaga T, Osaki K, Maenishi R. Electron-Poor Chiral Diphosphine Ligands: High Performance for Rh-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Arylboronic Acids at Room Temperature [J]. *Org. Lett.*, 2009, 11: 2325-2328.
- [25] Zhang Z, Qian H, Longmire J. Synthesis of Chiral Bisphosphines With Tunable Bite Angles and Their Applications in Asymmetric Hydrogenation of α -ketesters [J]. *Org. Chem.*, 2000, 65: 6223-6226.
- [26] Wu S L, Tang W J, Lin M. Highly Enantioselective Hydrogenation of Enol Acetates Catalyzed by Ru-TunaPhos Complexes [J]. *Org. Lett.*, 2002, 4: 4495-4497.
- [27] Saito T, Yokozawa T, Ishizaki T. Synthesis of Chiral Bisphosphines with Tunable Bite Angles and Their Applications in Asymmetric Hydrogenation of β -Ketoesters [J]. *Adv. Synth. Catal.*, 2001, 343: 264-267.
- [28] Qiu L Q, Qi J Y, Albert S C Chan. Synthesis of Novel Diastereomeric Diphosphine Ligands and Their Applications in Asymmetric Hydrogenation Reactions [J]. *Org. Lett.*, 2002, 4(26): 4599-4602.
- [29] Pai C C, Li Y M, Zhou Z Y, et al. Synthesis of New Chiral diphosphine Ligand (BisbenzodioxanPhos) and Its Application in Asymmetric Catalytic Hydrogenation [J]. *Tetra. Lett.*, 2002, 43: 2789-2792.
- [30] Sebastien D P, Jeulin S, Virginie R V, et al. SYNPHOS[®], a New Chiral Diphosphine Ligand: Synthesis, Molecular Modeling and Application in Asymmetric Hydrogenation [J]. *Tetra. Lett.*, 2003, 44: 823-826.
- [31] Sebastien D P, Jeulin S, Virginie R V, et al. Synthesis and Molecular Modeling Studies of SYNPHOS, a New, Efficient Diphosphine Ligands for Rh-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, 2003(10): 1931-1971.

(下转第22页)

lations for the Ground States of $VO^{+4/3-}$ Using Correlation Consistent Basis Sets [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107: 5566.

[17] 杜泉, 王玲, 谌晓洪, 等. $VO \sim (n \pm) (n = 0, 1, 2)$ 的势能函数与光谱常数研究 [J]. *物理学报* 2006, 55(12): 6308.

[18] 杜泉, 王玲, 谌晓洪, 等. $VO_x (x = 1 \sim 5)$ 团簇结构与稳定性的 DFT 研究 [J]. *化学学报*, 2008, 66(1): 23.

[19] Ye J H, Zou Z G, Oshikiri M, Matsushita A, Shimoda M, Imai M, Shishido T A novel hydrogen-evolving photocatalyst $InVO_4$ active under visible light irradiation [J]. *Chem Phys Lett*, 2002, 356(324): 221.

[20] 胥利先, 马重芳, 桑丽霞, 等. 高效可见光光催化分解水制氢催化剂 $InVO_4/CNTs$ [J]. *催化学报* 2007, 28(12): 1083.

[21] Roel van de Krol, Julie S'egalini, Cristina S. Enache, Influence of Point Defects on the Performance of $InVO_4$ Photoanodes [J].

Journal of Photonics for Energy, 2011(1): 016001.

[22] Mitsutake Oshikiri, Mauro Boero, Jinhua Ye, et al. Electronic Structures of Promising Photocatalysts $InMO_4 (M = V, Nb, Ta)$ and $BiVO_4$ for Water Decomposition in the Visible Wavelength Region [J]. *J. Chem. Phys.*, 2002, 117: 7313.

[23] Becke A D. Density - functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange [J]. *J. Chem. Phys.*, 1993, 98: 5648.

[24] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-energy Formula into a Functional of the Electron Density [J]. *Phys. Rev.*, 1988, 37: 785.

[25] 金蓉, 谌晓洪. $VO_x H_2O (x = 1 \sim 5)$ 团簇的结构及稳定性研究 [J]. *物理学报*, 2012, 61(9): 093103.

(编校: 叶超)

(上接第 15 页)

[32] Jeulin S, Sebastien D P, Ratovelomanana V, et al. Chiral bi-phenyl Diphosphines for Asymmetric Catalysis: Stereoelectronic Design and industrial Perspectives [J]. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, 2004, 101(16): 5799 - 5804.

[33] Jeulin S, Sebastien D P, Genet J P. An Electron-Poor Diphosphane: A Good Match Between Electronic and Steric Features [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43: 320 - 325.

[34] Zhang X, Mashima K, Koyano K. Synthesis of Partially Hydrogenated BINAP Variants [J]. *Tetra. Lett.*, 1991, 32: 7283 - 7286.

[35] Zhang X, Mashima K, Koyano K. Synthesis of Partially Hydrogenated 2,2'-bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl (BINAP) Ligands and Their Application to Catalytic Asymmetric Hydrogenation. [J] *J. Chem. Soc. Perkin. Trans*, 1994, 27: 2309 - 2322.

[36] Qiu LQ, Wu J, Albert SC Chan. Remarkably Diastereoselective Synthesis of a Chiral Biphenyl Diphosphine Ligand and Its Application in Asymmetric Hydrogenation [J]. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, 2004, 101(16): 5815 - 5820.

[37] 万小兵, 孙廷晖, 罗云飞. 膦配体、合成及其在不对称催化反应中的应用: 中国, CN1563020 [P]. 2005 - 1 - 12.

[38] Sun X F, Li W, Zhang X M. Matching and Mismatching Effects of Hybrid Chiral Biaxial Bisphosphine Ligands in Enantioselective Hydrogenation of Ketoesters [J]. *Chem. Eur. J.*, 2009, 15: 7302 - 7305.

[39] Miyashita A, Karino H, Shimamura J. Synthesis of Atropisomeric 2,2'-bis(dicyclohexylphosphino)-6,6'-dimethyl-1,1'-biphenyl and Its Use in Rh-catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Prochiral Olefins [J]. *Chem. Lett.*, 1989, 18: 1849 - 1852.

[40] Michaud G, Bulliaed M, Ricard L. A Strategy for the Stereoselective Synthesis of Unsym-metric Atropisomeric Ligands: Preparation of

NAPhePHOS, a New Biaryl Diphosphine [J]. *Chem. Eur. J.*, 2002, 15: 3327 - 3330.

[41] Madec J, Michaud G, Genet J P. New Developments in the Synthesis of Heterotopic Atrop-isomeric Diphosphines Via Diastereoselective aryl Coupling Reactions [J]. *Tetra. Asym.*, 2004, 15: 2253 - 2261.

[42] Zhang D Y, Wang D S, Zhou Y G. Synthesis of Electronically Deficient Atropisomeric Bisphosphine Ligands and Their Application in Asymmetric Hydrogenation of Quinolines [J]. *Synthesis*, 2011, 17: 2796 - 2802.

[43] Chai L T, Wang W W, Wang Q R. Asymmetric Hydrogenation of Aromatic Ketones with MeO-PEGsupported BIPHEP/DPEN Ruthenium Catalysts [J]. *J. of Mol. Cata. A: Chemical*, 2007, 270: 83 - 87.

[44] Wang X B, Zhou Y G. Synthesis of Tunable Bisphosphine Ligands and Their Application in Asymmetric Hydrogenation of Quinolines [J]. *J. Org. Chem.*, 2008, 73: 5640 - 5642.

[45] Steiner I, Aufdenblatten R, Togni A A. Novel Silica Gel Supported Chiral Biaryl-Diphosphine Ligands for Enantioselective Hydrogenation [J]. *Tetra. Asym.*, 2004, 15: 2307 - 2311.

[46] Lucie L, Florent L B, Michelangelo S, et al. Efficient Route to Atropisomeric Ligands Application to the Synthesis of MeOBIPHEP Analogues [J]. *Org. Lett.*, 2011, 12(12): 3250 - 3253.

[47] Terry T L, Yeung A, Albert S C Chan. Biheteroaromatic Diphosphines and Their Transition Metal Complexes: Synthesis, Characterisation and Applications in Asymmetric Catalysis [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, 248: 2151 - 2164.

[48] Kolodiazny O I. Recent Developments in the Asymmetric Synthesis of P-chiral Phosphorus Compounds [J]. *Tetra. Asym.*, 2012, 23: 1 - 46.

(编校: 叶超)