

文章编号: 1000-8608(2021)02-0129-07

新型四齿膦配体合成及其与过渡金属配位反应研究

朱芝材, 廖 賽*

(大连理工大学 张大煜学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 通过多步膦烷基化反应和还原脱莘基反应, 成功合成了一种具有双碳链连接体的新型四齿膦配体, 该配体中含有一个1,4-二磷环己烷的结构以及两个—P(H)₂。研究了配体合成过程中含磷环的顺反异构现象, 以及该配体与Ni²⁺的配位反应。结果表明, 该膦配体能够很好地与Ni²⁺螯合, 形成平面四边形配位的配合物Ni([PH₂(CH₂)₃]₂P₂C₄H₈)²⁺, 使用核磁共振和计算化学等方法对其进行了表征和结构预测。

关键词: 四齿膦配体; 配位反应; 金属配合物; P-H键

中图分类号: O627.51

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb202102003

0 引言

长期以来, 研究者对于金属膦配合物的研究比较广泛。之所以寻求膦配体作为过渡金属配合物的配体, 是因为它们具有强结合性质。膦是一类重要的化合物, 它们是良好的π-酸性配体, 在与金属配位时能够稳定金属的低氧化态^[1], 同时膦也是强的σ-供体, 它们的电子和空间结构以及表现出的立体化学性质都可以根据与磷原子相连的取代基的不同而变化^[2-3]。当膦作为过渡金属配合物的配体时, 具有其他配体不具备的优势。尤其是对于均相催化剂, 金属膦配合物结构的可调性是最有用的, 这使得它们大量用在氢化、水解、水合、交叉偶联等有机化学反应, 并在氢燃料电池、水分解、温和条件下氨的合成以及人工光合作用等方面都有不错的应用^[4-6]。其中, 类似于dppe、dppp、depe等具有单碳链连接体的二膦螯合配体已经得到了广泛的研究。然而, 具有双碳链连接体的二膦配体R—P(—C~C—)₂P—R却鲜有报道。从结构上看, 此类配体由于有一个环, 应当比单碳链连接体的配体具有更强的刚性, 从而可能体现出一些独特性质。近些年, 此类配体已经引起了一些科研工作者的兴趣^[7-11], 但可能由于合成上的困

难, 此类研究一直进展缓慢, 磷原子上取代基(R)种类也十分有限。如果能够拓展磷原子上取代基的种类和范围, 对相关工作具有积极意义。而如果能够在磷原子上再引入一个本身就带有膦配体的取代基, 则能得到一种带有环状结构的四齿膦配体。当引入的取代基带有一—P(H)₂时, 此四齿膦配体还可以作为关键中间体, 用于大环膦配体的模板法合成^[12-15], 同时还有望避免只有单碳链形成大环配体时由于磷原子孤对电子不能翻转而产生的多种旋光异构体^[16-17]。

基于上述原因, 本文提出一种新型的含有一个1,4-二磷环己烷结构以及两个—P(H)₂的四齿膦配体的合成方法, 并通过核磁共振、计算化学等手段研究其与Ni²⁺的配位反应。

1 实验部分

1.1 仪器与药品

实验中所有试剂均为分析纯。Et₂O、THF、MeOH、DMF等溶剂使用前均经过除气除水处理。其他试剂均从试剂公司购买并直接使用。

测试仪器: 核磁共振谱均在Bruker AV400(400 MHz)核磁共振仪上测定, 单晶数据谱是在

收稿日期: 2020-08-12; 修回日期: 2021-01-13。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21702024)。

作者简介: 朱芝材(1993-), 男, 硕士生, E-mail:cumtzzc@126.com; 廖 賽*(1984-), 男, 博士, 研究员, 硕士生导师, E-mail:liaoq@dlut.edu.cn。

Bruker SMART APEX II 上进行 X 射线单晶衍射分析得到的。如无特别说明,操作温度为 298 K。本文中除了季𬭸盐的分离与提纯操作在自然条件下进行,如无特殊说明,其他实验过程均是在氮气保护的满足无水无氧条件的手套箱中进行。

1.2 四齿膦配体的合成

构建 1,4-二磷环己烷主体结构是本文配体

合成的关键步骤。三苄基膦能够与卤代烃反应形成一个 P—C 键进而得到季𬭸盐。而含有苄基的季𬭸盐在氢化铝类的还原剂存在下能够脱除苄基^[18-20],进而重新转变为三价膦化合物。因此,可以利用三苄基膦(PBn₃)与 1,2-二溴乙烷进行多步的烷基化反应和还原脱苄基反应来构建关键的 1,4-二磷环己烷主体结构(图 1)。

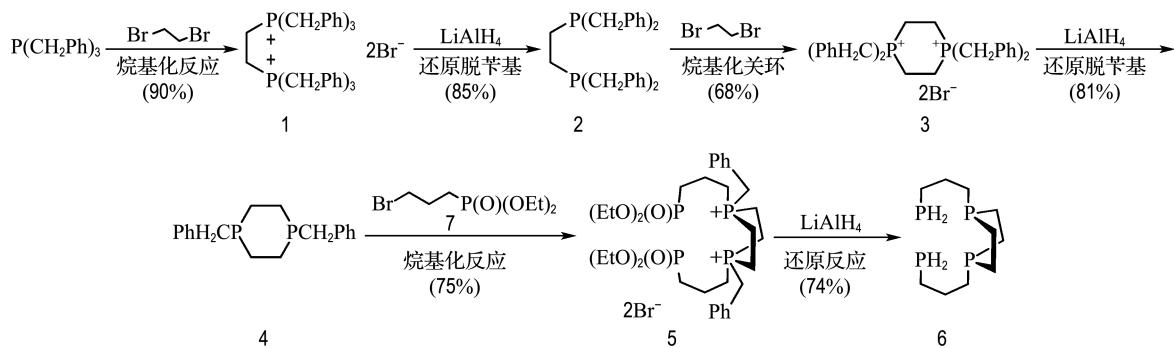


图 1 四齿膦配体 6 的合成

Fig. 1 Synthesis of tetradentate phosphine ligand 6

1.2.1 由 PBn₃ 制备苄基化合物 2 原料 PBn₃ 通过苄基格氏试剂和 PCl₃ 烷基化反应制得^[21], PBn₃ 与 1,2-二溴乙烷反应后便可得到季𬭸盐 1^[22]。具体操作为:取 PBn₃(1 948.5 mg, 6.40 mmol)溶在 10 mL DMF 中,滴加 1,2-二溴乙烷(565 μL, 6.40 mmol),95 ℃下反应 20 h。反应结束后用 MeCN 洗涤沉淀得到白色固体产物 1 共 1 833.9 mg,产率 90%。³¹P{¹H} NMR (162 MHz, MeOH): δ = 30.10。

氮气下将干燥的产物 1 溶于 30 mL THF 中,加入 LiAlH₄(730.0 mg, 19.20 mmol),70 ℃下反应 5 h。反应结束后在低温下缓慢滴加 MeOH 淀灭 LiAlH₄,反应体系抽干后用 Et₂O 离心(15 mL×3)。所得的溶液减压状态下抽干得到白色固体即为苄基化合物 2,共 1 104.6 mg,产率 85%。³¹P{¹H} NMR (162 MHz, Et₂O): δ = -13.99。

1.2.2 1,4-二磷环己烷苄基化合物 4 的合成 取化合物 2 的白色固体(1 163.6 mg, 2.56 mmol),加入 18 mL DMF 溶解,滴加 1,2-二溴乙烷(232 μL, 2.6 mmol),100 ℃反应一夜。将溶剂抽干并用 Et₂O 洗涤沉淀,得到白色粉末,干

燥后得到季𬭸盐 3 共 840.6 mg,产率 68%,
³¹P{¹H} NMR(162 MHz, DMF): δ = 22.33。

将抽干的季𬭸盐 3 溶于 30 mL THF 中,加入 LiAlH₄(575.1 mg, 14.38 mmol),70 ℃反应 5 h。反应结束后在 -20 ℃下缓慢滴加 MeOH 淀灭 LiAlH₄,反应体系抽干后 Et₂O 离心(10 mL×3)。得到较为纯净的白色固体 4 共 422.6 mg,产率 81%。³¹P{¹H} NMR (162 MHz, Et₂O): δ = -28.30, -30.81。化合物 4 存在顺反异构体,二者生成量基本相同。

1.2.3 四齿膦配体 6 的合成 取六元环化合物 4 的乙醚溶液(28 mL, 0.0276 mol·L⁻¹)抽干,重新用 10 mL DMF 溶解,逐滴滴加化合物 7^[23](311 μL, 1.55 mmol),95 ℃反应一夜。略微浑浊的 DMF 溶液变无色透明液体。母液抽干后,用大量 MeCN 萃取,萃取液抽干后用大量 Et₂O 洗涤沉淀,以 75% 产率得到白色季𬭸盐产物 5 共 381.6 mg。³¹P{¹H} NMR(162 MHz, MeOH): δ = 30.02, 29.76, 25.38, 25.27。

抽干的季𬭸盐 5 溶解到 10 mL THF 中,加入 LiAlH₄(352.0 mg, 9.28 mmol),在 70 ℃下进行还原反应 5 h。反应结束后在低温下缓慢滴加

MeOH淬灭LiAlH₄,反应体系抽干后用Et₂O离心(15 mL×3),所得溶液抽干得到白色油状物即为四齿膦配体6,核磁收率74%。³¹P{¹H}NMR(162 MHz, Et₂O): δ = -36.02, -39.50, -141.12;³¹P NMR(162 MHz, Et₂O): δ = -36.02, -39.50, -141.05(t, ¹J_{P-H} = 190.3 Hz)。

1.3 含磷六元环顺反异构体分离鉴定及还原反应

1.3.1 化合物4的顺反异构体拆分 利用不同顺反异构体在溶剂中溶解性的差异,在冷的戊烷或者乙醚溶液中重结晶得苄基化合物4反式异构体,并通过单晶X射线衍射仪鉴定其分子结构。将反式构型的化合物4与2倍量的对甲基苄氯在DMF中反应,得到晶体用单晶X射线衍射仪鉴定分子结构。

1.3.2 顺式化合物5的合成及还原脱苄基反应 将分离出的顺式异构体4按照1.2.3所述的条件进行烷基化反应得到顺式化合物5,并用磷谱检测。³¹P{¹H}NMR(162 MHz, MeOH): δ = 29.76, 25.38。将顺式化合物5在THF中用LiAlH₄还原后再次进行核磁磷谱检测。³¹P{¹H}NMR(162 MHz, Et₂O): δ = -34.58, -38.60, -175.46。另将顺式化合物5分别在MeOH、MeCN及DMF等溶剂中用钠汞齐处理并进行磷谱检测。

1.4 四齿膦配体6与NiCl₂的配位反应

将NiCl₂(10.4 mg, 0.08 mmol)用MeOH溶解并向其中加入NaBPh₄(55.1 mg, 0.16 mmol),搅拌后逐滴将混合液加入四齿膦配体6的甲醇溶液(1 mL, 0.08 mol·L⁻¹),溶液立即变为浅黄色,最后变为橙红色,核磁收率23%。离心并将母液抽干后溶解用磷谱检测。³¹P{¹H}NMR(162 MHz, CDCl₃): δ = 69.98~67.85(m), -73.09~-75.24(m)。

借助密度泛函理论(DFT),运用B3LYP计算方法对1,4-二磷环己烷型四齿膦配体6与NiCl₂的配位产物几何结构进行预测,计算中镍原子采用基组LanL2TZ(f),碳原子、氢原子和磷原子均采用6-31G(d)基组进行描述。

2 结果与讨论

2.1 配体合成中的顺反异构现象

1,2-双(二苄基膦基)乙烷2与1,2-二溴乙烷

进行烷基化反应时,由于六元环的环张力较小,反应很高效地分子内闭环,形成了季𬭸盐3,其中已经包含了1,4-二磷环己烷的主体结构。季𬭸盐3经LiAlH₄还原之后,得到关键中间体1,4-二苄基-1,4-二磷环己烷4。由于化合物4中六元环上两个磷原子的孤对电子相对朝向可以相同也可以不同,并且不能在常温下快速进行翻转,导致化合物4具有顺反异构体,在核磁共振磷谱中出现-28.30(反式)和-30.81(顺式)的两个单峰。顺式的化合物4与反式的化合物4都能顺利与溴代丙基膦酸酯7进行烷基化反应得到化合物5。将烷基化产物5用LiAlH₄处理,其膦酸酯的部分被还原为一级膦,季𬭸盐的部分则脱去苄基,从而高产率合成目标膦配体6。同苄基化合物4类似,化合物5和6也具有顺反异构现象。

若期望四齿膦配体与金属配位得到较纯净的配位产物,必须考虑对四齿膦配体6进行顺反异构体的分离,若能对苄基化合物4的顺反异构体提纯分离并在后续的烷基化反应及还原反应过程中保持构型,则可以大大提高反应物的利用率。利用不同顺反异构体在溶剂中溶解性的差异,在冷的戊烷或者乙醚溶液中进行重结晶能够得到苄基化合物4反式异构体,从而将化合物4的顺反异构体拆分。通过单晶X射线衍射仪测定了反式化合物4分子结构,如图2所示。

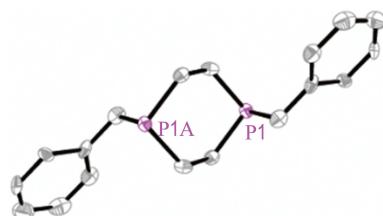


图2 反式化合物4的晶体结构

Fig. 2 Crystal structure of complex trans-4

反式化合物4与对甲基苄氯反应的产物同样为反式构型(晶体结构示意图如图3所示),这说明烷基化反应不会改变磷的原有构型。

用顺式或反式构型的化合物4进行烷基化反应能够分别得到构型保持的产物5。然而,不论是用顺式的还是反式的化合物5,经LiAlH₄还原制备四齿膦配体6时,得到的又是顺式和反式构型的混合物,并不能得到构型保持的产物。其原因可

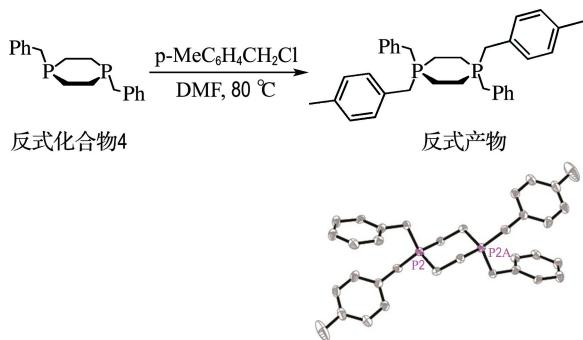


图 3 反式化合物 4 与对甲基苄氯反应得到的晶体结构

Fig. 3 Crystal structure obtained by reaction of complex trans-4 with p-methylbenzyl chloride

能与苄基季𬭸盐还原脱苄基的机理有关:季𬭸盐中的磷原子被负氢进攻后,能得到五配位的含磷中间体($\text{PhCH}_2\text{PHR}_1\text{R}_2\text{R}_3$),该中间体中各取代基的相对位置能够发生快速的转变(伪旋转)^[24-25],其还原消除一个甲苯分子后磷原子上孤对电子朝向几乎是随机的(图 4)。因此,尽管使用的单一构型的化合物 5,其两个季𬭸原子在 LiAlH_4 还原后,孤对电子朝向又分别变得随机,从而再次产生顺反混合物。

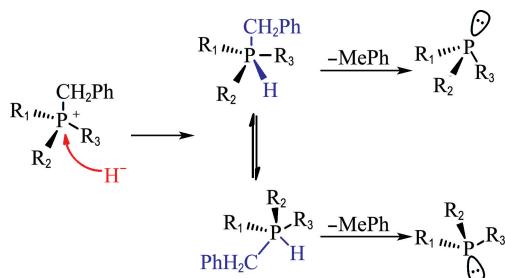


图 4 还原过程中构型转变机理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of configuration transformation during the reduction

据一些文献报道,季𬭸盐在钠汞齐等电子转移还原剂存在下也能发生 P—C 键断裂,还原成为有机磷化合物,并且磷原子的构型不发生变化^[26]。然而,现有文献对于在此条件下还原断键的选择性问题研究得并不充分。将顺式构型的化合物 5 分别在 MeOH 、 MeCN 及 DMF 等溶剂中用钠汞齐处理,谱图显示未得到单一产物。经分析,发现 1,4-二磷环己烷主体结构可能在还原过

程中发生了 P—C 键断裂开环(图 5)。因此,该方法不能选择性断裂苄基得到预期产物。

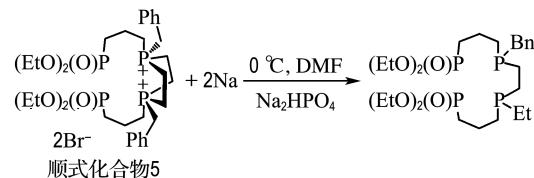


图 5 钠汞齐还原顺式化合物 5

Fig. 5 Reduction of the complex cis-5 with Na/Hg

2.2 四齿膦配体 6 的配位反应

尽管通过多种手段未能得到单一构型的四齿膦配体 6,仍然研究了其与金属的配位活性。在 NaBPh_4 的存在下,四齿膦配体 6 于甲醇溶液中能够迅速地与 NiCl_2 室温反应得到橙红色的溶液(图 6)。其 $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR 谱上分别于 69 和 -73 处显示两个多重峰,每个峰都呈左右对称,构成典型的 AA'BB' 自旋体系(图 7)。这种对称的特征与平面四边形配位的镍配合物相吻合。而从化学位移上看,位于高场的磷信号对应 $-\text{PH}_2$,位于低场的信号则对应六元环中的 P,也与推测的结构一致。

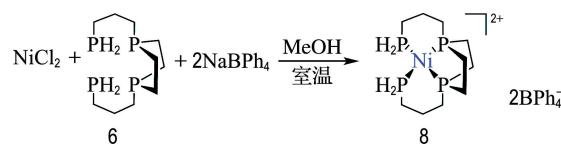


图 6 NiCl_2 与四齿膦配体 6 配位反应

Fig. 6 Coordination reaction of tetradeinate phosphine ligand 6 with NiCl_2

通过核磁共振基本能证实四齿膦配体 6 对 Ni^{2+} 有很好的螯合配位能力。然而,尽管尝试了多种方法,却始终未能得到上述配位反应产物的晶体。借助密度泛函理论(DFT),运用 B3LYP 的计算方法能够对 1,4-二磷环己烷型四齿膦配体 6 与 NiCl_2 的配位产物 8 的几何结构进行预测,结果如图 8 所示。该配合物分子属于 Cs 点群,具有 1 个过中心镍原子且垂直于配位平面的对称面,4 个磷原子的化学环境由于对称性分为两种,与核磁共振的结果一致。关键原子间的键长、键角如表 1、2 所示(为简明起见,碳原子上的氢原子未画出)。

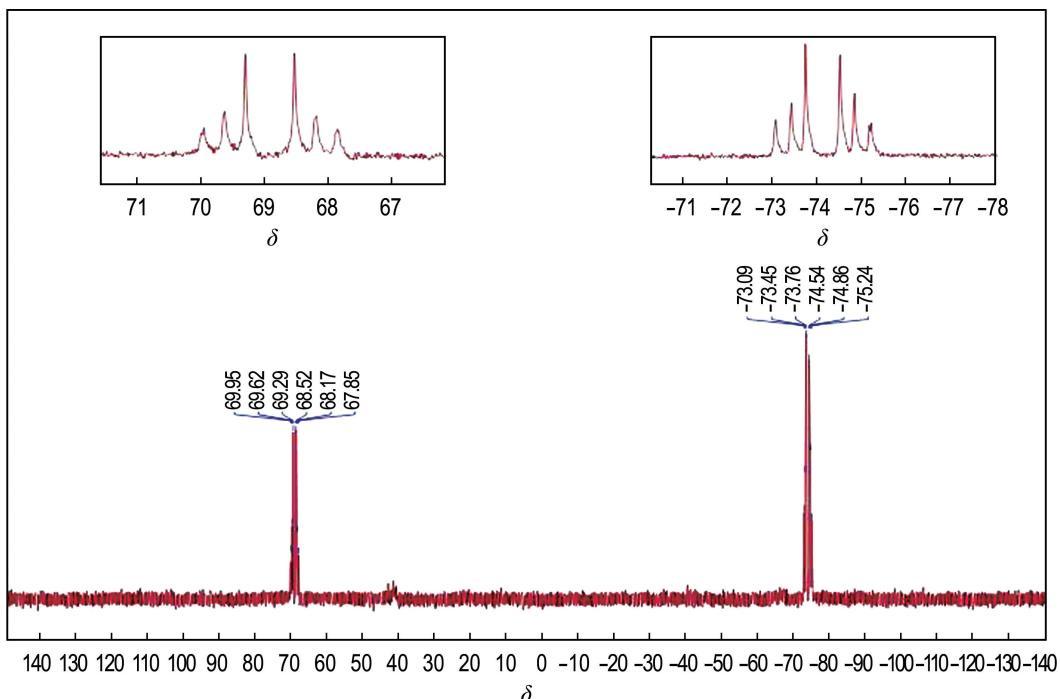
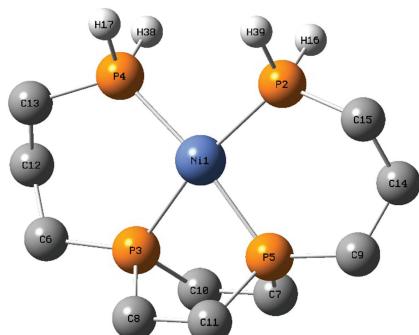
图 7 配位产物的 $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMRFig. 7 $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR of the coordination product

图 8 预测的 1,4-二磷环己烷型四齿膦 Ni 配合物

Fig. 8 Predicted structure of 1,4-diphosphocyclohexane tetradeятate phosphine Ni complex

表 1 预测得到的配位产物 8 的部分键长

Tab. 1 Selected bond length of the predicted coordination product 8

化学键	键长/nm	化学键	键长/nm
Ni1—P2	0.225	P3—C10	0.186
Ni1—P3	0.224	P4—C13	0.186
Ni1—P4	0.225	C6—C12	0.184
Ni1—P5	0.224	C12—C13	0.154
P3—C6	0.184	P4—H17	0.141
P3—C8	0.186	C8—C11	0.156

表 2 预测得到的配位产物 8 的部分键角

Tab. 2 Selected bond angle of the predicted coordination product 8

化学键	键角/(°)	化学键	键角/(°)
P3—Ni1—P4	94.1	C8—P3—C10	102.5
P3—Ni1—P5	75.7	H16—P2—H39	100.2
P2—Ni1—P4	95.9	C12—C6—P3	114.8
P4—C13—C12	114.4	Ni1—P3—C6	104.2
C6—C12—C13	114.6	Ni1—P3—C8	102.2
C6—P3—C8	111.6	P3—C8—C11	108.7

3 结语

通过多步膦烷基化反应和还原脱苄基反应，成功合成了一种新型的四齿膦配体。该配体含有一个 1,4-二磷环己烷的结构以及两个 $\text{P}(\text{H})_2$ 。由于配体中存在的对称性，该膦配体与金属配位时不会产生旋光异构体。实验和理论计算都表明，该膦配体能够很好地与 Ni^{2+} 耦合，形成平面四边形配位的配合物。而因为有 $\text{P}-\text{H}$ 键的存在，配位后的膦配体仍然可以被进一步官能化，为配合物的后修饰以及模板法合成大环膦配体等提供了可能性。

参考文献：

- [1] LE FLOCHE P, MATHEY F. Transition metals in phosphinine chemistry [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 1998, **178-180**: 771-791.
- [2] FEY N, ORPEN A G, HARVEY J N. Building ligand knowledge bases for organometallic chemistry: Computational description of phosphorus (III)-donor ligands and the metal-phosphorus bond [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, **253**(5): 704-722.
- [3] 杨玉, 蔡涛, 温庭斌. OsXCl(PPh₃)₃ (X=H, Cl)与炔丙基氯反应合成烯基卡拜配合物及膦配体调控的锇-氢卡拜向卡宾配合物的转化 [J]. 有机化学, 2017, **37**(1): 176-184.
YANG Yu, CAI Tao, WEN Tingbin. Alkenylcarbyne complexes derived from the reactions of OsXCl(PPh₃)₃ (X=H, Cl) with propargyl chloride and phosphine ligand-controlled transformation of hydride-carbyne to carbene [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2017, **37**(1): 176-184. (in Chinese)
- [4] CHALLA M C, AVULA B, GUNDALA S, et al. A simple and convenient strategy for the synthesis of novel ten, twelve, and fourteen-membered phosphorus macrocyclic compounds [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2019, **56**(3): 818-823.
- [5] KISS G, MOZELESKI E J, NADLER K C, et al. Hydroformylation of ethene with triphenylphosphine modified rhodium catalyst: kinetic and mechanistic studies [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999, **138** (2): 155-176.
- [6] LIFINTSEVA T V, BURLOV A S, VLASENKO V G, et al. Cu(II), Ni(II), and Co(II) complexes of tetradeятate azomethine ligands: chemical and electrochemical syntheses, crystal structures, and magnetic properties [J]. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2019, **45** (12): 867-875.
- [7] CUCCIOLOTO M E, DE FELICE V, ORABONA I, et al. Coordination modes of cis-P, P'-diphenyl-1,4-diphospha-cyclohexane to metal ions of Groups 9 and 10 [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2003, **343**: 209-216.
- [8] BROOKS P J, GALLAGHER M J, SARROFF A, et al. Organophosphorus intermediates XI. Preparation and stereochemistry of p-phenylated 1,3-diphospholane, 1,3-and 1,4-diphosphorinananes, 1,4-diphosphepane and 1,5-diphosphocane [J]. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 1989, **44**(3/4): 235-247.
- [9] MORISAKI Y, IMOTO H, OUCHI Y, et al. Stereospecific construction of a trans-1,4-diphosphacyclohexane skeleton [J]. *Organic Letters*, 2008, **10**(7): 1489-1492.
- [10] MIKHAILINE A A, LAGADITIS P O, SUES P E, et al. New cyclic phosphonium salts derived from the reaction of phosphine-aldehydes with acid [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2010, **695**(14): 1824-1830.
- [11] MORISAKI Y, CHUJO Y, IMOTO H, et al. Stereospecific synthesis of trans-1,4-diphosphacyclohexanes [J]. *Heterocycles*, 2012, **85**(10): 2543-2550.
- [12] NELL B P, SWOR C D, ZAKHAROV L N, et al. New iron - phosphine macrocycle complexes for use in the pressure-swing purification of natural gas [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2015, **25**(3): 495-506.
- [13] GLUECK D S. Metal-catalyzed nucleophilic carbon-heteroatom (C-X) bond formation: the role of M-X intermediates [J]. *Dalton Transactions*, 2008(39): 5276-5286.
- [14] SWOR C D, TYLER D R. Synthesis and coordination chemistry of macrocyclic phosphine ligands [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, **255**(23): 2860-2881.
- [15] BATTLE A R, EDWARDS P G, HAIGH R, et al. Synthesis and characterization of iron(II) complexes of 10-and 11-membered triphosphamacrocycles [J]. *Organometallics*, 2007, **26**(2): 377-386.
- [16] NELL B P, SWOR C D, HENLE E A, et al. Synthesis of tetraphosphine macrocycles using copper(I) templates [J]. *Dalton Transactions*, 2016(19): 8253-8264.
- [17] LOWRY D J, HELM M L. Synthesis of 1,4,7-triphenyl-1,4,7-triphosphacyclononane: the first metal-free synthesis of a [9]-aneP₃R₃ ring [J].

- Inorganic Chemistry, 2010, **49**(11): 4732-4734.
- [18] BAILEY W J, BUCKLER S A. Phosphorus compounds. I. Reduction of benzylphosphonium compounds with lithium aluminum hydride [J]. Journal of the American Chemistry Society, 1957, **79**: 3567-3569.
- [19] BREDIKHIN A A, ELISEENKOVA R M, BREDIKHINA Z A, et al. Racemic compound against racemic conglomerate formation: the crystal properties of allylbenzylmethylphenylphosphonium iodide as compared with the nitrogen analogue [J]. Chirality, 2009, **21**(7): 637-641.
- [20] HINTON R C, MANN F G. Triethylenediphosphine (1: 4-diphosphabicyclo[2.2.2]-octane) [J]. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1959: 2835-2843.
- [21] KOLODYAZHNAYA O O, KOLODYAZHNYI O I. Synthesis of phosphiranes [J]. Russian Journal of General Chemistry, 2015, **85**(2): 436-440.
- [22] CRISTAU H J, LABAUDINIÈRE L, CHRISTOL R. Synthese et reduction chimique de sels de vinylène-1, 2 et butadienylene-1, 4 bisphosphoniums [J]. Phosphorus and Sulfur and the Related Elements, 1983, **15**(3): 359-372.
- [23] XIAO Fei, WU Kun, LUO Fubin, et al. An efficient phosphonate-based ionic liquid on flame retardancy and mechanical property of epoxy resin [J]. Journal of Materials Science, 2017, **52**(24): 13992-14003.
- [24] HENSON P D, NAUMANN K, MISLOW K. Stereomutation of phosphine oxides by lithium aluminum hydride [J]. Journal of the American Chemistry Society, 1969, **91**(20): 5645-5646.
- [25] IMAMOTO T, KIKUCHI S, MIURA T, et al. Stereospecific reduction of phosphine oxides to phosphines by the use of a methylation reagent and lithium aluminum hydride [J]. Organic Letters, 2001, **3**(1): 87-90.
- [26] HORNER L, DICKERHOF K. Phosphororganische Verbindungen 104 tertäre phosphine bzw. arsine durch reduktive Spaltung quartärer phosphonium- und arsoniumsalze mit alkali amalgamen [J]. Phosphorus and Sulfur and the Related Elements, 1983, **15**(2): 213-218.

Synthesis of new tetradentate phosphine ligand and study of its coordination reaction with transition metals

ZHU Zhicai, LIAO Qian*

(Zhang Dayu School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: A new type of tetradentate phosphine ligand containing two carbon-chain linkers is synthesized through multi-step phosphine alkylation reaction and reductive debenzylation reaction. This ligand has a 1,4-diphosphocyclohexane skeleton and two —P(H)₂. The cis-trans isomerization of the phosphorus-containing ring in its preparation is discussed. The coordination reaction between the ligand and Ni²⁺ is studied. The results show that this tetradentate phosphine ligand can chelate with Ni²⁺ to form a planar quadrilateral coordination complex Ni{[PH₂(CH₂)₃]₂P₂C₄H₈}²⁺. Nuclear magnetic resonance and computational chemistry methods are used to characterize and predict its structure.

Key words: tetradentate phosphine ligand; coordination reaction; metal complex; P-H bond