

# 新型双膦配体合成及其铜(I)配合物吸光性

孔令雅, 林禄清\*

(大连理工大学 张大煜(化学)学院, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 基于  $C_2$  对称性的手性联萘骨架, 设计了一类新型双膦配体, 并开发了一种简单、高效的汇聚式合成方法. 该合成方法原料易得, 可通过不同功能结构砌块之间的组合, 对配体的电性和空间位阻进行调整. 通过合成该类双膦配体的铜(I)配合物, 讨论了不同铜(I)配合物吸光性的差异.

**关键词:** 手性; 双膦配体; 砌块; 铜配合物; 紫外可见光吸收光谱

**中图分类号:** O621.3

**文献标识码:** A

**doi:** 10.7511/dllgxb202302001

## 0 引言

手性双膦配体在有机合成中应用广泛, 特别是在过渡金属不对称催化合成领域占有举足轻重的位置. 科学家已经开发出了一些催化性能优异的手性双膦配体. Noyori 等开发的 BINAP 配体<sup>[1]</sup>具有划时代的意义, 影响了其后的类似结构配体的发展; 周其林课题组对手性螺环骨架的二齿、三齿配体进行了深入研究, 开发了 SDP、SFDP 等手性双膦配体<sup>[2]</sup>. 此外, Schmid 课题组<sup>[3]</sup>、Takasago 公司<sup>[4]</sup>、Dellis 课题组<sup>[5]</sup>、丁奎岭课题组<sup>[6]</sup>等国内外众多优秀的团队开发的 MeO-BIPHEP、SEGPHOS、SYNPHOS、SKP 等系列配体都为手性双膦配体的发展做出了不可磨灭的贡献. 虽然这些配体的合成路线趋于成熟, 有的也已经实现了工业化生产, 但是目前尚未找到一种手性配体能够通用于各种不对称催化反应当中, 因此开发更多新型手性双膦配体是十分必要的.

一个好的配体除了需具有优异的配位性能外, 还应具有合成方法简单、结构电性易于调控等优点, 本文设计一种具有如下优点的手性双膦配体:

- (1) 原料易得, 具有天然手性骨架;
- (2) 合成步骤简洁, 可砌块化;
- (3) 结构可调, 能够调整芳香基团上的取代

基, 进而调节金属中心周围的空间位阻和电性, 从而实现潜在的手性控制;

(4) 氧上的孤对电子具有潜在的配位效应, 可能是一个潜在的三齿配体.

目前, 可见光与铜催化剂协同驱动的反应越来越受到关注. 金属铜来源广泛、毒性低, 是贵金属合适的替代品. 因此, 本文将所合成的配体与金属铜(I)发生配位反应<sup>[7]</sup>, 得到铜(I)配合物, 并对经核磁共振表征过的铜(I)配合物进行紫外可见光吸收光谱性质的研究.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与药品

实验所用的化学药品来自安耐吉和毕得医药等化学试剂公司, 所用溶剂均为分析纯, 其中 PhMe、THF、DMSO、DMF、DCM 等按标准纯化方法干燥去氧.

本文研究中核磁共振数据采集于德国 Bruker AV400-400 MHz 核磁共振仪, 紫外可见光吸收光谱数据采集于上海佑科仪器仪表 TUV755B 紫外可见分光光度计.

### 1.2 双膦配体的合成

配体的合成主要分为两个目标: 一是合成不

收稿日期: 2022-02-17; 修回日期: 2022-12-27.

基金项目: 辽宁省“兴辽英才计划”项目(XLYC1907126); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(DUT20LK16).

作者简介: 孔令雅(1995-), 女, 硕士生, E-mail: lingyakongcum@126.com; 林禄清\*(1984-), 男, 博士, 特聘研究员, E-mail: linluqing@dlut.edu.cn.

同结构的功能模块,二是不同功能模块之间的汇聚式合成得到目标配体.如图 1 所示,配体可由联萘酚和溴苄两种通用模块组合得到.

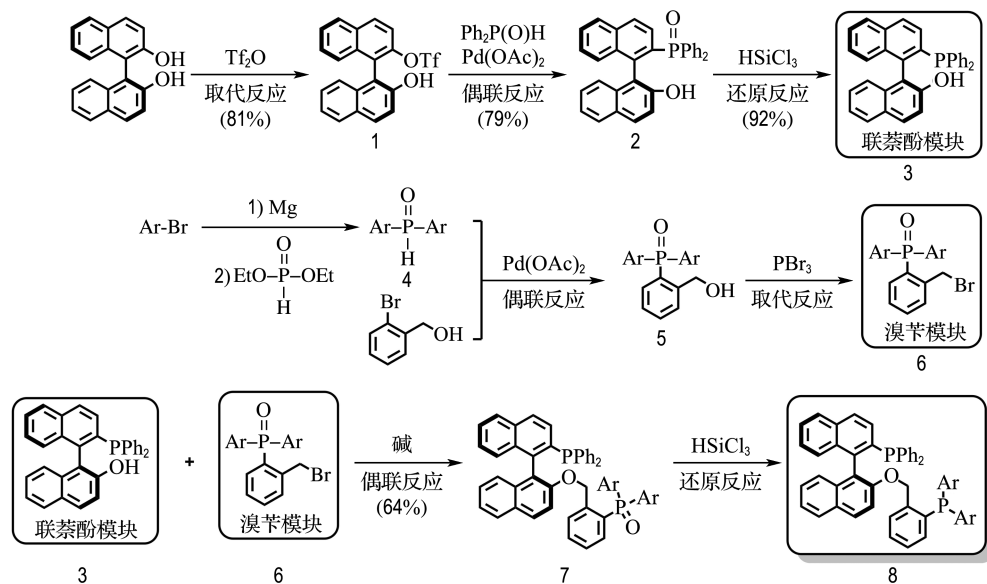


图 1 双膦配体的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of bisphosphine ligands

其中,联萘酚模块的合成是以(S)-(-)BINOL作为起始原料,分别经过取代反应<sup>[8]</sup>、偶联反应<sup>[9]</sup>、还原反应<sup>[10]</sup>得到;溴苄模块则是以 2-溴苄醇作为起始原料,分别经过格利雅反应、偶联反应、取代反应得到.本文主要合成了 4 个配体,具

体合成方法如下.

1.2.1 配体 8a 的合成 配体 8a 是从中间体 2 和中间体 6a 经碳氧偶联反应、膦氧还原反应得到.中间体 6a 则是通过以 2-溴苄醇为初始原料经偶联反应<sup>[11]</sup>、取代反应<sup>[12]</sup>得到(图 2).

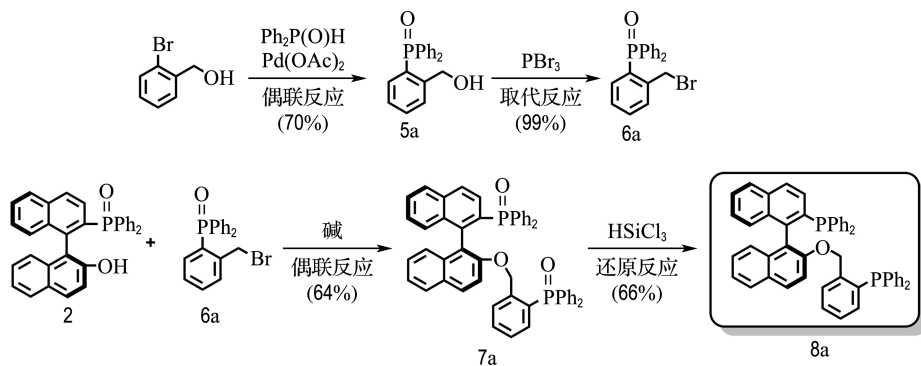


图 2 配体 8a 的合成路线

Fig. 2 Synthetic route of ligand 8a

中间体 7a:取中间体 2(1.4 g, 3.0 mmol)、中间体 6a(1.0 g, 2.7 mmol)和  $K_2CO_3$  (1.1 g, 8.1 mmol)置于反应瓶中,将体系无水无氧处理,加入丙酮(12.3 mL),经搅拌,加热回流 12 h,冷却至室温,过滤,旋干,柱层析法提纯(V(PE):

V(EA)=1:1, 1:2, 1:3),得到中间体 7a 透明泡沫状固体 1.3 g,产率 64%.  $^1H$  NMR(400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8.03(d,  $J$ =6.7 Hz, 2H), 7.96(d,  $J$ =8.2 Hz, 1H), 7.69~7.36(m, 14H), 7.30~7.21(m, 3H), 7.21~6.90(m, 12H), 6.86(m, 1H),

6.77(td,  $J = 7.8, 2.9$  Hz, 2H), 6.63(d,  $J = 9.1$  Hz, 1H), 5.26(d,  $J = 14.9$  Hz, 1H), 5.08(d,  $J = 14.9$  Hz, 1H).  $^{31}\text{P}$  NMR(162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  31.39, 29.15.

配体 8a: 将中间体 7a(1.0 g, 1.4 mmol) 置于反应瓶中, 进行无水无氧操作, 依次加入无水 THF (20.0 mL)、无水 PhMe (20.0 mL)、 $\text{P}(\text{OEt})_3$  (2.3 mL, 13.5 mmol) 和  $\text{HSiCl}_3$  (5.4 mL, 54.0 mmol), 在 100 °C 下反应 24 h, 将体系降至室温, 用 DCM 稀释, 冰浴下加入 20% 的 NaOH 水溶液 (33 mL), 有机层再用饱和  $\text{NaHCO}_3$  水溶液洗涤, 经无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥后, 旋

干, 柱层析法提纯( $V(\text{PE}):V(\text{EA})=10:1$ ), 得到配体 8a 白色固体 0.65 g, 产率 66%.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.93~7.77(m, 4H), 7.47~6.99(m, 28H), 6.95(dd,  $J = 8.3, 4.9$  Hz, 2H), 6.83~6.72(m, 2H), 5.05(d,  $J = 13.8$  Hz, 1H), 4.76(d,  $J = 14.6$  Hz, 1H).  $^{31}\text{P}$  NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -13.41, -16.83.

1.2.2 配体 8b 的合成 配体 8b 的合成与配体 8a 类似, 主要是通过中间体 3 和中间体 6b 经偶联反应和还原反应得到, 其中中间体 6b 的制备需用到预先制备的原料 4b<sup>[13]</sup>(图 3).

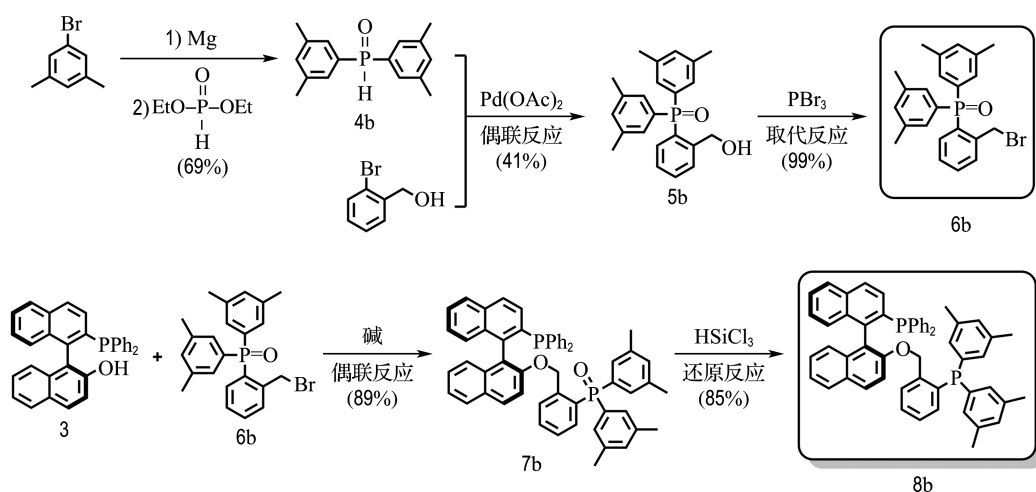


图3 配体 8b 的合成路线

Fig. 3 Synthetic route of ligand 8b

中间体 5b: 无水无氧条件下, 依次将 2-溴苄醇 (0.76 g, 4.05 mmol)、中间体 4b (1.3 g, 4.9 mmol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (0.23 g, 1.0 mmol)、DPPB (1,4-双(二苯基膦)丁烷) (0.43 g, 1.0 mmol) 和 DIPEA (N, N-二异丙基乙胺) (1.1 mL, 6.1 mmol) 加入反应瓶中, 再加入无水 DMSO (16.2 mL), 100 °C 下搅拌 20 h. 待反应完成后, 冷却至室温, 加入水淬灭反应, 用 EA 稀释后, EA 萃取 3 次, 合并的有机层再用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥, 旋干, 柱层析法提纯( $V(\text{PE}):V(\text{EA})=3:1, 2:1, 1:1$ ), 得到中间体 5b 白色固体 0.60 g, 产率 41%.  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.56~7.43(m, 2H), 7.28(s, 1H), 7.20(d,  $J = 11.9$  Hz, 7H), 7.04(dd,  $J = 14.0, 7.6$  Hz, 1H), 4.57(s,

2H), 2.32(s, 12H).  $^{31}\text{P}$  NMR(162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  35.42.

中间体 6b: 中间体 6b 的合成方法与中间体 6a 的合成方法类似. 最终得到中间体 6b 淡黄色固体 0.88 g, 产率 99%.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.66(dd,  $J = 7.6, 3.9$  Hz, 1H), 7.52(t,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 7.29~7.16(m, 7H), 7.03(dd,  $J = 13.8, 7.1$  Hz, 1H), 4.95(s, 2H), 2.33(s, 12H).  $^{31}\text{P}$  NMR(162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  32.85.

中间体 7b: 将中间体 3 (0.88 g, 1.94 mmol) 置于反应瓶中, 对体系无水无氧处理, 加入干燥 DMF (18.7 mL), 降温至 0 °C, 加入 NaH (82.3 mg, 2.1 mmol), 在 0 °C 反应 1 h 后, 再加入中间体 6b (0.8 g, 1.9 mmol), 85 °C 下反应 2 h.

待反应结束后,降温,倒入冰水淬灭,EA 萃取 3 次,用过量水洗去痕量 DMF,再用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥,旋干,柱层析法提纯( $V(\text{PE}):V(\text{EA})=5:1$ ;EA),得到中间体 7b 白色固体 1.34 g,产率 89%.  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.91~7.86 (m, 2H), 7.75 (dd,  $J=13.2, 8.6$  Hz, 1H), 7.45 (m, 2H), 7.32~6.84 (m, 27H), 5.30 (d,  $J=15.7$  Hz, 1H), 5.08 (d,  $J=15.7$  Hz, 1H), 2.32 (s, 12H).  $^{31}\text{P}$  NMR(162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  31.75, -13.44.

配体 8b: 依次加入 7b(1.0 g, 1.3 mmol)、 $\text{PPh}_3$ (1.0 g, 3.8 mmol) 于反应瓶中,经无水无氧处理,再依次加入干燥 THF(19.3 mL)、PhMe

(19.3 mL)、 $\text{HSiCl}_3$ (3.2 mL, 31.9 mmol), 100  $^\circ\text{C}$  下反应 24 h,反应完成后,降至室温,用 DCM 稀释后,用 20% NaOH 水溶液(10 mL)洗涤,然后萃取,干燥,旋干,柱层析法提纯( $\text{PE}; V(\text{PE}):V(\text{EA})=20:1$ ),得到配体 8b 白色固体 0.85 g,产率 85%.  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.95~7.78(m, 4H), 7.53~7.41(m, 2H), 7.37~6.76 (m, 26H), 5.07(d,  $J=14.8$  Hz, 1H), 4.78(d,  $J=14.8$  Hz, 1H), 2.29 (d,  $J=2.9$  Hz, 12H).  $^{31}\text{P}$  NMR(162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -13.40, -16.64.

1.2.3 配体 8c 的合成 配体 8c 的合成方法同配体 8a,其中中间体 6c 合成由中间体 4c<sup>[14]</sup>得到(图 4).

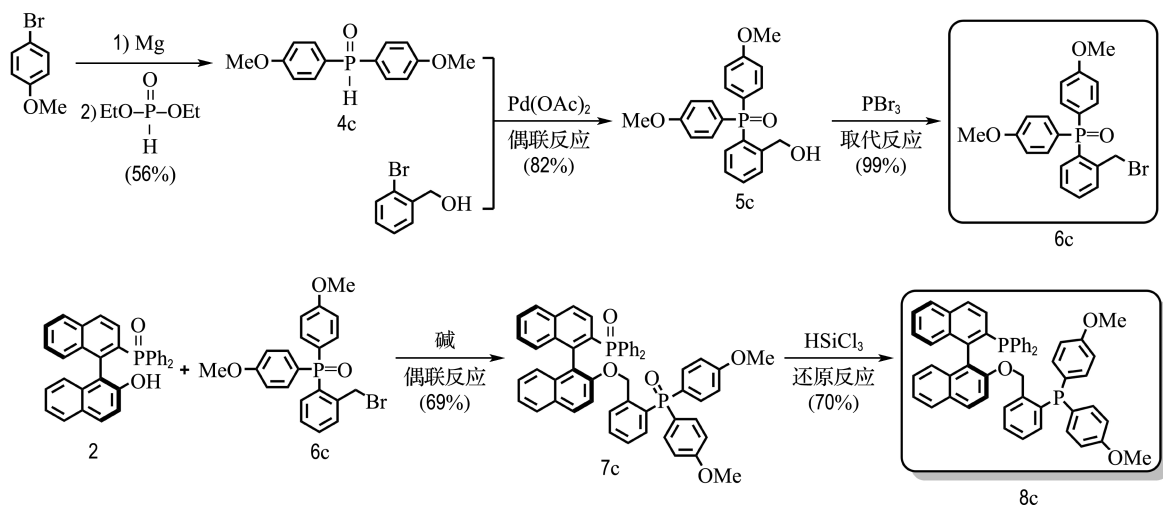


图 4 配体 8c 的合成路线

Fig. 4 Synthetic route of ligand 8c

中间体 5c: 黄褐色固体 0.55 g, 产率 82%.  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.55~7.44 (m, 6H), 7.29~7.20 (m, 1H), 7.06~6.93 (m, 5H), 5.96~5.84 (t, 1H), 4.58 (d,  $J=7.5$  Hz, 2H), 3.86 (s, 6H).  $^{31}\text{P}$  NMR(162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  34.61.

中间体 6c: 橘黄色固体 1.15 g, 产率 99%.  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.70~7.44 (m, 6H), 7.21 (t,  $J=7.2$  Hz, 1H), 7.11~6.89 (m, 5H), 5.01 (s, 2H), 3.85 (s, 6H).  $^{31}\text{P}$  NMR(162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  32.16.

中间体 7c: 透明泡沫状固体 0.96 g, 产率 69%.  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.00 (dt,

$J=32.0, 5.0$  Hz, 3H), 7.62~6.60 (m, 31H), 5.27 (d,  $J=14.7$  Hz, 1H), 5.12 (d,  $J=14.7$  Hz, 1H), 3.81 (dt,  $J=33.5, 4.8$  Hz, 6H).  $^{31}\text{P}$  NMR(162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  31.23, 29.43.

配体 8c: 白色固体 0.64 g, 产率 70%.  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.92~7.78 (m, 4H), 7.47 (m, 1H), 7.41 (dd,  $J=8.5, 2.8$  Hz, 1H), 7.30~7.22 (m, 2H), 7.22~7.01 (m, 17H), 6.97~6.84 (m, 7H), 6.81~6.71 (m, 2H), 5.01 (d,  $J=14.9$  Hz, 1H), 4.73 (d,  $J=14.9$  Hz, 1H), 3.81 (d,  $J=4.8$  Hz, 6H).  $^{31}\text{P}$  NMR(162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -13.35, -19.77.

1.2.4 配体 8d 的合成 配体 8d 的合成方法与

配体 8b 相同(图 5), 中间体 6d 的合成需用到中间 4d<sup>[15]</sup>.

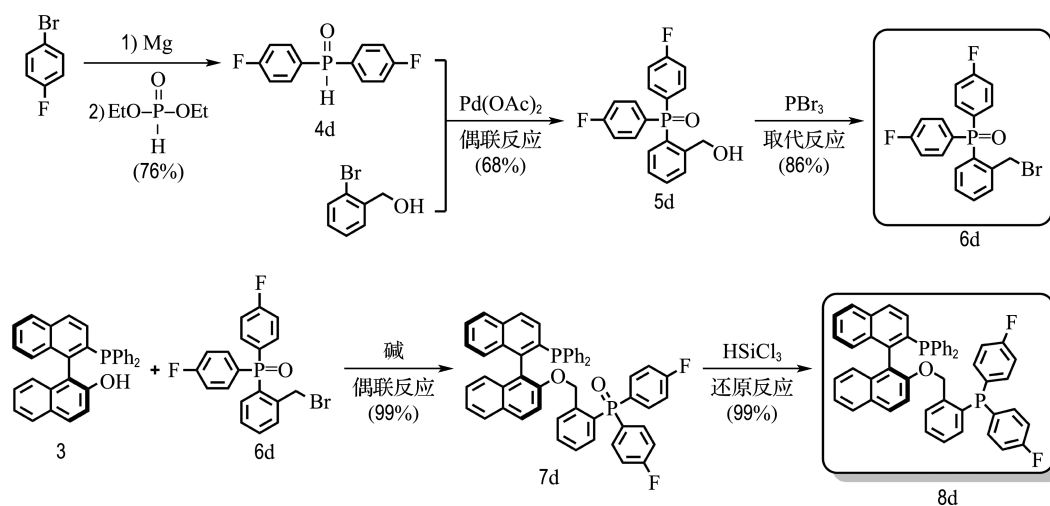


图 5 配体 8d 的合成路线

Fig. 5 Synthetic route of ligand 8d

中间体 5d: 淡黄色黏稠状液体 2.2 g, 产率 68%.  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.66~7.47 (m, 6H), 7.34~7.25 (m, 1H), 7.19 (m, 4H), 7.00 (dd,  $J = 14.3, 6.8$  Hz, 1H), 4.58 (s, 2H).  $^{31}\text{P}$  NMR(162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  33.50.

中间体 6d: 黄色黏稠状液体 2.2 g, 产率 86%.  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.64 (m, 5H), 7.55 (tt,  $J = 7.6, 1.5$  Hz, 1H), 7.25 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 7.19 (td,  $J = 8.7, 2.1$  Hz, 4H), 7.00 (dd,  $J = 14.3, 6.8$  Hz, 1H), 4.99 (s, 2H).  $^{31}\text{P}$  NMR(162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  30.80.

中间体 7d: 白色泡沫状固体 1.5 g, 产率 99%.  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.89 (t,  $J = 8.0$  Hz, 3H), 7.79 (dd,  $J = 8.6, 3.2$  Hz, 2H), 7.57 (m, 6H), 7.51~7.29 (m, 4H), 7.29~6.98 (m, 16H), 6.97~6.83 (m, 3H), 5.28 (d,  $J = 14.5$  Hz, 1H), 5.08 (d,  $J = 15.2$  Hz, 1H).  $^{31}\text{P}$  NMR(162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  30.01, -13.35.

配体 8d: 白色固体 1.2 g, 产率 99%.  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.93~7.77 (m, 4H), 7.48 (ddd,  $J = 8.2, 5.9, 2.1$  Hz, 1H), 7.42 (dd,  $J = 8.5, 3.0$  Hz, 1H), 7.29~7.22 (m, 3H), 7.10 (m,  $J = 28.8, 26.1, 12.5, 8.9, 5.2$  Hz, 22H), 6.92 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 6.82 (dd,  $J = 7.7, 4.3$  Hz, 1H), 6.71 (dd,  $J = 7.1, 5.5$  Hz,

1H), 5.03 (dd,  $J = 14.6, 2.7$  Hz, 1H), 4.76 (d,  $J = 14.6$  Hz, 1H).  $^{31}\text{P}$  NMR(162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -13.35, -19.13 (t,  $J = 4.5$  Hz).

### 1.3 双膦配体与 $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{PF}_6]$ 配位反应

无水无氧条件下, 取双膦配体(49.0  $\mu\text{mol}$ )于反应试管中, 再取  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{PF}_6]$  (48.0  $\mu\text{mol}$ ) 加入反应试管中, 加入干燥 THF (3.7 mL), 室温下搅拌 3 h, 可观察到固体粉末在体系中逐渐溶解, 溶液呈透明状. 待反应完成, 先除掉 1/2 的溶剂, 再在水无氧条件下小心加入干燥正己烷溶液(1.50 mL), 可以看到有白色固体析出, 过滤, 抽干, 得到的白色固体即为所得配合物(图 6). 以下为几个配合物的核磁共振表征:

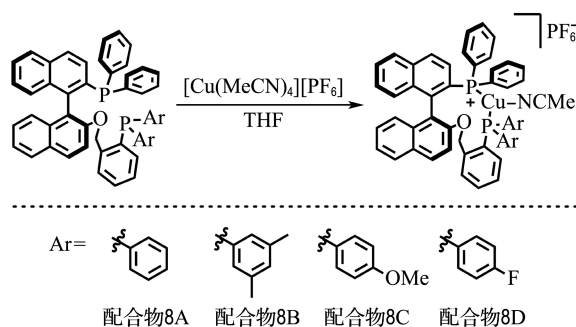


图 6 配合物结构

Fig. 6 Complex structure

配合物 8A:  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$



8.22(d,  $J=9.2$  Hz, 1H), 8.00(d,  $J=8.3$  Hz, 1H), 7.88(dd,  $J=8.5, 3.7$  Hz, 2H), 7.67(d,  $J=5.7$  Hz, 4H), 7.52(t,  $J=7.6$  Hz, 1H), 7.45~7.19(m, 16H), 7.09(d,  $J=7.6$  Hz, 4H), 6.71(m, 6H), 6.47(d,  $J=8.6$  Hz, 1H), 5.55(d,  $J=11.5$  Hz, 1H), 4.61(d,  $J=11.5$  Hz, 1H), 1.70(s, 3H).  $^{31}\text{P}$  NMR(162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -6.44(d,  $J=122.2$  Hz), -8.50(d,  $J=119.4$  Hz), -144.22(hept,  $J=712.5$  Hz).

配合物 8B:  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.21~7.69(m, 4H), 7.57~6.35(m, 28H), 5.52(d,  $J=11.4$  Hz, 1H), 4.58(d,  $J=11.4$  Hz, 1H), 2.40(s, 6H), 1.99(s, 6H), 1.63(s, 3H).  $^{31}\text{P}$  NMR(162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -5.49(d,  $J=122.5$  Hz), -7.96(d,  $J=119.7$  Hz), -144.29(hept,  $J=712.6$  Hz).

配合物 8C:  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.32(d,  $J=9.1$  Hz, 1H), 8.18~7.74(m, 3H), 7.65~6.95(m, 20H), 6.95~6.12(m, 10H), 5.59(d,  $J=11.3$  Hz, 1H), 4.52(d,  $J=11.3$  Hz, 1H), 3.98(s, 3H), 3.73(s, 3H), 1.71(s, 3H).  $^{31}\text{P}$  NMR(162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -7.18(d,  $J=123.9$  Hz), -11.38(d,  $J=123.1$  Hz), -144.13(hept,  $J=712.6$  Hz).

配合物 8D:  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.28(d,  $J=9.2$  Hz, 1H), 8.02(d,  $J=8.2$  Hz, 1H), 7.88(d,  $J=8.4$  Hz, 2H), 7.56~7.17(m, 18H), 7.13~7.02(m, 2H), 6.88~6.46(m, 10H), 5.50(d,  $J=11.4$  Hz, 1H), 4.59(d,  $J=11.4$  Hz, 1H), 1.70(s, 3H).  $^{31}\text{P}$  NMR(162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -6.80(d,  $J=122.0$  Hz), -10.72(d,  $J=120.5$  Hz), -144.21(hept,  $J=712.4$  Hz).

#### 1.4 铜配合物的紫外可见光吸收效应

以无水 THF 作为溶剂, 分别将 4 个铜(I)配合物配制成 0.25 mmol/L 的溶液, 所用比色皿为 10 mm 石英比色皿(光程 10 mm; 透光率 > 80%; 尺寸 12.5 mm × 12.5 mm × 45 mm). 用 TUV755B 紫外可见分光光度计进行波长范围为 200 ~ 750 nm 的吸光度测量, 得到不同铜(I)配合物在无水 THF 下的紫外可见光吸收曲线(图 7).

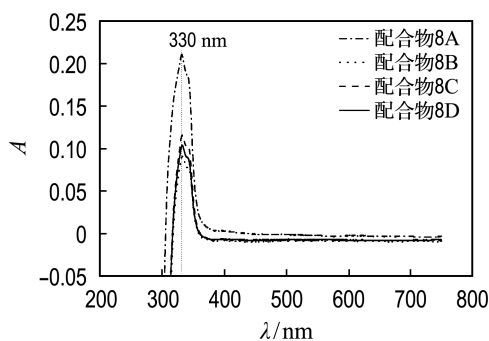


图 7 配合物的紫外可见光吸收光谱

Fig. 7 UV-Vis spectroscopies of complexes

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成中的难题及其优化方法

合成配体 8a 时所需的中间体 6a, 最初的合成方法是以 2-溴甲苯为起始原料进行合成(图 8), 但最后一步自由基溴代反应产率不理想, 经过多次实验后, 最终找到优化方法: 以 2-溴苄醇为起始原料进行合成.

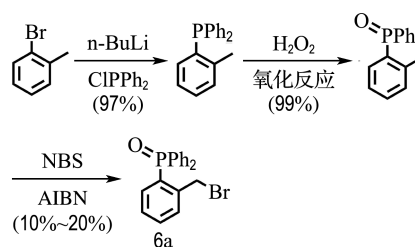


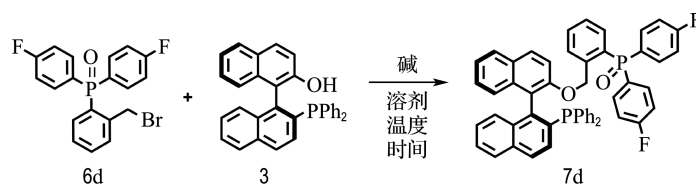
图 8 中间体 6a 的最初合成路线

Fig. 8 The initial synthetic route of intermediate 6a

碱性条件下实现偶联反应时产率偏低. 以配体 8d 的合成为例, 其中, 在合成中间体 7d 时, 产率始终很低, 有的甚至不反应. 后来经过对反应条件不断优化(图 9), 最终, 以 NaH 作为碱, 产率有了十分显著提高.

### 2.2 铜配合物的紫外可见光吸收光谱性质

最近, 杨道山课题组报道了一种可见光/铜催化芳基卤化物的磺酰化反应, BINAP 配位的铜催化剂能在 455 nm 可见光下被激发<sup>[7]</sup>. 受此启发, 分别对 4 个铜(I)配合物做了紫外可见光吸收曲线, 由 4 个铜(I)配合物的紫外吸收光谱可以观察到, 4 个配合物大约都在 330 nm 处有吸收峰, 但仍处于紫外吸收范围内. 虽然由图观察到不同取代基对吸光度无显著影响, 但仍能从微小的变



| 条目 | 中间体 6d 用量 | 中间体 3 用量      | 碱及用量                                    | 溶剂   | 温度    | 时间   | 产率   |
|----|-----------|---------------|-----------------------------------------|------|-------|------|------|
| 1  | 1 eq      | 1.1 eq, 50 mg | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 3 eq   | 丙酮   | 回流    | 48 h | 25%  |
| 2  | 1 eq      | 1.2 eq, 30 mg | NaH, 1.1 eq                             | THF  | 室温    | 2 h  | 80%  |
| 3  | 1 eq      | 1 eq, 30 mg   | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 1 eq  | 丙酮   | 回流    | 3 h  | 不反应  |
| 4  | 1 eq      | 1.1 eq, 30 mg | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 1.2 eq | MeCN | 回流    | 16 h | 20%  |
| 5  | 1 eq      | 1.9 eq, 30 mg | KOH, 1.9 eq                             | DMF  | 50 °C | 3 h  | 体系混乱 |
| 6  | 1 eq      | 1.1 eq, 50 mg | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 3 eq   | 丙酮   | 回流    | 12 h | 15%  |
| 7  | 1 eq      | 1 eq, 50 mg   | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 1 eq  | 丙酮   | 回流    | 3 h  | 不反应  |

图9 偶联反应的优化

Fig. 9 Optimization of coupling reactions

化中看到吸光度由大到小排序为配合物 8A (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-) > 配合物 8C (4-OMe-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) > 配合物 8D (4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) > 配合物 8B (3, 5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-). 通过配合物 8C 和配合物 8D 的比较可以看出, 带有强给电子基团的配合物对该波长光的吸收能力稍大于带有强吸电子基团的配合物. 至此, 目前所得到的结果显示, 芳环上的取代基只能改变铜金属中心光谱吸收强度, 并不能对吸收峰红移或者蓝移施加影响, 因此想得到可见光激发的铜配合物, 需要通过其他方法进行进一步的结构改造<sup>[16]</sup>.

### 3 结 语

本文开发了一种简单、高效的汇聚式合成新型手性配体的方法, 模块化地构建手性配体, 易于进行结构调整, 便于后期不对称合成反应的开发. 铜(I)配合物的紫外可见光吸收光谱分析表明, 该配体连接的铜中心吸收峰在紫外区, 因此, 开发可见光激发的铜(I)配合物作为光催化剂, 需要进一步的结构改造和额外配体的辅助.

### 参考文献:

- [1] NOYORI R, TAKAYA H. BINAP: An efficient chiral element for asymmetric catalysis [J]. *Accounts of Chemical Research*, 1990, **23**(10): 345-350.
- [2] 谢建华, 周其林. 神奇的手性螺环配体 [J]. *化学学报*, 2014, **72**: 778-797.  
XIE Jianhua, ZHOU Qilin. Magical chiral spiro ligands [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, **72**: 778-797. (in Chinese)
- [3] SCHMID R, FORICHER J, CEREGHETTI M, *et al.* Axially dissymmetric diphosphines in the biphenyl series: Synthesis of (6,6'-dimethoxybiphenyl-2,2'-diyl) bis(diphenylphosphine) ('MeO-BIPHEP') and analogues via an ortho-lithiation/iodination Ullmann-reaction approach [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 1991, **74**(2): 370-389.
- [4] SAITO T, YOKOZAWA T, ISHIZAKI T, *et al.* New chiral diphosphine ligands designed to have a narrow dihedral angle in the biaryl backbone [J]. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 2001, **343**(3): 264-267.
- [5] DE PAULE S D, JEULIN S, RATOVELOMANANA-VIDAL V R, *et al.* SYNPHOS®, a new chiral diphosphine ligand: Synthesis, molecular modeling and application in asymmetric hydrogenation [J]. *Tetrahedron Letters*, 2003, **44**(4): 823-826.
- [6] WANG Xiaoming, MENG Fanye, WANG Yan, *et al.* Aromatic spiroketal bisphosphine ligands: Palladium-catalyzed asymmetric allylic amination of

- racemic Morita-Baylis-Hillman adducts [J]. **Angewandte Chemie - International Edition**, 2012, **51**(37): 9276-9282.
- [7] YAN Qiuli, CUI Wenwen, SONG Xiuyan, *et al.* Sulfonylation of aryl halides by visible light/copper catalysis [J]. **Organic Letters**, 2021, **23**(9): 3663-3668.
- [8] VALLAVOJU N, SELVAKUMAR S, JOCKUSCH S, *et al.* Enantioselective organo-photocatalysis mediated by atropisomeric thiourea derivatives [J]. **Angewandte Chemie - International Edition**, 2014, **53**(22): 5604-5608.
- [9] WEI Biao, CHEN Caiyou, YOU Cai, *et al.* Efficient synthesis of (S, R)-Bn-Yanphos and Rh/(S, R)-Bn-Yanphos catalyzed asymmetric hydroformylation of vinyl heteroarenes [J]. **Organic Chemistry Frontiers**, 2017, **4**(2): 288-291.
- [10] XU Jianxing, CHEN Muiyi, ZHENG Zhanjiang, *et al.* Platinum-catalyzed multicomponent alcoholysis/hydrosilylation and bis-hydrosilylation of alkynes with dihydrosilanes [J]. **ChemCatChem**, 2017, **9**(16): 3111-3116.
- [11] STANKEVIČ M, PISKLAK J, WŁODARCZYK K. Aryl group - a leaving group in arylphosphine oxides [J]. **Tetrahedron**, 2016, **72**(6): 810-824.
- [12] HAN Z S, ZHANG L, XU Y, *et al.* Efficient asymmetric synthesis of structurally diverse P-stereogenic phosphinamides for catalyst design [J]. **Angewandte Chemie - International Edition**, 2015, **54**(18): 5474-5477.
- [13] HATANO M, HORIBE T, ISHIHARA K. Chiral magnesium(II) binaphtholates as cooperative Brønsted/Lewis acid-base catalysts for the highly enantioselective addition of phosphorus nucleophiles to  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated esters and ketones [J]. **Angewandte Chemie - International Edition**, 2013, **52**(17): 4549-4553.
- [14] KUROSAWA M B, ISSHIKI R, MUTO K, *et al.* Catalytic deoxygenative coupling of aromatic esters with organophosphorus compounds [J]. **Journal of the American Chemical Society**, 2020, **142**(16): 7386-7392.
- [15] ZHANG Dapeng, LIAN Mingming, LIU Jia, *et al.* Preparation of O-protected cyanohydrins by aerobic oxidation of  $\alpha$ -substituted malononitriles in the presence of diarylphosphine oxides [J]. **Organic Letters**, 2019, **21**(8): 2597-2601.
- [16] CORTÉS P A F, MARX M, TROSE M, *et al.* Heteroleptic copper complexes with nitrogen and phosphorus ligands in photocatalysis: Overview and perspectives [J]. **Chem Catalysis**, 2021, **1**(2): 298-338.

## Synthesis of novel bisphosphine ligands and absorptive property of copper(I) complexes

KONG Lingya, LIN Luqing\*

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

**Abstract:** Based on the chiral  $C_2$ -symmetric binaphthol-scaffold, a new class of bisphosphine ligands are developed. The bisphosphine ligands can be easily prepared from readily available compounds by newly developed, simple and efficient convergent synthesis. In addition, electron density and steric hindrance of ligands can be readily modified by installing various building blocks of structures with different functional groups. Some bisphosphine-ligated copper(I) complexes are prepared and the difference in absorptive property of different copper(I) complexes is discussed as well.

**Key words:** chirality; bisphosphine ligand; building blocks; copper complexes; UV-Vis spectroscopy