

[2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘]二氯化钯的合成及其结构表征

王昭文, 潘丽娟, 闫江梅

(西安凯立化工有限公司 陕西省贵金属催化剂工程研究中心, 西安 710016)

摘要: 以氯亚钯酸钠为钯源与 Binap 反应, 合成了[2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘]二氯化钯, 收率达 97.4%, 合成原料相对廉价易得, 合成过程简单、绿色环保。通过元素分析、红外光谱(IR)以及核磁共振分析($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{31}\text{P-NMR}$)等手段, 证实了所合成产物的组成与结构, 产物具有较高纯度。

关键词: 金属有机化学; [2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘]二氯化钯; 合成; 结构表征

中图分类号: O627.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)01-0050-03

Synthesis and Structural Characterization of Dichloro[2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]palladium(II)

WANG Zhaowen, PAN Lijuan, YAN Jiangmei

(Shaanxi Engineering Research Center of Noble Metal Catalyst, Xi'an Catalyst Chemical Co. Ltd., Xi'an 710016, China)

Abstract: Dichloro[2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]palladium(II) was prepared by reaction of 2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl with Na_2PdCl_4 . The compound could be synthesized easily under green production conditions with low cost, and reached a yield of 97.4%. The chemical structure of dichloro-[2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]palladium(II) was characterized by elemental analysis, infrared spectra, ^1H and ^{31}P nuclear magnetic resonance. And the product was proved to be with high purity.

Key words: organ metallic chemistry; $\text{PdCl}_2(\text{Binap})$; synthesis; structural characterization

手性不对称催化合成是目前化学学科最为活跃的研究之一, 手性化合物因其独特的性质, 在医药、食品、香料等方面应用广泛。目前获得手性化合物的方法有 3 种, 包括从天然产物中提取、外消旋体拆分和不对称催化合成。不对称催化合成因具有反应速度快、产率高、专一性强、产物容易分离等优点, 已发展成最经济有效地合成手性化合物的方法, 即选择一种手性诱导催化剂, 将其手性信息传递给目标产物, 使无手性或者潜手性的作用物转化为手性产物。这一领域最重要的进展是手性膦配体 2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘(Binap)的问世, 将 Binap 与过渡金属形成的配合物应用到催化反应中, 表现出特殊的空间效应, 在不对称氢化合成反应中展现出优

异的催化性能。

国内外文献中, 有关 Ru 与 Binap 形成的系列催化剂(Ru-Binap)的制备报道^[1-4]较多, 贵金属 Pd 与 Binap 形成的 $\text{PdCl}_2(\text{Binap})$ 催化剂对 C=C、C=O、C=N 双键的不对称催化加氢及关环反应有极好的对映选择性, 目前其合成主要以(1,5-环辛二烯)氯化钯或者苯甲腈(乙腈)与钯的络合物为原料^[5-6], 但腈类化合物属高毒类物质, 环境污染比较大, 使用的(1,5-环辛二烯)氯化钯价格较高。本文研究了该化合物的另一种合成途径, 即以较易得的氯亚钯酸钠为原料, 与 Binap 直接反应进行合成, 并用元素分析、红外光谱(IR)以及核磁共振($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{31}\text{P-NMR}$)等分析手段, 对其化学结构进行表征分析。

1 实验

1.1 试剂、仪器和测定方法

试剂: 氯亚钯酸钠(Pd 含量: 36.1%), 西安凯立化工有限公司; 2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘(Binap), 恒森博源, 纯度大于 98%; 氮气纯度大于 99.99%; 其他试剂均为分析纯。

仪器: 元素分析仪, Vario EL III; 红外光谱仪, Bruker Tensor27, 采用 KBr 压片法; 超导傅立叶数字化核磁共振谱仪, Bruker Avance 300 MHz, 以氘代氯仿为溶剂。

测定: 采用二甲基乙二肟重量法(GB/T 15072.4-94)测定 Pd 含量。

1.2 制备

取氯亚钯酸钠 2.0 g (6.8 mmol), 用 10 mL 纯水溶解, 然后加入 30 mL 无水乙醇稀释, 备用。

氮气气氛下将 4.2 g (6.8 mmol) S-Binap (或 R-Binap, 根据所需产物的手性需求选择) 加入到 50 mL 二氯甲烷中, 然后加热至 35°C, 待配体完全溶解体系呈透明溶液, 滴加上述氯亚钯酸钠溶液, 滴加完后继续反应 3 h, 冷却。再将反应液室温下减压浓缩, 至体积不再减小时, 过滤, 依次用水、无水乙醇、乙醚进行洗涤, 即得橙黄色粉末 5.3 g, 产率为 97.4%。

2 结果与讨论

2.1 元素分析

[2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘]二氯化钯 [C₄₄H₃₂Cl₂P₂Pd] 的 C、H、Pd 元素理论含量分别为 66.06%, 4.03%, 13.30%, 产物的 C、H、Pd 元素分析结果分别为 66.24%, 4.22%, 13.01%, 测定值与理论值较好吻合。

2.2 红外光谱分析

合成产物的红外光谱结果见图 1。3489 cm⁻¹ 处的吸收为羟基的振动吸收峰(ν_{O-H}), 可能由于产物未完全干燥或者空气中的水分影响; 3053 和 1310 cm⁻¹ 处的吸收为芳环上 C-H 的伸缩振动(ν_{C-H})和弯曲振动吸收峰(δ_{C-H}); 1623、1585 和 1489 cm⁻¹ 处的吸收归属于苯环的骨架振动($\nu_{C=C(\text{benzen})}$), 1430 和 1097 cm⁻¹ 处的吸收归属于 C-P 的振动吸收峰(δ_{P-ph}), 860、

813 cm⁻¹ 处的吸收为萘环(连四取代苯)的特征吸收峰, 741 cm⁻¹ 处的吸收为一取代苯的特征吸收峰^[7]。

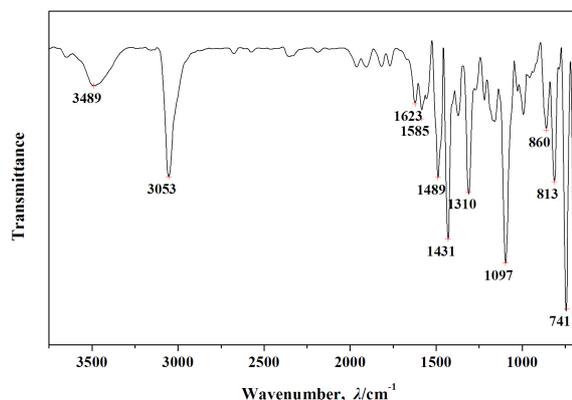


图 1 PdCl₂(S-Binap) 的红外光谱图

Fig.1 IR spectra of PdCl₂(S-Binap)

2.3 核磁共振分析

经干燥后合成产物的核磁共振氢谱(¹H-NMR)如图 2 所示。化学位移在(6.5~7)×10⁻⁶之间的为苯环氢, 在 7~8×10⁻⁶ 归属于萘环上的氢^[8]。δ=1.56×10⁻⁶ 为溶剂残留水峰, δ=7.26×10⁻⁶ 为溶剂氯仿峰。

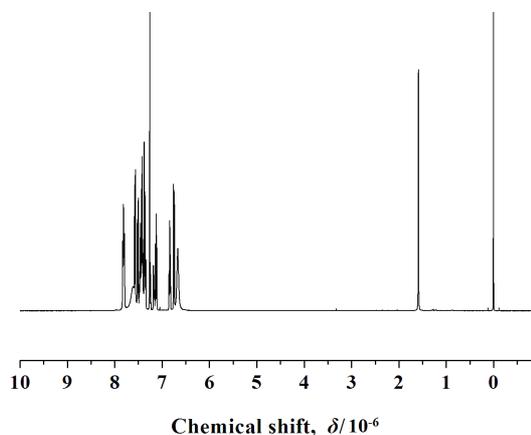


图 2 PdCl₂(S-Binap) 的核磁共振氢谱

Fig.2 ¹H-NMR spectra of PdCl₂(S-Binap)

室温下产物的核磁共振磷谱(³¹P-NMR)如图 3 所示。谱图中只出现了一组共振峰, δ=28.8×10⁻⁶ 归属于与 Pd 配位的 2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘^[9], 未发现游离的 2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘, 说明该合成途径配体与 Pd(II)配位充分, 合成所得产物的纯度较高。

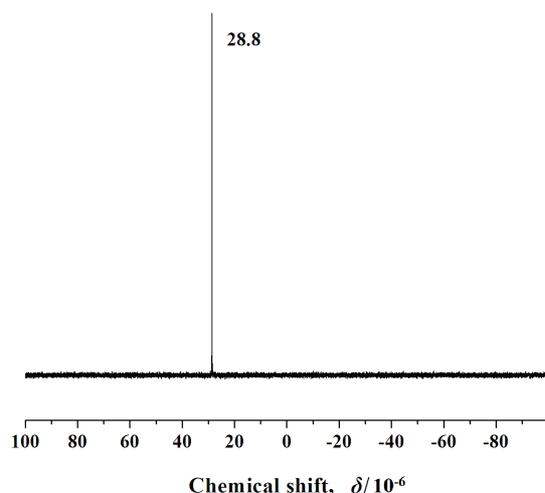


图 3 PdCl₂(S-Binap)的核磁共振磷谱
Fig.3 ³¹P-NMR spectra of PdCl₂(S-Binap)

3 结论

以 Na₂PdCl₄ 和 Binap 为原料直接合成了 PdCl₂(Binap), 产物收率可达 97.4%, 合成所使用的原料相对廉价易得, 合成过程绿色环保, 有利于降低 PdCl₂(Binap)催化剂成本。元素分析、IR 以及核磁共振分析结果表明, 本法合成产物具有较高纯度。

参考文献:

- [1] Carolien J, den Reijer, Pascal Dotta. Binap and MeO-Biphep complexes of Ru(II). dicationic ligands as 6e donors. Unexpected cyclometallation in connection with P-C bond breaking[J]. Can J Chem, 2001, 79(5/6): 693-704.
- [2] Chan A S C, Laneman S A. Ruthenium-binap asymmetric hydrogenation catalyst: US, 5202473[P]. 1993-04-13.
- [3] Yoshikawa Sadao. Ruthenium-phosphine complex catalysts: European: 0174057[P]. 1988-08-24.
- [4] 徐开俊, 王礼琛, 王宫华. 不对称加氢催化剂 [Ru(BINAP)(OAc)₂]的合成及其固载化[J]. 化学通报, 2007, 69(11): 841-844.
Xu K, Wang L, Wang G, et al. The synthesis of asymmetric hydrogenation catalyst [Ru(Binap)(OAc)₂] and its solid supported studies[J]. Chemistry, 2007, 69(11): 841-844.
- [5] Strukul G, Varagnolo A, Pinna F. New (old) hydroxo complexes of platinum(II) as catalysts for the Baeyer-Villiger oxidation of ketones with hydrogen peroxide[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1997, 117(1): 413-423.
- [6] Hopkins J M, Gorobets E, Wheatley M M B, et al. Application of 3,3'-disubstituted Binap derivatives in inter- and intramolecular Heck/Mizoroki reactions[J]. Synlett, 2006(18): 3120-3124.
- [7] 覃世辉. 富勒烯-膦金属配合物的合成、表征及光电性能研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2007.
Qin Shihui. Synthesis, Characterization and Photoelectric Property of Fullerene-Phosphine Metal Complex[D]. Xiamen: Xiamen University, 2007.
- [8] 魏青, 陈波, 刘秋香, 等. BINAP-Ruthenium(II)催化剂的合成研究[J]. 浙江冶金, 2010(1): 39-41.
- [9] Véron A C, Felber M, Blacque O. et al. Conformational flexibility of palladium BINAP complexes explored by X-ray analyses and DFT studies[J]. Polyhedron, 2013, 52: 102-105.

用稿声明

《贵金属》已加入科技期刊学术不端文献检测系统 (AMLC), 根据严重疑似学术不端文献 (ALM) 的判定标准:

- (1) 本文与发表在前的且本文未注明引用的其他文献的文字重合度大于 40%。
- (2) 一稿多发稿件中第一次发表以后重复发表的稿件, 包括同一作者改动已经发表的文献再次投稿发表的文章, 其改动部分少于 10%。

经系统检测, 对存在上述情况的稿件, 本刊将予退稿处理。

《贵金属》编辑部
2015 年 2 月