磷杂环戊二烯[1,5]- σ 键迁移的新进展

王丽丽 田荣强 段 征* François Mathey

(郑州大学化学与分子工程学院 郑州 450001)

摘要 磷杂环戊二烯在探索磷化学的研究中发挥了重要的作用, 并广泛应用于配位化学、催化和有机光电材料等领域. [1,5]- σ 键迁移(以下简称[1,5]迁移)是磷杂环戊二烯的一类重要反应. 该迁移主要是由于磷杂环戊二烯弱的芳香性和环外磷上取代基的 σ 键与环内二烯体的反键轨道存在一定的 σ - π^* 超共轭效应等特性所共同造成的. 该反应自发现以来就成为磷杂环戊二烯衍生化的重要和有效手段. 主要介绍了近几年来人们利用磷杂环戊二烯[1,5]迁移特性设计与合成新型有机磷化合物和含磷光电材料的研究进展.

关键词 磷杂环戊二烯; [1,5]- σ 键迁移; 有机磷

Recent Advances of [1,5]-Sigmatropic Shift of Phospholes

Wang, Lili Tian, Rongqiang Duan, Zheng* Mathey, François

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract Phosphole plays an important role in the modern organophosphorus chemistry. Due to its structure specialities, the exocyclic P—R σ bond shows significant interaction with the π^* orbital of the dienic system and this overlap favors the [1,5]-sigmatropic shift of the substituent (R) of P from phosphorus to carbon. This provides an efficient method to prepare various functionalized phospholes. This review is concerning the recent application of [1,5]-sigmatropic shift of phospholes in the organophosphorus and material chemistry.

Keywords phosphole; [1,5]-sigmatropic shift; organophosphorus

由于磷杂环戊二烯中磷原子以四面体构型成键^[1], 所以造成磷上的孤对电子无法与环内共轭二烯形成有效的共轭体系, 从而使磷杂环戊二烯具有极弱的芳香性^[2]. 因此, 一些常用于芳环和杂芳环化合物官能团化的方法和手段无法有效的应用于磷杂环戊二烯上. 但是这种特殊的构型使得磷与其环外取代基的 σ 键(P—R 键)与环内共轭二烯的 π^* 发生重叠, 从而使磷上的许多取代基 R 可以通过[1,5]- σ 键迁移(以下简称[1,5]迁移)转移到 α 碳上(Scheme 1), 这成为磷杂环戊二烯官能团化的一个重要手段.

P 上取代基 R 本身的性质决定了发生[1,5]迁移的难易. H 是最容易迁移的, 在 α 的碳上不带取代基的情况下, 即使在室温这种迁移也很快发生. 许多不饱和的基团也较容易发生迁移, 如芳基(C_{sp^2})^[3]、杂芳基(C_{sp^2})、炔基(C_{sp})、羰基(C_{sp^2})和 CN 基(C_{sp})^[4]等取代基在加热的情况下可以迁移到 α 碳上, 而烷基、烷氧基等基团则不

Scheme 1

发生迁移^[4]. 由于 H 比其它迁移基团都更容易迁移, 所以 Scheme 1 中, 从 1 出发经多次[1,5]迁移后较易生成 4. 由密度泛函理论(DFT)计算的结果也证实了以上结论^[5].

* E-mail: duan Zheng@zzu.edu.cn

Received August 27, 2012; revised September 19, 2012; published online September 24, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21072179).

国家自然科学基金(No. 21072179)资助项目.

2004 年, Mathey^[5]对磷杂环戊二烯的[1,5]迁移研究进行了总结, 在这篇综述中, 详细介绍了该类反应在有机磷化合物合成中的应用. 本文集中总结自 2005 年以来的磷杂环戊二烯的[1,5]迁移在有机磷化合物合成中的应用, 以及相关产物在配位化学、不对称催化以及光电材料领域的应用.

2005 年以来该领域有两个重要的发现: 一是利用[1,5]迁移实现磷杂环戊二烯 β -位的官能团化. 理论计算^[6,7]表明当 $R=H$ 时, **1** ($1H$) $\leftrightarrow$ **2** ($2H$) $\leftrightarrow$ **6** ($3H$)反应平衡中(Scheme 1, $R=H$), **2** 的基态分别比 **1** 和 **6** 的低 6.0 和 13.8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, **1** 到 **2** 的过渡态的能量比 **1** 高 82.1 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, **2** 到 **6** 的过渡态的能量比 **2** 高 128.5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 这些结果还表明 **1** 异构为 **2** 较容易进行, 而 **2** 再异构为 **6** 则比较困难, 这和实验结果相符^[8]. 因此人们主要研究的是通过[1,5]迁移实现在磷杂环戊二烯 α 位引入官能团的反应, 即 $1H\leftrightarrow 2H$ 之间的平衡转化. 在碱性条件下, 该平衡被打破, 反应中间体可以通过脱氢而得到稳定的迁移产物 **5** (Scheme 1). 但是 Mathey 等^[9]在对 2,5-二甲基磷杂环戊二烯 **8** ($1H$), **9** ($2H$)和 **10** ($3H$)的理论模拟计算中发现了一个有趣的结果, 当 α 位都有取代基时, **8** ($1H$) $\leftrightarrow$ **9** ($2H$) $\leftrightarrow$ **10** ($3H$)转化过程中反应能垒较低, 这就意味着 $1H\leftrightarrow 2H\leftrightarrow 3H$ -磷杂环戊二烯异构化过程将变得容易进行(图 1). 如果选用迁移活性较高的羰基基团, 就有可能通过[1,5]迁移在 β 位引入羰基, 即实现 Scheme 1 中的 $1H\leftrightarrow 2H\leftrightarrow 3H$ -磷杂环戊二烯平衡转化, 当然通过加碱脱氢, 打破反应的平衡, 从而得到稳定的迁移产物 **7**.

图 1 醛基迁移时各过渡态的计算结果

Figure 1 Computed equilibrium between $1H$ -, $2H$ -, and $3H$ -phospholes with CHO Migration

在理论计算的帮助下, 他们设计了在 $t\text{-BuOK}$ 存在条件下, 从 1,2,5-三苯基磷杂环戊二烯(**11**)出发, 将羰基通过[1,5]迁移从 **1** 位迁移到 **3**(β)位, 从而合成出 **3**(β)-羰

基磷杂环戊二烯衍生物 **15** (Scheme 2)^[9]. 作者认为强碱 $t\text{-BuOK}$ 对 PCOR 键产生亲核进攻所引发的副反应是造成的该反应的产率不高的重要原因之一, 但这是目前最简单和最直接的对磷杂环戊二烯 β -位进行官能团化的反应^[10].

Scheme 2

另一个重要的发现是通过调节反应中所用碱的碱性的强弱来改善迁移反应的效率. 如前文中所述, 强碱 $t\text{-BuOK}$ 可造成反应中副反应的增加, 从而使迁移反应的产率降低. 有机硅基团是一个非常容易迁移的基团, 但在强碱条件下, $P-Si$ 键极不稳定^[11]. 为阻止 $P-Si$ 键切断的副反应发生, 人们采用的是增大 Si 上的取代基, 从而使该副反应减少而使 Si 基的[1,5]迁移成为主反应^[12]. 但这也造成了该反应的应用范围受到了较大的限制. 在研究过程中, Mathey 等^[13]发现, 如果使用碱性较弱的磷杂环戊二烯阴离子作为碱, 可有效提高硅基的[1,5]迁移的效率, 进而获得一系列 α -硅基取代的磷杂环戊二烯衍生物. 该研究中还观察到有趣的双磷杂环戊二烯阴离子 **18** 的生成(Scheme 3). 磷杂环戊二烯阴离子在该研究中起到起始物和脱氢试剂(弱碱)的双重作用. 同样, 该体系还可以应用于其它对碱敏感基团的迁移, 如含磷基团的迁移.

Scheme 3

磷杂环戊二烯二聚体 **19** 在高温下, 通过 $P-P$ 键的断裂和[1,5]迁移而生成化合物 **20**, **20** 再通过 $P-C$ 键的断裂和[1,5]迁移而生成化合物 **21** (Scheme 4)^[14], Mathey

等认为新发现的碱性影响可有助于深入了解该反应. 通过对反应中间体的模拟计算, 作者发现第一次通过 P—P 键迁移的能垒为 $83.74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而第二次通过 P—C 键的迁移的能垒高达 $123.93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 这就表明第一次的迁移较为容易, 而第二次迁移较难. 新的实验事实也证明, 当使用磷杂环戊二烯阴离子为碱时, 在温和条件下即发生一次迁移, 生成 **22** (Scheme 4). 但无论如何改变条件和升高温度, 都无法获得二次迁移的产物. 理论计算和实验事实从一个侧面加深了人们对磷杂环戊二烯二聚体热重排机理的了解和对反应决速步骤的认识. 该研究拓展了[1,5]迁移的应用范围, 为磷杂环戊二烯的官能团化提供了一条简单、直接的方法^[13].

Scheme 4

目前关于磷杂环戊二烯[1,5]迁移的研究主要集中在有机磷配体和含磷配合物的制备, 以及新型有机磷光电材料的设计和合成.

1 [1,5]迁移在合成有机磷配体中的应用

1.1 合成有机磷手性配体

磷杂环戊二烯的[1,5]迁移可以用来设计与合成许多有趣的有机磷配体. 如1997年, Mathey等^[14]设计合成了新型刚性有机磷配体 BIPNOR (Scheme 5). 该类化合物最大的特点是: 由于磷原子被固定在一个双环体系的桥头位置, 因此该化合物中磷原子的构型很难发生反转. 如果磷是手性中心的话, 那么在反应过程中该手性磷中心不会发生构型反转而失去手性. 该类配体在 Rh 催化的烯烃不对称加氢^[14]及不对称烯烃异构化^[15]等领域表现出优异的活性. 但是复杂的合成步骤和较低的产率阻碍了该类配体的推广和应用.

2006年, Mathey等^[16]又发展了一种 C_2 -BIPNOR 型配体, 该配体是磷杂环戊二烯通过[1,5]迁移生成 2*H*-磷

Scheme 5

杂环戊二烯(**24**), **24**与炔烃通过[4+2]加成生成 2-醛基-1-磷杂降冰片二烯化合物, 经手性拆分可以得到手性化合物(*R*)-2-醛基-1-磷杂降冰片二烯化合物 **25** (*R*)^[17], **25** (*R*)通过 McMurry 反应, 即得到 C_2 -BIPNOR **27** (Scheme 6). 与 BIPNOR 相比, **27** 在 Rh 催化的烯烃不对称氢化反应在选择性方面的表现不如 BIPNOR, 但是在 Ir 催化的亚胺的不对称加氢、Pd 催化的烯丙基不对称烷基化和不对称 Heck 反应等领域的表现均优于 BIPNOR, 且性能优异. 但是经通过简单缩合反应得到刚性更大的磷配体 **28**, 在不对称催化中的表现平平. 实验证明 C_2 -BIPNOR 类配体不仅保持了 BIPNOR 中具有稳定手性磷中心的特点, 而且制备简单, 产率高、稳定性好.

Scheme 6

Mathey等^[18]曾报道了从 1-芳基-3,4-二甲基磷杂环戊二烯(**23**)出发, 经多步[1,5]迁移来合成有趣的四聚体 **29** (Scheme 7), 从这些四聚体出发可以方便的合成各种 2,2'-联磷杂环戊二烯类化合物 **30** (BIPHOS)^[19]. 联磷杂环戊二烯 Pd 配合物 **31** 在 Heck 反应, Still 偶联等反应中

可长期保持催化活性^[20].

Scheme 7

在对 2,2'-联磷杂环戊二烯类化合物(BIPHOS)作为手性配体的研究中, Gouygou 和 Balavoine 等^[21]发现由于 1,1'-二苯基-3,3',4,4'-四甲基-2,2'-联磷杂环戊二烯同时拥有轴手性和两个三价磷手性中心, 所以在溶液中可形成 6 种互变立体异构体. 但有趣的是, 通过重结晶, 手性纯的联磷杂环戊二烯可被分离出来, 并用于不对称催化中. 在该研究的启发下, Gouygou 和 Daran 等^[22]随后又从四聚体出发合成出联磷杂环戊二烯阴离子 **32**, 通过 **32** 和手性链状化合物 **33** 反应, 通过 **33** 将两个磷中心束缚住, 并通过链上手性基团的诱导, 将溶液中联磷杂环戊二烯的构型互变异构体从 6 个减少为 3 个, 而且三者的比例为 **34a** : **34b** : **34c** = 85 : 15 : 5 (Eq. 1).

通过对化合物晶体结构的解析, 他们还确定了这些化合物的绝对构型. 室温下, 这 3 个异构体在溶液中形成一个互变平衡, 这种互变主要是三价的磷通过构型反转形成的. 对体系的磷中心进行硫化时, 可以保持底物的构型, 通过分离, 可以拆分出 3 种构型的硫化物. 利

用分离出的构型单一的硫化物 **35a**, 人们研究了联磷杂环戊二烯在溶液中异构化的过程, 研究发现溶液中的束缚型联磷杂环戊二烯 **34a** 中磷原子构型反转的能级仅 69.08 kJ/mol, 因此在低温下(低于 -60 °C)即可发生构型的异构化, 从而形成 **34a** ~ **34c** 3 种构型的异构体 (Scheme 8)^[23]. 研究还表明, 当束缚两个磷中心的碳链为 3 个碳原子时(C₃), 手性诱导的效果最好, 少于 3 个碳的碳链由于过短, 无法桥联两个磷中心而无效. 碳链过长时, 如 C₄, 链上的手性中心远离 P 原子, 从而使诱导效应变弱. 非常有趣的是, 当 **34** 和 PdCl₂(CH₃CN)₂ 反应生成配合物后, 反应只得到一种 (*R_p*, *S_p*) 型立体异构体, 而且配位后轴手性消失. 这样人们就可以利用手性基团诱导, 通过构型互变使配体以最佳构型和金属配位, 从而从一个溶液中可产生 6 种互变异构体的双磷配体出发, 合成出单一构型的手性配合物, 即利用动态拆分来高立体选择性合成手性配合物^[24].

Scheme 8

参照该动态拆分的方法, 一系列 Pd^[25], Pt 等手性配合物被合成出来并应用于烯丙基化(Pd)^[22,26]、烯炔脂基化(Pd)^[27]和氢甲酰化(Pt)^[28]等不对称催化反应中. 整体来说, 以手性诱导和动态拆分获得的联磷杂环戊二烯配合物在位置选择性和化学选择性方面表现出较为优异的性能, 但在立体选择性方面的表现还不是非常理想.

1.2 合成磷杂苯

磷杂苯在催化领域表现出了优异的性能, 对它的合成和性能的研究一直吸引着人们的关注^[29]. 从磷杂环戊二烯出发来合成磷杂苯是合成该类化合物的重要手段之一^[30]. 2005 年, Mathey 等^[31]在研究磷杂环戊二烯阴离子与二卤甲烷的反应中发现了一个非常简便合成 β -羰基磷杂苯 **38** 的方法 (Scheme 9). 该方法的关键是通过羰基的[1,5]迁移在磷杂环戊二烯阴离子的 α 位引入一个吸电子的羰基, 如果磷杂环戊二烯 α 位没有吸电子取代基, 那么该反应就无法进行.

通过理论计算, 环上靠近羰基的甲基取代基在该扩环反应中起到了重要作用, 该甲基通过脱氢, 生成重要的中间体 **40**, 该中间体通过分子内的亲核进攻生成不稳定的带有磷杂环丙烯结构单元的 **41**, **41** 通过扩环、重排等一系列反应而选择性生成磷杂苯 **38a** (Scheme 10). 理论计算也表明生成 **38a** 比 **44** 更稳定(相差 $111.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[31].

Märkl 等^[32]曾经报道磷杂环戊二烯中磷上带有卡宾取代基时, 可发生卡宾插入反应生成磷杂苯. 最近, 我们课题组通过理论计算发现, 类似的反应在磷杂环戊二烯上也是有可能实现的, 只是与磷杂环戊二烯的反应相比, 要困难些. 但是研究表明, 该类反应如果直接从三价的磷杂环戊二烯出发并不能够得到磷杂苯. 参照文献[33]报道和理论计算结果, 我们发现从磷杂环戊二烯硫化物 **45** 出发可以生成磷杂苯硫化物 **47**. 但是由于 **47** 极不稳定, 我们设计了一个利用磷杂苯硫化物中 $\text{C}=\text{P}$ 双键高度活化而使磷原子极易发生亲电反应的特性原位用甲醇捕捉该化合物生成 **48** 的验证实验(Scheme 11). 该验证实验表明, 磷上卡宾取代基是可以发生插入反应从而将磷杂环戊二烯转化为磷杂苯衍生物.

通过这些理论计算和验证实验的协助, 我们摸索出了一条原位将磷杂苯硫化物还原为磷杂苯的方法^[34]. 该路线的关键是选用还原性能适中的 $\text{P}(\text{OPh})_3$ 作为还原剂, 一方面它可以将不稳定的磷杂苯硫化物还原为较稳定的目标产物磷杂苯, 另一方面由于其较弱的还原性使得原料磷杂环戊二烯硫化物不被还原. 从 Scheme 12 中

可以看出, 通过[1,5]迁移可以在磷杂苯 **49** 的 α 位引入各种基团, 而且当磷杂环戊二烯 α 位带有取代基后, 卡宾高选择性的插入没有取代基的 $\text{C}-\text{P}$ 键一侧.

最近, Mathey 等^[35]提出了一个通过磷杂环戊烯扩环, 生成 2-醛基磷杂苯 **54** 的方法^[36]. 通过 $\text{Mo}(\text{CO})_5$ 的保护和在 CO 气氛中的脱保护, 将酯基取代的磷杂苯 **52** 转化为醛基取代的磷杂苯 **54** (Scheme 13). 利用[1,5]迁移在磷杂苯 α 位引入的苯基有助于提高产物的稳定性.

Mathey 等^[37]曾报道了从 1,2,5-三苯基磷杂环戊二烯 **11** 出发通过[1,5]迁移后与炔烃发生[4+2]反应形成 1-磷杂降冰片二烯(**56**), 在高温下 **56** 通过桥键的热分解形成磷杂苯 **57** (Scheme 14).

Scheme 14

但是该路线存在的两个缺点使其普适性受到了很大限制: (1)因其具有能产生二苯基卡宾的桥结构, 所以只有 1,2,5-三苯基磷杂环戊二烯才能用于合成磷杂苯; (2)该反应条件苛刻, 温度高达 230 °C, 而且反应过程中产生的三线态卡宾在后处理过程中, 会产生副产物二苯基甲烷, 从而增加分离的难度. 磷杂环戊二烯通过[1,5]迁移可以和炔烃反应合成出多种取代模式的 1-磷杂降冰片二烯, 而且许多官能团选择性的处于磷的 α 位上 (Scheme 15)^[14,17,38], 但这些磷杂降冰片二烯的桥键为亚甲基, 无法通过简单的热分解除除三线态卡宾形成磷杂苯.

Scheme 15

文献[38b]曾报道过对 1-磷杂降冰片二烯 58 的 P—C 桥键的插氧氧化生成 59 的反应 (Scheme 16). 在上述反应启发下, 我们课题组^[39]设计了通过磷杂环戊二烯[1,5]迁移, 并与炔烃反应生成 1-磷杂降冰片二烯 58, 经氧化形成 59, 进而转化为中间体 60, 60 经热分解反应脱除甲醛生成磷杂苯 61 (Scheme 16). 与原来从 56 (Scheme 16) 上脱除二苯基卡宾相比, 从 60 脱除甲醛来合成磷杂苯的方法更易于进行, 副产物甲醛也易于分离. 与原方法相比, 该新方法具有许多优势: (1)在原方法中迁移基团最后是出现在副产物中, 增加了分离的难度, 而新方法

中迁移基团 R 最终成为了产物 α 位的官能团. (2)可用的磷杂环戊二烯丰富多样 (R=H, 芳基, 炔基, CN, SR, COOR, COR, SiR₃ 等), 它们和不同的炔烃的组合将产生多种多样的带有不同官能基团的磷杂苯. (3)新方法中最后步骤的还原和甲醛脱除反应为“一锅煮”, 作为副产物的甲醛非常容易分离.

Scheme 16

2 [1,5]迁移在合成磷杂二茂铁类衍生物和含磷大环化合物中的应用

2.1 合成磷杂二茂铁衍生物

羰基是较为容易迁移的基团, 而且迁移后由于羰基可以进一步转化为其它官能团, 因此羰基的[1,5]迁移是研究和应用较多的. 目前的研究主要建立在 Mathey 等^[40]所发现的通过羰基的[1,5]迁移来合成 2-羰基或 2,5-二羰基磷杂环戊二烯衍生物的工作基础上 (Scheme 17). 这些利用[1,5]迁移来合成的羰基取代的磷杂环戊二烯衍生物被用来合成新型磷配体和配合物.

Scheme 17

目前利用羰基迁移生成的 2-羰基磷杂环戊二烯衍生物主要被用来合成各种磷杂二茂铁类化合物, 而且利用羰基易衍生的特点, 将这些带有羰基的磷杂二茂铁转化为新型有机磷配体, 并应用于催化反应中. 如 Mathey 等^[41]报道了直接从 α -羰基磷杂环戊二烯阴离子 62 与 FeCl₂ 反应合成双官能团化的磷杂二茂铁衍生物 63, 在此研究中还发现如果使用 α,α' -二羰基磷杂环戊二烯阴离子与 FeCl₂ 反应只得到磷杂环戊二烯的二聚体 64, 以这些实验事实为依据, 在理论计算的帮助下, 他

们推测该反应有可能经过一个 η^1 型中间体 **65** (Scheme 18).

Scheme 18

随后 Mathey 等^[42]报道了一种合成 P, N 型双齿磷杂二茂铁衍生物 **68** 的方法 (Scheme 19) 并研究了其配位性能. 通过对其与 Mo 的配合物 **69** 的晶体结构的解析, 表明化合物 **69** 中 P 原子的供电子能力大于同一配体中的 N 原子.

Scheme 19

最近他们又报道了利用化合物 **66** 合成新型 P-N-P 型 Rh 的钳形配合物 **70** (Eq. 2), 并考察了其在烯烃氢甲酰化反应中的应用^[43].

sp^2 杂化型的双齿 N 配体 ($N=CC=N$, 如 2,2'-联吡啶) 在配位化学中发挥了重要作用, sp^2 杂化型的双齿 P 配体 ($P=CC=P$, 如 2,2'-联磷杂苯) 也可与低氧化态的金属生成有趣的配合物. 而 sp^2 杂化的 N, P 型 ($N=CC=P$, 如 2-吡啶基磷杂苯) 化合物由于 $C=N$ 键 (-12.9 eV) 和 $C=P$ 键 (-10.3 eV) 能级的巨大差异^[44], 而无法有效的协同为一个 P,N-双齿配体与金属进行配位. 为了解决这一难题, Mathey 等^[45]利用与羰基类似的亚胺基, 通过 [1,5] 迁移合成了 α -亚胺基磷杂环戊二烯阴离子型配体 **71** (Scheme 20). 同时理论计算表明该化合物可存在如 **72** 的共振结构, 自然键轨道分析 (NBO) 表明磷杂环戊二烯阴离子中 P 上电荷为 $+0.236$, 而亚胺片断中的氮上的电荷为 -0.694 , 上述理论分析的结果都表明 α -亚胺基磷杂环戊二烯阴离子中 $N=C$ 和 $C=P$ 片断存在着有效的协同效应, 而对该化合物与 Cu(I) 的配合物的晶体结构的解析也证实了理论计算的结果. 这项研究巧妙的利用共轭效应降低 $C=P$ 键的能量, 从而很好的解决了 sp^2 杂化的 P, N 型配体中 P, N 配位性能不相互匹配的问题.

Scheme 20

2.2 合成含磷大环化合物

通过双羰基迁移来合成 2,5-二羰基磷杂环戊二烯衍生物在合成含磷大环研究中发挥了重要作用. 卟啉类化合物在仿生学、材料化学、药物化学、电化学、光物理与化学、分析化学、有机化学等领域都受到广泛关注, 有着十分广阔的应用前景. 对卟啉的研究还带动了杂原子取代卟啉 (heteroporphyrins) 的研究. 但是关于磷代卟啉类化合物 (phosphaporphyrins) 方面的研究还很少^[46].

利用 2,5-二羰基磷杂环戊二烯衍生物, 我们课题组^[47]设计了一条合成磷代卟啉类似物 (phosphaporphyrins) 的路线 (Scheme 21). 经过一系列的转化, 最终生成的是 Carbaporphyrinoid 衍生物 **73**, 含磷底物位阻大可能是妨碍缩合反应给出期望产物的原因.

Mathey 等^[48]发现了一种通过两次 [1,5] 迁移 “一锅煮” 合成不对称 2,5-二酯基磷杂二茂铁的方法, 该方法中将含有五甲基环戊二烯基阴离子 Cp^*Li 和磷杂环戊二烯基阴离子 **62b** 的溶液按 1:1 的加入到含有 $FeCl_2$ 的体系中后, 选择性的生成不对称 2,5-二酯基磷杂二茂铁 **74a** (Eq. 3), 茂环的推电子性和 2,5-二酯基磷杂茂环的

Scheme 21

拉电子性所产生的推拉电子效应, 以及大位阻茂环的位阻效应共同造就了该化学选择性.

Scheme 22

最近, Carmichael 等^[50]巧妙地利用 **74b**, 设计了一条合成磷杂卟啉原类(phosphaphorphyrinogens)十六元大环化合物 **80** 的方法(Scheme 23). 该方法简单、直接而且由于可以分步进行, 所以可以非常容易的调控大环内的结构单元, 这为合成各种具有特殊功能的大环化合物奠定了基础, 晶体结构的解析与理论计算结果表明体系中磷杂环戊二烯阴离子中负电荷具有较高的离域性, 而且

体系中含有的二茂铁单元还可用于改善体系的氧化还原性能.

Scheme 23

3 [1,5]迁移在合成有机磷光电材料中的应用

近年来含有磷原子的有机共轭体系成为有机光电材料的重要研究领域之一. 其中, 含有磷杂环戊二烯结构单元的共轭材料是该领域的热点之一, 并在有机光电材料领域表现出了巨大应用潜力^[51]. 通过 [1,5]迁移可以合成一些非常有趣的含有磷杂环戊二烯结构单元的新型共轭体系. 2008 年, 利用芳基可以发生[1,5]迁移的特性, Mathey 等^[52]合成了含有磷杂环戊二烯和噻吩结构单元的共轭体系. 并研究了该系列化合物 **BH₃** 配合物 **81** (Scheme 24) 的光学性能. 研究结果表明该类化合物在 CH_2Cl_2 溶液中具有荧光发光性能, 而且最高量子产率达到 0.17. 研究结果还表明该类化合物中共轭体系具有非常好的共平面性. 通过溶液极性和发光相关性的研究揭示了在激发态时该磷杂环戊二烯-噻吩共轭体系比类似的噻吩共轭体系具有更好的分子内电子迁移特征.

Scheme 24

在对联磷杂环戊二烯光电性能研究中, 我们和 Reau 课题组^[53]发现了一个非常有趣的现象, 利用 2,2'-双磷杂环戊二烯作为一种新型的共轭结构单元, 通过改变 P 原子上取代基和与不同金属(Au^{I} , Pd^{II})配位可调节两个磷杂环之间的二面角(θ) (Scheme 25), 从而改变共

轭体系的共轭度和 HOMO-LUMO 能级差, 进而调控含磷材料的光电性能。这种简单有效的调控方法是前所未有的。其中双磷杂环戊二烯衍生物 **82e** 应用于有机白光器件(WOLED)上, 并取得很好的发光效果。

Scheme 25

4 结束语

综上所述, 我们可以看出磷杂环戊二烯的[1,5]迁移反应简单、直接, 是合成各种官能团(芳基、羰基、硅基和炔基等)取代的磷杂环戊二烯的重要手段。该反应已成功应用于新型磷配体、含磷大环化合物以及新型含磷功能材料等领域。但是相比较于其它有机磷的研究, 利用[1,5]迁移的研究还比较薄弱。如双磷杂环戊二烯手性配体, 不但制备简单, 而且易于调控, 虽然取得了一些成果但该类配体在不对称合成中的效率和效果还不甚理想, 取代基效应和催化效果之间的相关性的研究也不充分, 这从一定程度上阻碍了该类配体在不对称合成中的应用。[1,5]迁移在含磷大环合成方面具有一定优势, 但目前该类研究还集中于大环合成方法的研究上, 对所获得的大环化合物性能的研究几乎是空白。通过磷杂环戊二烯的[1,5]迁移, 人们可以合成其它路线所难以制备的含磷共轭化合物, 并且在有机光电材料领域展露出许多新奇的性能, 但该领域的研究也是刚刚起步。我们还应看到, 理论计算在本文中所涉及到的许多研究中发挥了重要作用, 在理论计算的协助下, 人们不但可以探索有机磷化合物反应的机理, 还可以帮助我们设计新的反应、了解有机磷的反应特性和揭示含磷共轭材料的光电性能。因此, 我们认为随着对[1,5]迁移的深入研究将会为我们提供越来越多关于有机磷化合物的新产品、新材料和新结构, 而且理论计算作为有机磷研究中的一项重要辅助手段, 也将发挥更大的作用。

References

- [1] Coggon, P.; Engel, J. F.; McPhail, A. T.; Quin, L. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5779.
- [2] Cyranski, M. K.; Krygowski, T. M.; Katritzky, A. R.; Schleyer, P. v. R. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1333.
- [3] Mathey, F.; Mercier, F.; Charrier, C.; Fischer, J.; Mitschler, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4595.
- [4] Laporte, F.; Mercier, F.; Ricard, L.; Mathey, F. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, *130*, 843.
- [5] Mathey, F. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 954.
- [6] Dinadayalane, T. C.; Geetha, K.; Sastry, G. N. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5479.
- [7] Bachrach, S. M. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5414.
- [8] Charier, C.; Bonnard, H.; de Lauzon, G.; Mathey, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6871.
- [9] Clochard, M.; Grundy, J.; Donnadieu, B.; Mathey, F. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4511.
- [10] (a) Keglevich, G.; Bocskei, Z.; Keseru, G. M.; Ujszaszy, K.; Quin, L. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5095.
(b) Barluenga, J.; Lopez, F.; Palacios, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1574.
- [11] English, U.; Hassler, K.; Ruhlandt-Senge, K.; Uhlig, F. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3532.
- [12] Carmichael, D.; Mathey, F.; Ricard, L.; Seeboth, N. *Chem. Commun.* **2002**, 2976.
- [13] Clochard, M.; Duffy, M. P.; Donnadieu, B.; Mathey, F. *Organometallics* **2008**, *27*, 567.
- [14] Robin, F.; Mercier, F.; Ricard, L.; Mathey, F.; Spagnol, M. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1365.
- [15] Faltg, T.; Soulie, J.; Lallemand, J.-Y.; Mercier, F.; Mathey, F. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 101.
- [16] Siutkowski, M.; Mercier, F.; Ricard, L.; Mathey, F. *Organometallics* **2006**, *25*, 2585.
- [17] Lelievre, S.; Mercier, F.; Ricard, L.; Mathey, F. *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 4601.
- [18] (a) Mathey, F.; Mercier, F.; Nief, F.; Fischer, J.; Mitschler, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2077.
(b) Fischer, J.; Mitschler, A.; Mathey, F.; Mercier, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 841.
(c) Bevierre, M.-O.; Mercier, F.; Ricard, L.; Mathey, F. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, *129*, 1.
- [19] Bevierre, M.-O.; Mercier, F.; Ricard, L.; Mathey, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 655.
- [20] Mercier, F.; Laporte, F.; Ricard, L.; Mathey, F.; Schroder, M.; Regitz, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2364.
- [21] Tissot, O.; Gouygou, M.; Dallemer, F.; Daran, J.-C.; Balavoine, G. *G. A. Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1076.
- [22] Robe, E.; Ortega, C.; Mikina, M.; Mikolajczyk, M.; Daran, J.-C.; Gouygou, M. *Organometallics* **2005**, *24*, 5549.
- [23] Tissot, O.; Gouygou, M.; Daran, J.-C.; Balavoine, G. *G. A. Chem. Commun.* **1996**, 2287.
- [24] Ortega, C.; Gouygou, M.; Daran, J.-C. *Chem. Commun.* **2003**, 1154.
- [25] Diab, L.; Daran, J.-C.; Gouygou, M.; Manoury, E.; Urrutigoity, M. *Acta Crystallogr.* **2008**, *C64*, m43.
- [26] Robe, E.; Perlikowska, W.; Lemoine, C.; Diab, L.; Vincendeau, S.; Mikolajczyk, M.; Daran, J.-C.; Gouygou, M. *Dalton Trans.* **2008**, *21*, 2894.
- [27] Diab, L.; Gouygou, M.; Manoury, E.; Kalck, P.; Urrutigoity, M. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5186.
- [28] Robe, E.; Hegedues, C.; Bakos, J.; Coppel, Y.; Daran, J.-C.;

- Gouygou, M. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1861.
- [29] (a) Breit, B. *Chem. Commun.* **1996**, 2071.
 (b) Breit, B. *J. Mol. Catal. A* **1999**, *143*, 143.
 (c) Breit, B.; Winde, R.; Harms, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 2681.
 (d) Breit, B.; Winde, R.; Mackewitz, T.; Paciello, R.; Harms, K. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3106.
 (e) Weber, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 563.
 (f) Reetz, M. T.; Li, X. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2962.
 (g) Müller, C.; Lopez, L. G.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Vogt, D. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2017.
 (h) Knoch, F.; Kremer, F.; Schmidt, U.; Zennek, U.; Le Floch, P.; Mathey, F. *Organometallics* **1996**, *15*, 2713.
 (i) Bell, J. R.; Franken, A.; Garner, C. M. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 9368.
 (j) Malliserry, S. K.; Gudat, D. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4280.
 (k) Komath Malliserry, S.; Nieger, M.; Gudat, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1354.
- [30] (a) Mathey, F. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1753.
 (b) Alcaraz, J.-M.; Breque, A.; Mathey, F. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1565.
 (c) Nief, F.; Charrier, C.; Mathey, F.; Simalty, M. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1441.
 (d) Huy, N. H. T.; Donnadiou, B.; Mathey, F. *Organometallics* **2007**, *26*, 6497.
 (e) Alcaraz, J.-M.; Breque, A.; Mathey, F. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1666.
 (f) Alcaraz, J.-M.; Deschamps, E.; Mathey, F. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1984**, *19*, 45.
 (g) Roesch, W.; Regitz, M. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1986**, *41B*, 931.
- [31] Grundy, J.; Mathey, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1082.
- [32] (a) Märkl, G.; Hauptmann, H.; Advena, J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 441.
 (b) Märkl, G.; Advena, J.; Hauptmann, H. *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 303.
- [33] Divisia, B. *Tetrahedron* **1979**, *35*, 181.
- [34] Chen, H.; Li, J.; Wang, H.; Liu, H.; Duan, Z.; Mathey, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1540.
- [35] Holand, S.; Ricard, L.; Mathey, F. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4031.
- [36] Mao, Y.; Mathey, F. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1162.
- [37] Charrier, C.; Bonnard, H.; Mathey, F. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2376.
- [38] (a) Herrmann, W. A.; Kohlpaintner, C. W.; Manetsberger, R. B.; Bahrmann, H.; Kottmann, H. *J. Mol. Catal. A* **1995**, *97*, 65.
 (b) Mouriès, V.; Mercier, F.; Ricard, L.; Mathey, F. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *11*, 2683.
 (c) Gilbertson, S. R.; Genov, D. G.; Rheingold, A. L. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2885.
- [39] Wang, H. Q.; Li, C.; Geng, D. J.; Chen, H.; Duan, Z.; Mathey, F. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10659.
- [40] (a) Holand, S.; Jeanjean, M.; Mathey, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 98.
 (b) Toullec, P.; Mathey, F. *Synlett* **2001**, 1977.
- [41] Escobar, A.; Donnadiou, B.; Mathey, F. *Organometallics* **2008**, *27*, 1887.
- [42] Tian, R. Q.; Escobar, A.; Mathey, F. *Organometallics* **2011**, *30*, 1738.
- [43] Tian, R. Q.; Ng, Y. X.; Ganguly, R.; Mathey, F. *Organometallics* **2012**, *31*, 2486.
- [44] Lacombe, S.; Gonbeau, D.; Cabioch, J.-L.; Pellerin, B.; Denis, J.-M.; Pfister-Guillouzo, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6964.
- [45] Grundy, J.; Donnadiou, B.; Mathey, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7716.
- [46] Matano, Y.; Nakabuchi, T.; Miyajima, T.; Imahori, H.; Nakano, H. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5713.
- [47] Duan, Z.; Clochard, M.; Donnadiou, B.; Mathey, F.; Tham, F. S. *Organometallics* **2007**, *26*, 3617.
- [48] Escobar, A.; Mathey, F. *Organometallics* **2010**, *29*, 1053.
- [49] Tian, R. Q.; Mathey, F. *Organometallics* **2011**, *30*, 3472.
- [50] Carmichael, D.; Escalle-Lewis, A.; Frison, G.; Le Goff, X.; Muller, E. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 302.
- [51] (a) Baumgartner, T.; Réau, R. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4681.
 (b) Hobbs, M. G.; Baumgartner, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *23*, 3611.
 (c) Hissler, M.; Lescop, C.; Réau, R. *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 201.
 (d) Crassous, J.; Réau, R. *Dalton Trans.* **2008**, *48*, 6865.
 (e) Dienes, Y.; Eggenstein, M.; Kárpáti, T.; Sutherland, T. C.; Nyulászi, L.; Baumgartner, T. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9878.
 (f) Yan, S. L.; Chen, J. W.; Cao, Y. *J. Mol. Sci.* **2008**, *24*, 371 (in Chinese).
 (阎石磊, 陈军武, 曹镛, 分子科学学报, **2008**, *24*, 371.)
 (g) Matano, Y.; Imahori, H. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 1258.
 (h) Zhang, S. L.; Chen, R. F.; Jiang, H. J.; Liu, B.; Huang, W. *Prog. Chem.* **2010**, *22*, 898 (in Chinese).
 (张胜兰, 陈润锋, 姜鸿基, 刘斌, 黄维, 化学进展, **2010**, *22*, 898.)
 (i) Wu, J.; Wu, S. X.; Geng, Y.; Yang, G. C.; Muhammad, S.; Jin, J. L.; Liao, Y.; Su, Z. M. *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *127*, 419.
 (j) Matano, Y.; Saito, A.; Fukushima, T.; Tokudome, Y.; Suzuki, F.; Sakamaki, D.; Kaji, H.; Ito, A.; Tanaka, K.; Imahori, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8016.
 (k) Wan, J. H.; Fang, W. F.; Li, Y. B.; Xiao, X. Q.; Zhang, L. H.; Xu, Z.; Peng, J. J.; Lai, G. Q. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 1459.
 (l) Nakano, K.; Oyama, H.; Nishimura, Y.; Nakasako, S.; Nozaki, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 695.
- [52] Huy, N. H. T.; Donnadiou, B.; Mathey, F.; Muller, A.; Colby, K.; Bardeen, C. J. *Organometallics* **2008**, *27*, 5521.
- [53] Chen, H.; Delaunay, W.; Yu, L. J.; Joly, D.; Wang, Z. Y.; Li, J.; Wang, Z. S.; Lescop, C.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Duan, Z.; Hissler, M.; Mathey, F.; Réau, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 214.

(Li, L.)