

# 1, 1'-双[(二苯膦)甲基]二茂铁的合成

曹维良 邹 瑾 陈锡荣 孙发群 张敬畅\*

(北京化工大学应用化学系, 北京 100029)

**摘 要:** 对 1, 1'-双[(二苯膦)甲基]二茂铁的合成路线进行了设计, 详细报导了其合成方法, 筛选了反应工艺条件, 讨论了影响反应的各种因素。对最终产物和中间物进行了红外测试, 并对红外谱图进行了解析。结果表明所设计的合成路线合理可行。

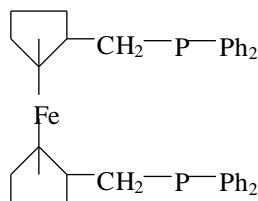
**关键词:** 双齿膦配体; 有机合成; 1, 1'-双[(二苯膦)甲基]二茂铁

**中图分类号:** TQ 244. 2

## 引 言

氢甲酰化反应是烯烃与合成气在过渡金属配合物催化剂作用下生成比原料烯多一个碳的醛和醇的催化反应过程。催化剂的活性、选择性和稳定性, 除了与中心原子有关之外, 也与膦配体的电子效应和立体效应密切相关。近年来对双齿型膦配体的研究日益引起广泛的重视。Herrmann<sup>[1, 2]</sup>等人合成的 2, 2'-双[(二苯膦)甲基]-1, 1' 联苯 (BISBI) 是性能很好的双齿膦配体, 在氢甲酰化反应中与中央金属形成螯合物, 其催化活性和选择性都表现出明显的立体效应。

对膦配体改性研究的结果发现, 双膦二茂铁衍生物 1, 1'-双[(二苯膦)甲基]二茂铁 (1, 1'-bis[(diphenylphosphino) methyl] ferrocene) 简称 DPMF, 是一种理想的双齿型膦配体, 对氢甲酰化反应具有很高的活性和选择性, 其分子结构为:



这种结构为 P 原子与中心原子配位在空间上提供了很多有利条件。首先分子中两个茂环的相对位置是灵活的, 可以绕通过 Fe 原子的轴旋转任意角度;

此外, 由于两个茂环间夹角的可变性, 以及茂环与 P 原子之间亚甲基的存在, 削弱了分子内的刚性, 使 P-P 之间的距离具有较大的可调性, 提高了 P 与中心原子配位的灵活性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与药品

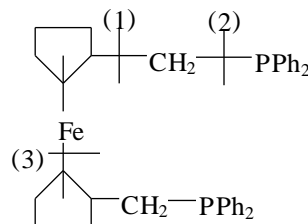
有机物结构测试是在 60SXB 型 FTIR 红外光谱仪上完成的。

药品为三苯基膦 (TPP)、金属锂、四氢呋喃 (THF)、甲苯、二氯甲烷、氢氧化钾、氯化四正丁基铵、二茂铁、四甲基乙二胺 (TMEDA)、环己烷、正丁基锂、1, 4-二氧六环和苯等。

实验要求在无水无氧条件下反应, 试剂在使用前需经预处理。三苯基膦、二茂铁需真空脱气, 四氢呋喃、环己烷在钠干燥下加热回流, 再常压蒸馏。四甲基乙二胺经氢氧化钠干燥, 再常压蒸馏。所用其他药品均为分析纯。

### 1.2 合成路线设计

实验的目的产物为 1, 1'-双[(二苯膦)甲基]二茂铁, 根据分子的对称性和不同的拆分原则, 目标分子的合成路线可归纳为以下 3 条:



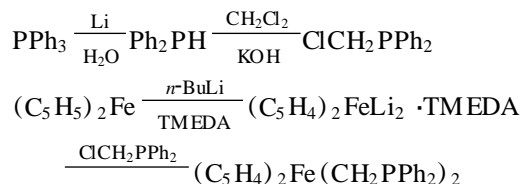
从 (1), (2) 或 (3) 处拆分可以得到 3 条不同的合成路线, 其中从 (1) 处拆分的第一条合成路线中

收稿日期: 1999-07-23

第一作者: 男, 1942 年生, 教授

\* 通讯联系人

间体易于合成, 分别由二锂二茂铁和氯甲基二苯膦提供, 这两种化合物的合成是可以实现的。具体合成路线如下:



### 1.3 实验步骤

(1) 二苯膦的合成。对文献[3]作了部分改进, 红外分析表明所得产物为纯度很高的二苯膦。

(2) 氯甲基二苯膦的合成。氯甲基二苯膦的合成参考文献[4], 产物为透明胶状液体略显黄色, 并对其进行了红外检测。

(3) 二锂二茂铁四甲基乙二胺配合物的合成<sup>[5]</sup>。在带有支管的 250 mL 平底瓶中, 放入磁搅拌子和 2.885 g 二茂铁, 对系统真空脱气, 再充入氮气, 反复几次, 确保无水无氧。然后向平底瓶中加入 35 mL (过量 10%) 正丁基锂的环己烷溶液, 在充分搅拌条件下, 2 h 内滴加新鲜蒸馏的四甲基乙二胺(TMEDA) 3.5 g (过量 20%), 连续搅拌反应 10 h, 体系慢慢冷却, 得到胡萝卜色浆状物。静置一段时间, 应用 Schlenk 管式技术, 将上层液体过滤, 然后用干燥的热环己烷(2 × 20 mL)洗涤沉淀物, 干燥后得到二锂二茂铁四甲基乙二胺配合物。

(4) 1, 1'-双[(二苯膦)甲基]二茂铁的合成。在装有机械搅拌、冷凝、压力平衡滴液漏斗的 250 mL 四口瓶中, 在氮气保护下加入二锂二茂铁四甲基乙二胺和定量的环己烷, 剧烈搅拌, 使其溶解, 并滴加氯甲基二苯膦, 0.5 h 内滴加完毕, 反应 4 h 结束。用 30 g 左右的冰终止反应, 充分搅拌、振荡、静置, 体系分为水相、有机相和沉淀相。用蒸馏水多次洗涤沉淀相, 将水相和有机相倾析出来, 沉淀相用热的 1, 4-二氧六环溶解, 然后冷却, 静置, 将上层粘稠物和液体过滤掉, 剩余的固体用苯、正庚烷重结晶。得到有颜色的针状晶体, 再用环己烷洗涤提纯, 得到白色针状晶体, 再真空干燥, 即得到目的产物, 对产物进行红外测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 谱图分析

(1) 图 1 是氯甲基二苯膦的红外谱图, 由于该物质无标准谱可参考, 对该图解析如下:

3 070  $\text{cm}^{-1}$  苯环上氢的伸缩振动; 2 900  $\text{cm}^{-1}$  有一弱而尖锐的吸收峰为与 P 相连  $-\text{CH}_2-$  的 C—H 伸缩振动; 1 590  $\text{cm}^{-1}$ , 1 485  $\text{cm}^{-1}$  苯环的骨架振动; 1 438  $\text{cm}^{-1}$  P—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 的伸缩振动; 1 310  $\text{cm}^{-1}$  P—CH<sub>2</sub> 的伸缩振动; 742  $\text{cm}^{-1}$ , 696  $\text{cm}^{-1}$  苯环单取代五个邻位氢的面内变形; 728  $\text{cm}^{-1}$  C—Cl 的伸缩振动, 与苯环单取代的峰相重叠。根据氯甲基二苯膦的分子结构来推测其特征峰出现位置, 在谱图中一一对应, 可以确认所合成的产物为氯甲基二苯膦。

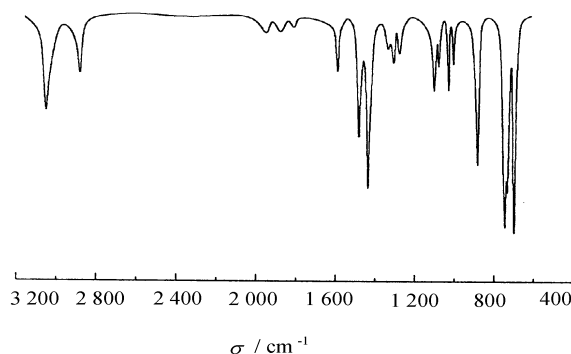


图 1 氯甲基二苯膦的红外谱图

Fig. 1 IR pattern for chloromethyldiphenylphosphine

(2) 1, 1'-双[(二苯膦)甲基]二茂铁(DPMF)为白色针状晶体, 红外谱图测试结果见图 2。其吸收峰归属如下: 3 050  $\text{cm}^{-1}$  苯环上氢的伸缩振动; 2 926  $\text{cm}^{-1}$ , 2 854  $\text{cm}^{-1}$   $-\text{CH}_2-$  的 C—H 伸缩振动; 1 586  $\text{cm}^{-1}$ , 1 482  $\text{cm}^{-1}$  苯环的骨架振动; 1 433  $\text{cm}^{-1}$  P—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 的伸缩振动; 1 375  $\text{cm}^{-1}$  茂环的骨架振动; 780  $\text{cm}^{-1}$  茂环上 C—H 面外变形; 742  $\text{cm}^{-1}$ , 694  $\text{cm}^{-1}$  苯环单取代五个邻位氢的面内变形; 1 183  $\text{cm}^{-1}$ , 1 119  $\text{cm}^{-1}$  为茂环的特征峰。

根据二茂铁的 9 ~ 10  $\mu\text{m}$  规则, 只要二茂铁一个茂环上没有取代基, 其红外光谱在 1 100  $\text{cm}^{-1}$  和 1 000  $\text{cm}^{-1}$  附近有两个吸收峰, 这是两个环沿五重对称轴作平行振动所反映的谱带。其中, 环的反对称吸收振动位于 9.1  $\mu\text{m}$  (1 100  $\text{cm}^{-1}$ ), 而环的 C—H 平面弯曲振动位于 10  $\mu\text{m}$  (1 000  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[6]</sup>。这两个波数的吸收峰相当于 9 和 10 吸收峰, 因此称为 9 ~ 10  $\mu\text{m}$  规则。若两环都有取代基时, 就没有 9、10 吸收峰。因此, 在图中出现的 1 183  $\text{cm}^{-1}$ 、1 119  $\text{cm}^{-1}$  可能为茂环双取代后, 吸收峰位置向高波数迁移的结果。谱图分析可见, 白色针状固体为

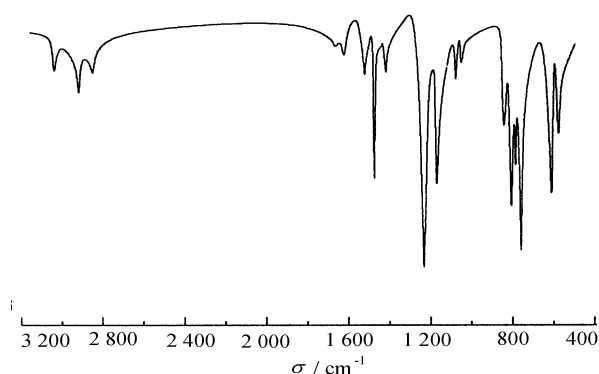


图2 1, 1'-双[(二苯膦)甲基]二茂铁红外谱图

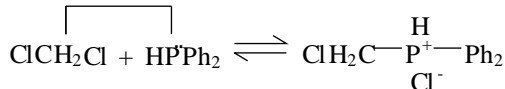
Fig. 2 IR pattern for 1, 1'-bis[(diphenylphosphino)methyl]ferrocene

DPMF。

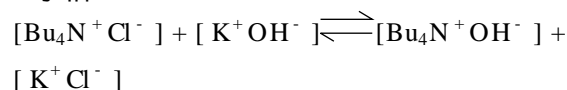
## 2.2 影响各步反应的因素

(1) 氯甲基二苯膦的合成是一个相转移催化过程, 选择了亲脂能力较好的正四丁基氯化铵为相转移催化剂。反应机理:

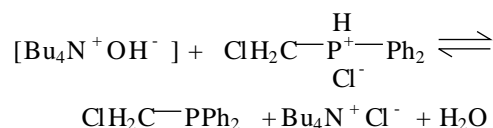
A 有机相



B 水相



C 有机相



反应速度与有机相中  $\text{OH}^-$  浓度成正比, 反应进度也与  $\text{OH}^-$  浓度有关。因此, 两相反应中铵正离子萃取  $\text{OH}^-$  进入有机相, 成为整个反应的速度控制步骤, 同时影响有机相  $\text{S}_\text{N}2$  反应的平衡移动。一般来说, 亲核试剂的碱性越强, 亲核能力就越大。水相存在着  $\text{Cl}^-$  和  $\text{OH}^-$  竞争萃取,  $\text{Cl}^-$  远远大于  $\text{OH}^-$ , 即在水溶液中相同浓度的  $\text{Cl}^-$  和  $\text{OH}^-$  被萃取进入有机相, 绝大部分是以正四丁基氯化铵的形式存在, 两相反应的平衡常数很小。因此, 必须提高  $\text{OH}^-$  在水溶液中的浓度, 使平衡右移, 加速反应的进行。实验采用饱和氢氧化钾水溶液, 是提高  $\text{OH}^-$  浓度关键步骤。提高搅拌速度能提高油水两相接

触, 有利于相转移催化剂在界面上进行阴离子交换, 提高反应速度, 缩短反应时间。

(2) 目的产物合成的关键在于反应物的配比。如果氯甲基二苯膦与二锂二茂铁 TMEDA 络和物的摩尔比小于 2:1, 将不可避免地得到单取代物; 其摩尔比大于 2:1, 则过剩的氯甲基二苯膦会留在沉淀相中, 不易于产物分离。因此, 应严格控制反应物的配比。

(3) 反应温度对最后一步反应有一定的影响。一般情况下锂化物与卤化物的偶联是放热反应, 低温对反应有利。该反应中两种分子的体积都比较大, 并且二锂二茂铁以络和物的形式存在, 低温使反应速率大大降低, 而氯甲基二苯膦中的 C—Cl 键因与 P 相连使得键能增加, 对亲核反应不利。因而该反应在室温下进行比较适宜。

(4) 合成 1, 1'-双[(二苯膦)甲基]二茂铁需四步反应, 除氯甲基二苯膦合成外均须在无氧、无水、氮气保护条件下进行。

## 参 考 文 献

- [1] Hermann W A, Kohlpainter C W, Bahrmann H, et al. Water-soluble metal complexes and catalysts part 6: A new efficient water-soluble catalyst for two-phase hydroformylation of olefins. *Journal of Molecular Catalyst*, 1992, 73: 191~201
- [2] Hermann W A, Kohlpainter C W. Water-soluble ligands metal complexes and catalysts Synergism of homogeneous and heterogeneous catalysis *angew. Chem Int Ed Engl*, 1993, 32: 1524~1544
- [3] 黄枢, 谢如刚, 田宝芝, 等. 有机合成试剂制备手册. 成都: 四川大学出版社, 1988. 295
- [4] Langhans K P, Stelzer O, Weferling N. Synthese von  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PH}_2$  und  $(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2)_2\text{PH}$  durch phosphinomethylierung von  $\text{PH}_3$  unter phasentransferkatalyse. *Chem Ber*, 1990, 123: 995~999
- [5] Bishop J J, Davison A, Katcher M L, et al. Symmetrically disubstituted ferrocenes: The synthesis of potential bidentate ligands. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1971, 27: 241~249
- [6] 荆须瑛, 陈式棣, 么恩云. 红外光谱实用指南. 天津: 天津科学技术出版社, 1992. 363
- [7] Unruh J D, Chirstenson J R. A study of the mechanism of rhodium/phosphine catalyzed hydroformylation use of 1, 1'-bis(diphenylphosphino) ferrocene ligands. *Journal of Molecular Catalyst*, 1982, 14: 19~34

## Synthesis of 1,1'-bis[(diphenylphosphino)methyl]ferrocene

CAO Wei-liang ZOU Jin CHEN Xi-rong SUN Fa-qun ZHANG Jing-chang

(Department of Applied Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract :** A new synthesis route for 1,1'-bis[(diphenylphosphino)methyl]ferrocene(DPMF) was designed. The preparation method of DPMF and the influences of various factors on the reactions were also discussed in detail. The product was characterized by IR spectroscopy. The result shows that the synthesis route and preparation method is reasonable.

**Key words :** bidentate ligands ; organic synthesis ; 1,1'-bis[(diphenylphosphino)methyl]ferrocene

(上接第 93 页)

### 参 考 文 献

[1] Vymazal Z, Mastny L. Study of the effect of the chloroallyl group content on the thermal dehydrochlori-

nation of PVC. Eur Polymer J, 1985, 21(8): 747 ~ 751

[2] 何云, 胡兴洲, 潘江范. 聚氯乙烯弱结构和热不稳定性之间关系的研究. 高分子学报, 1992, (2): 246

## Study on chloroallyl group content in PVC

ZHANG Mei-zhen WANG Gui-hua QIE Li-li

(College of materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract :** In this paper, the chloroallyl group content of PVC have been determined by potentiometric titration and the correlation between chloroallyl group content and molecular weight has been studied. Fractions of PVC of different molecular weight have been isolated from the polymer by extraction fractionatin using chloroform. The chloroallyl group content has been determined for the two fractions solved in chloroform. It is found that the content of chloroallyl groups for the lower molecular weight extracts is larger than that for the higher molecular weight extracts. The results show that the controlled distribution of molecular weight of PVC is of prime importance in the polymerization reaction. Further, in the polymerization reaction of vinyl chloride, the lower molecular weight fraction should be decreased in order to increase thermal stability of PVC.

**Key words :** poly(vinyl chloride) ; chloroallyl group ; structural defects