



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102746338 B

(45) 授权公告日 2015.07.08

(21) 申请号 201210243736.2

(22) 申请日 2012.07.13

(73) 专利权人 中国科学院上海有机化学研究所  
地址 200032 上海市徐汇区枫林路 354 号

(72) 发明人 丁奎岭 王正 贾肖飞

(74) 专利代理机构 上海海颂知识产权代理事务  
所(普通合伙) 31258

代理人 何葆芳

(51) Int. Cl.

C07F 9/6561(2006.01)

B01J 31/22(2006.01)

C07C 45/50(2006.01)

C07C 47/02(2006.01)

(56) 对比文件

CN 102424682 A, 2012.04.25, 权利要求 3.

CN 101768060 A, 2010.07.07, 权利要求

1-8, 说明书第 5 页、第 22 页.

Cristina Jimenez-Rodriguez.

SPANphos:trans-spanning diphosphines  
ascischelating ligands. 《Dalton  
Trans》.2005, (第 1 期), 第 268-278.

M. A. Brimble et al..A facile synthesis  
of fused aromatic spiroacetals based on the  
3,4,3'4'-tetrahydro-2,2'-spirobis(2H-1-ben  
zopyran) skeleton. 《Tetrahedron》.2006, 第 62  
卷(第 25 期), 第 5883-5896 页.

Zoraida Freixa et al..Activity of  
SPANphos Rhodium Dimers in Methanol  
Carbonylation. 《Ingew. Chem. Int.  
Ed.》.2005, 第 44 卷(第 28 期), 第 4385-4388  
页.

M. Venugopal et al.Synthesis  
and resolution of new cyclohexyl  
fused spirobiindane 7,7'-diol.  
《Tetrahedron:Asymmetry》.2004, 第 15 卷(第 21  
期), 第 3427-3431 页.

审查员 何旭东

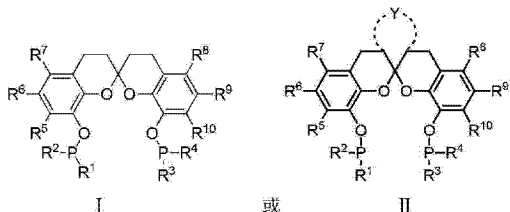
权利要求书3页 说明书25页

(54) 发明名称

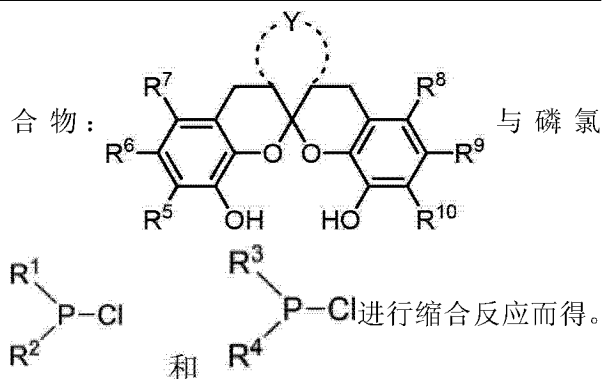
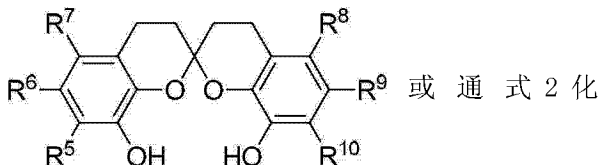
螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体及其制备方  
法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一类螺缩酮骨架的双齿亚  
磷酰胺配体及其制备方法和应用。所述配体  
是具有如下通式 I 或通式 II 的化合物或所述  
化合物的对映体、消旋体或非对映异构体:

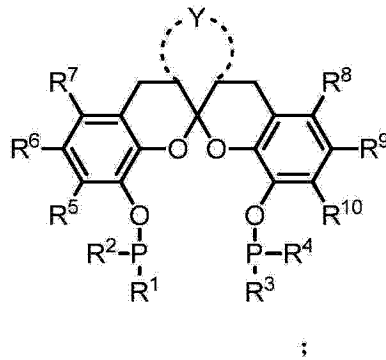


上述配体是通过将通式 1 化合物:

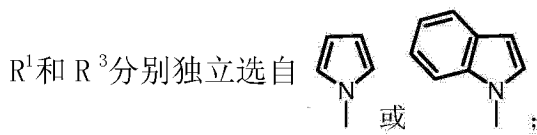


本发明所提供的螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体  
与过渡金属盐形成配合物后,可用于端烯烃的氢  
甲酰化反应或内烯烃的异构化-氢甲酰化反应,  
且具有高催化速率和好的选择性,具有实用价值。

1. 一种螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体,其特征在於:是具有如下通式的化合物或所述化合物的对映体、消旋体或非对映异构体:



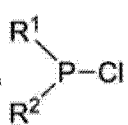
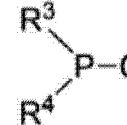
上述通式中:

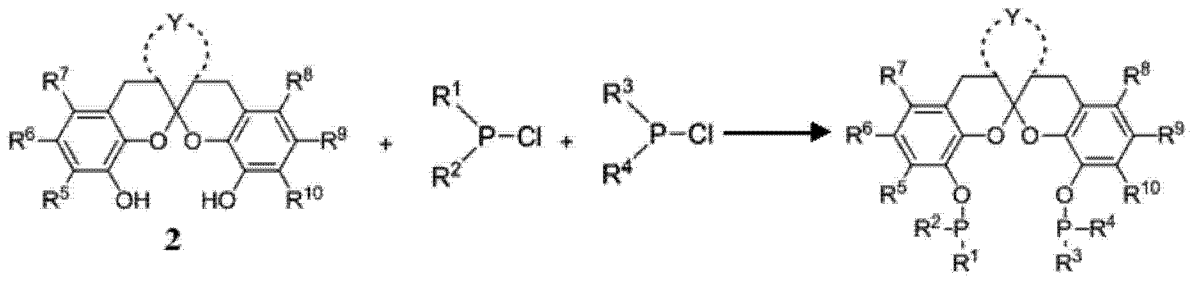


R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>分别独立选自氢、卤素或 C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的烷基;

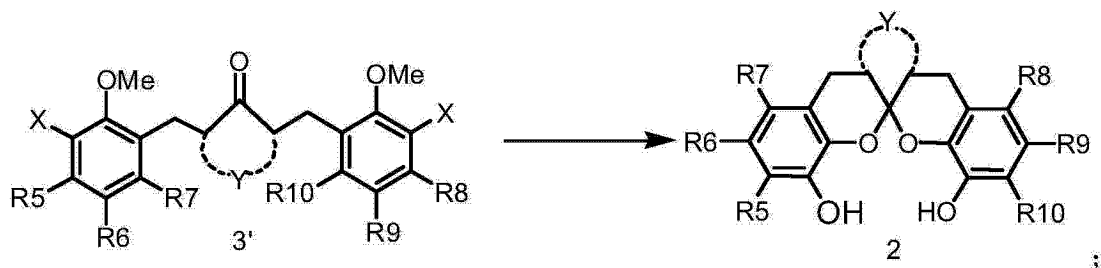
Y 选自 C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的亚烷基。

2. 一种权利要求 1 所述的螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体的制备方法,其特征在於:

将通式 2 化合物与磷氯  和  进行缩合反应,反应通式如下所示:



所述通式 2 化合物的获得是由通式 3' 化合物在 BBr<sub>3</sub>作用下进行酮甲氧基保护 / 缩合反应得到,反应通式如下所示:

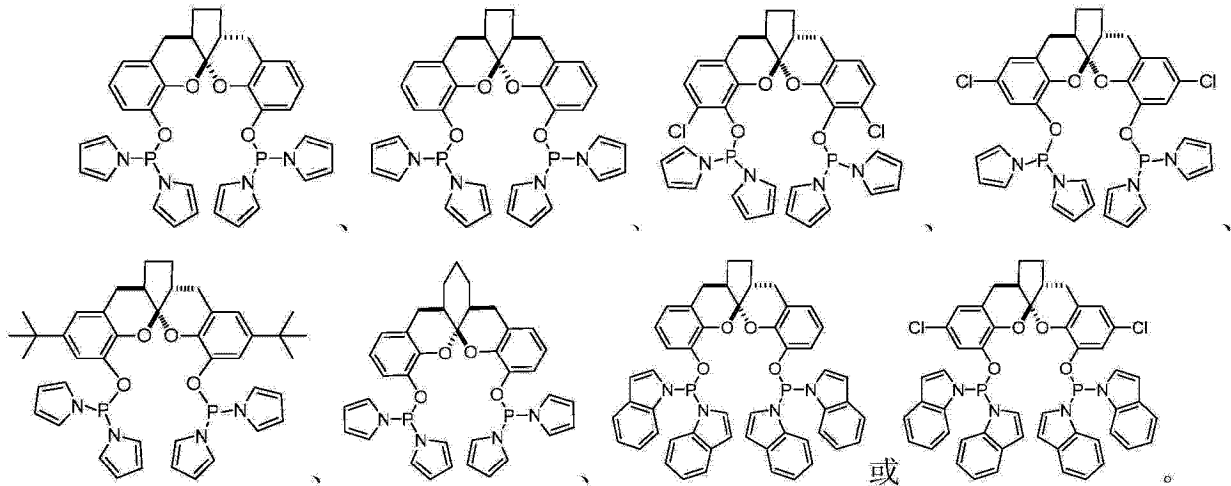


上述通式中的  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  及 Y 的含义均同权利要求 1 中所述；通式中的 X 为  $C_1 \sim C_{10}$  的烷氧基。

3. 一种权利要求 1 所述的螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体的应用，其特征在于：用于催化端烯烃的氢甲酰化反应或内烯烃的异构化-氢甲酰化反应。

4. 根据权利要求 3 所述的应用，其特征在于：首先使所述螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体与过渡金属盐形成配合物，然后用于催化端烯烃的氢甲酰化反应或内烯烃的异构化-氢甲酰化反应。

5. 根据权利要求 4 所述的应用，其特征在于，所述螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体选自如下化合物：



6. 根据权利要求 4 所述的应用，其特征在于，所述配合物的制备包括如下步骤：在惰性气氛下，将所述螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体与过渡金属盐加入有机溶剂中，在  $0 \sim 100^\circ\text{C}$  搅拌反应  $0.1 \sim 20$  小时。

7. 根据权利要求 6 所述的应用，其特征在于：所述螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体与所述过渡金属盐的摩尔比为  $1:1 \sim 100:1$ 。

8. 根据权利要求 6 所述的应用，其特征在于：所述惰性气氛为氩气氛或氮气气氛；所述有机溶剂选自苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙腈、乙醚、四氢呋喃、甲基叔丁基醚、乙二醇二甲醚、氯仿、二氯甲烷、甲醇、乙醇、异丙醇、N, N-二甲基甲酰胺、N, N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷或 N-甲基吡咯烷酮。

9. 根据权利要求 4 所述的应用，其特征在于：所述过渡金属盐为 Rh 盐。

10. 根据权利要求 9 所述的应用，其特征在于：所述 Rh 盐为  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{C}_2\text{H}_4)$ 、 $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{NBD})_2]\text{Z}$ 、 $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{Z}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 、 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$  或  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ ，Z 代表  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{OTf}^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{B}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  或  $\text{I}^-$ ；acac 代表乙酰丙酮，COD 代表环辛二烯，NBD 代表二环庚二烯，Ar 代表芳基，cymen 代表甲基异丙苯，dba 代表  $\text{PhCH}=\text{CHCOCH}=\text{CHPh}$ ，allyl 代表烯丙基。

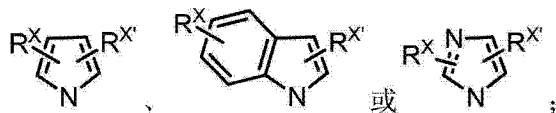
11. 根据权利要求 4 所述的应用，其特征在于，将所述配合物用于催化端烯烃的氢甲酰化反应或内烯烃的异构化-氢甲酰化反应的操作如下：在惰性气氛下，向制备的配合物溶液中加入烯烃底物、CO 和  $\text{H}_2$ ，在  $0 \sim 300^\circ\text{C}$  条件下进行氢甲酰化反应；所述烯烃底物为端烯烃或内烯烃；所述烯烃底物与所述配合物的摩尔比为  $100:1 \sim 100000:1$ ，CO 压力为  $0.5 \sim$

200 大气压, H<sub>2</sub>压力为 0.5 ~ 200 大气压。

12. 根据权利要求 11 所述的应用, 其特征在于: 所述烯烃底物与所述配合物的摩尔比为 10000:1 ~ 50000:1, CO 压力为 5 ~ 50 大气压, H<sub>2</sub>压力为 5 ~ 50 大气压; 所述烯烃底物为 C<sub>2</sub> ~ C<sub>50</sub>的端烯烃或内烯烃。

13. 根据权利要求 11 所述的应用, 其特征在于: 所述惰性气氛为氩气氛或氮气氛。





[0009] R<sup>2</sup>和 R<sup>4</sup>分别独立选自 ;

[0010] R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>分别独立选自氢、磺酸基、卤素、腈基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>的烷基基、C<sub>1</sub>~

C<sub>10</sub>的烷酰基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的酯基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的磺酸酯基、 或

[0011] Y 选自 C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的烷基基、O R'、NR'、NSO<sub>2</sub>R' 或 NSO<sub>2</sub>Ar ;

[0012] 其中的 :R<sup>x</sup>和 R<sup>x'</sup> 分别独立选自氢、磺酸基、卤素、腈基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的烷基基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的烷氧基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的烷酰基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的酯基或 C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的磺酸酯基 ;R<sup>y</sup>、R<sup>y'</sup>、R<sup>y''</sup>、R<sup>z</sup>、R<sup>z'</sup> 和 R<sup>z''</sup>分别独立选自氢、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的烷基基或 C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的磺酸酯基 ;R' 为 C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的烷基基 ;Ar 为芳基。

[0013] 作为一种优选方案,上述通式 I 或通式 II 中的 R<sup>1</sup>和 R<sup>3</sup>分别独立选自 、

R<sup>2</sup>和 R<sup>4</sup>分别独立选自 或 ;  

 R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>分别独立选自氢、卤素或 C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>的烷基基 ;其中的 R<sup>x</sup>和 R<sup>x'</sup> 分别独立选自氢。

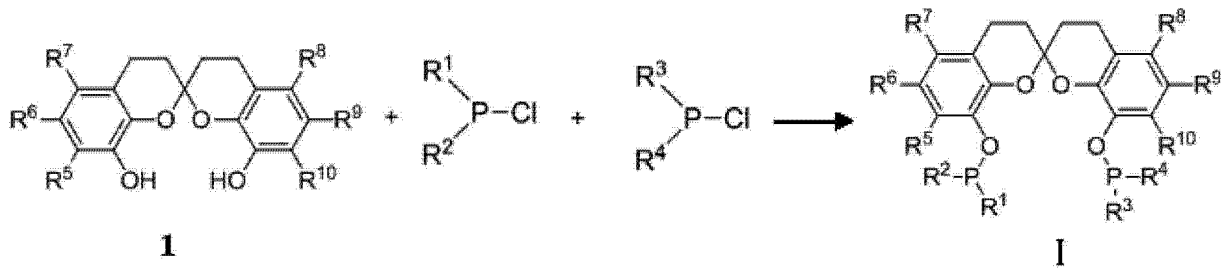
[0014] 作为进一步优选方案,上述通式 II 中的 Y 为 C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的烷基基。

[0015] 作为更进一步优选方案,上述通式 II 中的 Y 为 C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>的烷基基。

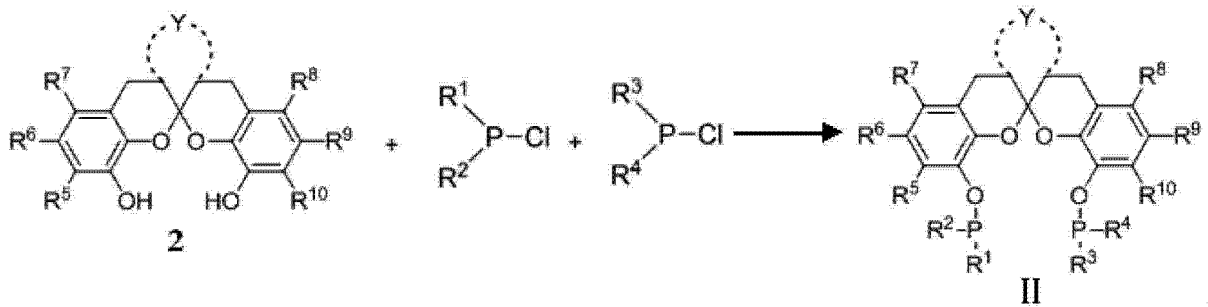
[0016] 一种制备上述螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体的方法,是将通式 1 或通式 2 化合

物与磷氯 和 进行缩合反应,反应通式如下所示 :

[0017]

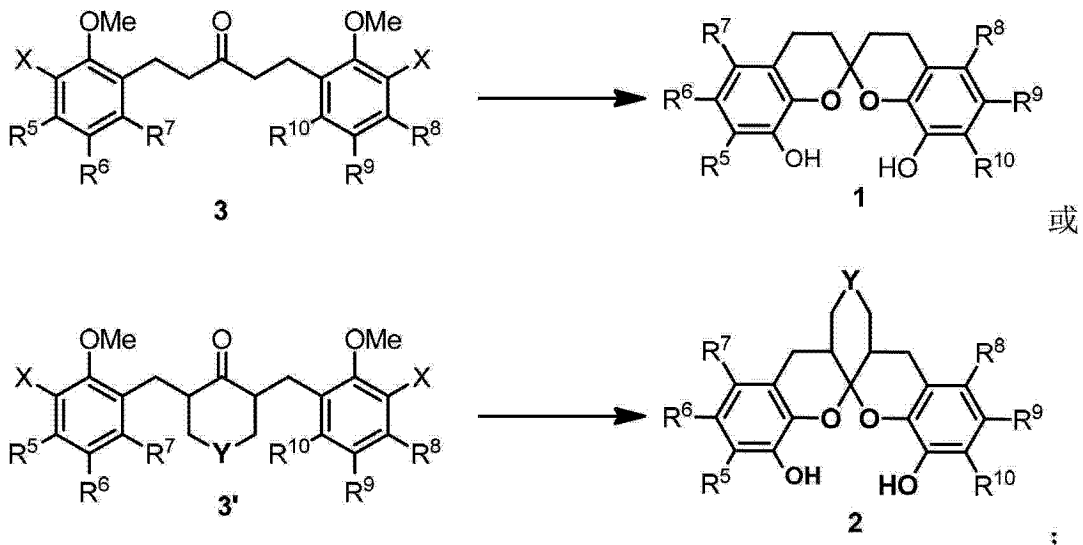


或



[0018] 所述通式 1 和通式 2 化合物的获得是分别由通式 3 或通式 3, 化合物在  $\text{BBr}_3$  作用下进行酮甲氧基保护 / 缩合反应得到, 反应通式如下所示 :

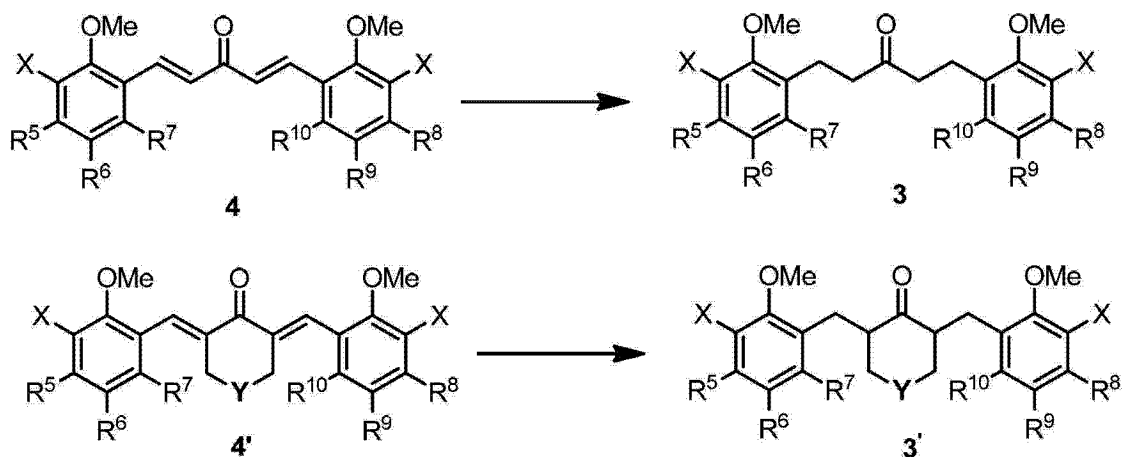
[0019]



[0020] 上述通式中的  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$  及 Y 的含义均同上所述 ; 通式中的 X 为  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  的烷氧基。

[0021] 上述通式 3 和通式 3, 化合物的获得是分别由通式 4 或通式 4, 化合物进行氢化反应得到, 具体操作参见文献 (Tetrahedron:Asymmetry, 2004, 15, 3427), 反应通式如下所示 :

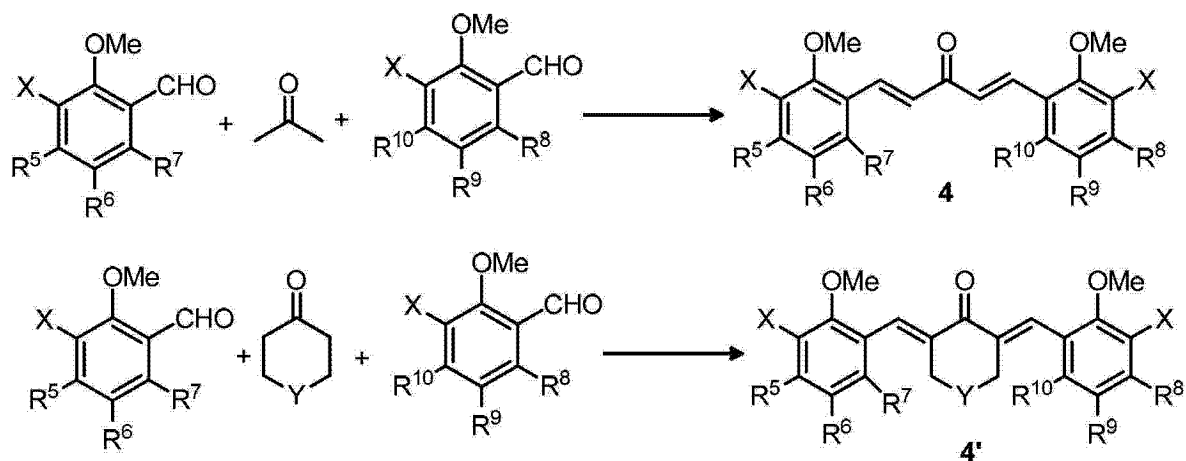
[0022]



[0023] 上述通式中的  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  及 X 和 Y 的含义均同上所述。

[0024] 上述通式 4 和通式 4', 化合物的获得可通过醛和酮在碱性条件下缩合得到, 具体操作参见文献 (S. Bioorganic&Medicinal Chemistry, 2009, 17, 2623), 反应通式如下所示:

[0025]



[0026] 上述通式中的  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  及 X 和 Y 的含义均同上所述。

[0027] 本发明所述的螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体的一种应用, 是用于催化端烯烃的氢甲酰化反应或内烯烃的异构化-氢甲酰化反应。

[0028] 作为一种优选方案, 首先使所述螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体与过渡金属盐形成配合物, 然后用于催化端烯烃的氢甲酰化反应或内烯烃的异构化-氢甲酰化反应。

[0029] 作为进一步优选方案, 上述配合物的制备包括如下步骤: 在惰性气氛下, 将所述螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体与过渡金属盐加入有机溶剂中, 在  $0 \sim 100^\circ\text{C}$  搅拌反应 0.1 ~ 20 小时。

[0030] 作为更进一步优选方案, 所述螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体与所述过渡金属盐的摩尔比为  $1:1 \sim 100:1$ , 以  $1:1 \sim 5:1$  最佳。

[0031] 作为更进一步优选方案, 所述过渡金属盐为 Rh。

[0032] 作为更进一步优选方案, 所述 Rh 盐为  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{C}_2\text{H}_4)$ 、 $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{NBD})_2]\text{Z}$ 、 $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{Z}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 、 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$  或  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ 。其中: Z 代表  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{OTf}^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 、 $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)]_4^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  或  $\text{I}^-$ ; acac 代表乙酰丙酮, COD 代表环辛二烯, NBD 代表二环庚二烯, Ar 代表芳基, cymen 代



表甲基异丙苯, dba 代表  $\text{PhCH}=\text{CHCOCH}=\text{CHPh}$ , allyl 代表烯丙基。

[0033] 作为更进一步优选方案,所述惰性气氛为氩气氛或氮气气氛;所述有机溶剂选自苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙腈、乙醚、四氢呋喃、甲基叔丁基醚、乙二醇二甲醚、氯仿、二氯甲烷、甲醇、乙醇、异丙醇、N, N-二甲基甲酰胺、N, N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜或 N-甲基吡咯烷酮。

[0034] 作为进一步优选方案,在惰性气氛下,向上述配合物溶液中加入烯烃底物、CO 和  $\text{H}_2$ ,在  $0\sim 300^\circ\text{C}$  条件下进行氢甲酰化反应;所述烯烃底物为端烯烃或内烯烃;所述烯烃底物与上述配合物的摩尔比为  $100:1\sim 100000:1$ , CO 压力为  $0.5\sim 200$  大气压,  $\text{H}_2$  压力为  $0.5\sim 200$  大气压。

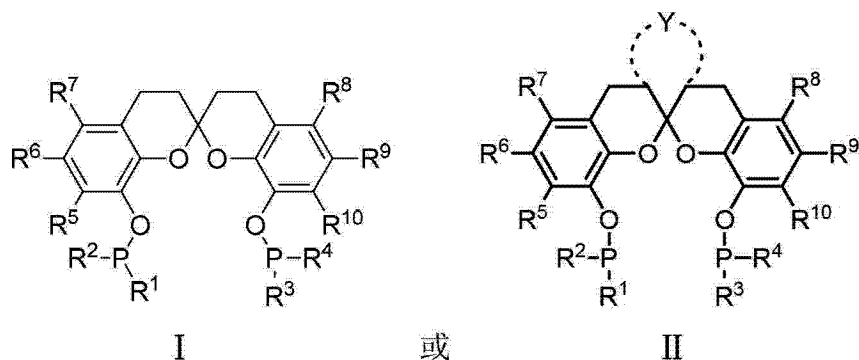
[0035] 作为更进一步优选方案,所述烯烃底物与上述配合物的摩尔比为  $10000:1\sim 50000:1$ , CO 压力为  $5\sim 50$  大气压,  $\text{H}_2$  压力为  $5\sim 50$  大气压;所述烯烃底物为  $\text{C}_2\sim \text{C}_{50}$  的端烯烃或内烯烃。

[0036] 作为更进一步优选方案,所述烯烃底物为  $\text{C}_2\sim \text{C}_{10}$  的端烯烃或内烯烃。

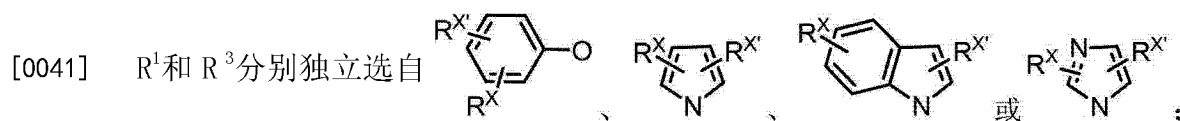
[0037] 作为更进一步优选方案,所述惰性气氛为氩气氛或氮气气氛。

[0038] 作为一种优选方案,所述螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体,是具有如下通式 I 或通式 II 的化合物或所述化合物的对映体、消旋体或非对映异构体:

[0039]



[0040] 上述通式中:



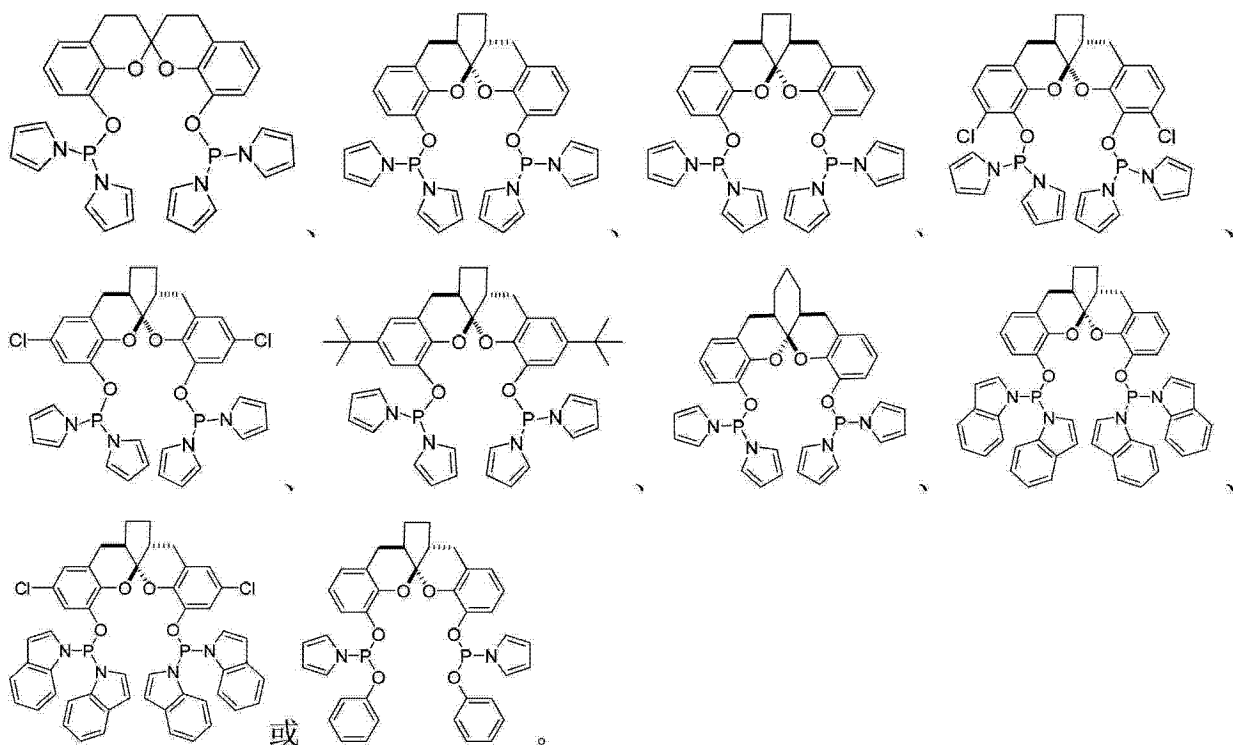
[0043]  $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$  分别独立选自氢、卤素或  $\text{C}_1\sim \text{C}_{12}$  的烷基;

[0044] Y 为  $\text{C}_1\sim \text{C}_{10}$  的烷基;

[0045] 其中的  $\text{R}^3$  和  $\text{R}^{3'}$  分别独立选自氢。

[0046] 作为进一步优选方案,所述螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体选自如下化合物或所述化合物的对映体、消旋体或非对映异构体:

[0047]



[0048] 与现有技术相比,本发明具有如下显著效果:

[0049] 1. 本发明提供的螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体,与过渡金属盐形成配合物后用于端烯烃的氢甲酰化反应或内烯烃的异构化-氢甲酰化反应,均具有高催化速率和好的选择性,可使直链醛的摩尔百分含量高达 99.5%。

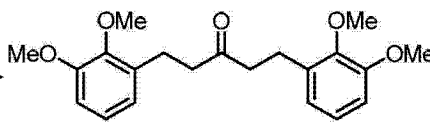
[0050] 2. 本发明提供的螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体的制备方法简单,反应条件温和,收率可高达 95%,适于规模化生产,具有实用价值。

### 具体实施方式

[0051] 下面结合实施例对本发明作进一步详细、完整地说明。

[0052] 下述实施例中所用的螺缩酮二酚通过如下方法制备而得,具体为:

[0053] 1) 二酚  的制备

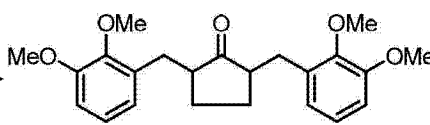
[0054] 在氩气氛下,向反应瓶中加入  (358mg, 1.0mmol)

和  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5mL), 将混合物冷却至  $-78^\circ\text{C}$ ; 搅拌十分钟后, 向反应体系中滴加  $\text{BBr}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4.8mmol), 反应 1 个小时后, 升温至室温再搅拌半个小时; 加水 (1mL) 猝灭反应, 加入  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3×5mL) 萃取; 收集  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液, 旋蒸, 过柱, 得白色固体 227mg (80% 产率)。

[0055] EA/PE(v/v=1/5) as the eluent; M.P.  $175^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):  $\delta$  6.83–6.73(m, 4H), 6.68–6.65(m, 2H), 5.20(s, 2H), 3.22–3.10(m, 2H), 2.83–2.77(m, 2H), 2.32–2.27(m, 2H), 2.03(td, J=16.8, 7.6Hz, 2H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz):  $\delta$  144.6, 138.9, 121.8, 121.3, 120.1, 113.0, 97.3, 31.1, 20.6 ppm; FTIR(neat): 1587, 1475, 1378, 1285, 1215, 929, 725  $\text{cm}^{-1}$ ; EI-MS(70eV) m/z: 284 ( $\text{M}^+$ ); Anal. calcd. for  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$ : C, 71.82%; H, 5.67%;

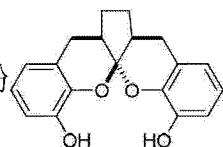
Found: C, 72.19 ; H, 5.68%.

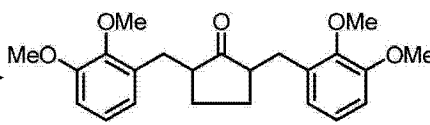
[0056] 2) 二酚  的制备

[0057] 在氩气氛下, 向反应瓶中加入  (384mg, 1.0mmol)

和  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5mL), 将混合物冷却至  $-78^\circ\text{C}$ ; 搅拌十分钟后, 向反应体系中滴加  $\text{BBr}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4.8mmol), 反应1个小时后, 升温至室温再搅拌半个小时; 加水 (1mL) 猝灭反应, 加入  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 5\text{mL}$ ) 萃取; 收集  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液, 旋蒸, 过柱, 得白色固体 130mg (42% 产率)。

[0058] THF/PE (v/v=1/5) as the eluent; M. P.  $145^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):  $\delta$  6.87-6.78 (m, 4H), 6.67 (dd,  $J=7.2, 0.8\text{Hz}$ , 2H), 5.23 (s, 2H), 2.98 (dd,  $J=15.6, 6.4\text{Hz}$ , 2H), 2.64-2.54 (m, 4H), 2.06-2.04 (m, 2H), 1.56-1.54 (m, 2H) ppm;  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz):  $\delta$  145.2, 139.4, 124.4, 122.3, 119.4, 113.4, 110.7, 42.1, 27.9, 27.8 ppm; FTIR (neat): 3521, 3492, 2930, 2868, 1617, 1600, 1475, 1220, 1173, 954,  $772\text{cm}^{-1}$ ; EI-MS (70eV)  $m/z$ : 310 ( $\text{M}^+$ ); Anal. calcd. for  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4$ : C, 73.53; H, 5.85%; Found: C, 73.38; H, 5.99%.

[0059] 3) 二酚  的制备

[0060] 在氩气氛下, 向反应瓶中加入  (384mg, 1.0mmol)

和  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5mL), 将混合物冷却至  $-78^\circ\text{C}$ ; 搅拌十分钟后, 向反应体系中滴加  $\text{BBr}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4.8mmol), 反应1个小时后, 升温至室温再搅拌半个小时; 加水 (1mL) 猝灭反应, 加入  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 5\text{mL}$ ) 萃取; 收集  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液, 旋蒸, 过柱, 得白色固体 130mg (42% 产率)。

[0061] THF/PE (v/v=1/5) as the eluent; M. P.  $177^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):  $\delta$  6.86-6.66 (m, 6H), 5.30 (s, 1H), 5.09 (s, 1H), 3.20 (dd,  $J=17.2, 6.4\text{Hz}$ , 1H), 2.98-2.90 (m, 2H), 2.75-2.67 (m, 2H), 2.40-2.27 (m, 1H), 2.05-2.02 (m, 2H), 1.56-1.50 (m, 2H) ppm;  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz):  $\delta$  145.1, 144.6, 139.9, 138.6, 122.5, 121.7, 121.4, 120.83, 120.80, 119.8, 113.3, 112.9, 102.3, 41.6, 37.7, 26.7, 25.3, 25.1, 23.8 ppm; FTIR (neat): 3513, 3397, 2924, 1591, 1468, 1169, 960, 915, 766,  $723\text{cm}^{-1}$ ; EI-MS (70eV)  $m/z$ : 310 ( $\text{M}^+$ ); Anal. calcd. for  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4$ : C, 73.53; H, 5.85%; Found: C, 73.31; H, 5.99%.

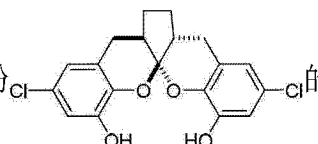
[0062] 4) 二酚  的制备

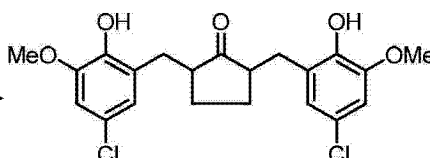
[0063] 在氩气氛下, 向反应瓶中加入  (452mg, 1.0mmol)

和  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5mL), 将混合物冷却至  $-78^\circ\text{C}$ ; 搅拌十分钟后, 向反应体系中滴加  $\text{BBr}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4.8mmol), 反应1个小时后, 升温至室温再搅拌半个小时; 加水 (1mL) 猝灭反应, 加入  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 5\text{mL}$ ) 萃取; 收集  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液, 旋蒸, 过柱, 得白色固体 130mg (42% 产率)。

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4.8mmol), 反应 1 个小时后, 升温至室温再搅拌半个小时; 加水 (1mL) 猝灭反应, 加入  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3×5mL) 萃取; 收集  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液, 旋蒸, 过柱, 得白色固体 253mg (67% 产率)。

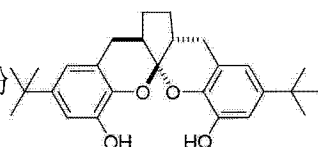
[0064] The product was isolated by HPLC ;M. P. 130 °C ; $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz) :  $\delta$  6.92 (d, J=8.8Hz, 2H), 6.72 (d, J=8.8Hz, 2H), 5.25 (s, br, 2H), 3.13 (dd, J=15.6, 6.4Hz, 2H), 2.62-2.52 (m, 4H), 2.09-2.07 (m, 2H), 1.56-1.55 (m, 2H) ppm ; $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz) :  $\delta$  143.8, 139.9, 123.5, 122.7, 122.2, 113.8, 109.6, 40.8, 27.8, 25.6 ppm ;FTIR (neat) : 3746, 2935, 1710, 1469, 1452, 1179, 999, 963 $\text{cm}^{-1}$  ;EI-MS (70eV) m/z : 378 ( $\text{M}^+$ ) ;HRMS (EI) m/z : Calcd. For  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_4^+$  : 378.0420, Found : 378.0423 ( $\text{M}^+$ ) 。

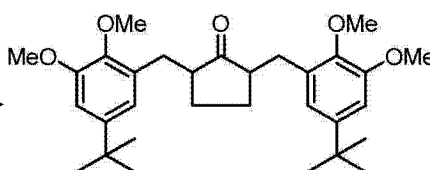
[0065] 5) 二酚  的制备

[0066] 在氩气氛下, 向反应瓶中加入  (424mg, 1.0mmol)

和  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5mL), 将混合物冷却至  $-78^\circ\text{C}$ ; 搅拌十分钟后, 向反应体系中滴加  $\text{BBr}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4.8mmol), 反应 1 个小时后, 升温至室温再搅拌半个小时; 加水 (1mL) 猝灭反应, 加入  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3×5mL) 萃取; 收集  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液, 旋蒸, 过柱, 得白色固体 189mg (67% 产率)。

[0067] THF/PE (v/v=1/5) as the eluent ;M. P. 201 °C ; $^1\text{H}$  NMR( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 400MHz) :  $\delta$  8.29 (s, 1H), 6.71 (d, J=2.8Hz, 2H), 6.67 (d, J=2.8Hz, 2H), 3.01-2.91 (m, 3H), 2.63-2.54 (m, 4H), 2.06-1.98 (m, 2H), 1.47-1.41 (m, 2H) ppm ; $^{13}\text{C}$  NMR( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 100MHz) :  $\delta$  147.3, 140.1, 126.5, 124.9, 118.5, 114.2, 109.4, 40.9, 27.7, 27.4 ppm ;FTIR (neat) : 3465, 2948, 1612, 1481, 1161, 972, 882, 847 $\text{cm}^{-1}$  ;ESI-MS (m/z) : 379 ( $\text{M}+\text{H}^+$ ) ;Ana. calcd. for  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_4$  : C, 60.17 ; H, 4.25% ; Found : C, 60.44 ; H, 4.46%。

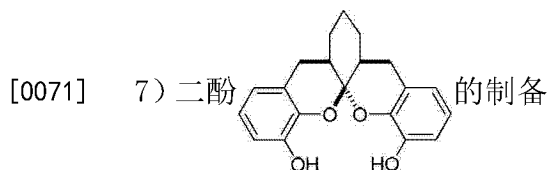
[0068] 6) 二酚  的制备

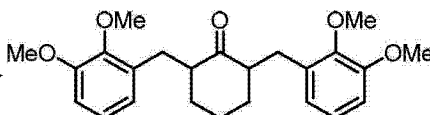
[0069] 在氩气氛下, 向反应瓶中加入  (496mg, 1.0mmol)

和  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5mL), 将混合物冷却至  $-78^\circ\text{C}$ ; 搅拌十分钟后, 向反应体系中滴加  $\text{BBr}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4.8mmol), 反应 1 个小时后, 升温至室温再搅拌半个小时; 加水 (1mL) 猝灭反应, 加入  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3×5mL) 萃取; 收集  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液, 旋蒸, 过柱, 得白色固体 215mg (51% 产率)。

[0070] THF/PE (v/v=1/10) as the eluent ;M. P. 175 °C ; $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz) :  $\delta$  6.85 (d, J=2.4Hz, 2H), 6.69 (d, J=2.4Hz, 2H), 5.20 (s, 2H), 2.96 (dd, J=15.2, 6.4Hz, 2H), 2.63-2.53 (m, 4H), 2.05-2.02 (m, 2H), 1.55-1.54 (m, 2H), 1.28 (s, 18H) ppm ; $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz) :  $\delta$  145.5, 144.4, 137.1, 123.3, 116.2, 110.7, 110.5, 42.0, 34.3, 31.5, 28.2, 27.9 ppm ; FTIR (neat) : 3561, 3434, 2950, 2900, 2868, 1602, 1492, 1287, 1184, 1002, 986, 967, 913 $\text{cm}^{-1}$  ;

EI-MS (70eV) m/z: 422 ( $M^+$ ); Anal. calcd. for  $C_{27}H_{34}O_4$ : C, 76.74%; H, 8.11%; Found: C, 76.81%; H, 8.10%.

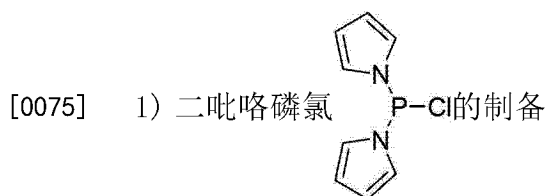


[0072] 在氩气氛下, 向反应瓶中加入  (398mg, 1.0mmol)

和  $CH_2Cl_2$  (5mL), 将混合物冷却至  $-78^\circ C$ ; 搅拌十分钟后, 向反应体系中滴加  $BBr_3/CH_2Cl_2$  (4.8mmol), 反应1个小时后, 升温至室温再搅拌半个小时; 加水 (1mL) 猝灭反应, 加入  $CH_2Cl_2$  ( $3 \times 5mL$ ) 萃取; 收集  $CH_2Cl_2$  溶液, 旋蒸, 过柱, 得白色固体 298mg (92% 产率)。

[0073] EAPE (v/v=1/5) as the eluent. M. P.  $185^\circ C$ ;  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400MHz):  $\delta$  6.81-6.69 (m, 4H), 6.63-6.61 (m, 2H), 5.15 (s, 2H), 3.43 (dd,  $J=21.6, 7.6Hz$ , 1H), 2.94-2.84 (m, 1H), 2.66 (dd,  $J=22.4, 7.6Hz$ , 1H), 2.47 (d,  $J=22.4Hz$ , 1H), 2.19-2.15 (m, 1H), 2.02-1.99 (m, 1H), 1.75-1.26 (m, 6H) ppm;  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 100MHz):  $\delta$  144.48, 144.46, 138.6, 137.4, 122.5, 121.4, 121.2, 120.7, 120.6, 120.0, 112.8, 112.7, 98.2, 39.0, 36.8, 29.3, 28.9, 27.0, 26.7, 24.4 ppm; FTIR (neat): 3545, 3492, 2927, 1598, 1474, 1220, 1173, 1049, 934,  $770cm^{-1}$ ; EI-MS (70eV) m/z: 324 ( $M^+$ ); Anal. calcd. for  $C_{20}H_{20}O_4$ : C, 74.06%; H, 6.21%; Found: C, 73.91%; H, 6.10%.

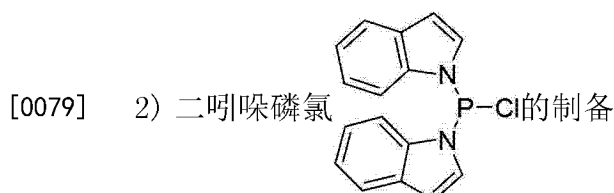
[0074] 下述实施例中所用的二吡咯磷氯、二吡啶磷氯和酚氧基吡咯磷氯是通过如下方法制备而得, 具体为:



[0076] 在氩气氛下, 向一 500mL 三口瓶里分别加入无水四氢呋喃 (200mL) 和三氯化磷 (8.7mL, 0.1mol), 降温至  $0^\circ C$  滴加吡咯 (13.9mL, 0.2mol) 和三乙胺 (28mL, 0.2mol) 的无水四氢呋喃 (50mL) 溶液, 2 小时滴加完毕后, 缓慢升温至室温并搅拌过夜, 氩气氛下过滤除去三乙胺盐酸盐, 减压蒸去大部分溶剂, 残余物经减压蒸馏纯化, 收集  $80^\circ C$  (1mmHg) 馏分得无色油状物 16.0g, 收率 81%。

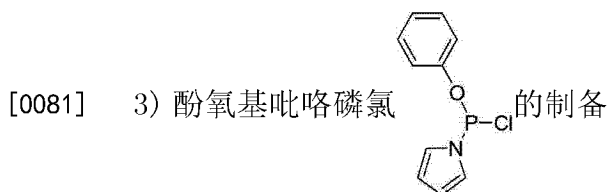
[0077]  $^1H$  NMR (300MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.07-7.10 (m, 4H), 6.39 (t,  $J=2.1Hz$ , 4H);

[0078]  $^{31}P$  NMR (121.46MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  104.35 (s)。



[0080] 在氩气氛下, 向一 500mL 三口瓶里分别加入无水四氢呋喃 (200mL) 和三氯化磷 (8.7mL, 0.1mol),  $0^\circ C$  滴加吡啶 (23.4g, 0.2mol) 和三乙胺 (28mL, 0.2mol) 的无水四氢呋喃 (50mL) 溶液, 2 小时滴加完毕后, 缓慢升温至室温并搅拌过夜, 氩气氛下过滤除去三乙胺盐

酸盐,减压蒸去大部分溶剂,残余物经减压蒸馏纯化,收集 120°C (0.1mmHg) 馏分得无色油状物 24.5g,收率为 82%。

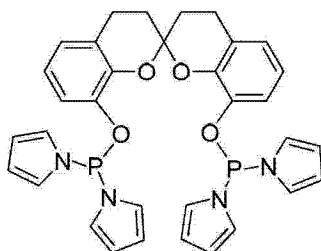


[0082] 在氩气氛下向一 500mL 三口瓶里分别加入无水四氢呋喃 (200mL) 和三氯化磷 (8.7mL, 0.1mol), 0°C 滴加苯酚 (9.4g, 0.1mol) 和三乙胺 (14.0mL, 0.1mol) 的无水四氢呋喃 (25mL) 溶液, 1 小时滴加完毕后, 继续搅拌 2 小时; 0°C 滴加吡咯 (7.0mL, 0.1mol) 和三乙胺 (14.0mL, 0.1mol) 的无水四氢呋喃 (25mL) 溶液, 1 小时滴加完毕后, 缓慢升温至室温并搅拌过夜, 氩气氛下过滤除去三乙胺盐酸盐, 减压蒸去大部分溶剂, 残余物经减压蒸馏纯化, 收集 102°C 馏分得无色油状物 17.0g, 收率为 75%。

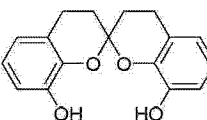
[0083] 上述二吡咯磷氯、二吡啶磷氯和酚氧基吡咯磷氯的获得还可采用现有技术中报道的其它方法制备而得。

[0084] 实施例 1: 制备螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -1

[0085]



[0086] 在氩气氛下, 向一 20mL 的 Schlenk 管里分别加入二吡咯磷氯 (190.6mg,

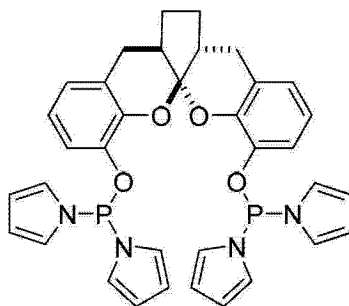
0.96mmol) 和无水四氢呋喃 (2mL), 降温至 0°C, 滴加  (91mg, 0.32mmol) 和无

水三乙胺 (0.26mL, 1.92mmol) 的无水四氢呋喃 (3mL) 溶液, 缓慢升温至室温并搅拌过夜, 停止反应, 减压旋去溶剂, 柱层析 (淋洗剂: 乙酸乙酯: 石油醚 = 1/10) 分离得到白色固体 125mg, 即得螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -1, 收率为 64%; M. P. 129°C。

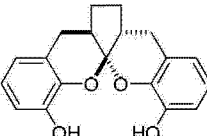
[0087]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):  $\delta$  6.88-6.76 (m, 12H), 6.61 (d,  $J=8.0\text{Hz}$ , 2H), 6.29-6.26 (m, 8H), 2.92-2.85 (m, 2H), 2.66 (dd,  $J=17.6, 5.2\text{Hz}$ , 2H), 2.24-2.18 (m, 2H), 2.01 (td,  $J=13.6, 6.8\text{Hz}$ , 2H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz):  $\delta$  143.54 (d,  $J=0.8\text{Hz}$ ), 143.51 (d,  $J=1.6\text{Hz}$ ), 141.43 (d,  $J=0.8\text{Hz}$ ), 141.3, 125.5, 124.7, 121.5, 121.29 (d,  $J=3.0\text{Hz}$ ), 121.1, 120.8, 119.1, 119.0, 112.16 (d,  $J=0.8\text{Hz}$ ), 112.11 (d,  $J=0.7\text{Hz}$ ), 112.0 (d,  $J=0.8\text{Hz}$ ), 111.9 (d,  $J=1.1\text{Hz}$ ), 96.5, 30.7, 20.5 ppm;  $^{31}\text{P}$  NMR (161MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 110.1 ppm; FT IR (neat): 2940, 1586, 1468, 1177, 1034, 975, 931, 856, 730  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS ( $m/z$ ): 609 ( $\text{M}+\text{H}^+$ ); HRMS (ESI)  $m/z$ : Calcd. For  $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{NaO}_4\text{P}_2^+$ : 631.1634, Found: 631.1620 ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ).

[0088] 实施例 2: 制备螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -2

[0089]



[0090] 在氩气气氛下,向一 20mL 的 Schlenk 管里分别加入二吡咯磷氯 (190.6mg,

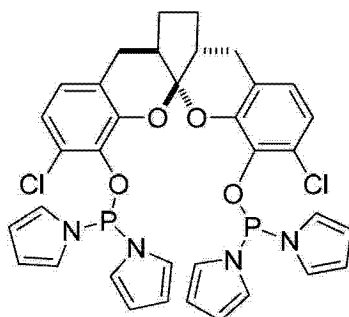
0.96mmol) 和无水四氢呋喃 (2mL),降温至 0℃,滴加  (100mg,0.32mmol) 和

无水三乙胺 (0.26mL,1.92mmol) 的无水四氢呋喃 (3mL) 溶液,缓慢升温至室温并搅拌过夜,停止反应,减压旋去溶剂,柱层析 (淋洗剂:乙酸乙酯:石油醚=1/10) 分离得到白色固体 191mg,即得螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -2,收率为 94%;M.P. 115℃。

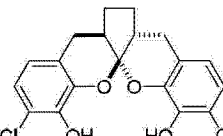
[0091]  $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):  $\delta$  6.92-6.84(m, 4H), 6.77-6.76(m, 6H), 6.68-6.66(m, 4H), 6.17-6.15(m, 8H), 2.89(dd,  $J=16.0, 6.8\text{Hz}$ , 2H), 2.53(dd,  $J=16.0, 7.6\text{Hz}$ , 2H), 2.33-2.29(-m, 2H), 1.91-1.88(m, 2H), 1.44-1.41(m, 2H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz):  $\delta$  144.0(d,  $J=2.2\text{Hz}$ ), 143.99(d,  $J=1.5\text{Hz}$ ), 141.9(d,  $J=5.2\text{Hz}$ ), 141.8(d,  $J=5.2\text{Hz}$ ), 125.9, 124.5, 121.8, 121.3(d,  $J=4.5\text{Hz}$ ), 121.2(d,  $J=3.7\text{Hz}$ ), 121.1(d,  $J=3.7\text{Hz}$ ), 119.4(d,  $J=3.0\text{Hz}$ ), 119.3(d,  $J=3.7\text{Hz}$ ), 111.97(d,  $J=2.2\text{Hz}$ ), 111.95(d,  $J=2.2\text{Hz}$ ), 111.82(d,  $J=2.3\text{Hz}$ ), 111.80(d,  $J=2.2\text{Hz}$ ), 109.5, 41.4, 27.8, 27.8ppm;  $^{31}\text{P}$ NMR(161MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 111.4ppm; FTIR(neat): 2953, 2928, 2864, 1586, 1467, 1453, 1258, 1177, 1054, 1035, 726 $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS( $m/z$ ): 635( $\text{M}+\text{H}^+$ ); HRMS(ESI) $m/z$ : Calcd. For  $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{NaO}_4\text{P}_2^+$ : 657.1791, Found: 657.1781( $\text{M}+\text{Na}^+$ )。

[0092] 实施例 3: 制备螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -3

[0093]



[0094] 在氩气气氛下,向一 20mL 的 Schlenk 管里分别加入二吡咯磷氯 (190.6mg,

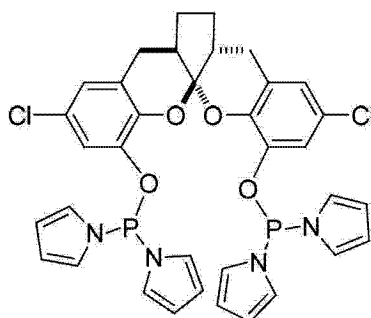
0.96mmol) 和无水四氢呋喃 (2mL),降温至 0℃,滴加  (121mg,0.32mmol) 和

无水三乙胺 (0.26mL,1.92mmol) 的无水四氢呋喃 (3mL) 溶液,缓慢升温至室温并搅拌过夜,停止反应,减压旋去溶剂,柱层析 (淋洗剂:乙酸乙酯:石油醚=1/10) 分离得到无色油状物 151mg,即得螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -3,收率为 67%。

[0095]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):  $\delta$  6.96 (d,  $J=8.4\text{Hz}$ , 2H), 6.78–6.66 (m, 10H), 6.21–6.20 (m, 8H), 3.03 (dd,  $J=16.8, 6.8\text{Hz}$ , 2H), 2.52 (dd,  $J=16.8, 7.2\text{Hz}$ , 2H), 2.30–2.26 (m, 2H), 1.97–1.94 (m, 2H), 1.44–1.43 (m, 2H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz):  $\delta$  144.83 (d,  $J=2.0\text{Hz}$ ), 144.81 (d,  $J=2.1\text{Hz}$ ), 140.87 (d,  $J=5.3\text{Hz}$ ), 140.82 (d,  $J=4.1\text{Hz}$ ), 129.0, 124.1, 122.4, 121.2, 121.14, 121.07, 120.98, 119.76 (d,  $J=3.3\text{Hz}$ ), 119.73 (d,  $J=3.3\text{Hz}$ ), 112.26 (d,  $J=2.1\text{Hz}$ ), 112.24 (d,  $J=2.4\text{Hz}$ ), 112.11 (d,  $J=2.5\text{Hz}$ ), 112.08 (d,  $J=2.5\text{Hz}$ ), 109.0, 40.6, 28.0, 25.7 ppm;  $^{31}\text{P}$  NMR (161MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 108.8 ppm; FTIR (neat): 1585, 1469, 1453, 1226, 1177, 1034, 886, 728  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS ( $m/z$ ): 703 ( $\text{M}+\text{H}^+$ ); HRMS (ESI)  $m/z$ : Calcd. For  $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2^+$ : 703.1192, Found: 703.1177 ( $\text{M}+\text{H}^+$ ).

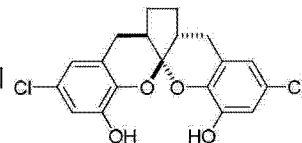
[0096] 实施例 4: 制备螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -4

[0097]



[0098] 在氩气气氛下, 向一 20mL 的 Schlenk 管里分别加入二吡咯磷氯 (190.6mg,

0.96mmol) 和无水四氢呋喃 (2mL), 降温至  $0^\circ\text{C}$ , 滴加



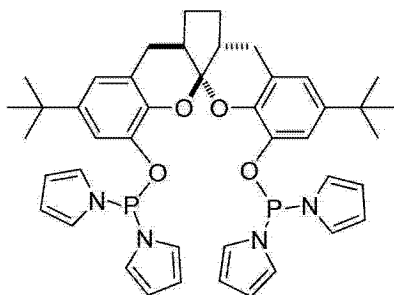
(121mg, 0.32mmol) 和无水三乙胺 (0.26mL, 1.92mmol) 的无水四氢呋喃 (3mL) 溶液, 缓慢升温至室温并搅拌过夜, 停止反应, 减压旋去溶剂, 柱层析 (淋洗剂: 乙酸乙酯: 石油醚 = 1/10) 分离得到白色固体 112mg, 即得螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -4, 收率为 50%; M. P.  $90^\circ\text{C}$ 。

[0099]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):  $\delta$  6.90 (d,  $J=2.0\text{Hz}$ , 2H), 6.76–6.69 (m, 10H), 6.21–6.19 (m, 8H), 2.83 (dd,  $J=16.0, 6.4\text{Hz}$ , 2H), 2.48 (dd,  $J=15.6, 7.2\text{Hz}$ , 2H), 2.30–2.26 (m, 2H), 1.93–1.90 (m, 2H), 1.42–1.39 (m, 2H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz):  $\delta$  142.61 (d,  $J=1.7\text{Hz}$ ), 142.58 (d,  $J=1.7\text{Hz}$ ), 142.3 (d,  $J=5.2\text{Hz}$ ), 142.2 (d,  $J=5.7\text{Hz}$ ), 127.1, 126.4, 124.3, 121.2 (d,  $J=3.5\text{Hz}$ ), 121.1 (d,  $J=2.9\text{Hz}$ ), 121.0 (d,  $J=2.9\text{Hz}$ ), 119.7 (d,  $J=3.4\text{Hz}$ ), 119.6 (d,  $J=3.5\text{Hz}$ ), 112.32 (d,  $J=2.3\text{Hz}$ ), 112.30 (d,  $J=2.3\text{Hz}$ ), 112.19 (d,  $J=2.2\text{Hz}$ ), 112.16 (d,  $J=2.3\text{Hz}$ ), 109.8, 41.3, 27.8, 27.6 ppm;  $^{31}\text{P}$  NMR (161MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 111.8 ppm; FTIR (neat): 2962, 2941, 2873, 1584, 1469, 1451, 1426, 1189, 1177, 1053, 1034, 1012, 999, 729  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS ( $m/z$ ): 703 ( $\text{M}+\text{H}^+$ ); HRMS (ESI)  $m/z$ : Calcd. For  $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2^+$ : 703.1192, Found: 703.1178 ( $\text{M}+\text{H}^+$ ).

[0100] 实施例 5: 制备螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -5

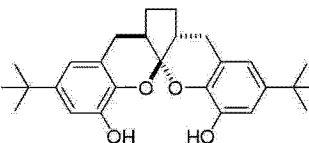
[0101]





[0102] 在氩气气氛下,向一 20mL 的 Schlenk 管里分别加入二吡咯磷氯 (190.6mg,

0.96mmol) 和无水四氢呋喃 (2mL), 降温至 0℃, 滴加

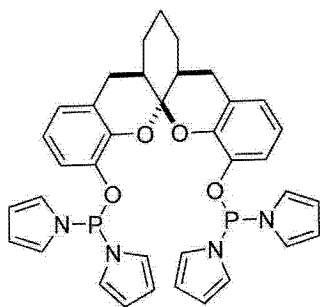


(135mg, 0.32mmol) 和无水三乙胺 (0.26mL, 1.92mmol) 的无水四氢呋喃 (3mL) 溶液, 缓慢升温至室温并搅拌过夜, 停止反应, 减压旋去溶剂, 柱层析 (淋洗剂: 乙酸乙酯: 石油醚 = 1/10) 分离得到白色固体 227mg, 即得螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -5, 收率为 95%; M. P. 164℃。

[0103]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):  $\delta$  6.92 (d,  $J=2.0\text{Hz}$ , 2H), 6.80–6.78 (m, 4H), 6.74 (d,  $J=2.4\text{Hz}$ , 2H), 6.68–6.66 (m, 4H), 6.17 (dt,  $J=10.0, 2.0\text{Hz}$ , 8H), 2.85 (dd,  $J=16.0, 6.8\text{Hz}$ , 2H), 2.51 (dd,  $J=15.6, 7.2\text{Hz}$ , 2H), 2.28–2.24 (m, 2H), 1.89–1.86 (m, 2H), 1.44–1.40 (m, 2H), 1.27 (s, 18H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz):  $\delta$  145.0, 141.48 (d,  $J=2.2\text{Hz}$ ), 141.47 (d,  $J=2.5\text{Hz}$ ), 141.25 (d,  $J=5.2\text{Hz}$ ), 141.2, 125.0, 121.4, 121.32 (d,  $J=3.0\text{Hz}$ ), 121.25, 121.2, 116.52 (d,  $J=3.7\text{Hz}$ ), 116.48 (d,  $J=3.0\text{Hz}$ ), 111.86 (d,  $J=1.5\text{Hz}$ ), 111.84 (d,  $J=2.2\text{Hz}$ ), 111.63 (d,  $J=2.2\text{Hz}$ ), 111.61 (d,  $J=2.3\text{Hz}$ ), 109.5, 41.4, 34.2, 31.4, 28.1, 27.8 ppm;  $^{31}\text{P}$  NMR (161MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 111.2 ppm; FTIR (neat): 2962, 2906, 2868, 1584, 1482, 1452, 1421, 1177, 1053, 1033, 726  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS ( $m/z$ ): 747 ( $\text{M}+\text{H}^+$ ); HRMS (ESI)  $m/z$ : Calcd. For  $\text{C}_{43}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2^+$ : 747.3224, Found: 747.3196 ( $\text{M}+\text{H}^+$ )。

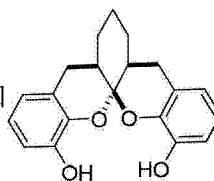
[0104] 实施例 6: 制备螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -6

[0105]



[0106] 在氩气气氛下,向一 20mL 的 Schlenk 管里分别加入二吡咯磷氯 (190.6mg,

0.96mmol) 和无水四氢呋喃 (2mL), 降温至 0℃, 滴加



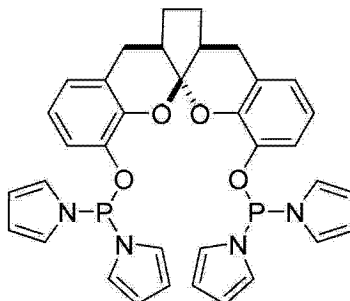
(104mg, 0.32mmol) 和无水三乙胺 (0.26mL, 1.92mmol) 的无水四氢呋喃 (3mL) 溶液, 缓慢升温至室温并搅拌过夜, 停止反应, 减压旋去溶剂, 柱层析 (淋洗剂: 乙酸乙酯: 石油醚 = 1/10) 分离得到白色固体

133mg, 即得螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -6, 收率为 64% ;M. P. 117°C。

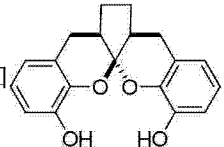
[0107]  $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz):  $\delta$  6.86-6.69(m, 12H), 6.60-6.57(m, 2H), 6.30-6.24(m, 8H), 3.06(dd, J=12.6, 4.8Hz, 1H), 2.47-2.42(m, 2H), 2.28(d, J=12.6Hz, 1H), 2.07-1.92(m, 2H), 1.69-1.26(m, 6H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz):  $\delta$  143.34(d, J=1.1Hz), 143.31(d, J=1.1Hz), 142.35(d, J=1.2Hz), 142.31(d, J=1.7Hz), 141.31(d, J=4.6Hz), 141.2(d, J=4.0Hz), 126.0(d, J=1.7Hz), 125.4(d, J=1.7Hz), 125.3, 123.62(d, J=1.7Hz), 123.60(d, J=1.2Hz), 121.4(d, J=2.3Hz), 121.2, 121.16, 121.0, 120.9(d, J=1.1Hz), 120.7(d, J=1.1Hz), 119.0(d, J=6.2Hz), 118.9(d, J=5.6Hz), 112.1, 112.0, 111.9(d, J=1.1Hz), 111.86, 98.2, 38.3, 36.3, 29.3, 29.2, 27.0, 26.9, 24.4 ppm;  $^{31}\text{P}$  NMR(121MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 110.9, 110.2 ppm; FTIR(neat): 2921, 2854, 1586, 1462, 1450, 1258, 1177, 1049, 1036, 723  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS(m/z): 649(M+H<sup>+</sup>); HRMS(ESI)m/z: Calcd. For  $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{NaO}_4\text{P}_2^+$ : 671.1947, Found: 671.1956(M+Na<sup>+</sup>)。

[0108] 实施例 7: 制备螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -7

[0109]



[0110] 在氩气气氛下, 向一 20mL 的 Schlenk 管里分别加入二吡咯磷氯 (190.6mg,

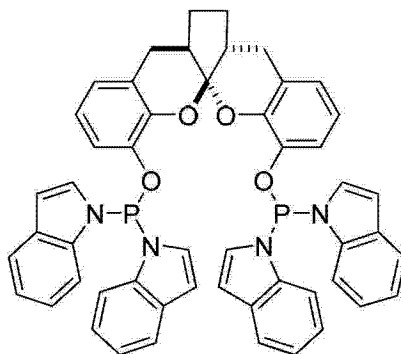
0.96mmol) 和无水四氢呋喃 (2mL), 降温至 0°C, 滴加  (100mg, 0.32mmol) 和

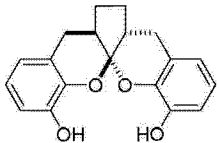
无水三乙胺 (0.26mL, 1.92mmol) 的无水四氢呋喃 (3mL) 溶液, 缓慢升温至室温并搅拌过夜, 停止反应, 减压旋去溶剂, 柱层析 (淋洗剂: 乙酸乙酯: 石油醚=1/10) 分离得到白色固体 156mg, 即螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -7, 收率为 77% ;M. P. 112°C。

[0111]  $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 300M):  $\delta$  6.88-6.74(m, 13H), 6.61(d, J=8.1Hz, 1H), 6.27-6.16(m, 8H), 2.87(dd, J=17.4, 6.6Hz, 1H), 2.72-2.52(m, 4H), 2.28-2.22(m, 1H), 1.98-1.93(m, 2H), 1.53-1.38(m, 2H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz):  $\delta$  144.6(d, J=3.4Hz), 143.0(d, J=3.4Hz), 142.1(d, J=9.8Hz), 141.3(d, J=9.1Hz), 126.3(d, J=2.2Hz), 126.0(d, J=2.3Hz), 125.1(d, J=1.1Hz), 122.3(d, J=1.2Hz), 121.5(d, J=1.1Hz), 121.3(d, J=2.3Hz), 121.2(d, J=1.7Hz), 121.1(d, J=1.7Hz), 121.0(d, J=1.1Hz), 120.9(d, J=1.1Hz), 119.4(d, J=6.3Hz), 119.0(d, J=6.8Hz), 112.1(d, J=4.0Hz), 111.9(d, J=2.3Hz), 111.8(d, J=2.3Hz), 101.8, 40.7, 37.0, 26.9, 25.5, 25.0, 23.8 ppm;  $^{31}\text{P}$ NMR(121MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 112.3(d, J=10.6Hz), 110.4(d, J=9.9Hz) ppm; FTIR(neat): 2953, 2927, 1586, 1453, 1257, 1177, 1054, 1036, 726  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS(m/z): 635(M+H<sup>+</sup>); HRMS(ESI)m/z: Calcd. For  $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{NaO}_4\text{P}_2^+$ : 657.1791, Found: 657.1775(M+Na<sup>+</sup>)。

[0112] 实施例 8: 制备螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -8

[0113]

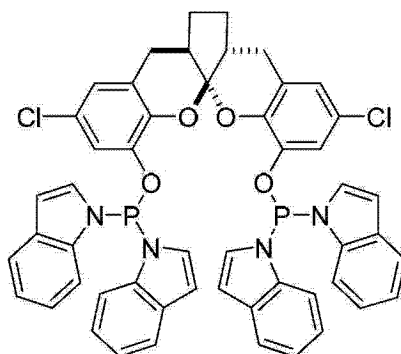


[0114] 在氩气气氛下,向一 50mL 的 Schlenk 管里分别加入二吡啶磷氯 (286mg, 0.96mmol,) 和无水四氢呋喃 (2mL), 降温至 0°C, 滴加  (100mg, 0.32mmol)

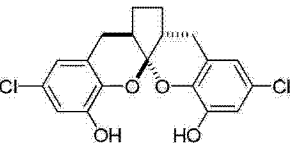
和无水三乙胺 (0.26mL, 1.92mmol) 的无水四氢呋喃 (3mL) 溶液, 缓慢升温至室温并搅拌过夜, 停止反应, 减压旋去溶剂, 柱层析 (淋洗剂: 石油醚: 乙酸乙酯 = 5/1) 分离得到白色固体 187mg, 即得螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -8, 收率为 70%。

[0115] 实施例 9: 制备螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -9

[0116]



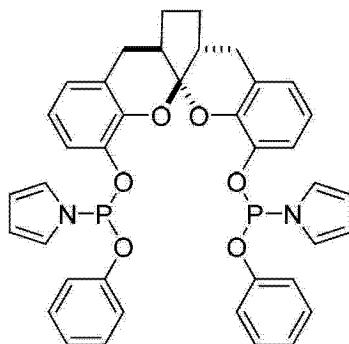
[0117] 在氩气气氛下,向一 50mL 的 Schlenk 管里分别加入二吡啶磷氯 (286mg, 0.96mmol)

和无水四氢呋喃 (2mL), 降温至 0°C, 滴加  (121mg, 0.32mmol) 和无水三

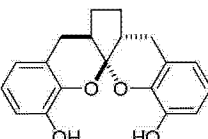
乙胺 (0.26mL, 1.92mmol) 的无水四氢呋喃 (3mL) 溶液, 缓慢升温至室温并搅拌过夜, 停止反应, 减压旋去溶剂, 柱层析 (淋洗剂: 石油醚: 乙酸乙酯 = 5/1) 分离得到白色固体 216mg, 即得螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -9, 收率为 75%。

[0118] 实施例 10: 制备螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -10

[0119]



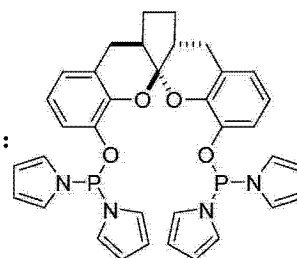
[0120] 在氩气气氛下,向一 50mL 的 Schlenk 管里分别加入酚氧基吡咯磷氯 (216mg,

0.96mmol) 和无水四氢呋喃 (2mL),降温至 0℃,滴加  (100mg,0.32mmol) 和

无水三乙胺 (0.26mL,1.92mmol) 的无水四氢呋喃 (3mL) 溶液,缓慢升温至室温并搅拌过夜,停止反应,减压旋去溶剂,柱层析 (淋洗剂:石油醚:乙酸乙酯=5/1) 分离得到白色固体 176mg,即得螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -10,收率为 80%。

[0121] 实施例 11

[0122] 将实施例 2 所得螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -2:

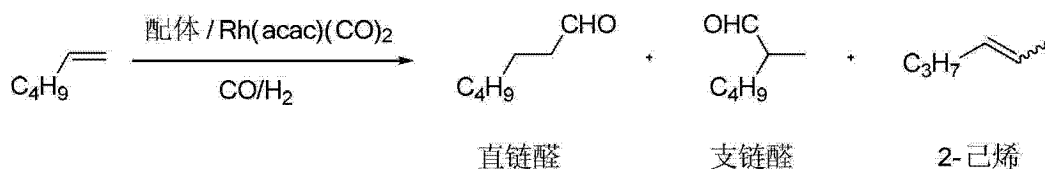


与 Rh

盐形成的配合物用于 1-己烯的氢甲酰化反应的催化,具体操作为:在氩气气氛中,将螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -2 (127mg,0.002mmol) 加入经无水无氧处理后的反应瓶中,用氩气置换三次,然后加入 Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> (0.258mg,0.001mmol) 的无水甲苯溶液 (1mL),搅拌 10min;加入底物 1-己烯 (1.24mL,10.0mmol) 和内标正十烷 (97 μL);在手套箱中将反应瓶转移至高压釜中,将高压釜封好取出手套箱,用 CO/H<sub>2</sub> 置换三次,充入 CO/H<sub>2</sub> (1:1) 至 40bar,在 100℃ 下搅拌 3 小时;停止反应,将反应釜用冰水冷却,通风橱内小心放掉反应气体,取一滴反应液稀释至 1mL,GC 分析转化率、正异比以及各组分的摩尔百分含量。

[0123] 具体催化反应如下所示:

[0124]



[0125] 经 GC 分析得知:转化率为 94%,正异比为 146.1,直链醛的摩尔百分含量为 99.3%,2-己烯的摩尔百分含量为 16.0%。

[0126] 直链醛的 <sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ =0.88 (t, J=6.6Hz, 3H), 1.29-1.35 (m, 6H), 1.60-1.63 (m, 2H), 2.42 (dt, J=7.2, 2.1Hz, 2H), 9.77 (t, J=2.1Hz, 1H)。

[0127] 实施例 12-19

[0128] 考察本发明所述的螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体-2与Rh盐Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>的摩尔比(表1中记为L/Rh)及反应温度和合成气的压力对氢甲酰化反应的影响,具体操作及  
其余条件均参照实施例11所述。各实施例的反应条件及实验结果详见表1所示。

[0129] 表1 实施例12-19的反应条件和反应结果

[0130]

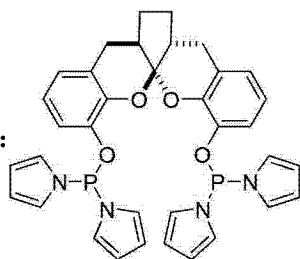
实施例	L/Rh	T(°C)	CO/H <sub>2</sub> (bar)	转化率 <sup>a</sup> (%)	正异比 <sup>b</sup>	直链醛 <sup>c</sup> (%)	2-己烯 <sup>d</sup> (%)	TOF <sup>e</sup> (h <sup>-1</sup> )
12	1:1	100	20/20	87	21.9	95.6	17.9	2.3×10 <sup>3</sup>
13	3:1	100	20/20	93	160.3	99.4	18.3	2.5×10 <sup>3</sup>
14	4:1	100	20/20	93	146.1	99.3	17.6	2.5×10 <sup>3</sup>
15	2:1	90	20/20	76	177.6	99.4	12.7	2.1×10 <sup>3</sup>
16	2:1	110	20/20	88	103.2	99.0	18.9	2.3×10 <sup>3</sup>
17	2:1	140	20/20	99	50.0	98.0	23.7	2.5×10 <sup>3</sup>
18	2:1	100	10/10	90	157.7	99.4	27.1	2.1×10 <sup>3</sup>
19	2:1	100	30/30	89	113.9	99.1	11.1	2.6×10 <sup>3</sup>

[0131] 说明:<sup>a</sup>转化率为烯烃原料的转化百分含量;<sup>b</sup>正异比为直链醛与支链醛的比值;<sup>c</sup>为直链醛占总产物(直链醛+支链醛+2-己烯)的摩尔百分比;<sup>d</sup>为2-己烯占总产物(直链醛+支链醛+2-己烯)的摩尔百分比;<sup>e</sup>TOF为单位时间每摩尔催化剂生成醛的摩尔量。

[0132] 实施例20

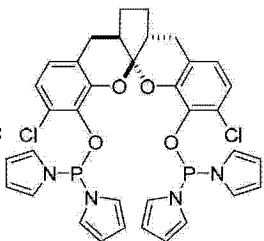
[0133] 本实施例与实施例11的不同之处仅在于:将(1.27mg,0.002mmol)的螺缩酮骨架

的双齿亚磷酰胺配体-2:



替换为(1.40mg,0.002mmol)的螺缩酮骨架

的双齿亚磷酰胺配体-3:



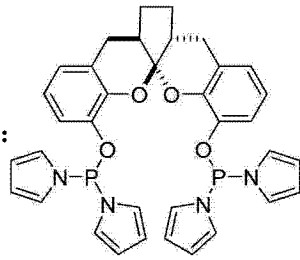
其余内容均与实施例11所述相同。

[0134] 经GC分析得知:转化率86%,正异比为146.1,直链醛的摩尔百分含量为99.3%,  
2-己烯的摩尔百分含量为19.6%,TOF为2.2×10<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>。

[0135] 实施例21

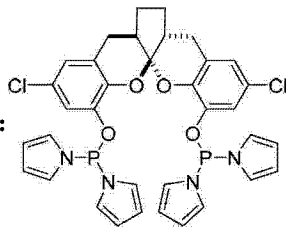
[0136] 本实施例与实施例11的不同之处仅在于:将(1.27mg,0.002mmol)的螺缩酮骨架

的双齿亚磷酰胺配体 -2 :



替换为 (1.4mg, 0.002mmol) 的螺缩酮骨架的

双齿亚磷酰胺配体 -4 :



其余内容均与实施例 11 所述相同。

[0137] 经 GC 分析得知 : 转化率为 96%, 正异比为 174.4, 直链醛的摩尔百分含量为 99.4%, 2-己烯的摩尔百分含量为 18.0%, TOF 为  $2.6 \times 10^3 \text{h}^{-1}$ 。

[0138] 实施例 22

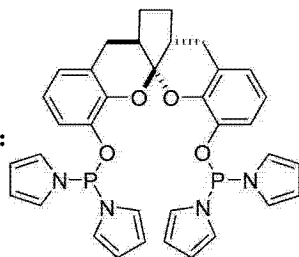
[0139] 本实施例与实施例 21 的不同之处仅在于 : 将在  $100^\circ\text{C}$  下的搅拌时间由 3 小时替换为 1 小时, 其余内容均与实施例 21 所述相同。

[0140] 经 GC 分析得知 : 转化率为 75%, 正异比为 207.3, 直链醛的摩尔百分含量为 99.5%, 2-己烯的摩尔百分含量为 17.7%, TOF 为  $5.7 \times 10^3 \text{h}^{-1}$ 。

[0141] 实施例 23

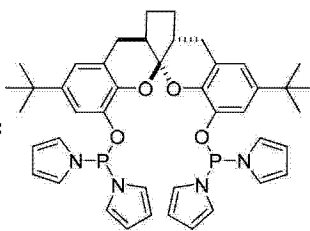
[0142] 本实施例与实施例 11 的不同之处仅在于 : 将 (1.27mg, 0.002mmol) 的螺缩酮骨架

的双齿亚磷酰胺配体 -2 :



替换为 (1.49mg, 0.002mmol) 的螺缩酮骨架

的双齿亚磷酰胺配体 -5 :

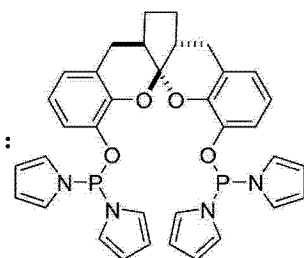


其余内容均与实施例 11 所述相同。

[0143] 经 GC 分析得知 : 转化率为 80%, 正异比为 122.5, 直链醛的摩尔百分含量为 99.2%, 2-己烯的摩尔百分含量为 8.2%, TOF 为  $2.4 \times 10^3 \text{h}^{-1}$ 。

[0144] 实施例 24

[0145] 将实施例 2 所得螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -2 :



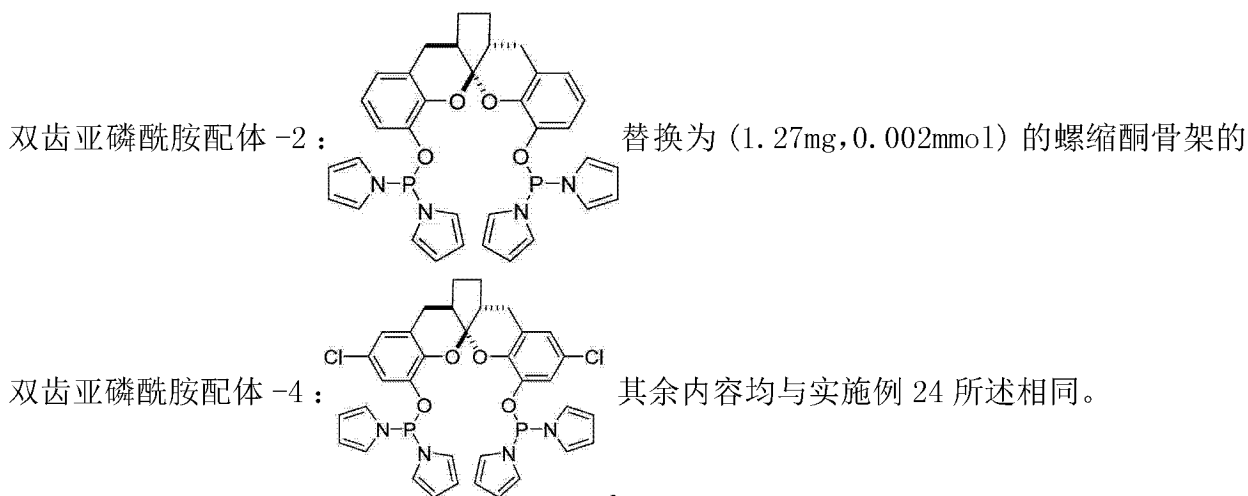
与 Rh

盐形成的配合物用于丙烯的氢甲酰化反应的催化,具体操作为:在氩气气氛中,将螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体-2(127mg,0.002mmol)加入经无水无氧处理后的反应瓶中,用氩气置换三次,然后加入 Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>(0.258mg,0.001mmol)的无水甲苯溶液(1mL),搅拌 10min;加入底物丙烯(2.1g,50mmol)和内标正十烷(97 μL);在手套箱中将反应瓶转移至高压釜中,将高压釜封好取出手套箱,用 CO/H<sub>2</sub>置换三次,充入 CO/H<sub>2</sub>(1:1)至 20bar,在 100℃下搅拌 3 小时;停止反应,将反应釜用冰水冷却,通风橱内小心放掉反应气体,取一滴反应液稀释至 1mL,GC 分析转化率、正异比以及各组分的摩尔百分含量。

[0146] 经 GC 分析得知:转化率为 28%,正异比为 53.6,直链醛的摩尔百分含量为 98.2%,TOF 为  $4.6 \times 10^3 \text{h}^{-1}$ 。

[0147] 实施例 25

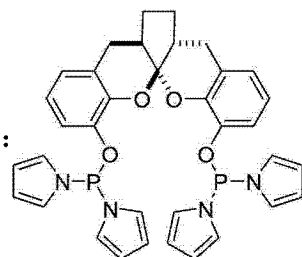
[0148] 本实施例与实施例 24 的不同之处仅在于:将(127mg,0.002mmol)的螺缩酮骨架的



[0149] 经 GC 分析得知:转化率为 42%,正异比为 58.2,直链醛的摩尔百分含量为 98.3%,TOF 为  $7.0 \times 10^3 \text{h}^{-1}$ 。

[0150] 实施例 26

[0151] 将实施例 2 所得螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体-2:



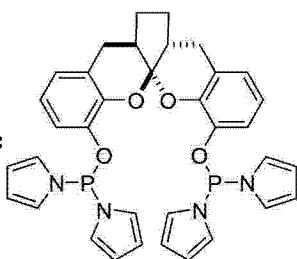
与 Rh

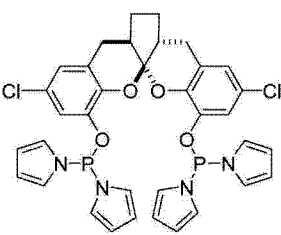
盐形成的配合物用于 1-丁烯的氢甲酰化反应的催化,具体操作为:在氩气气氛中,将螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体-2(1.27mg,0.002mmol)加入经无水无氧处理后的反应瓶中,用氩气置换三次,然后加入 Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>(0.258mg,0.001mmol)的无水甲苯溶液(1mL),搅拌 10min;加入底物 1-丁烯(2.1g,50mmol)和内标正十烷(97 μL);在手套箱中将反应瓶转移至高压釜中,将高压釜封好取出手套箱,用 CO/H<sub>2</sub>置换三次,充入 CO/H<sub>2</sub>(1:1)至 20bar,在 100℃下搅拌 3 小时;停止反应,将反应釜用冰水冷却,通风橱内小心放掉反应气体,取一滴反应液稀释至 1mL,GC 分析转化率、正异比以及各组分的摩尔百分含量。

[0152] 经 GC 分析得知:转化率为 31%,正异比为 97.0,直链醛的摩尔百分含量为 99.0%,TOF 为  $5.2 \times 10^3 \text{h}^{-1}$ 。

[0153] 实施例 27

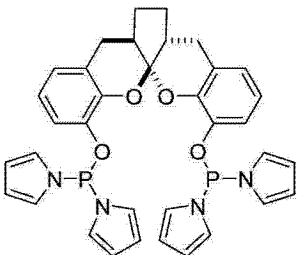
[0154] 本实施例与实施例 26 的不同之处仅在于：将 (1.27mg, 0.002mmol) 的螺缩酮骨架

的双齿亚磷酰胺配体 -2：  替换为 (1.40mg, 0.002mmol) 的螺缩酮骨架

的双齿亚磷酰胺配体 -4：  其余内容均与实施例 26 所述相同。

[0155] 经 GC 分析得知：转化率为 46%，正异比为 106.5，直链醛的摩尔百分含量为 99.1%，TOF 为  $7.7 \times 10^3 \text{h}^{-1}$ 。

[0156] 实施例 28

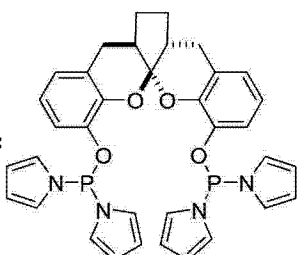
[0157] 将实施例 2 所得螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -2：  与 Rh

盐形成的配合物用于 1-辛烯的氢甲酰化反应的催化，具体操作为：在氩气气氛中，将螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -2 (127mg, 0.002mmol) 加入经无水无氧处理后的反应瓶中，用氩气置换三次，然后加入 Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> (0.258mg, 0.001mmol) 的无水甲苯溶液 (1mL)，搅拌 10min；加入底物 1-辛烯 (1.57mL, 10mmol) 和内标正十烷 (97 μL)；在手套箱中将反应瓶转移至高压釜中，将高压釜封好取出手套箱，用 CO/H<sub>2</sub> 置换三次，充入 CO/H<sub>2</sub> (1:1) 至 40bar，在 100°C 下搅拌 3 小时；停止反应，将反应釜用冰水冷却，通风橱内小心放掉反应气体，取一滴反应液稀释至 1mL，GC 分析转化率、正异比以及各组分的摩尔百分含量。

[0158] 经 GC 分析得知：转化率为 90%，正异比为 59.2，直链醛的摩尔百分含量为 98.3%，异构化为 20%，TOF 为  $2.3 \times 10^3 \text{h}^{-1}$ 。

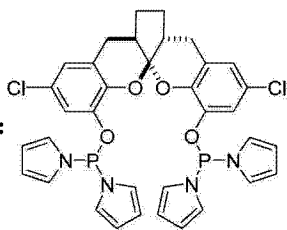
[0159] 实施例 29

[0160] 本实施例与实施例 28 的不同之处仅在于：将 (127mg, 0.002mmol) 的螺缩酮骨架的

双齿亚磷酰胺配体 -2：  替换为 (1.40mg, 0.002mmol) 的螺缩酮骨架的



双齿亚磷酰胺配体 -4 :

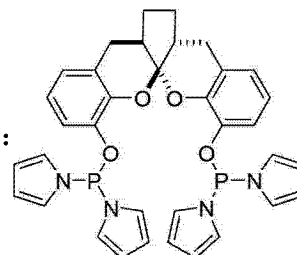


其余内容均与实施例 28 所述相同。

[0161] 经 GC 分析得知 : 转化率为 98%, 正异比为 58.2, 直链醛的摩尔百分含量为 98.3%, 异构化为 23%, TOF 为  $2.5 \times 10^3 \text{h}^{-1}$ 。

[0162] 实施例 30

[0163] 将实施例 2 所得螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -2 :



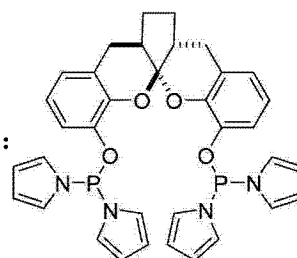
与 Rh

盐形成的配合物用于苯乙烯的氢甲酰化反应的催化, 具体操作为 : 在氩气气氛中, 将螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -2 (1.27mg, 0.002mmol) 加入经无水无氧处理后的反应瓶中, 用氩气置换三次, 然后加入  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  (0.258mg, 0.001mmol) 的无水甲苯溶液 (1mL), 搅拌 10min ; 加入底物苯乙烯 (1.2g, 10mmol) 和内标正十烷 (97  $\mu\text{L}$ ) ; 在手套箱中将反应瓶转移至高压釜中, 将高压釜封好取出手套箱, 用  $\text{CO}/\text{H}_2$  置换三次, 充入  $\text{CO}/\text{H}_2$  至 5/5bar, 在  $100^\circ\text{C}$  下搅拌 3 小时 ; 停止反应, 将反应釜用冰水冷却, 通风橱内小心放掉反应气体, 取一滴反应液稀释至 1mL, GC 分析转化率、正异比以及各组分的摩尔百分含量。

[0164] 经 GC 分析得知 : 转化率为 60%, 正异比为 3.5, 直链醛的摩尔百分含量为 77.5%, TOF 为  $2.0 \times 10^3 \text{h}^{-1}$ 。

[0165] 实施例 31

[0166] 将实施例 2 所得螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -2 :



与 Rh

盐形成的配合物用于 (E)-2-丁烯的氢甲酰化反应的催化, 具体操作为 : 在氩气气氛中, 将螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -2 (190mg, 0.003mmol) 加入经无水无氧处理后的反应瓶中, 用氩气置换三次, 然后加入  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  (0.258mg, 0.001mmol) 的无水甲苯溶液 (1mL), 搅拌 10min ; 加入底物 (E)-2-丁烯 (2.7g, 50mmol) 和内标正十烷 (97  $\mu\text{L}$ ) ; 在手套箱中将反应瓶转移至高压釜中, 将高压釜封好取出手套箱, 用  $\text{CO}/\text{H}_2$  置换三次, 充入  $\text{CO}/\text{H}_2$  至 5/10bar, 在  $110^\circ\text{C}$  下搅拌 15 小时 ; 停止反应, 将反应釜用冰水冷却, 通风橱内小心放掉反应气体, 取一滴反应液稀释至 1mL, GC 分析转化率、正异比以及各组分的摩尔百分含量。

[0167] 经 GC 分析得知 : 转化率为 13.5%, 正异比为 28.5, 直链醛的摩尔百分含量为 96.6%, TOF 为  $4.5 \times 10^2 \text{h}^{-1}$ 。

[0168] 实施例 32-39

[0169] 考察本发明所述的螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -2 与 Rh 盐  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  的摩尔比(表 2 中记为 L/Rh) 及合成气的压力、反应温度对氢甲酰化反应的影响, 具体操作及其余条件均参照实施例 31 所述。各实施例的反应条件及实验结果详见表 2 所示。

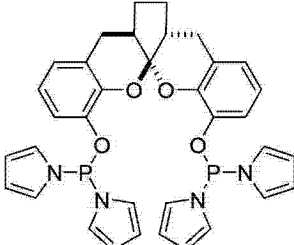
[0170] 表 2 实施例 32-39 的反应条件和反应结果

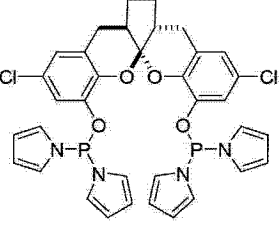
[0171]

实施例	L/Rh	CO/H <sub>2</sub> (bar)	T(°C)	转化率 (%)	正异比	直链醛 (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )
32	1:1	5/10	110	14.0	15.7	94.0	$4.6 \times 10^2$
33	2:1	5/10	110	13.2	26.7	96.4	$4.4 \times 10^2$
34	4:1	5/10	110	10.8	24.1	96.0	$3.6 \times 10^2$
35	3:1	5/5	110	13.5	19.1	95.0	$4.5 \times 10^2$
36	3:1	5/15	110	14.4	27.6	96.5	$4.8 \times 10^2$
37	3:1	10/10	110	6.9	16.4	94.3	$2.3 \times 10^2$
38	3:1	5/10	100	7.5	34.5	97.2	$2.5 \times 10^2$
39	3:1	5/10	120	13.8	18.7	94.9	$4.6 \times 10^2$

[0172] 实施例 40

[0173] 本实施例与实施例 31 的不同之处仅在于: 将 (1.90mg, 0.003mmol) 的螺缩酮骨架

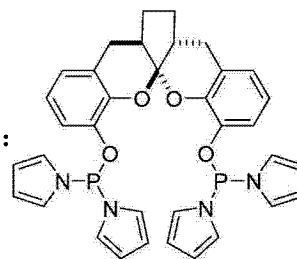
的双齿亚磷酰胺配体 -2 :  替换为 (2.1mg, 0.003mmol) 的螺缩酮骨架的

双齿亚磷酰胺配体 -4 :  其余内容均与实施例 31 所述相同。

[0174] 经 GC 分析得知: 转化率为 21.9%, 正异比为 26.6, 直链醛的摩尔百分含量为 96.4%, TOF 为  $7.3 \times 10^2 \text{h}^{-1}$ 。

[0175] 实施例 41

[0176] 将实施例 2 所得螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -2 :



与 Rh

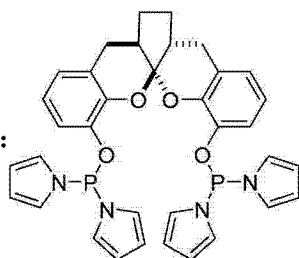
盐形成的配合物用于 (Z)-2-丁烯的氢甲酰化反应的催化,具体操作为:在氩气气氛中,将螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -2(190mg,0.003mmol) 加入经无水无氧处理后的反应瓶中,用氩气置换三次,然后加入 Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>(0.258mg,0.001mmol) 的无水甲苯溶液(1mL),搅拌 10min;加入底物 (Z)-2-丁烯(2.7g,50mmol) 和内标正十烷(97 μL);在手套箱中将反应瓶转移至高压釜中,将高压釜封好取出手套箱,用 CO/H<sub>2</sub> 置换三次,充入 CO/H<sub>2</sub> 至 5/10bar,在 110℃ 下搅拌 15 小时;停止反应,将反应釜用冰水冷却,通风橱内小心放掉反应气体,取一滴反应液稀释至 1mL,GC 分析转化率、正异比以及各组分的摩尔百分含量。

[0177] 经 GC 分析得知:转化率为 24.9%,正异比为 31.8,直链醛的摩尔百分含量为 97.0%,TOF 为  $8.3 \times 10^2 \text{h}^{-1}$ 。

[0178] 实施例 42

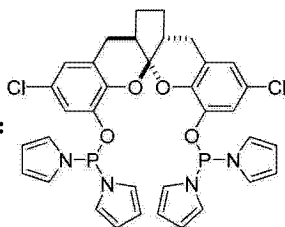
[0179] 本实施例与实施例 41 的不同之处仅在于:将(1.90mg,0.003mmol) 的螺缩酮骨架

的双齿亚磷酰胺配体 -2 :



替换为(2.1mg,0.003mmol) 的螺缩酮骨架的

双齿亚磷酰胺配体 -4 :

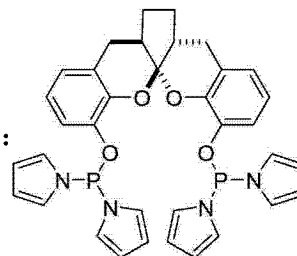


其余内容均与实施例 41 所述相同。

[0180] 经 GC 分析得知:转化率为 39%,正异比为 30.6,直链醛的摩尔百分含量为 96.8%,TOF 为  $1.3 \times 10^3 \text{h}^{-1}$ 。

[0181] 实施例 43

[0182] 将实施例 2 所得螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -2 :



与 Rh

盐形成的配合物用于 (Z/E)-2-丁烯的氢甲酰化反应的催化,具体操作为:在氩气气氛中,将螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -2(190mg,0.003mmol) 加入经无水无氧处理后的反应瓶中,用氩气置换三次,然后加入 Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>(0.258mg,0.001mmol) 的无水甲苯溶液

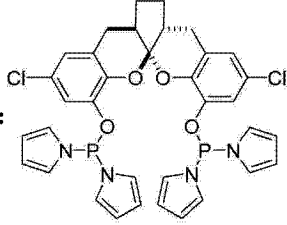
(1mL), 搅拌 10min; 加入底物 (Z/E)-2-丁烯 (2.7g, 50mmol) 和内标正十烷 (97  $\mu$ L); 在手套箱中将反应瓶转移至高压釜中, 将高压釜封好取出手套箱, 用 CO/H<sub>2</sub> 置换三次, 充入 CO/H<sub>2</sub> 至 5/10bar, 在 110°C 下搅拌 15 小时; 停止反应, 将反应釜用冰水冷却, 通风橱内小心放掉反应气体, 取一滴反应液稀释至 1mL, GC 分析转化率、正异比以及各组分的摩尔百分含量。

[0183] 经 GC 分析得知: 转化率为 17.7%, 正异比为 29.4, 直链醛的摩尔百分含量为 96.7%, TOF 为  $5.9 \times 10^2 \text{h}^{-1}$ 。

[0184] 实施例 44:

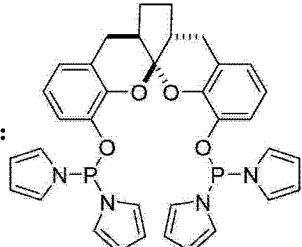
[0185] 本实施例与实施例 43 的不同之处仅在于: 将 (190mg, 0.003mmol) 的螺缩酮骨架的

双齿亚磷酰胺配体 -2:  替换为 (2.1mg, 0.003mmol) 的螺缩酮骨架的双

齿亚磷酰胺配体 -4:  其余内容均与实施例 43 所述相同。

[0186] 经 GC 分析得知: 转化率为 30%, 正异比为 27.8, 直链醛的摩尔百分含量为 96.5%, TOF 为  $1.0 \times 10^3 \text{h}^{-1}$ 。

[0187] 实施例 45

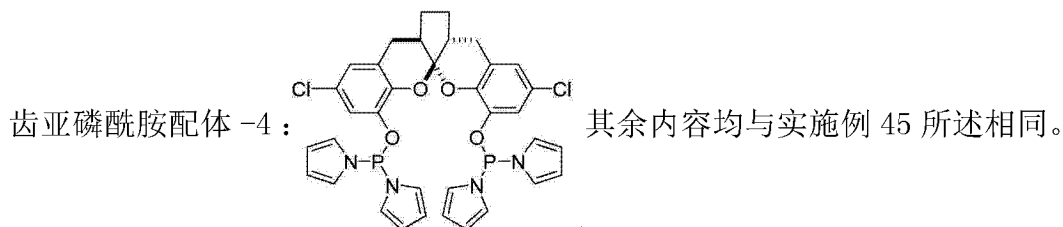
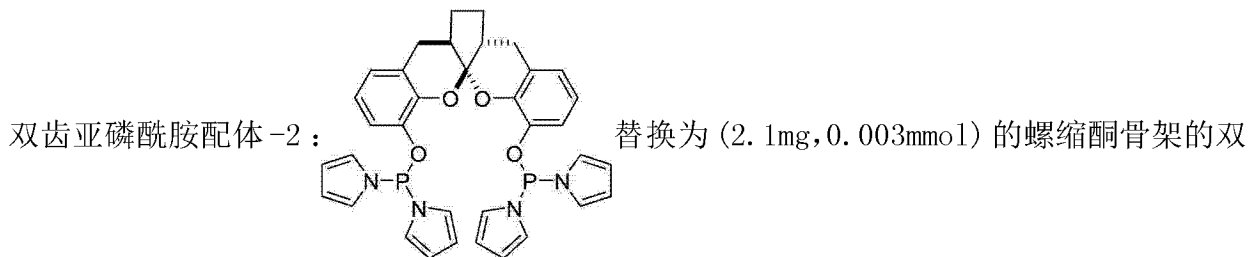
[0188] 将实施例 2 所得螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -2:  与 Rh

盐形成的配合物用于 (Z/E)-2-辛烯的氢甲酰化反应的催化, 具体操作为: 在氩气气氛中, 将螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -2 (190mg, 0.003mmol) 加入经无水无氧处理后的反应瓶中, 用氩气置换三次, 然后加入 Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> (0.258mg, 0.001mmol) 的无水甲苯溶液 (1mL), 搅拌 10min; 加入底物 (Z/E)-2-辛烯 (1.56mL, 10mmol) 和内标正十烷 (97  $\mu$ L); 在手套箱中将反应瓶转移至高压釜中, 将高压釜封好取出手套箱, 用 CO/H<sub>2</sub> 置换三次, 充入 CO/H<sub>2</sub> 至 5/10bar, 在 110°C 下搅拌 15 小时; 停止反应, 将反应釜用冰水冷却, 通风橱内小心放掉反应气体, 取一滴反应液稀释至 1mL, GC 分析转化率、正异比以及各组分的摩尔百分含量。

[0189] 经 GC 分析得知: 转化率为 7.5%, 正异比为 23.4, 直链醛的摩尔百分含量为 95.9%, TOF 为  $2.5 \times 10^2 \text{h}^{-1}$ 。

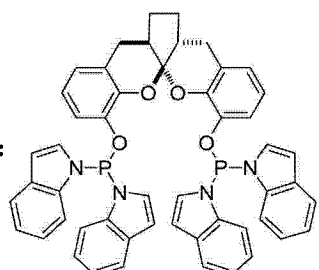
[0190] 实施例 46

[0191] 本实施例与实施例 45 的不同之处仅在于: 将 (190mg, 0.003mmol) 的螺缩酮骨架的



[0192] 经 GC 分析得知 : 转化率为 9.0%, 正异比为 24.0, 直链醛的摩尔百分含量为 96.0%, TOF 为  $3.0 \times 10^2 \text{h}^{-1}$ 。

[0193] 实施例 47

[0194] 将实施例 8 所得螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -8 :  与

Rh 盐形成的配合物用于 (Z/E)-2-丁烯的氢甲酰化反应的催化, 具体操作为 : 在氩气气氛中, 将螺缩酮骨架的双齿亚磷酰胺配体 -8 (2.5mg, 0.003mmol) 加入经无水无氧处理后的反应瓶中, 用氩气置换三次, 然后加入 Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> (0.258mg, 0.001mmol) 的无水甲苯溶液 (1mL), 搅拌 10min ; 加入底物 (Z/E)-2-丁烯 (2.7g, 50mmol) 和内标正十烷 (97 μL) ; 在手套箱中将反应瓶转移至高压釜中, 将高压釜封好取出手套箱, 用 CO/H<sub>2</sub> 置换三次, 充入 CO/H<sub>2</sub> 至 5/10bar, 在 110℃ 下搅拌 15 小时 ; 停止反应, 将反应釜用冰水冷却, 通风橱内小心放掉反应气体, 取一滴反应液稀释至 1mL, GC 分析转化率、正异比以及各组分的摩尔百分含量。

[0195] 经 GC 分析得知 : 转化率为 30%, 正异比为 24.0, 直链醛的摩尔百分含量为 96.0%, TOF 为  $1.0 \times 10^3 \text{h}^{-1}$ 。

[0196] 最后有必要在此说明的是 : 上述实施例只用于对本发明的技术方案作进一步详细地说明, 不能理解为对本发明保护范围的限制, 本领域的技术人员根据本发明的上述内容作出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。