



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108218921 A

(43)申请公布日 2018.06.29

(21)申请号 201810163188.X

C07C 251/24(2006.01)

(22)申请日 2018.02.26

(66)本国优先权数据

201711118658.2 2017.11.13 CN

(71)申请人 汝城县三鑫电化有限公司

地址 424100 湖南省郴州市汝城县三星工业园

(72)发明人 张福彪

(74)专利代理机构 长沙明新专利代理事务所

(普通合伙) 43222

代理人 叶舟

(51)Int.Cl.

C07F 9/94(2006.01)

B01J 31/22(2006.01)

C07C 249/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种有机铋配合物的制备方法

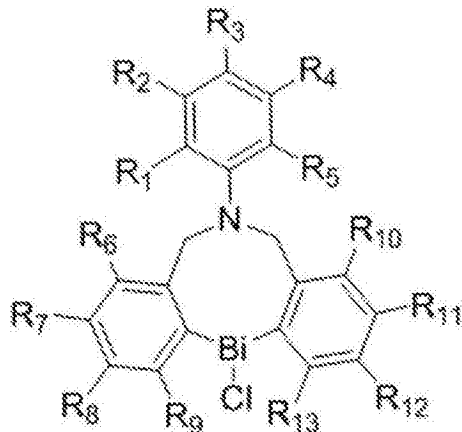
(57)摘要

本发明为一种有机铋配合物的制备方法,以常用的有机溶剂作为反应溶剂,以含桥式氮原子配体的二苯基铋氯和廉价易得的芳基硼酸为原料,采用乙酸铁催化反应,高产率、高选择性的得到新型有机铋配合物催化剂。该催化剂稳定性好,可回收,并且在催化芳基炔烃和苯胺类衍生物的氢胺化反应中表现出优异的催化活性。本方法具有成本较低,产率高,操作简便、无污染等优点,对于实现其工业化生产具有一定的可行性。

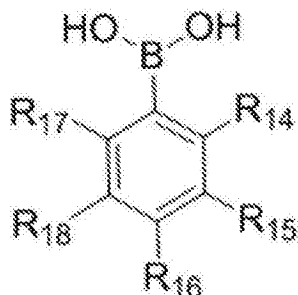
1. 一种有机铋配合物的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

将含桥式氮原子配体的二苯基铋氯、芳基硼酸、促进剂和催化剂混合,然后在氮气氛围内加入有机溶剂溶解,70-90℃加热,反应3-4小时制得有机铋配合物,其中催化剂为乙酸铁;

含桥式氮原子配体的二苯基铋氯的化学式为:



芳基硼酸的化学式为:



其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 基团为氢、甲基、甲氧基、乙基、叔丁基、氟、氯、溴、碘、乙氧基、异丙基、氰基、三氟甲基、正丁基、苯基中的一种或几种中的一种;所述 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 基团为氢、甲基、乙基、异丙基、氟、氯、溴、碘、叔丁基中的一种或几种;所述 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 基团为氢、甲基、甲氧基、乙基、叔丁基、氟、氯、溴、碘、乙氧基、异丙基、氰基、甲酰基、乙酰基、三氟甲基、正丁基、苯基、乙烯基、乙炔基中的一种或几种。

2. 根据权利要求1所述有机铋配合物的制备方法,其特征在于,有机溶剂为四氢呋喃、甲苯、丙酮、乙腈或N,N-二甲基甲酰胺。

3. 根据权利要求1所述有机铋配合物的制备方法,其特征在于,所述促进剂为硝酸钾、醋酸钾、碳酸钾、碳酸钠、碳酸铯、碳酸氢钠、磷酸氢钾、磷酸二氢钾、叔丁醇钾、叔丁醇钠或乙酸钠。

4. 根据权利要求1所述有机铋配合物的制备方法,其特征在于,所述含桥式氮原子配体的二苯基铋氯、芳基硼酸的摩尔比为6:9;促进剂的用量为2当量,催化剂的用量为5mol%,二苯基铋氯与有机溶剂的摩尔体积比为3:20mmol/ml。

一种有机铋配合物的制备方法

【技术领域】

[0001] 本发明属于有机合成领域,具体地说涉及一种有机铋配合物的制备方法。

【背景技术】

[0002] 金属有机化合物是指含有一个或多个金属—碳(M—C)键的化合物。因其在合成、催化、防污、药物、稳定剂等方面的广泛应用而受到人们的广泛关注。有机铋化合物是指含有铋—碳(Bi—C)共价键的金属有机化合物。铋作为一种主族金属元素,在元素周期表中归属于15族,其化合物中通常使用3个6p电子成键,2个6s电子作为惰性电子对,因而三价铋化合物相对较为常见。然而,迄今为止,有机铋化合物作为催化剂在有机合成中的应用很少。原因可能是有机铋化合物的稳定性较差或者是路易斯酸性太弱,阻碍了他们的应用。为了克服克服这些缺点,我们需要开发对空气和水稳定的新型有机铋配合物。而且采用直接催化合成有机铋配合物催化剂的方法目前还没有报道。我们采用廉价的芳基硼酸试剂,通过Suzuki偶联得到新型的有机铋催化剂。

【发明内容】

[0003] 本发明的目的在于提供一种有机铋配合物的制备方法。

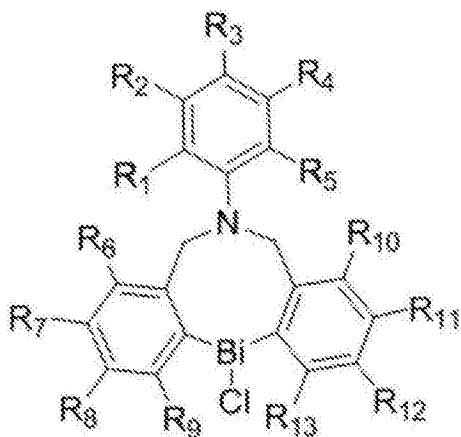
[0004] 为达到上述发明目的,本发明提出以下的技术方案:

[0005] 一种有机铋配合物的制备方法,包括如下步骤:

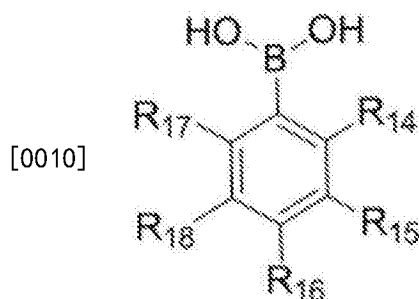
[0006] 将含桥式氮原子配体的二苯基铋氯、芳基硼酸、促进剂和催化剂混合,然后在氮气氛围内加入有机溶剂溶解,70—90℃加热,反应3—4小时制得有机铋配合物,其中催化剂为醋酸铁;

[0007] 含桥式氮原子配体的二苯基铋氯的化学式为:

[0008]



[0009] 芳基硼酸的化学式为:



[0011] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 基团为氢、甲基、甲氧基、乙基、叔丁基、氟、氯、溴、碘、乙氧基、异丙基、氰基、三氟甲基、正丁基、苯基中的一种或几种中的一种;所述 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 基团为氢、甲基、乙基、异丙基、氟、氯、溴、碘、叔丁基中的一种或几种;所述 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 基团为氢、甲基、甲氧基、乙基、叔丁基、氟、氯、溴、碘、乙氧基、异丙基、氰基、甲酰基、乙酰基、三氟甲基、正丁基、苯基、乙烯基、乙炔基中的一种或几种。

[0012] 进一步的改进,有机溶剂为四氢呋喃、甲苯、丙酮、乙腈或、N,N-二甲基甲酰胺。

[0013] 进一步的改进,所述促进剂为硝酸钾、醋酸钾、碳酸钾、碳酸钠、碳酸铯、碳酸氢钠、磷酸氢钾、磷酸二氢钾、叔丁醇钾、叔丁醇钠或乙酸钠。

[0014] 进一步的改进,所述含桥式氮原子配体的二苯基铍氯、芳基硼酸的摩尔比为6:9;促进剂的用量为2当量,催化剂的用量为5mol%,二苯基铍氯与有机溶剂的摩尔体积比为3:20mmol/ml。

[0015] 本发明所提供的一种有机铍配合物的制备方法为制备亚胺类化合物提供了一种新的途径,其优点在于有机铍配合物耐水抗氧,催化反应的原料来源广泛,目标产物的选择性和产率均较高,反应条件温和,反应操作简便,底物适用范围广泛。

【具体实施方式】

[0016] 本发明所提供的一种新型有机铍配合物的制备方法及催化合成亚胺类化合物的制备途径:

[0017] 一种新型有机铍(III)配合物催化剂的制备方法及催化应用:

[0018] 将含桥式氮原子配体的二苯基铍氯、芳基硼酸、醋酸铁和促进剂加入到反应器中,抽真空回填氮气3次,然后将溶剂加入反应器中,反应6—12h。反应完毕后减压除去溶剂,重结晶得到目标产物。为了检验新型有机铍(III)配合物催化剂的催化活性,我们将其用于亚胺类化合物合成。

[0019] 下面结合具体的制备实例对本发明做进一步说明:

[0020] 实施例1

[0021] 在100mL反应管中加入6mmol含桥式氮原子配体的二苯基铍氯(R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 基团为氢),9mmol芳基硼酸(R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 基团为氢),5mol%醋酸铁,2当量的碳酸钾,抽真空回填氮气三次,在氮气氛围下加入40ml甲苯,在70℃下反应4h。反应结束后减压除去甲苯,用乙酸乙酯和正己烷重结晶得到目标产物,产率为91%。

[0022] 催化活性检验:

[0023] 在10mL反应管中加入0.5mmol苯乙炔(R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 为氢),0.5mmol苯胺(R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 为氢),0.015mmol实施例1获得的新型有机铍配合物催化剂,然后加入2ml氯仿,将

反应管放在100℃的油浴锅中反应10h。反应完毕后,经柱层析分离得到二苯基亚胺,产率为85%。

[0024] 实施例2

[0025] 在100mL反应管中加入6mmol含桥式氮原子配体的二苯基铋氯(R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 基团为氢),9mmol芳基硼酸(R_{14} 、 R_{15} 、 R_{17} 、 R_{18} 基团为氢, R_{16} 为甲基),5mol%醋酸铁,2当量的碳酸钾,抽真空回填氮气三次,在氮气氛围下加入40ml甲苯,在90℃下反应3h。反应结束后减压除去甲苯,用乙酸乙酯和正己烷重结晶得到目标产物,产率为93%。

[0026] 催化活性检验:

[0027] 在10mL反应管中加入0.5mmol苯乙炔(R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 为氢, R^3 为甲基),0.5mmol苯胺(R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 为氢),0.015mmol实施例2获得的新型有机铋配合物催化剂,然后加入2ml氯仿,将反应管放在100℃的加热器中反应10h。反应完毕后,经柱层析分离得到目标化合物,产率为90%。

[0028] 实施例3

[0029] 在100mL反应管中加入6mmol含桥式氮原子配体的二苯基铋氯(R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 基团为氢),9mmol芳基硼酸(R_{14} 、 R_{15} 、 R_{17} 、 R_{18} 基团为氢, R_{16} 为乙基),5mol%醋酸铁,2当量的碳酸钾,抽真空回填氮气三次,在氮气氛围下加入40ml甲苯,在70℃下反应4h。反应结束后减压除去甲苯,用乙酸乙酯和正己烷重结晶得到目标产物,产率为93.5%。

[0030] 催化活性检验:

[0031] 在10mL反应管中加入0.5mmol苯乙炔(R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 为氢, R^3 为甲基),0.5mmol苯胺(R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 为氢),0.015mmol实施例3获得的新型有机铋配合物催化剂,然后加入2ml氯仿,将反应管放在100℃的加热器中反应10h。反应完毕后,经柱层析分离得到目标化合物,产率为90%。

[0032] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制.应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围.因此,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。