



原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者：黄从报 日期：2010年5月30日

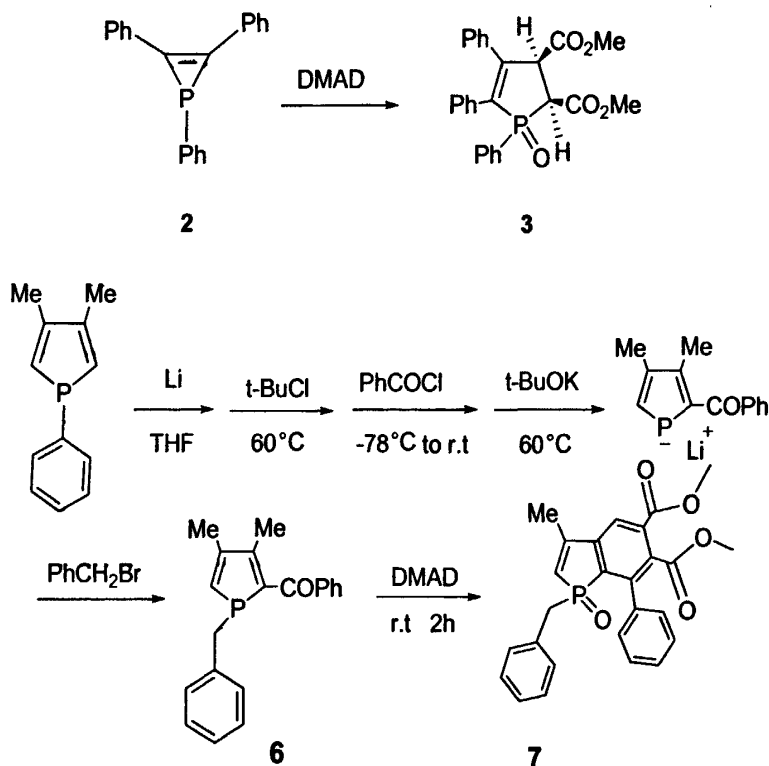
学位论文使用授权声明

本人在导师指导下完成的论文及相关的职务作品，知识产权归属郑州大学。根据郑州大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权郑州大学可以将本学位论文的全部或部分编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或者其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。本人离校后发表、使用学位论文或与该学位论文直接相关的学术论文或成果时，第一署名单位仍然为郑州大学。保密论文在解密后应遵守此规定。

学位论文作者：黄从报 日期：2010年5月30日

摘要

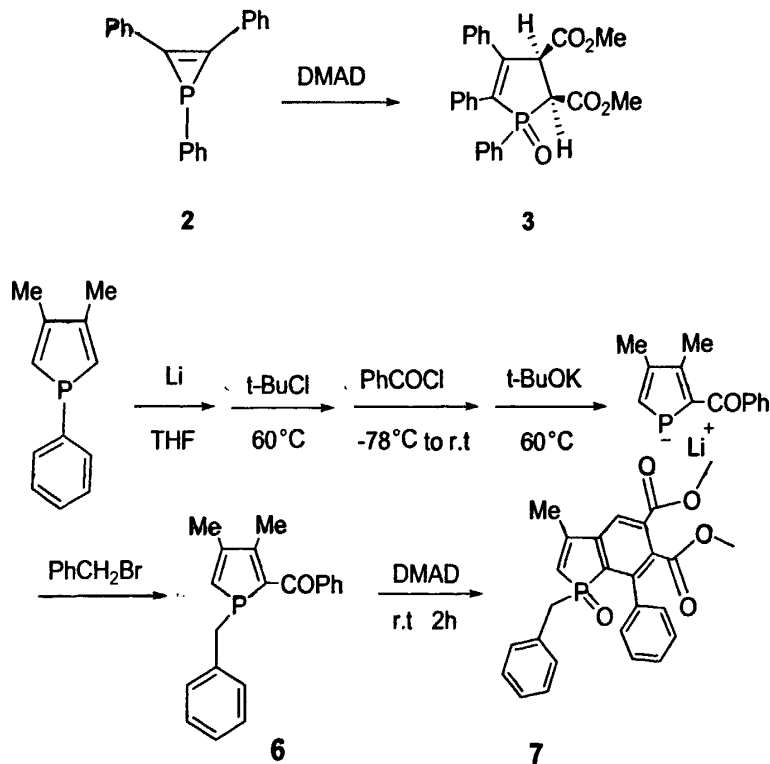
磷杂环化合物在有机磷化学中有着重要的地位, 尤其是含三价磷的磷杂环。三价磷具有比较强的亲核性, 能够和缺电子的不饱和化合物(如丙炔酸酯、2-炔基丁二酸二甲酯(DMAD)等)反应, 生成磷叶立德或者是成环产物, 这二者在有机合成化学中有着广泛的应用。我们利用 1, 2, 3-三苯基磷杂环丙烯和 DMAD 反应时, 得到了磷杂五元环 3; 后来, 我们从电子效应和立体效应出发, 对 1-苯基-3, 4-二甲基磷杂环戊二烯进行官能团化, 然后对其与 DMAD 的反应进行了探索, 得到了一些意外的产物(如产物 7)。最后我们对部分产物的性质进行了初步的探索。通过本课题的研究, 我们发现了合成磷杂七元环、磷杂吲哚等化合物的新途径。



关键词: 磷杂环戊二烯, 磷杂吲哚, 2-炔基丁二酸二甲酯

Abstract

Phosphorus heterocycles, especially trivalent phosphorus heterocycles play an important role in organophosphorus chemistry. Trivalent phosphorus has a strong nucleophilicity, enabling it to react with electron-deficient α,β -unsaturated compounds (such as: methyl propiolate, DMAD, etc.). Through such kind of reaction, phosphorus ylides or phosphorus heterocycles can be obtained, which both have wide application in organic synthesis. When we used 1,2,3-triphenyl phosphirene to react with DMAD, the five-membered ring product **3** was obtained. Subsequently, considering the electronic and steric effect of those compounds, we prepared a series of functionalized phospholes. Then we studied their reactions with DMAD, but we obtained some unexpected products (such as: the product **7**). At last, we measured the preliminary properties of some products. Through the study, we found new ways to synthesize phosphepine and benzo[*b*]phosphole.



Keywords: phosphole, benzo[*b*]phosphole, DMAD

目 录

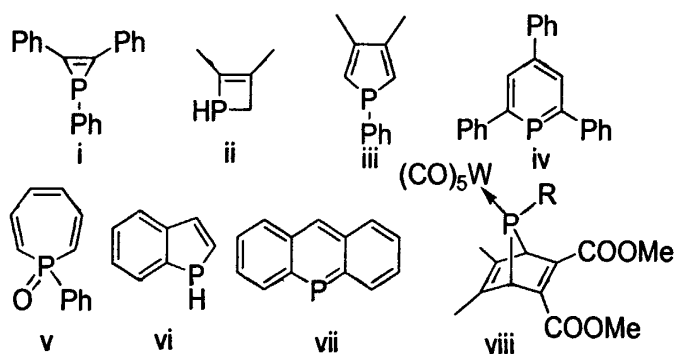
第一章 前言.....	1
1 磷杂环化合物与 2-炔基丁二酸二甲酯反应的研究.....	2
1.1 形成磷叶立德.....	3
1.2 环加成.....	4
1.2.1 [4+2]环加成.....	4
1.2.2 [2+2]环加成.....	5
1.2.3 [2+1]环加成.....	6
1.3 扩环.....	6
2 磷杂吡啶.....	7
2.1 磷杂吡啶的合成.....	7
2.1.1 [4+1]环缩合制备磷杂吡啶.....	7
2.1.1.1 [4+1]环缩合——通过亲电性的磷试剂.....	7
2.1.1.2 [4+1]环缩合——通过亲核性的磷试剂.....	8
2.1.2 环加成反应制备磷杂吡啶.....	8
2.1.2.1 [4+2]环加成.....	9
2.1.2.2 [3+2]环加成.....	9
2.1.3 分子内环化制备磷杂吡啶.....	10
2.1.3.1 碱诱导环化.....	10
2.1.3.2 光化学环化.....	11
2.1.3.3 热环化.....	11
2.1.4 金属参与制备磷杂吡啶.....	12
2.2 磷杂吡啶的应用.....	12
2.2.1 在配位化学中的应用.....	13
2.2.2 在有机材料领域的应用.....	14
2.2.3 在其它领域里的应用.....	14
3 课题的引入.....	15
第二章 结果与讨论.....	16

引言	16
1 磷杂七元环的合成研究	17
1.1 化合物 3 反应条件的选择	18
1.1.1 2-炔基丁二酸二甲酯加入方式对化合物 3 合成的影响	18
1.1.2 溶剂对化合物 3 合成的影响	18
1.1.3 化合物 3 合成条件小结	18
1.2 化合物 3 单晶的培养与晶体数据解析	18
1.3 化合物 3 结构验证及底物拓展	19
2 磷原子上带有不同基团的磷杂环戊二烯与 2-炔基丁二酸二甲酯的 反应	20
3 磷原子 α -上引入不同取代基的磷杂环戊二烯与 2-炔基丁二酸二甲 酯的反应	22
4 对部分产物性质的初步探索	24
5 结论	26
第三章 实验部分	27
1 实验所用仪器	27
2 反应溶剂的无水无氧处理	27
3 实验所用试剂	28
4 化合物的合成及表征	28
4.1 起始原料的制备	28
4.2 产物的合成及表征	29
5 部分产物的晶体数据	35
附图	57
参考文献	70
致谢	74
个人简历	75

第一章 前言

有机磷化学作为有机化学的一个重要组成部分,自 19 世纪末以来,有机磷化学得到了迅速的发展。其在生命磷化学、有机磷农药、含磷功能材料、含磷催化剂以及配位化学等领域都取得了很大的成就,为生产和生活带来了很大的便利。但是,在整个有机化学领域,相对于其它元素的研究进展情况,有机磷的研究稍显滞后,尤其是在磷杂环化合物的研究领域,与经典杂环化学相比还存在着比较大的差距。

磷杂环因其合成难度大,且大多数磷杂环化合物对空气和水敏感,与其它杂环化学相比,发现较晚,发展相对比较缓慢。但是经过几十年的研究,磷杂环的研究已经得到了很大的进展。目前,人们已经合成了磷杂环丙烯(i),磷杂环丁烯(ii),磷杂环戊二烯(iii),磷杂苯(iv)以及磷杂七元环(v)等一系列不饱和的、含磷单环体系,也合成出了双环如磷杂吡啶(vi)、三环如磷杂萘(vii)等多环和桥换(viii)体系。(Scheme 1.1)



Scheme 1.1

磷杂环化合物所具有的一些特点,在开环磷化合物中是不甚明显的,更重要的一点是在各种环内磷原子刚性的立体化学、环上取代基和磷原子的各种功能上;另一点是饱和程度,特别是在或多或少离域的六元和五元 6π 系统中产生的饱和程度和“芳香性”问题。其中,对磷杂环戊二烯的各种性质进行的研究是磷杂环化学中研究最多和最热门的课题^[1]。

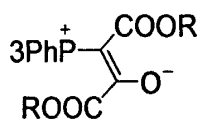
本文就将对环上连有不同取代基的磷杂环戊二烯与 2-炔基丁二酸二甲酯(DMAD)的反应进行初步探索。

1 磷杂环化合物与 2-炔基丁二酸二甲酯反应的研究

同处第 VA 族的磷原子和氮原子具有相似的价电子结构, 因此, 都含有孤对电子的三价磷化合物与含氮化合物在性质上也非常相似。但是和氮原子相比, 磷原子电负性小, 原子半径大, 因此含磷化合物中磷原子的碱性要弱一些, 亲核性反而要更强一些^[2]。三价磷化合物可以利用其孤对电子和一些亲电性的烯、炔化合物形成新的 P-C 及其它磷杂键。人们利用这种具有较强亲核性的三价磷化合物和 α,β -不饱和化合物 (如丙炔酸酯、2-炔基丁二酸二甲酯等) 反应得到了许多具有奇特结构的化合物。

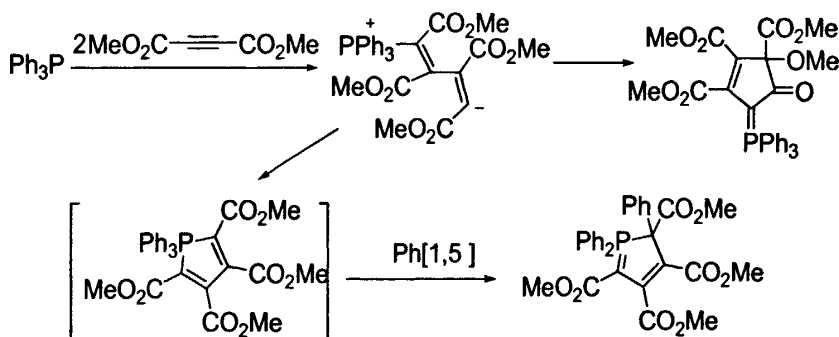
早在上世纪 70 年代, 人们就对三苯基磷和 2-炔基丁二酸二甲酯的反应进行了比较充分的研究, 并且得到了一系列相当复杂的反应产物, 但是其中比较具有实际意义的产物是由 Foucaud, A. 和 Tebby 等人发现的。

1978 年, Foucaud, A. 课题组就发现三苯基磷和 2-炔基丁二酸二甲酯反应生成的 1: 1 产物是个磷叶立德, 该产物不稳定, 可以被氯化亚铜氧化生成稳定的氧叶立德^[3]。(Scheme 1.2)



Scheme 1.2

Tebby 课题组也对三苯基磷和 2-炔基丁二酸二甲酯的反应进行了研究, 他们发现该反应在室温条件下即可生成 1: 2 的反应产物, 并最终重排形成成环产物^[4]。(Scheme 1.3)



Scheme 1.3

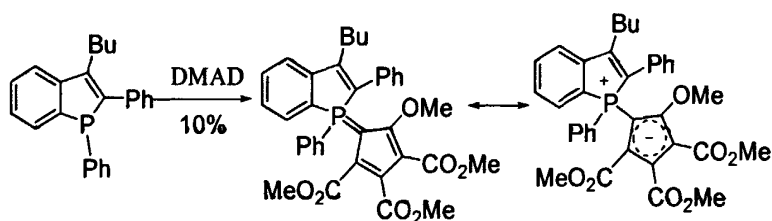
三苯基磷和 2-炔基丁二酸二甲酯的反应可以生成磷叶立德, 其在磷催化反

应中有着非常重要的地位；而且还可以以磷叶立德为中间体，进一步反应生成成环产物，这为合成含磷杂环化合物提供了一条有用的途径，从而吸引了许多研究者的兴趣。

下面对磷杂环化合物和 2-炔基丁二酸二甲酯的反应进行简单的介绍。

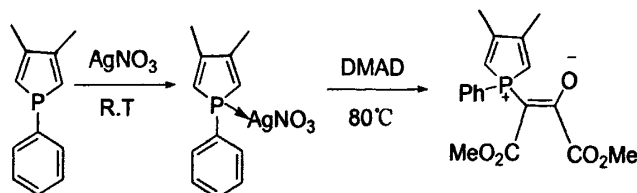
1.1 形成磷叶立德

早在1976年, Hughes课题组在研究磷杂吡啶和2-炔基丁二酸二甲酯的反应时发现, 该反应通过非常复杂的过程得到了一个磷叶立德。由于电荷的离域, 这种磷叶立德相当的稳定^[5]。(Scheme 1.4)



Scheme 1.4

我们实验室之前的工作, 在磷叶立德的研究方面也取得了比较不错的结果。我们先让硝酸银与磷杂环戊二烯配位, 然后让其在 80°C 条件下与 2-炔基丁二酸二甲酯发生反应, 结果得到了一个磷叶立德, 并且对其结构进行了表征:(Scheme 1.5)



Scheme 1.5

到目前为止, 就我们所知, 这种1: 1加合形成的磷叶立德产物的结构首次被表征^[6]。

从上面例子我们可以看到, 磷原子周围的电子云密度对其与DMAD反应的产物的结构有着重要的影响: 当磷杂环戊二烯的磷原子上引入氧化性的硝酸银后, 磷原子周围的电子云密度有所降低, 所以配上硝酸银的磷杂环二烯只能和DMAD形成1: 1的加合物。

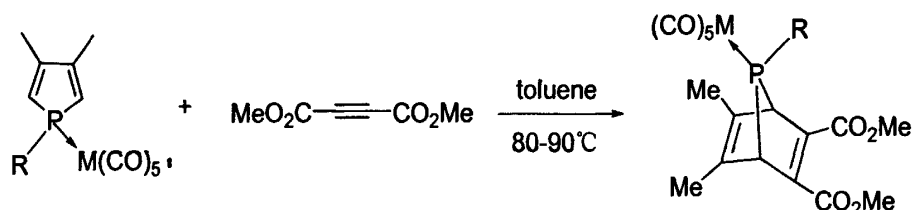
1.2 环加成

磷杂环戊二烯以及具有不饱和键的磷杂环，都能够与亲二烯体（如二苯乙炔、2-炔基丁二酸二甲酯、丙炔酸甲酯等）发生Diels-Alder反应或类Diels-Alder反应。

1.2.1 [4+2]环加成

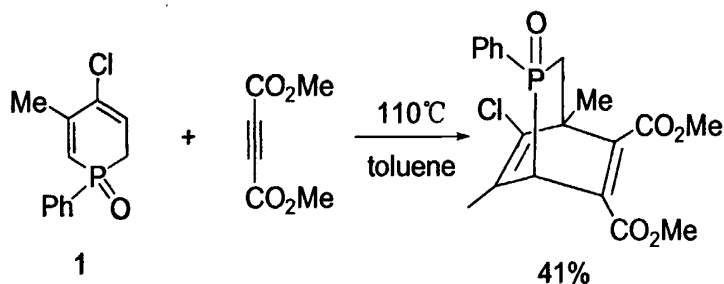
[4+2]环加成是不饱和磷杂环化合物参与环加成反应的一种常见形式。

1982年, Mathey教授课题组用五羰基金属与磷杂环戊二烯的配合物和2-炔基丁二酸二甲酯反应, 得到了Diels-Alder加成产物^[7]: (Scheme 1.6)



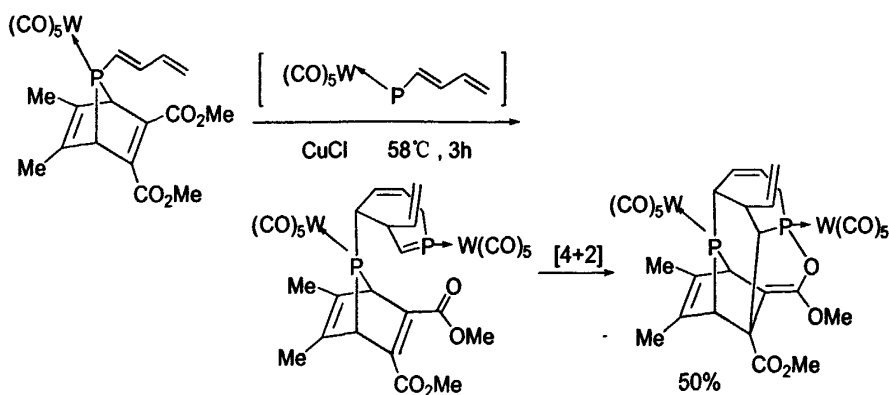
Scheme 1.6

1993年, Quin课题组利用底物1和2-炔基丁二酸二甲酯在110°C条件下通过[4+2]环加成得到了桥环化合物^[8]。(Scheme 1.7)



Scheme 1.7

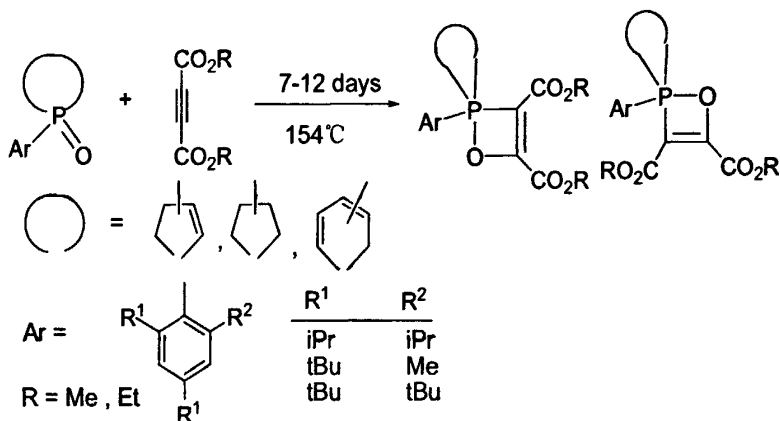
2006年, Mathey教授课题组报道了磷杂烯炔和 α,β -不饱和酯发生分子内[4+2]环加成反应^[9]: (Scheme 1.8)



Scheme 1.8

1.2.2 [2+2]环加成

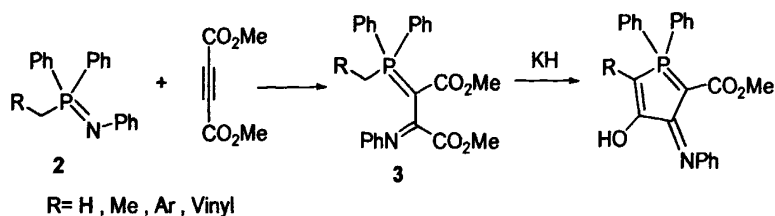
2000年, GyoÉrgy Keglevich课题组在寻找磷杂环合成方法时意外发现, 磷原子上带有2, 4, 6-三烷基苯基的磷烷氧化物中的P=O键可以和2-炔基丁二酸二甲酯发生[2+2]环加成^[10]。(Scheme 1.9)



Scheme 1.9

这种P=O键和2-炔基丁二酸二甲酯反应的能力明显的与磷原子上的三烷基苯基的供电子能力以及其大位阻有关, 当用苯基取代三烷基苯基的时候, 在150℃的条件下却不能与2-炔基丁二酸二甲酯发生[2+2]环加成, 而是发生了[4+2]环加成。

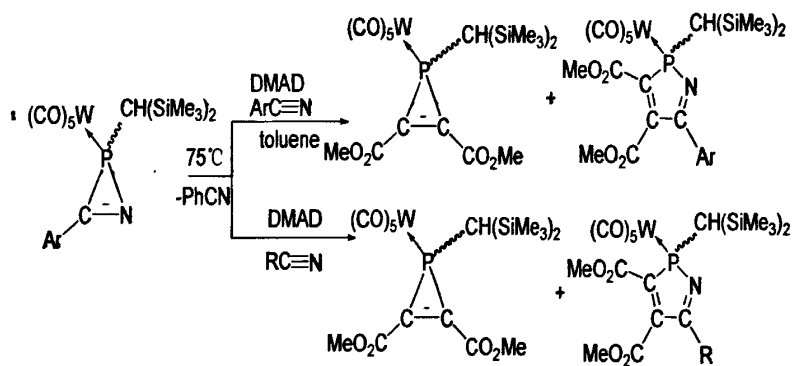
2010年, Jose Barluenga课题组利用化合物2和2-炔基丁二酸二甲酯在室温条件下得到化合物3, 该化合物是利用P=N和2-炔基丁二酸二甲酯中的碳碳三键通过[2+2]环加成得到氮杂磷杂环丁烯, 然后通过开环得到^[11]。(Scheme 1.10)



Scheme 1.10

1.2.3 [2+1]环加成

1995年, R. Streubel课题组报道了氮杂磷杂环丙烯配合物在甲苯中于75°C条件下与2-炔基丁二酸二甲酯反应, 生成[2+1]环加成产物, 当往混合物中加入苯甲腈时, 主要生成另外一种产物。其反应如下^[12]: (Scheme 1.11)

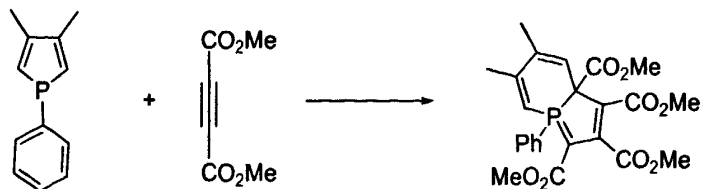


Scheme 1.11

1.3 扩环

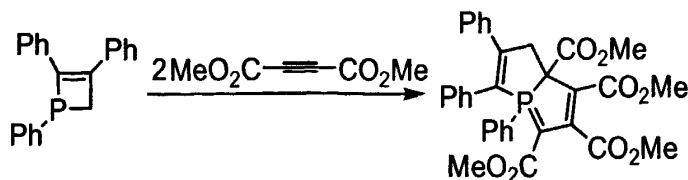
利用三价磷化合物通过扩环形成更高级的环, 是合成磷杂环化合物的一个重要的方法。

1978年, Holah 课题组对 1-苯基-3, 4-二甲基磷杂环戊二烯和 2-炔基丁二酸二甲酯的反应进行了研究, 他们发现: 当 2-炔基丁二酸二甲酯过量时, 会生成一个扩环产物^[13]。(Scheme 1.12)



Scheme 1.12

1998年, Hanawalt 课题组对磷杂四元环与 2-炔基丁二酸二甲酯反应进行了研究, 研究发现生成了类似的扩环反应产物^[14]。(Scheme 1.13)



Scheme 1.13

2 磷杂吡啶

从结构上看, 磷杂吡啶的骨架结构是由具有二烯 π 体系的磷杂环戊二烯环和 6π 体系的苯环组成的, 正好位于磷杂环戊二烯和磷杂卡唑的交叉点上。在这种情况下, 磷杂吡啶应该具有磷杂环戊二烯和磷杂卡唑的一些特性^[15]。

下面对磷杂吡啶的研究现状做一些简单的介绍。

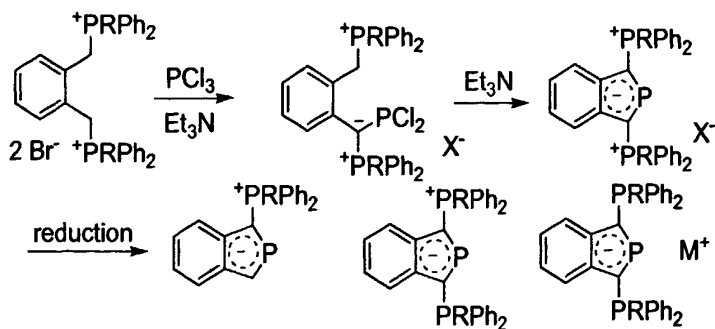
2.1 磷杂吡啶的合成

2.1.1 [4+1]环缩合制备磷杂吡啶

这种方法包括两种途径。第一种途径是亲电性的、含一个磷原子的试剂(如, 三仲氨基磷、三苯氧基磷和三氯化磷等)或者是亲核性的磷试剂(如, 磷烷、硅基磷烷等)和一个环上的四个原子片段的反应, 来得到目标产物; 第二种途径是磷原子作为环上的取代基团和四个原子片段中的非磷原子(如亲电性的碳原子)发生关环反应得到目标产物^[16]。

2.1.1.1 [4+1]环缩合——通过亲电性的磷试剂

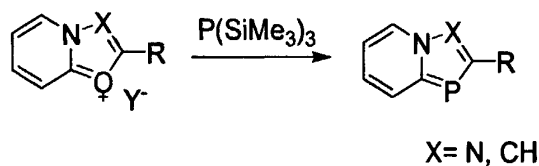
这种方法是通过两端含有四个原子链的碳环或杂环化合物来参与反应的, 这些四原子链端可以连接氨基、羟基、巯基、季磷盐、活性亚甲基或其互变异构体^[17]。(Scheme 1.14)



Scheme 1.14

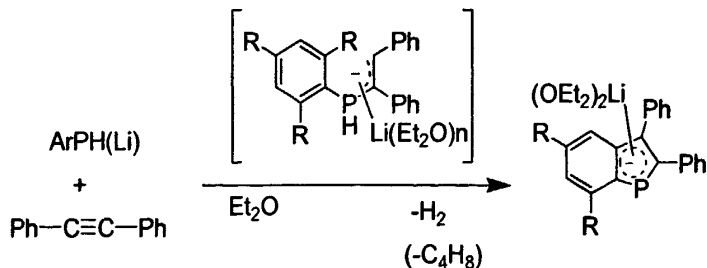
2.1.1.2 [4+1]环缩合——通过亲核性的磷试剂

磷烷或者是它们的金属、硅烷衍生物参与[4+1]环缩合能够得到磷杂环戊二烯环。四元链和磷试剂缩合，或者是含磷原子的四元链与一个亲电性的碳缩合得到磷杂环戊二烯环。这种方法与用胺合成苯并吡咯环的方法相似^[18]。(Scheme 1.15)



Scheme 1.15

1994年，Niecke课题组发现了一个不寻常的、包括加成和分子内1,5环缩合的[4+1]环化反应，这个反应是在芳基磷化锂和二苯乙炔在醚溶液中反应被发现的。最终他们得到一个磷杂吲哚的配合物^[19]。(Scheme 1.16)

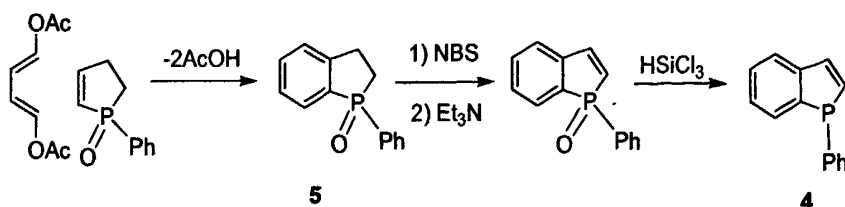


Scheme 1.16

2.1.2 环加成反应制备磷杂吲哚

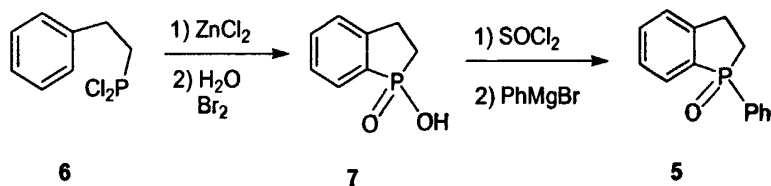
2.1.2.1 [4+2]环加成

第一个1-苯基磷杂吲哚4是通过1,4-二乙酸基丁二烯和1-苯基-2-磷杂环戊烯的氧化物发生Diels-Alder反应得到中间体5,接着经过NBS溴化和三乙胺脱溴化反应,最后通过三氯硅烷还原得到目标产物^[20]。(Scheme 1.17)



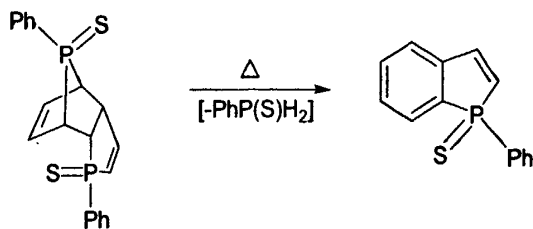
Scheme 1.17

这个反应中的加成反应这一步需要十五天,并且中间体5的产率很低^[21]。基于这些原因,Swann等人对合成中间体5这一步进行了改进。改进的方法是通过苯乙基二氯化磷6在Friedel-Crafts条件下发生环化反应,然后通过水解和氧化得到磷酸衍生物7,接着用氯化亚砷酰氯化后再和苯基溴化镁反应得到目标产物^[22]。(Scheme 1.18)



Scheme 1.18

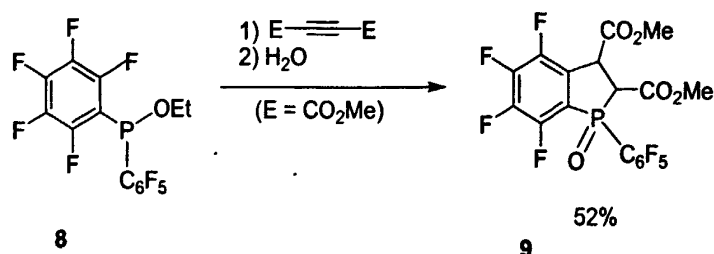
1977年,Holah课题组通过加热1-苯基磷杂环戊二烯硫化物二聚体,断裂桥键后,得到了磷杂吲哚的硫化物^[23]。(Scheme 1.19)



Scheme 1.19

2.1.2.2 [3+2]环加成

相对来说通过这种方法合成磷杂吡啶的例子比较少。2004年Trishin课题组报道了通过二苯并亚磷酸盐8和活性乙炔发生[3+2]环加成反应,并以52%的产率得到了磷杂吡啶9^[24]。(Scheme 1.20)



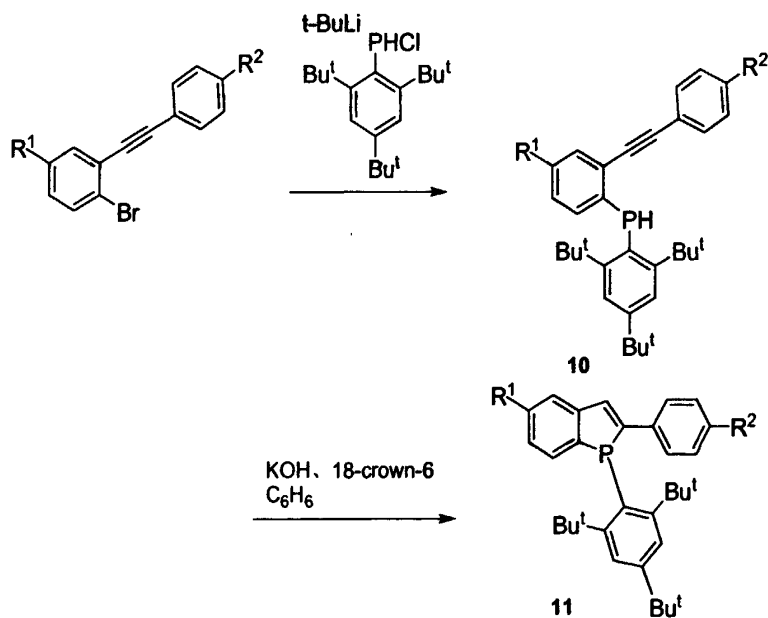
Scheme 1.20

2.1.3 分子内环化制备磷杂吡啶

通过分子内环化反应制备磷杂吡啶的方法主要是先制备合适的 2-炔苯基磷化合物,然后通过碱诱导环化、光化学环化和热化学环化等方法合成的^[25]。

2.1.3.1 碱诱导环化

1993年,Markl课题组报道了该方法。通过 2-炔苯基磷化合物 10 的碱诱导环化合成了一系列的 1,2-二芳基磷杂吡啶 11^[26]。(Scheme 1.21)

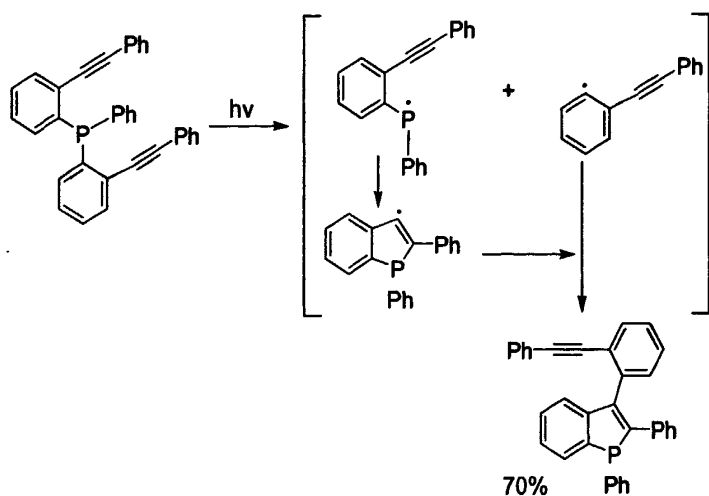


Scheme 1.21

2.1.3.2 光化学环化

这种方法是由 Winter 课题组报道的,但是到目前为止,该方法只此一例^[27]。

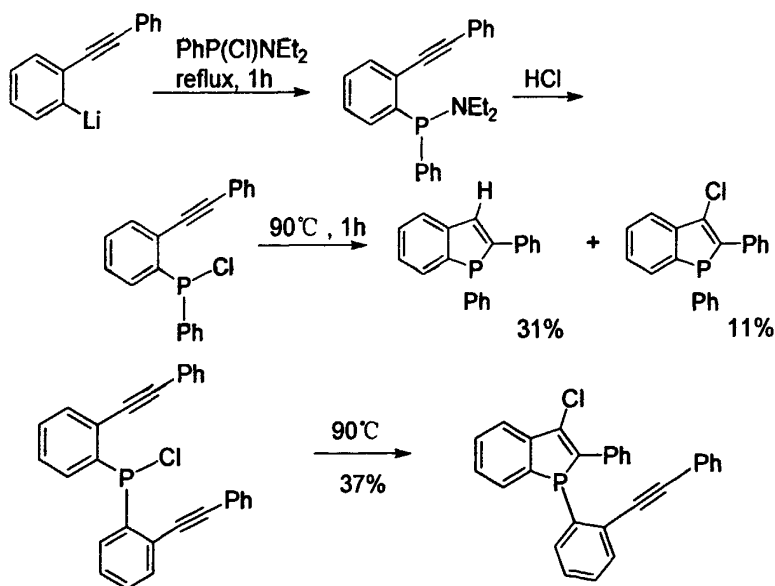
(Scheme 1.22)



Scheme 1.22

2.1.3.3 热环化

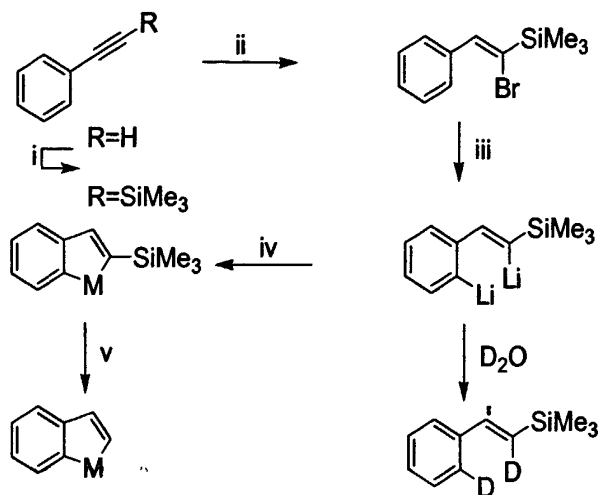
这种方法是由 Butters 课题组于 1984 年报道的。该方法是通过 2-炔基苯基-苯基氯化磷在 90°C 条件下发生环化反应得到磷杂吡啶产物的^[28]。(Scheme 1.23)



Scheme 1.23

2.1.4 金属参与制备磷杂吡啶

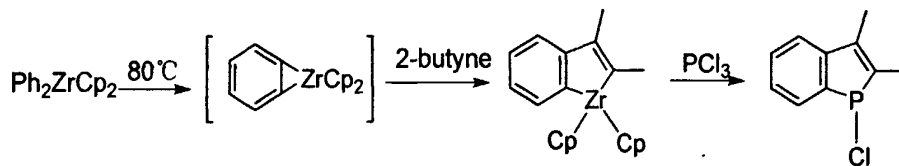
1993年Takashi Tsuchiya课题组发现了一个“万能的”合成14族(Si, Ge, Sn)、15族(P, As, Sb, Bi)和16族(Se, Ti)元素苯并杂环化合物的方法^[29]。(Scheme 1.24)



Scheme 1.24

该方法通过金属有机化合物中间体(如锆的中间体)和亲电性的有机磷化合物(如三氯化磷、苯基二氯化磷等)反应,最终以相当好的产率得到磷杂吡啶^[30]。

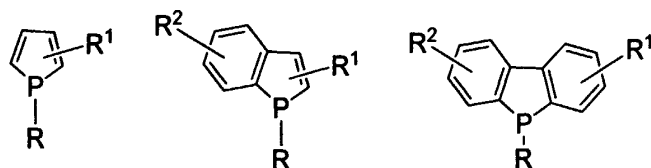
(Scheme 1.25)



Scheme 1.25

2.2 磷杂吡啶的应用

研究发现,从与过渡金属的配位化学领域到材料化学领域,含低配位数磷原子中心的杂环有着广泛的应用。特别是,人们对磷杂环戊二烯,磷杂吡啶和磷杂卡唑有着深入的研究^[31]。(Scheme 1.26)

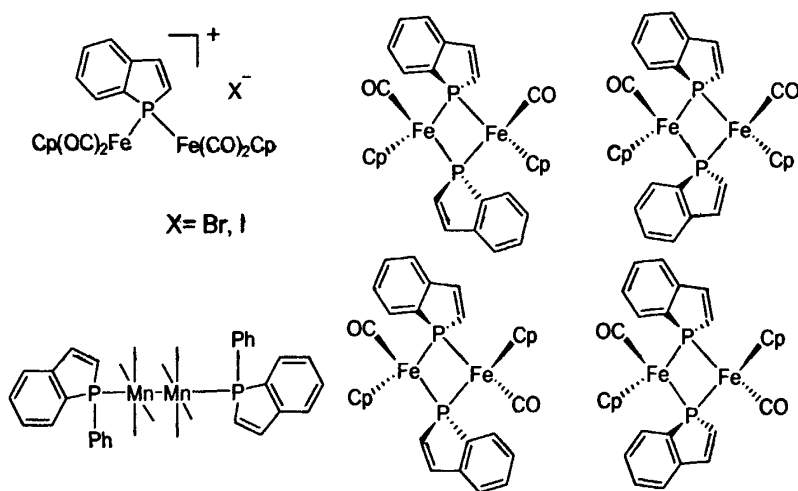


Scheme 1.26

2.2.1 在配位化学中的应用

和有机分子相比，金属配合物显示出了更为广泛的分子结构和电子特性。含有三价磷原子中心的有机磷化合物在化学领域，尤其是作为配体与过渡金属的配位化学的研究方面以及催化方面有着非常重要的作用。磷杂环戊二烯，由于磷原子上的孤对电子和环上的二烯体系缺乏有效的共轭，而使其表现出很弱的芳香性，因此，对于过渡金属来说，磷杂环戊二烯不仅是一个有效地共轭骨架，同时也是一个常见的磷配体^[32]。

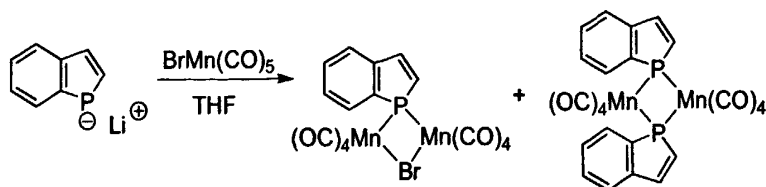
最近，Andreas Decken课题组报道了一些列有关磷杂吡啶负离子和金属锰、铁配位的例子^[33]。(Scheme 1.27)



Scheme 1.27

通过磷谱显示，与磷杂环戊二烯负离子相比，磷杂吡啶负离子出现在了更高场，这显示出磷杂吡啶负离子有着更强的碱性和更弱的芳香性。因为这些原因，目前还没有得到磷杂吡啶的类似二磷杂二茂铁化合物，但是磷杂吡啶负离子依然是个很好的配体，对其作为配体的研究也有很多报道。1982年，Mathey

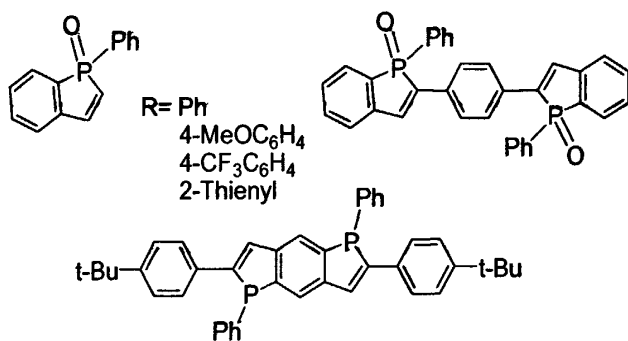
教授课题组就报道了磷杂吡啶负离子和金属锰的配合物^[21]。(Scheme 1.28)



Scheme 1.28

2.2.2 在有机材料领域的应用

各种 π -共轭体系在有机发光材料领域有着潜在的应用价值。含磷原子的共轭体系保持了磷原子的多种活性，这样就可以通过简单的修饰使其具有很好的光电性质，比如氧化，与金属配位等。Masato Tanaka课题组就对磷杂吡啶及其氧化物的光电性质进行了研究。通过研究发现，这些磷杂吡啶的氧化物显示出了良好的蓝-绿光发射性质，并且有很好的量子化产率^[34]。(Scheme 1.29)



Scheme 1.29

2.2.3 在其它领域里的应用

除了配位化学和有机材料领域，磷杂吡啶在其它领域也都有着很好的应用。比如在储氢材料方面：下面化合物 (chart 1.1) 它的氢化能为-17Kcal/mol H₂，表现出了很好的储氢能力^[35]。另外作为吡啶的类似物，磷杂吡啶在药学方面也表现出了一些潜在的应用价值。

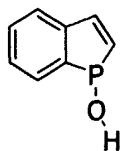


Chart 1.1

3 课题的引入

综上所述，含三价磷的杂环化合物和 2-炔基丁二酸二甲酯的反应是一个相当复杂的过程，根据反应条件不同，会得到不同的产物。但通常得到磷叶立德和成环产物。我们实验室在利用 1-苯基-3,4-二甲基磷杂环戊二烯及其衍生物和 2-炔基丁二酸二甲酯反应时，也得到了上述两种产物，但是其反应机理和产物结构却非常奇特。为了对此类反应做一个更深入的了解，本文做了以下几个方面的研究：

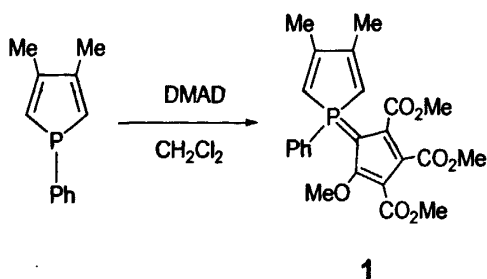
在磷杂环的研究中，由于磷杂七元环的合成方法很少，所以关于其包括芳香性在内的各种性质的研究也一直比较滞后。由前言我们知道，磷杂环丙烯能够参与扩环反应，所以我们设计利用稳定易得的 1,2,3-三苯基磷杂环丙烯和 2-炔基丁二酸二甲酯通过扩环反应来得到磷杂七元环。进而对其包括芳香性在内的各种性质进行探索研究。

通过在磷杂环戊二烯的环上引入不同的基团，进而改变杂环中磷原子周围的电子云密度和空间位阻，然后对这些磷杂环戊二烯衍生物和 2-炔基丁二酸二甲酯的反应进行初步探索。

第二章 结果与讨论

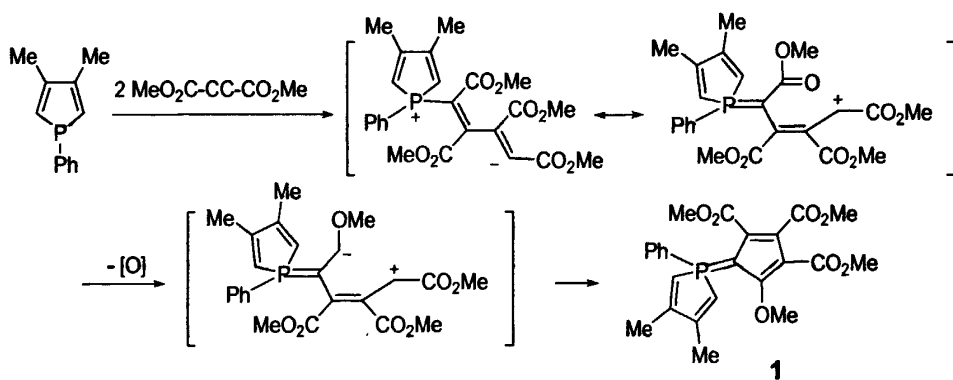
引言

之前我们用 1-苯基-3, 4-二甲基磷杂环戊二烯和 2-炔基丁二酸二甲酯 (DMAD) 的反应得到了一个奇特的关环产物 1 (Scheme 2.1)。



Scheme 2.1

我们对其反应机理进行了如下的推测 (Route 2.1) :



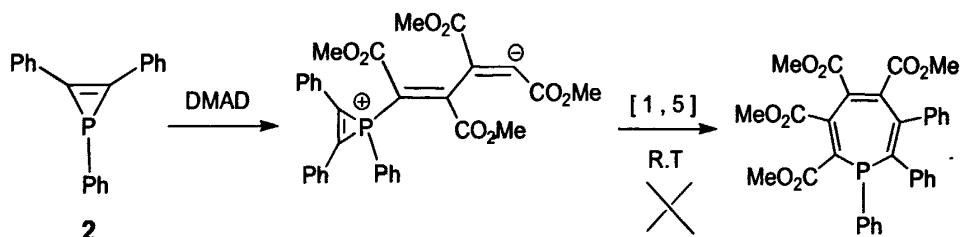
Route 2.1

首先, 磷杂环丙烯中磷原子上的孤对电子进攻 DMAD, 生成磷叶立德中间体, 接着发生意外的酯基中的脱氧变化, 最终生成产物 1。

由此思路, 我们设想能不能通过磷杂环丙烯和 2-炔基丁二酸二甲酯 (DMAD) 反应来得到磷杂七元环呢? 于是, 我们对磷杂环丙烯和 2-炔基丁二酸二甲酯 (DMAD) 的反应进行了研究。

1. 磷杂七元环的合成研究

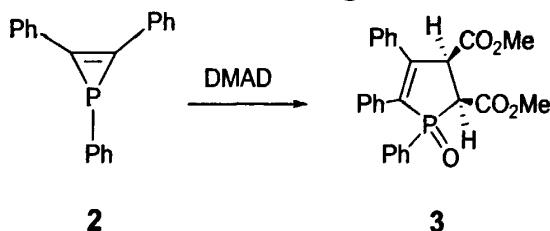
我们设计了下面的实验路线来合成磷杂七元环 (Scheme 2.2) :



Scheme 2.2

1, 2, 3-三苯基磷杂环丙烯 2 的磷谱位移处在非常的高场 (其位移值为 -189ppm), 这显示出该磷杂环丙烯中磷原子周围的电子云密度很强, 具有很好的亲核性; 另外, 我们都知道, 三元环属于小环, 其环的张力比较大, 容易开环。由此两点, 我们不难看出 1, 2, 3-三苯基磷杂环丙烯 2 应该很容易和 2-炔基丁二酸二甲酯 (DMAD) 发生反应。实验现象也证实了这一点: 当将 2-炔基丁二酸二甲酯 (DMAD) 加入到 1, 2, 3-三苯基磷杂环丙烯 2 中时, 溶液立即由无色变成紫黑色。

实验结果并不像我们设想的那样, 我们并没有得到设想的产物磷杂七元环, 而是拿到了五元环产物 3 (Scheme 2.3), 并且得到了该产物的单晶, 通过单晶衍射的方法得到了产物 3 的单晶结构 (Figure 2.1)。



Scheme 2.3

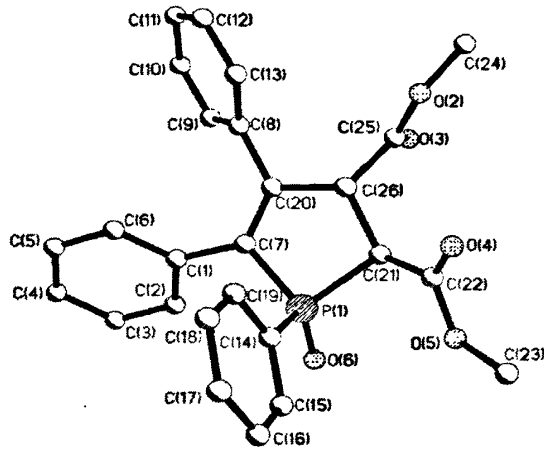


Figure 2.1 化合物 3 的晶体结构 (为使图片清晰, 氢原子均已舍去)

1.1 化合物 3 反应条件的选择

1.1.1 2-炔基丁二酸二甲酯 (DMAD) 加入方式对化合物 3 合成的影响

无论是以二甲苯还是以四氢呋喃为溶剂, 当 2-炔基丁二酸二甲酯 (DMAD) 一次性加入时, 反应液的磷谱非常乱, 而且峰的强度也比较弱。但是当采用 2-炔基丁二酸二甲酯 (DMAD) 分批加入时, 反应液的磷谱就比较单一 (基本上全是产物峰), 而且峰的强度比较强。

1.1.2 溶剂对化合物 3 合成的影响

通过实验发现溶剂的极性不同, 反应的快慢也不同。其具体区别如下: 分别以二甲苯和四氢呋喃为溶剂, 当 2-炔基丁二酸二甲酯 (DMAD) 以 0.5 个当量加入时, 以四氢呋喃作溶剂时要明显比以二甲苯作溶剂时快。

1.1.3 化合物 3 合成条件小结

在氮气保护下, 将 2-炔基丁二酸二甲酯 (DMAD) 分批加入到 1, 2, 3-磷杂环丙烯的四氢呋喃溶液中, 在室温条件下, 反应 2h 即可得到目标产物。

1.2 化合物 3 单晶的培养与晶体数据解析

利用溶剂扩散法, 使用二氯甲烷和正己烷的混合溶剂, 历时 32 天, 长成淡

黄色菱形块状晶体。

晶体数据显示，C(7)-C(20)-C(26)-C(21)的扭转角为 $16.3(2)$ ，C(20)-C(26)-C(21)-P(1)的扭转角为 $-24.17(19)$ ，说明C(26)、C(21)和C(20)、C(7)以及P(1)并不在一个平面上。C(26)-C(21)键长为 $1.537(3)$ ，C(20)-C(7)键长为 $1.345(3)$ ，分别属于典型的单键和双键。

1.3 化合物 3 结构验证及底物拓展

晶体结构显示，C(26)、C(21)各多了一个氢原子，P(1)上多了一个氧原子，加在一起刚好是一个 H_2O 分子，我们猜想这两个氢原子和一个氧原子来源于反应溶剂中残存的微量水。我们就用氘代水来验证我们的猜想。

首先，我们在反应溶剂（四氢呋喃）中加入足量的氘代水，让1, 2, 3-三苯基磷杂环丙烯和2-炔基丁二酸二甲酯（DMAD）反应，但是反应结果令人失望，得到的产物依然是3。

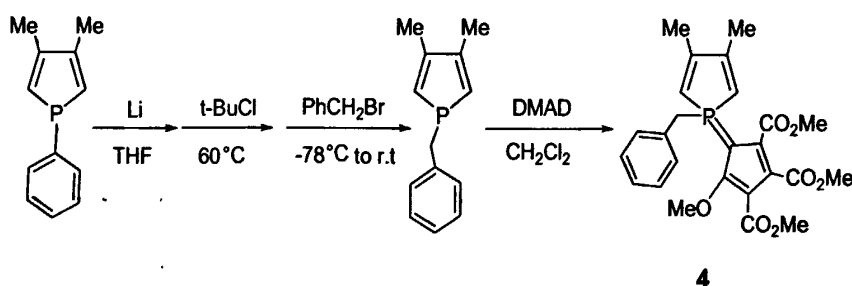
从产物3的结构中我们不难看出，这两个 sp^3 杂化的碳原子上连有吸电子基团酯基，另外磷原子上连有氧，这就使环上的两个氢原子的酸性很大，尤其是紧连着P原子的那个 sp^3 碳原子上的氢原子酸性更大，这样在薄层色谱分析中就会和硅胶中的活性氢发生交换，所以即使反应生成了氘代的磷杂五元环，那么在随后的分离中也会发生交换，致使最终的产物依然是化合物3。

接下来，我们依次用3-苯基丙炔酸乙酯、3-苯基丙炔腈、1-苯基-2-硝基乙烯和丙烯腈代替2-炔基丁二酸二甲酯（DMAD）与1, 2, 3-三苯基磷杂环丙烯反应，以此来检测该类加氢反应是否具有普遍性。但是结果显示，在同样的反应条件下，这些试剂并没有和1, 2, 3-三苯基磷杂环丙烯发生反应。

从1-苯基-3, 4-二甲基磷杂环戊二烯以及1, 2, 3-磷杂环丙烯和2-炔基丁二酸二甲酯（DMAD）的反应中，我们可以看到，磷杂环与2-炔基丁二酸二甲酯（DMAD）的反应产物具有很强的“不确定性”，环的大小不同，产物的结构也不同。由于磷杂环丙烯的合成比较困难，为此，我们决定从电子效应、空间效应等理论出发，先在磷杂环戊二烯上引入不同的基团，改变环上磷原子周围的电子云密度和空间位阻，然后对其和2-炔基丁二酸二甲酯（DMAD）的反应进行系统的研究。

2 磷原子上带有不同基团的磷杂环戊二烯与 2-炔基丁二酸二甲酯的反应

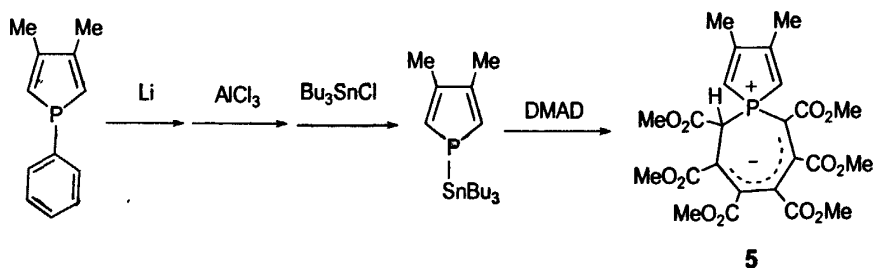
首先，我们选用溴化苄。溴化苄具有亲电性，能够有效的和磷杂环戊二烯负离子发生反应，从而在磷杂环戊二烯的磷原子上引入苄基。我们在无水无氧体系中用锂线将 1-苄基-3, 4-二甲基磷杂环戊二烯中的 P-Ph 键打断，接着用叔丁基氯淬灭，然后在 -78°C 下加入溴化苄，待恢复至室温后，加入 2-炔基丁二酸二甲酯 (DMAD)。最后，我们得到了化合物 4。(Scheme 2.4)



Scheme 2.4

1-苄基-3, 4-二甲基磷杂环戊二烯和 1-苄基-3, 4-二甲基磷杂环戊二烯中磷原子周围的电子云密度和空间位阻相似，所以得到了与产物 1 相似结构的成环产物。化合物 4 的结构可以通过其核磁图得到有效验证。

接着，我们用三正丁基氯化锡代替溴化苄进行上述反应，令人惊奇的是，P-Sn 键改变了磷杂环戊二烯和 DMAD 的反应路线，最终得到了磷杂七元环化合物 5 (Scheme 2.5)，并且成功的得到了化合物 5 的晶体结构 (Figure 2.2)。



Scheme 2.5

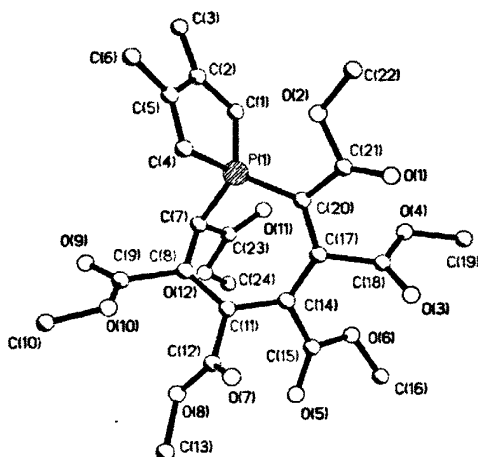
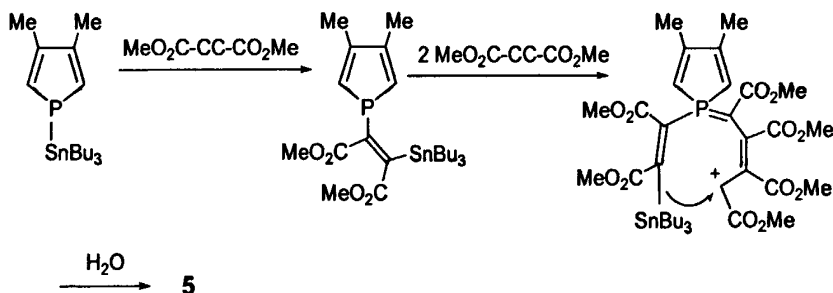


Figure 2.2 化合物 5 的单晶结构 (为使图片清晰, 氢原子均已舍去)

从晶体结构中我们可以看到, 磷杂七元环中除了 C7 外, 其它几个原子都在一个平面上, 由于 C7 的手性, 使得磷杂环戊二烯平面的两边环境不同, 这在氢谱中清晰地显示出来了: 环中 α -位上的氢分别出在了 5.70 和 6.48 处, 相距较远。另外七元环中 sp^3 杂化碳上的氢也能清楚地看到。

上述反应最有可能是通过以下机理完成的 (Route 2.2):



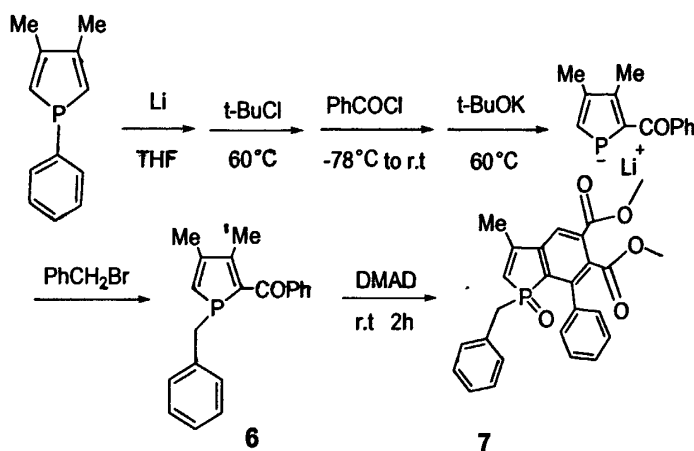
Route 2.2

首先 DMAD 插入活性的 P-Sn 键中, 然后磷原子中的孤对电子进攻 DMAD, 形成 1:2 型的加成产物, 接着是连有 Sn 的、亲核性的碳原子进攻 DMAD 端基链上具有亲电性的碳原子, 最终形成产物 5。

后来, 我们在磷原子上依次引入苯乙炔基、叔丁氧基、磷杂环戊二烯基等基团, 并研究了它们与 2-炔基丁二酸二甲酯 (DMAD) 反应的情况, 这些产物的核磁图显示确实和 DMAD 发生了反应, 但是目前, 仅有核磁图还不能最终确定这些产物的结构。

3 磷原子 α -上引入不同取代基的磷杂环戊二烯与 2-炔基丁二酸二甲酯的反应

我们选用苯甲酰氯, 在磷原子上引入苯甲酰基, 然后在加热的条件下通过 [1, 5] 迁移, 得到磷原子 α -位上带有苯甲酰基的磷杂环戊二烯负离子, 再加入溴化苄变成三价磷化合物 6, 然后再与 2-炔基丁二酸二甲酯 (DMAD) 反应。最终我们得到了产物 7 (Scheme 2.6), 并且也得到了其晶体结构 (Figure 2.3)。其实验路线如下:



Scheme 2.6

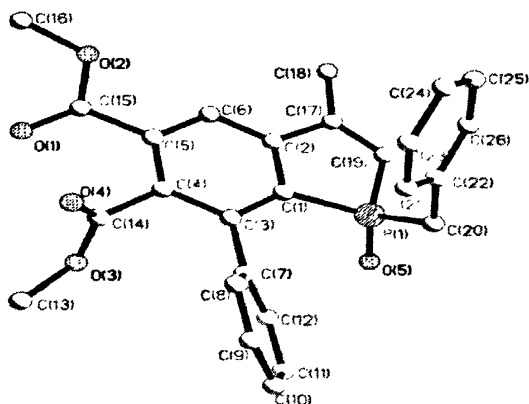
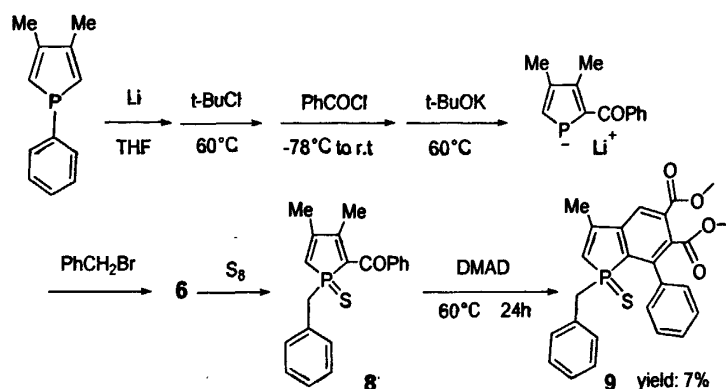


Figure 2.3 化合物 7 的晶体结构 (为使图片清晰, 氢原子均已舍去)

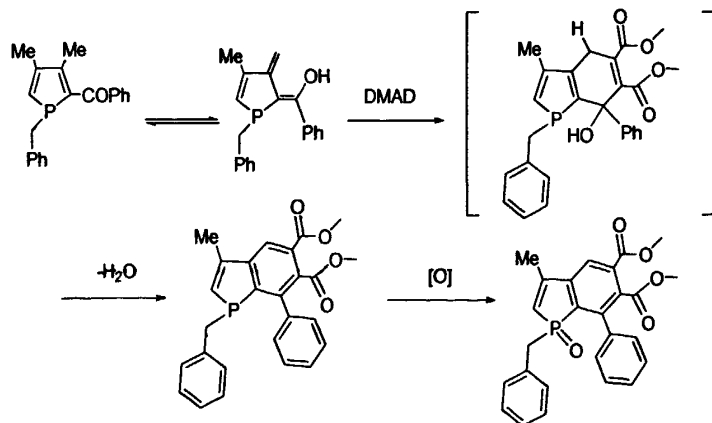
化合物 6 中, 我们在磷杂环的 α -位上引入苯甲酰基, 由于苯甲酰基具有较强的吸电子效应, 使得磷原子上的孤对电子几乎完全失去了亲核性, 结果 DMAD 并没有和 P 原子发生反应, 而是得到了磷杂吲哚的氧化物 7。

在这个反应中，我们最终得到了磷杂吡啶的氧化物 7。由于苯甲酰基能够与环中的双键有效地共轭，有利于 C=O 键的烯醇化，从而使其能够作为二烯体和 2-炔基丁二酸二甲酯 (DMAD) 发生 Diels-Alder 反应。在进一步推测该反应机理时，我们设计了如图所示实验路线 (Scheme 2.7) 来验证氧化一步发生的先后顺序，我们先将三价磷化合物 6 硫化，然后再让其与 2-炔基丁二酸二甲酯 (DMAD) 反应，最终也得到了磷杂吡啶的硫化物 9。



Scheme 2.7

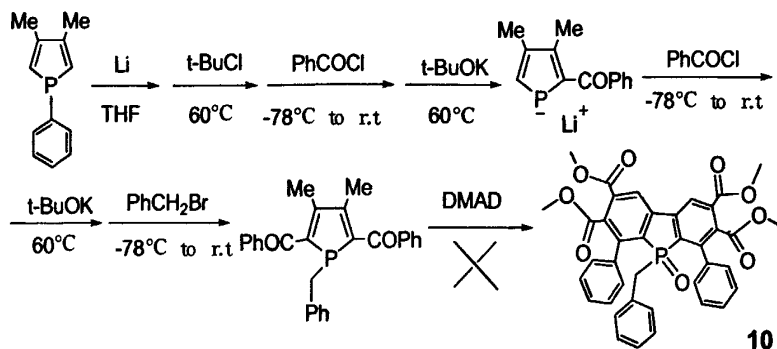
硫化物 8 和 2-炔基丁二酸二甲酯 (DMAD) 的反应需要在 60°C 条件下反应 24h 才能完成，反应条件要比化合物 6 直接与 2-炔基丁二酸二甲酯 (DMAD) 反应苛刻的多。这在一定程度上支持了上述反应产物是先发生加成后再被氧化的。由此，我们推测其可能反应机理如下：(Route 2.3):



Route 2.3

由磷杂吡啶的成功合成，我们就想在磷杂环戊二烯的两个 α -位同时引入苯甲

酰基，然后再与 2-炔基丁二酸二甲酯 (DMAD) 反应，来合成磷杂卡唑 10，其具体实验路线设计如下：(Scheme 2.8)：



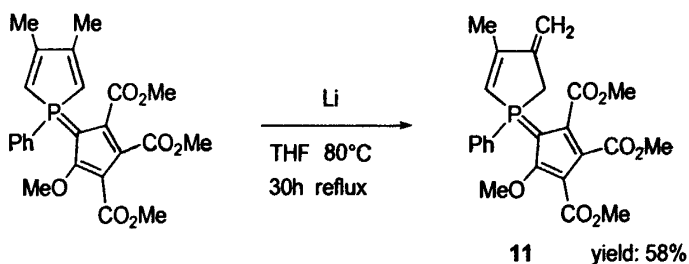
Scheme 2.8

但是，遗憾的是我们并没有得到目标化合物 10，该反应的产物也没能最终完成表征确定其精确结构。

4 对部分产物性质的初步探索

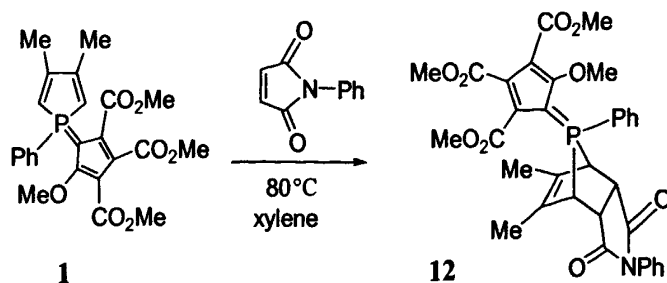
首先，我们对 1-苯基-3,4-二甲基磷杂环戊二烯和 2-炔基丁二酸二甲酯 (DMAD) 的反应产物 1 的活性进行了探索。

我们对产物 1 中的 P-Ph 键的活性进行了研究，探索其能否再被锂线切断。在实验中发现，该产物在四氢呋喃中，80 °C 条件下回流 30 h 反应完全，经过核磁数据验证，最终得到了化合物 11，其实验路线如下 (Scheme 2.9)：



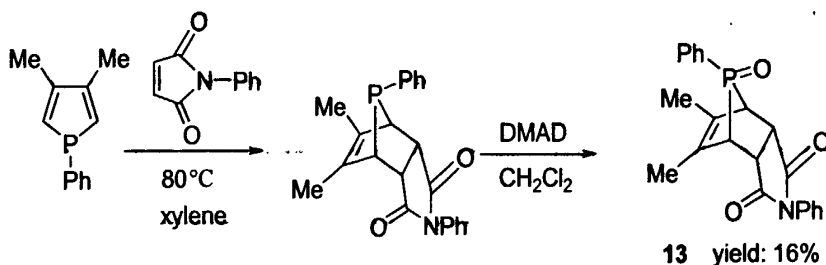
Scheme 2.9

接着，我们对化合物 1 中磷杂环戊二烯双键的活性进行了探索，我们将化合物 1 和 N-苯基马来酰胺反应，实验结果表明化合物 1 依然可以发生 Diels-Alder 反应，得到产物 12。(Scheme 2.10)



Scheme 2.10

按照上述反应我们设计了一个对照实验：利用 1-苯基-3, 4-二甲基磷杂环戊二烯和 N-苯基马来酰胺发生 Diels-Alder 反应；再研究该加成产物与 2-炔基丁二酸二甲酯 (DMAD) 反应情况，其实验路线及结果如下：(Scheme 2.11)：



Scheme 2.11

通过上述 (Scheme 2.11) 反应，我们得到了磷峰位移值为 65ppm 产物和加成产物的氧化物 13。并拿到了氧化物 13 的晶体结构 (Figure 2.4)。65ppm 产物的核磁图显示该产物与产物 12 是两个不同的化合物。但是由于其不稳定，在重结晶过程中转化为了产物 13，因此，我们也没有最终确定磷峰位移值为 65ppm 产物的精确结构。

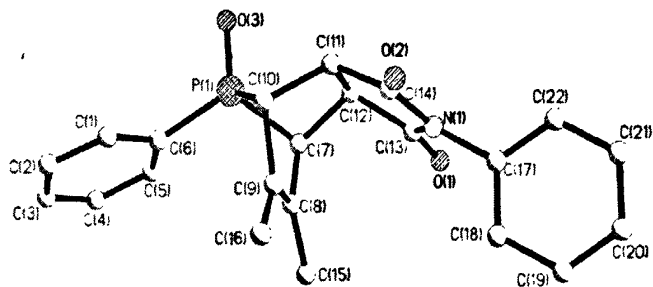


Figure 2.4 化合物 13 的晶体结构 (为使图片清晰, 氢原子均已舍去)

5 结论

1.发现了合成磷杂五元环、磷杂吡啶和磷杂七元环的新途径,丰富了这些产物的合成方法。

2.通过对部分产物的活性进行研究之后发现,磷杂五元环和 2-炔基丁二酸二甲酯 (DMAD) 反应后的产物 **1**, 其磷杂五元环上的两个双键依旧比较活泼, 可以作为有效地二烯体和 N-苯基马来酰胺等亲二烯体发生 Diels-Alder 反应。

3. 磷杂环戊二烯和 DMAD 反应的结果强烈的取决于磷杂环戊二烯中取代基的性质。改变磷杂环化合物中三价磷原子周围的电子云密度和空间位阻, 磷原子的亲核性也随之发生变化, 其和 DMAD 反应也就得到了不同结构的产物。

本课题虽然取得了一些成果, 但是还有更多的工作待完成!

第三章 实验部分

1 实验所用仪器

核磁共振谱图用 BrukerDPX-300 型超导核磁共振仪测定, 所有 ^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT135 均采用 TMS 作内标的氘代氯仿为溶剂。 ^{31}P NMR 均用 85% 的磷酸做外标。化学位移值以 ppm 为单位。

单晶数据的得到: 选用尺寸合适的单晶样品, 在 Brukersmart1000CCD 衍射仪上, 采用经石墨单色器单色化的 Mo.Ka 射线 0.71073 \AA 为进行 x 射线测量。各衍射数据在 291(2)K 下收集。晶体结构采用直接法解出, 并且用傅立叶技术扩展, 按各向异性进行修正。最后采用全矩阵最小二乘法, 依据可观察的衍射数据和可变参数进行校正。所有数据经 LP 因子校正。用直接法得到的全部非氢原子坐标, 氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到, 结构参数由全矩阵最小二乘法优化, 除氢原子采用各项同性热参数外, 其它原子均采用各向异性热参数法。所有的计算均使用程序 SHELX-97。

熔点是由 X-4 数字显示显微熔点测定仪测定。

低分辨质谱是由 AgilentLC/MSD TrapXCT 质谱仪测定。

高分辨质谱是由 Waters 公司 Q-Tof MicroTM 高分辨质谱仪测定。

电子天平、旋片式真空泵、旋转蒸发仪、79-1 型磁力加热搅拌器。

红外光谱使用 Thermo Nicolet IR 200 型红外光谱检测仪测定, KBr 压片。

2 反应溶剂的无水无氧处理

四氢呋喃

在氮气保护下, 在四氢呋喃中加入适量钠片和二苯甲酮回流 4-6 个小时, 直至溶液呈紫色或蓝紫色。

正己烷

在氮气保护下, 加入钠片加热回流 4-6 个小时直到钠块变白, 如有气泡冒出, 则重新加入钠片, 再按上述方法回流, 直至无气泡冒出。

二氯甲烷

在氮气保护下,加入适量的五氧化二磷,加热回流 4-6 个小时,发现仍有呈粉末状的五氧化二磷即可使用。

苯、二甲苯、甲苯的处理与正己烷的处理方法相同。

3 实验所用试剂

2, 3-二甲基-1, 3-丁二烯、正丁基锂、二苯乙炔 (99 %)、2-炔基丁二酸二甲酯 (DMAD) (98 %)、三正丁基氯化锡 (96 %)、3-苯基丙炔酸乙酯 (98 %)、苯基乙炔 (98 %)、溴化锂 (99 %)、苯甲酰氯 (99+ %)、苯基二氯化磷 (97 %)、氮-苯基马来酰胺 (98+ %) 均为 Alfa Aesar China 化学有限公司生产; 锂线, 98+ %, SIGMS-ALDRICH 试剂有限公司生产; 四氢呋喃、溴化苄、2-甲基吡啶, 国药集团化学试剂有限公司生产; 1, 2-二(二苯膦基)乙烷, 97%, 濮阳惠成化工有限公司; 碘, 二氯甲烷、乙醚、正己烷、无水乙醇、乙酸乙酯、丙酮、石油醚为分析纯试剂, 天津市风船化学试剂科技有限公司生产; 叔丁醇, 分析纯, 天津市化学试剂三厂; 甲苯、二甲苯均为分析纯试剂, 北京长海化工厂生产; 浓盐酸, 分析纯, 洛阳昊华化学试剂有限公司; 硫粉, 99.5+ %, ACROS ORGANIC 试剂有限公司生产; 溴化膦, 叔丁醇钾, 均为分析纯试剂, 百灵威化学技术有限公司生产, 叔丁醇钾按照文献方法作进一步纯化; 柱层层析硅胶、薄层层析硅胶为分析纯试剂, 青岛海洋化工厂生产; 三苯基磷为分析纯试剂, 中国郑州派尼化学试剂厂生产。

4 化合物的合成及表征

4.1 起始原料的制备

1-苯基 3, 4-二甲基磷杂环戊二烯的制备

反应底物 1-苯基 3, 4-二甲基磷杂环戊二烯均按照文献^[36]所制, 并用核磁检测以保证其纯度。

叔丁基氯的制备

在分液漏斗中依次加入 60 mL 叔丁醇、120 mL 浓盐酸, 震荡 2-3 分钟, 静置分层 (上层为有机层), 然后用 5 % 的碳酸氢钠溶液洗涤有机层 (直至无气泡

产生),接着用水洗2次,最后用无水氯化钙干燥过夜,抽滤,常压蒸馏(51-52℃)得无色叔丁基氯50-58 mL,产率82-85%,做氢谱以检验其纯度。

4.2 产物的合成及表征

化合物2的合成及表征

在一洁净的 schlenk 瓶中,加入 544 mg (4.1 mmol) 三氯化铝,抽真空充氮气后,加入 5 mL 二氯甲烷,再依次加入 407 μ L (3 mmol) 苯基二氯化磷、588 mg (3.3 mmol) 二苯乙炔,室温条件下反应 20 分钟,接着将反应瓶置于冰浴中,加入 1,2-二(二苯磷基)乙烷(DPPE),待用磷谱检测反应完全后,减压蒸去溶剂,采用二氯甲烷:正己烷4:1为展开剂,经柱层析色谱分离后得蓝色粘稠液体,过夜后有无色晶体析出,称重得 361 mg,产率为 42%。

^{31}P NMR (CH_2Cl_2): $\delta(\text{ppm})$ -189.9.

^1H NMR(CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$ 7.22-7.91(m,15H,Ph ring).

^{13}C NMR(CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$:122.17,122.76,127.98,128.06,128.79,128.92,129.14,129.24,129.35,130.69,130.71,130.97,131.25.

化合物3的合成及表征

在一洁净的 schlenk 瓶中,加入 58 mg (0.2 mmol) 1, 2, 3-三苯基磷杂环丙烯,抽真空充氮气后,加入 4 mL 四氢呋喃,再加入 25 μ L (0.2 mmol) 2-炔基丁二酸二甲酯(DMAD),待用磷谱检测反应完全后,减压蒸去溶剂,先用乙酸乙酯:石油醚4:1为展开剂,薄层色谱分离后得黄色固体粗产物,接着再用乙酸乙酯:石油醚5:2为展开剂,薄层色谱分离后得黄色固体 61 mg,产率为 35%。
MP:164-166℃.

^{31}P NMR (THF): $\delta(\text{ppm})$ 53.

^1H NMR(CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$ 3.19(s,3H,OMe),3.41(s,3H,OMe),3.99-4.09(dd, $^2J_{\text{H-H}}=5.76$ Hz, $^2J_{\text{P-H}}=23.82$ Hz,1H,P-CH),4.76-4.78(dd, $^2J_{\text{H-H}}=5.76$ Hz, $^3J_{\text{P-H}}=5.64$ Hz,P-CH), 7.02-7.56(4 m,15 H,Ph ring).

^{13}C NMR(CDCl_3 ,slected): $\delta(\text{ppm})$ 50.31(s,OMe),51.04(s,OMe),51.70(d, $J_{\text{C-P}}=11.06$ Hz, P-CH);52.51(d, $J_{\text{C-P}}=9.05$ Hz,=C-CH),153.33(s,P-C=C),153.67(s,C=C-Ph),127.23-134.94(m,Ph),168.31(d, $J_{\text{C-P}}=1.45$ Hz,OMe),170.75(d, $J_{\text{C-P}}=7.74$ Hz, OMe).

IR(KBr, cm^{-1}): $\nu=3046(\text{w}), 2954(\text{w}), 1733(\text{s}), 1609(\text{w}), 1495(\text{w}), 1437(\text{s}), 1206(\text{s}), 1165(\text{s}), 746(\text{m}), 698(\text{s})$.

MS: $m/z(\%)$: calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{PNa}$: 469.1($[\text{M}+\text{Na}]^+$); found: 468.9($[\text{M}+\text{Na}]^+$).

化合物 4 的合成及表征

在一洁净的 schlenk 瓶中, 抽真空充氮气, 依次加入 0.4 mL (2.12 mmol) 1-苯基-3, 4-二甲基磷杂环戊二烯和 10 mL 四氢呋喃, 加入过量锂线, 搅拌过夜。取出过量锂线, 加入 230 μL (2.12 mmol) 叔丁基氯, 在 60 $^\circ\text{C}$ 条件下反应 1.5 h, 接着在 -78 $^\circ\text{C}$ 条件下加入 238 μL (2.12 mmol) 溴化苄, 待恢复到室温后, 快速过一薄层硅胶, 减压抽干溶剂后, 加入 8 mL 二氯甲烷, 再取 730 μL (6 mmol) 2-炔基丁二酸二甲酯 (DMAD) 溶于 2 mL 二氯甲烷中, 氮气鼓泡后加到上述反应液中, 待用磷谱检测反应完全后, 减压蒸去溶剂, 用乙酸乙酯: 石油醚 4: 1 为展开剂, 薄层色谱分离后得 125 mg 绿色油状液体, 产率为 17%。

MP: 156-158 $^\circ\text{C}$.

^{31}P NMR(THF): $\delta(\text{ppm})$ 23.7.

^1H NMR(CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$ 2.04(s, 6 H, Me), 3.33(s, 3 H, OMe), 3.73(s, 3 H, OMe), 3.83(s, 3 H, OMe), 3.91(s, 3 H, OMe), 3.69(d, $^2J_{\text{P-H}}=16.2$ Hz, 2 H, CH_2P), 3.722(s, 1 H, P- CH_2 -Ph), 6.43(d, $^2J_{\text{P-H}}=27.9$ Hz, 2 H, =CHP), 7.03-7.27(m, 5 H, Ph ring).

^{13}C NMR(CDCl_3 , selected): $\delta(\text{ppm})$ 17.74(d, $^3J_{\text{C-P}}=10.5$ Hz, Me), 32.78(d, $^1J_{\text{C-P}}=51.7$ Hz, P- CH_2), 50.77(s, OMe), 51.57(s, OMe), 52.20(s, OMe), 63.03(s, OMe), 77.95(d, $^1J_{\text{C-P}}=93.8$ Hz, P=C), 107.05(d, $J_{\text{C-P}}=14.2$ Hz, C=C); 108.42(d, $J_{\text{C-P}}=9$ Hz, C=C), 116.25(d, $^1J_{\text{C-P}}=87.7$ Hz, PCH=), 126.77(d, $^2J_{\text{C-P}}=12$ Hz, PhCipso), 127.70(d, $J_{\text{C-P}}=3.7$ Hz, PhCHpara), 128.54(d, $J_{\text{C-P}}=3$ Hz, PhCH), 129.85(d, $J_{\text{C-P}}=6$ Hz, PhCH), 130.23(d, $J_{\text{C-P}}=8.2$ Hz, C=C), 157.67(d, $^2J_{\text{C-P}}=18$ Hz, =C(Me)), 158.43(d, $^2J_{\text{C-P}}=6.7$ Hz, =C(OMe)), 158.47(d, C=C), 163.77(d, $^3J_{\text{C-P}}=3.02$ Hz, C=O), 166.31(s, C=O), 169.90 (d, $^3J_{\text{C-P}}=3.02$ Hz, C=O).

IR(KBr, cm^{-1}): $\nu=3100(\text{w}), 2979(\text{m}), 2948(\text{m}), 1724(\text{s}), 1689(\text{s}), 1660(\text{s}), 1598(\text{w}), 1451(\text{s}), 1240(\text{s}), 1208(\text{s}), 1105(\text{s}), 700(\text{m}), 790(\text{m})$.

HRMS: $m/z(\%)$: calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{PNa}$: 493.1392 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$); found: 493.1393 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$).

化合物 5 的合成及表征

在一洁净的 schlenk 瓶中, 抽真空充氮气, 依次加入 0.4 mL (2.12 mmol) 1-苯基-3, 4-二甲基磷杂环戊二烯和 10 mL 四氢呋喃, 加入过量锂线, 搅拌过夜。取出过量锂线, 在冰浴下加入 95 mg (0.7 mmol) 三氯化铝, 反应 30 分钟后, 室温下加入 575 μ L (2.12 mmol) 三正丁基氯化锡, 反应 5 分钟后, 快速过一薄层硅胶, 减压抽干溶剂后, 加入 8 mL 二氯甲烷, 再取 1040 μ L (8.5 mmol) 2-炔基丁二酸二甲酯 (DMAD) 溶于 2 mL 二氯甲烷中, 氮气鼓泡后加到上述反应液中, 待用磷谱检测反应完全后, 减压蒸去溶剂, 用二氯甲烷: 乙酸乙酯 2: 1 为展开剂, 薄层色谱分离后得黄色固体粗产品, 再用乙酸乙酯: 石油醚 7: 1 为展开剂, 薄层色谱分离后得黄色固体纯品 54 mg, 产率为 9%。采用二氯甲烷和甲醇混合溶剂长单晶, 得到黄色晶体。

$^{31}\text{PNMR}(\text{THF}) : \delta$ (ppm) 38.

$^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3) : \delta$ (ppm) 2.11(d, $^4J_{\text{H-P}}=5.4$ Hz, 6 H, Me), 3.53(s, 3 H, OMe), 3.63(s, 3 H, OMe), 3.70(s, 3 H, OMe), 3.76(s, 3 H, OMe), 3.77(s, 3 H, OMe), 3.78(s, 3 H, OMe), 5.69(d, $^2J_{\text{H-P}}=29.7$ Hz, 1 H, P-CH), 6.47(d, $^2J_{\text{H-P}}=29.7$ Hz, 1 H, P-CH).

MS: m/z(%): calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_{12}\text{PNa}$: 561.1 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$); found: 561.2 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$).

化合物 7 的合成及表征

在一洁净的 schlenk 瓶中, 抽真空充氮气, 依次加入 0.4 mL (2.12 mmol) 1-苯基-3, 4-二甲基磷杂环戊二烯和 10 mL 四氢呋喃, 加入过量锂线, 搅拌过夜。取出过量锂线, 加入 230 μ L (2.12 mmol) 叔丁基氯, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 1.5 h 后, 接着在 -78 $^{\circ}\text{C}$ 条件下加入 248 μ L (2.12 mmol) 苯甲酰氯, 待升至 0 $^{\circ}\text{C}$ 时, 缓慢加入 240 mg (2.12 mmol) 叔丁醇钾, 接着在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 2 h, 然后接着在 -78 $^{\circ}\text{C}$ 条件下加入 230 μ L (2.12 mmol) 苄溴, 待恢复至室温后, 加入 246 μ L (2.00 mmol) 2-炔基丁二酸二甲酯 (DMAD) 反应过夜。待用磷谱检测反应完全后, 减压蒸去溶剂, 采用二氯甲烷: 乙酸乙酯 5: 2 为展开剂, 薄层色谱分离后得无色固体, 利用二氯甲烷和正己烷混合溶剂重结晶, 得到无色晶体, 产率为 12%。

MP: 175-177 $^{\circ}\text{C}$.

$^{31}\text{PNMR}(\text{THF}) : \delta$ (ppm) 46.

$^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3, \text{slected}) : \delta$ (ppm) 2.17(d, $^4J_{\text{H-P}}=1.2$ Hz, 3 H, Me), 2.65(q, $^2J_{\text{H-H}}=12.3$ Hz, $^2J_{\text{H-P}}=14.70$ Hz, 1 H, P-CH₂), 2.96(q, $^2J_{\text{H-H}}=12.3$ Hz, $^2J_{\text{H-P}}=14.70$ Hz, 1 H, P-CH₂), 3.59

(s,OMe),3.93(s,OMe),6.04(dd, $^2J_{H-P} = 25.5$ Hz,1 H,P-CH),6.84-7.79(m,11 H,Ph ring).
 ^{13}C NMR(CDCl_3): δ (ppm)16.65(d, $^3J_{C-P}=18$ Hz,Me),35.08(s,P-CH₂),35.93(s,P-CH₂),
 52.45(s,OMe),52.97(s,OMe),121.36(d, $^1J_{C-P}=10.57$ Hz ,P-CH),122.77-144.35(m,Ph),
 152.34(d, $^2J_{C-P} = 12.07$ Hz,Me-C=C),165.45(s,C=O),168.12(s,C=O).
 IR(KBr, cm^{-1}): $\nu=3057$ (m),2948(m),2855(w),1733(s),1603(m),1496(m),1440(s),1280(s),
 1228(s),906(m),743(w),702(s).

MS: m/z(%): calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{PNa}$: 469.1 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$); found: 469.1($[\text{M}+\text{Na}]^+$).

化合物 9 的合成及表征

在一洁净的 schlenk 瓶中,抽真空充氮气,依次加入 0.8 mL (4.24 mmol) 1-苯基-3, 4-二甲基磷杂环戊二烯和 20 mL 四氢呋喃,加入过量锂线,搅拌过夜。取出过量锂线,加入 460 μL (4.24 mmol) 叔丁基氯,在 60 $^\circ\text{C}$ 条件下反应 1.5 h 后,接着在 -78 $^\circ\text{C}$ 条件下加入 496 μL (4.24 mmol) 苯甲酰氯,待升至 0 $^\circ\text{C}$ 时,缓慢加入 480 mg (4.24 mmol) 叔丁醇钾,接着在 60 $^\circ\text{C}$ 下反应 2 h,然后接着在 -78 $^\circ\text{C}$ 条件下加入 460 μL (4.24 mmol) 苄溴,待恢复至室温后,加入 176 mg (5.5 mmol) 硫粉,待用磷谱检测反应完全后,过滤,然后于滤液中加入 782 μL (6.36 mmol) 2-炔基丁二酸二甲酯(DMAD),60 $^\circ\text{C}$ 条件下反应过夜。待用磷谱检测反应完全后,减压蒸去溶剂,采用二氯甲烷:乙酸乙酯 7:2 为展开剂,薄层色谱分离后得淡黄色固体,利用二氯甲烷和正己烷混为溶剂重结晶,得到淡黄色晶体,产率为 7%。

MP:178-180 $^\circ\text{C}$.

^{31}P NMR(THF): δ (ppm) 46.8.

^1H NMR(CDCl_3): δ (ppm) 2.17(d, $^4J_{H-P} = 1.2$ Hz ,3H,Me),2.65(q, $^2J_{H-H} = 12.3$ Hz, $^2J_{H-P}=14.70$ Hz,1 H,P-CH₂),2.96(q, $^2J_{H-H}=12.3$ Hz, $^2J_{H-P}=14.70$ Hz,1 H,P-CH₂),3.59(s, OMe);3.93(s,OMe),6.04(dd, $^2J_{H-P} = 25.5$ Hz,1H,P-CH),6.84-7.79(m,11 H,Ph ring).

^{13}C NMR(CDCl_3 ,slected): δ (ppm)16.65(d, $^3J_{C-P}=18$ Hz,Me),35.08(s,P-CH₂),35.93(s,P-CH₂),52.45(s,OMe),52.97(s,OMe),121.36(d, $^1J_{C-P}=10.57$ Hz ,P-CH),122.77-144.35(m ,Ph),152.34(d, $^2J_{C-P} = 12.07$ Hz,Me-C=C),165.45(s,C=O),168.12(s,C=O).

MS: m/z(%): calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{PSNa}$: 485.1 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$); found: 485.1($[\text{M}+\text{Na}]^+$).

化合物 11 的合成及表征

在一洁净的 schlenk 管中, 加入 60 mg (0.13 mmol) 19 ppm (化合物 1), 抽真空充氮气后, 加入 5 mL 四氢呋喃, 再加入过量的锂线, 在 80 °C 条件下回流 30 h 后反应完全, 取出过量的锂线, 减压蒸去溶剂, 采用乙酸乙酯: 二氯甲烷 1: 10 为展开剂, 薄层色谱分离后得黄色固体 35 mg, 利用二氯甲烷和甲醇混合溶剂重结晶, 得到黄色晶体, 产率为 58%。

MP: 169-171 °C.

^{31}P NMR(THF): δ (ppm) 21.

^1H NMR(CDCl_3): δ (ppm) 1.61(s, 2 H, P-CH₂), 2.22(d, $J_{\text{H-P}}=1.2$ Hz, 3 H, Me), 3.92(d, 3 H, OMe), 5.51(dd, $J_{\text{H-H}}=1.8$ Hz, $J_{\text{H-P}}=35.4$ Hz, 2 H, CH₂=C), 6.61(d, $J_{\text{H-P}}=22.5$ Hz, 1 H, P-CH), 7.43-7.51(m, 5 H, Ph ring).

^{13}C NMR(CDCl_3 , selected): δ (ppm) 16.84(d, $^3J_{\text{C-P}}=17.36$ Hz, Me), 31.73(d, $J_{\text{C-P}}=67.17$ Hz, P-CH₂), 50.89(s, OMe), 51.04(s, OMe), 52.28(s, OMe), 63.41(s, OMe), 79.72(s, P=C), 106.76(s, C=C), 106.95(s, C=C), 107.82(s, C=C), 107.94(s, C=C), 114.63(d, $J_{\text{C-P}}=14.34$ Hz, P-CH); 119.20-132.64(m, Ph), 143.77(d, $^2J_{\text{C-P}}=10.57$ Hz, Me-C=C), 158.77(d, $^2J_{\text{C-P}}=7.55$ Hz, C=C), 160.61(d, $^3J_{\text{C-P}}=14.34$ Hz, C=C) 163.87(s, C=O), 165.44(s, C=O), 169.98(s, C=O).

IR(KBr, cm^{-1}): $\nu=2988(\text{w}), 2949(\text{m}), 1732(\text{s}), 1692(\text{s}), 1660(\text{s}), 1565(\text{m}), 1491(\text{m}), 1459(\text{s}), 1214(\text{s}), 1119(\text{s}), 750(\text{m}), 691(\text{m})$.

HRMS: m/z (%): calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_7\text{PNa}$: 479.1236 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$); found: 479.1235 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$).

化合物 12 的合成及表征

在一洁净的 schlenk 管中, 加入 182 mg (0.40 mmol) 19 ppm (化合物 1), 抽真空充氮气后, 依次加入 4 mL 二甲苯和 73 mg (0.42 mmol) 氮苯基马来酰胺, 在 80 °C 条件下反应过夜, 待用磷谱检测反应完全后, 减压蒸去溶剂, 采用乙酸乙酯: 石油醚 5: 1 为展开剂, 薄层色谱分离后得白色固体, 利用二氯甲烷和正己烷混合溶剂重结晶后得无色晶体 146 mg, 产率 58%。

MP: 272 °C 下碳化。

^{31}P NMR(xylene): δ (ppm) 72.7.

^1H NMR(CDCl_3): δ (ppm) 1.63(s, 3 H, Me), 1.84(s, 3 H, Me), 3.65(s, 3 H, OMe), 3.73(s, 3 H, OMe), 3.82(s, 3 H, OMe), 4.05(s, 3 H, OMe), 4.35(dd, $J_{\text{H-H}}=3.9$ Hz, $J_{\text{H-P}}=7.8$ Hz, 1 H, CH-

CO), 4.42(m, 1 H, CH-CO), 7.00-7.73(m, 10 H, Ph ring).

^{13}C NMR(CDCl_3 , slected): δ (ppm) 15.32(dd, $^3J_{\text{C-P}}=31.70$ Hz, $J_{\text{C-H}}=5.28$ Hz, Me), 43.83(d, $J_{\text{C-P}}=18.11$ Hz, P-CH), 45.08(d, $J_{\text{C-P}}=18.11$ Hz, P-CH), 46.76(d, $^2J_{\text{C-P}}=55.85$ Hz, CH-CO), 49.57(d, $^2J_{\text{C-P}}=55.85$ Hz, CH-CO), 50.94(s, OMe), 51.79(s, OMe), 52.22(s, OMe), 63.95(s, OMe), 82.23(d, $J_{\text{C-P}}=85.28$ Hz, P=C), 106.86(s, C=C), 107.03(s, C=C), 107.80(s, C=C), 107.89(s, C=C), 158.62(d, $^2J_{\text{C-P}}=6.79$ Hz, C=C(Me)), 163.63(d, $^3J_{\text{C-P}}=3.02$ Hz, C=O), 165.64(s, C=O), 169.40(d, $^3J_{\text{C-P}}=3.02$ Hz, C=O), 174.53(s, $J_{\text{C-P}}=72.45$ Hz, (N)C=O), 174.29(s, (N)C=O).

IR(KBr, cm^{-1}): $\nu=3046$ (w), 2946(m), 2851(w), 1778(m), 1718(s), 1690(s), 1654(s), 1499(s), 1454(s), 1234(s), 1182(s), 756(m), 700(s).

HRMS: m/z (%): calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{NO}_9\text{PNa}$: 652.1712 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$); found: 652.1711 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$).

化合物 13 的合成及表征

在一洁净的 schlenk 管中, 加入 184 mg (1.06 mmol) 氮苯基马来酰胺, 抽真空充氮气后, 依次加入 5 mL 二甲苯和 0.2 mL (1.06 mmol) 1-苯基-3, 4-二甲基磷杂环戊二烯, 在 100 °C 条件下反应 3 h, 带反应完全后, 加入 492 μL 2-呋基丁二酸二甲酯 (DMAD), 反应过夜。待用磷谱检测反应完全后, 减压蒸去溶剂, 采用乙酸乙酯: 石油醚 2: 1 为展开剂, 薄层色谱分离后得白色固体 65 ppm 和产物 13, 利用二氯甲烷和正己烷混合溶剂重结晶后得无色晶体 (产物 13) 123 mg, 产率 16%。

MP: >270 °C.

^{31}P NMR(xylene) : δ (ppm) 78.

^1H NMR(CDCl_3) : δ (ppm) 1.99(d, $^3J_{\text{H-P}}=0.3$ Hz, 6 H, Me), 3.28 (m, 2 H, P-CH), 3.75(m, 2 H, CH-C=O), 7.00-7.76(m, 10 H, Ph ring).

^{13}C NMR(CDCl_3 , slected): δ (ppm) 15.9($^3J_{\text{C-P}}=5.28$ Hz, Me), 42.53(d, $J_{\text{C-P}}=21.89$ Hz, P-CH), 47.14(d, $^2J_{\text{C-P}}=66.41$ Hz, CH-C=O), 174.90(d, $^3J_{\text{C-P}}=15.85$ Hz, C=O), 126.30-132.71 (m, Ph).

IR(KBr, cm^{-1}): $\nu=3056$ (w), 2983(w), 2936(w), 1774(m), 1712(s), 1595(m), 1494(s), 1385(s), 1202(s), 1188(s), 752(m), 703(s).

5 部分产物的晶体数据

化合物 3 的晶体参数

主要参数如下:

Table 1. Crystal data and structure refinement for a.

Identification code	a
Empirical formula	$C_{32}H_{46}O_{10}P_2$
Formula weight	892.83
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	P 21/n
Unit cell dimensions	a = 15.212(3) Å alpha = 90 deg. b = 8.5783(17) Å beta = 102.81(3) deg. c = 17.902(4) Å gamma = 90 deg.
Volume	2277.9(8) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.302 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.156 mm ⁻¹
F(000)	936
Crystal size	0.20 x 0.20 x 0.20 mm
Theta range for data collection	2.33 to 27.90 deg.
Limiting indices	-20 ≤ h ≤ 20, -11 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 23
Reflections collected / unique	27521 / 5427 [R(int) = 0.0425]

第三章 实验部分

Completeness to theta = 27.90	99.7 %
Max. and min. transmission	0.9696 and 0.9696
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5427 / 0 / 291
Goodness-of-fit on F ²	1.179
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0677, wR2 = 0.1517
R indices (all data)	R1 = 0.0784, wR2 = 0.1588
Largest diff. peak and hole	0.183 and -0.273 e. Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for a.
U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	2442(1)	2738(1)	153(1)	36(1)
C(20)	3638(1)	4805(2)	779(1)	35(1)
O(6)	2290(1)	1701(2)	-518(1)	48(1)
C(1)	2748(1)	5595(2)	-550(1)	34(1)
O(3)	5231(1)	2781(3)	1439(1)	70(1)
C(26)	3708(1)	3541(2)	1396(1)	38(1)
C(7)	3031(1)	4549(2)	120(1)	35(1)
C(21)	3246(1)	2063(2)	1010(1)	38(1)
C(8)	4219(1)	6205(2)	964(1)	39(1)
C(2)	2581(2)	4962(3)	-1289(1)	42(1)
O(5)	2415(1)	-164(2)	1117(1)	58(1)
C(14)	1420(2)	3185(3)	458(1)	41(1)
O(2)	4844(1)	3430(3)	2525(1)	70(1)

第三章 实验部分

C(6)	2606(2)	7183(2)	-473(1)	42(1)
C(22)	2819(2)	1045(3)	1513(1)	44(1)
O(4)	2814(2)	1279(2)	2169(1)	75(1)
C(3)	2280(2)	5905(3)	-1923(1)	50(1)
C(9)	4668(2)	6819(3)	436(1)	48(1)
C(19)	1362(2)	4422(3)	943(2)	55(1)
C(4)	2146(2)	7468(3)	-1834(1)	52(1)
C(25)	4682(2)	3210(3)	1778(1)	45(1)
C(13)	4321(2)	6943(3)	1669(1)	57(1)
C(5)	2317(2)	8112(3)	-1111(2)	52(1)
C(15)	676(2)	2227(3)	227(2)	58(1)
C(10)	5198(2)	8128(3)	604(2)	60(1)
C(11)	5291(2)	8858(3)	1303(2)	68(1)
C(18)	578(2)	4701(4)	1187(2)	65(1)
C(17)	-153(2)	3754(4)	952(2)	69(1)
C(12)	4851(2)	8273(4)	1826(2)	73(1)
C(16)	-106(2)	2507(4)	478(2)	72(1)
C(24)	5767(2)	3160(6)	2940(2)	102(1)
C(23)	1916(3)	-1186(4)	1511(2)	94(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for a.

P(1) - O(6)	1.4715(16)
P(1) - C(14)	1.800(2)
P(1) - C(7)	1.801(2)
P(1) - C(21)	1.832(2)
C(20) - C(7)	1.345(3)
C(20) - C(8)	1.484(3)
C(20) - C(26)	1.534(3)
C(1) - C(6)	1.391(3)
C(1) - C(2)	1.400(3)
C(1) - C(7)	1.483(3)
O(3) - C(25)	1.194(3)
C(26) - C(25)	1.515(3)
C(26) - C(21)	1.537(3)
C(26) - H(26)	0.9800
C(21) - C(22)	1.501(3)
C(21) - H(21)	0.9800

第三章 实验部分

C(8) - C(9)	1.387(3)
C(8) - C(13)	1.391(3)
C(2) - C(3)	1.386(3)
C(2) - H(2)	0.9300
O(5) - C(22)	1.328(3)
O(5) - C(23)	1.443(3)
C(14) - C(15)	1.385(3)
C(14) - C(19)	1.386(3)
O(2) - C(25)	1.319(3)
O(2) - C(24)	1.454(3)
C(6) - C(5)	1.382(3)
C(6) - H(6)	0.9300
C(22) - O(4)	1.192(3)
C(3) - C(4)	1.371(4)
C(3) - H(3)	0.9300
C(9) - C(10)	1.376(3)
C(9) - H(9)	0.9300
C(19) - C(18)	1.379(3)
C(19) - H(19)	0.9300
C(4) - C(5)	1.377(4)
C(4) - H(4)	0.9300
C(13) - C(12)	1.390(4)
C(13) - H(13)	0.9300
C(5) - H(5)	0.9300
C(15) - C(16)	1.382(4)
C(15) - H(15)	0.9300
C(10) - C(11)	1.377(4)
C(10) - H(10)	0.9300
C(11) - C(12)	1.362(4)
C(11) - H(11)	0.9300
C(18) - C(17)	1.366(4)
C(18) - H(18)	0.9300
C(17) - C(16)	1.377(4)
C(17) - H(17)	0.9300
C(12) - H(12)	0.9300
C(16) - H(16)	0.9300
C(24) - H(24A)	0.9600
C(24) - H(24B)	0.9600
C(24) - H(24C)	0.9600
C(23) - H(23A)	0.9600

第三章 实验部分

C(23) - H(23B)	0.9600
C(23) - H(23C)	0.9600
0(6) - P(1) - C(14)	112.70(10)
0(6) - P(1) - C(7)	119.01(9)
C(14) - P(1) - C(7)	107.17(10)
0(6) - P(1) - C(21)	116.63(10)
C(14) - P(1) - C(21)	105.92(10)
C(7) - P(1) - C(21)	93.19(9)
C(7) - C(20) - C(8)	125.91(19)
C(7) - C(20) - C(26)	116.10(18)
C(8) - C(20) - C(26)	117.96(17)
C(6) - C(1) - C(2)	118.21(19)
C(6) - C(1) - C(7)	122.42(18)
C(2) - C(1) - C(7)	119.31(18)
C(25) - C(26) - C(20)	111.19(18)
C(25) - C(26) - C(21)	110.56(18)
C(20) - C(26) - C(21)	107.94(16)
C(25) - C(26) - H(26)	109.0
C(20) - C(26) - H(26)	109.0
C(21) - C(26) - H(26)	109.0
C(20) - C(7) - C(1)	129.07(19)
C(20) - C(7) - P(1)	111.25(15)
C(1) - C(7) - P(1)	119.38(14)
C(22) - C(21) - C(26)	115.21(18)
C(22) - C(21) - P(1)	112.93(16)
C(26) - C(21) - P(1)	105.59(14)
C(22) - C(21) - H(21)	107.6
C(26) - C(21) - H(21)	107.6
P(1) - C(21) - H(21)	107.6
C(9) - C(8) - C(13)	118.3(2)
C(9) - C(8) - C(20)	120.91(19)
C(13) - C(8) - C(20)	120.8(2)
C(3) - C(2) - C(1)	120.4(2)
C(3) - C(2) - H(2)	119.8
C(1) - C(2) - H(2)	119.8
C(22) - 0(5) - C(23)	116.4(2)
C(15) - C(14) - C(19)	118.7(2)
C(15) - C(14) - P(1)	119.09(19)
C(19) - C(14) - P(1)	122.15(18)

第三章 实验部分

C(25) - O(2) - C(24)	116.0(2)
C(5) - C(6) - C(1)	120.7(2)
C(5) - C(6) - H(6)	119.6
C(1) - C(6) - H(6)	119.6
O(4) - C(22) - O(5)	123.7(2)
O(4) - C(22) - C(21)	126.2(2)
O(5) - C(22) - C(21)	110.11(18)
C(4) - C(3) - C(2)	120.4(2)
C(4) - C(3) - H(3)	119.8
C(2) - C(3) - H(3)	119.8
C(10) - C(9) - C(8)	120.9(2)
C(10) - C(9) - H(9)	119.6
C(8) - C(9) - H(9)	119.6
C(18) - C(19) - C(14)	120.7(2)
C(18) - C(19) - H(19)	119.6
C(14) - C(19) - H(19)	119.6
C(3) - C(4) - C(5)	119.9(2)
C(3) - C(4) - H(4)	120.0
C(5) - C(4) - H(4)	120.0
O(3) - C(25) - O(2)	124.4(2)
O(3) - C(25) - C(26)	123.6(2)
O(2) - C(25) - C(26)	112.0(2)
C(12) - C(13) - C(8)	120.0(3)
C(12) - C(13) - H(13)	120.0
C(8) - C(13) - H(13)	120.0
C(4) - C(5) - C(6)	120.3(2)
C(4) - C(5) - H(5)	119.9
C(6) - C(5) - H(5)	119.9
C(16) - C(15) - C(14)	120.3(3)
C(16) - C(15) - H(15)	119.9
C(14) - C(15) - H(15)	119.9
C(11) - C(10) - C(9)	120.5(3)
C(11) - C(10) - H(10)	119.7
C(9) - C(10) - H(10)	119.7
C(12) - C(11) - C(10)	119.3(3)
C(12) - C(11) - H(11)	120.3
C(10) - C(11) - H(11)	120.3
C(17) - C(18) - C(19)	120.1(3)
C(17) - C(18) - H(18)	119.9
C(19) - C(18) - H(18)	119.9

C(18) - C(17) - C(16)	120.1(3)
C(18) - C(17) - H(17)	120.0
C(16) - C(17) - H(17)	120.0
C(11) - C(12) - C(13)	121.0(3)
C(11) - C(12) - H(12)	119.5
C(13) - C(12) - H(12)	119.5
C(17) - C(16) - C(15)	120.1(3)
C(17) - C(16) - H(16)	119.9
C(15) - C(16) - H(16)	119.9
O(2) - C(24) - H(24A)	109.5
O(2) - C(24) - H(24B)	109.5
H(24A) - C(24) - H(24B)	109.5
O(2) - C(24) - H(24C)	109.5
H(24A) - C(24) - H(24C)	109.5
H(24B) - C(24) - H(24C)	109.5
O(5) - C(23) - H(23A)	109.5
O(5) - C(23) - H(23B)	109.5
H(23A) - C(23) - H(23B)	109.5
O(5) - C(23) - H(23C)	109.5
H(23A) - C(23) - H(23C)	109.5
H(23B) - C(23) - H(23C)	109.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) for a.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^*{}^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	41(1)	33(1)	32(1)	-1(1)	3(1)	-2(1)
C(20)	39(1)	36(1)	31(1)	-2(1)	8(1)	1(1)
O(6)	62(1)	40(1)	38(1)	-7(1)	4(1)	-5(1)
C(1)	34(1)	36(1)	32(1)	1(1)	5(1)	0(1)
O(3)	49(1)	95(2)	62(1)	-6(1)	8(1)	15(1)
C(26)	40(1)	42(1)	30(1)	-1(1)	4(1)	1(1)

第三章 实验部分

C(7)	38(1)	35(1)	33(1)	-2(1)	7(1)	1(1)
C(21)	41(1)	37(1)	35(1)	2(1)	7(1)	3(1)
C(8)	39(1)	37(1)	38(1)	-3(1)	1(1)	1(1)
C(2)	50(1)	38(1)	37(1)	-2(1)	6(1)	3(1)
O(5)	86(1)	43(1)	46(1)	-1(1)	19(1)	-18(1)
C(14)	40(1)	41(1)	41(1)	6(1)	3(1)	-1(1)
O(2)	49(1)	118(2)	35(1)	3(1)	-5(1)	-3(1)
C(6)	45(1)	39(1)	40(1)	-3(1)	7(1)	1(1)
C(22)	55(1)	39(1)	37(1)	4(1)	7(1)	2(1)
O(4)	124(2)	65(1)	41(1)	-7(1)	28(1)	-25(1)
C(3)	62(2)	53(1)	34(1)	2(1)	7(1)	3(1)
C(9)	47(1)	46(1)	53(1)	-5(1)	16(1)	-5(1)
C(19)	48(1)	53(1)	67(2)	-7(1)	17(1)	-2(1)
C(4)	57(2)	52(1)	45(1)	14(1)	5(1)	2(1)
C(25)	44(1)	48(1)	40(1)	5(1)	2(1)	-1(1)
C(13)	72(2)	56(2)	39(1)	-8(1)	6(1)	-13(1)
C(5)	56(2)	35(1)	61(2)	6(1)	6(1)	1(1)
C(15)	49(1)	63(2)	61(2)	-6(1)	8(1)	-10(1)
C(10)	55(2)	53(2)	75(2)	0(1)	19(1)	-10(1)
C(11)	63(2)	50(2)	82(2)	-6(2)	-2(2)	-14(1)
C(18)	58(2)	69(2)	73(2)	-8(2)	23(1)	5(1)
C(17)	46(2)	93(2)	71(2)	8(2)	20(1)	3(2)
C(12)	92(2)	65(2)	52(2)	-21(1)	-4(2)	-15(2)
C(16)	47(2)	91(2)	75(2)	-4(2)	10(1)	-19(2)
C(24)	52(2)	177(4)	60(2)	17(2)	-21(2)	-9(2)
C(23)	150(4)	65(2)	77(2)	-1(2)	49(2)	-48(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for a.

	x	y	z	U(eq)
H(26)	3389	3896	1784	45
H(21)	3706	1440	841	45
H(2)	2672	3904	-1355	51
H(6)	2706	7625	13	50
H(3)	2167	5474	-2411	60
H(9)	4611	6339	-39	58
H(19)	1857	5072	1105	66
H(4)	1941	8094	-2261	63
H(13)	4034	6546	2036	68
H(5)	2237	9176	-1053	62
H(15)	703	1393	-99	70
H(10)	5495	8523	244	73
H(11)	5651	9741	1416	81
H(18)	546	5535	1512	78
H(17)	-684	3952	1112	82
H(12)	4907	8772	2296	87
H(16)	-600	1851	327	86
H(24A)	5909	2073	2916	153
H(24B)	5830	3463	3465	153
H(24C)	6171	3763	2713	153
H(23A)	2316	-1618	1954	140
H(23B)	1653	-2013	1174	140
H(23C)	1448	-606	1668	140

Table 6. Torsion angles [deg] for a.

C(7) - C(20) - C(26) - C(25)	137.7(2)
C(8) - C(20) - C(26) - C(25)	-44.1(2)
C(7) - C(20) - C(26) - C(21)	16.3(2)

第三章 实验部分

C(8) - C(20) - C(26) - C(21)	-165.49(18)
C(8) - C(20) - C(7) - C(1)	-4.1(3)
C(26) - C(20) - C(7) - C(1)	173.99(19)
C(8) - C(20) - C(7) - P(1)	-177.62(17)
C(26) - C(20) - C(7) - P(1)	0.5(2)
C(6) - C(1) - C(7) - C(20)	-41.3(3)
C(2) - C(1) - C(7) - C(20)	141.3(2)
C(6) - C(1) - C(7) - P(1)	131.74(19)
C(2) - C(1) - C(7) - P(1)	-45.6(2)
O(6) - P(1) - C(7) - C(20)	-136.55(15)
C(14) - P(1) - C(7) - C(20)	94.16(17)
C(21) - P(1) - C(7) - C(20)	-13.58(16)
O(6) - P(1) - C(7) - C(1)	49.22(19)
C(14) - P(1) - C(7) - C(1)	-80.08(17)
C(21) - P(1) - C(7) - C(1)	172.18(16)
C(25) - C(26) - C(21) - C(22)	88.7(2)
C(20) - C(26) - C(21) - C(22)	-149.51(18)
C(25) - C(26) - C(21) - P(1)	-145.98(15)
C(20) - C(26) - C(21) - P(1)	-24.17(19)
O(6) - P(1) - C(21) - C(22)	-86.70(17)
C(14) - P(1) - C(21) - C(22)	39.60(18)
C(7) - P(1) - C(21) - C(22)	148.47(16)
O(6) - P(1) - C(21) - C(26)	146.57(14)
C(14) - P(1) - C(21) - C(26)	-87.13(15)
C(7) - P(1) - C(21) - C(26)	21.73(15)
C(7) - C(20) - C(8) - C(9)	-45.2(3)
C(26) - C(20) - C(8) - C(9)	136.8(2)
C(7) - C(20) - C(8) - C(13)	134.4(2)
C(26) - C(20) - C(8) - C(13)	-43.6(3)
C(6) - C(1) - C(2) - C(3)	-0.1(3)
C(7) - C(1) - C(2) - C(3)	177.3(2)
O(6) - P(1) - C(14) - C(15)	19.3(2)
C(7) - P(1) - C(14) - C(15)	152.08(19)
C(21) - P(1) - C(14) - C(15)	-109.4(2)
O(6) - P(1) - C(14) - C(19)	-163.37(19)
C(7) - P(1) - C(14) - C(19)	-30.6(2)
C(21) - P(1) - C(14) - C(19)	68.0(2)
C(2) - C(1) - C(6) - C(5)	-0.7(3)
C(7) - C(1) - C(6) - C(5)	-178.1(2)
C(23) - O(5) - C(22) - O(4)	2.7(4)

C(23) - O(5) - C(22) - C(21)	-175.5(3)
C(26) - C(21) - C(22) - O(4)	-0.4(4)
P(1) - C(21) - C(22) - O(4)	-121.9(3)
C(26) - C(21) - C(22) - O(5)	177.80(18)
P(1) - C(21) - C(22) - O(5)	56.4(2)
C(1) - C(2) - C(3) - C(4)	0.3(4)
C(13) - C(8) - C(9) - C(10)	-0.3(4)
C(20) - C(8) - C(9) - C(10)	179.3(2)
C(15) - C(14) - C(19) - C(18)	-0.4(4)
P(1) - C(14) - C(19) - C(18)	-177.7(2)
C(2) - C(3) - C(4) - C(5)	0.4(4)
C(24) - O(2) - C(25) - O(3)	1.6(4)
C(24) - O(2) - C(25) - C(26)	-179.2(3)
C(20) - C(26) - C(25) - O(3)	-58.6(3)
C(21) - C(26) - C(25) - O(3)	61.2(3)
C(20) - C(26) - C(25) - O(2)	122.2(2)
C(21) - C(26) - C(25) - O(2)	-117.9(2)
C(9) - C(8) - C(13) - C(12)	1.0(4)
C(20) - C(8) - C(13) - C(12)	-178.6(2)
C(3) - C(4) - C(5) - C(6)	-1.2(4)
C(1) - C(6) - C(5) - C(4)	1.4(4)
C(19) - C(14) - C(15) - C(16)	-0.1(4)
P(1) - C(14) - C(15) - C(16)	177.4(2)
C(8) - C(9) - C(10) - C(11)	-0.1(4)
C(9) - C(10) - C(11) - C(12)	-0.2(4)
C(14) - C(19) - C(18) - C(17)	0.0(4)
C(19) - C(18) - C(17) - C(16)	0.8(5)
C(10) - C(11) - C(12) - C(13)	0.8(5)
C(8) - C(13) - C(12) - C(11)	-1.3(5)
C(18) - C(17) - C(16) - C(15)	-1.3(5)
C(14) - C(15) - C(16) - C(17)	0.9(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 7. Hydrogen bonds for a [A and deg.].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
---------	--------	----------	----------	--------

化合物 7 的晶体数据

主要参数如下:

Table 1. Crystal data and structure refinement for shelxl.

Identification code	shelxl
Empirical formula	$C_{26}H_{23}O_5P$
Formula weight	446.41
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 10.330(2) Å alpha = 103.22(3) deg. b = 12.617(3) Å beta = 90.92(3) deg. c = 18.692(4) Å gamma = 102.56(3) deg.
Volume	2309.2(8) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.284 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.153 mm ⁻¹
F(000)	936
Crystal size	0.2 x 0.18 x 0.15 mm
Theta range for data collection	1.80 to 25.00 deg.
Limiting indices	-12<=h<=12, -14<=k<=14, -22<=l<=22
Reflections collected / unique	23600 / 8114 [R(int) = 0.0536]
Completeness to theta = 25.00	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents

第三章 实验部分

Max. and min. transmission	0.804 and 0.755
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	8114 / 0 / 583
Goodness-of-fit on F^2	1.180
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0813, wR2 = 0.1483
R indices (all data)	R1 = 0.1254, wR2 = 0.1697
Largest diff. peak and hole	0.175 and -0.197 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for shelxl.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	5785(1)	2939(1)	1371(1)	56(1)
P(2)	679(1)	2855(1)	6270(1)	53(1)
O(1)	-193(2)	3879(2)	2566(1)	65(1)
O(2)	914(2)	3684(2)	3548(1)	57(1)
O(3)	489(2)	3423(2)	803(1)	53(1)
O(4)	-454(2)	2005(2)	1295(1)	60(1)
O(5)	6354(2)	3639(2)	866(1)	67(1)
O(6)	7142(2)	4004(2)	7686(1)	63(1)
O(7)	5886(2)	3982(2)	8649(1)	63(1)
O(8)	6274(2)	3676(2)	5943(1)	58(1)
O(9)	6512(2)	2181(2)	6354(2)	65(1)
O(10)	510(2)	3506(2)	5720(2)	68(1)
C(1)	4139(3)	3040(3)	1676(2)	43(1)
C(2)	4268(3)	3454(3)	2441(2)	44(1)
C(3)	2910(3)	2785(3)	1282(2)	41(1)
C(4)	1804(3)	3009(3)	1679(2)	39(1)

第三章 实验部分

C(5)	1937(3)	3436(3)	2437(2)	42(1)
C(6)	3174(3)	3656(3)	2821(2)	44(1)
C(7)	2753(3)	2253(3)	481(2)	41(1)
C(8)	1840(3)	1251(3)	204(2)	57(1)
C(9)	1708(4)	742(4)	-533(3)	77(1)
C(10)	2474(4)	1234(4)	-1016(3)	81(1)
C(11)	3393(4)	2207(4)	-757(2)	72(1)
C(12)	3533(3)	2729(3)	-12(2)	55(1)
C(13)	-660(4)	3158(4)	286(2)	75(1)
C(14)	473(3)	2751(3)	1258(2)	43(1)
C(15)	761(3)	3688(3)	2845(2)	46(1)
C(16)	-187(4)	3869(3)	3993(2)	66(1)
C(17)	5642(3)	3650(3)	2784(2)	53(1)
C(18)	5934(4)	4094(4)	3595(2)	69(1)
C(19)	6509(3)	3387(3)	2287(2)	63(1)
C(20)	5789(4)	1491(3)	1009(2)	71(1)
C(21)	3887(5)	-61(4)	1139(3)	84(1)
C(22)	5099(4)	649(4)	1414(2)	64(1)
C(23)	3251(6)	-852(4)	1494(4)	110(2)
C(24)	3808(7)	-953(5)	2128(4)	105(2)
C(25)	4994(7)	-282(5)	2412(3)	100(2)
C(26)	5643(5)	528(4)	2059(3)	85(1)
C(27)	193(4)	623(3)	6399(2)	62(1)
C(28)	1097(5)	-28(4)	6192(3)	77(1)
C(29)	1362(5)	-745(4)	6606(4)	103(2)
C(30)	707(7)	-832(5)	7228(4)	112(2)
C(31)	-189(6)	-197(5)	7437(3)	105(2)
C(32)	-450(4)	531(4)	7031(3)	83(1)
C(33)	-74(4)	1393(3)	5932(2)	66(1)
C(34)	3835(3)	1233(3)	5280(2)	61(1)
C(35)	3745(4)	691(4)	4546(3)	78(1)
C(36)	3220(4)	1103(4)	4017(3)	83(2)
C(37)	2785(4)	2071(4)	4229(2)	72(1)
C(38)	2886(3)	2640(3)	4961(2)	56(1)
C(39)	3415(3)	2225(3)	5501(2)	45(1)
C(40)	142(4)	3334(3)	7159(2)	59(1)
C(41)	1117(3)	3638(3)	7684(2)	54(1)
C(42)	2422(3)	3480(3)	7402(2)	47(1)
C(43)	2366(3)	3015(3)	6646(2)	44(1)
C(44)	1009(4)	4084(4)	8484(2)	77(1)

第三章 实验部分

C(45)	3611(3)	3747(3)	7821(2)	50(1)
C(46)	3497(3)	2796(3)	6294(2)	43(1)
C(47)	4716(3)	3089(3)	6734(2)	42(1)
C(48)	4766(3)	3558(3)	7486(2)	43(1)
C(49)	5951(3)	2914(3)	6337(2)	48(1)
C(50)	7356(4)	3552(4)	5467(2)	89(2)
C(51)	6070(3)	3878(3)	7936(2)	47(1)
C(52)	7056(4)	4212(4)	9139(2)	76(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for shelxl.

P(1) - O(5)	1.481(3)
P(1) - C(19)	1.773(4)
P(1) - C(20)	1.798(4)
P(1) - C(1)	1.823(3)
P(2) - O(10)	1.485(3)
P(2) - C(40)	1.775(4)
P(2) - C(33)	1.797(4)
P(2) - C(43)	1.820(3)
O(1) - C(15)	1.201(4)
O(2) - C(15)	1.323(4)
O(2) - C(16)	1.448(4)
O(3) - C(14)	1.328(4)
O(3) - C(13)	1.449(4)
O(4) - C(14)	1.203(4)
O(6) - C(51)	1.202(4)
O(7) - C(51)	1.329(4)
O(7) - C(52)	1.441(4)
O(8) - C(49)	1.330(4)
O(8) - C(50)	1.452(4)
O(9) - C(49)	1.200(4)
C(1) - C(3)	1.393(4)
C(1) - C(2)	1.399(5)
C(2) - C(6)	1.383(4)
C(2) - C(17)	1.495(4)
C(3) - C(4)	1.418(4)
C(3) - C(7)	1.483(4)
C(4) - C(5)	1.388(4)

第三章 实验部分

C(4) - C(14)	1. 506 (4)
C(5) - C(6)	1. 397 (4)
C(5) - C(15)	1. 499 (4)
C(7) - C(8)	1. 387 (4)
C(7) - C(12)	1. 388 (4)
C(8) - C(9)	1. 370 (5)
C(9) - C(10)	1. 375 (6)
C(10) - C(11)	1. 360 (6)
C(11) - C(12)	1. 388 (5)
C(17) - C(19)	1. 338 (5)
C(17) - C(18)	1. 491 (5)
C(20) - C(22)	1. 506 (5)
C(21) - C(23)	1. 379 (6)
C(21) - C(22)	1. 384 (6)
C(22) - C(26)	1. 374 (6)
C(23) - C(24)	1. 354 (7)
C(24) - C(25)	1. 349 (7)
C(25) - C(26)	1. 399 (6)
C(27) - C(28)	1. 378 (6)
C(27) - C(32)	1. 381 (5)
C(27) - C(33)	1. 509 (5)
C(28) - C(29)	1. 383 (6)
C(29) - C(30)	1. 368 (7)
C(30) - C(31)	1. 357 (7)
C(31) - C(32)	1. 382 (7)
C(34) - C(35)	1. 377 (5)
C(34) - C(39)	1. 389 (5)
C(35) - C(36)	1. 372 (6)
C(36) - C(37)	1. 369 (6)
C(37) - C(38)	1. 382 (5)
C(38) - C(39)	1. 393 (5)
C(39) - C(46)	1. 485 (5)
C(40) - C(41)	1. 324 (5)
C(41) - C(44)	1. 488 (5)
C(41) - C(42)	1. 491 (5)
C(42) - C(45)	1. 379 (5)
C(42) - C(43)	1. 397 (5)
C(43) - C(46)	1. 398 (4)
C(45) - C(48)	1. 397 (4)
C(46) - C(47)	1. 423 (4)

C(47) - C(48)	1.391(4)
C(47) - C(49)	1.518(4)
C(48) - C(51)	1.502(5)
0(5) - P(1) - C(19)	115.33(17)
0(5) - P(1) - C(20)	111.81(18)
C(19) - P(1) - C(20)	109.9(2)
0(5) - P(1) - C(1)	117.16(16)
C(19) - P(1) - C(1)	92.14(17)
C(20) - P(1) - C(1)	108.92(17)
0(10) - P(2) - C(40)	116.26(17)
0(10) - P(2) - C(33)	111.77(18)
C(40) - P(2) - C(33)	109.23(19)
0(10) - P(2) - C(43)	116.77(16)
C(40) - P(2) - C(43)	91.70(17)
C(33) - P(2) - C(43)	109.43(17)
C(15) - 0(2) - C(16)	116.5(3)
C(14) - 0(3) - C(13)	116.1(3)
C(51) - 0(7) - C(52)	116.9(3)
C(49) - 0(8) - C(50)	115.8(3)
C(3) - C(1) - C(2)	121.3(3)
C(3) - C(1) - P(1)	131.1(3)
C(2) - C(1) - P(1)	107.6(2)
C(6) - C(2) - C(1)	120.3(3)
C(6) - C(2) - C(17)	124.9(3)
C(1) - C(2) - C(17)	114.8(3)
C(1) - C(3) - C(4)	117.6(3)
C(1) - C(3) - C(7)	121.2(3)
C(4) - C(3) - C(7)	121.1(3)
C(5) - C(4) - C(3)	121.0(3)
C(5) - C(4) - C(14)	120.9(3)
C(3) - C(4) - C(14)	118.1(3)
C(4) - C(5) - C(6)	120.2(3)
C(4) - C(5) - C(15)	120.2(3)
C(6) - C(5) - C(15)	119.6(3)
C(2) - C(6) - C(5)	119.6(3)
C(8) - C(7) - C(12)	117.8(3)
C(8) - C(7) - C(3)	121.0(3)
C(12) - C(7) - C(3)	121.2(3)
C(9) - C(8) - C(7)	121.4(4)

第三章 实验部分

C(8) - C(9) - C(10)	120.0(4)
C(11) - C(10) - C(9)	119.8(4)
C(10) - C(11) - C(12)	120.6(4)
C(11) - C(12) - C(7)	120.4(4)
O(4) - C(14) - O(3)	124.4(3)
O(4) - C(14) - C(4)	125.2(3)
O(3) - C(14) - C(4)	110.3(3)
O(1) - C(15) - O(2)	124.6(3)
O(1) - C(15) - C(5)	123.9(3)
O(2) - C(15) - C(5)	111.4(3)
C(19) - C(17) - C(18)	126.8(3)
C(19) - C(17) - C(2)	112.3(3)
C(18) - C(17) - C(2)	120.9(3)
C(17) - C(19) - P(1)	113.0(3)
C(22) - C(20) - P(1)	118.4(3)
C(23) - C(21) - C(22)	121.6(5)
C(26) - C(22) - C(21)	117.0(5)
C(26) - C(22) - C(20)	122.3(5)
C(21) - C(22) - C(20)	120.7(4)
C(24) - C(23) - C(21)	120.2(6)
C(25) - C(24) - C(23)	120.0(6)
C(24) - C(25) - C(26)	120.2(6)
C(22) - C(26) - C(25)	121.0(5)
C(28) - C(27) - C(32)	117.8(5)
C(28) - C(27) - C(33)	119.8(4)
C(32) - C(27) - C(33)	122.5(5)
C(27) - C(28) - C(29)	121.2(5)
C(30) - C(29) - C(28)	120.2(6)
C(31) - C(30) - C(29)	119.2(6)
C(30) - C(31) - C(32)	121.0(6)
C(27) - C(32) - C(31)	120.6(5)
C(27) - C(33) - P(2)	116.6(3)
C(35) - C(34) - C(39)	120.6(4)
C(36) - C(35) - C(34)	121.1(4)
C(37) - C(36) - C(35)	118.8(4)
C(36) - C(37) - C(38)	121.1(4)
C(37) - C(38) - C(39)	120.4(4)
C(34) - C(39) - C(38)	118.0(4)
C(34) - C(39) - C(46)	120.3(3)
C(38) - C(39) - C(46)	121.6(3)

第三章 实验部分

C(41) - C(40) - P(2)	113.0(3)
C(40) - C(41) - C(44)	126.7(3)
C(40) - C(41) - C(42)	113.1(3)
C(44) - C(41) - C(42)	120.2(3)
C(45) - C(42) - C(43)	120.3(3)
C(45) - C(42) - C(41)	125.7(3)
C(43) - C(42) - C(41)	114.0(3)
C(42) - C(43) - C(46)	121.4(3)
C(42) - C(43) - P(2)	108.0(2)
C(46) - C(43) - P(2)	130.4(3)
C(42) - C(45) - C(48)	119.9(3)
C(43) - C(46) - C(47)	117.4(3)
C(43) - C(46) - C(39)	121.3(3)
C(47) - C(46) - C(39)	121.2(3)
C(48) - C(47) - C(46)	120.8(3)
C(48) - C(47) - C(49)	122.3(3)
C(46) - C(47) - C(49)	116.9(3)
C(47) - C(48) - C(45)	120.2(3)
C(47) - C(48) - C(51)	119.8(3)
C(45) - C(48) - C(51)	120.1(3)
O(9) - C(49) - O(8)	125.6(3)
O(9) - C(49) - C(47)	125.4(4)
O(8) - C(49) - C(47)	108.9(3)
O(6) - C(51) - O(7)	124.2(3)
O(6) - C(51) - C(48)	124.7(4)
O(7) - C(51) - C(48)	111.2(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl.
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	33(1)	76(1)	66(1)	27(1)	9(1)	18(1)
P(2)	36(1)	68(1)	62(1)	21(1)	3(1)	19(1)

第三章 实验部分

O(1)	42(2)	99(2)	62(2)	20(2)	2(1)	35(2)
O(2)	48(2)	79(2)	50(2)	15(1)	12(1)	27(1)
O(3)	36(1)	70(2)	58(2)	25(1)	-1(1)	13(1)
O(4)	38(1)	65(2)	71(2)	21(2)	-1(1)	-5(1)
O(5)	42(1)	93(2)	73(2)	41(2)	12(1)	9(1)
O(6)	36(1)	87(2)	66(2)	18(2)	6(1)	13(1)
O(7)	44(2)	94(2)	46(2)	20(2)	-1(1)	7(1)
O(8)	38(1)	79(2)	64(2)	28(2)	13(1)	18(1)
O(9)	55(2)	70(2)	80(2)	18(2)	10(1)	35(2)
O(10)	58(2)	92(2)	75(2)	44(2)	7(1)	38(2)
C(1)	34(2)	49(2)	49(2)	16(2)	5(2)	10(2)
C(2)	29(2)	46(2)	59(2)	17(2)	1(2)	8(2)
C(3)	34(2)	41(2)	50(2)	17(2)	5(2)	7(2)
C(4)	31(2)	45(2)	43(2)	16(2)	2(2)	8(2)
C(5)	32(2)	46(2)	50(2)	16(2)	5(2)	10(2)
C(6)	42(2)	48(2)	44(2)	13(2)	-5(2)	10(2)
C(7)	34(2)	47(2)	46(2)	13(2)	6(2)	12(2)
C(8)	45(2)	50(2)	68(3)	7(2)	14(2)	2(2)
C(9)	64(3)	68(3)	77(3)	-17(3)	8(3)	6(2)
C(10)	67(3)	101(4)	61(3)	-6(3)	7(3)	13(3)
C(11)	61(3)	103(4)	55(3)	30(3)	12(2)	12(3)
C(12)	42(2)	66(3)	55(3)	19(2)	5(2)	5(2)
C(13)	52(2)	119(4)	60(3)	31(3)	-9(2)	24(2)
C(14)	35(2)	50(2)	45(2)	8(2)	7(2)	12(2)
C(15)	40(2)	52(2)	45(2)	10(2)	3(2)	12(2)
C(16)	61(2)	82(3)	62(3)	14(2)	25(2)	31(2)
C(17)	40(2)	59(2)	62(3)	24(2)	-5(2)	7(2)
C(18)	46(2)	90(3)	72(3)	23(3)	-12(2)	13(2)
C(19)	34(2)	92(3)	72(3)	34(2)	1(2)	18(2)
C(20)	64(3)	90(3)	72(3)	21(3)	23(2)	44(2)
C(21)	99(4)	67(3)	93(4)	25(3)	2(3)	29(3)
C(22)	67(3)	70(3)	69(3)	21(2)	18(2)	42(2)
C(23)	118(5)	75(4)	140(6)	39(4)	2(4)	13(3)
C(24)	128(5)	76(4)	126(6)	34(4)	44(4)	41(4)
C(25)	146(6)	98(4)	85(4)	46(4)	30(4)	65(4)
C(26)	85(3)	101(4)	83(4)	32(3)	5(3)	42(3)
C(27)	54(2)	58(3)	65(3)	13(2)	-13(2)	-6(2)
C(28)	85(3)	63(3)	77(3)	23(3)	-3(3)	-1(3)
C(29)	106(4)	69(4)	131(5)	30(4)	-16(4)	10(3)
C(30)	128(6)	86(4)	107(5)	42(4)	-36(4)	-23(4)

第三章 实验部分

C(31)	116(5)	105(5)	76(4)	38(4)	-6(4)	-26(4)
C(32)	73(3)	89(4)	78(4)	24(3)	9(3)	-7(3)
C(33)	46(2)	77(3)	69(3)	18(2)	-14(2)	3(2)
C(34)	55(2)	63(3)	67(3)	10(2)	-3(2)	28(2)
C(35)	63(3)	79(3)	82(3)	-17(3)	-11(2)	32(2)
C(36)	57(3)	111(4)	66(3)	-15(3)	-4(2)	26(3)
C(37)	67(3)	99(4)	53(3)	23(3)	2(2)	23(3)
C(38)	53(2)	57(2)	59(3)	15(2)	4(2)	17(2)
C(39)	35(2)	52(2)	50(2)	11(2)	3(2)	12(2)
C(40)	37(2)	77(3)	69(3)	18(2)	12(2)	24(2)
C(41)	46(2)	58(2)	61(3)	14(2)	10(2)	16(2)
C(42)	35(2)	51(2)	59(2)	17(2)	9(2)	13(2)
C(43)	39(2)	43(2)	52(2)	12(2)	5(2)	12(2)
C(44)	48(2)	99(3)	76(3)	3(3)	20(2)	18(2)
C(45)	42(2)	55(2)	52(2)	10(2)	8(2)	13(2)
C(46)	40(2)	43(2)	49(2)	13(2)	4(2)	12(2)
C(47)	33(2)	43(2)	54(2)	16(2)	4(2)	13(2)
C(48)	39(2)	44(2)	44(2)	10(2)	1(2)	9(2)
C(49)	37(2)	55(2)	52(2)	10(2)	0(2)	11(2)
C(50)	52(3)	143(5)	85(4)	43(3)	32(2)	30(3)
C(51)	39(2)	42(2)	60(3)	13(2)	3(2)	10(2)
C(52)	54(2)	103(4)	68(3)	30(3)	-20(2)	0(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for shelxl.

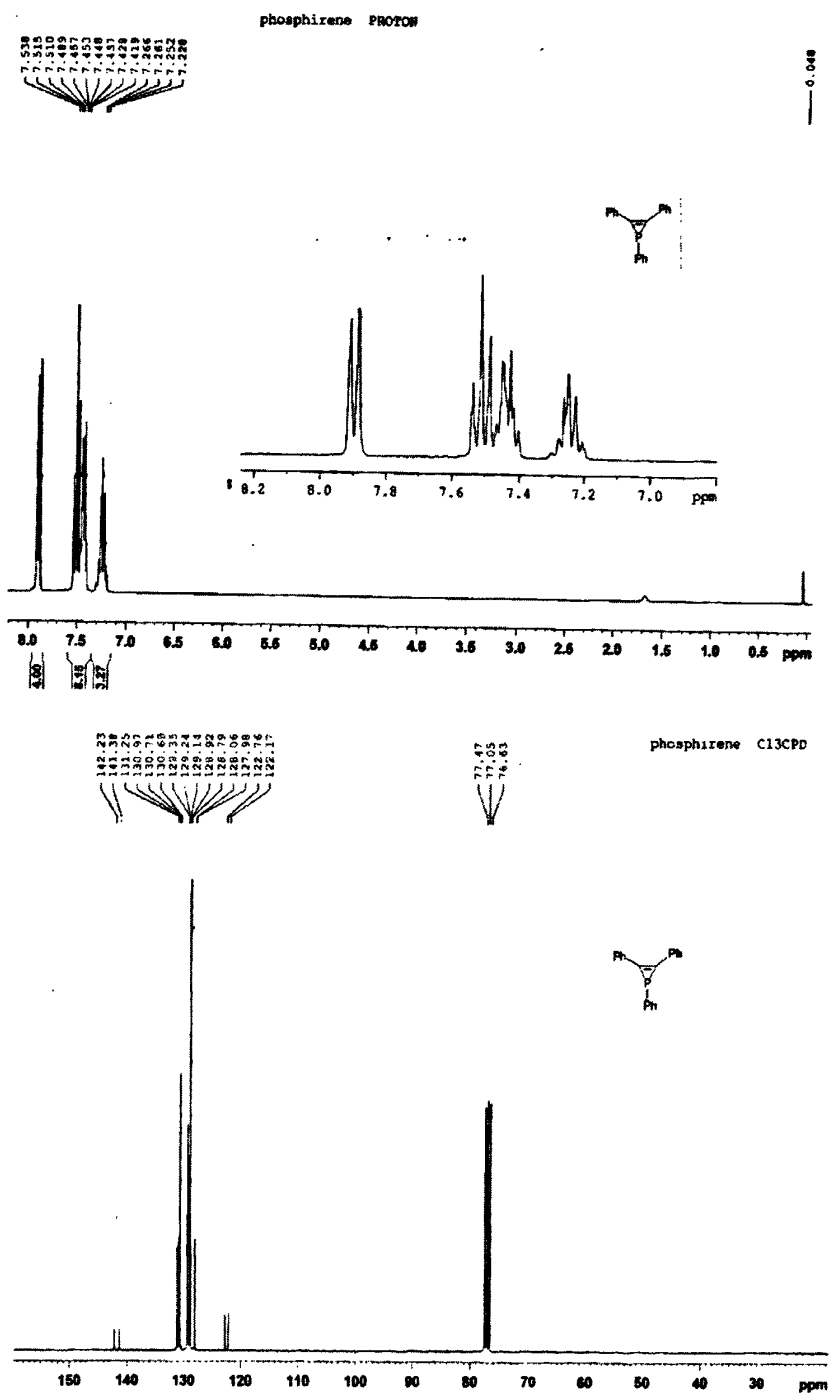
	x	y	z	U(eq)
H(6)	3262	3936	3329	53
H(8)	1307	916	524	68
H(9)	1099	64	-706	92
H(10)	2363	902	-1518	97
H(11)	3933	2525	-1081	87
H(12)	4153	3402	158	65
H(13A)	-789	2399	7	112
H(13B)	-519	3651	-41	112

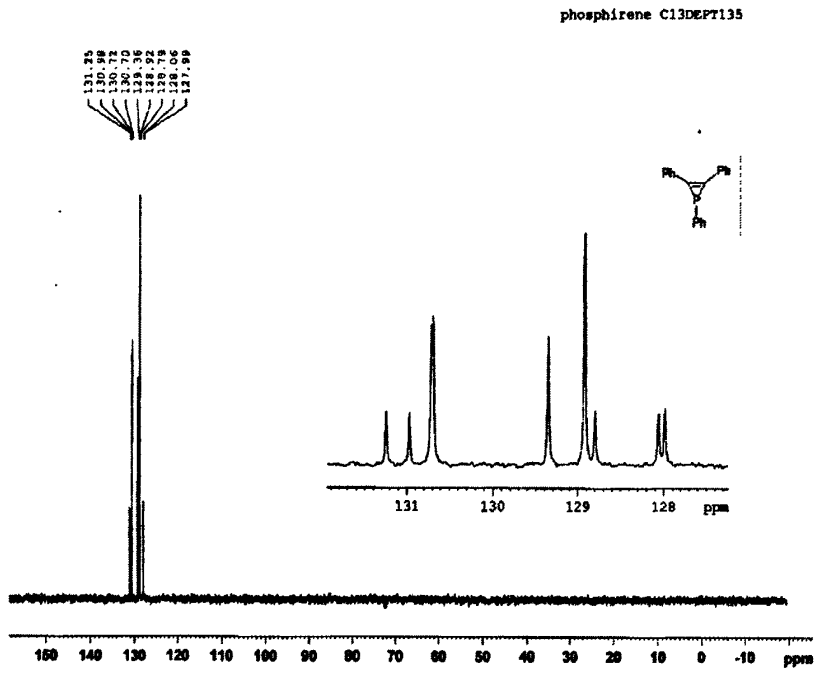
第三章 实验部分

H(13C)	-1433	3248	550	112
H(16A)	-310	4609	4019	99
H(16B)	1	3790	4480	99
H(16C)	-981	3330	3775	99
H(18A)	6878	4324	3704	104
H(18B)	5569	3522	3844	104
H(18C)	5541	4724	3758	104
H(19)	7400	3435	2410	75
H(20A)	5387	1274	509	85
H(20B)	6708	1432	979	85
H(21)	3492	-2	703	100
H(23)	2436	-1317	1297	132
H(24)	3375	-1485	2368	126
H(25)	5381	-359	2845	119
H(26)	6455	992	2262	102
H(28)	1539	16	5766	93
H(29)	1986	-1170	6461	123
H(30)	874	-1320	7504	134
H(31)	-635	-253	7860	125
H(32)	-1063	962	7186	100
H(33A)	-1028	1310	5874	79
H(33B)	229	1145	5447	79
H(34)	4179	932	5630	73
H(35)	4045	35	4407	94
H(36)	3162	731	3522	100
H(37)	2415	2350	3875	86
H(38)	2600	3303	5094	67
H(40)	-733	3369	7247	71
H(44A)	144	4234	8562	116
H(44B)	1675	4764	8658	116
H(44C)	1140	3544	8750	116
H(45)	3644	4052	8325	60
H(50A)	8161	3648	5762	134
H(50B)	7470	4106	5182	134
H(50C)	7151	2820	5142	134
H(52A)	7565	3661	8973	114
H(52B)	6797	4188	9627	114
H(52C)	7586	4941	9145	114

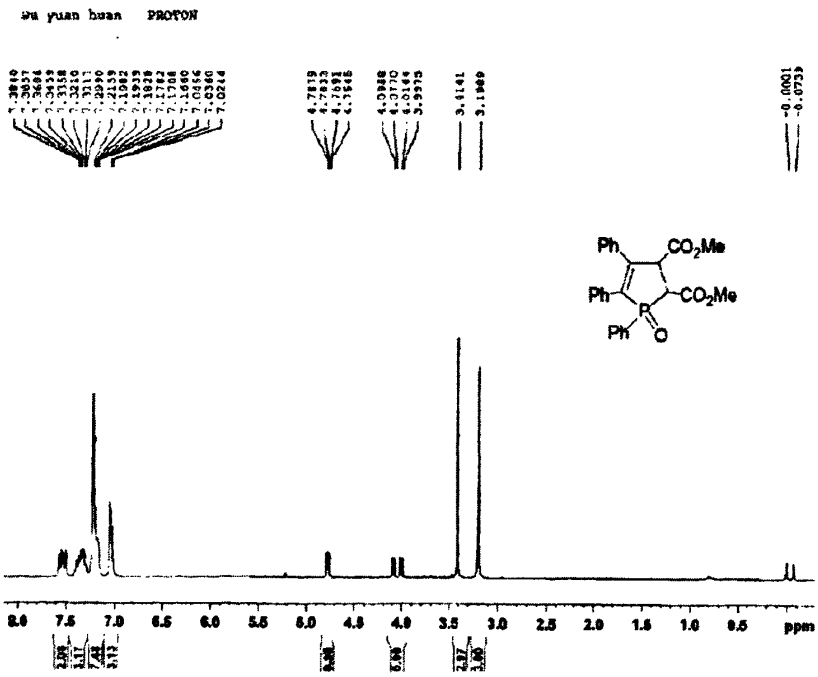
附图

化合物 2 (^1H 、 ^{13}C 、DEPT135)

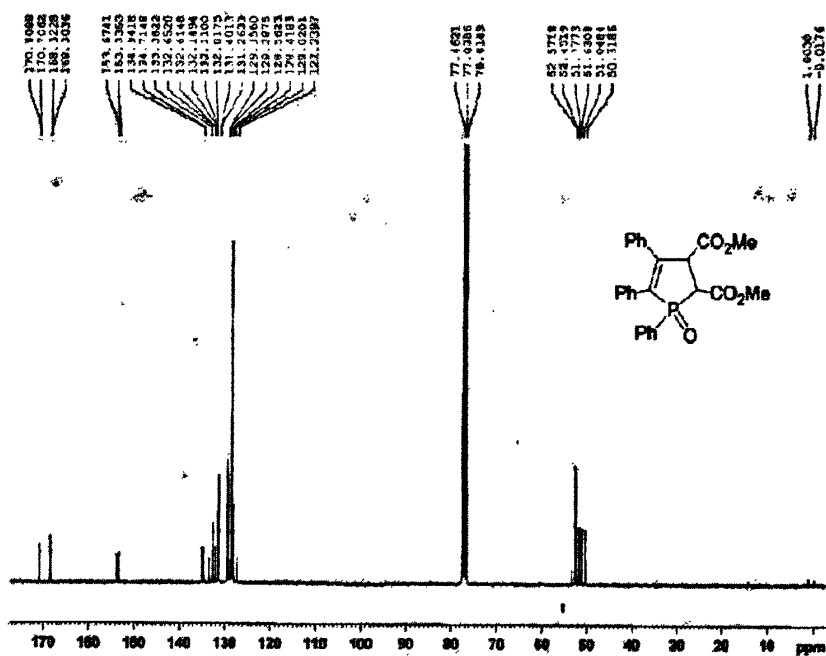




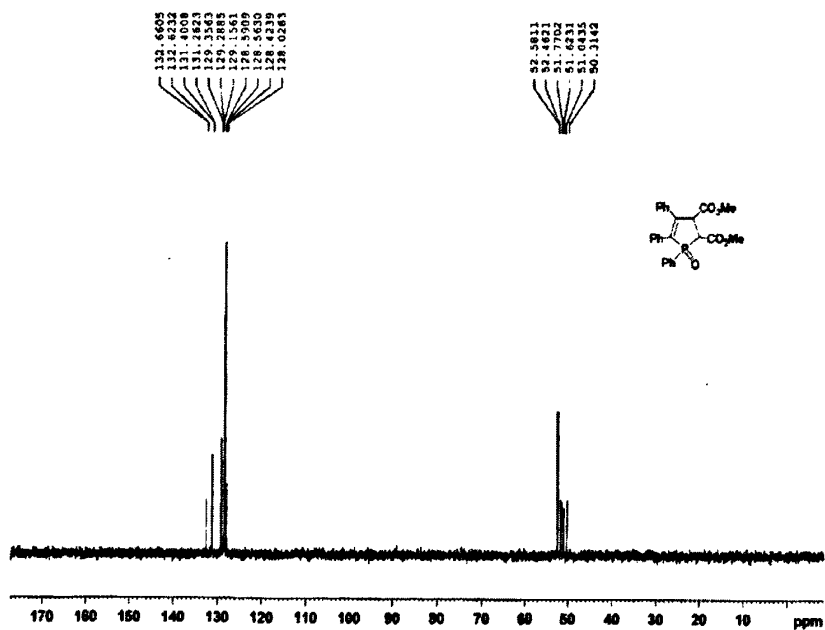
化合物 3 (^1H 、 ^{13}C 、DEPT135)



附图

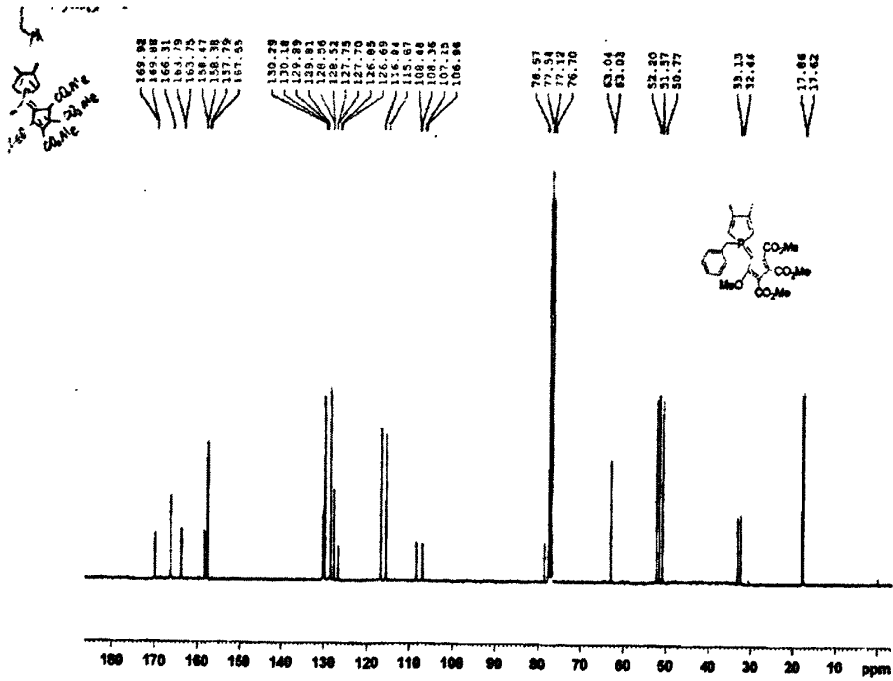
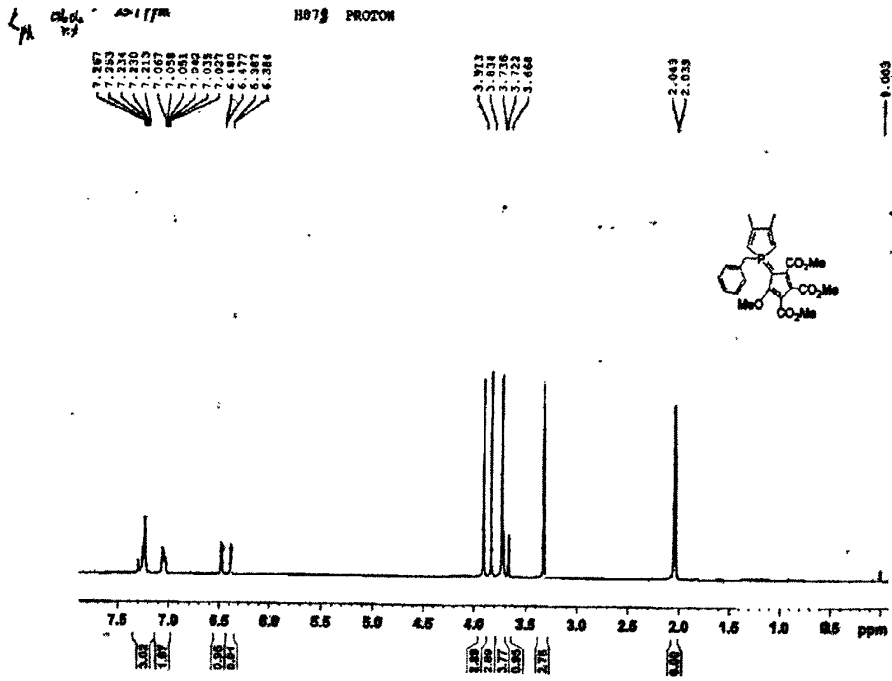


wu yuan huan C13DEPT135

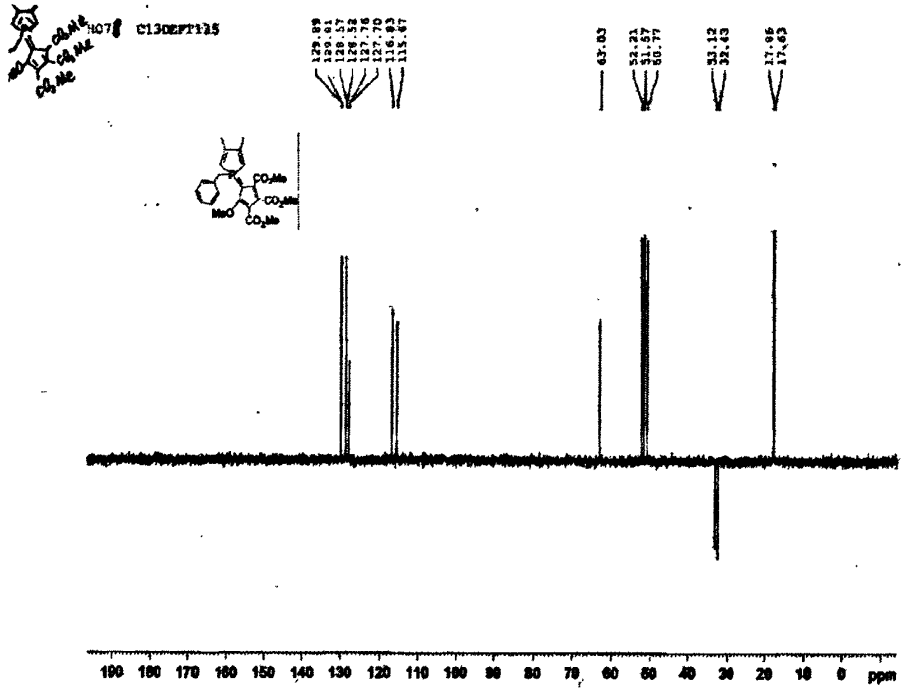


化合物 4 (^1H 、 ^{13}C 、DEPT135)

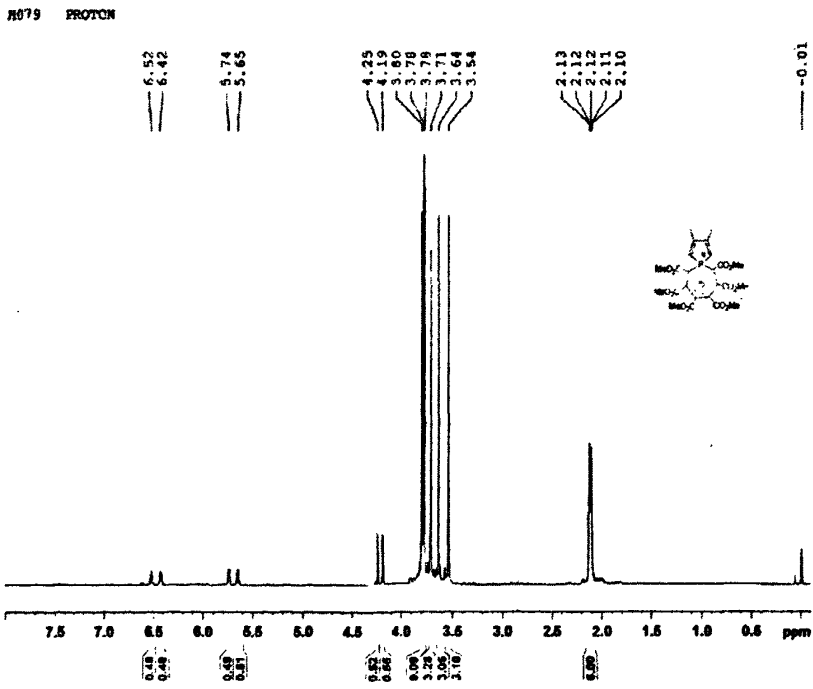
附图



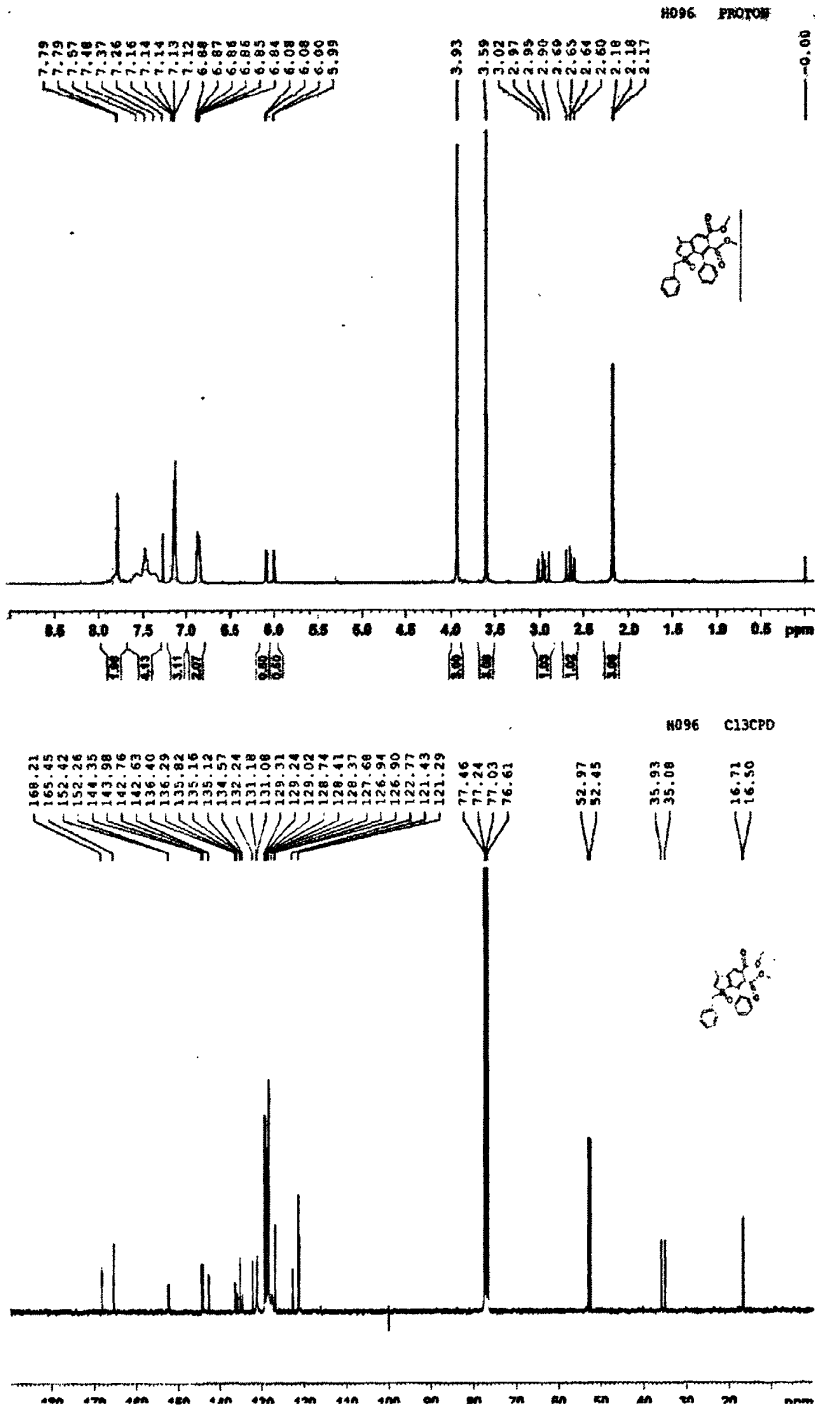
附图



化合物 5 (¹H)

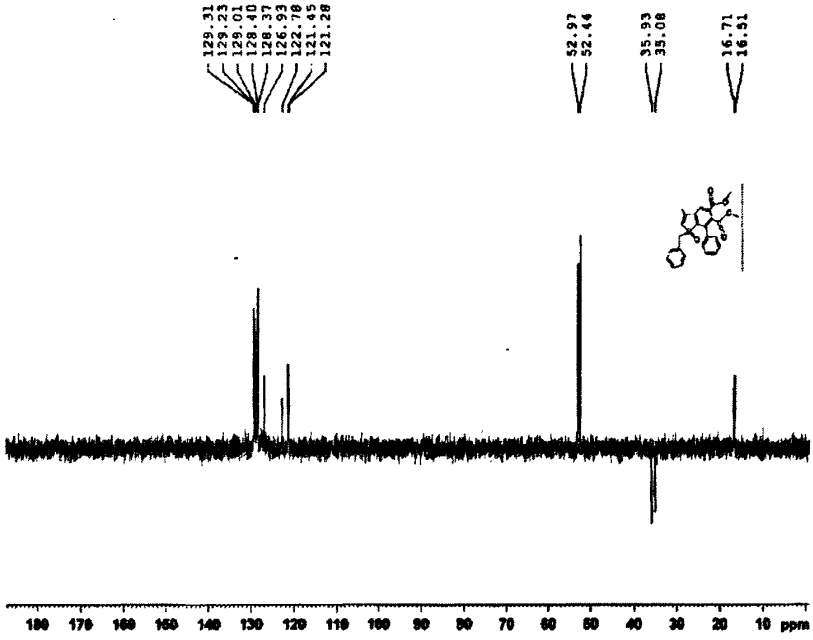


化合物 7 (^1H 、 ^{13}C 、DEPT135)

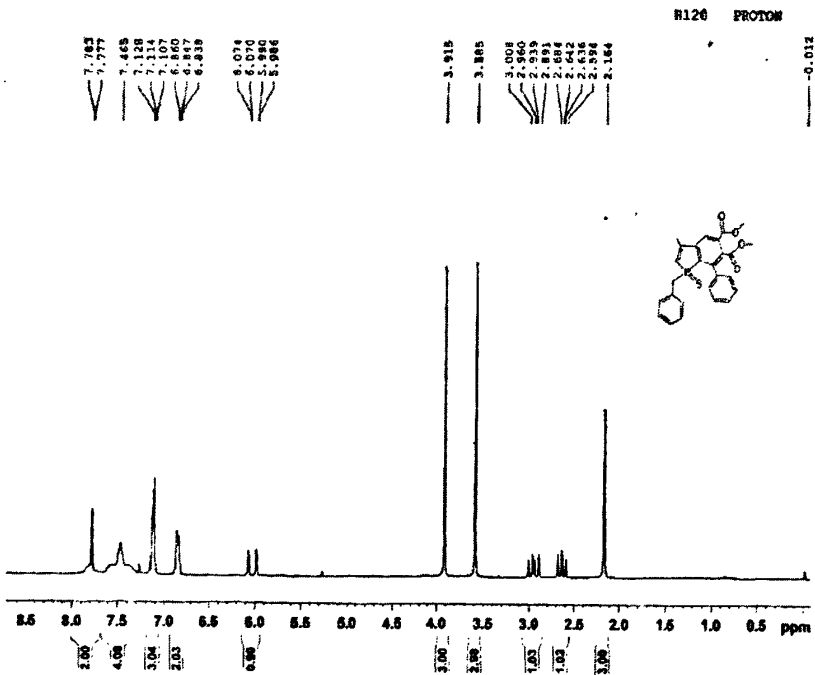


附图

H096 C13DEPT135

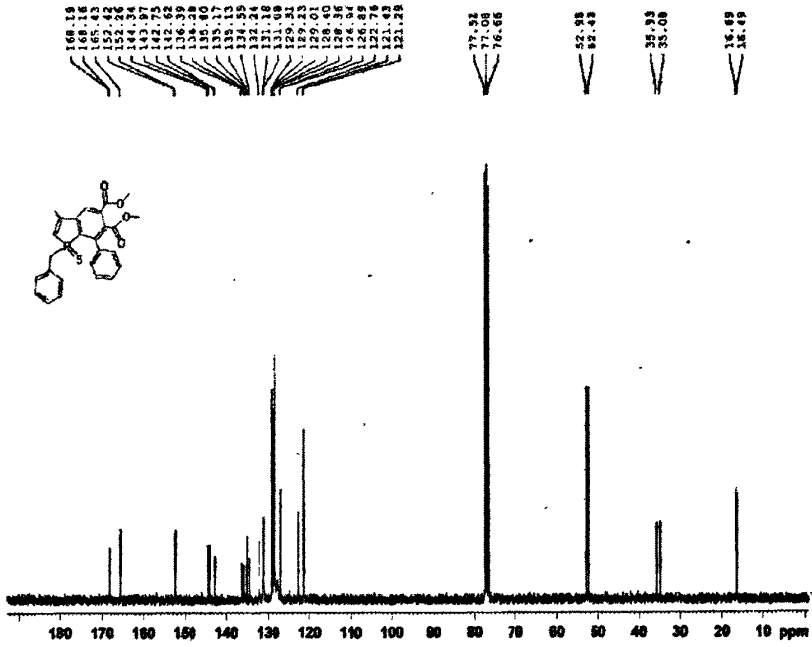


化合物 9 (^1H 、 ^{13}C 、DEPT135)

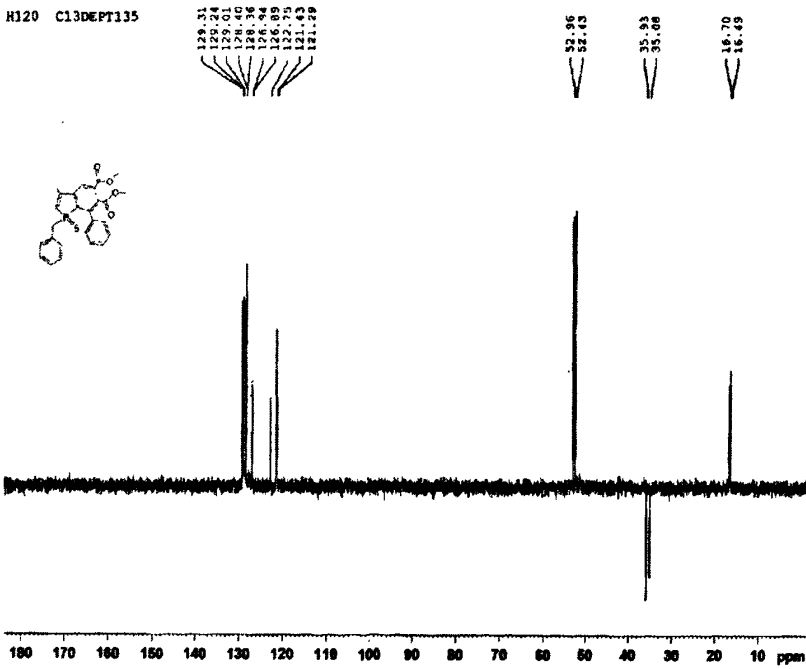


附图

H120 C13CPD

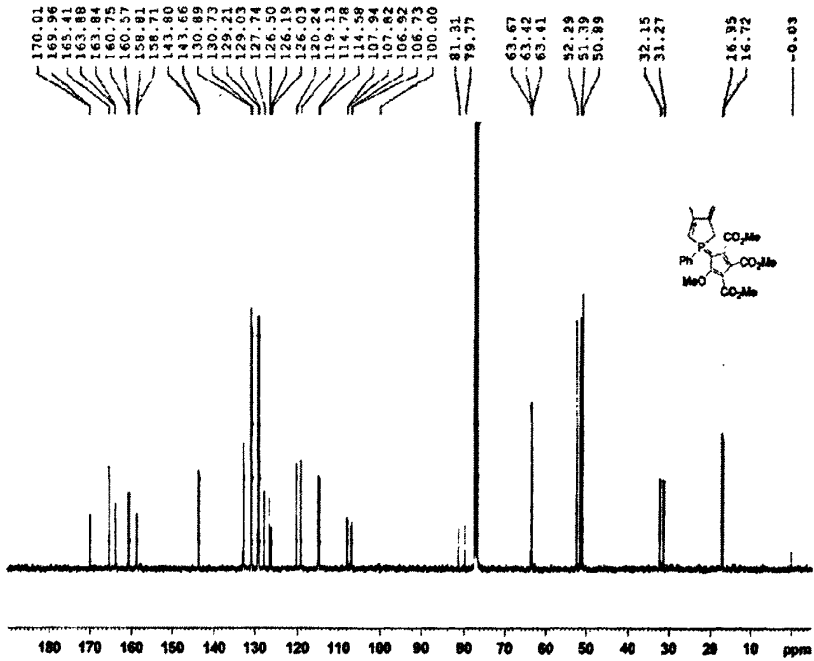
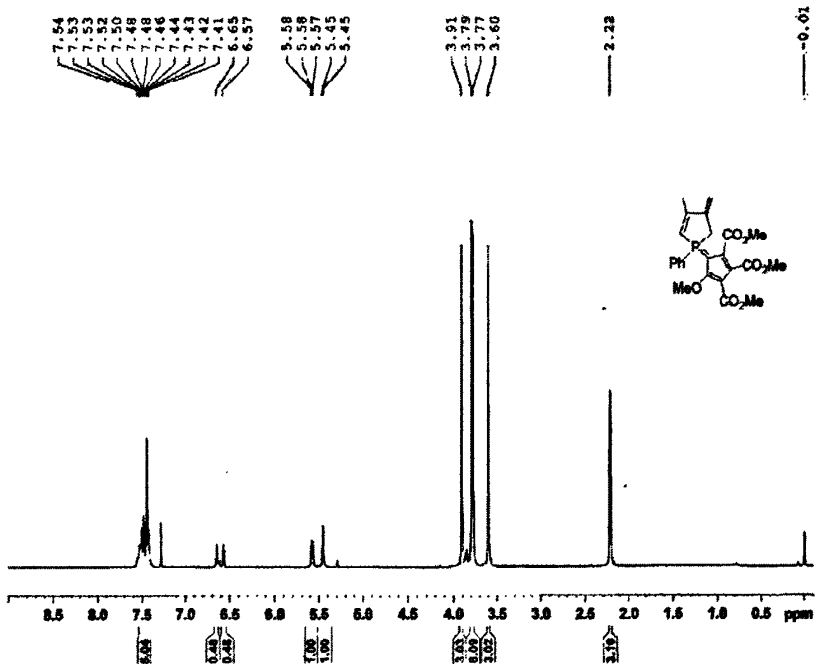


H120 C13DEPT135



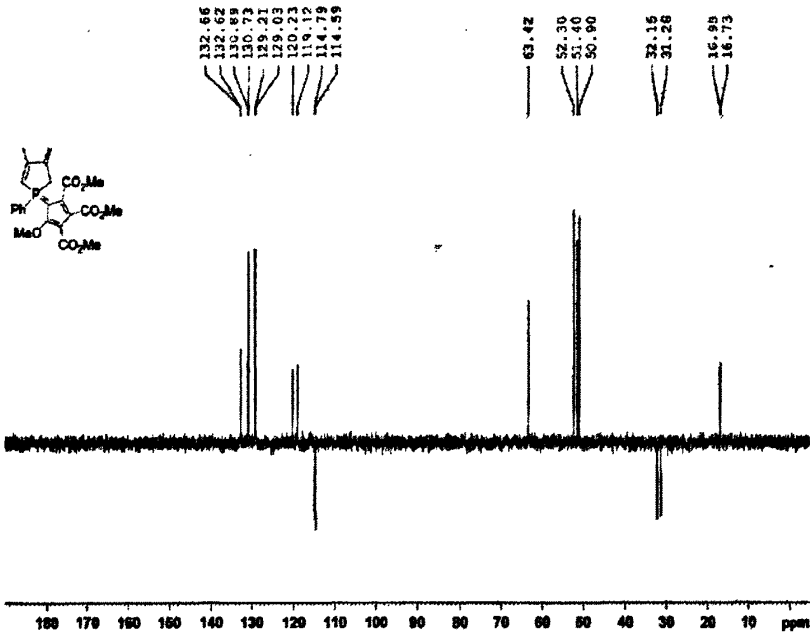
化合物 11 (^1H 、 ^{13}C 、DEPT135)

附图

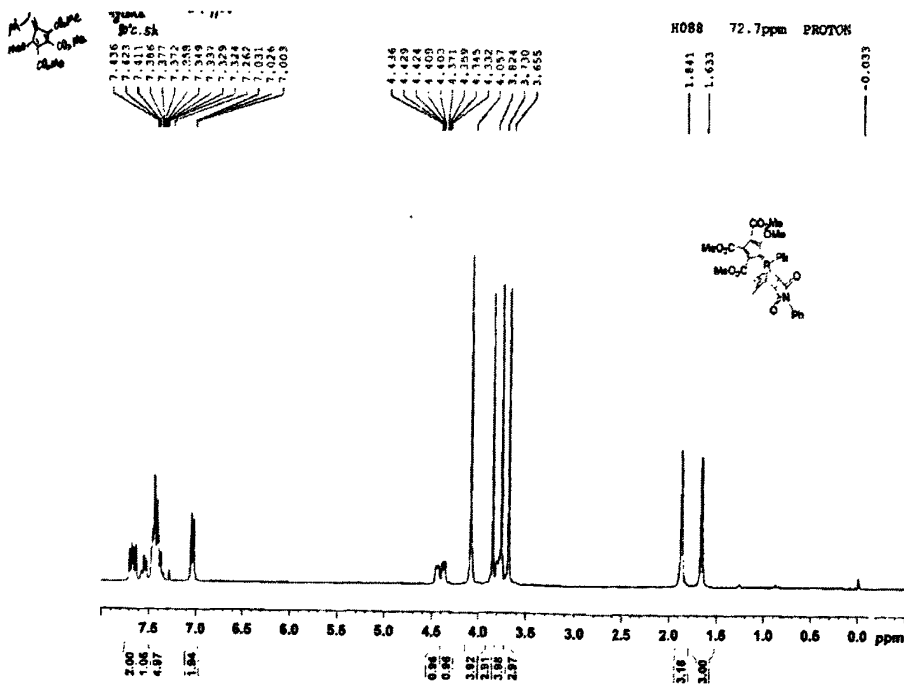


附图

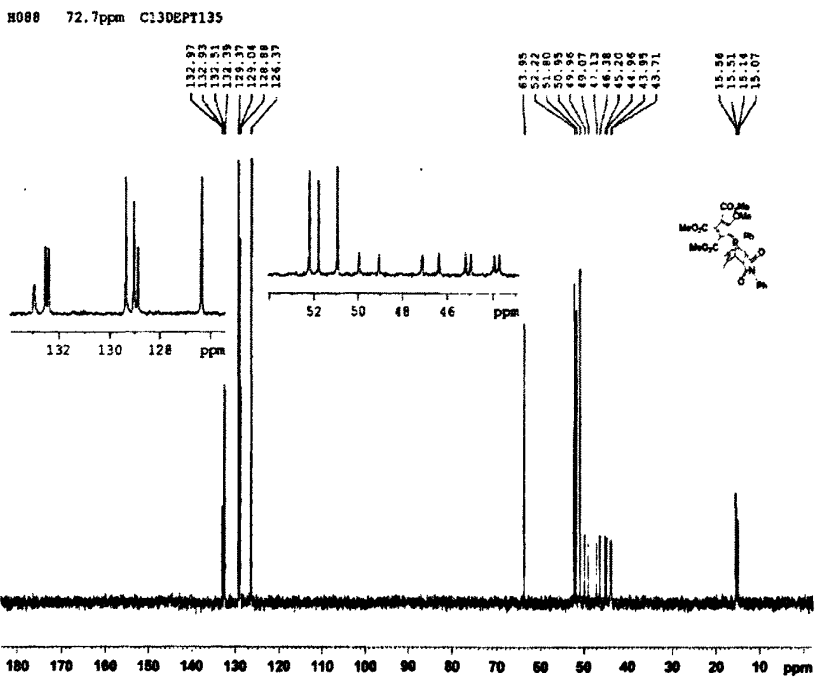
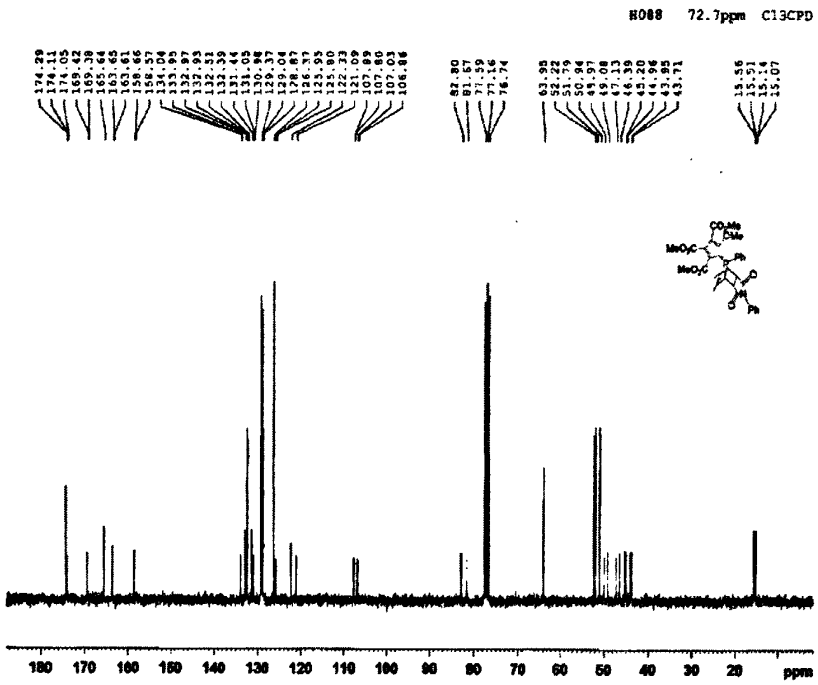
H053 C13DEPT135



化合物 12 (¹H、¹³C、DEPT135)

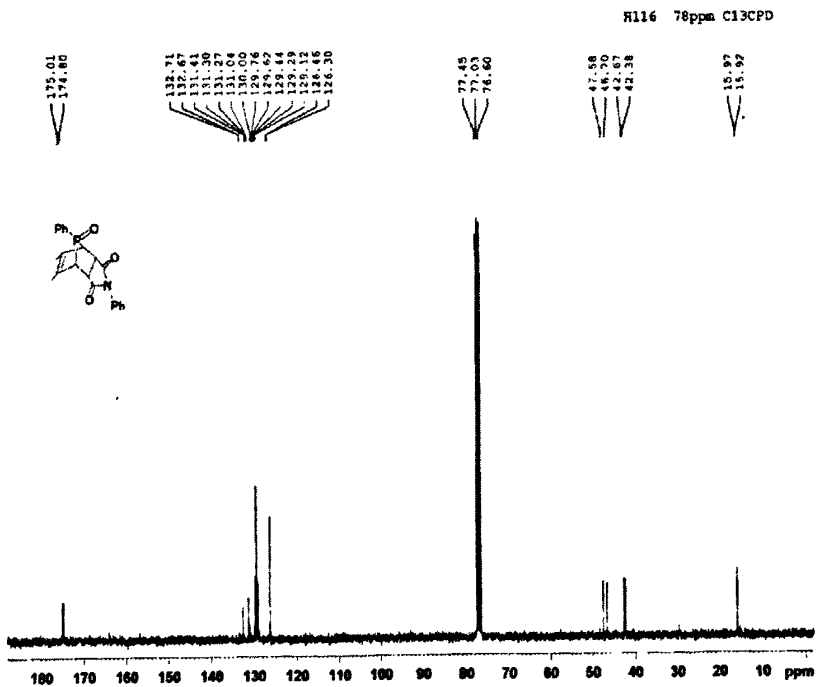
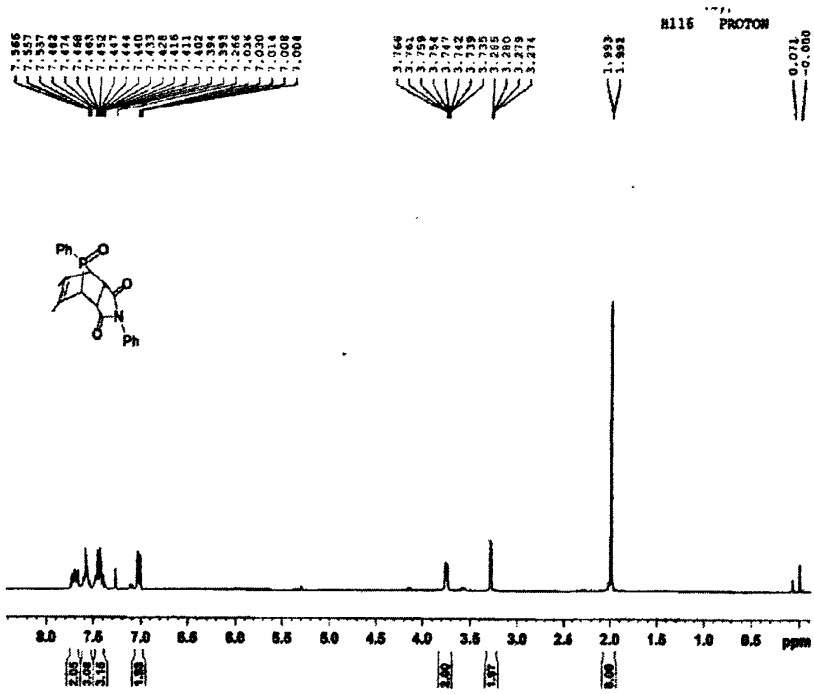


附图



化合物 13 (^1H 、 ^{13}C 、DEPT135)

附图



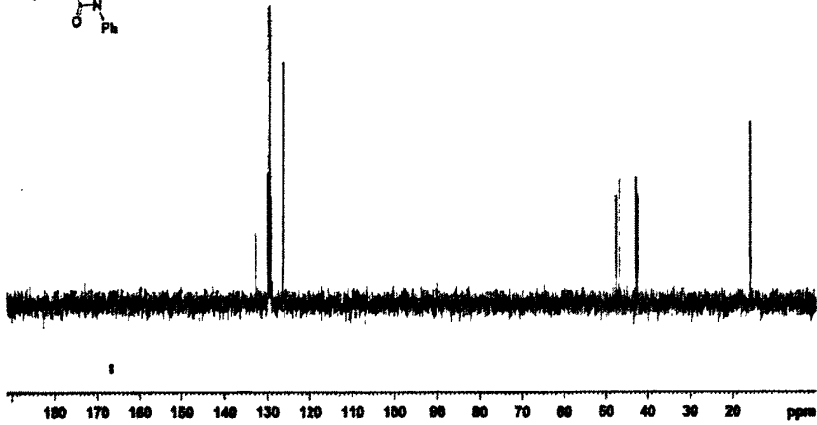
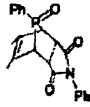
附图

H115 78ppm C13DEPT135

131.71
129.71
128.71
128.69
128.19
128.12
126.92

47.28
44.20
42.67
42.38

15.97
15.92



参考文献

- [1] (a) R Réau, P W Dyer. **Phospholes [M]**. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, 2008, Chapter 3.15, 1029-1147 (b) Louis D Quin. **Phospholes [M]**. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, 1996, Chapter 2.15, 757-856 (b) Louis D Quin, Gyöngyi S Quin. **Five-membered rings. Phospholes: Recent literature 1994-mid-1999 [J]**. *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry*, 2001, 307-362
- [2] Joey L Methot, William R Roush. **Nucleophilic Phosphine Organocatalysis [J]**. *Adv Synth. Catal.* 2004, 346, 1035
- [3] Ketari R, Foucaud A. **Reaction d'un complexe triphenylphosphine-chlorure cuivreux avec l'acetylene dicarboxylate de methyle [J]**. *Tetrahedron Lett*, 1978, 2563
- [4](a) Johnson A W, Tebby J C. **The adducts from triphenylphosphine and di-methylacetylenedicarboxylate [J]**. *J Chem Soc.* 1961, 2126
 (b) Waite N E, Tebby J C, Ward R S, Shaw M A, Williams D H. **Reactions of phosphines with acetylenes. Part XIV. Isomeric 1:2 adducts from triarylphosphines and dimethyl acetylenedicarboxylate. A cyclopentenylidenephosphorane [J]**. *J Chem Soc.(C)*. 1971, 1620
 (c) Waite N E, Tebby J C, Ward R S, Williams D H. **Reactions of phosphines with acetylenes. Part VII. Structure revision of a rearranged 1:2 adduct of triphenylphosphine and dimethyl acetylenedicarboxylate. A stable 2H-phosph(V)ole [J]**. *J Chem Soc (C)*. 1969, 1100
- [5] (a) Hughes Alan N, Amornraksa Kitti, Phisithkul Siriporn, Reutrakul Vichai. **The reactions of 3-butyl-1,2-diphenylphosphindole with dimethyl acetylenedicarboxylate [J]**. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 1976, 13(1), 65-72 (b) Aitken R A. **Product class 17: benzo[b]phospholes [J]**. *Science of Synthesis*, 2001, 10.789-808
- [6] Zheng Duan,*,† Jianzhen Zhang,† Rongqiang Tian,† Liuying Bai,† and Francois Mathey. **Reinvestigation of the Reactions of 1-Phenyl-3,4-dimethylphosphole with Dimethyl Acetylenedicarboxylate [J]**. *Organometallics*, 2008, 27, 5169-5171
- [7] Angela Marinetti, Francois Mathey, Jean Fischer, and Andri Mitschler. **Stabilization of 7-Phosphanorbornadienes by Complexation ;X-Ray Crystal Structure of 2,3-Bis(methoxycarbonyl)-5,6-dimethyl-7-phenyl-7-phosphanorbornadiene(pentacarbonyl)-Chromium [J]**. *J CHEM SOC, CHEM COMMUN.*, 1982, 667-668
- [8] Keglevich György, Dudas, Eszter. **Microwave-Promoted Efficient Synthesis of 2-Phosphabicyclo[2.2.2]octadiene- and Octene-2-oxides under Solvent-Free Conditions in Diels-Alder Reaction [J]**. *Synthetic Communications*. 2007, 37(18), 3191-3199
- [9] Ngoc Hoa Tran Huy,*,† Shaojie Hao,† Louis Ricard,† and François Mathey. **Electronic Structure and Evolution of a Terminal Butadienylphosphinidene Complex [J]**. *Organometallics*, 2006, 25, 3152-3155
- [10] (a) György Keglevich, Henrietta Forintos, György Miklósa Keszere, LaÁszloÁ Hegedúsa

- and La'aszlo' To'ike. **Synthesis of the Spiro Derivatives of 1,2-Oxaphosphetes by [2+2] Cycloaddition of Cyclic 1-(2,4,6-Triisopropylphenyl)phosphine Oxides with Dimethyl Acetylenedicarboxylate [J].** *Tetrahedron*, 2000, 56,4823-4828
- (b)Gyo'rgy Keglevich, Tama's Kortve'lyesi, Aniko' Ujva'ri, Eszter Duda's. **A quantum chemical study on the reaction of 1-aryl-1,2-dihydrophosphinine oxides with dimethyl acetylenedicarboxylate [J].** *Journal of Organometallic Chemistry*, 2005,690, 2497-2503 (c) Gyo'rgy Keglevich, Tama's Kortve'lyesi, Henrietta Forintos, Annama'ria Tama's,Krisztina Luda'nyi, Vladislav Izvekovd and La'szlo' Tokee. **On the cycloaddition of arylphosphine oxides with dimethyl acetylenedicarboxylate [J].** *Tetrahedron Letters*,2001,42, 4417-4420
- [11] Barluenga Jose, Lopez Fernando, Palacios Francisco, Fac Quim, Univ Oviedo, Oviedo Spain.**A simple synthesis of 3H-5-phosphole derivatives from alkylidiphenylphosphine imines and dimethyl acetylenedicarboxylate [J].** *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*,1986, 21, 1574-5
- [12] (a) Annette Ostrowski, Jörg Jeske, Peter G Jones and Rainer Streubel. **Easy access to C,C'-bifunctionalized 1H-phosphirene-tungsten complexes: evidence for ambiphilic reaction behaviour of a phosphanediy-tungsten complex' [J].** *J Chem Soc, Chem Commun*, 1995, 2507 (b)Rainer Streubel. **Chemistry of 13-2H-azaphosphirene metal complexes [J].** *Coordination Chemistry Reviews*,2002,227, 175-192 (c)Hendrik Wilkens, Annette Ostrowski, Jorg Jeske, Frank Ruthe, Peter G. Jones, and Rainer Streubel*. **Synthesis of 2H-1,2-Azaphosphole Complexes by [3 + 2] Cycloaddition of Nitrilium Phosphane-Ylide Complexes with Various Alkynes: Studies of the C-Substituent and Metal Effects on the Reaction Course [J].** *Organometallics*, 1999, 18, 5627-5642
- [13] Holah D G, Hughes A N, Kleemola D. **Reactions of Simple Phospholes with Dimethyl Acetylenedicarboxylate [J].** *J Heterocyclic Chem*, 1978, 15,1319
- [14] Corfield J R, Harger M J P, Shutt J R, Trippett S. **Further ring ope-nings and ring expansions of phosphetans [J].** *J Chem Soc (C)*, 1970,1855
- [15] Yoshihiro Matano and Hiroshi Imahoric. **Design and synthesis of phosphole-based p systems for novel organic materials [J].** *Org Biomol Chem*, 2009, 7, 1258-1271
- [16] R K Bansal*, and J Heinicke. **Anellated Heterophospholes and Phospholides and Analogies with Related Non-Phosphorus Systems [J].** *Chemical Reviews*, 2001, 101, No. 11
- [17] R K Bansal*,† and J Heinicke. **Anellated Heterophospholes and Phospholides and Analogies with Related Non-Phosphorus Systems [J].** *Chem Rev*, 2001, 101, 3549-3578
- [18] (a) Sundberg R J. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry-I*;Katritzky, A. R.; Rees, C. W., Eds.;Pergamon: Oxford, 1984,Vol. 4, p 313. (b) Sundberg, R. J. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry-II*; Katritzky, A. R.; Rees, C. W.; Scriven, E. F. V.,Eds.; Pergamon: Oxford, 1996, Vol. 2, p 119.
- [19] Niecke Edgar, Nieger Martin, Wenderoth Peter. **Phosphindolyl anions by elimination from 1-phosphaallyllithium complex -5- and 3-coordination of a phospholyl fragment [J].**

- Angewandte Chemie*, 1994, 106(3), 362-363
- [20] T H Chan and L T L Wong. Benzo[b]phosphole and derivatives [J]. *Canod J Chem*, 1971, 49, 530
- [21] Francois Nief, Claude Charrier, François Mathey, Michel Simalty. On some chemical properties of 1-phenylphosphindole [J]. *Phosphorus and Sulfur*, 1982, 13, 259-261
- [22] D J Collins, L E Rawley and J M Swann. Organophosphorus compounds. XII. New synthesis of phosphindolines and phosphindoles [J]. *Austr J Chem*, 1974, 27, 831
- [23] (a) Holah D G, Hughes A N, Kleemola D J. *Heterocycl. Chem*, 1977, 14, 705 (b) Santini Catherine C, Fischer Jean, Mathey Francois, Mitschler Andre. Phosphole [2 + 2] and [4 + 2] dimerizations around metal carbonyl moieties. Structure and chemistry of a new type of exo [4 + 2] dimers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1980, 102(18), 5809-15
- [24] Trishin Yu G, Namestnikov V I, Bel'skii V K. Synthesis of Substituted 4,5,8,7-Tetrafluorobenzo[d]-5-phospholes [J]. *Russ J Gen Chem*, 2004, 74(2), 189-192
- [25] Aitken R A. Product class 17: benzo[b]phospholes [J]. *Science of Synthesis*, 2001, 10, 789-808
- [26] Märkl G, Jin G Y, Berr K P. Phosphindole: Eine allgemeine einfache synthese [J]. *Tetrahedron Lett.*, 1993, 34, 3103-3106
- [27] Winter W. Photochemische cyclisierung von *o,o'*-bis(phenyläthynyl)-triphenylphosphin zum phosphindol-system [J]. *Tetrahedron Lett.*, 1975, 3913-3914
- [28] Butters T, Winter W. Synthesis of triphenylphosphine-en-yne and phosphindoles as well as x-ray analyses of two phosphindoles [J]. *Chem. Ber*, 1984, 117, 990-1002
- [29] Jyoji Kurita, Makoto Ishii, Shuji Yasuie and Takashi Tsuchiya. A Versatile Synthetic Route to 1-Benzometalloles involving the First Examples of Several C-Unsubstituted Benzometalloles [J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1993, 1309-1310
- [30] (a) F Nief and L Ricard. Five-membered rings. Phospholes: Recent literature 1994-mid-1999 [J]. *Organomet Chem*, 1994, 464, 149 (b) Louis D Quin, Gyöngyi S Quin. Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry [J], 2001, 307-362
- [31] Joseph G Cordaro, Daniel Stein, and Hansjorg Grutzmacher*. A Synthetic Cycle for the Ruthenium-Promoted Formation of 1H-Phosphindoles from Phosphaalkynes [J]. *J AM CHEM SOC*, 2006, 128, 14962-14971
- [32] YOSHIHIRO MATANO AND HIROSHI IMAHORI. Phosphole-Containing Calixpyrroles, Calixphyrins, and Porphyrins: Synthesis and Coordination Chemistry [J]. *ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH*, August 2009 Vol. 42, No. 8. 1193-1204
- [33] Andreas Decken, Frank Bottomley, Brianne E. Wilkins, and Erin D. Gill. Organometallic Complexes of Benzannelated Phospholyls: Synthesis and Characterization of Benzophospholyl and the First *iso*-Benzophospholyl Metal Complexes [J]. *Organometallics*, 2004, 23, 3683-3693
- [34] Takanobu Sanji, Kentaro Shiraiishi, Taigo Kashiwabara, and Masato Tanaka. Base-Mediated Cyclization Reaction of 2-Alkynylphenylphosphine Oxides: Synthesis

- and Photophysical Properties of Benzo[b]phosphole Oxides [J]. *Org Lett*, 2008, Vol. 10, No. 13**
- [35] Pez Guido Peter, Scott Aaron Raymond, Cooper Alan Charles, Cheng Hansong, Bagzis Larry David, Appleby John Bruce. **Hydrogen storage reversible hydrogenated pi-conjugated substrates[P]. PCT Int. Appl. (2005), 133 pp.**
- [36] A. Breque, F. Mathey, P. Saviganc **An Improved One-Pot Synthesis of Phospholes [J]. *Synthesis*, 1981, 12, 983-985**

致 谢

本论文是在导师 Francois Mathey 教授和段征教授的悉心指导和严格要求下完成的。两位导师渊博的知识、严谨求实的治学态度、一丝不苟的工作作风、诲人不倦的师者风范和敏锐的科学洞察力给我留下了极为深刻的印象，深深地感染着我，并始终影响和激励着本人开展研究工作。在论文完成之际，谨向两位导师致以衷心的感谢和崇高的敬意！感谢两位导师在实验、生活上对我的关怀！

衷心感谢 CCDC 实验室李金鹏老师提供的帮助！

感谢王丽丽老师给予的大力帮助！

感谢田荣强博士以及白留英、张建贞、李川、孙章华和周小旭等师兄师姐们在实验合成方面给予的帮助，感谢王丽丽老师给予的大力帮助。感谢王怀秋，于留建，薛亮等同学的热情帮助。感谢刘红丽，刘卉，耿定金，陈辉，许南南，李进，赵伟宁，黄华南，王梓苏等师弟师妹们在实验中所给予的帮助。借此我向他（她）们表达深深的敬意和诚挚的感谢！

感谢父母对我的养育之恩以及在学习生活上对我的鼓励和支持，正是由于他们的辛勤劳作和无私奉献，才使我有机会顺利完成学业。在此学业完成之际，对抚育我成人的父母表示衷心的感谢！

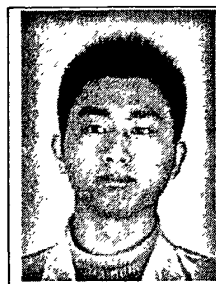
感谢国家自然科学基金对本项研究的资助！

再次衷心感谢所有给予我关心和帮助的老师、同学、亲人和朋友！

作者：黄从报

二零一零年五月十六日

个人简历



个人资料:

姓名: 黄从报
性别: 男
学历: 硕士
民族: 汉

政治面貌: 中共党员
出生年月: 1983.6.13
专业: 有机化学
籍贯: 安徽六安

教育背景:

2003.09-2007.07	阜阳师范学院化学系	化学教育	理学学士
2007.09-2010.07	郑州大学化学系	有机化学	理学硕士

知识结构:

主修课: 物理有机 量子化学 金属有机 有机立体化学 英语(硕士) 专业英语 有机杂环化学 高等化学实验 杂原子有机化学 波谱分析技术与实验 选择性有机反应及其应用
选修课: 有机高分子材料 现代分离技术与分析 计算机辅助化学研究与设计 日语

主要社会工作:

2005.7-2006.1 阜阳师范学院化学系有机化学专业实验员;
2006.10-2007.1 阜阳一中实习(代课老师);
2009.9-2010.1 郑州大学化学系有机化学实验助教。

发表论文: Shui-Sheng Chen, Shu-Ping Zhang, Cong-Bao Huang, Si-Chang Shao. 1-(4-Aminophenyl)ethanone isonicotinoylhydrazone [J]. *Acta Crystallographica Section E*, 2006, 62, 031-032

联系方式:

电子邮件: congbaohuang@yahoo.cn 电话: 13938571679
联系地址: 郑州市科学大道100号郑州大学化学系07级研究生
邮编: 450001