

磷氰酸阴离子在化学合成中的应用

童梦楠¹, 罗永安², 管小军¹, 吴翊乐^{*2}, 胡英^{*1}, 赵玉芬²

(1. 浙江药科职业大学 药学院, 浙江 宁波 315100;

2. 宁波大学 新药技术研究院 天体化学与空间生命-钱学森空间科学协同研究中心, 浙江 宁波 315211)

摘要: 磷氰酸阴离子(OCP^-)作为氰酸盐离子(OCN^-)的等电体, 两者在反应活性上存在明显差异。自 1992 年 OCP^- 结构首次确认以来, 如何安全、简便、经济、环保地合成稳定的 OCP^- 化合物并对该物质及其衍生物的活性进行研究一度成为磷化学研究的热点。综述了 OCP^- 的合成研究进展以及其在金属有机化学、小分子活化等领域中的反应活性研究, 旨在为推动 OCP^- 参与的相关活性研究, 为其在小分子气体转化应用、催化剂设计、材料化学等多领域的研究做出贡献。同时, 由于 OCP^- 可以作为合成子用于构筑多种多样的含磷有机化合物, 因此可以为药物研发领域提供新的候选分子。

关键词: 磷氰酸阴离子; 主族元素化学; 磷化学; 杂环; 小分子活化

中图分类号: O65 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)09-0066-15

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0314

Application of 2-Phosphaethynolate Anion in Synthetic Chemistry TONG Meng-nan¹, LUO Yong-an², GUAN Xiao-jun¹, WU Yi-le^{*2}, HU Ying^{*1}, ZHAO Yu-fen² (1. School of Pharmacy, Zhejiang Pharmaceutical University, Ningbo 315100, China; 2. Qian Xuesen Collaborative Research Center of Astrochemistry and Space Life Sciences, Institute of Drug Discovery Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: As an isoelectronic analog of the cyanate ion (OCN^-), 2-Phosphaethynolate anion (OCP^-) shows significant different reactivity with its nitrogen analogue. Since the molecular structure of OCP^- was first confirmed in 1992, the challenge of synthesizing stable OCP^- compounds safely, simply, economically, and environmentally has become a major focus in phosphorus chemistry research. The progress in the synthesis of OCP^- and its application in organometallic chemistry and small molecule activation were discussed. We aim to promote reactivity study of OCP^- , as well as its applications in greenhouse gas conversion, organic catalysis and materials chemistry. Additionally, since OCP^- can be used as a building block for constructing a variety of phosphorus-containing organic compounds, it also offers new potential drug candidates for pharmaceutical research.

Key words: 2-phosphaethynolate anion; main group chemistry; phosphorus chemistry; heterocycles; small molecule activation

OCP^- 作为活泼的含磷不饱和小分子合成单元, 广泛应用于新型含磷杂环的合成。因此, 其合成研究在磷化学领域广受关注。1894 年, Shober 首次合成了氰酸根的磷类似物-磷氰酸阴离子(OCP^-)^[1], 但该化合物当时被错误地鉴定为 $\text{Na}(\text{CP})$, 导致关于该活性化合物的研究进展滞后了一个世纪。直至 1992 年, Becker 等^[2]首次成功表征了磷氰酸阴离子的锂盐 $[\text{Li}(\text{DME})_2](\text{OCP})$ ($\text{DME} = 1,2\text{-乙二} \text{醇二甲醚}$)。从此, 如何建立一种高效简便、安全环保的合成途径来合成 OCP^- 及其衍生化反应一直是研究热点。 OCP^- 作为氰酸盐离子 OCN^- 的等电体, 虽然在反应性上有一些相似之处, 但 OCP^- 存在 $[\text{O}=\text{C}=\text{P}^-]$ 及 $[\text{O}^--\text{C}=\text{P}]$ 两种共轭结构根据软硬酸碱理论(HSAB)以及密度泛函理论(DFT)计算, OCP^- 在反应中有两个结合位点, 电荷密集的“硬”酸或亲氧金属离子倾向于通过氧原子结合为动力学产

物, 而可极化的“软”酸则更倾向于通过磷原子配位, 获得热力学产物。这些性质进一步揭示了其反应的特殊性。本文概述了近年来关于 OCP^- 的合成进展及其反应性研究, 主要包括 OCP^- 与过渡金属以及主族元素形成金属配合物及其反应性应用, 以及 OCP^- 参与的环加成反应构筑含磷杂环等。

收稿日期: 2024-05-29; 网络首发日期: 2024-06-06

基金项目: 浙江省教育厅一般项目(Y202250085); 浙江药科职业大学校级项目(2021181)。

作者简介: 童梦楠(1993-), 女, 浙江宁波人, 硕士生, 主要研究方向为药物化学。

通讯作者: 吴翊乐, E-mail: wuyile@nbu.edu.cn; 胡英, E-mail: pharmhawk@126.com。

引用本文: 童梦楠, 罗永安, 管小军, 等. 磷氰酸阴离子在化学合成中的应用[J]. 化学试剂, 2024, 46(9): 66-80。

1 OCP⁻的合成

1992 年,Becker 等^[2]首次合成了 OCP⁻并对其进行了结构表征。该小组将二(三甲基硅基)磷化锂与碳酸二甲酯反应生成 Li(DME)₂(OCP) (DME=1,2-乙二醇二甲醚) [$\delta^{31}\text{P} = -384.2$]。并通过单晶 XRD 证明了该产物中 Li—O 之间存在强离子对作用,更有利于共振结构 $^-\text{O} \equiv \text{C} \equiv \text{P}$, 见图 1 工作(1)。该组进一步研究发现该产物很容易被氧化生成具有 P—P 桥接中心的杂双环离子 [$\delta^{31}\text{P} = 36.9, 81.4$]。由于该化合物的不稳定性,因此在 OCP⁻合成后的几年里相关研究始终受限,直至其稳定的碱金属盐的合成才推动 OCP⁻的研究进入了新的轨道^[3]。

2002 年,Westerhausen 等^[4]报道了磷氧酸的碱土金属盐 M(DME)₃(OCP) (M=Mg、Sr、Ca、Ba)的合成与表征,但其与 Li(DME)₂(OCP)的稳定性相当,只能低温储存在醚类溶液中,见图 1 工作(2)。

随后,Grützmaier 等^[5]进行了开创性的研究并于 2011 年报道了 [Na(DME)₂(OCP)]₂ 和 Na(dioxane)_x(OCP)的合成。该反应以 NaPH₂ 作为磷源,DME/Dioxane 作为溶剂,在 11 MPa CO、80 °C 条件下发生羰基化反应生成常温下稳定的产物及 NaPH₂。但该体系中用到了危险性的 CO, 见图 1 工作(3)。

为了避免使用 CO 作为反应物。2012 年,Cummins 等^[6]报道了另一种通过末端磷化铌与等量的 CO₂ 在温和条件下的复分解反应合成 OCP⁻阴离子的新方法,见图 1 工作(4)。

2013 年,Goicoechea 等^[7]报道了 K₃P₇ 与 CO 在 DMF 溶液中加热至 150 °C 直接羰基化反应生成磷氧阴离子(OCP⁻)的新方法,避免了高压条件。该盐稳定性好,可以快速用水提纯分离。该反应通过 P₇³⁻ 亲核进攻 CO 上的 C 原子形成氧化态磷化物 P₁₆²⁻ 以及 P₂₁³⁻。该产物具有 $^-\text{O} \equiv \text{C} \equiv \text{P}$ 阴离子的线性结构与 K[18-crown-6]⁺ 形成离子对, 见图 1 工作(5)。

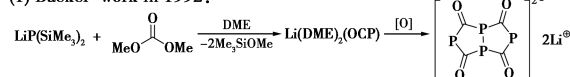
随后在 2014 年,Grützmaier 等^[8]改进了 Na(dioxane)_x(OCP)的合成方法,采用了 CO 与过渡金属结合的 Fe(CO)₅ 作为活性底物取代 CO, 提高反应活性及产率。该组进一步研究通过廉价的前体(钠、红磷、叔丁醇钠、碳酸乙烯酯)成盐,其固体在真空下处理的时间决定了产物中的二噁烷含量,并用核磁内标定量。该方法是目前合成

磷氧阴离子的最简便的方法,报道后迅速推动了 OCP⁻的反应性研究,见图 1 工作(6)。

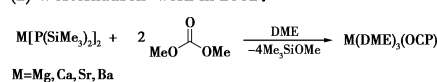
2016 年,Hänisch 等^[9]将碳酸甲酯盐与 P(SiMe₃)₃ 反应,首次合成了具有高活性的磷氧阴离子(OCP⁻)的盐产物。该反应体系避免使用高温高压条件,也不需要处理危险的副产物 PH₃,反应条件温和环保。该反应产生的磷氧阴离子(OCP⁻)盐产物中的游离 OCP⁻可作为磷转移试剂参与过渡金属配合物或其他环化反应, 见图 1 工作(7)。

2017 年,Grützmaier 等^[10]进一步发展了 Na(dioxane)_x(OCP)的合成新方法。该组利用磷化氢气体(PH₃)与 NaO^tBu 发生脱质子反应生成 NaPH₂。得到的 NaPH₂ 作为磷源与碳酸盐反应生成磷氧阴离子钠盐 Na(dioxane)_x(OCP)。该方法避免使用 Na 及红磷等会污染反应器的原料,因此更有利于工业化生产,见图 1 工作(8)。

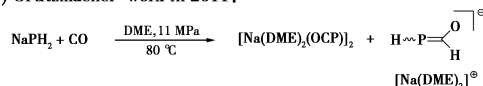
(1) Backer' work in 1992:



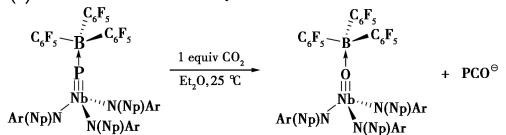
(2) Westerhausen' work in 2002:



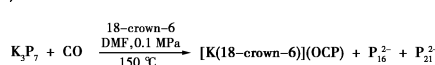
(3) Grützmaier' work in 2011:



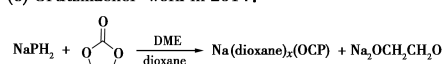
(4) Cummins' work in 2012:



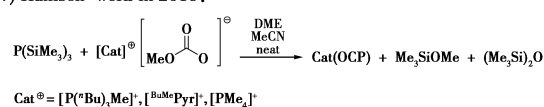
(5) Goicoechea' work in 2013:



(6) Grützmaier' work in 2014:



(7) Hänisch' work in 2016:



(8) Grützmaier' work in 2017:

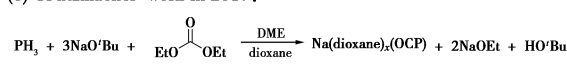


图 1 OCP⁻的合成研究

Fig.1 Research on the synthesis of OCP⁻

自从 OCP⁻阴离子首次发现以来,上述的研究不断优化了其合成工艺,形成稳定的含活性磷

氰酸阴离子(OCP^-)的盐。由于 OCP^- 阴离子具有高反应活性,引发了大量关于其反应性的研究。本文综述了近年来 OCP^- 阴离子与过渡金属、主族金属以及环加成反应的研究。

2 OCP^- 与过渡金属的反应性

由于 OCP^- 的性质及反应活性与 N_3^- 及 OCN^- 相似,因此在关于 OCP^- 的反应研究中也可以受到此类阴离子反应性的启发。根据推测, OCP^- 与过渡金属形成的金属配合物 $[\text{M}]-\text{P}=\text{C}=\text{O}$,在脱羰基后可形成具有末端金属化合物 $[\text{M}]\text{P}$ 。根据金属中心的价电子数,将该反应途径归纳为两种,途径 1:缺电子的过渡金属,可通过失去 CO 形成末端金属配合产物。途径 2:富电子的过渡金属,CO(强 π -电子受体)从 P 中心迁移到过渡金属形成金属羰基化合物中心,该过程不存在 CO 的离去(图 2)。

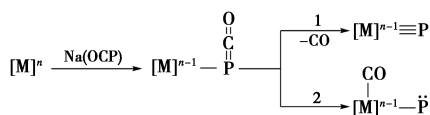


图 2 OCP^- 与过渡金属反应途径

Fig.2 Reaction pathways of OCP^- and Transition Metal

2.1 通过失去 CO 形成 $\text{M}=\text{P}$ 三键

迄今为止,很少有报道关于末端过渡金属磷化物的合成。该物质具有一种既能容纳金属 d 电子又能容纳 $\text{M}=\text{P}$ 三键的电子构型。该研究在现有的报道中主要涉及过渡金属钼(Mo)及钨(W)磷化物的合成^[11-13]。

2009 年,Protasiewicz 等^[14]证明了磷试剂 $\text{Me}_3\text{P}=\text{PAr}$ ($\text{Ar} = 2, 4, 6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ 和 $2, 6\text{-}\text{Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$) 的末端亚膦部分 PAr 能作为良好的磷转移试剂与由锆和钒组成的前过渡金属化合物反应形成 $\text{M}=\text{P}$ 键。

2017 年,Cummins 等^[15]在氰酸盐形成氮化物的研究基础上,进一步使用平面四(2,6-二异丙基苯氧基)钨(IV)与 OCP^- 在 THF 溶液中反应,0.5 h 就得到了末端钨磷化物二价阴离子 $[\delta^{31}\text{P} = 886]$ 。该反应过程中 1 分子 CO 离去,产率 92% (图 3),这是首例通过上述途径 1 形成末端金属化合物。

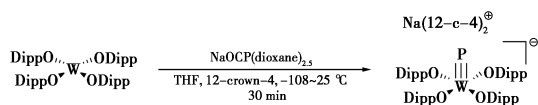


图 3 OCP^- 与钨(W)反应形成 $\text{M}=\text{P}$ 三键

Fig.3 OCP^- reacts with W to form $\text{M}=\text{P}$ triple bond

2017 年,Grützmacher 等^[16]报道了首例第 4 族过渡金属 P_2 配合物 3 的合成与表征。该课题组使用 OCP^- 作为 P 源与 Ti^{II} -金属配合物 1 反应,经历了 Ti^{II} -磷烯酮中间体 2,计算推断出该 $[\text{Ti}-\text{P}=\text{C}=\text{O}]$ 中间体比 $[\text{Ti}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{P}]$ 更稳定,最终形成具有菱形平面 Ti_2P_2 环的 $[\text{Ti}_2(\text{ODipp})_2(\text{nacnac})_2(\text{P}_2)]$ 配合物 3,类似“蝴蝶”的构型。该 Ti_2P_2 平面中每个金属离子通过 Z 字形桥接。图中的两个 Z 字形共振结构是电子基态的主要贡献者。每个 Ti 中心向 P_2 中心提供了电子。该组合成的磷钛配合物能够在后续的研究中作为 P_2 转移试剂提供 P_2 片段(图 4)。

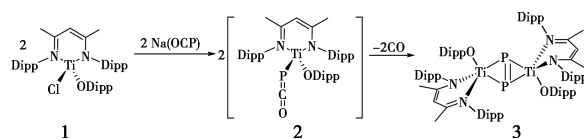


图 4 OCP^- 与钛(Ti)反应形成菱形的平面 Ti_2P_2 环

Fig.4 OCP^- reacts with titanium (Ti) to form diamond shaped planar Ti_2P_2 rings

2.2 通过 CO 迁移形成 $\text{M}-\text{P}$ 键

2011 年,Graham 等^[17]采用 $\text{Na}_2[\text{CpV}(\text{CO})_3]$ 与 Cl_2PNR_2 反应,合成了首个热稳定、中性、亲电的钒亚膦配合物 $[\text{CpV}(\text{CO})_3\{\eta\text{-P}(\text{NR}_2)\}]$ ($\text{R} = ^i\text{Pr}, \text{Cy}$) 并进行了结构表征,该配合物也是钒的第一个亲电亚膦配合物。

2015 年,King 等^[18]认为 OCP^- 可以与锰羰基化合物反应获得锰的磷化物,在对大量的单核/双核锰羰基化合物键合 OCP^- 的研究中发现, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}_2)]$ 磷化物的形成是通过连续的 CO 离去以及 CO 从磷烯酮基团迁移到 Mn 中心的步骤,该过程类似于 $[\text{Cu}(\text{PCO})\text{NHC}]$ 配体的形成机制,在 CO 离去后, P 中心不满足八隅律,故进一步诱发了 $\text{P}-\text{P}$ 键的形成(图 5)。

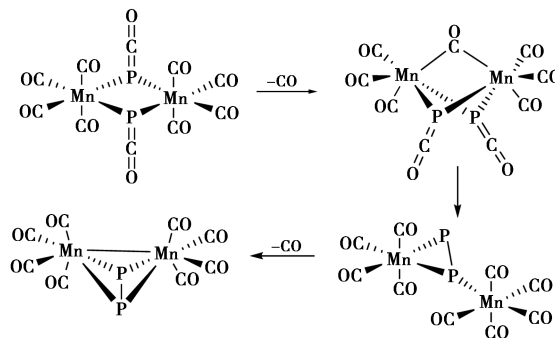


图 5 OCP^- 与锰(Mn)反应形成 $\text{P}-\text{P}$ 键

Fig.5 OCP^- reacts with Mn to form $\text{P}-\text{P}$ bonds

2019 年, Mindiola 等^[19]报道了过渡金属钒(Ⅲ)与 OCP⁻的 P 原子通过区域选择性键合形成配合物 $[(\text{nacnac})\text{V}(\text{OAr})(\text{PCO})](\text{nacnac}^- = [\text{ArNC}(\text{CH}_3)]_2\text{CH}; \text{Ar} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$, 并对产物进行了表征。

2018 年, Goicoechea 等^[20]将化合物 $\text{CpNi}(\text{NHC})$ (其中 Cp = 环戊二烯基; NHC = 氮杂环卡宾) 与 OCP⁻以 1:1 反应得到对称的双金属化合物 6 ; $\text{P}_2[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})]_2$, 并通过单晶 XRD 证明其类似展翅的“蝴蝶”母核。该产物在磷化学研究中可作为 P_2 供体。并且该课题组表征了反应过程中形成的新中间体, 即 OCP⁻与两个镍(Ⅰ)中心桥接的中间体 4 , 中间体 4 经过 CO 基团从 P 中心迁移到两个 Ni 原子之间的桥接位置, 同时与 Ni 结合的 NHC 配体迁移到桥接 Ni 中心形成中间体 5 , 中间体 5 分子内含有的 Ni—Ni 键进一步与 OCP⁻反应发生一系列迁移重排, Cp 基团作为离去基团, 形成双金属化合物 6 。最终, 用高压一氧化碳处理产物 6 , 可释放出高反应性双原子中性分子 P_2 , 该片段可进一步被捕获用于其他反应研究之中(图 6)。

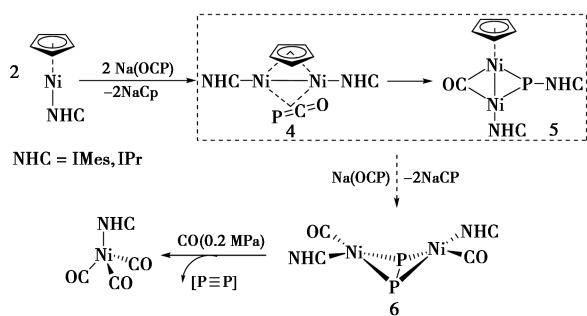


图 6 OCP⁻与 $\text{CpNi}(\text{NHC})$ 的配位反应

Fig.6 Coordination reaction between OCP⁻ and $\text{CpNi}(\text{NHC})$

2.3 直接亲核进攻形成 M—P 键

2012 年, Grützmacher 等^[21]合成了第一个具有末端磷酸阴离子(PCO^-)的过渡金属配合物。该反应研究基于该组关于异氰酸酯(NCO)配合物的合成衍生而来。该组采用过渡金属配合物前体 $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_2(\text{triphos})]$ 与 PCO^- 在 THF 溶液中得到产物, 并对其结构进行表征。通过对产物的键长键角、波谱学及电子结构进行分析可知: 在异氰基配合物($\text{M—N}^+\equiv\text{C}=\text{O}^-$)中, 其 M—N—C 接近线性, 而金属磷烯酮配合物($\text{M—P}=\text{C}=\text{O}$)的 M—P—C 中心则强烈弯曲, 由此证明为高度共价性质的 Re^{I} -磷键(图 7)。

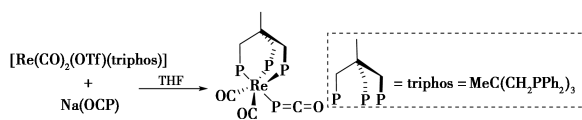


图 7 OCP⁻与铼(Re)的配位反应

Fig.7 Coordination reaction between OCP⁻ and Re

2019 年, Goicoechea 等^[22]报道了 $[\text{B}]\text{OCP}$ 与有机金属亲核试剂 $\text{Na}[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]$ ($\text{Cp}^* =$ 五甲基环戊二烯基)的反应。 $[\text{B}]\text{OCP}$ 具有亲电性, 不同的金属试剂可分别与其氧原子和磷原子发生官能化反应形成金属-磷键产生 O^- 化合物 7a 或者 P^- 化合物 7b 。反应中硼基官能团从 $[\text{B}]\text{OCP}$ 中的氧向碳原子的迁移加强了磷烯阴离子的稳定性。该反应是磷酸阴离子(OCP^-)用作亲电试剂形成金属-磷键的第一个例子(图 8)。相关文献报道化合物 7a 与氯三甲基硅烷的进一步硅基化产生中性硅基化产物化合物 8a , 即 $[\text{B}](\text{SiMe}_3\text{O})-\text{C}=\text{FeCp}^*$, $[\delta^{31}\text{P} = +206, -11]$ 。当化合物 7b 与等物质的量的 $(\text{PPh}_3)\text{AuCl}$ 的反应产生新型 $\text{Au}(\text{I})$ 线性配合物 8b $[\delta^{31}\text{P} = 43.3, 98.8]$, 其中 P—Au—P 结构呈线性^[23,24]。

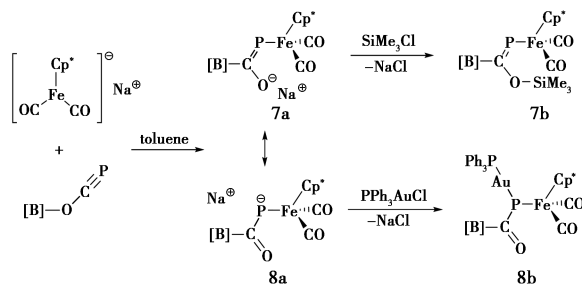


图 8 $[\text{B}]\text{OCP}$ 与铁(Fe)的配位反应

Fig.8 Coordination reaction between $[\text{B}]\text{OCP}$ and Fe

2019 年, Ye 等^[25]首次分离出双磷二铁配合物 $11: [(\text{LFe})_2\text{P}](\text{OTf})_3$ 。他们将 PCO^- 加入到含大环四碳烯作为配体(L)的亚铁配合物 9 的 THF 悬浮液中, 得到绿色沉淀物, 即双核双磷二铁配合物 11 。其结构上具有线性 $\text{Fe}-(\mu\text{-P})\text{-Fe}$ 结构, 且磷谱特征为 $[\delta^{31}\text{P} = +206, -11]$ 。黄色 THF 滤液中分离出化合物 $10: [\text{LFe}(\text{PCO})(\text{CO})]\text{OTf}$ 。化合物 10 的 Fe 中心与 PCO^- 及 CO 形成了罕见的配位形式, 产率约为 60%。进一步研究发现化合物 11 可以在 AgOTf 的条件下经历两步氧化反应分别形成单氧化物 12 以及双氧化物 13 , 并对其进行了结构表征。该组通过单晶 XRD、波谱研究以及理论计算对该反应体系进行表征证明了化合物 11 中的线性 $\text{Fe}-(\mu\text{-P})\text{-Fe}$ 结构是高度共价

的(图 9)。

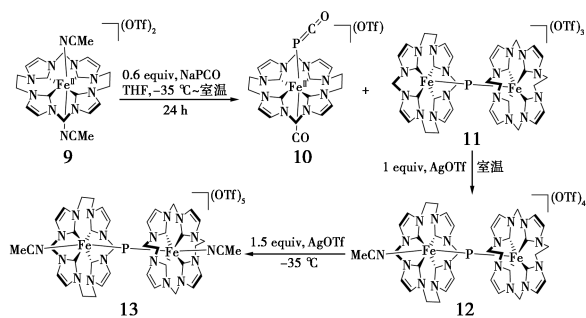


图 9 OCP⁻合成双核二膦二铁配合物

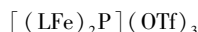


Fig.9 Synthesis of dinuclear diphosphine complexes



3 OCP⁻与主族元素的反应性

3.1 与碱土元素的反应

2021 年,Goicoechea 等^[26]用镁(I)试剂还原ⁱPr₃SiOCP,合成并分离了几种镁-磷炔配合物。该课题组将 PCO⁻与ⁱPr₃SiOTf 在甲苯中反应产生硅基化产物ⁱPr₃SiOCP,再与琼斯镁(I)试剂发生类似格氏试剂原理将 C≡P⁻转移到金属配合物上原位生成的化合物 14 和 15 的混合物上,其中纯化化合物 14 的分离产率仅为 20%(含有 Mg—C≡P 直线型结构),但通过加入 THF 改变化合物 14 的溶解度可以分离出更高产率的化合物 16。化合物 14 进一步与咪唑类化合物发生溶剂置换反应,产生中等产率的化合物 17 及 18,这两种产物的光谱特征与反应物 A 相似,并在氮气保护下

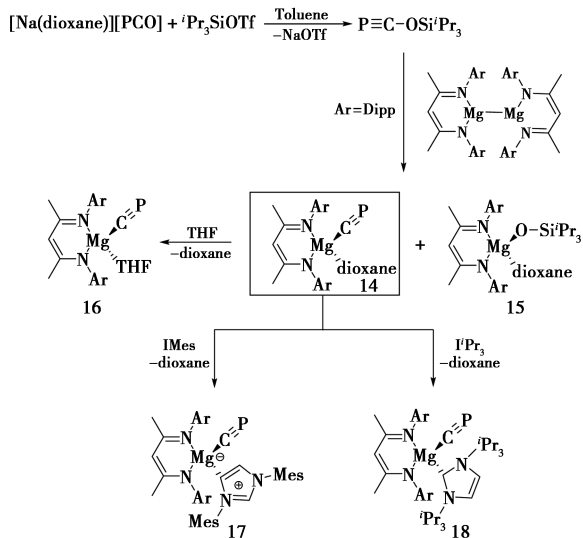


图 10 OCP⁻与镁(Mg)的配位反应反

Fig.10 Coordination reaction between OCP⁻ and Mg

可以储存数周,并且该组发现化合物 17 中咪唑部分由于空间位阻效应与金属 Mg 异常配位,以一种“异常”的方式(即通过烯基主链)与镁金属中心相结合,而化合物 18 则为正常配位。该组用类格氏反应性,即ⁱPr₃SiOCP 的还原脱氧在镁中心合成了新型金属-磷炔配合物,该反应性盐是磷炔转移试剂的第一个例子,为金属配合物的配位化学开辟新的途径(图 10)。

2021 年,Gilliard 等^[27]报道了 NHC 稳定的新型镁-磷氰酸配合物的合成。该组将化合物 19 (MeNHC)₂MeMgBr 与 PCO⁻在弱配位的卤代溶剂 C₆D₆Br 以及氟苯中反应,得到热稳定的 NHC 稳定的镁-磷氰酸配合物中间体 20,该中间体未被分离并进一步生成 NHC 重排产物 21(产率 75%)以及 Dioxane 活化分解产物 22(产率 25%)。根据溶剂效应与反应活性的研究发现,弱配位卤代溶剂显著减弱了中间体的亲电性和相应的反应性。该组将^{Me}NHC(^{Me}NHC=1,3,4,5-四甲基咪唑-2-基二烯)和[Na(dioxane)₂][OCP]在甲苯中反应并分离出一种不含醚的磷酸乙酯钠(NHC)₃Na(OCP)(23),该化合物在各种芳烃等非极性溶剂中具有较好的稳定性(图 11)。

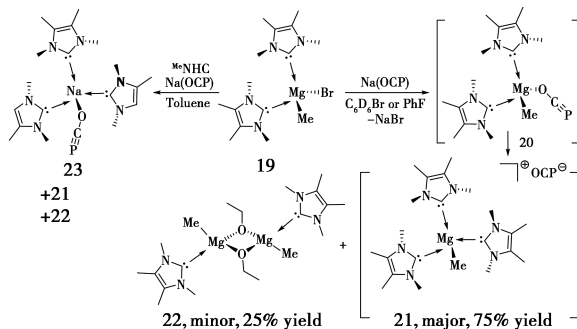


图 11 NHC 参与的 OCP⁻与镁(Mg)的配位反应

Fig.11 Coordination reaction between OCP⁻ and Mg in the presence of NHC

3.2 与 13 族元素的反应

PCO⁻与 14 族(C、Si、Ge、Sn 和 Pb)、15 族(N 和 P)和 16 族(S 和 Se)元素的反应性被广泛研究。然而,PCO⁻与 13 族主族金属反应性较少被报道。

2019 年,Grützmacher 等^[28]首次合成及表征了磷氰酸阴离子的铝和镓配合物。该组将市售的二异丁基氯化铝(DIBAC)与 PCO⁻在 C₆D₆中室温反应得到动力学产物,金属-氧键结合的 Al—O—C≡P[δ³¹P=-333]配合物。而将 Salen(^tBu)

GaCl 与 Na[OCP] 在甲苯中反应得到金属-磷键结合的 $\text{Ga}-\text{P}=\text{C}=\text{O}$, 产率 81% (图 12)。

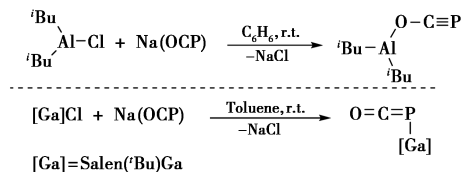


图 12 OCP⁻与铝 (Al) 和镓 (Ga) 的配位反应

Fig.12 Coordination reaction between OCP⁻ and Al/Ga

2020 年, Goicoechea 等^[29]报道了第一个镓取代二磷烯(27), 并分离表征了一系列通过配位稳定的碘化镓 24 [(Dipp-Bian) Ga(L) I] 与 Na(OCP) 盐复分解反应得到的磷氧镓 25 [$\delta^{31}\text{P} = -394.6$]. 化合物 25 进一步光解脱羰基化生成首个镓取代的二磷烯 27 [$\delta^{31}\text{P} = 774.9$]. 化合物 25 与强碱三甲基磷反应得到化合物 26 [$\delta^{31}\text{P} = 14.7, -263; d^1J_{\text{P-P}} = 527 \text{ Hz}$] (图 13)。

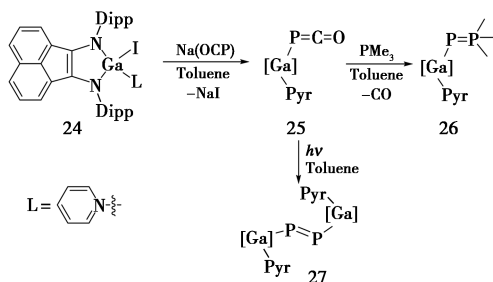


图 13 OCP⁻与镓 (Ga) 的配位合成二磷

Fig.13 Coordination reaction between OCP⁻ and Ga to produce diphosphine

随后 2020 年, Goicoechea 等^[30]报道了碱基诱导的磷氧阴离子的异构化。化合物 28 与异氰反应产生化合物 29, 磷谱及单晶 XRD 验证了硼基部分从化合物 28 的氧原子迁移到异氰的碳原子上, 化合物 29 进一步光解形成 $\text{P}=\text{C}=\text{N}$ 母核与硼基的光解产物 30。同时该组证明了不同取代基下, 化合物 30b 形成较化合物 30a 更快。当化合物 29a 与 1.2 当量的 MesNC 反应得到产物 31。当化合物 29b 与催化量的 ^tBuNC (10 mol%) 反应得到同分异构体 32。随后该组通过理论计算证明(叔丁基)异氰化物(^tBuNC)可以诱导[B] OCP 异构化成它的键同分异构体[B] PCO。该组还通过电子顺磁共振(EPR)光谱证明了反应历经了瞬态三价磷[B]P 中间体。该报道进一步扩展了 PCO⁻的反应活性及其在合成新型低价含磷化合物方面的用途(图 14)。

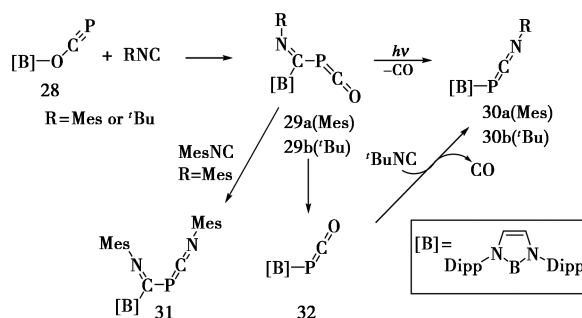


图 14 OCP⁻与硼 (B) 的选择性配位反应

Fig.14 Selective coordination reaction between OCP⁻ and B

2020 年, Gilliard 等^[31]报道了首个可分离的硼磷烯加合物(CAAC-硼- $\text{P}=\text{C}=\text{O}$)的合成及反应性研究。底物 33 与 $[\text{Na}(\text{dioxane})_{2.5}(\text{OCP})]$ 在甲苯溶液中生成光敏产物 34 [$\delta^{31}\text{P} = -289.7$] 及 [$\delta^{11}\text{B} = -10.2$] (具有 $\text{B}-\text{P}=\text{C}=\text{O}$ 线性结构)。化合物 34 的光解反应通过串联脱羰基化、单原子磷化物插入和扩环形成 CAAC 稳定的 BP-杂菲(35)。为进一步探究化合物 34 与卡宾的反应性, 该组将 CAAC 加入到化合物 34 的甲苯溶液中, 反应中原 CAAC 配体从硼迁移到磷, 而反应物 CAAC 与碳配位, 同时 $\text{B}-\text{PCO}$ 键模式转变为 $\text{B}-\text{OCP}$ 键模式, 得到化合物 36。而用氮杂环卡宾与化合物 34 反应进一步引发了 $\text{N}-\text{C}$ 键活化, 得到罕见的螺杂环化合物 37。该研究首次证明了分子内 CAAC 迁移和硼介导的氮碳键活化生成螺环化合物, 并为探索硼磷掺杂芳香体系提供了可能性(图 15)。

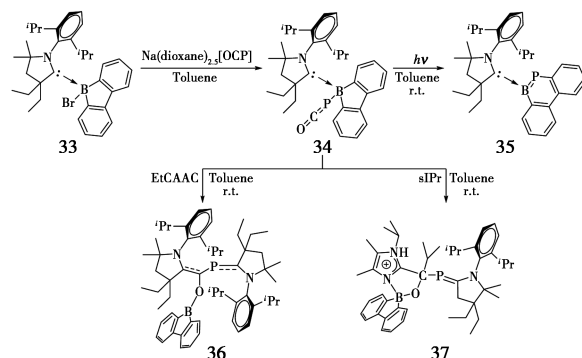


图 15 NHC 参与的 OCP⁻与硼 (B) 的配位反应

Fig.15 Coordination reaction between OCP⁻ and B in the presence of NHC

2021 年, Braunschweig 等^[32]首次制备了底物硼磷烯($\text{H}_2\text{B}-\text{PCO}$)的路易斯碱加合物 39, 并通过脱羰插入过程进一步研究了其合成环二聚体 40 的反应性。该研究通过 $(\text{CAAC}^{\text{R}})\text{BH}_2(\text{OTf})$ (38)

与 $\text{Na}(\text{OCP})$ 在 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应生成稳定的化合物 39a [$\delta^{31}\text{P} = -337$] 以及在室温下稳定的化合物 39b [$\delta^{31}\text{P} = -339$], 该体系在相应温度下进一步二聚形成化合物 40, 其 C_2P_2 四元环状母核通过单晶 XRD 分析证实 (图 16)。该课题组引用 2015 年 Martin 等^[33] 报道合成的第一个苯的 BP 异构体的方法。合成并证实了化合物 42 的结构以及 C_4BP 平面单元, 该结构具有较强的供电子能力, 可以与 6 族金属 $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) 化合物反应生成金属配合物 43a~43c (43a [$\delta^{31}\text{P} = -12.6$]; 43b [$\delta^{31}\text{P} = -4.59$] 及 43c [$\delta^{31}\text{P} = -21.3$])。

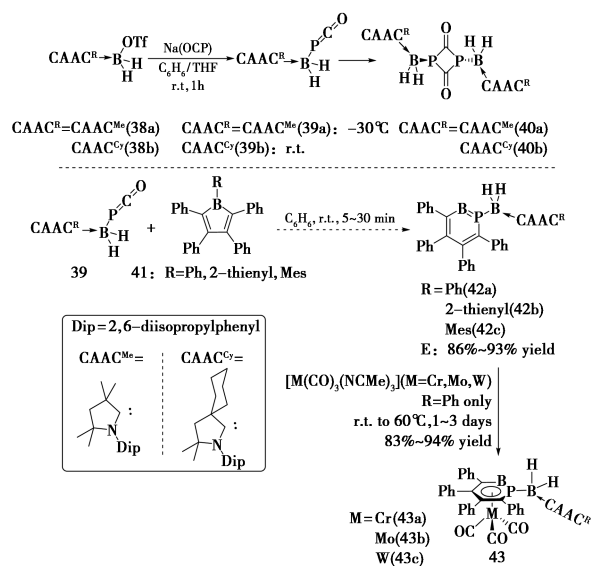


图 16 NHC 参与的 OCP^- 与硼 (B) 的配位反应形成磷二聚体

Fig.16 Coordination reaction between OCP^- and B in the presence of NHC to form phosphorus dimers

3.3 与 14 族元素的反应

环丁二烯具有芳香 4π 电子平面, 其反应活性高, 不利于分离纯化。2016 年, Grützmacher 等^[34] 报道了首个 4π 电子稳定的 1,3-二甲基-2,4-二磷酸环丁二烯 (47) 的合成。该组使用 OCP^- 与氮杂环金属氯化物 44 反应形成锗金属的磷配合物 45, 该物质进一步光解致 CO 从化合物 45 的 $\text{P}=\text{C}=\text{O}$ 基团中释放, 形成瞬态中间体, 即锗-磷三键态化合物 46。当取代基 $\text{R} = \text{H}$ 时, 该中间体自发二聚化生成黑色的含磷四元金属晶体 47, 产率为 67%, 但当取代基为大位阻 $\text{R} = \text{t-Bu}$ 时反应生成化合物 48。同年, Zhao 等^[35] 报道了 2,4-二甲基-1,3-二磷酸环丁二烯的合成和表征。并通过理论计算证明了其具有平面 Ge_2P_2 四元环

的两性离子形式。为进一步研究其对过渡金属配合物的配位能力奠定了基础 (图 17)。

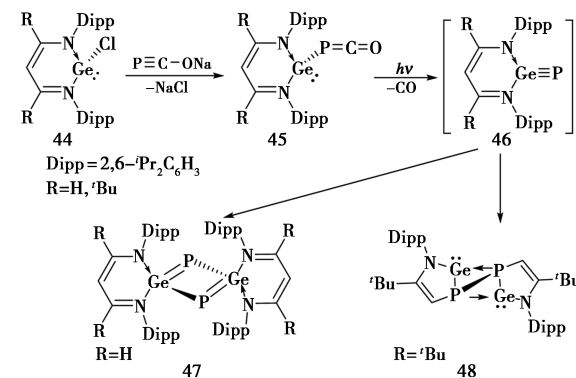


图 17 OCP^- 与 Ge 的配位反应及其光解成环反应

Fig.17 Coordination reaction between OCP^- and Ge and its photolytic cycling reaction

2018 年, Driess 等^[36] 首次通过 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ 与化合物 49 (bis(NHC)) 以 1:1 反应合成了双 (NHC) 稳定硅正离子配合物 50 [$\delta^{29}\text{Si} = -36.7$], 该化合物进一步与磷转移试剂 OCP^- 发生 P 插入反应生成含有 $\text{Si}-\text{P}$ 片段的七元杂环产物 51 [$\delta^{31}\text{P} = -161$], 化合物 51 暴露于 RPhCl_2 时进一步脱硅生成具有双磷结构的阳离子 52, 该研究证明了化合物 51 作为七元双磷杂环化合物合成子的潜力 (图 18)。

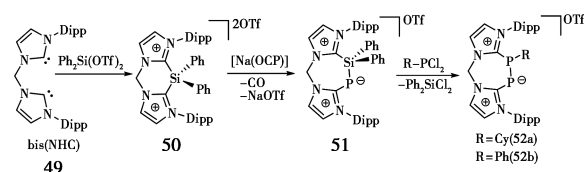


图 18 bis(NHC) 参与的 OCP^- 与硅 (Si) 的配位反应
Fig.18 Coordination reaction between OCP^- and Si in the presence of bis(NHC)

2021 年, Corre 等^[37] 报道了一种简单的方法合成氨基 (三苯基硅基) 磷阴离子钠盐。并通过理论计算研究了这种新型磷化物的电子结构, 并用各种亲电试剂和路易斯酸考察了它的反应性, 证明了结构中 P 和 N 的亲核性。该研究中将 OCP^- 与 $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ 和 Ph_3SiCl 在甲苯及二甲醚的混合溶液中反应, 体系温度由 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上升到室温, 反应 2 d 后加入 18-crown-6, 得到的盐 53a [$\delta^{31}\text{P} = -283$] 以结晶粉末状析出。当用 Ph_3ECl ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$) 反应时也得到了相应的产物 53b [$\delta^{31}\text{P} = -278$] 及 53c [$\delta^{31}\text{P} = -315$], 所形成的盐不稳定数小时后就分解。通过理论计算和自然共振理论证实了共振结构 I 是电子基态的主要贡献

者,占比 76.4%,共振结构 II 占比 20%(图 19)。

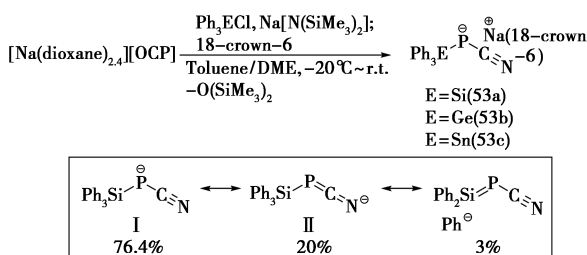


图 19 OCP^- 与硅(Si)、锗(Ge)及锡(Sn)的配位反应

Fig.19 Coordination reaction between OCP^- and Si/Ge/Sn

3.4 与 15 族元素的反应

2015 年,Grützmaier 等^[38]报道了 $\text{Na}(\text{OCP})$ 与不饱和的氮杂环磷氯 54 反应生成黄色结晶固体 55,单晶 XRD 证明其为具有异常键长 P—P 键 [2.4414(5) Å] 的磷取代磷烯酮 [δ³¹P = -233、165]。化合物 55 与 $\text{Ph}_3\text{SnCl}/\text{Ph-Mg-Br}$ 发生复分解反应生成产物 56 及 57,证明了化合物 55 是紧密的离子对结构。而将化合物 55 水解只得到含磷产物 58。该组研究证明化合物 55 以固态形式可保存数周,但在溶液中会发生重排形成带有 P=P 双键的五元杂环中间体(图 20)。

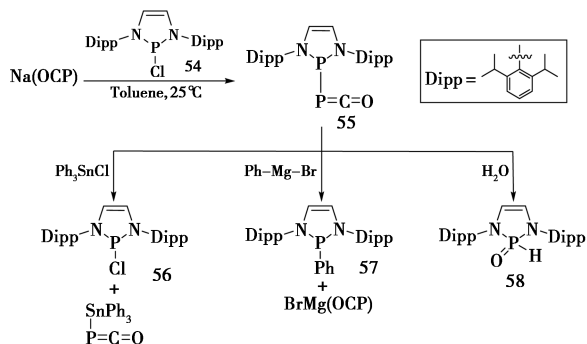


图 20 OCP^- 与磷(P)的配位反应

Fig.20 Coordination reaction between OCP^- and P

2019 年,Grützmaier 等^[39]报道了由 OCP^- 与 $(\text{R}_2\text{N})_2\text{ECl}$ ($\text{E}=\text{P}/\text{As}$; $\text{R}=\text{烷基}$) 反应生成瞬态胺取代二磷和 α-磷代丙烯酰胺类似物 62 ($\text{R}_2\text{N}-\text{E}=\text{P}-\text{CONR}_2$),并进行了结构表征及机理研究。研究发现等物质的量的化合物 60 ($(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-Cl}$) 与 OCP^- 在四氢呋喃溶液中反应得到无色的环四磷晶体 59 [δ³¹P = 13、-16.9],单晶 XRD 结构分析其含有蝴蝶状 P4 单元。通过理论计算证实该反应的机理经历了亲核取代(化合物 60→62)、[2+2]环加成(化合物 62→63)、开环形成 P=P 键(化合物 63→64)以及二聚(化合物 64→59)过

程。当化合物 60 与 OCP^- 在 1:2 当量比下反应时生成含有 P3 单元的杂环化合物 61 [δ³¹P = 164.3、-20.5]。单晶 XRD 分析还证实了化合物 64 与 61 均为反式构型(图 21)。

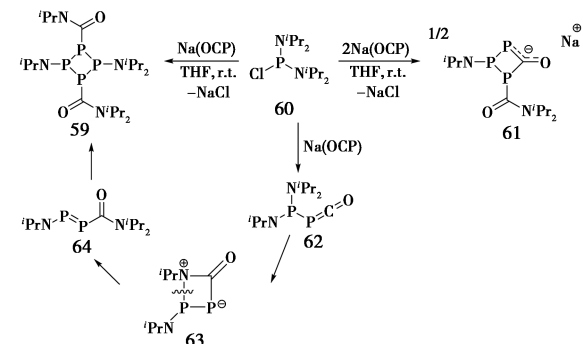


图 21 OCP^- 与磷(P)的配位反应形成含磷四元环

Fig.21 Coordination reaction between OCP^- and P to form quaternary compounds containing phosphorus

2020 年,Goicoechea 等^[40]报道了两种新型二茂铁基取代膦羧基酰胺 66 及 68 的合成,反应条件简单,产率高。体系中生成的两种伯膦分别由氨基二茂铁 65 和 OCP^- 在质子源 (PyH)OTf 存在下反应得到的,或者直接由氨基甲基二茂铁盐酸盐 67 和 OCP^- 反应得到的。化合物 66 与铈(III)和钇(II)前体的反应证实了它们作为潜在磷配体的能力。该合成产物是首个在结构上同时含有伯膦及有机金属单元的化合物(图 22)。

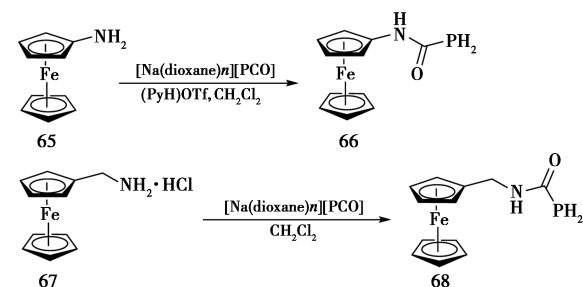


图 22 OCP^- 与二茂铁的配位反应

Fig.22 Coordination reaction between OCP^- and Ferrocene

2021 年,Gilliard 等^[41]首次报道了锑(Sb)-和铋(Bi)-磷酸阴离子加合物的合成和热重排反应。该组首先尝试化合物 Ph_2PnCl 与 OCP^- 反应生成四苯基二吡啶和一种难溶的无法鉴别的产物。于是进一步尝试将 NHC 配体与二苯基氯化锑/铋 (Ph_2PnCl , $\text{Pn}=\text{Sb}/\text{Bi}$) 在 THF 中室温反应 1 h,得到二聚体产物 69a [δ³¹P = 4.69] 及 69b [δ³¹P = 4.51]。化合物 69 的母核围绕金属中心呈扭曲的方锥体形状,并进一步与 OCP^- 反应形

成具有 NHC 配位的稳定 OCP 加合物中间体 70, 经过 NHC 转移得到结晶产物 71a [$\delta^{31}\text{P} = 58.2$] (Sb) 及 71b [$\delta^{31}\text{P} = 82.2$] (Bi)。Li 等^[42]对产物 71 在 THF 中进行加热得到 Pn 中心还原性产物 73 以及首例离子化合物 72, 其阳离子和阴离子各自具有 OCP 单元(图 23), 进一步证实了 OCP⁻ 的还原剂特质。

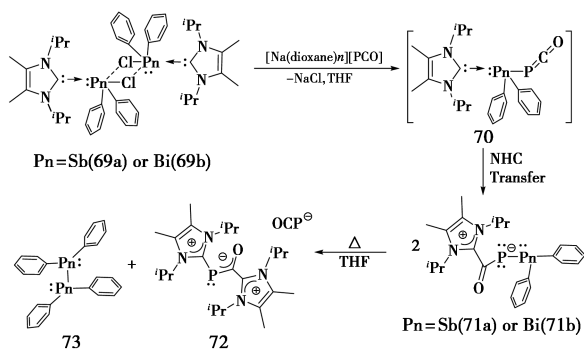


图 23 NHC 参与的 OCP⁻ 与锑(Sb)及铋(Bi)的配位反应

Fig.23 Coordination reaction between OCP⁻ and Sb/Bi in the presence of NHC

4 OCP⁻ 参与的环加成反应

4.1 [2+1] 环加成反应

2013 年, Bertrand 等^[43]使用两种不同的硼中心路易斯酸与底物 74 反应, 其中当底物 74 与过量 BH₃ 的反应产生了经典的磷氰酸-硼烷配合物 75, 该反应中 BH₃ 与五元二氮杂环的 P 原子形成简单的配位键。为了了解亲核试剂的区域选择性, 改用 Lewis 酸性及位阻更大的 B(C₆F₅)₃ 与底物 74 反应时, 产生了环化产物 76 与 77 的混合物, 在 ³¹PNMR 谱中观察到的, 在 $\delta = +206$ 、 -11 ($J_{\text{PP}} = 215$ Hz) 处具有两个尖锐的双峰。单晶 X 射线衍射证明了两性离子二磷鎓盐的形成, 这是一种新型的 2 π -电子芳香体系。从机理上分析

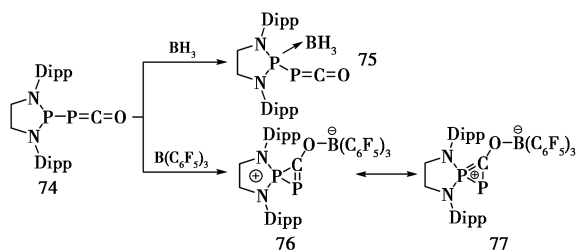


图 24 OCP⁻ 与磷(P)的区域选择性[2+1]环加成反应

Fig.24 Regioselective [2+1] cycloaddition reaction between OCP⁻ and P

这种反应发生是由于硼烷与氧原子的相互作用导致磷烯酮基团与环上 P 中心之间的环化反应(图 24)。

2018 年, Goicoechea 等^[44]报道了底物 78 与 OCP⁻ 发生亲核取代反应生成磷氰酸基硼烷 79, [B]OCP, 并对其进行了合成和表征。研究证明溶剂和温度对反应活性尤为重要, 当使用甲苯这类非极性、非配位的溶剂时, 反应多日得到磷氰酸基硼烷。但采用 THF 这类极性溶剂时, 产生了二聚产物 80, 2, 4-噁二磷 [$\delta^{31}\text{P} = 223.3$ (d)、 38.3 (d); $^1J_{\text{P-P}} = 386$ Hz], 平面 P₂C₂O 母核是 6 π 电子体系, 具有芳香性。随后在光照条件下伴随着硼基迁移、脱羰基反应经历中间体 81 产生含 P—P 键的 P₂C 三元杂环 82 [$\delta^{31}\text{P} = 284.6$ 、 -71.5 ; $^1J_{\text{P-P}} = 188$ Hz] (图 25)。

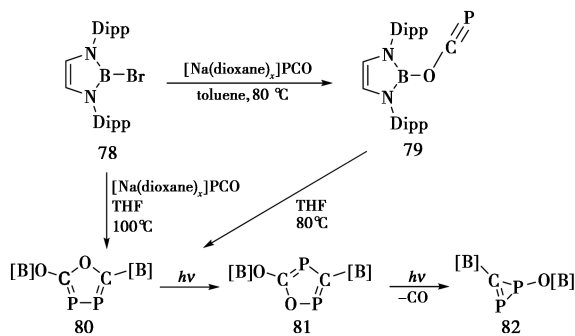


图 25 OCP⁻ 与硼(B)的配位反应及其光解 [2+1] 环化反应

Fig.25 Coordination reaction between OCP⁻ and B and its photolysis [2+1] cyclization reaction

4.2 [2+2] 环加成反应

除了作为卤化物类似物的性质参与反应外, OCP⁻ 还可以与诸如 CO₂、CS₂、碳二亚胺 (RN=C=NR)、烯酮 (O=C=CR₂) 和异氰酸酯 (O=C=NR) 等物质发生环化反应构建含磷杂环。

1994 年, Becker 等^[45]首次在 OCP⁻ 的 [2+2] 环加成反应中取得进展。首先用 OCP⁻ 与 CS₂ 反应时, 观察到了 SCP⁻ 及 SCO 产物, 提出了含磷四

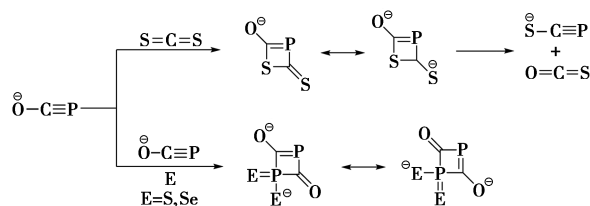


图 26 OCP⁻ 与 CS₂/S/Se 的 [2+2] 环加成反应

Fig.26 [2+2] cycloaddition reaction between OCP⁻ and CS₂/S/Se

元中间体的形成,即 $P \equiv C$ 与 CS_2 的 $S=C$ 发生 [2+2] 环加成反应并发生环内电子重排。与此同时,该组在 S 及 Se 与 OCP^- 的氧化反应中也观察到了含磷四元中间体的形成(图 26)。

2013 年,Goicoechea 等^[7]使用 $[K(O-C \equiv P)]$ (18-crown-6) 和等量的二苯基联烯酮反应产生四元含磷杂环,该反应通过 $P \equiv C$ 与二苯基联烯酮的 $C=C$ 发生 [2+2] 环加成反应。该反应成为了首例成功分离的单阴离子四元含磷杂环,并取得了较好的转化率,但底物范围存在一定的局限性。该组通过进一步的实验发现,该 [2+2] 环加成反应在很大程度上取决于联烯酮或碳二亚胺底物上取代基的性质。大位阻基团(如双(环己基))则不能产生环加成产物(图 27)。

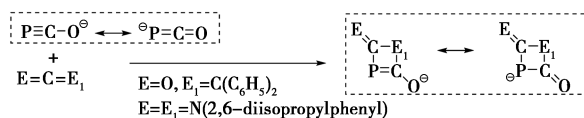


图 27 OCP^- 与烯酮 ($O=C=CR_2$) 的

[2+2] 环加成反应

Fig.27 [2+2] cycloaddition reaction between OCP^- and enone

2014 年,Grützmaier 等^[8]使用二氧化碳和两当量的 $Na(OCP)$ 可逆地形成环状 $Na_2(P_2C_3O_4)$ 加合物,并在 $OCPCO$ 部分内观察到显著的 π -离域现象。该组采用理论计算证明了 $Na_2(P_2C_3O_4)$ 的分步反应机理。它不同于常规的 [2+2] 环加成反应,首先由 PCO^- 的磷中心的亲核进攻 CO_2 ,形成的 $[O_2C-P=C=O]^-$ 随后被第 2 个 PCO^- 阴离子进攻形成 1,3-二磷-2,4-二碳酸酯环(图 28)。

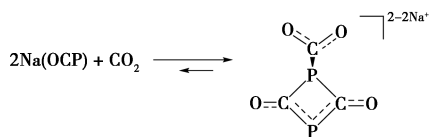


图 28 OCP^- 与 CO_2 的 [2+2] 环加成反应

Fig.28 [2+2] cycloaddition reaction between OCP^- and CO_2

2023 年,Zhao 等^[46]报道了 $B(C_6F_5)_3$ 和 $Al(C_6F_5)_3$ 作为路易斯酸催化条件下的系列 β -内酰胺磷衍生物的合成及表征。该课题组将氮杂环锡的磷氧阴离子配合物 83 与 $B(C_6F_5)_3$ 反应得到 1,4 加成的产物 84,当反应体系中加入取代烯酯化合物。例如马来酸二甲酯反应生成 [2+2] 环加成产物 85,该物质进一步二聚化形成化合物 86。若化合物 83 与富马酸二异丙基反应,则产生 [2+2] 环

加成产物 87。通过此类方法合成的 β -内酰胺磷衍生物具有较好的抗菌潜力,有待进一步研究验证(图 29)。

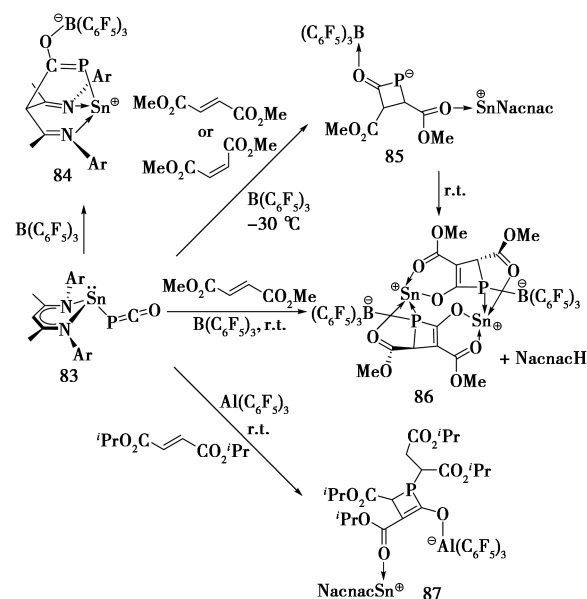


图 29 OCP^- 与 Ge 的配位反应及其光解成环反应

Fig.29 Coordination reaction between OCP^- and Ge and its photolytic cycling reaction

4.3 [2+3] 环加成反应

五元杂环的形成通常不是简单的环加成反应,一般都会涉及脱 CO 反应以及复杂多样的反应途径。

五元环的形成在某种程度上视为 OCP^- 作为磷源提供单阴离子 P^- 。该类型的反应在 2014 年由 Grützmaier 等^[47]报道。他们使用 $Na(OCP)$ 与缺电子的丁炔二酸二乙酯在 Dioxane 溶液中反应,不仅得到了 [2+2+2] 环加成的含磷六元杂环 89,还得到了 [2+3] 的五元杂环产物 91。该环化反应均历经四元含磷杂环中间体 88 及四元开环中间体 90(图 30)。

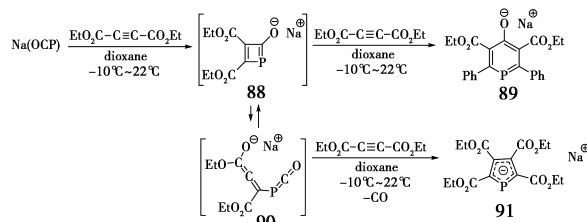


图 30 OCP^- 与炔的 [2+3] 环加成反应

Fig.30 [2+3] cycloaddition reaction between OCP^- and acetylene

2014 年,Grützmaier 等^[48]在高温条件下得到的热力学稳定的三烷基锡取代的磷烯酮作为底

物,进一步与 $\text{Na}(\text{OCP})$ 在 2:1 条件下反应,简单高效地合成了 1,3,4-三磷杂环化合物 92。并通过理论计算阐述了其复杂的反应机理。首先 OCP^- 作为亲核试剂与 1 分子的三烷基锡取代的磷烯酮反应,该取代的磷烯酮在非配位性溶剂中相对稳定,但在路易斯碱性溶剂如二甲基亚砜(DMSO)、吡啶或六甲基磷三酰胺(HMPTA, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$)中溶解时,立即释放气体 CO 并定量形成五元阴离子杂环 93,而中间体 93 与四元双磷环化物 94 之间迅速形成平衡,这个过程类似于 $[2+2]$ 环加成。随后,该中间体混合物与另一分子的三烷基锡取代的磷烯酮进行 $[2+3]$ 环加成反应生成中间体 95,高能态的中间体 95 经过中间体 96 和 97,最终形成低能态的 98,最后形成终产物 92。这一过程经历了一系列的基团迁移、重排、 CO 的离去以及 P-P 的构建等过程,最终生成化合物 98,该物质在 THF 溶液中稳定(图 31)。

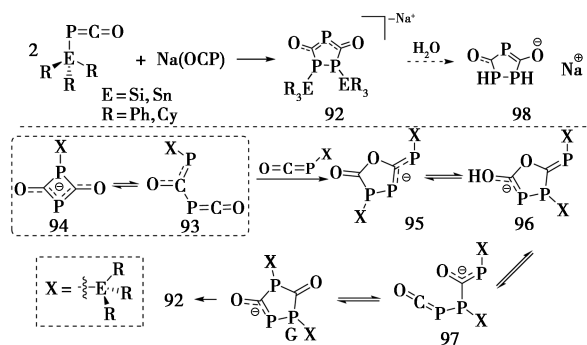


图 31 OCP^- 与磷烯酮的 $[2+3]$ 环加成反应形成三磷杂环

Fig.31 $[2+3]$ cycloaddition reaction between OCP^- and phosphonene to form triphosphate heterocycles

2016 年,Grützacher 等^[49]使用硫代酰氯与磷酰阴离子 OCP^- (磷源)反应形成五元二磷环 99,并对其反应机理进行了研究。 OCP^- 首先与一分子硫代酰氯反应形成五元环状阴离子 99,该中间体不能被分离(但在 ^{31}P NMR 光谱中被鉴定),此时伴随着 1 分子 CO 的离去。当该中间体继续与另 1 当量的酰氯发生亲核取代反应,得到酯基官能化的产物 100 [$\delta^{31}\text{P} = 253.2(\text{d})$ 、 $111.5(\text{d})$],

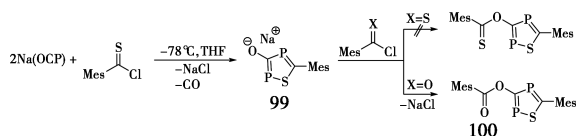


图 32 OCP^- 与酰氯的 $[2+3]$ 环加成反应

Fig.32 $[2+3]$ cycloaddition reaction between OCP^- and acyl chloride

$^2J_{\text{P-P}} = 45.6 \text{ Hz}$], 而硫代酰氯则不发生反应(图 32)。

前面介绍的反应中五元含磷杂环的构建通常经过磷烯酮中间体,该中间体由 OCP^- (磷源)反应形成的。这是现有的五元环合成的主要途径。

2017 年,Grützacher 等^[50]通过在 Zr-C 键中插入 $\text{Na}(\text{OCP})$ 来形成一种新的锆磷烯的方法。该研究将锆-苯炔配合物 101 [$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$] 与 OCP^- 反应生成难溶的红色微晶固体 105 [$\delta^{31}\text{P} = 50.6$], 产率 43%。同时该课题组通过单晶 XRD 证实了该反应历经 $\text{Na}(\text{OCP})$ 的 CP 部分插入到其中 1 个 Zr-C 键中,发生类似 $[2+3]$ 的环加成反应,形成 $[\text{Na}(\text{THF})_2]$ 阳离子桥接的含磷金属配合二聚体 102。尽管锆具有亲氧性,但最终产物形成了 Zr-P 键而不是 Zr-O 键。该产物可进一步与 Me_3SiCl 形成硅烷化产物 103 [$\delta^{31}\text{P} = 194$], 产率 96%。该报道中的 $\text{Na}(\text{OCP})$ 的插入反应有望在后续研究中扩展到其他有机金属体系,在金属有机化学及材料化学的研究中都极具潜力(图 33)。

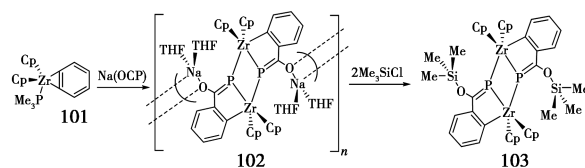


图 33 OCP^- 参与的类 $[2+3]$ 环加成反应形成锆磷烯

Fig.33 OCP^- participates in similar $[2+3]$ cycloaddition reactions to form zirconium phosphorus olefins

2017 年,Koley 等^[51]报道了五苯基硼杂吡咯 104 [$(\text{PhC})_4\text{BPh}$] 与 $\text{Na}(\text{OCP})$ 的反应,生成新型的含磷硼杂环钠盐 105。通过理论计算证明了该反应的复杂机理,首先是五元硼化合物 104 的硼中心对 $\text{Na}(\text{OCP})$ 的亲核进攻,使得 B-C 键断裂并激活分子内反应,随后该体系中 $^-\text{O}-\text{C}\equiv\text{P}$ 及硼中心历经一系列复杂的 B-C 、 C-P 及 C-C

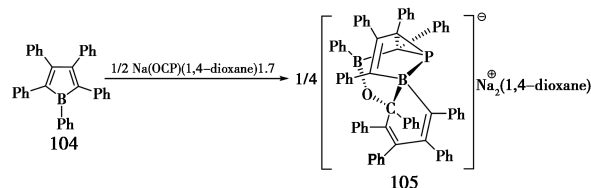


图 34 OCP^- 与硼化物的 $[2+3]$ 环加成反应

Fig.34 $[2+3]$ cycloaddition reaction between OCP^- and boride

键活化过程形成化合物淡黄色晶体 105 [$\delta^{11}\text{B} = 24.1, -2.94$] [$\delta^{31}\text{P} = -70.5$], 证明了化合物 105 具有两个不同磁环境的硼中心(图 34)。

4.4 [2+2+2] 环加成反应

2014 年, Grützmacher 等^[47]使用 $\text{Na}(\text{OCP})$ 与苯乙炔基羧酸乙酯在 DME 中回流经历了 [2+2+2] 环加成合成了含磷六元杂环阴离子的钠盐 107 ($\delta^{31}\text{P} = 91.9$)。该过程经历了两次环化, 其中间体含磷四元杂环化合物 106 可在 ^{31}P NMR 中观察到化学位移为: $\delta^{31}\text{P} = 153.2$ 。该课题证明了 OCP^- 环合的分步过程, 而非一步获得, 得到的含磷六元杂环阴离子化合物 89 可作为电子供体与活性金属形成配体以催化反应, 可应用到配位化学和材料化学的研究之中(图 35)。

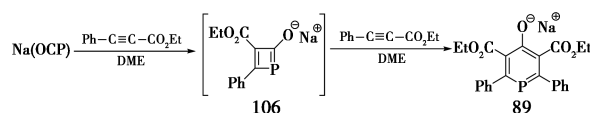


图 35 OCP^- 与炔的 [2+2+2] 环加成反应

Fig.35 [2+2+2] cycloaddition reaction between OCP^- and acetylene

2016 年, Nishibayashi 等^[52]研究了铁催化的双炔 107 与甲硅氧基磷乙炔 108 的 [2+2+2] 环加成反应产生含磷杂环衍生物 109。该组进一步研究发现将底物甲硅氧基磷乙炔换成磷乙炔钠在相同的条件下进行反应却没有观察到产物, 因而证明了使用电子中性硅氧基磷乙炔作为底物是该反应的关键。得到的含磷杂环衍生物 109 产物在脱硅条件 (TBAF) 下, 所获得的相应的脱硅产物, 即 2-羟基磷苯(图 36)。

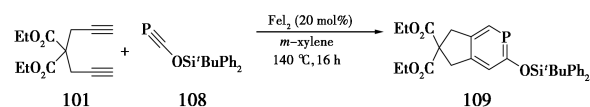


图 36 铁催化条件下 OCP^- 与炔的 [2+2+2] 环加成反应

Fig.36 [2+2+2] cycloaddition reaction between OCP^- and cacetylene with ferrite as a catalyst

4.5 [4+2] 环加成反应

2014 年, Grützmacher 等^[47]使用 $\text{Na}(\text{OCP})$ 与 α -吡喃酮在 25~60 °C 的温度下反应得到了 [4+2] 环加成的含磷六元杂环 110: 磷-2-醇钠, 该化合物稳定性高, 可作为供电子基对氧进行各类官能团取代反应, 在 HCl 质子化下形成磷-2-醇 (111)。与氯二苯基氧化膦或丙烯酰氯进一步反应还得到了相应取代产物 112 与 113(图 37)。

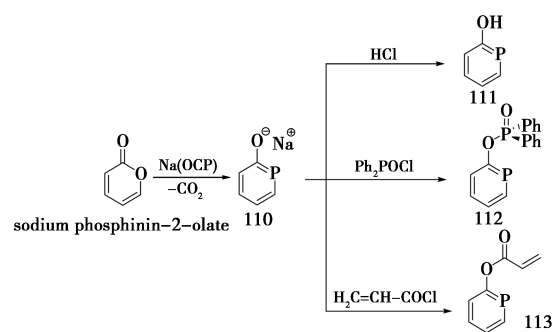


图 37 OCP^- 与 α -吡喃酮的 [4+2] 环加成反应

Fig.37 [4+2] cycloaddition reaction between OCP^- and α -pyranone

2018 年, Grützmacher 等^[53]使用 $\text{Na}(\text{OCP})$ 与邻苯二甲噁在 DME 溶液中反应两周, 脱去 N_2 , 发生 [4+2] 环加成反应, 较高产率地合成了 2-磷庚烯-3-醇钠 (114), 达到克级反应。该阴离子物质 114 可以进一步与亲电的卤化物如 $\text{ClP}(\text{O})\text{Ph}_2$ 等在氧中心发生衍生化反应, 以产生中性的 2-磷庚烯 (115)。该阴离子产物 114 和中性产物 115 都可以与过渡金属形成含磷配合物。该反应为后续研究磷酸萘奠定了基础(图 38)。

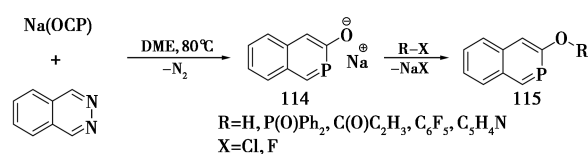


图 38 OCP^- 与邻苯二甲噁的 [4+2] 环加成反应

Fig.38 [4+2] cycloaddition reaction between OCP^- and phthalazine

2018 年, Caulton 等^[54]在低温条件下将四嗪类化合物与 PCO^- 通过 Diels-Alder 反应, 在 5 min 内生成各类二氮杂磷化合物 116 和 117。为了研究 PCO^- 进攻四嗪时的区域选择性, 该组使用在 3-位具有供电子 (Me) 取代基和在四嗪环的 6-位具有吸电子 (苯基和 2-吡啶基) 取代基的两种化合物作为底物进行反应, 都能得到了六元含磷杂环产物 116 和 117(图 39)。通过对上述 [4+2] 环加成反应进行了理论计算, 结果表明 NaOCP 与 α -吡喃酮、邻苯二甲噁或四嗪之间的反应, 在反应

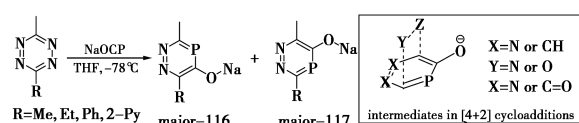


图 39 OCP^- 与四嗪类化合物的 [4+2] 环加成反应

Fig.39 [4+2] cycloaddition reaction between OCP^- and tetrazine compounds

形式上类似于[4+2]环加成反应。但却不同于经典的 Diels-Alder 反应,该过程经历了一个双环中间体,该中间体不稳定,脱去一分子 N_2 或 CO 最终形成相应的六元环状化合物。

后来,Zhao 等^[55]对 PCO^- 参与的[2+2]、[3+2]和[4+2]环加成反应进行了理论计算。主要研究了 PCO^- 与不同不饱和化合物(包括炔烃、烯酮、碳二亚胺和 2*H*-吡喃-2-酮)的环加成反应机制。结果表明, PCO^- 的[2+2]和[3+2]环加成是逐步过程,而[4+2]环加成是一个协同过程。该组通过进一步研究验证了不饱和化合物的电子效应在环加成的区域选择性及反应活性中起着关键作用。

5 结论

PCO^- 自 1992 年被明确分离表征以来,其反应性在磷化学界引起了广泛的关注。由于其独特的化学结构和性质使得它在多个领域具有潜在的应用价值,从而备受研究者的青睐。本文总结了 PCO^- 的合成以及反应性研究。主要包括其与过渡金属、主族元素的反应,以及 PCO^- 参与环加成反应途径中作为磷转移试剂在含磷金属配合物的形成以及磷杂环的构建中发挥了重要作用。这些反应中形成的活性产物有助于含磷化合物的衍生化反应研究并且推进了新型磷配体构建, PCO^- 的成功合成与表征在磷化学中具有重要意义。与此同时, PCO^- 的反应活性不仅限于有机小分子反应,其在光电化学、材料化学、环境科学以及能源转化的研究中也具有重要意义。随着研究方法的不断创新和技术的进步,我们有理由相信 PCO^- 反应的研究将取得更多的突破和成果。

参考文献:

- [1] BASAPPA S, BHAWAR R, BOSE S K, et al. Recent advances in the chemistry of the phosphaehtynolate and arsaethynolate anions [J]. *Dalton Trans.*, 2022, **51**(10): 3 778-3 806.
- [2] BECKER G, SCHWARZ W, SEIDLER N, et al. Acyl and alkylidenphosphane. XXXIII. lithoxy methylidenphosphan · DME and methylidenphosphan · 2 DME-synthese und struktur [J]. *Anorg. Allg. Chem.*, 1992, **612**(6): 72-82.
- [3] BECKER G, HECKMANN G, SCHWARZ W, et al. Alkylidenphosphane und-arsane. II. Über dieoxydation des lithoxy-methylidenphosphans $P \equiv C-O$ —Limit schwefeldioxid und iod [J]. *Anorg. Allg. Chem.*, 1995, **621**(1): 34-46.
- [4] WESTERHAUSEN M, SCHNEIDERBAUER S, PIOTROWSKI H, et al. Synthesis of alkaline earth metal bis(2-phosphaethynolates) [J]. *J. Organomet. Chem.*, 2002, **643**: 189-193.
- [5] PUSCHMANN F F, STEIN D, GRÜTZMACHER H, et al. Phosphination of carbon monoxide: A simple synthesis of sodium phosphaehtynolate ($NaOCP$) [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**(36): 8 420-8 423.
- [6] KRUMMENACHER I, CUMMINS C C. Carbon-phosphorus triple bond formation through multiple bond metathesis of an anionic niobium phosphide with carbon dioxide [J]. *Polyhedron*, 2012, **32**(1): 10-13.
- [7] JUPP A R, GOICOECHEA J M. The 2-phosphaethynolate anion: A convenient synthesis and [2+2] cycloaddition chemistry [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**(38): 10 064-10 067.
- [8] HEIFT D, BENKO Z, GRÜTZMACHER H. Coulomb repulsion versus cycloaddition: Formation of anionic four-membered rings from sodium phosphaehtynolate, $Na(OCP)$ [J]. *Dalton Trans.*, 2014, **43**: 831-840.
- [9] JOST M, FINGER L H, HÄNISH C V, et al. Simple access to ionic liquids and organic salts containing the phosphaehtynolate (PCO^-) and Zintl (Sb_{11}^{3-}) anions [J]. *Chem. Commun.*, 2016, **52**(78): 11 646-11 648.
- [10] SUTER R, BENKO Z, GRÜTZMACHER H, et al. Annulated 1,3,4-azadiphospholides: Heterocycles with widely tunable optical properties [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**(37): 11 226-11 231.
- [11] SXHEER M, MÜLLER J, SCHIFFER M, et al. Pnictides as symmetrically bridging ligands in novel neutral complexes [J]. *Chem. Eur. J.*, 2000, **6**(7): 1 252-1 257.
- [12] MÖSCH-ZANETTI N C, SCHROCK R R, DAVIS W M, et al. Triamidoamine complexes of molybdenum and tungsten that contain metal-E ($E=N, P$, and As) single, double, or triple bonds [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**(45): 11 037-11 048.
- [13] BUSS J A, OYALA P H, AGAPIE T. Terminal molybdenum phosphides with *d*-electrons: Radical character promotes coupling chemistry [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**(46): 14 502-14 506.
- [14] KILGORE U J, PROTASIEWICZ J D, MINDIOLA D J, et al. Phosphinidene group-transfer with a phosphaehtynolate reagent: A new entry to transition metal phosphorus multiple bonds [J]. *Chem. Commun.*, 2009, **30**: 4 521-

- 4 523.
- [15] JOOST M, TRANSUE W J, CUMMINS C C. Terminal tungsten pnictide complex formation through pnictaethynolate decarbonylation [J]. *Chem. Commun.*, 2017, **53**(77): 10 731-10 733.
- [16] GRANT L N, PINTER B, GRÜTZMACHER H, et al. A planar Ti_2P_2 core assembled by reductive decarbonylation of $^-\text{O}-\text{C}\equiv\text{P}$ and $\text{P}-\text{P}$ radical coupling [J]. *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**(26): 6 272-6 276.
- [17] GRAHAM T W, UDACHIN K A, ZGIERSKI M Z, et al. Synthesis and structural characterization of the first thermally stable, neutral, and electrophilic phosphinidene complexes of vanadium [J]. *Organometallics*, 2011, **30**: 1 382-1 388.
- [18] LÜ W J, KING R B, SCHAEFER H F, et al. Carbonyl migration from phosphorus to the metal in binuclear phosphaketanyl metal carbonyl complexes to give bridging diphosphido complexes [J]. *New J. Chem.*, 2015, **39**(2): 1 390-1 403.
- [19] GRANT L N, MINDIOLA D J, GRÜTZMACHER H, et al. Finding a soft spot for vanadium: A P-bound OCP ligand [J]. *Chem. Commun.*, 2019, **55**(42): 5 966-5 969.
- [20] HIERLMEIER G, HINZ G A, GOICOECHEA J M, et al. Synthesis and reactivity of nickel-stabilised $\mu^2: \eta^2, \eta^2\text{-P}_2, \text{As}_2$ and PAs units [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**(2): 431-436.
- [21] ALIDORI S, HEIFT D, GRÜTZMACHER H, et al. Synthesis and characterization of terminal $[\text{Re}(\text{XCO})(\text{CO})_2(\text{triphos})]$ ($\text{X} = \text{N}, \text{P}$): Isocyanate versus phosphaehtynolate complexes [J]. *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**(46): 14 805-14 811.
- [22] WILSON D W N, GOICOECHEA J M. Synthesis of metallocphosphalkenes by reaction of organometallic nucleophiles with a phosphaehtynolato-borane [J]. *Chem. Commun.*, 2019, **55**(48): 6 842-6 845.
- [23] GUDAT D, NIECKE E, ARIF A M, et al. Synthesis of a phosphavinyl complex via shift of a pentamethylcyclopentadienyl from phosphorus to iron [J]. *Organometallics*, 1986, **5**: 593-595.
- [24] WEBER L, REIZIG K, BOESE R, et al. $Z-[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P}=\text{C}(\text{OSiMe}_3^t\text{Bu})]$, a phosphalkenyl-complex with FeP single bond [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1985, **24**: 604-605.
- [25] GHOSH M, YE S, MEYER F, et al. A μ -phosphido diiron dumbbell in multiple oxidation states [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **131**(40): 14 487-14 494.
- [26] WILSON W N, URWIN S J, GOICOECHEA J M, et al. A cyaphide transfer reagent [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**(27): 10 367-10 373.
- [27] OBI A D, MACHOST H R, GILLIARD R J, et al. A thermally stable magnesium phosphaehtynolate grignard complex [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, **60**(16): 12 481-12 488.
- [28] MEI Y B, BORGER J E, GRÜTZMACHER H, et al. Salen supported $\text{Al}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{P}$ and $\text{Ga}-\text{P}=\text{C}=\text{O}$ complexes [J]. *Dalton Trans.*, 2019, **48**(13): 4 370-4 374.
- [29] WILSON D W N, MYERS W K, GOICOECHEA J M. Synthesis and decarbonylation chemistry of gallium phosphaketenes [J]. *Dalton Trans.*, 2020, **49**(43): 15 249-15 255.
- [30] WILSON D W N, MYERS W K, GOICOECHEA J M. Base induced isomerisation of a phosphaehtynolato-borane; Mechanistic insights into boryl migration and decarbonylation to afford a triplet phosphinidene [J]. *Chem. Sci.*, 2020, **11**(3): 862-869.
- [31] YANG W, KRANTZ K E, GILLIARD R J, et al. Crystalline BP-doped phenanthryne via photolysis of the elusive boraphosphaketene [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**(10): 3 971-3 975.
- [32] HAGSPIEL S, FANTUZZI F, BRAUNSCHWEIG H, et al. Adducts of the parent boraphosphaketene H_2BPCO and their decarbonylative insertion chemistry [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**(24): 13 666-13 670.
- [33] BARNARD J H, BROWN P A, MARTIN C D, et al. 1,2-Phosphaborines: Hybrid inorganic/organic $\text{P}-\text{B}$ analogues of benzene [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **127**(41): 12 251-12 254.
- [34] YAO S L, XIONG Y, GRÜTZMACHER H, et al. From a phosphaketanyl-functionalized germylene to 1, 3-digermma-2, 4-diphosphacyclobutadiene [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**(15): 4 781-4 785.
- [35] WU Y L, LIU L, ZHAO Y F, et al. Isolation of a heavier cyclobutadiene analogue: 2, 4-Digermma-1, 3-diphosphacyclobutadiene [J]. *Organometallics*, 2016, **35**(11): 1 593-1 596.
- [36] HERMANNSDORFER A, STEPHAN D W, DRIESS M. Taming a silyldium cation and its reactivity towards sodium phosphaehtynolate [J]. *Chem. Commun.*, 2018, **54**(96): 13 523-13 526.
- [37] CORRE G L, GAMBOA-CRIBALLO J J, GRÜTZMACHER H, et al. Cyano(triphenylsilyl)phosphanide as a building

- block for P, C, N conjugated molecules [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2021, **60**(47): 24 817-24 822.
- [38] LI Z S, CHEN X D, GRÜTZMACHER H, et al. A stable phosphanyl phosphaketene and its reactivity [J]. *Dalton Trans.*, 2015, **44**(14): 6 431-6 438.
- [39] BORGER J E, CORRE G L, GRÜTZMACHER H, et al. Transient dipnictyl analogues of acrylamides, $R-E \equiv E'-CONR_2$, and a related diphosphadigallene from $Na[OCP]$ and $(R_2N)_2ECl$ ($E, E' = P, As, Ga$) [J]. *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**(15): 3 957-3 962.
- [40] NAVRÁTIL M, FARIA E N, GOICOECHEA J M, et al. Novel ferrocenyl functionalised phosphinecarboxamides; Synthesis, characterisation and coordination [J]. *Dalton Trans.*, 2020, **49**(25): 8 645-8 651.
- [41] WALLEY J E, WARRING L S, GILLIARD R J. Indirect access to carbene adducts of bismuth and antimony substituted phosphaketene and their unusual thermal transformation to dipnictines and $[(NHC)_2OCP][OCP]$ [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, **60**(7): 4 733-4 743.
- [42] LI Z S, CHEN X D, GRÜTZMACHER H, et al. N-Heterocyclic carbene phosphaketene adducts as precursors to carbene-phosphinidene adducts and a rearranged π -system [J]. *Chem. Commun.*, 2016, **52**(76): 11 343-11 346.
- [43] HANSMANN M M, RUIZ D A, BERTRAND G, et al. (Phosphanyl)phosphaketenes as building blocks for novel phosphorus heterocycles [J]. *Chem. Sci.*, 2013, **8**(5): 3 720-3 725.
- [44] WILSON D W N, HINZ A, GOICOECHEA J M. An isolable phosphaehtynolaborane and its reactivity [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **130**(8): 2 210-2 215.
- [45] BECKER G, HÜBLER K. Alkylidiphosphane and arsane. I $[P \equiv C-S]^- [Li(dme)_3]^+$ -Synthese and Struktur [J]. *Allg. Chem.*, 1994, **620**: 405-417.
- [46] LUO Y A, STEPHAN D W, ZHAO Y F, et al. Stannyl phosphaketene as a synthon for phosphorus analogues of β -lactams [J]. *Chem. Commun.*, 2023, **59**(73): 10 956-10 959.
- [47] CHEN X, ALIDORI S, GRÜTZMACHER H, et al. Sodium phosphaehtynolate as a building block for heterocycles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**(6): 1 641-1 645.
- [48] HEIFT D, BENKÖ Z, GRÜTZMACHER H. Phosphaketenes as building blocks for the synthesis of triphosphaheterocycles [J]. *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**(36): 11 326-11 330.
- [49] HEIFT D, BENKÖ Z, GRÜTZMACHER H, et al. The reactivity of acyl chlorides towards sodium phosphaehtynolate, $Na(OCP)$: A mechanistic case study [J]. *Chem. Sci.*, 2016, **7**(9): 6 125-6 131.
- [50] KIESER M, GRÜTZMACHER H, PROTASIEWICZ J D, et al. Insertion of sodium phosphaehtynolate, $Na[OCP]$, into a zirconium-benzynes complex [J]. *Chem. Commun.*, 2017, **53**(37): 5 110-5 112.
- [51] LI Y, KOLEY D, SO C W, et al. Diverse bonding activations in the reactivity of a pentaphenylborole toward sodium phosphaehtynolate: Heterocycle synthesis and mechanistic studies [J]. *Inorg. Chem.*, 2017, **56**(7): 4 112-4 120.
- [52] NAKAJIMA K, LIANG W, NISHIBAYASHI Y. Iron-catalyzed $[2+2+2]$ cycloaddition reactions of diynes with oxyphosphaehtynes to construct 2-phosphaphenol derivatives [J]. *Org. Lett.*, 2016, **18**(19): 5 006-5 009.
- [53] MEI Y B, BORGER J E, GRÜTZMACHER H, et al. Simple synthesis of functionalized 2-phosphanaphthalenes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**(19): 5 512-5 515.
- [54] POLEZHAEVA A V, BEAGANA D M, CAULTON K G, et al. A substituent-tolerant synthetic approach to N/P-“loaded” heteroarenes [J]. *Dalton Trans.*, 2018, **47**(17): 5 938-5 942.
- [55] LIU L, ZHU J, ZHAO Y F. The phosphaehtynolate anion meets unsaturated bonds: A DFT investigation on $[2+2]$, $[3+2]$ and $[4+2]$ cycloadditions [J]. *Chem. Commun.*, 2017, **50**(77): 11 347-11 349.