

有机硅聚合物负载双齿硒钯配合物的合成与催化性能*

蔡明中¹ 赵 红² 黄义争²

(¹ 江西师范大学化学与生物科学学院 南昌 330027)

(² 上饶师范学院化学系 上饶 334000)

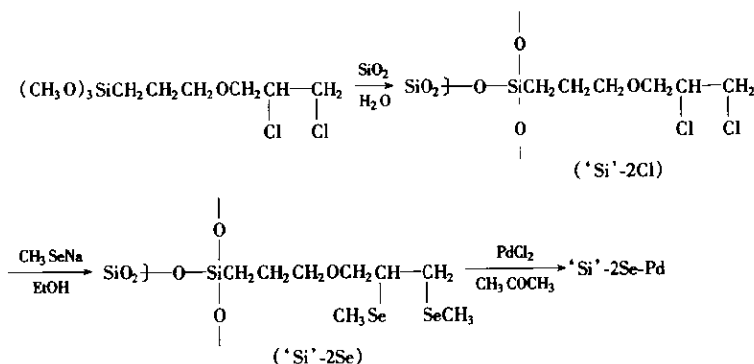
摘 要 4-氧杂-6,7-二氯庚基三甲氧基硅烷依次与气相法二氧化硅、甲硒基钠、氯化钯作用,合成了二氧化硅固载的聚 4-氧杂-6,7-二甲硒基庚基硅氧烷钯配合物.它对芳基卤化物的 Heck 羰基化反应具有良好的催化活性.

关键词 负载型催化剂, 双齿硒钯配合物, Heck 羰基化, 芳基卤化物

钯催化有机卤化物的羰基化是形成碳-碳键最重要的途径之一,在有机合成中广为应用.1974 年 Heck 等^[1,2]报道了钯催化下芳基、烯基卤化物的酰胺化和丁氧基羰基化反应,为增加一个碳原子的酰胺和酯的合成提供了一种简便实用的方法.虽然均相钯催化剂 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{PdX}_2(\text{PPh}_3)_2$ 是 Heck 羰基化反应的有效催化剂,但它们难以从反应体系中分离和回收再用,生成的钯黑会污染反应产物,且腐蚀金属容器,使该反应的实际应用受到限制.因此,开发能克服上述缺点的负载型钯配合物催化剂,有着重要的理论和实际意义,并已引起了广泛的注意.1989 年,Choudary 等^[3]报道了聚合物负载膦钯配合物($\text{P}:\text{Pd} = 1:0.89$)催化的有机卤化物的乙氧基羰基化反应,但该负载型膦钯配合物的活性是中等的,且回收再用时存在明显的

失活现象.作者曾报道过聚合物负载双齿膦钯配合物催化的芳基卤化物的酰胺化及聚合物负载硫钯配合物催化的丁氧基羰基化反应^[4,5].为进一步深入研究负载型钯催化剂结构与性能之间的关系,作为开发新型负载钯催化剂的一种探索,考虑到硒与硫为同族元素,硒原子的孤对电子也可和过渡金属配位形成稳定的配合物,所以,我们希望得到一种硒钯配合物催化剂.然而,目前文献报道的硒的过渡金属配合物仅限于硒铂配合物,它是烯烃硅氢化反应的有效催化剂^[6,7].

我们从 4-氧杂-6,7-二氯庚基三甲氧基硅烷出发,通过与气相法二氧化硅水解固载,甲硒基钠硒化,再和氯化钯反应,合成了含双齿硒配位基的高分子配体 ($^*\text{Si}^*-2\text{Se}$) 及其钯配合物 ($^*\text{Si}^*-2\text{Se}-\text{Pd}$).合成途径如下:



1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4-氧杂-6,7-二氯庚基三甲氧基硅烷按文献[8]方法制备;气相法二氧化硅(比表面积 150 ~

200 m^2/g)为沈阳化工厂产品;二甲基二硒醚按文献[9]方法制备;硼氢化钠为 Fluka 进口试剂;氯化钯、碘化苯、芳基溴化物均为上海试剂总厂化学纯试剂;取代碘苯为日本东京化成公司试剂;其余均为国产化学纯试剂,用前按常规方法处理.

JEOL FX-90Q (90MHz) 核磁共振仪; Shimadzu IR-435 红外光谱仪; XSAM800 型光电子能谱仪; Yanaco 型微熔点仪; MOD1106 型元素分析仪。

1.2 气相法二氧化硅固载聚 4-氧杂-6,7-二甲硒基庚基硅氧烷配体 ('Si'-2Se) 的合成

在装有回流冷凝管的 250 mL 锥形瓶中, 加入气相法二氧化硅 7.0 g, 甲苯 150 mL, 室温搅拌 0.5 h。通氮气, 加入 10.0 g 4-氧杂-6,7-二氯庚基三甲氧基硅烷, 回流搅拌 48 h, 再加入 30 mL 蒸馏水, 继续回流搅拌 48 h。冷却, 过滤, 得白色微粘性粉末。于 200℃/26 Pa 下加热反应 4 h, 研碎, 丙酮洗涤。再于 120℃/26 Pa 干燥至恒重, 得无粘性白色粉末 ('Si'-2Cl) 9.5 g。氯含量为 8.54%。

在三口反应瓶中加入 50 mL 乙醇和 1.04 g (5.5 mmol) 新制备的二甲基二硒醚, 在氮气保护下于室温逐批加入硼氢化钠 0.43 g (11 mmol), 反应混合物逐渐变为无色。继续搅拌 3 h 后, 加入 3.9 g 'Si'-2Cl, 加热回流反应 24 h。冷却, 过滤, 产物用蒸馏水 (5 × 20 mL), 乙醇 (3 × 20 mL) 依次洗涤, 真空干燥得 3.94 g 淡黄色粉末 'Si'-2Se。硒含量为 12.75%。

1.3 有机硅聚合物负载双齿硒钯配合物 ('Si'-2Se-Pd) 的合成

2.5 g 'Si'-2Se 高分子配体, 0.22 g PdCl₂ 在 60 mL 丙酮中和氮气保护下回流搅拌反应 72 h。冷却, 过滤, 产物用蒸馏水 (3 × 20 mL)、丙酮 (3 × 20 mL) 依次洗涤, 于 110℃/133.3 Pa 干燥 5 h, 得 2.51 g 黄色钯配合物 ('Si'-2Se-Pd)。硒含量为 10.53%, 钯含量为 4.31%。

1.4 芳基卤化物的酰胺化反应

在 50 mL 三口反应瓶中, 加入 200 mg (0.08 mmol Pd) 'Si'-2Se-Pd, 用 CO 置换瓶中空气。依次加入 5 mmol 芳基卤化物、0.74 g (8 mmol) 苯胺、1.29 g (7 mmol) 三丁胺, 然后保持一个缓慢的 CO 气流通过反应瓶, 反应混合物在 100℃ 或 130℃ 搅拌反应 8 ~ 20 h。冷却, 加入 200 mL 乙醚溶解产物, 'Si'-2Se-Pd 通过过滤与产物分离, 经乙醚洗涤后可重复使用。醚溶液依次用 20% (wt%) 盐酸、水洗涤, 再经活性炭脱色, 无水硫酸镁干燥; 干燥后的醚溶液经浓缩、过滤, 少量乙醚洗涤, 空气中晾干后得产物。产物结构经红外光谱和核磁共振谱进一步确认。PhCONHPh. IR (KBr): 3340, 1668, 1607, 1525, 770, 700 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): 7.10 ~ 7.81 (m, 10H), 4-ClC₆H₄CONHPh. IR (KBr):

3390, 1650, 1598, 1530, 845, 750 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): 7.20 ~ 7.83 (m, 9H), 4-CH₃OC₆H₄CONHPh. IR (KBr): 3320, 1665, 1600, 1520, 1270, 845, 760, 690 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): 3.90 (s, 3H), 6.90 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.12 ~ 8.01 (m, 7H)。

1.5 芳基卤化物的丁氧基羰基化反应

在 50 mL 三口反应瓶中, 加入 200 mg (0.08 mmol Pd) 'Si'-2Se-Pd, 用 CO 置换瓶中空气。依次加入 5 mmol 芳基卤化物、1.29 g (7 mmol) 三丁胺和 4 mL 正丁醇, 然后保持一个缓慢的 CO 气流通过反应瓶, 反应混合物在 100℃ 搅拌反应 20 ~ 30 h。冷却, 加入 80 mL 乙醚溶解产物。过滤, 'Si'-2Se-Pd 经蒸馏水 (2 × 10 mL), 乙醇 (2 × 10 mL), 乙醚 (2 × 10 mL) 依次洗涤, 干燥后可重复使用。得到的醚溶液依次用 20 wt% 盐酸 (2 × 20 mL)、饱和 NaHCO₃ 溶液 (20 mL) 和蒸馏水 (3 × 20 mL) 洗涤, 无水硫酸镁干燥。醚溶液再经减压浓缩, 残余物进行层析分离 (V(石油醚): V(乙酸乙酯) = 19:1) 即得产物。产物结构经红外光谱和核磁共振谱进一步确认。C₆H₅CO₂Bu. IR (film): 3060, 2919, 2880, 1718, 1600, 1450, 1380, 1110, 700 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): 0.98 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 1.17 ~ 1.84 (m, 4H), 4.27 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 7.13 ~ 7.60 (m, 3H), 7.77 ~ 8.10 (m, 2H), 4-CH₃OC₆H₄CO₂Bu. IR (film): 3050, 2920, 2870, 1710, 1600, 1450, 1380, 1260, 1100, 845 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): 0.93 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 1.06 ~ 1.83 (m, 4H), 3.75 (s, 3H), 4.16 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 6.83 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.89 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 4-ClC₆H₄CO₂Bu. IR (film): 3070, 2930, 2860, 1715, 1590, 1455, 1380, 1170, 845 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): 0.92 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 1.10 ~ 1.83 (m, 4H), 4.18 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 7.30 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.86 (d, J = 9.0 Hz, 2H)。

2 结果与讨论

2.1 钯配合物用量的影响

以碘代苯和苯胺在一氧化碳和三丁胺存在下的酰胺化反应考察了钯配合物用量的影响。取碘代苯 5 mmol, 苯胺 8 mmol, 三丁胺 7 mmol, 1.013 × 10⁵ Pa CO, 时间 8 h, 温度 100℃, 分别加入钯配合物 (摩尔分数) 为 (%): 0.56、0.83、1.24、1.61、2.03, 得 *N*-苯基苯甲酰胺的产率分别为 (%): 27、

49、62、86、84. 结果可见,随着钯配合物用量的增加,酰胺化反应速度明显加快,在相同反应时间内,*N*-苯基苯甲酰胺的产率增加;当钯配合物摩尔分数为 1.61% 时,产率可达 86%. 但进一步加大钯配合物用量,产率又有所下降. 这可能是因为该反应为杂相催化反应,生成的产物 *N*-苯基苯甲酰胺也为高熔点固体,当钯催化剂用量过多,体系中过高的固含量不利于底物分子进一步发生钯催化酰胺化反应,故而产率又有所下降.

2.2 钯配合物对芳基卤化物酰胺化反应的催化活性与选择性

以芳基碘、芳基溴化物和苯胺在 1.013×10^5 Pa CO 和三丁胺存在下的酰胺化反应评价了 ‘Si’-2Se-Pd 的催化活性与选择性,结果见表 1. 在

三丁胺及催化量的 ‘Si’-2Se-Pd 配合物存在下,芳基碘化物能顺利地发生酰胺化反应,高产率地生成相应的取代 *N*-苯基苯甲酰胺. 而芳基溴化物的酰胺化反应活性明显低于芳基碘化物,需要较高的反应温度(130℃)和较长的反应时间,且产率中等;芳基氯化物在此条件下的酰胺化反应根本不发生. 正像我们所预料的,带有吸电子取代基的芳基卤化物的反应性要比带有供电子取代基的芳基卤化物的反应性高,但对硝基溴苯是个例外. 对硝基溴苯的酰胺化因硝基的还原而变得较为复杂,除正常的酰胺化产物外,还得到了一个因硝基还原而形成的副产物. 这在 Heck 等^[2]的工作中也曾观察到类似的结果. 带有较大位阻基的 α -溴代萘也能与 CO 和苯胺发生酰胺化反应,但产率较低.

Table 1 Amidation of aryl halides with aniline catalyzed by ‘Si’-2Se-Pd

Aryl halide	Temp(℃)	Time(h)	Product	mp(℃)	Lit mp(℃)	Yield(%) [*]
C ₆ H ₅ I	100	8	C ₆ H ₅ CONHC ₆ H ₅	161 ~ 162	162 ~ 163 ^[2]	86
4-ClC ₆ H ₄ I	100	8	4-ClC ₆ H ₄ CONHC ₆ H ₅	195 ~ 196	194 ~ 195 ^[10]	88
4-CH ₃ OCOC ₆ H ₄ I	100	8	4-CH ₃ OCOC ₆ H ₄ CONHC ₆ H ₅	192 ~ 193	192 ~ 193 ^[2]	89
4-CH ₃ OC ₆ H ₄ I	100	10	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ CONHC ₆ H ₅	171 ~ 172	173 ~ 174 ^[2]	81
4-ClC ₆ H ₄ Br	130	16	4-ClC ₆ H ₄ CONHC ₆ H ₅			77
4-CH ₃ OC ₆ H ₄ Br	130	18	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ CONHC ₆ H ₅			61
4-NO ₂ C ₆ H ₄ Br	130	10	4-NO ₂ C ₆ H ₄ CONHC ₆ H ₅	210 ~ 211	211 ~ 212 ^[2]	38
1-C ₁₀ H ₇ Br	130	24	1-C ₁₀ H ₇ CONHC ₆ H ₅	160 ~ 161	161 ~ 162 ^[11]	40

^{*} Yield of isolated product based on aryl halide

2.3 钯配合物对芳基卤化物丁氧基羰基化反应的催化活性与选择性

‘Si’-2Se-Pd 配合物催化芳基卤化物丁氧基羰基化反应的结果列于表 2. 从表 2 可知,在三丁胺及催化量的 ‘Si’-2Se-Pd 配合物存在下,芳基碘化物在丁醇中的丁氧基羰基化反应能顺利进行,高产率地生成相应的取代苯甲酸丁酯. 由于芳基碘化物本身活性高,苯环上的取代基电子效应对该反应的影响不明显. 对-碘苯甲酸甲酯的丁氧基羰基化反应只生成对苯二甲酸丁甲酯,未发现有对称的苯二甲酸酯生成,说明在该反应条件下不会发生酯交换反应. 在上述相同反应条件下,芳基溴化物的丁氧基羰基化反应根本不发生. 然而,在催化量(4.0 mol%)的三苯基磷存在下,带有吸电子取代基的芳基溴化物也能发生丁氧基羰基化反应,但产率中等,Heck 等^[1]使用 Pd(OAc)₂ 作催化剂时也观察到类似的实验现象. 即使在三苯基磷存在下,带有供电子取代基的芳基溴化物的丁氧基羰基化反应速度也太慢,仅有微量产物被检测到.

Table 2 Butoxycarbonylation of aryl halides in butanol catalyzed by ‘Si’-2Se-Pd

Aryl halide	Temp(℃)	Time(h)	Product	Yield(%) [*]
C ₆ H ₅ I	100	20	C ₆ H ₅ CO ₂ Bu ^a	88
4-ClC ₆ H ₄ I	100	20	4-ClC ₆ H ₄ CO ₂ Bu ^a	89
4-CH ₃ OC ₆ H ₄ I	100	24	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ CO ₂ Bu ^a	90
4-CH ₃ OCOC ₆ H ₄ I	100	20	4-CH ₃ OCOC ₆ H ₄ CO ₂ Bu ^a	86
4-CH ₃ C ₆ H ₄ I	100	22	4-CH ₃ C ₆ H ₄ CO ₂ Bu ^a	85
4-NO ₂ C ₆ H ₄ I	100	20	4-NO ₂ C ₆ H ₄ CO ₂ Bu ^a	91
4-ClC ₆ H ₄ Br	100	30	4-ClC ₆ H ₄ CO ₂ Bu ^a	55
4-CH ₃ OCOC ₆ H ₄ Br	100	30	4-CH ₃ OCOC ₆ H ₄ CO ₂ Bu ^a	51
4-NO ₂ C ₆ H ₄ Br	100	30	4-NO ₂ C ₆ H ₄ CO ₂ Bu ^a	58

^{*} Yield of isolated product based on the aryl halide

2.4 ‘钯配合物的回收再用

‘Si’-2Se-Pd 配合物催化剂可通过简单过滤与产物分离,再依次经蒸馏水、无水乙醇、乙醚洗涤后可重复使用. 以碘苯的酰胺化和丁氧基羰基化反应为例,钯配合物连续使用四次,*N*-苯基苯甲酰胺的产率分别为 86%、84%、86%、82%;苯甲酸丁酯的产率分别为 88%、84%、86%、83%. 表明双齿硒配体能有效地阻止钯从高分子载体上流失,

赋予该负载型双齿硒钯配合物催化剂良好的回收再用性能.测得连续使用四次后的钯配合物中 Se 和 Pd 含量分别为 9.46% 和 3.78%,钯回收率为 87%.

2.5 钯配合物的结构表征

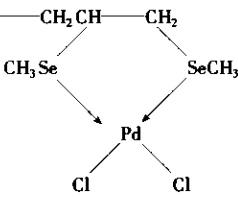
Table 3 XPS data for 'Si'-2Se-Pd, 'Si'-2Se and PdCl₂ (in eV) *

Sample	Pd _{3d5/2}	Se _{3d}	Si _{2p}	O _{1s}	Cl _{2p}
'Si'-2Se-Pd	337.5	56.2	103.4	532.8	199.1
'Si'-2Se		55.7	103.3	532.8	
PdCl ₂	338.3				199.2

* The binding energies are referenced to C_{1s} (284.8 eV), and the energy differences were determined with an accuracy of ± 0.2 eV.

研究负载型配位催化剂活性中心结构的较通用方法是测定其 X-射线光电子能谱. 'Si'-2Se-Pd 配合物的光电子能谱数据见表 3. 由 XPS 测试结果可见,硅、氧未参与和钯配位, 'Si'-2Se-Pd 中 Pd_{3d5/2} 的结合能高于金属钯(335.5 eV)而低于氯化

钯中钯的结合能,说明钯不是以金属态分散于高分子配体上,而是通过某种途径接受了电子对,这些电子对理论上应当来自硒,因硒、钯分别为软碱和软酸,结合牢固.而 'Si'-2Se-Pd 中 Se_{3d} 结合能高出 'Si'-2Se 中 Se_{3d} 结合能 0.5 eV,这恰好说明是 Se 给出电子与 Pd 之间形成了配位键.由元素分析测得 'Si'-2Se-Pd 中的硒钯原子



摩尔比为 3.24,考虑到催化剂表层的硒钯原子比应比实测的硒钯原子比略低,钯通常易形成四配位配合物及五元螯合物更稳定等因素,可初步推断钯配合物活性中心具有如上所示结构.

REFERENCES

1 Schoenberg A, Bartoletti I, Heck R F. J Org Chem, 1974, 39: 3318 ~ 3322
2 Schoenberg A, Heck R F. J Org Chem, 1974, 39: 3327 ~ 3331
3 Reddy N P, Kantam M L, Choudary B M. Indian J Chem, 1989, 28B: 105 ~ 107
4 Cai M Z, Song C S, Huang X. Synth Commun, 1997, 27: 361 ~ 365
5 Cai M Z, Song C S, Huang X. J Chem Soc, Perkin Trans 1, 1997, (9): 2273 ~ 2274
6 Yao J Z, Chen Y Y, Tian B S. J Organomet Chem, 1997, 534: 51 ~ 53
7 Liu X F(刘秀芳), Li W P(李卫平), Zhang L F(张立峰), Lu X R(卢雪然), Xu H S(徐汉生). Acta Chimica Sinica(化学学报), 1993, 51: 575 ~ 578
8 Lu Xueran(卢雪然), Zhong Zhenlin(钟振林), Chen Yuanyin(陈远荫). Chemical J Chinese Univ(高等学校化学学报), 1990, 11: 561 ~ 564
9 Gladysz J A, Hornby J L, Garbe J E. J Org Chem, 1978, 43: 1204 ~ 1209
10 Tetyueva L A, Petyunin P A. Zhur Obshch Khim, 1958, 28: 739 ~ 744
11 Badger G M, Howard R T, Simons A. J Chem Soc, 1952, (4): 2849 ~ 2851

SYNTHESIS AND CATALYTIC CHARACTERISTICS OF A SILICA-SUPPORTED BIDENTATE SELENIDE PALLADIUM COMPLEX

CAI Mingzhong¹, ZHAO Hong², HUANG Yizheng¹

(¹ *Institute of Chemistry and Biology Science, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027*)

(² *Department of Chemistry, Shangrao Teachers College, Shangrao 334000*)

Abstract A fume silica-supported poly-4-oxa-6, 7-dimethylselenoheptylsiloxane palladium complex has been prepared from 4-oxa-6, 7-dichloroheptyltrimethoxysilane via immobilization on fume silica, followed by reacting with sodium methylselenolate and then the reaction with palladium chloride. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) has been used to characterize the palladium complex and a possible structure pattern of the polymeric palladium complex has been suggested. The title complex exhibits good catalytic activity in Heck carbonylation of aryl halides with aniline or butyl alcohol under atmospheric pressure of carbon monoxide. When aryl iodides are used as the substrates, the substituted *N*-phenylbenzamides or butyl benzoates are obtained in good to high yields. This polymeric bidentate selenide palladium catalyst can be recovered and reused without serious loss of activity. Hence this paper presents a simple and practical synthetic method for the substituted *N*-phenylbenzamides and butyl benzoates.

Key words Supported catalyst, Bidentate selenide palladium complex, Heck carbonylation, Aryl halide