

二氧化硅负载聚- γ -(二苯膦基)丙基硅氧烷钯(0) 配合物的合成与催化卤代芳烃的偶联反应*

黄义争 蔡明中**

(江西师范大学化学学院 南昌 330027)

摘 要 聚- γ -氯丙基硅氧烷依次与二苯膦钾、氯化钯作用,再经水合肼还原,合成了二氧化硅负载的聚- γ -(二苯膦基)丙基硅氧烷钯(0)配合物.该钯(0)配合物可有效地催化芳基卤化物与烯烃、炔烃、Grignard试剂之间的交叉偶联反应,并且可以回收再用多次,其活性基本保持不变.

关键词 负载型钯催化剂,功能聚硅氧烷,膦钯(0)配合物,交叉偶联反应

钯催化下芳基卤化物与烯烃、炔烃、Grignard试剂等的交叉偶联反应是形成碳-碳键的重要途径,在有机合成中被广泛的应用^[1-3].尽管均相钯配合物 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 等被证明是有效的均相催化剂,但由于难以从反应体系中分离和回收,而且腐蚀金属容器.在空气中均相钯催化剂不稳定,难以长期保存,导致其实际应用受到限制^[4,5].因此,开发能克服上述缺点的负载型钯催化剂,有着重要的理论和实际意义.迄今为止,聚合物负载膦钯(0)^[6,7]、菲咯啉钯(0)^[8]、硫钯(0)^[9,10]、硒钯(0)^[11]配合物催化有机卤化物与亲核试剂的交叉偶联反应已见报道.砷与磷为同族元素,砷原子替代磷的功效为我们提供了新的思考点,希望能得到一种膦钯配合物催化剂.尽管小分子有机膦化物存在毒性,但通过化学键负载于高分子以后,由于其挥发性大大降低,得到的高分子膦配体是无毒的.文献报道的有机膦过渡金属配合物负载型膦钯配合物^[12]和 $\text{Pd}(\text{AsPh}_3)_4$ ^[13]的存在为制备负载型膦钯(0)配合物催化剂提供了可能机遇.本文报道了这一研究的新近结果,设计和合成了一种新型负载型钯(0)配合物催化剂——聚- γ -(二苯膦基)丙基硅氧烷钯(0)配合物,并研究了其在芳基卤化物和各种亲核试剂交叉偶联反应中的催化性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚- γ -氯丙基硅氧烷('Si'-Cl)按文献[14]方法制备,氯含量为 2.08 mmol/g;氯化钯、碘化苯、芳基溴化物和肼均为上海试剂总厂化学纯试剂;取代碘苯为进口试剂;其余均为国产化学纯试剂,用前按常规方法纯化处理.高分子载体与负载催化剂制备见图1所示.

Jeol FX-90Q (90 MHz)核磁共振谱仪;Perkin-Elmer 683 红外光谱仪;XSAM 800 型光电子能谱仪;Yanaco 型微熔点仪;MOD 1106 型元素分析仪.

1.2 气相法二氧化硅固载聚- γ -(二苯膦基)丙基硅氧烷配体('Si'-As)的合成

在三口反应瓶中依次加入 50 mL THF、2.90 g (9.5 mmol)三苯膦和 0.74 g (19 mmol)金属钾,反应混合物在氮气保护下于 60℃搅拌反应 16 h,得一深棕色溶液.冷却至室温,加入 0.88 g (9.5 mmol)叔丁基氯搅拌反应 1 h,再加入 4.10 g 'Si'-Cl.反应混合物在室温搅拌反应 2 h,然后回流搅拌反应 24 h.冷却至室温,加入 2 mL 叔丁基氯搅拌反应 2 h,过滤.固体产物依次用 95%乙醇(4×30 mL)、蒸馏水(5×30 mL)、丙酮(3×30 mL)洗涤,真空干燥后得 3.98 g 白色粉末'Si'-As.砷含量为 1.58 mmol/g.

* 2003-08-26 收稿,2003-10-19 修稿;江西省跨世纪人才基金资助项目(基金号 980302)和江西省自然科学基金资助项目(基金号 010308);

** 通讯联系人

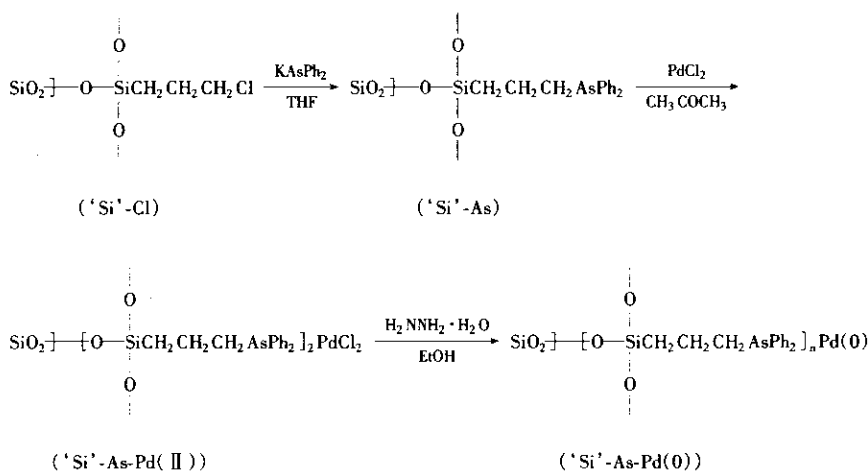


Fig. 1 Preparations of 'Si'-As, 'Si'-As-Pd(II) and 'Si'-As-Pd(0)

1.3 气相法二氧化硅固载聚- γ -(二苯膦基)丙基硅氧烷钯(0)配合物('Si'-As-Pd(0))的合成

2.02 g 'Si'-As 高分子配体、0.156 g PdCl_2 于 40 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 (3×30 mL)、丙酮 (3×20 mL) 依次洗涤, 抽干. 将得到的棕黄色钯配合物('Si'-As-Pd(II))再和 1.5 g 水合肼于 20 mL 乙醇中氮气保护下室温搅拌反应 3 h. 过滤, 用无水乙醇 (3×20 mL)、无水乙醚 (3×20 mL) 洗涤, 产物于 $50^\circ\text{C}/113.3\text{Pa}$ 干燥 5 h, 得 1.96 g 深灰色钯(0)配合物('Si'-As-Pd(0)). 砷含量为 1.40 mmol/g, 钯含量为 0.39 mmol/g.

1.4 钯(0)配合物催化芳基碘化物和烯烃的偶联反应

在 50 mL 三口反应瓶中, 加入 75 mg (0.03 mmol Pd) 'Si'-As-Pd(0), 5 mmol 芳基碘, 5.5 mmol 烯烃, 1.10 g (6 mmol) 三丁胺和 0.5 mL 对二甲苯. 在氮气保护下, 反应混合物在 100°C 搅拌反应 6 h. 冷却, 加入 50 mL 乙醚溶解. 过滤, 钯催化剂依次用蒸馏水 (2×10 mL)、无水乙醇 (3×10 mL)、无水乙醚 (2×10 mL) 洗涤, 干燥后可重复使用. 醚溶液分别用 5N HCl (10 mL)、盐水 (4×20 mL) 洗涤, 无水 MgSO_4 干燥. 醚溶液经减压浓缩后得到的残余物经乙醇重结晶即得纯产物.

1.5 钯(0)配合物催化芳基碘化物和炔烃的偶联反应

在 50 mL 三口反应瓶中, 加入 75 mg (0.03 mmol Pd) 'Si'-As-Pd(0), 2 mmol 芳基碘化物, 3 mmol 炔烃, 0.1 mmol CuI 和 5 mL 吡啶. 反应混合物在氮气保护下室温搅拌反应 2 h. 加入 50 mL 乙

醚稀释, 过滤, 钯催化剂可与产物分离. 醚溶液用饱和氯化铵溶液 (2×20 mL)、水 (3×20 mL) 洗涤, 无水 MgSO_4 干燥. 醚溶液经减压浓缩后得到的残余物进行层析分离(石油醚洗脱)可得纯产物.

1.6 钯(0)配合物催化芳基卤化物和 Grignard 试剂的偶联反应

在 50 mL 三口反应瓶中, 加入 25 mg (0.01 mmol Pd) 'Si'-As-Pd(0), 1 mmol 芳基卤化物, 1.5 mmol 苯基溴化镁的 THF (5 mL) 溶液. 在氮气保护下, 反应混合物在 30°C 或 60°C 反应 24 h. 加入 20 mL 饱和氯化铵溶液搅拌 10 min, 再用乙醚 (2×30 mL) 抽提. 过滤, 回收钯催化剂. 醚溶液经水洗 (3×20 mL), 无水硫酸镁干燥. 醚溶液经减压浓缩后进行层析分离(石油醚洗脱)即得纯产物.

2 结果与讨论

2.1 钯(0)配合物催化芳基卤化物分别与烯烃、炔烃和 Grignard 试剂交叉偶联反应的活性与选择性

以芳基卤化物分别与烯烃、炔烃和 Grignard 试剂的交叉偶联反应评价了聚- γ -(二苯膦基)丙基硅氧烷钯(0)配合物的催化特性, 结果列于表 1 和表 2. 从表 1 可见, 在标题钯(0)配合物和三丁胺存在下, 苯乙烯和芳基碘的 Heck 偶联反应进行得非常顺利, 高产率且立体选择性地生成了相应的 (*E*)-1,2-二苯乙烯. 由于芳基碘本身活性高, 苯环上取代基的电子效应不明显, 各种吸电子和给电子取代基都可存在. 我们试图用芳基溴或芳基氯代替芳基碘来进行标题钯(0)配合物催化下的偶联反应, 发现当芳基溴被用作芳基化试剂时, 在相同条件下只有微量产物被检测到, 芳基氯根本

不发生反应.类似的现象在文献报道过的聚合物负载钯(0)配合物催化剂中也曾观察到^[6~11],这可能是因为芳基溴与负载型钯(0)配合物的氧化加成速度太慢所致.芳卤的这一反应次序也正是芳卤与钯催化剂氧化加成的活性次序^[15],可见聚-

γ-(二苯胂基)丙基硅氧烷钯(0)配合物催化的芳基卤与苯乙烯的偶联反应是遵循“芳基卤与零价钯氧化加成生成芳基钯中间体,继而苯乙烯插入,产物消去,二价钯还原为零价钯的循环催化机理”^[16].

Table 1 Cross coupling reactions of aryl halides with olefins, acetylenes and Grignard reagents catalyzed by ‘Si’-As-Pd(0)

Aryl halide	Coupling reagent	Product	m. p. (°C)	Lit. m. p. (°C)	Yield ^a (%)
PhI	CH ₂ =CHPh	(E)-PhCH=CHPh (a)	124	124 ^[17]	92
4-ClC ₆ H ₄ I	CH ₂ =CHPh	(E)-4-ClC ₆ H ₄ CH=CHPh (b)	128 ~ 129	129 ^[18]	91
4-CH ₃ OC ₆ H ₄ I	CH ₂ =CHPh	(E)-4-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH=CHPh (c)	135 ~ 136	136 ^[19]	93
PhI	HC≡CPh	PhC≡CPh (d)	59 ~ 60	60 ~ 61 ^[20]	72
PhI	HC≡C(CH ₂) ₅ CH ₃	PhC≡C(CH ₂) ₅ CH ₃ (e)			86
PhI	HC≡CCCH ₂ OCH ₃	PhC≡CCCH ₂ OCH ₃ (f)			70
PhI	PhMgBr	C ₆ H ₅ -C ₆ H ₅ (g)	69 ~ 70	70 ^[21]	87
4-CH ₃ OC ₆ H ₄ I	PhMgBr	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ -C ₆ H ₅ (h)	88 ~ 89	90 ~ 91 ^[22]	90
4-ClC ₆ H ₄ Br	PhMgBr	4-ClC ₆ H ₄ -C ₆ H ₅ (i)	75 ~ 77	77 ^[23]	81
4-CH ₃ C ₆ H ₄ Br	PhMgBr	4-CH ₃ C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅ (j)	46 ~ 47	47 ^[24]	76

^a Yield of isolated product based on the aryl halide used

Table 2 Spectral analyses of products

Compd.	IR, ν (cm ⁻¹)	¹ H-NMR, δ (CDCl ₃ , J/Hz)
a	3020, 1600, 1500, 760, 690	7.09 (s, 2H), 7.11 ~ 7.70 (m, 10H)
b	3058, 1592, 1496, 940, 815, 700	7.09 (s, 2H), 7.26 ~ 7.47 (m, 9H)
c	3052, 1600, 1498, 1250, 1171, 820, 754	3.83 (s, 3H), 6.87 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.02 (s, 2H), 7.20 ~ 7.58 (m, 7H)
d	3058, 1600, 1496, 750, 690	7.10 ~ 7.58 (m, 10H)
e	3050, 2910, 2230, 1600, 1495, 750	1.03 (t, 3H), 1.33 ~ 2.02 (m, 8H), 2.61 (t, 2H), 7.38 ~ 7.72 (m, 5H)
f	3048, 2200, 1600, 1495, 1090, 690	3.43 (s, 3H), 4.20 (s, 2H), 7.09 ~ 7.45 (m, 5H)
g	3040, 1600, 1480, 730, 695	6.95 ~ 7.55 (m, 10H)
h	3050, 1600, 1485, 1250, 1035, 830	3.72 (s, 3H), 6.81 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.05 ~ 7.70 (m, 7H)
i	3050, 1590, 1480, 830, 750, 690	7.35 (s, 9H)
j	3050, 1485, 820, 750, 690	2.32 (s, 3H), 6.95 ~ 7.62 (m, 9H)

在哌啶和催化量的‘Si’-As-Pd(0)配合物和CuI存在下,芳基碘能和各种不同结构的端炔在室温下进行偶联反应,以良好产率生成了相应的双取代的芳炔.从表1还可知,在标题钯(0)配合物存在下,芳基碘、芳基溴化物都可和Grignard试剂顺利进行偶联反应,以良好产率生成相应的联苯类化合物.其中芳基碘的活性明显高于芳基溴,芳基溴和苯基溴化镁的偶联反应需要在60℃进行.而无钯催化剂存在下,碘苯和苯基溴化镁在四氢呋喃中回流反应24 h,仅得到12%产率的联苯.在上述标题钯(0)配合物催化的三类交叉偶联反应中,所用钯(0)配合物的摩尔分数分别为0.6%、1.5%、1.0%,其摩尔转化数均比文献报道的相应均相反应中的大得多^[25~27].

2.2 钯(0)配合物的结构表征

研究负载型过渡金属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’-As-Pd(0)配合物的XPS数据列于表3.实验结果表明,硅、氧未参与和钯配位,‘Si’-As-Pd(II)中Pd_{3d5/2}的结合能高于金属钯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,这些电子对在理论上应当来自胂,因胂为软碱,和软酸钯结合牢固.‘Si’-As-Pd(II)中As_{3d}的结合能要比‘Si’-As中的高出0.9 eV,这与胂给出电子和钯形成配位键相一致.Cl_{2p}结合能在‘Si’-As-Pd(0)中未能检测到,由此可推断‘Si’-As-Pd(II)中的钯已被还原为零价.综上分析,说明已生成了预期的负载型胂

钯配合物.

Table 3 XPS data (eV) of the title complex

Sample	Pd _{3d5/2}	As _{3d}	Si _{2p}	O _{1s}	Cl _{2p}
Pd Tape	335.5				
PdCl ₂	338.3				199.2
'Si'-As		41.6	103.0	532.3	
'Si'-As-Pd(Ⅱ)	336.7	42.5	103.1	532.4	199.1
'Si'-As-Pd(0)	335.7	42.6	103.1	532.3	

* All related to C_{1s}: 284.6 eV

2.3 钯(0)配合物的稳定性及回收再用性能

我们发现该负载型肿钯(0)配合物对空气和

潮湿是稳定的,即使该钯(0)配合物暴露于空气中 7 天,其催化活性也没有明显降低,这比通常使用的均相钯催化剂 Pd(PPh₃)₄ 要稳定得多,该稳定性优点应来自于高分子效应.标题钯(0)配合物还可通过简单的过滤与产物分离,再依次经蒸馏水、无水乙醇、乙醚洗涤后可重复使用.以碘苯和苯乙烯的偶联反应为例,钯(0)配合物连续使用四次,(E)-1,2-二苯乙烯的产率分别为 92%,89%,90%,87%.表明该负载型肿钯(0)配合物具有良好的回收再用性能.

REFERENCES

1 Heck R F. *Org React*,1982,27:345 ~ 349

2 Toda F,Tanaka K,Sano I. *Angew Chem Intern Ed Engl*,1994,33:1757 ~ 1759

3 Huynh C,Linstrumelle G. *Tetrahedron Lett*,1979,1073 ~ 1076

4 Heck R F. *Pure Appl Chem*,1978,50:691 ~ 695

5 Heck R F. *Acc Chem Res*,1979,12:146 ~ 151

6 Terasawa M,Kaneda K,Imanaka T. *J Organomet Chem*,1978,162:403 ~ 413

7 Andersson C M,Karabelas K,Hallberg A. *J Org Chem*,1985,50:3891 ~ 3895

8 Zhang Z Y,Pan Y,Hu H W. *Synthesis*,1991,539 ~ 542

9 Cai M Z,Song C S,Huang X. *Synthesis*,1997,521 ~ 523

10 Cai Mingzhong(蔡明中),Xu Qu(徐曲),Song Caisheng(宋才生). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,1999,(5):540 ~ 544

11 Cai M Z,Zhou J,Zhao H,Song C S. *J Chem Res*,2002,76 ~ 78

12 Chen Yuanjin(陈远荫),Lu Xueran(卢雪然),Wang Zhongyu(王忠雨). *Chin J Catal(催化学报)*,1990,11:75 ~ 79

13 Tsuji J,Hara M,Ohno K. *Ger Offen patent*,1942798. 1970-08-05

14 Cai M,Zhou J,Zhao H,Song C. *React Funct Polym*,2002,50:191 ~ 195

15 Fitton P,Rice E A. *J Organomet Chem*,1971,28:287 ~ 292

16 Heck R F. *Pure Appl Chem*,1978,50:2320 ~ 2324

17 Zhang Z Y,Hu H W,Kao T Y. *React Polym*,1990,12:229 ~ 234

18 Sekiguchi A,Ando W. *J Org Chem*,1979,44:413 ~ 417

19 George A R,Spickett R G W. *J Chem Soc*,1949,2724 ~ 2726

20 Colvin E W,Hamill B J. *J Chem Soc,Perkin Trans 1*,1977,869 ~ 873

21 Forrest J. *J Chem Soc*,1960,574 ~ 576

22 Tamura Y,Chun M W,Inoue K. *Synthesis*,1978,822 ~ 825

23 Jenkins R L,McCullough R,Booth C F. *Ind Eng Chem*,1930,22:31 ~ 34

24 Sherwood I R,Short W F,Stansfield R. *J Chem Soc*,1932,1832 ~ 1834

25 Heck R F,Nolley J P. *J Org Chem*,1972,37:2320 ~ 2325

26 Kundu N G,Mahanty J S,Das P. *Tetrahedron Lett*,1993,34:1625 ~ 1628

27 Asselt R,Elsevier C J. *Organometallics*,1992,11:1999 ~ 2003

SYNTHESIS OF SILICA-SUPPORTED POLY- γ -DIPHENYLARSINOPROPYL-SILOXANE PALLADIUM(0) COMPLEX AND ITS CATALYTIC PROPERTIES

HUANG Yizheng CAI Mingzhong

(*Institute of Chemistry, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027*)

Abstract A silica-supported poly- γ -diphenylarsinopropylsiloxane palladium(0) complex was prepared by treatment of poly- γ -chloropropylsiloxane with potassium diphenylarsenide in THF, followed by palladium chloride in acetone, and then the reduction with hydrazine hydrate in ethanol. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to characterize the palladium complex. It was found that the title complex is an efficient catalyst for the cross coupling reactions of aryl halides with olefins, acetylenes and Grignard reagents. This polymeric palladium(0) complex catalyst is stable and can be reused without noticeable loss of activity. Hence this paper presents a simple and practical method for the synthesis of stilbenes, arylacetylenes and biaryls.

Key words Supported palladium catalyst, Functional polysiloxane, Arsine palladium(0) complex, Cross coupling reaction