

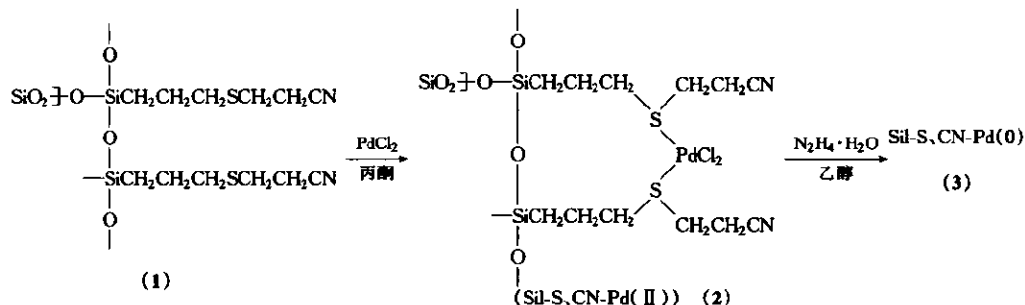
有机硅聚合物负载硫、膦钨(0)配合物 催化丙烯酸衍生物芳基化的研究*

蔡明中 徐 曲 盛寿日 宋才生

(江西师范大学化学系 南昌 330027)

关键词 负载型钯催化剂, 硫、膦钯配合物, 丙烯酸衍生物, Heck 芳基化

钌催化下共轭烯烃的 Heck 芳基化是立体选择性形成碳-碳键的重要方法,在有机合成中广为应用^[1].均相钌催化剂因难以从反应体系中分离回收,其实际应用受到限制.聚合物负载过渡金属催化剂因综合了均相和复相催化过程的优势,已越来越引起人们的关注,聚苯乙烯负载的钌配合物能有效地催化共轭烯烃的芳基化^[2,3].Zhang 等报道了聚合物负载菲咯啉钌(0)配合物催化丙烯酰胺的芳基化^[4],但该催化剂的制备过程过于复杂.作者曾报道过聚 γ -硫丙基硅氧烷钌(0)配合物的合成,并证实其是苯乙烯、丙烯酸 Heck 芳基化反应的有效催化剂^[5].本文报道另一类型有机硅聚合物负载钌(0)催化剂——聚 γ -(β -氰乙硫基)丙基硅氧烷钌(0)配合物的合成及其催化丙烯酸衍生物的芳基化性能.钌(0)配合物的合成途径如下:



1 试剂和仪器

聚 γ -(β -氰乙硫基)丙基硅氧烷(1)按文献[6]方法制备,硫含量为 5.56%,氮含量为 2.40%;氯化钡、碘代苯、水合肼、丙烯酰胺为上海试剂厂化学纯试剂;丙烯酸丁酯、三丁胺、对-二甲苯及 DMF 使用前重蒸;取代碘苯为日本东京化成公司试剂;JEOL FX-90Q 核磁共振仪, CDCl_3 或 $\text{DMSO}-d_6$ 为溶剂, TMS 为内标;Shimadzu IR-435 型红外光谱仪;XSAM800 型多功能表面分析仪;Perkin-Elmer 240 元素分析仪。

2 合威

2.1 聚 γ -(β -氰乙硫基)丙基硅氧烷钯(0)配合物(3)的合成 在 100mL 锥形瓶中,加入 2.6g 白色粉末聚 γ -(β -氰乙硫基)丙基硅氧烷配体(1),0.40g 氯化钯,50mL 丙酮.反应混合物在氮气保护下回流搅拌反应 72h.过滤,蒸馏水和丙酮洗涤.将得到的黄色钯(II)配合物(2)和 1.5g 水合肼在 30mL 乙醇中室温搅拌反应 5h.过滤,产物依次用蒸馏水、无水乙醇和乙醚洗涤,于 80℃/26.6Pa 干燥 5h.得 2.5g 深绿色粉末状 $\text{Si}_3\text{S}_2\text{CN}_2\text{Pd}(0)$ (3).元素分析%:S 4.48, N 1.95, Pd 6.13.

2.2 丙烯酰胺和芳基碘的 Heck 芳基化反应 在 50mL 三口反应瓶中加入 0.05g(2.9×10^{-2} mmol Pd) SiI-S-CN-Pd(0), 通氮除氧. 在氮气保护下, 将芳基碘(5.0mmol)、0.390g 丙烯酰胺(5.5mmol)、1.110g 三丁胺(6.0mmol)和 1mL DMF 加入反应瓶中. 反应混合物在 100℃ 搅拌反应 6h. 冷却, 加入 40mL 10% 盐酸稀释反应物, 过滤, 滤质用蒸馏水洗涤, 热乙醇抽提. 将乙醇抽提液浓缩即得粗品, 进一步用乙醇重结晶即得纯品.

2.3 丙烯酸丁酯和芳基碘的 Heck 芳基化反应 在 50mL 三口反应瓶中加入 0.05g(2.9×10^{-2} mmol Pd) SiI-S-CN-Pd(0), 通氮除氧. 在氮气保护下, 将芳基碘(5.0mmol)、丙烯酸丁酯(5.5mmol)、1.110g 三丁胺(6.0mmol)和 1mL 对-二甲苯加入反应瓶中. 反应混合物在 100℃ 搅拌反应 6h. 冷却, 加入 50mL 乙醚稀释产物. 过滤, 乙醚溶液分别用 20% 盐酸(10mL)、盐水(4×20mL)洗涤, 无水硫酸镁干燥. 醚溶液经浓缩后, 粗产物用制备型 TLC 分离(石油醚:乙酸乙酯=19:1 洗脱).

3 结果与讨论

聚 γ -(β -氰乙硫基)丙基硅氧烷钯配合物的 XPS 结果列于表 1. 从表 1 可知, SiI-S-CN-Pd(II) 中 $\text{Pd}_{3d5/2}$ 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硫, 因硫、钯分别为软碱和软酸, 结合牢固. 至于 S_{2p} 结合能反而降低了 0.2eV 则可用 $\text{M} \rightarrow \text{S}$ 的 π 键合抵消了硫的 σ 电子对向钯的转移来解释. 在 SiI-S-CN-Pd(II) 中 N_{1s} 结合能与配体中 N_{1s} 结合能基本相同, 考虑到钯催化剂的硫钯原子比为 2.4, 硫的配位能力又远大于氰基, 因而氰基未参与和 PdCl_2 配位. Cl_{2p} 结合能在 SiI-S-CN-Pd(0) 中未能检测到, 由此可推断 SiI-S-CN-Pd(II) 中的钯已被还原为零价. N_{1s} 结合能虽然在 SiI-S-CN-Pd(0) 中仅升高 0.2eV, 但钯配合物中的硫钯原子比仅为 2.4, 而零价钯往往易于形成四配位结构而稳定, 因而邻近的氰基极有可能通过叁键和钯配位形成配位饱和的 SiI-S-CN-Pd(0). 综上分析, 总的来说, 形成了预期的有机硅聚合物负载硫、膦钯(0)配合物.

Table 1 XPS data of the title complex (eV*)

Sample	$\text{Pd}_{3d5/2}$	S_{2p}	N_{1s}	Si_{2p}	O_{1s}	Cl_{2p}
Pd Tape	335.5					
PdCl_2	338.3					199.2
SiI-S-CN		163.9	399.7	103.3	533.0	
SiI-S-CN-Pd(II)	337.5	163.7	399.7	103.3	533.0	199.1
SiI-S-CN-Pd(0)	337.4	163.6	399.9	103.3	533.0	

* All relative to $\text{C}_{1s} = 284.6\text{eV}$

以丙烯酰胺、丙烯酸丁酯的 Heck 芳基化反应评价了聚 γ -(β -氰乙硫基)丙基硅氧烷钯(0)配合物的催化活性与选择性, 结果见表 2. 在三丁胺和催化量的标题钯配合物存在下, 各种取代碘苯都能和丙烯酰胺或丙烯酸丁酯顺利地发生 Heck 芳基化反应, 高产率且立体选择性地生成了一系列取代的反式肉桂酰胺和反式肉桂酸丁酯. 由于芳基碘本身活性高, 其吸电子或供电子的取代基效应对反应的影响不明显. 企图用芳基溴或芳基氯代替芳基碘是不成功的, 当芳基溴被用作芳基化试剂时, 只有微量产物被检测到, 芳基氯根本不发生反应. 这在 Terasawa 等^[2]的工作中也曾观察到类似的现象, 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. 所有芳基化产物的 IR 谱及 $^1\text{H-NMR}$ 谱与产物结构相符.

聚 γ -(β -氰乙硫基)丙基硅氧烷钯(0)配合物可通过过滤与产物分离, 再依次经蒸馏水、无水乙醇、乙醚洗涤后可重复使用. 以丙烯酸丁酯和碘代苯的芳基化反应为例, 钯(0)配合物回收再用三次, 反式肉桂酸丁酯的产率分别为 85%、84%、80%, 比第一次使用时产率(87%)略有降低, 表明该钯(0)配合物具有

Table 2 Heck arylation of acrylamide and butyl acrylate with aryl iodides catalyzed by SiI-S,CN-Pd(0)^a

Aryl iodide	Alkene	Product	m. p. (°C)	Lit. m. p. (°C)	Yield (%) ^b
$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$	(E)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCONH}_2$	143~144	144 ^[4]	89
4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$	$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$	(E)-4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCONH}_2$	190~191	189~190 ^[7]	85
4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{I}$	$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$	(E)-4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCONH}_2$	210~211	212 ^[4]	90
4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{I}$	$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$	(E)-4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCONH}_2$	195~196	195 ^[4]	92
4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$	$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$	(E)-4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCONH}_2$	216	217 ^[7]	86
4- $\text{CH}_3\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{I}$	$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$	(E)-4- $\text{CH}_3\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCONH}_2$	210~211	209~210 ^[8]	91
$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Bu}$	(E)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Bu}$			87
4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Bu}$	(E)-4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Bu}$			83
4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{I}$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Bu}$	(E)-4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Bu}$			88
4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{I}$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Bu}$	(E)-4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Bu}$			90
4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Bu}$	(E)-4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Bu}$	67~68	68~70 ^[9]	81
4- $\text{CH}_3\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{I}$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Bu}$	(E)-4- $\text{CH}_3\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Bu}$	56~57	55~56 ^[8]	85

a) reaction conditions: aryl iodide, 5.0mmol; acrylamide, 5.5mmol; butyl acrylate, 5.5mmol; tri-*n*-butylamine, 6.0mmol; Temperature, 100°C; Time, 6h; b) yield of isolated product based on aryl iodide

良好的回收再用性能。因此,采用聚 γ -(β -氰乙硫基)丙基硅氧烷钯(0)配合物作为丙烯酰胺和丙烯酸丁酯的 Heck 芳基化反应的催化剂,为取代的反式肉桂酰胺及反式肉桂酸丁酯的立体选择合成提供了一条简便实用的新途径。

REFERENCES

- 1 Heck R F. Org React, 1982, 27: 345~352
- 2 Terasawa M, Kaneda K, Imanaka T, Teranshi S. J Organomet Chem, 1978, 162: 403~414
- 3 Andersson C M, Karabelas K, Hallberg A. J Org Chem, 1985, 50: 3891~3895
- 4 Zhang Z Y, Pan Y, Hu H W, Kao T Y. Synthesis, 1991, (7): 539~542
- 5 Cai M Z, Song C S, Huang X. Synthesis, 1997, (5): 521~523
- 6 Cai Mingzhong(蔡明中), Song Caisheng(宋才生), Chen Jiangmin(陈江敏). Chin J Appl Chem(应用化学), 1997, 14(4): 37~40
- 7 Weerman R A. Liebigs Ann Chem, 1913, 401: 1~5
- 8 Cai Mingzhong(蔡明中), Song Caisheng(宋才生). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 1998, 19(10): 1693~1696
- 9 Miura M, Hashimoto H, Itoh K, Nomura M. J Chem Soc Perkin Trans 1, 1990, (8): 2207~2211

**STUDIES ON ARYLATION OF ACRYLIC ACID DERIVATIVES
CATALYZED BY A SILICA-SUPPORTED POLY- γ -
(β -CYANOETHYLSULFENYL) PROPYLSILOXANE
PALLADIUM(0) COMPLEX**

CAI Mingzhong, XU Qu, SHENG Shouri, SONG Caisheng
(Department of Chemistry, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027)

Abstract A fume silica-supported poly- γ -(β -cyanoethylsulfenyl) propylsiloxane palladium (0) complex was synthesized from poly- γ -(β -cyanoethylsulfenyl) propylsiloxane and palladium chloride in acetone, followed by reduction with hydrazine hydrate in ethanol. The structure of this complex was characterized by elemental analysis and XPS. It was found that the title complex is an efficient catalyst for Heck arylation of acrylamide and butyl acrylate. This polymeric palladium(0) catalyst is stable to air and can be reused without noticeable loss of activity. Hence this paper presents a simple and practical stereo-selective synthetic method for substituted *trans*-cinnamamides and *trans*-butyl cinnamates.

Key words Supported palladium catalyst, Cyanoethylsulfenyl ligand palladium complex, Acrylic acid derivative, Heck arylation