

面 $150 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$) 为沈阳化工厂产品;氯化钯、碘化苯和水合肼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;三丁胺、对-二甲苯、甲苯、苯乙烯、丙烯酸均为化学纯试剂,用前重蒸。

Shimadzu IR-435 红外光谱仪;JEOL FX-90Q (90MHz) 核磁共振仪;Yanaco 微熔点仪;XSAM800 型多功能表面分析仪。

1.2 气相法二氧化硅固载聚 4-氧杂-6,7-环硫庚基硅氧烷配体(Sil-ES)的合成

在装有回流冷凝管的 250mL 锥形瓶中,加入气相法二氧化硅 5.0g, 甲苯 120mL, 室温搅拌 0.5h. 通氮, 加入 7.0g γ -(2,3-环硫丙氧基)丙基三甲氧基硅烷, 回流搅拌 48h, 再加入 30mL 蒸馏水, 继续回流搅拌 48h. 冷却, 过滤, 得白色微粘性粉末. 于 $200^\circ\text{C}/26\text{Pa}$ 下加热反应 5h, 研碎, 丙酮洗涤. 再于 $120^\circ\text{C}/26\text{Pa}$ 干燥至恒重, 得无粘性白色粉末 7.5g. 元素分析(%), C 16.52, H 2.97, S 6.55.

1.3 有机硅聚合物负载环硫乙烷钯(0)配合物(Sil-ES-Pd(0))的合成

2.5g Sil-ES 高分子配体, 0.40g 氯化钯在 60mL 丙酮中和氮气保护下回流搅拌反应 72h. 过滤, 丙酮、蒸馏水、丙酮洗涤, 将得到的黄色钯配合物(Sil-ES-Pd(II)) 和 1.5g 水合肼在 30mL 乙醇中氮气保护下室温搅拌反应 5h. 过滤, 产物依次用蒸馏水、无水乙醇和乙醚洗涤, 于 $60^\circ\text{C}/26\text{Pa}$ 下干燥 4h, 得 2.6g 深绿色钯(0)配合物(Sil-ES-Pd(0)). 元素分析(%), S 4.88, Pd 5.82.

1.4 苯乙烯和芳基碘的 Heck 芳基化反应

在 50mL 三口反应瓶中, 依次加入 50mg ($2.7 \times 10^{-2} \text{ mmol}$ Pd) Sil-ES-Pd(0)、5.0mmol 芳基碘、5.5mmol 苯乙烯、6.0mmol 三丁胺和 0.5mL 对-二甲苯. 反应混合物在氮气保护下于 100°C 反应 6h. 冷却, 加入 40mL 乙醚搅拌溶解产物; 过滤, 醚溶液依次用 5N HCl、盐水洗涤, 无水 MgSO_4 干燥. 醚溶液经浓缩后得到的粗产物用 95% 乙醇重结晶即得纯产物. 产物结构经红外光谱和核磁共振谱进一步确认。

1.5 丙烯酸和芳基碘的 Heck 芳基化反应

在 50mL 三口反应瓶中, 依次加入 50mg ($2.7 \times 10^{-2} \text{ mmol}$ Pd) Sil-ES-Pd(0)、5.0mmol 芳基碘、5.5mmol 丙烯酸、11.0mmol 三丁胺和 0.5mL 对-二甲苯. 反应混合物在氮气保护下于 100°C 反应 6h. 冷却, 加入 20mL 水和 1.1g NaHCO_3 搅拌 10min. 过滤, 水相用 2mL 5N HCl 酸化, 立即有大量固体产物析出. 冷却至 0°C , 过滤, 产物用水洗至中性, 干燥即得纯产物. 产物结构经红外光谱和核磁共振谱进一步确认。

2 结果与讨论

2.1 碱对共轭烯烃 Heck 芳基化反应的影响

以苯乙烯和碘代苯的 Heck 芳基化反应考察了不同有机碱对 Sil-ES-Pd(0) 催化活性的影响, 结果见表 1. 从表 1 可见, 有机碱对芳基化反应有很大的影响, 在三丁胺和催化量的标题配合物存在下, 苯乙烯和碘代苯的芳基化反应可高产率地生成反式 1,2-二苯乙烯; 而当使用其他有机碱时, 催化剂活性大大降低甚至失活, 因而三丁胺对该反应是最有效的有机碱。

Table 1 Effect of base on Heck arylation of styrene with iodobenzene^a

Base	Tri- <i>n</i> -butylamine	Triethylamine	N-Benzyl dimethylamine	Pyridine	Aniline
Isolated yield(%)	88	35	46	trace	trace

^a experimental conditions: SiI-ES-Pd(0) 2.7×10^{-2} mmol; styrene 5.5 mmol; iodobenzene 5.0 mmol; amine 6 mmol; *p*-xylene 0.5 mL; $T = 100^\circ\text{C}$; $t = 6$ h

2.2 钯(0)配合物用量的影响

以苯乙烯和碘代苯在三丁胺存在下的芳基化反应考察了钯(0)配合物用量的影响, 结果见表 2. 即使钯(0)配合物用量为 0.26% 摩尔时, 芳基化反应仍可顺利进行, 反式 1,2-二苯乙烯的产率达 83%. 继续增大钯(0)配合物用量, 体系变粘稠的时间逐渐缩短, 可提高反应速度, 但产率却变化不大.

Table 2 Effect of the amount of the catalyst on Heck arylation of styrene with iodobenzene^a

Amount of the catalyst (mmol)	1.3×10^{-2}	2.7×10^{-2}	4.0×10^{-2}	5.4×10^{-2}
Isolated yield(%)	83	87	86	85

^a experimental conditions: styrene 5.5 mmol; iodobenzene 5.0 mmol; tri-*n*-butylamine 6 mmol; *p*-Xylene 0.5 mL; $T = 100^\circ\text{C}$; $t = 6$ h

2.3 钯(0)配合物对共轭烯烃和芳基碘 Heck 芳基化反应的催化活性与选择性

以苯乙烯、丙烯酸分别和各种取代碘苯的 Heck 芳基化反应评价了 SiI-ES-Pd(0) 的催化活性与选择性, 结果见表 3. 在三丁胺及催化量的 SiI-ES-Pd(0) 配合物存在下, 各种取代碘苯都能和苯乙烯或丙烯酸顺利发生 Heck 芳基化反应, 高产率地生成相应的不对称反式 1,2-二苯乙烯或取代的反式肉桂酸, 其反式选择性几乎是定量的. 由于芳基碘本身活性高, 其吸电子或供电子取代基效应对反应的影响不明显, 各种吸电子或供电子

Table 3 Heck arylation of styrene and acrylic acid with aryl iodides catalyzed by SiI-ES-Pd(0)

Aryl iodide	Alkene	Product	M. P. ($^\circ\text{C}$)	Lit. M. P. ($^\circ\text{C}$)	Yield(%) ^a
$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	(E)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	124	124 ^[9]	88
$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	(E)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$	131~132	132~133 ^[12]	89
4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	(E)-4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	118~119	120 ^[13]	82
4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	(E)-4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$	200~201	198~199 ^[14]	85
4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{I}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	(E)-4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	127~128	126~127 ^[9]	87
4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{I}$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	(E)-4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$	249~250	249~250 ^[14]	90
4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{I}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	(E)-4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	134~135	134~135 ^[9]	91
4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{I}$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	(E)-4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$	173~174	172~173 ^[9]	93
4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	(E)-4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	156~157	157 ^[13]	84
4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	(E)-4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$	286~287	288 ^[14]	95
4- $\text{CH}_3\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{I}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	(E)-4- $\text{CH}_3\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	158~159	159~160 ^[15]	86
4- $\text{CH}_3\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{I}$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	(E)-4- $\text{CH}_3\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$	242~243	241~242 ^[9]	89

^a yield of isolated product based on aryl iodide

取代基都可存在.我们试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^[5]的工作中也曾观察到类似的实验现象,这可能是因为芳基溴与负载型钯(0)配合物的氧化加成反应速度太慢所致.在所有反应中,仅使用了 0.54% 摩尔的钯配合物,其摩尔转化数要比 Heck 等^[11]报道的相应均相反应中的大得多.从表 3 可见,有机硅聚合物负载环硫乙烷钯(0)配合物催化的苯乙烯、丙烯酸与芳基碘的 Heck 芳基化反应,为不对称反式 1,2-二苯乙烯和取代的反式肉桂酸的合成提供了一种方便实用的新途径.

2.4 钯(0)配合物的回收再用

Sil-ES-Pd(0)可通过过滤与产物分离,再依次经蒸馏水、无水乙醇、乙醚洗涤后重复使用.以苯乙烯和碘苯的芳基化反应为例,钯(0)配合物回收再用三次,反式 1,2-二苯乙烯的产率分别为 89%、84%、87%,与第一次使用时的产率(88%)变化不大,表明该钯(0)配合物具有良好的回收再用性能.

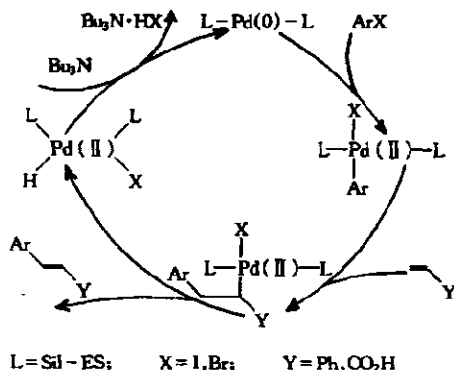
2.5 钯(0)配合物的结构表征和催化机理初步探讨

Table 4 XPS data of the title complex(eV^{*})

Sample	Pd _{3d5/2}	S _{2p}	S _{2s}	O _{1s}	Cl _{2p}
Pd Tape	335.5				
PdCl ₂	338.3				199.2
Sil-ES		163.9	103.4	533.0	
Sil-ES-Pd(II)	337.5	163.7	103.4	533.0	199.0
Sil-ES-Pd(0)	337.3	163.6	103.4	533.0	

* All relative to C_{1s} = 284.6 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. Sil-ES-Pd(II 或 0)的光电子能谱数据见表 4. 由 XPS 测试结果可见,硅、氧未参与和钯配位, Sil-ES-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,这些电子对理论上应当来自硫,因硫、钯分别为软碱和软酸,结合牢固.但钯配合物中 S_{2p}结合能不但未升高,反而降低了 0.2eV,这可用 M→S 的 π 键合抵消了硫的 σ 电子对向钯的转移来解释.这种 π 反馈现象在过渡金属膦配合物中已有报道^[16]. Cl_{2p}结合能在 Sil-ES-Pd(0)中未能检测到,由此可推断 Sil-ES-Pd(II)中的钯已被还原为零价.由元素分析测得 Sil-ES-Pd(0)中硫钯原子比为 2.77,考虑到催化剂表层的硫钯原子比应比实测的硫钯原子比略低,可认为我们所合成的 Sil-ES-Pd(0)是一个配位不饱和钯配合物,其配位数大约为 2.



对于钯催化的卤代烃与烯烃的偶联反应, Heck^[3]提出了卤代烃与零价钯首先氧化加成形成钯钯中间体,继而烯烃配位和插入,然后产物消去,二价钯还原为零价钯的循环

催化机理. 考虑到芳卤在 Si-ES-Pd(0) 存在下与共轭烯烃的反应活性次序也正是芳卤与钯催化剂氧化加成的活性次序^[17], 可见 Si-ES-Pd(0) 催化芳基卤与苯乙烯或丙烯酸 Heck 芳基化反应也是遵循氧化加成、还原消除机理的, 我们可初步提出如下的催化循环 (示于图).

REFERENCES

- 1 Abramovitch R A, Barton D H R, Finet J P. *Tetrahedron*, 1988, 44:3039-3071
- 2 Heck R F. *Org React*, 1982, 27:345-352
- 3 Heck R F. *Pure Appl Chem*, 1978, 50:691-701
- 4 Heck R F. *Acc Chem Res*, 1979, 12:146-151
- 5 Terasawa M, Kaneda K, Imanaka T, Teranishi S. *J Organomet Chem*, 1978, 162:403-414
- 6 Andersson C M, Karabelas K, Hallberg A. *J Org Chem*, 1985, 50:3891-3895
- 7 Zhang Z Y, Pan Y, Hu H W, Kao T Y. *Synthesis*, 1991, (7):539-542
- 8 Li X, Liu H F, Jiang Y Y. *J Mol Catal*, 1987, 39:55-62
- 9 Cai M Z, Song C S, Huang X. *Synthesis*, 1997, (5):521-523
- 10 Chen Yuanyin (陈远荫), Lu Xueran (卢雪然), Cai Mingzhong (蔡明中). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1990, (4):489-491
- 11 Heck R F, Nolley J P. *J Org Chem*, 1972, 37:2320-2326
- 12 Patel B A, Ziegler C B, Cortese N A, Plevyak J E, Zebowitz T C, Terpkio M, Heck R F. *J Org Chem*, 1977, 42:3903-3907
- 13 Bergmann F, Schapira D. *J Org Chem*, 1947, 12:57-66
- 14 Wittstruck T A, Trachtenberg E N. *J Am Chem Soc*, 1967, 89:3803-3809
- 15 Dieck H A, Heck R F. *J Am Chem Soc*, 1974, 96:1133-1136
- 16 Blackburn J B. *Inorg Chem*, 1970, 9:2374-2378
- 17 Fitton P, Rice E A. *J Organomet Chem*, 1971, 28:287-295

SYNTHESIS AND CATALYTIC CHARACTERISTICS OF POLYSILOXANE-SUPPORTED THIIRANE PALLADIUM(0) COMPLEX

CAI Mingzhong, XU Qu, SONG Caisheng

(Department of Chemistry, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027)

Abstract A fume silica-supported poly-4-oxa-6,7-epithioheptylsiloxane palladium (0) complex was synthesized from γ -(2, 3-epithiopropoxy) propyltrimethoxysilane and fume silica via hydrolysis, followed by treatment with palladium chloride in acetone and then the reduction with hydrazine hydrate in ethanol. It was found that the title complex is an efficient catalyst for Heck arylation of styrene and acrylic acid. When aryl iodides were used as arylating reagents, the corresponding trans coupling products were obtained in high yields. 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 unsymmetrical trans-stilbenes and substituted trans-cinnamic acids.

Key words Supported catalyst, Thiirane palladium(0) complex, Heck arylation, Stereo-selective synthesis