

Lewis 酸促进无配体钯盐催化的 Suzuki 反应研究

范国枝, 胡志军, 王紫兰
(武汉工业学院化学与环境工程系, 湖北 武汉 430023)

摘要:研究了 Lewis 酸在 Suzuki 反应中的促进作用, 考察了 Lewis 酸、溶剂及碱性试剂对目的产物收率的影响, 并优化了反应条件。结果表明, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对 Suzuki 反应有明显的助催化作用。当采用乙醇作溶剂, K_2CO_3 作碱性试剂, 在溴苯和苯硼酸反应体系中加入 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 后, 联苯产率由 56% 增加至 88%。

关键词: Suzuki 偶联反应; Lewis 酸; 促进; 催化

中图分类号: O6431.36

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)01-0041-03

Rate enhancement in ligand-free palladium catalyzed Suzuki reaction by Lewis acid promoters

FAN Guo-zhi, HU Zhi-Jun, WANG Zi-lan

(Department of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnical University, Wuhan 430023, China)

Abstract: The rate enhancement in homogeneous Suzuki reaction by Lewis acid has been investigated. The effects of Lewis acid, solvent and base on the yields of object product have been also studied, and the reaction conditions are optimized. Significant enhancement has been achieved when a catalytic amount of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is used. The yields of biphenyl increased from 56 % to 88 % in the presence of ethanol as solvent, K_2CO_3 as base and $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as catalytic promoter.

Key words: Suzuki coupling reaction; Lewis acid; enhancement; catalysis

联芳烃类化合物是一类重要的有机化合物, 分子中 aryl-aryl 键的构建是现代有机合成最重要的手段之一^[1]。由于钯催化的 Suzuki 偶联反应具有底物选择性较广、反应条件温和等优点, 一直是合成 aryl-aryl 键最有效的方法之一^[2-5]。膦钯配合物催化剂在 Suzuki 反应中具有较好的催化活性, 能在较低的催化剂量下选择性地对溴苯和氯苯的 Suzuki 偶联反应^[6-7], 但同时也存在以下 2 个缺点: 膦配体价格昂贵且对空气和水较敏感, 后处理困难^[8-9]; 采用均相膦钯配合物催化剂时容易发生芳-芳交换^[10-11]以及生成 Pd 盐^[12]等副反应。这些缺点限制了膦配体的应用。简单的钯盐如 PdCl_2 和 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 等能够催化大多数溴代及碘代芳烃的 Suzuki 反应^[13], 但催化活性较低。Lewis 酸在 Friedel-Crafts 反应中有极佳的催化效果^[14], 在 Suzuki 偶联反应中具有与之相似的芳-卤键, 但目前对 Lewis 酸在 Suzuki 反应中的催化作用的研究还鲜见报道。笔者以 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 作催化剂, 研究了 Lewis 酸对 Suzuki 反应的促进作用, 并考察了 Lewis 酸、溶剂

及碱性试剂的影响。

1 实验部分

在 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 催化作用下, 卤代芳烃和 $\text{PhB}(\text{OH})_2$ 通过 Suzuki 偶联反应生成联芳烃类化合物。向烧瓶中加入 50 mL 乙醇和 2.76 g (20 mmol) 无水 K_2CO_3 , 加热, 待 K_2CO_3 充分溶解后加入 1.84 g (15 mmol) $\text{PhB}(\text{OH})_2$, 然后再加入 22.45 mg (0.1 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、21.64 mg (0.08 mmol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.57 g (10 mmol) 溴苯, 继续回流反应 12 h。将反应混合物冷却至室温, 加入二氯甲烷稀释并移至分液漏斗中, 用饱和食盐水洗涤 3 次, 收集有机相, 无水 MgSO_4 干燥。采用 GC 9800 型气相色谱仪对产物进行分析。

2 结果与讨论

2.1 Lewis 酸的助催化性能

Lewis 酸具有吸电子作用, 有利于增加 Friedel-Crafts 反应中芳-卤键的极性, 从而增加其反应活性。

收稿日期: 2007-09-22

基金项目: 湖北省自然科学基金资助项目(2007ABA369)

作者简介: 范国枝(1971-), 女, 博士, 副教授, 主要从事均相催化及精细化学品的合成研究, 027-83943956, fgzch@163.com。

然而研究表明, AlCl_3 和 ZnCl_2 在含有相似芳-卤键的 Heck 反应中并无明显的促进作用^[15-16], 但 Sud 等^[14]研究表明, FeCl_3 在 Heck 偶联反应中有显著的加速作用。由于 Suzuki 反应与 Heck 偶联反应极其相似, 因而推测 Lewis 酸在 Suzuki 偶联反应中也可能有促进作用。选择了几种常见的 Lewis 酸对卤代芳烃与苯硼酸的反应进行了探讨, 结果如表 1 所示。当以溴苯为底物时, Lewis 酸对 Suzuki 偶联反应均有促进作用, 但助催化性能不同, 助催化顺序如下:

表 1 Lewis 酸对 Suzuki 偶联反应的助催化作用

卤代芳烃	助剂	产率/%
PhBr ^①	—	56
PhBr ^①	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	58
PhBr ^①	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	60
PhBr ^①	ZnCl_2	67
PhBr ^①	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	69
PhBr ^①	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	88
4- CH_3O PhBr ^②	—	52
4- CH_3O PhBr ^②	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	72

注: ①反应条件为 $n(\text{Pd}^{2+}) : n(\text{PhBr}) : n[\text{PhB}(\text{OH})_2] : n(\text{K}_2\text{CO}_3) : n(\text{Lewis 酸}) = 1 : 100 : 150 : 200 : 0.8$, 乙醇 50 mL, 回流反应 12 h; ②反应条件为 $n(\text{Pd}^{2+}) : n(4\text{-CH}_3\text{OPhBr}) : n[\text{PhB}(\text{OH})_2] : n(\text{K}_2\text{CO}_3) : n(\text{Lewis 酸}) = 1 : 100 : 120 : 150 : 0.8$, 10 mmol 4- CH_3O PhBr, DMF 20 mL, 反应温度 130℃, 反应时间 12 h。

(上接第 40 页)

为 556℃, 800℃ 时有 18% 的残重; PNBO/CNTs 复合材料失重 10% 对应的温度为 611℃, 800℃ 时仍有 70% 的残重。值得注意的是, 在 300℃ 附近 PNBO/CNTs 较 PNBO 出现微量失重, 这可能是由于碳纳米管和 PNBO 之间的弱键断裂造成的。但从总体上看, PNBO 聚合物与碳纳米管的复合很大程度上提高了聚合物的热稳定性。

3 结语

利用原位聚合法制备了聚(1,4-亚萘基)苯并双喹/CNTs 复合材料, 结果表明 PNBO 聚合物与碳纳米管的复合提高了聚合物的热稳定性。在 300℃ 附近 PNBO/CNTs 较 PNBO 出现微量失重, 这可能是由于碳纳米管和 PNBO 之间的弱键断裂造成的。

参考文献

[1] 张国莲, 陈廷. 纳米纤维的研究现状及其应用[J]. 纺织导报, 2005 (1): 12-16.

$\text{FeCl}_3 > \text{AlCl}_3 \approx \text{ZnCl}_2 > \text{MnCl}_2 \approx \text{CuCl}_2$ 。在所选择的几种常见的 Lewis 酸中, FeCl_3 的助催化效果最好, 联苯产率从 56% 增加至 88%。Lewis 酸对 4-溴苯甲醚与苯硼酸的 Suzuki 偶联反应同样也具有促进作用。

2.2 碱对 Suzuki 反应的影响

碱在 Suzuki 交叉偶联反应中起着极其重要的作用^[17]。在保持其他反应条件不变的情况下考察了碱对 Suzuki 偶联反应的影响, 结果见表 2。结果说明无机碱的效果优于有机碱, 但碱的强度不宜过大。

表 2 碱对 Suzuki 偶联反应的影响

碱	K_2CO_3	NaOH	NaOAc	Et_3N
产率 ^① /%	56	39	35	27
产率 ^② /%	88	58	43	38

注: ①反应条件为 $n(\text{Pd}^{2+}) : n(\text{PhBr}) : n[\text{PhB}(\text{OH})_2] : n(\text{碱}) = 1 : 100 : 150 : 200$, 乙醇 50 mL, 回流反应 12 h; ②反应条件为 $n(\text{Pd}^{2+}) : n(\text{PhBr}) : n[\text{PhB}(\text{OH})_2] : n(\text{碱}) : n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1 : 100 : 150 : 200 : 0.8$, 乙醇 50 mL, 回流反应 12 h。

2.3 溶剂对 Suzuki 反应的影响

在固定其他反应条件不变的条件下, 考察了几种常见溶剂对 Suzuki 偶联反应的影响, 结果见表 3。溶剂对 Suzuki 反应影响显著。当采用乙醇作溶剂时, 产物产率明显高于其他溶剂, 其原因可能在于碳酸钾在甲苯及二甲基甲酰胺 (DMF) 等溶剂中溶解度

- [2] Zhao Q, Wood J R, Wagner D H, *et al.* Using carbon nanotubes to detect polymer transitions [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2001, 39(13): 1492-1495.
- [3] Duesberg G S, Muster J, Byrne H J, *et al.* Towards processing of carbon nanotubes for technical applications [J]. Applied Physics A, 1999, 69(3): 269-274.
- [4] Ago H, Petritsch K, Shaffer M S P, *et al.* Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices [J]. Adv Mater, 1999, 11(15): 1281-1285.
- [5] Kumar S, Thuy D D, Fred A E, *et al.* Synthesis, structure and properties of PBO/SWNT composites [J]. Macromolecules, 2002, 35(24): 9039-9043.
- [6] 李金焕, 黄玉东, 史瑞欣. CNTs/PBO 复合材料的合成及性能 [J]. 复合材料学报, 2004, 21(5): 62-66.
- [7] Wolfe J F, Arnold F E. Rigid-rod polymers: 1. Synthesis and thermal properties of para-aromatic polymers with 2,6-benzobisoxazole units in the main chain [J]. Macromolecules, 1981, 14(4): 909-915.
- [8] Wolfe J F, Loo B H, Arnold F E. Rigid-rod polymers: 2. Synthesis and thermal properties of para-aromatic polymers with 2,6-benzobisoxazole units in the main chain [J]. Macromolecules, 1981, 14(4): 915-920.
- [9] 宁永成. 有机化合物结构鉴定和有机波谱学 [M]. 北京: 科学出版社, 2000. ■

表3 溶剂对 Suzuki 偶联反应的影响

溶剂	T/°C	产率/%
CH ₃ CH ₂ OH ^①	78	56
PhCH ₃ ^①	110	21
DMF ^①	153	29
CH ₃ CH ₂ OH ^②	78	88
V(CH ₃ CH ₂ OH): V(H ₂ O) = (19:1) ^②	78	70
V(CH ₃ CH ₂ OH): V(H ₂ O) = (9:1) ^②	78	65
V(CH ₃ CH ₂ OH): V(H ₂ O) = (4:1) ^②	78	59

注:①反应条件为 $n(\text{Pd}^{2+}):n(\text{PhBr}):n[\text{PhB}(\text{OH})_2]:n(\text{K}_2\text{CO}_3) = 1:100:150:200$, 溶剂 50 mL, 反应时间 12 h; ②反应条件为 $n(\text{Pd}^{2+}):n(\text{PhBr}):n[\text{PhB}(\text{OH})_2]:n(\text{K}_2\text{CO}_3):n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1:100:150:200:0.8$, 溶剂 50 mL, 反应时间 12 h。

较小^[18]的缘故。由于含水溶剂能够增加钯盐及无机碱等的溶解性, 均相 Suzuki 反应通常在含水溶剂中进行^[19], 但水影响助催化剂 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的效果。当体系中含水量低时, FeCl_3 尚可以结晶水合物形式存在, 但随着含水量的增加, FeCl_3 可能先于底物与反应体系中的水反应生成相应的氢氧化物, 此物助催化性能较差^[14,20]。

参考文献

- [1] Hassan J, Sevignon M, Gozzi C, *et al.* Aryl-aryl bond formation one century after the discovery of the Ullmann reaction[J]. *Chem Rev*, 2002, 102(5): 1359 - 1470.
- [2] Yang Ch H, Tai C Ch, Huang Y T, *et al.* Ionic liquid promoted palladium-catalyzed Suzuki cross-couplings of N-contained heterocyclic chlorides with naphthaleneboronic acids[J]. *Tetrahedron*, 2005, 61(20): 4857 - 4861.
- [3] Kotha S, Lahiri K, Kashinath D. Recent applications of the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction in organic synthesis[J]. *Tetrahedron*, 2002, 58(48): 9633 - 9695.
- [4] Suzuki A. Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995-1998[J]. *J Organomet Chem*, 1999, 576(1/2): 147 - 168.
- [5] Navarro O, Kelly R A, Nolan S P. A general method for the Suzuki-Miyaura cross-coupling of sterically hindered aryl chlorides: Synthesis of di- and tri-ortho-substituted biaryls in 2-propanol at room temperature[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(52): 16194 - 16195.
- [6] Walfe J P, Buchwald S L. A highly active catalyst for the room-temperature amination and Suzuki coupling of aryl chlorides[J]. *Angew Chem*

- Int Ed, 1999, 38(16): 2413 - 2416.
- [7] Fox J M, Huang X, Chleffl A, *et al.* highly active and selective catalysts for the formation of α -Aryl ketones[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(7): 1360 - 1370.
- [8] Shimizu K, Koizumi S, Hatamachi T, *et al.* Structural investigations of functionalized mesoporous silica-supported palladium catalyst for Heck and Suzuki coupling reactions[J]. *J Catal*, 2004, 228(1): 141 - 151.
- [9] González-Arellano C, Corma A, Iglesias M, *et al.* Pd(II)-Schiff base complexes heterogenised on MCM-41 and delaminated zeolites as efficient and recyclable catalysts for the Heck reaction[J]. *Adv Synth Catal*, 2004, 346(13/14/15): 1758 - 1764.
- [10] Kong K C, Cheng C H. Facile aryl-aryl exchange between the palladium center and phosphine ligands in palladium(II) complexes[J]. *J Am Chem Soc*, 1991, 113(16): 6313 - 6315.
- [11] Herrmann W A, Brossmer C, Priemeier T, *et al.* Komplexchemie und mechanismen metallkatalysierter cc-kupplungsreaktionen: II. Oxidative addition von chloraromaten an Pd^0 -komplexe: Synthese, struktur und stabilität von arylpalladium(II)-chloriden der phosphanreihe[J]. *J Organomet Chem*, 1994, 481(1): 97 - 108.
- [12] Migita T, Nagai T, Kiuchi K, *et al.* Convenient preparation of tetraarylphosphonium halides[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1983, 56(9): 2869 - 2870.
- [13] Zim D, Monteiro A L, Dupont J. $\text{PdCl}_2(\text{SEt}_2)_2$ and $\text{Pd}(\text{OAc})_2$: Simple and efficient catalyst precursors for the Suzuki cross-coupling reaction[J]. *Tetrahedron Lett*, 2000, 41(43): 8199 - 8202.
- [14] Sud A, Deshpande R M, Chaudhari R V. Rate enhancement in palladium catalyzed Heck reactions by Lewis acid promoters[J]. *Catal Commun*, 2007, 8(2): 183 - 186.
- [15] Iyer S, Ramesh C. Aryl-Pd covalently bonded palladacycles, novel amino and oxime catalysts {di- μ -chlorobis(benzaldehydeoxime-6-C, N) dipalladium(II)}, di- μ -chlorobis(dimethylbenzylamine-6-C, N) dipalladium(II)} for the Heck reaction[J]. *Tetrahedron Lett*, 2000, 41(46): 8981 - 8984.
- [16] Iyer S, Kulkarni G M, Ramesh C. Mizoroki-Heck reaction, catalysis by nitrogen ligand Pd complexes and activation of aryl bromides[J]. *Tetrahedron*, 2004, 60(9): 2163 - 2172.
- [17] Kabalka G W, Wang L, Pagni R M, *et al.* Solventless Suzuki coupling reactions on palladium-doped potassium fluoride alumina[J]. *Synthesis*, 2003(2): 217 - 222.
- [19] Corma A, García H, Leyva A. Bifunctional palladium-basic zeolites as catalyst for Suzuki reaction[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2002, 236(1/2): 179 - 185.
- [20] Bumagin N A, Bykov V V. Ligandless palladium catalyzed reactions of arylboronic acids and sodium tetraphenylborate with aryl halides in aqueous media[J]. *Tetrahedron*, 1997, 53(42): 14437 - 14450. ■

您想了解粉体加工技术及相关行业信息吗?

请浏览 中国粉体工业信息网 www.chinapowder.cn

粉碎 分级 纳米颗粒制备 混合 分散 改性 造粒 干燥 烧结 散料输送 储存 粉体检测 粉尘爆炸控制等

010-62772725 62772135(Fax)

清华大学材料系逸夫技术科学楼 2713 室