

研究简报 ·

超临界二氧化碳介质中溴化钯催化炔烃环三聚反应

李金恒^{*,*}

(湖南师范大学化学化工学院精细催化合成研究所 长沙 410081)

摘要 研究了以超临界二氧化碳为反应介质溴化钯催化炔烃环三聚反应的新方法. 研究结果表明: 二氧化碳介质中使用溴化钯为催化剂可以顺利地催化炔烃发生环三聚反应, 区域选择性生成含苯环芳香族化合物.

关键词 超临界二氧化碳, 炔烃, 环三聚反应, 溴化钯

Palladium Bromide-Catalyzed Cyclotrimerization of Alkynes in Supercritical Carbon Dioxide

LI, Jin-Heng^{*}

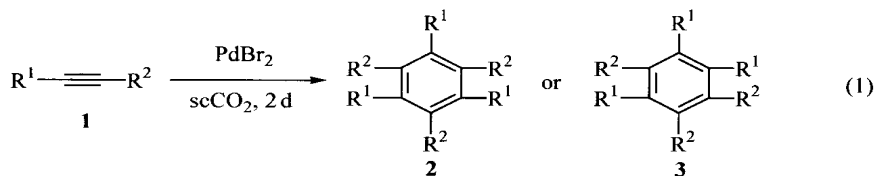
(Institute of Fine Catalysis and Synthesis, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Hunan Normal University, Changsha 410081)

Abstract A novel method for palladium-catalyzed cyclotrimerization of alkynes in supercritical carbon dioxide (scCO₂) has been developed. The results showed that in scCO₂ cyclotrimerization of terminal acetylenes was carried out smoothly to regioselectively afford the corresponding benzene derivatives using PdBr₂ as the catalyst.

Keywords supercritical carbon dioxide, alkyne, cyclotrimerization, palladium bromide

芳香环广泛存在于许多具有生理活性的天然产物中, 因此研究构建芳香环的新方法一直是有机合成化学研究热点之一. 其中利用过渡金属钯催化炔烃环三聚反应合成芳香化合物的研究是构建芳香环方法的重要组成部分^[1~10]. 早期利用钯催化炔烃环三聚反应合成芳香化合物虽然取得了很大的发展, 但是对于不对称炔烃, 产物的区域选择性差. 我们最近报道了利用氯化铜作为诱导剂(在该方法中, 氯化铜另一个作用为再氧化剂), 利用氯化钯催化炔烃环三聚反应可以区域专一合成芳香化合物^[10]. 然而所有这些方法均使用对环境不友好的常规有机溶剂, 例如苯或二氯甲烷等, 因此利用对环境友好的溶剂如二氧化碳介质、水及离子溶剂等取代常规有机溶剂的研究是十分必要的. 其中利用超临界二

氧化碳(Supercritical carbon dioxide, scCO₂)作为反应介质的工作已越来越引起科学家的兴趣并取得较大进展, 同时作为绿色化学的重要内容已显示出重要的理论研究和实际应用价值^[11~13]. 这主要是由于一方面二氧化碳性质稳定、无毒无污染, 对环境友好, 并且价廉易得, 可循环重复使用; 另一方面二氧化碳的超临界状态容易达到, 而且在此状态下具有许多优良的特性, 例如通过调节超临界状态二氧化碳的压力或温度来调节反应的选择性(化学、立体选择性)、反应速率以及提高催化效率等. 下面我们将介绍利用超临界二氧化碳作为钯催化炔烃环三聚反应的反应介质的详细结果(式 1 和表 1).



* E-mail: jhli@mail.hunnu.edu.cn

Received October 31, 2003; revised and accepted December 23, 2003.

国家自然科学基金(No. 20202002)和湖南师范大学优秀人才引进基金资助项目.

表 1 超临界二氧化碳流体中钯催化炔烃环三聚反应^aTable 1 Palladium-catalyzed cyclotrimerization of alkynes in supercritical carbon dioxide^a

Entry	Alkyne	Catalyst	Conversion ^b / %	Isolated yield/ %	
				2	3
1	PhC≡CH (1a)	PdCl ₂	13	7	0
2 ^c	PhC≡CH (1a)	PdCl ₂ / CuCl ₂	27	—	—
3	PhC≡CH (1a)	PdBr ₂	100	67	0
4	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ C≡CH (1b)	PdBr ₂	100	75	0
5	C ₅ H ₁₁ C≡CH (1c)	PdBr ₂	100	66	0
6	C ₃ H ₇ C≡CC ₃ H ₇ (1d)	PdBr ₂	100	92	0
7	PhC≡CMe (1e)	PdBr ₂	100	0	86

^a 反应条件: 炔烃 1 (1 mmol), PdBr₂ (20 mol %), CO₂ (14 MPa), 40 °C 和 2 d; ^b 转化率由气相色谱测定; ^c 红棕色油状物.

1 结果与讨论

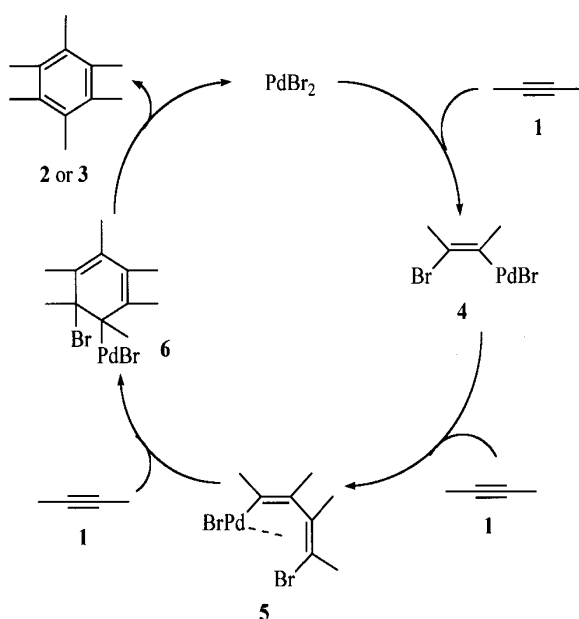
在 scCO₂ 介质中,我们以苯乙炔为模板尝试不同的钯催化剂对反应的影响.在前面以苯为反应溶剂和以氯化钯/氯化铜为催化剂的报道中^[10],苯乙炔不发生环三聚反应,只与催化剂配位最后得到红棕色油状物.同样,以氯化钯/氯化铜为催化剂,在超临界二氧化碳介质(CO₂的压力为 14 MPa,温度为 40 °C)中苯乙炔不发生环三聚反应,反应 2 d 转化率只有 27 %,而且生成的产物为红棕色油状物(表 1 中 Entry 2).但是我们发现不加入氯化铜,在超临界二氧化碳介质中只用氯化钯为催化剂,虽然反应 2 d,转化率只有 13 %,但发现苯乙炔发生环三聚反应,区域专一得到 7 %的环三聚产物(1,3,5-三苯基苯,表 1 中 Entry 1).由于以氯化钯为催化剂反应速度太慢,因此我们采用催化活性高的溴化钯为催化剂.结果表明:在超临界二氧化碳介质(CO₂的压力为 14 MPa,温度为 40 °C)中,以溴化钯为催化剂催化环三聚苯乙炔,反应经

2 d 后苯乙炔完全转化,区域选择性得到 67 %的环三聚产物(1,3,5-三苯基苯,表 1 中 Entry 3).

对甲基苯乙炔(1b)、1-庚炔(1c)和 4-辛炔(1d)发生环三聚反应区域专一分别生成 1,3,5-三(对甲基苯基)苯,1,3,5-三戊基苯和 1,2,3,4,5,6-六丙基苯(表 1 中 Entries 4~6).但是溴化钯催化环三聚 1-苯基-1-丙炔(1e)生成不对称的 1,2,4-三甲基-3,5,6-三苯基苯(3).

根据前人及我们的实验结果,我们认为该反应的反应机理可能是这样的(Scheme 1)^[1~10]:首先溴化钯与炔烃发生加成反应生成中间体 4,然后中间体 4 与 2 eq. 的炔烃发生连续加成反应并关环生成中间体 6,最后发生消除反应生成环三聚产物 2 或 3 和溴化钯,从而开始新的催化循环.产物区域选择性的原因可能与前面报道以氯化钯/氯化铜为催化剂催化炔烃环三聚反应的相类似^[10].

总之,我们研究了以超临界二氧化碳为反应介质的溴化钯催化炔烃环三聚反应,不但实现了苯乙炔的环三聚反应,



图式 1 环三聚反应机理

Scheme 1 Mechanism of the cyclotrimerization reaction

而且初步实现了改善钯催化炔烃环三聚反应的“绿色性”。研究结果表明:铜盐的存在不利于苯乙炔发生环三聚反应;在超临界二氧化碳介质中,氯化钯的催化活性低,因此需要使用催化活性更高的溴化钯作催化剂,从而使环三聚反应能够顺利进行.关于钯催化炔烃环三聚反应在超临界介质中表现出一些与常规有机溶剂不同的实验现象,例如苯乙炔能够发生环三聚反应等等有待于我们进一步深入地去研究.

2 实验部分

2.1 仪器及试剂

产物组成分析用 Bruker DPX-400 型核磁共振仪,内标为 TMS,溶剂为 CDCl_3 . 二氧化碳(食品级),炔烃,氯化铜,氯化钯和溴化钯等均为分析纯.

2.2 超临界二氧化碳中钯催化炔烃环三聚反应的典型实验操作

在 HF-25 型微型高压釜中依次加入炔烃 **1** (1 mmol) 和 PdBr_2 (10 mg),然后在高压釜中充入 CO_2 到指定的压力,在电磁搅拌下油浴加热到指定温度.反应 2 d 后将反应釜冷却到 -30°C ,缓慢放空,并用乙醚解吸.反应釜用乙醚洗涤后减压抽去溶剂,再用乙醚萃取,无水 Na_2SO_4 干燥,减压抽去溶剂后,最后通过层析柱提纯得纯产物(乙酸乙酯/正己烷).

2.3 产物结构分析

2.3.1 1,3,5-三苯基苯(2a)

固体, m.p. (未校正) 174 ~ 177 (文献[14], 176); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz): 7.30 ~ 7.36 (m, 11H), 7.51 ~ 7.53 (m, 7H); MS m/z : 306 (M^+), 228, 202, 167, 149, 132, 113, 101, 91, 71, 57, 41.

2.3.2 1,3,5-三(对甲基苯基)苯(2b)

固体, m.p. (未校正) 175 ~ 178 (文献[15], 178); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz): 2.37 (s, 9H), 7.16 (d, $J = 8.4$ Hz, 6H), 7.27 (s, 3H), 7.60 (d, $J = 8.4$ Hz, 6H); MS m/z : 348 (M^+), 333, 318, 303, 289, 276, 253, 239, 157, 125, 97, 69, 51, 44.

2.3.3 1,3,5-三戊基苯(2c)

无色液体; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz): 0.88 (t, $J = 7.6$ Hz, 9H), 1.24 ~ 1.32 (m, 12H), 1.55 ~ 1.61 (m, 6H), 2.38 (t, $J = 4.8$ Hz, 6H), 6.39 (s, 3H); MS m/z : 288 (M^+), 262, 241, 227, 205, 192, 171, 149, 135, 113, 99, 91, 77, 55, 41, 29.

2.3.4 六正丙基苯(2d)

固体, m.p. (未校正) 101 ~ 104 (文献[16], 102 ~ 102.5); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 1.02 (t, $J = 7.6$ Hz, 18H), 1.48 ~ 1.54 (m, 12H), 2.45 (t, $J = 4.8$ Hz, 12H); MS m/z : 330 (M^+), 301, 287, 273, 259, 217, 175, 133, 119, 105, 69, 55, 43, 29.

2.3.5 1,2,4-三甲基-3,5,6-三苯基苯(3)

固体, m.p. (未校正) 223 ~ 225 (文献[17], 224); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz): 1.71 (s, 6H), 2.03 (s, 3H), 6.95 ~ 7.44 (m, 15H); MS m/z : 348 (M^+), 333, 318, 303, 289, 255, 215, 202, 178, 144, 126, 106, 91, 77, 65, 51, 28.

致谢 该工作基于本人在中国科学院广州化学研究所攻读博士学位时部分研究工作上.为此,对导师陈鸣才教授和江焕峰教授表示感谢.

本文为“纪念柳大纲先生诞辰一百周年”征文

References

- 1 *Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Ed.: Negishi, E., Wiley-Interscience, New York, **2002**, Vol. 1, pp. 3 ~ 65 and Vol. 2, p. 2267 and p. 2955.
- 2 Vollhardt, K. P. C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 539.
- 3 Schore, N. E. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1081.
- 4 Trost, B. M. *Science* **1991**, 254, 1471.
- 5 Schore, N. E. In *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5, Eds.: Trost, B. M.; Fleming, I.; Paquette, L. A., Pergamon: Elmsford, NY, **1991**, p. 1129.
- 6 Grotjahn, D. B. In *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12, Eds.: Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G.; Hegedus, L. S., Pergamon: Tarrytown, NY, **1995**, p. 741.
- 7 Gevorgyan, V.; Yamamoto, Y. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 232.
- 8 Saito, S.; Yamamoto, Y. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2901.
- 9 Yokota, T.; Sakurai, Y.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3923.
- 10 Li, J.-H.; Jiang, H.-F.; Chen, M.-C. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 3627.
- 11 Jessop, P. G.; Ikariya, R.; Noyori, T. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 475.
- 12 Li, J.-H.; Jia, L.-Q.; Jiang, H.-F. *Chin. J. Org. Chem.* **2000**, 20, 293 (in Chinese).
(李金恒, 贾兰齐, 江焕峰, 有机化学, **2000**, 20, 293.)
- 13 Oakes, R. S.; Clifford, A. A.; Rayner, C. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **2001**, 917.
- 14 *Handbook of Chemistry and Physics*, Ed.: Weast, R. C., CRC Press, Cleveland, OH, **1980**, p. C-172.
- 15 Lyle, R. E.; Dewitt, E. J.; Nichols, N. M.; Cleland, W. J. *Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 5959.
- 16 Hopff, H.; Gati, A. *Helv. Chim. Acta* **1965**, 48, 509.
- 17 Dietl, H.; Reinheimer, H.; Moffat, J.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2276.