

# 双[二叔丁基-(4-二甲基氨基苯基)膦]二氯化钯的合成及催化性能研究

杨汉民<sup>1</sup>, 刘长玉<sup>1</sup>, 郑文<sup>2</sup>, 沈千艳<sup>1</sup>, 陶俊<sup>2</sup>, 石华兴<sup>2</sup>

(1 中南民族大学 化学与材料科学学院, 武汉 430074; 2 武汉朋和科技有限公司, 武汉 430074)

**摘要** 以二氯化钯为原料, 无水乙醇为溶剂, 采用 NaCl 制得的  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  乙醇溶液直接与二叔丁基-(4-二甲基氨基苯基)膦 (Amphos) 反应, 制备了双[二叔丁基-(4-二甲基氨基苯基)膦]二氯化钯  $[(\text{Amphos})_2\text{PdCl}_2]$ , 通过元素分析和核磁共振谱表征了其化学结构, 研究了催化剂在氯苯与苯硼酸的 Suzuki 反应中的催化活性. 结果表明: 该催化剂制备条件温和、收率较高, 适合工业化生产, 且其 Suzuki 偶联反应活性高, 产率可达到 93%.

**关键词** 双[二叔丁基-(4-二甲基氨基苯基)膦]二氯化钯; 合成; 催化; Suzuki 反应

中图分类号 O627.8; TQ426.8 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2017)01-0001-04

## Synthesis and Catalytic Properties of Bis [di-tert-butyl (4-dimethylaminophenyl) phosphine] Dichloropalladium

Yang Hanmin<sup>1</sup>, Liu Changyu<sup>1</sup>, Zheng Wen<sup>2</sup>, Shen Qianyan<sup>1</sup>, Tao Jun<sup>2</sup>, Shi Huaxing<sup>2</sup>

(1 College of Chemistry and Material Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China;

2 Wuhan Pengo Technology LTD., Wuhan 430074, China)

**Abstract** [di-tert-butyl(4-dimethylaminophenyl) phosphine] dichloropalladium  $[(\text{Amphos})_2\text{PdCl}_2]$  was synthesized by reacting di-tert-butyl (4-dimethylaminophenyl) phosphine (Amphos) with  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ , which was prepared in advance by reacting palladium chloride and sodium chloride in ethanol. The structure of the complex was confirmed by  $^1\text{H}$  NMR,  $^{31}\text{P}$  NMR and elemental analysis. The catalytic activity was tested for the Suzuki reaction between chlorobenzene and phenylboronic acid. The results indicated that the preparation of the catalyst was mild, of high yield, and was suitable for industrial production. The catalyst also exhibited high activity for the Suzuki reaction with a yield of 93%.

**Keywords** bis [di-tert-butyl(4-dimethylaminophenyl) phosphine]dichloropalladium; synthesis; catalyst; Suzuki reaction

贵金属催化的有机反应在化学合成中占据重要地位<sup>[1]</sup>, 其中钯作为催化剂的反应是最常用的有机反应之一<sup>[2-4]</sup>, 是合成联芳烃类化合物的常规方法. 其中有机硼酸类化合物和卤代芳烃之间的 Suzuki 偶联反应是制备联芳烃类化合物最有效的方法之一<sup>[5]</sup>, Suzuki 反应和其他贵金属催化的偶联反应相比, 反应条件简单, 具有较高的化学选择性和立体选择性, 以水为溶剂进行反应, 环境友好, 偶联反应底物较温和, 在空气中稳定存在, 大部分硼试剂商业

化, 反应生成的含硼副产物无毒且易除<sup>[6]</sup>.

近年催化 Suzuki 反应的钯催化剂的研究成果瞩目, 钯是具有催化活性的中间体, 需要用膦配体来稳定, 如单膦<sup>[7]</sup>、二膦<sup>[8]</sup>、二茂铁衍生物膦<sup>[9]</sup>等. 而氯代芳烃虽不及溴代芳烃和碘代芳烃反应活性高, 但它价格便宜易得, 故用于工业上多种偶联反应的底物, 研究意义较大<sup>[10, 11]</sup>. 选择适当的配体, 有效催化氯代芳烃的 Suzuki 偶联反应, 并获得较高的收率, 是目前研究的一大热点.

收稿日期 2016-06-28

作者简介 杨汉民(1968-), 男, 教授, 博士, 研究方向: 贵金属纳米催化剂的制备, E-mail: yanghanmin@sina.com

基金项目 国家自然科学基金资助项目(21203253); 中央高校基本科研业务费专项(CZW15091)

双[二叔丁基-(4-二甲基氨基苯基)膦]二氯化钯 [(Amphos)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>]属于二价钯的膦配体配合物,是一种多功能的钯均相催化剂.二叔丁基-(4-二甲基氨基苯基)膦(Amphos)相较于常见的三苯基膦等配体,具有更大的空间位阻和更高的供电性,前两者共同决定钯催化剂的催化活性,推测其能有效催化氯代芳烃的Suzuki反应.但目前关于合成该配合物的报道几乎没有.本文采用简便的方法制备了该化合物,即以PdCl<sub>2</sub>和NaCl制得的Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>为钯源,与Amphos直接反应进行合成,并用元素分析、<sup>1</sup>H NMR、<sup>31</sup>P NMR等分析手段,表征分析其化学结构,并用其催化氯苯和苯硼酸的Suzuki偶联反应,考察其催化活性.

## 1 实验部分

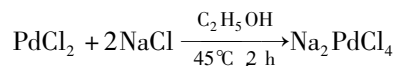
### 1.1 试剂和仪器

PdCl<sub>2</sub>(上海汉氏贵金属),NaCl(国药化学试剂),二叔丁基-(4-二甲基氨基苯基)膦(Amphos)、氯苯、苯硼酸(武汉格奥化学),以上试剂及本实验所用溶剂均为AR.

元素分析仪(Perkin-Elmer 2400CHN型,德国),电感耦合等离子体光谱分析仪(HK2000型),核磁共振谱仪(Bruker AV 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),气相色谱仪(GC-2010 Plus,岛津).

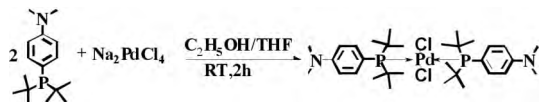
### 1.2 Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>的合成

将PdCl<sub>2</sub> 0.5 g (2.82 mmol)、NaCl 0.545 g (9.32 mmol)加至含有10 mL乙醇的100 mL单口瓶中,45℃磁力搅拌反应2 h,减压过滤得红褐色液体即为Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>乙醇溶液,装入单口瓶中备用.合成路线如下:



### 1.3 (Amphos)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>的合成

将0.823 g (3.102 mmol) Amphos和10 mL THF放入250 mL三口瓶,氮气保护下,加热至70℃搅拌使其溶清.用注射器向其中滴加Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>乙醇溶液,并在该温度下反应2 h,有黄色沉淀生成.反应结束后停止加热降至室温,减压过滤所得黄色晶体分别用水、乙醇、石油醚洗,真空干燥,得到0.839 g产品,产率84%.合成路线如下:



### 1.4 氯代芳烃 Suzuki 偶联反应

在50 mL单口烧瓶中加入苯硼酸0.0015 mol,氯苯0.001 mol,碳酸钾0.002 mol,10 mL DMF水溶液[φ(DMF:H<sub>2</sub>O)=4:1],0.02 g催化剂,在具有磁力搅拌功能的油浴锅中100℃反应1 h.反应结束后,向反应液中加水,再用EA萃取,取有机层通过内标法进行气相色谱分析,催化反应产物为联苯通过<sup>1</sup>H NMR确定.<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>):7.62~7.60(m, 2H);7.47~7.43(m, 2H);7.38~7.34(m, 2H).

## 2 结果与讨论

### 2.1 化合物的表征

元素分析结果表明(Amphos)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>中C、H、N含量分别为55.01%、8.14%、4.03%,理论值为54.23%、7.91%、3.95%.ICP分析仪测得Pd含量为14.88%,理论值为15.02%.测定值与理论值较好吻合.

对制备得到的(Amphos)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>进行核磁共振<sup>1</sup>H和<sup>31</sup>P谱图鉴定,<sup>1</sup>H谱图如图1所示.<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>):7.72(m, 4H),6.63(d, 4H),2.07(s, 12H),1.59(t, 36H).

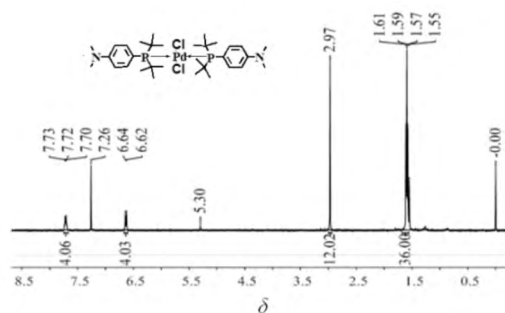


图1 双[二叔丁基-(4-二甲基氨基苯基)膦]二氯化钯核磁共振谱

Fig. 1 <sup>1</sup>H NMR of Bis[di-tert-butyl(4-dimethylaminophenyl)phosphine]dichloropalladium

产物的核磁共振磷谱(<sup>31</sup>P NMR)如图2所示.图2中只出现了一组共振峰δ=50.91归属于与Pd配位的Amphos,未发现游离的Amphos,说明该合成途径配体与Pd(II)配位充分,合成所得产物的纯度较高.结合核磁共振谱图以及Pd含量检测结果,可以推断(Amphos)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>的纯度大于98%.

### 2.2 反应时间及温度对制备配合物产率的影响

反应时间与温度对Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>乙醇溶液与Amphos合成(Amphos)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>的产率的影响结果如表1.由表1可见,反应2 h时,70℃时产率最高.温

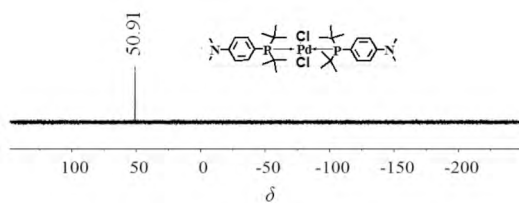


图 2 双[二叔丁基-(4-二甲氨基苯基)膦]氯化钯核磁共振谱

Fig. 2  $^{31}\text{P}$  NMR of Bis[di-tert-butyl(4-dimethylaminophenyl)phosphine]dichloropalladium

度过低,反应缓慢;温度过高,钯金属较易析出,导致产率降低.室温反应产率可达到 84%,从耗能的角度考虑,选取室温为反应最佳温度,室温下随着反应时间的延长,产率变化不大,从节时的角度考虑,选取 2 h 为最佳反应时间.

表 1 反应时间及温度对反应产率的影响

Tab. 1 Effects of temperature and reaction time on the yield of reaction

$t / \text{h}$	$\theta / ^\circ\text{C}$	反应产率/%	反应现象
2	室温	84	反应液为黄褐色
2	50	86	反应液为黄褐色
2	70	92	反应液为黄色
2	回流	74	瓶壁有较多黑色固体析出
4	室温	86	反应液为黄色
6	室温	86	反应液为黄色
8	室温	86	反应液为黄色

### 2.3 反应物配比对制备配合物产率的影响

在  $(\text{Amphos})_2\text{PdCl}_2$  的制备过程中,反应原料 Amphos 的量会影响反应的产率, Amphos 与  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  的配比对反应产率的影响结果如图 3 所示,膦配体 Amphos 适当过量,可提高反应产率,当  $r$  ( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 : \text{Amphos}$ ) = 1.0 : 2.2 时,反应产率达到 84%,但随着配体的量继续增大,反应的产率增加不明显,故从节约材料,降低成本的角度考虑,选取 1.0 : 2.2 为  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  与 Amphos 反应的最佳摩尔比.

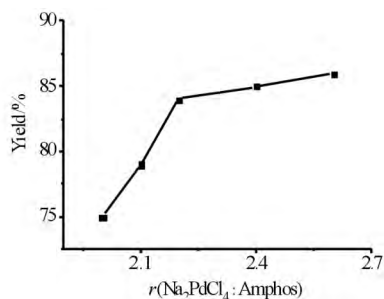


图 3 反应物对比对产率的影响

Fig. 3 Effects of reactants ratio on the yield of reaction

### 2.4 溶剂对 Suzuki 反应产率的影响

以  $\text{K}_2\text{CO}_3$  为碱性试剂、0.02 g 配合物为催化

剂、反应 4 h、反应  $100^\circ\text{C}$  的条件下,不同溶剂对 Suzuki 反应的产率的影响结果如表 2. 由表 2 可见,溶剂对反应产率的影响较大,氯苯和苯硼酸的 Suzuki 反应在极性非质子溶剂(1,4-二氧六环、DMF)中的产率大于其在质子溶剂(乙醇、乙二醇)和芳烃类溶剂(甲苯)中的产率,由于反应底物在极性非质子溶剂中有很好的溶解性.在极性非质子溶剂中,用 DMF 作为溶剂的反应产率最高,可达到 90%. 使用水与 DMF 的混合溶剂所得反应产率大于只使用 DMF,由于水可以溶解碳酸钾,使无机碱与催化剂及反应底物更好地接触,更有利于 Suzuki 反应中的金属转移化步骤和硼酸盐的形成,提高反应产率.

表 2 溶剂对 Suzuki 反应产率的影响

Tab. 2 Effects of solvent on the yield of reaction

溶剂	产率 / %
乙醇	86
乙二醇	55
1,4-二氧六环	87
<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	90
$\varphi$ ( <i>N,N</i> -二甲基甲酰胺:水) = 4 : 1	95
甲苯	80

### 2.5 反应温度对 Suzuki 反应产率的影响

以  $\varphi(\text{DMF} : \text{H}_2\text{O}) = 4 : 1$  为溶剂、碳酸钾为碱性试剂、0.02 g 配合物为催化剂、反应 4 h 的条件下,不同温度对 Suzuki 反应产率的影响结果见图 4. 由图 4 可见,反应产率随着反应温度的升高逐渐增大,在  $100^\circ\text{C}$  时反应产率最高;高于  $100^\circ\text{C}$  时由于催化剂失活反应产率变小.

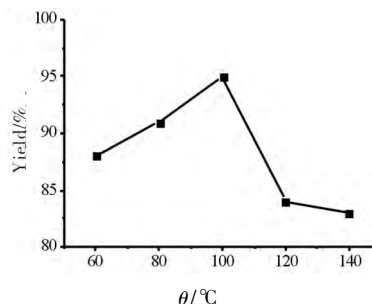


图 4 反应温度对 Suzuki 偶联反应产率的影响

Fig. 4 Effects of temperature on the yield of Suzuki reaction

### 2.6 反应时间对 Suzuki 反应产率的影响

反应温度为  $100^\circ\text{C}$  其他条件同 2.5 时,不同反应时间对 Suzuki 反应的产率的影响结果见图 5. 由图 5 可见,反应 1 h 时产率达到 93%,且随着反应时间加长反应产率变化不大.

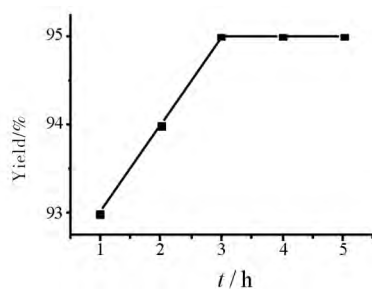


图5 反应时间对 Suzuki 反应产率的影响

Fig. 5 Effects of reaction time on the yield of Suzuki reaction

### 3 结语

利用直接合成法合成  $(\text{Amphos})_2\text{PdCl}_2$  催化剂, 探讨反应时间和时间对产率的影响得到最优条件:  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  乙醇溶液滴入到 Amphos THF 溶液中, 室温下反应 2 h  $r(\text{Na}_2\text{PdCl}_4 : \text{Amphos}) = 1.0 : 2.2$ , 采用最优工艺收率达 84% 且纯度大于 98%. 用其作为催化剂催化氯苯与苯硼酸的 Suzuki 偶联反应, 以  $\varphi(\text{DMF} : \text{H}_2\text{O}) = 4 : 1$  为溶剂,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  为碱性试剂, 反应温度为  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , 反应时间为 1 h 的条件下, 产率可达到 93%.

#### 参 考 文 献

- [1] Hassan J, Sévignon M, Gozzi C, et al. Aryl-aryl bond formation one century after the discovery of the Ullmann reaction [J]. *Chem Rev*, 2002, 102(5): 1359-470.
- [2] 黄涛, 钱良友, 任玉华, 等. 二十面体钯纳米颗粒催化邻氯硝基苯的氢化 [J]. *中南民族大学学报(自然科学版)* 2011, 30(1): 1-4.
- [3] 王然, 何宝林, 刘光荣, 等. 铂钯双金属纳米催化剂的催化活性 [J]. *中南民族大学学报(自然科学版)* 2006, 25(1): 1-4.
- [4] 施继成, 曹新华, 郑瑛, 等. *N*-杂环卡宾 Pd 络合物催化的 Suzuki-Miyaura 反应 [J]. *有机化学*, 2007, 27(5): 666-669.
- [5] 贾莉, 于宏伟, 童庆松, 等. 氧官能化的膦配体在钯催化的 Suzuki-Miyaura 反应中的应用 [J]. *有机化学*, 2008, 28(6): 1115-1118.
- [6] Alonso F, Beletskaya I P, Yus M. Non-conventional methodologies for transition-metal catalysed carbon-carbon coupling: a critical overview. Part 2: The Suzuki reaction [J]. *Tetrahedron*, 2008, 64(14): 3047-3101.
- [7] Aranyos A, Old D W, Kiyomori A, et al. Cheminform abstract: Novel electron-rich bulky phosphine ligands facilitate the palladium-catalyzed preparation of diaryl ethers [J]. *J Am Chem Soc*, 1999, 30(36): 4369-4378.
- [8] Sjoevall S, Johansson M H, Andersson C. Cheminform abstract: A new highly active diphosphane-palladium (II) complex as a catalyst precursor for the heck reaction [J]. *Chem Ber*, 2002, 33(9): 2907-2912.
- [9] Fong S W A, Hor T S A. Clusters and aggregates of 1, 1'-bis(diphenylphosphino) ferrocene (dppf) [J]. *J Clest Sci*, 1998, 9(9): 351-392.
- [10] Stanforth S P. Catalytic cross-coupling reactions in biaryl synthesis [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54(3/4): 263-303.
- [11] Beletskaya I P. Palladium catalyzed CC and C-heteroatom bond formation reactions [J]. *Pure Appl Chem*, 1997, 69(3): 471-476.