

• 研究简报 •

## Pd(OAc)<sub>2</sub>/Cu(OTf)<sub>2</sub> 在离子液体 BMImPF<sub>6</sub> 中催化苯乙烯二聚反应的研究

彭家建 厉嘉云 邱化玉 蒋剑雄 蒋可志 来国桥\*

(杭州师范学院有机硅化学及材料技术教育部重点实验室 杭州 310012)

**摘要** 在离子液体 BMImPF<sub>6</sub> 中, 用不同的钯催化剂和 Lewis 酸三氟甲磺酸铜 Cu(OTf)<sub>2</sub> 共催化苯乙烯二聚反应, 发现用 Pd(OAc)<sub>2</sub>/Cu(OTf)<sub>2</sub> 作催化剂, Pd/Cu 物质的量之比为 1~4 时, 可高产率高选择性地获得苯乙烯二聚产物 1,3-二苯基-1-丁烯. BMImPF<sub>6</sub> 对催化剂有较好的溶解性, 可固定催化剂体系, 使催化剂有效地与产品分离. 同时,  $\alpha$ -甲基苯乙烯的二聚反应表明, 室温下不发生反应, 提高温度有利于反应进行.

**关键词** 苯乙烯二聚; 室温离子液体; Pd(OAc)<sub>2</sub>/Cu(OTf)<sub>2</sub> 催化剂

## Study on the Dimerization of Styrene Catalyzed with Pd(OAc)<sub>2</sub>/Cu(OTf)<sub>2</sub> System in Ionic Liquid BMImPF<sub>6</sub>

PENG, Jia-Jian LI, Jia-Yun QIU, Hua-Yu JIANG, Jian-Xiong  
JIANG, Ke-Zhi LAI, Guo-Qiao\*

(Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology of Ministry of Education,  
Hangzhou Teachers College, Hangzhou 310012)

**Abstract** Dimerization of styrene was co-catalyzed with the different palladium complexes and Cu(OTf)<sub>2</sub> in ionic liquid BMImPF<sub>6</sub>, in which Pd(OAc)<sub>2</sub>/Cu(OTf)<sub>2</sub> was found the best catalyst system. When molar ratio of Pd(OAc)<sub>2</sub>/Cu(OTf)<sub>2</sub> was 1/1~4/1, both high catalytic activity and selectivity were obtained. The Pd(OAc)<sub>2</sub>/Cu(OTf)<sub>2</sub> catalyst system has excellent solubility in ionic liquid BMImPF<sub>6</sub>, and can be easily separated from the product. The results of dimerization of  $\alpha$ -methylstyrene indicate that no products were detected at room temperature and it is beneficial to the reaction to raise temperature.

**Keywords** dimerization of styrene; room temperature ionic liquid; Pd(OAc)<sub>2</sub>/Cu(OTf)<sub>2</sub> catalyst

钯化合物作为有效的催化剂, 广泛应用在碳碳键的形成反应中<sup>[1]</sup>. 在亲电试剂存在的情况下, 钯可参与 C=C 双键的反应, 起到传递电子的作用. 苯乙烯二聚反应对于研究苯乙烯的聚合反应具有重要的理论意义. 通常, 苯乙烯二聚采用强 Lewis 酸或 Brønsted 酸催化剂, 其中硫酸的催化效率较高, 但在二聚反应的同时会产生环状产物 1-甲基-3-苯基二氢茛和大量的三聚体<sup>[2]</sup>. 目前已知的酸催化剂体系很难得到高选择性的苯乙烯线性二聚物. 近来, 一些具有亲电性的阳离子过渡金属

化合物作为苯乙烯二聚反应的催化剂引起人们的关注, Sen 等<sup>[3]</sup>报道在硝基甲烷中以 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 催化苯乙烯二聚获得了 1,3-二苯基-1-丁烯, 但产率不高, 而且在其他溶剂中的效果很差.

众所周知, 过渡金属络合物在非极性溶剂中很难溶解, 而一些极性较高的溶剂又会与反应物对催化剂的活性中心产生竞争配位作用, 从而影响催化剂的活性. 离子液体尤其是含有配位能力较弱的 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 等阴离子的离子液体对这些过渡金属络合物有着较强的溶解

\* E-mail: gglai@hztc.edu.cn

Received December 22, 2005; revised March 20, 2006; accepted April 26, 2006.

性,可以在反应中作为一种无害的溶剂或起到共催化作用<sup>[4-7]</sup>.另外,利用离子液体的溶解性能,使得催化剂易于和产物分离而循环使用.谢东升等<sup>[8]</sup>用  $\text{HMImBF}_4$  作为溶剂,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  作为催化剂研究了苯乙烯的二聚反应,反应后续处理简单,催化剂易回收利用,但是此反应体系的反应温度比较高,产率比较低.

我们研究了在离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐( $\text{BMImPF}_6$ )中,用钯、铜共催化苯乙烯二聚反应,通过调节钯铜的比例,在室温下高选择性、高产率地获得了苯乙烯二聚产物.

## 1 实验

### 1.1 化学试剂

苯乙烯( $\text{St}$ )用质量分数为 10% 的  $\text{NaOH}$  溶液洗涤 3 次,再用蒸馏水洗至中性,加无水  $\text{CaCl}_2$  干燥过夜,减压蒸馏,置冰箱中待用.  $\text{BMImPF}_6$  按文献<sup>[5,9]</sup>方法制备.

### 1.2 苯乙烯二聚反应

在一 10 mL 的反应瓶中加入 0.5 mL 的  $\text{BMImPF}_6$  和一定配比的钯、铜催化剂,搅拌数分钟后加入 0.3 mL 的苯乙烯,继续在室温下搅拌一定时间,静置分层,分出上层,并用乙醚萃取离子液体层,用 GC-MS 分析确定产物和转化率,下层离子液体催化剂循环使用.

### 1.3 GC-MS 分析条件

Trace DSQ 气质联用仪, DB-5 (30 m $\times$ 2.5 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ )柱;载气:氦气;柱流速:1 mL/min;分流比:50:1;进样口温度:260  $^\circ\text{C}$ ;柱升温程序:初温 50  $^\circ\text{C}$ ,维持 1 min,以 15  $^\circ\text{C}/\text{min}$  升至 260  $^\circ\text{C}$ ,保持 10 min.

## 2 结果和讨论

我们先选用  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  作为 Lewis 酸,考察其在  $\text{BMImPF}_6$  中与不同 Pd 配合物对苯乙烯二聚反应的影响,从表 1 可以看到,不同的 Pd 配合物与  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  共催化苯乙烯二聚反应时,其催化活性为:  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 > \text{PdCl}_2 > \text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2 > \text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5)_2 > \text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  几乎没有催化活性,而  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  和  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  共催化苯乙烯二聚反应的效果最佳,其选择性和产率都比较高.不同钯化合物活性差异的原因还有待于进一步深入研究.

我们着重研究了在  $\text{BMImPF}_6$  中用  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Cu}(\text{OTf})_2$  共催化苯乙烯的二聚反应.从表 2 中我们可以看到,在  $\text{BMImPF}_6$  中单独使用  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  或  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  作催化剂,苯乙烯并没有发生二聚反应.相同的反应条件

**表 1** 不同 Pd 络合物催化苯乙烯在  $\text{BMImPF}_6$  中二聚反应的活性和选择性<sup>a</sup>

**Table 1** Activity and selectivity of the different palladium complexes in the dimerization of styrene in ionic liquid  $\text{BMImPF}_6$

Entry	Catalyst	Conv. <sup>b</sup> /%	Select. <sup>c</sup> /%
1	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	80.5	99.7
2	$\text{PdCl}_2$	14.3	100
3	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	—	—
4	$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$	4.6	100
5	$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5)_2$	0.6	100

<sup>a</sup>  $x(\text{catalyst})=2\%$ ,  $x[\text{Cu}(\text{OTf})_2]=1\%$ ,  $V(\text{BMImPF}_6)=0.5$  mL, 3.5 h, r.t.

<sup>b</sup> Conversion of styrene. <sup>c</sup> Byproduct detected is trimer.

下,随着  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  物质的量之比和  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  用量增加,苯乙烯的转化率随之增加,当  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  与  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  的物质的量比为 4:1 时,苯乙烯在 2.5 h 内全部反应生成二聚体 1,3-二苯基-1-丁烯.这可能是因为在反应中,钯起着主要的催化作用,钯的用量增加可加快反应速率,有利于苯乙烯的二聚反应.而当反应体系中单独使用  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  催化剂时,苯乙烯没有发生二聚反应,这可能是由于  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  具有强的 Lewis 酸性,苯乙烯被活化进行下一步的加成反应<sup>[1]</sup>.为了证明这一实验,我们在反应中加入少量的甲基咪唑,发现反应没有进行.从表 2 的 Entries 5, 7, 8 实验中我们还可以看到,随着反应时间的延长,在钯与铜的物质的量之比比较低时,二聚反应也有较高的转化率和选择性.

同时我们发现当反应体系中未加入  $\text{BMImPF}_6$  时,苯乙烯二聚反应并不发生.随着  $\text{BMImPF}_6$  的用量增加,苯乙烯转化率有所提高,这可能是因为有足够的离子液体才能有效地溶解催化剂,而底物在适量的离子液体中也能有效地与催化剂接触.另外,离子液体的离子环境也有利于稳定 Lewis 酸活化烯烃的过渡态中间体.催化剂回收使用实验表明,反应后离子液体催化剂体系变黑,其催化活性有一定降低,这可能是因为在反应过程中,钯被还原成钯黑而聚集.

在  $\text{BMImPF}_6/\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Cu}(\text{OTf})_2$  体系中, $\alpha$ -甲基苯乙烯的二聚反应(Eq. 1)需在较高的温度条件下才能发生,在苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯同时存在时,只能检测到苯乙烯和  $\alpha$ -甲基苯乙烯各自的二聚产物,没有交叉二聚产物,表明苯乙烯比  $\alpha$ -甲基苯乙烯的反应活性高,在  $\alpha$ -甲基苯乙烯开始反应前,苯乙烯的二聚反应已经完成.

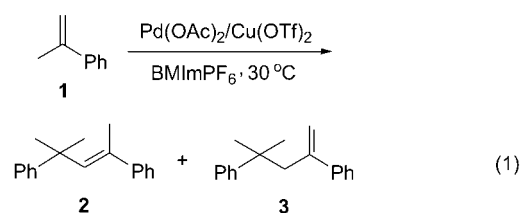


表 2 Pd/Cu 的物质质量之比、BMImPF<sub>6</sub> 用量及反应时间对苯乙烯二聚反应的影响Table 2 Influence of Pd/Cu molar ratio, the reaction time and amount of ionic liquid BMImPF<sub>6</sub> on the dimerization of styrene

Entry	x[Pd(OAc) <sub>2</sub> ]/%	x[Cu(OTf) <sub>2</sub> ]/%	V(BMImPF <sub>6</sub> )/mL	Reaction time/h	Conv. <sup>a</sup> /%	Select. <sup>b</sup> /%
1	4	1	0.5	2.5	100	100
2	3	1	0.5	3.0	98.1	100
3 <sup>c</sup>	3	1	0.5	3.0	80.4	98.6
4 <sup>d</sup>	3	1	0.5	3.0	76.0	98.5
5	2	1	0.5	3.0	66.6	99.9
6	1	1	0.5	3.0	35.6	99.9
7	2	1	0.5	3.5	80.5	99.7
8	2	1	0.5	4.5	99.6	99.5
9	3	1	—	3	—	—
10	3	1	1	2.5	100	100
11	—	1	0.5	3	—	—
12	1	—	0.5	3	—	—

<sup>a</sup> Conversion of styrene; <sup>b</sup> Byproduct detected is trimer; <sup>c</sup> The second run; <sup>d</sup> The third run.

表 3 BMImPF<sub>6</sub>/Pd(OAc)<sub>2</sub>/Cu(OTf)<sub>2</sub> 体系中  $\alpha$ -甲基苯乙烯的二聚反应Table 3 Dimerization of  $\alpha$ -methylstyrene in BMImPF<sub>6</sub>/Pd(OAc)<sub>2</sub>/Cu(OTf)<sub>2</sub> system<sup>a</sup>

Entry	Temp./°C	Conv./%	Select./%	
			2	3
1	r.t. ~10	0	—	—
2	30	80.3	24.2	75.8
3 <sup>b</sup>	30	100 <sup>c</sup>	36.4	63.6

<sup>a</sup>  $\alpha$ -methylstyrene: 2.5 mmol, x(catalyst) = 2%, x[Cu(OTf)<sub>2</sub>] = 1%, V(BMImPF<sub>6</sub>) = 0.5 mL, reaction time = 4.0 h. <sup>b</sup> Substrate was the mixture of styrene (1.25 mmol) and  $\alpha$ -methylstyrene (1.25 mmol). <sup>c</sup> Both conversions of styrene and  $\alpha$ -methylstyrene are 100%.

### 3 结论

在离子液体 BMImPF<sub>6</sub> 中, 用 Pd(OAc)<sub>2</sub>/Lewis 酸作催化剂催化苯乙烯二聚反应, 实验发现当 Pd(OAc)<sub>2</sub>/Cu(OTf)<sub>2</sub> 物质的量之比为 1~4 时, 在室温条件下可以高选择性地催化苯乙烯二聚得到二聚体 1,3-二苯基-1-丁烯. 单独使用 Pd(OAc)<sub>2</sub> 和 Cu(OTf)<sub>2</sub> 中的一种作催化剂, 或不加离子液体作介质, 二聚反应均不能进行. 离子液体 BMImPF<sub>6</sub> 用量增加可以提高催化活性和选择性. 催化反应后, 经萃取分离得到产物, 离子液体和催化剂体系可以重复使用, 活性有所降低. 钯配合物、反应介

质和 Lewis 酸均对苯乙烯二聚反应有影响. 在 BMImPF<sub>6</sub>/Pd(OAc)<sub>2</sub>/Cu(OTf)<sub>2</sub> 体系中,  $\alpha$ -甲基苯乙烯的二聚反应的活性较苯乙烯的低.

### References

- 1 Tsuchimoto, T.; Kamiyama, S.; Negoro, R.; Shirakawa, E.; Kawakami, Y. *Chem. Commun.* **2003**, 852.
- 2 Higashimura, T.; Hiza, M.; Hasegawa, H. *Macromolecules* **1979**, *12*, 217.
- 3 Jiang, Z.; Sen, A. *Organometallics* **1993**, *12*, 1406.
- 4 Fuller, J.; Carlin, R. T.; Osteryoung, R. A. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 3881.
- 5 Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; Dullius, J. E.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217.
- 6 Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; Dullius, J. E.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 1626.
- 7 Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Swatlosk, R. P.; Broker, G. A.; Pitner, W. D.; Seddon, K. R.; Rogers, R. D. *Green Chem.* **2002**, *4*, 407.
- 8 Xie, D. S.; Zhang, P. R.; Li, Q.; Wu, H. H.; Tang, J. *J. East Chin. Normal Univ. (Nat. Sci.)* **2005**, (1), 136 (in Chinese) (谢东升, 张鹏荣, 李强, 吴海虹, 汤杰, 华东师范大学学报(自然科学版), **2005**, (1), 136.)
- 9 Bonhôte, P.; Dias, A. P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168.

(A0512229 ZHAO, C. H.; FAN, Y. Y.)