

基于密度泛函理论及实验 揭示 pincer 钯催化偶联反应机理^①

王明胜¹, 王玺梁²

1. 重庆市生态环境监测中心, 重庆 401147; 2. 重庆市涪陵区第五中学校, 重庆 涪陵 408000

摘要: 使用系统的密度泛函理论(density functional theory, DFT)和化学实验的方法来揭示 NCN-pincer 钯催化 Suzuki 偶联反应的机理. 通过单晶衍射确定了 NCN-pincer 配合物的化学空间结构, 从而构建其 Suzuki 偶联反应中的催化剂空间结构的计算模型, 用密度泛函理论的 B3LYP 泛函完成了所有计算, 找到了 pincer 钯不同形态对卤带芳烃氧化加成的过渡态, 理论计算所得到的结果与实验结果相一致. 另一方面单独的 pincer 钯和加入碘代芳烃后的 pincer 钯分别置于二氧六环回流, 相同指定间隔时间内取样做 MS 分析, 证明了增加底物量能有效的提高催化剂的催化活性. 同时先期计算得出 NCN-pincer 钯催化 Suzuki 偶联反应的机理: ①NCN-pincer 钯失去溴; ②氧化加成; ③转金属化; ④还原消除释放催化剂的过程, 而实验中的现象也对此进行了有效的印证.

关键词: 钯催化; 密度泛函理论; Suzuki 偶联; 机理

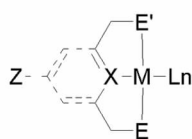
中图分类号: O641-3

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2019)03-0023-06

在日新月异的金属有机化学领域中, 越来越多的钯化合物被合成出来并应用于各种反应中, 其中 pincer 型环钯化合物由于具有高度的催化活性和刚性结构, 吸引了众多化学家的兴趣, 由此也推动了其在有机合成和催化领域中的飞速的发展^[1]. pincer 型配合物的结构示意图见图 1: M 代表中心金属原子; E', E 代表不同的配位供电子基团; L 代表配位的路易斯碱或是卤素原子; n 代表配位数; Z 代表对位取代基可以是供电子或是吸电子基团; X 表示芳基或脂肪基上配位的原子一般为碳原子或是氮原子.

自从 20 世纪 70 年代 Shaw 等^[2]和 Van Koten 等^[3]报道 Pincer 型配合物以来, 越来越多的 Pincer 型催化剂如(PCP 型, NCN 型, SCS 型)被化学家们合成报道出来, 应用于多种类型交叉偶联反应^[4-5]构建 C—B, C—O, C—N^[6]等碳杂键, 以及脱氢^[7]、氢转移^[8]和不对称催化^[9]等反应中.



M=Li, Ru, Rh, Ni, Pd, Au
E', E=NR₂, OR, PR₂, SR, SeR
L=路易斯碱, 卤素
n=1, 2, 3
Z=对位取代基
X=C, N

图 1 pincer 型配合物的结构示意图

钯催化 Suzuki 偶联反应是金属有机反应中比较常见的反应, 同时也是构建 Aryl-Aryl 中最常见的方法, Suzuki 偶联反应在学术科研和工业生产中都有着广泛的应用^[10]. 但钯催化剂具有对空气和湿度很敏感, 不易操作和保存等缺点, 而 pincer 钯催化剂能克服钯催化剂的以上缺点^[11-14], 由此 pincer 钯催化剂常被用于 Suzuki 偶联反应. 但是目前对于 pincer 型钯催化的反应机理说法众多, 有团队认为是配体脱离后进行反应^[11], 也有认为是先转金属化后再氧化加成^[15], 但对于本研究所采用的 NCN pincer 钯催化的反应机理鲜有报道^[16].

通过 NCN pincer 钯配合物的初步催化活性筛选结果表明它能够有效催化 Suzuki 偶联反应(图 2), 且

① 收稿日期: 2018-01-22

作者简介: 王明胜(1987-), 男, 工程师, 硕士研究生, 主要从事环境化学和计算机科学研究.

已经对反应条件进行了进一步优化,考察催化剂全面的性能和适用范围,并且通过单晶衍射确定了 NCN-pincer 配合物的化学空间结构^[17-18].

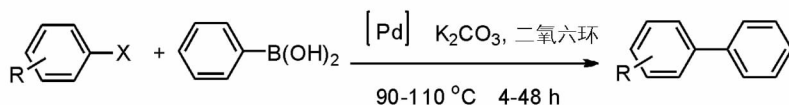


图 2 催化偶联反应

1 钯催化 Suzuki 反应机理的研究

1.1 计算部分

本研究采用密度泛函理论(density functional theory, DFT)的 B3LYP 泛函^[19-20]对 NCN-pincer 钯催化 Suzuki 偶联反应机理进行了理论研究. 使用高斯 09 软件包,采用密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 泛函完成了所有计算. 其中 C, H, O, N, S 采用 6-31g *^[21] 基组进行计算,在化学实验中我们已经通过单晶衍射得到 pincer 钯配合物的空间排列结构,确定了计算中优化的结构模型. 计算中对于反应中心元素 Pd 和卤素(Cl, Br, I)采用赝势基组 LanL2DZ,并对 Pd 和卤素(Cl, Br, I)加了极化函数 Cl($\zeta_d = 0.514$), Br($\zeta_d = 0.389$), I($\zeta_d = 0.266$), Pd($\zeta_f = 1.472$)^[21],对所有计算的反应物、产物、中间体和过渡态都进行了振动频率分析,加入温度校正函数 $T = 383.15$ k. 为了使结果更为准确,对其过渡态进行 IRC 分析,证实过渡态是由反应物到生成物的能量最高点. 提出了 pincer-钯配合物应用于 Suzuki 交叉偶联反应以下两种可能的反应机理(图 3).

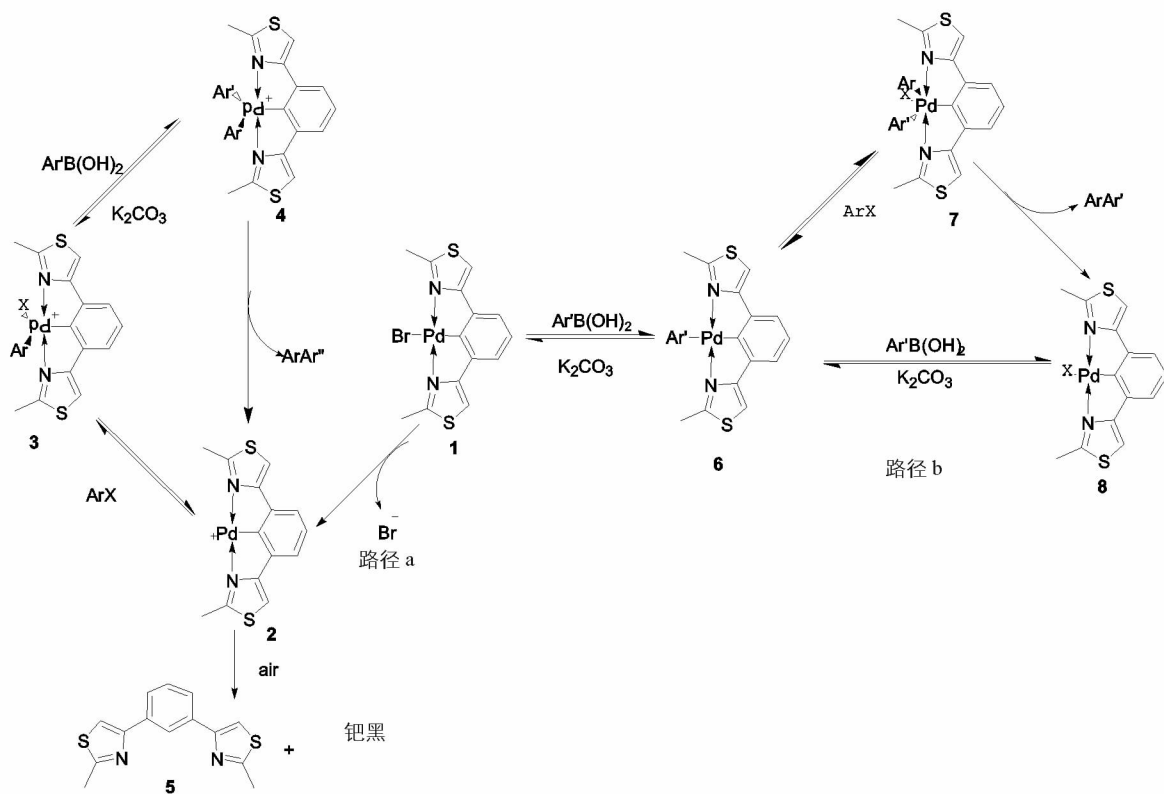


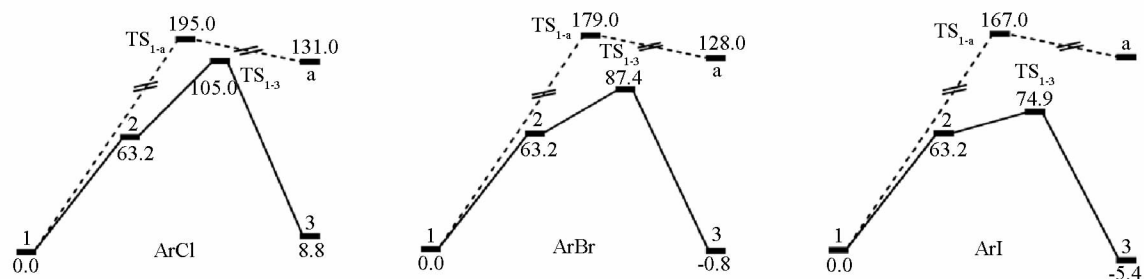
图 3 反应路径

其中路径 a: ①物质 1 首先在溶剂高温条件作用下失去一个溴负离子配体,生成物质 2(Pd 正离子); ②物质 2 再经过与卤带芳烃氧化加成,得到一个五配位的中间产物 3; ③物质 3 在碱性条件下与芳基硼酸转金属化生成物质 4; ④物质 4 还原消除释放出物质 2 和偶联产物,物质 2 催化下一循环过程.

路径 b: ①芳基硼酸在碱的作用下形成硼酸负离子,进而与物质 1 进行转金属化生成物质 6; ②物质 6 再与卤代芳烃进行氧化加生成六配位的物质 7; ③物质 7 再还原消除得到偶联产物 $\text{Ar-Ar}'$ 同时释放出

pincer 钯配合物 8, 而配合物 8 进入下一个催化循环. 对决速步骤(氧化加成^[15-16])的过渡态进行能量分析, 进而讨论反应历程.

首先对 Pincer 钯配合物 1 直接与卤代芳烃氧化加成进行计算研究, 得到物质 1 直接与卤代芳烃的氧化加成的能垒(图 4).



单位: KJ/mol

图 4 对于 ArX (Cl, Br, I) 的两种不同路径的氧化加成

在计算中物质 1 直接对于碘苯、溴苯和氯苯进行氧化加成的能垒分别是 167.0, 179.0 和 195.0 KJ/mol. 于是又对路径 B 进行了研究, 计算发现物质 6 与碘苯的氧化加成的能垒都高达 167.0 KJ/mol, 那么显然物质 6 对于其他卤代芳烃的氧化加成的过渡态能垒会更高. 于是又对路径 A 路径进行了研究, 计算中发现当 1 失去一个配体溴再进行氧化加成时的能垒是比较低的, 碘苯、溴苯分别是 74.9, 87.4 KJ/mol, 对于氯苯则升高到了 105.0 KJ/mol, 认为能垒下反应是完全能够进行的. 以上现象也解释了实验中物质 1 在催化溴代和碘代芳烃偶联时活性很高, 而催化氯代芳烃的 Suzuki 交叉偶联反应产率普遍偏低^[19]. 进一步对反应过渡态的空间化学结构进行研究发现, 过渡态的化学结构中键长从小到大的顺序是: Pd—Cl 键, Pd—Br 键, Pd—I 键, 由于 Pd—Cl 键越短(图 5), 氯代芳烃的氧化加成需要越高的能量, 使得反应越难进行, 产率越低, 催化剂量需求越高. 而对于碘代芳烃则反之.

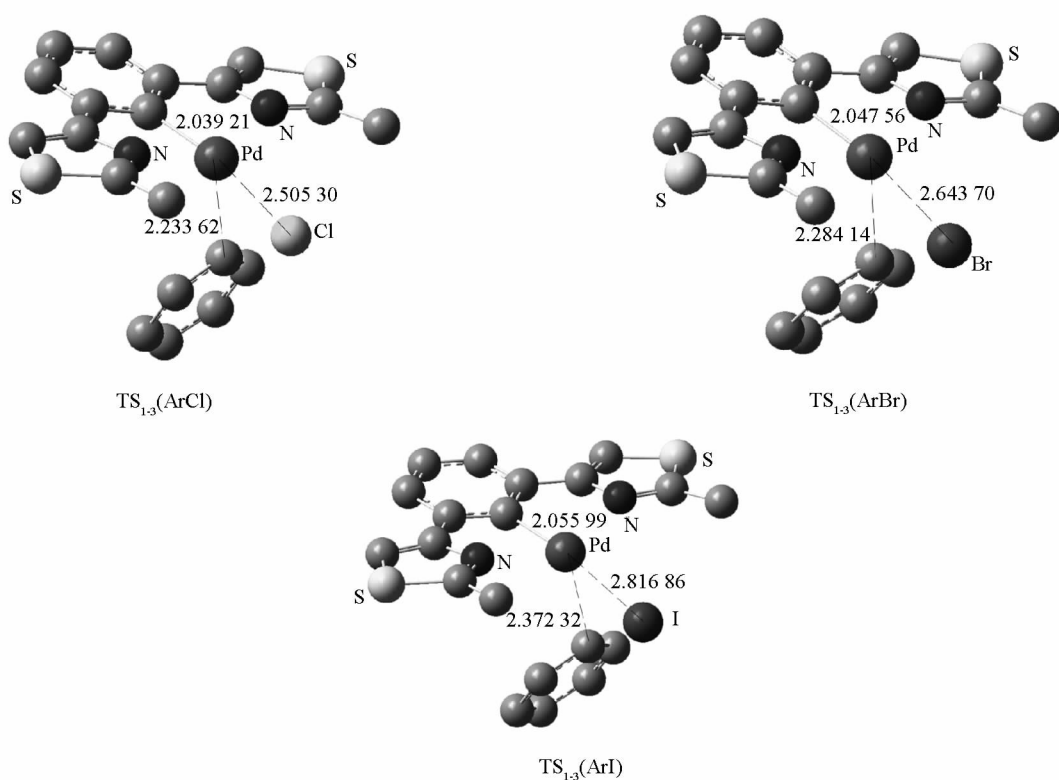


图 5 在 B3LYP/6-31G* 理论水平下, pincer-Pd 对于卤代芳烃氧化加成的过渡态的优化结构
在对不同的卤素取代基进行计算研究之后, 又对芳基上的对位上取代基的电子效应进行了研究, 计算

发现甲氧基卤代芳烃的氧化加成的能垒要略高于对甲基取代的卤代芳烃, 而甲氧基氯苯的氧化加成的能量很高, 过渡态能垒高达 108.0 KJ/mol, 反之对甲基碘苯的氧化加成的过渡态能垒是 75.3 KJ/mol, 所以对甲基碘苯即使适当降低反应温度和催化剂用量都能有很高的收率, 这些计算结果均与实验中发现的现象完全一致. 即随着对位给电子的能力增强, 偶联反应的能垒会逐渐升高, 反应也就越难进行, 对于 ArX 的能垒, 则其从小到大的顺序是: ArI, ArBr, ArCl, 也是与实验结果一致的^[18].

1.2 实验部分

钯具有特殊的多种同位素峰, 为了研究物质 1 在溶液中的变化以及添加碘代芳烃对催化剂结构的稳定性的影响, 做了几个控制实验: ①在 100 mL 圆底烧瓶中加入物质 1 50 mg 和 50 mL 二氧六环, 110 °C 回流指定间隔时间内取样做 MS 分析; ②在 100 mL 圆底烧瓶中加入物质 1 50 mg 和碘代芳烃 100 mg, 再加入 50 mL 二氧六环, 110 °C 回流, 相同间隔时间内取样做 MS 分析(图 6).

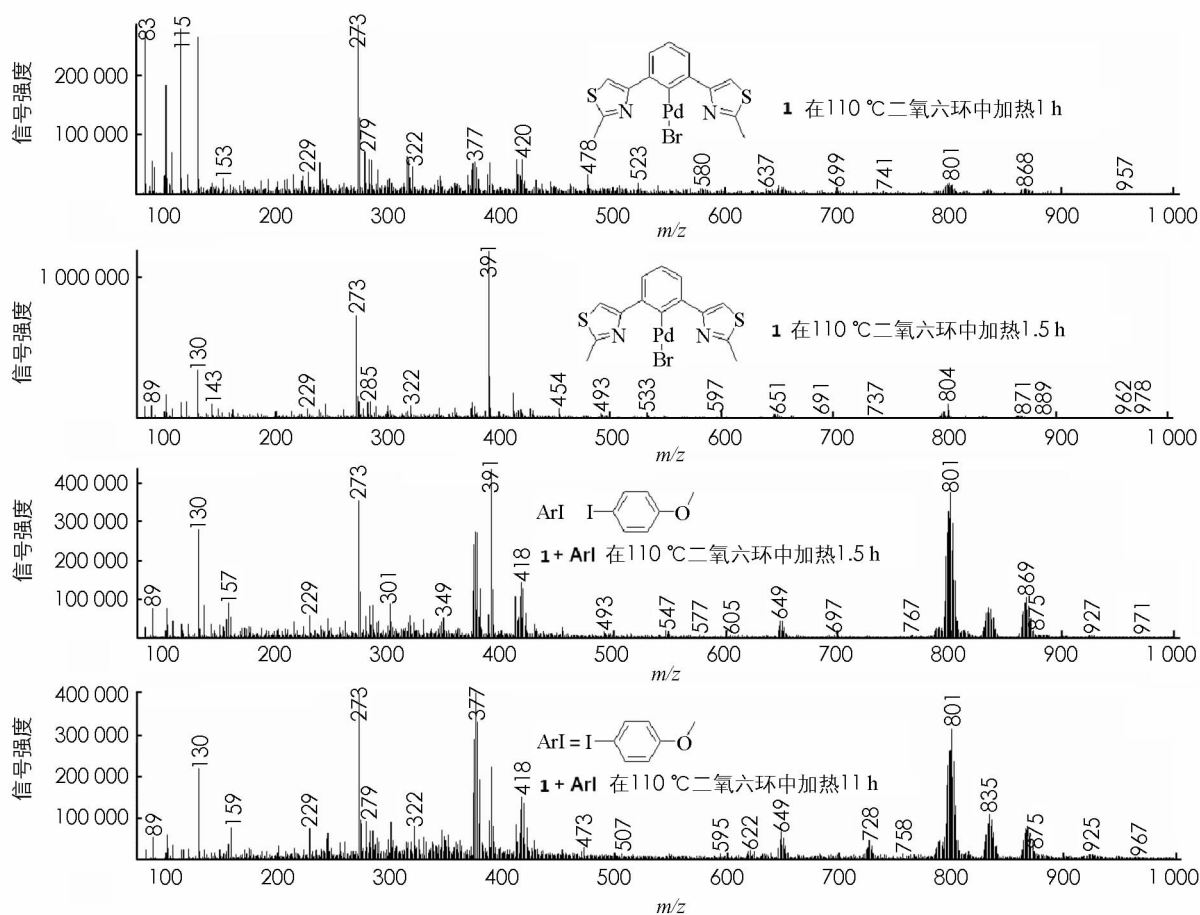


图 6 质谱实验图

图 6 表明: ①添加了碘代芳烃的金属钯溶液中, 钯配合物的寿命明显要比没有添加碘代芳烃的长, 没有添加碘苯的钯溶液 110 °C 回流 1 h 后, pincer 钯配合物的 MS 峰就已经很少, 搅拌反应 1.5 h 后几乎完全消失, 表明 pincer 钯基本分解了; 而加了碘代芳烃的钯配合物溶液, 在同样的条件下加热到 11 h 后, 钯配合物 1 的 MS 峰信号依然还很强, 说明钯配合物 1 还是大量的以 pincer 钯配合物形式存在. ②pincer 钯配合物 1 在催化过程中是伴随着碘代芳烃的消耗而慢慢分解. 维持 ArI/[PdII]适当高的比例有助于维持 pincer 钯配合物的寿命, 增加底物与催化剂量的比值可以有效的提高催化剂的活性. 在反应结束后发现 1 被分解成了 5 这种脱靶成氢的产物, 没有监测到其他副产物的生成.

2 结果与讨论

采用密度泛函理论的 B3LYP 泛函对 NCN-pincer 钯催化 Suzuki 偶联反应机理进行了理论研究, NCN-

pincer 钯对于 ArX 的氧化加成能垒从小到大依次是 ArI, ArBr, ArCl. NCN-pincer 钯先失去一个配体再参与了催化循环,与质谱实验结果一致的.证明了 NCN-pincer 钯催化 Suzuki 偶联反应经过了:①NCN-pincer 钯失去溴;②氧化加成;③转金属化;④还原消除释放催化剂的过程.本研究采用密度泛函理论的 B3LYP 泛函和质谱实验对 pincer 钯催化 Suzuki 偶联反应机理进行揭示,通过双重验证保证偶联反应机理的准确性.同时机理研究也为实验化学家提供了设计更好催化剂的理论依据.

参考文献:

- [1] 张金生,余晓娟. Pt(II)催化炔基氮丙啶合成环戊烷吡咯机理的密度泛函理论研究[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2016, 34(1): 55-60.
- [2] MOULTON C J, SHAW B L. Transition Metal-Carbon Bonds (Part XLII) Complexes of Nickel, Palladium, Platinum, Rhodium and Iridium with the Tridentate Ligand 2, 6-bis[(di-t-butylphosphino)methyl]phenyl [J]. J Chem Soc, Dalton Trans, 1976, 7(11): 1020-1024.
- [3] VAN KOTEN G, TIMMER K, NOLTES J G, et al. A Novel Type of Pt-C Interaction and a Model for the Final Stage in Reductive Elimination Processes Involving C-C Coupling at Pt; Synthesis and Molecular Geometry of [1, N, N'-η-2, 6-bis{(dimethylamino)methyl}-toluene] iodoplatinum(II) tetrafluoroborate [J]. J Chem Soc, Chem Commun, 1978, 9(6): 250-252.
- [4] 刘盛蜀,刘章琴,郭鑫,等. (一)-N-二苯亚甲基甘氨酸薄荷醇酯的简易合成[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2017, 39(1): 128-131.
- [5] 尹彦冰,裴笠舟,金洺函. $H_{12}[P_2Mo_{12}V_6O_{62}] \cdot 12H_2O$ 催化合成乙酸正丁酯的研究[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2016, 41(7): 38-41.
- [6] RUBEN M, STEPHEN L B. Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions Employing Dialkylbiaryl Phosphine Ligands [J]. Accounts of Chemical Research, 2008, 41(11): 1461-1473.
- [7] XU W W, ROSINI G P, GUPTA M, et al. Thermo Chemical Alkane Dehydrogenation Catalyzed in Solution Without the Use of a Hydrogen Acceptor [J]. Chem Commun, 1997(23): 2273-2274.
- [8] DANI P, KARLEN T, GOSSAGE R A G. Hydrogen-Transfer Catalysis with Pincer-Aryl Ruthenium(II) Complexes [J]. Organic Chemistry Portal, 2000, 39(4): 743-745.
- [9] MOTOYAMA Y, KAWAKAMI H, SHIMOZONO K, et al. Synthesis and X-ray Crystal Structures of Bis(oxazolinyl) phenyl-Derived Chiral Palladium(II) and Platinum(II) and-(IV) Complexes and Their Use in the Catalytic Asymmetric Aldol-Type Condensation of Isocyanides and Aldehydes [J]. Organometallics, 2002, 21(16): 3408-3416.
- [10] NORIO M, AKIRA S. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds [J]. Chem Rev, 1995, 95(7): 2457-2483.
- [11] GERBER R, BLACQUE O, FRECH C M. Suzuki Cross-Coupling Reactions Catalyzed by an Aliphatic Phosphine-Based Pincer Complex of Palladium: Evidence for a Molecular Mechanism [J]. Chem Cat Chem, 2009, 1(3): 393-400.
- [12] 陈莹,罗世霞,朱淮武. β-二酮金属配合物的研究进展[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2013, 31(2): 112-116.
- [13] GERBER R, BLACQUE O, FRECH C M. Negishi Cross-Coupling Reaction Catalyzed By an Aliphatic, Phosphine Based Pincer Complex of Palladium. Biaryl Formation Via Cationic Pincer-Type PdIV Intermediates [J]. Dalton Transactions, 2011, 40(35): 8996-9003.
- [14] DUPONT J, CONSORTI C S, SPENCER J. The Potential of Palladacycles: More Than Just Precatalysts [J]. Chem Rev, 2005, 105(6): 2527-2571.
- [15] 杜莹,廖莉玲,张永航,等. 2-氯-6-甲基烟酸-1, 10-邻菲罗啉-钼三元配合物的合成及其相关性质研究[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2013, 31(5): 76-78.
- [16] UMEGAWA Y, MATSUMORI N, OISHI T, et al. Amphotericin B Covalent Dimers with Carbonyl Amino Linkage: A New Probe for Investigating Ion Channel Assemblies [J]. Tetrahedron Letters, 2007, 48(19): 3393-3396.
- [17] 谭建平,李志福,南文汇,等. 钳形配体 2-溴-1, 3-双[4-(2-甲基)噁唑基]苯的合成研究[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2012, 34(1): 62-66.
- [18] LUO Q L, TAN J P, LI Z H, et al. Suzuki-Miyaura Coupling of Aryl Iodides, Bromides, and Chlorides Catalyzed by Bis(thiazole) Pincer Palladium Complexes [J]. J Org Chem, 2012, 77(18): 8332-8337.

- [19] BECKE A D. Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange [J]. J Chem Phys, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [20] MIEHLICH B, SAVIN A, STOLL H, et al. Results Obtained with the Correlation Energy Density Functionals of Becke and Lee, Yang and Parr [J]. Chem Phys Lett, 1989, 157(3): 200-206.
- [21] LAM K C, MARDER T B, LIN Z Y. DFT Studies on the Effect of the Nature of the Aryl Halide $Y-C_6H_4-X$ on the Mechanism of Its Oxidative Addition to Pd^0L versus Pd^0L_2 [J]. Organometallics, 2007, 26(3): 758-760.

On Mechanism of Pincer Palladium Catalyzed Coupling Reaction Based on DFT Theory and Experiment

WANG Ming-sheng¹, WANG Xi-liang²

1. Ecological and Environmental Monitoring Center of Chongqing, Chongqing 401147, China;

2. Fuling No. 5 Middle School of Chongqing, Fuling Chongqing 408000, China

Abstract: DFT calculations and some chemical experiments have been applied to explore the mechanism of NCN palladium complexes-catalyzed Suzuki-Miyaura coupling reaction. Single-crystal diffraction determined complex chemical spatial structure of the NCN pincer-Pd, subsequently we build the model of catalyst spatial structure in Suzuki-Miyaura coupling reaction and completed all calculations by using B3LYP. At the same time, the transition states, existing in oxidative addition of PhX that was catalyzed by the different NCN type of pincer-Pd were observed, excitedly, the results of a DFT investigation were consistent with that of MS. On the other hand, pincer-Pd complexes and pincer-Pd complexes with PhI respectively refluxed with dioxane, MS analysis showed increasing substrate could effectively improve the activity of the catalyst. Based on calculations, NCN-pincer palladium-catalyzed Suzuki coupling reaction had four steps: ① NCN-pincer palladium lost bromine; ② oxidative addition; ③ transfer metallization; ④ reductive elimination process releases the catalyst. In the same way, the experimental result have demonstrated above mechanism. In conclusion, this could provide a theoretical basis for chemists to design better catalysts.

Key words: palladium catalysis; density functional theory(DFT); Suzuki coupling; mechanism

责任编辑 潘春燕