

Aril-halogenidek reaktivitása a palládium-acetát által katalizált P–C kapcsolási reakciókban

Reactivity of the aryl halides in the palladium-acetate catalyzed P–C coupling reaction

HUSZÁR Bianka¹, HENYECZ Réka¹, KEGLEVICH György¹

¹BME, Szerves Kémia és Technológia Tanszék,
1111 Budapest, Budafoki út 8.

Telefon: (+36)-1-463-1111/5883; Fax: (+36)-1-463-3648; e-mail: bhuszar@mail.bme.hu

ABSTRACT

Hirao and co-workers described the first P–C coupling reaction between vinyl- or aryl halides and dialkyl phosphites in the presence of Pd(PPh₃)₄ as the catalyst in 1980. Due to the high cost and sensitivity of Pd(PPh₃)₄, the use of various Pd salts (eg. Pd(OAc)₂) and added phosphine ligands is a better alternative. *Keglevich* and his group has been working on the environmentally friendly development of these types of reactions for years. They found that under MW conditions there is no need for expensive P-ligands, if the P-reagent is used in an excess. In our work we studied the coupling reaction of various aryl halides and >P(O)H-reagents. The order of reactivity iodobenzene>bromobenzene>chlorobenzene was confirmed, the coupling of Ph₂P(O)H and bromobenzene, which is less reactive than iodobenzene, was optimized by KI additive, so the coupling could be carried out already at 100 °C. An induction period took place at 120 °C. 1.15 equiv. of Ph₂P(O)H and 1-bromo-3-chlorobenzene resulted only the chloro-substituted product, in the case of 1,3- and 1,4-dibromobenzene, both the mono- and the biphosphorylated products were formed. To replace both bromine the use of 2.15 equiv. of Ph₂P(O)H is required.

Keywords: Hirao reaction, P–C coupling, Microwave, Palladium, P-ligand

KIVONAT

A P–C kötés kialakítására alkalmas keresztkapcsolási módszert *Hirao* kutatócsoportja dolgozta ki 1980-ban vinil- és aril-halogenidek dialkil-foszfitokkal történő kapcsolására Pd(PPh₃)₄ katalizátor jelenlétében. A katalizátor magas ára és annak érzékenysége miatt később különféle Pd-sókat (pl: Pd(OAc)₂,) és foszfin-ligandumokat alkalmaztak. Kutatócsoportunk évek óta foglalkozik ezen reakciók környezetbaráttá tételével, amely során olyan kapcsolási módszert dolgoztak ki, mellyel MW körülmények között a foszforreagens feleslegben történő alkalmazásával elkerülhető a szokásos foszfin-ligandumok használata. Munkánk során aril-halogenidek és >P(O)H-reagensek Pd(OAc)₂ által katalizált kapcsolását tanulmányoztuk. Megerősítettük a jódbenzol>brómbenzol>klórbenzol reakcióképességi sorrendet, a jódbenzolhoz képest kevésbé reaktív brómbenzol Ph₂P(O)H-al végbemenő foszforilezését KI adalék hozzáadásával optimalizáltuk, így a reakció már 100 °C-on lejátszódott. 120 °C-on egy ún. indukciós periódus jelenlétét figyeltük meg. 1,15 ekv. Ph₂P(O)H 1-bróm-3-klórbenzollal végbemenő arilezése során szelektíven a klórszubsztituált termék, míg 1,3- és 1,4-dibrómbenzol esetében mono- és biszfoszforilezett termékek képződtek. Mindkét brómatom helyettesítésére 2,15 ekv. Ph₂P(O)H bemérése volt szükséges.

Kulcsszavak: Hirao-reakció, P–C kapcsolat, Mikrohullámú technika, Palládium, P-ligandum