

# 脬胺脢纤维-钯(Ⅱ)配合物的制备及其对 Heck反应的催化性能研究

吴琦, 吴之传<sup>1)</sup>, 陶庭先, 黄雅, 任如飞

(安徽工程科技学院 生物化学工程系, 安徽 芜湖 241000)

**摘 要:** 以聚丙烯脢纤维为基体, 制备了脬胺脢纤维-钯(Ⅱ)配合物, 采用 FTIR、XPS等物理化学手段对其结构进行了表征. 本文研究考察了该配合物在不同反应条件下对碘苯与苯乙烯的 Heck反应的催化性能, 结果显示: 脬胺脢纤维-钯(Ⅱ)配合物在较温和的条件下即可很好的催化 Heck反应, 经重复使用 8次后, 1, 2-二苯乙烯的产率仍达 80%以上, 并且反应结束后催化剂易于从反应体系中分离. 对于其它不同底物之间的 Heck反应, 脬胺脢纤维-钯(Ⅱ)配合物同样显示较好的催化性能.

**关 键 词:** 聚丙烯脢纤维; 脬胺脢化; 钯配合物; Heck反应

中图分类号: O647.3 文献标识码: A

Heck反应在有机合成反应中有重要的地位. 它是通过与不饱和双键相连形成新的 C—C键的反应<sup>[1, 2]</sup>. 近 30年来, 由于 Heck反应在有机合成<sup>[3~5]</sup>和医药中间体<sup>[6~7]</sup>的合成中具有广泛的应用, 因而受到了人们的极大关注, 逐渐发展成为一种应用极其广泛的合成方法. 传统的均相催化剂如  $\text{PdCl}_2$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  或  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  等虽然具有很高的催化活性, 但难以将其从反应体系中分离, 而且钯容易流失, 造成产物污染和贵金属钯的难以回收利用<sup>[8~10]</sup>, 由此而导致生产成本高和产物不纯等问题, 使其在工业生产中的应用受到限制. 负载型钯催化剂因为可以避免上述问题而得到了较大发展. 其中, 高分子聚合物负载金属催化剂因具有较高的催化活性和立体选择性、较好的稳定性和重复使用性<sup>[11, 12]</sup>, 而成为当前的研究热点. 袁定重等<sup>[13]</sup>以聚丙烯凝胶树脂为载体, 二环己胺为配体通过较简单的方法合成出了聚苯乙烯负载胺钯催化剂, 其在较低温度下和少量的催化剂即可较好地催化丙烯酸、苯乙烯与芳基碘的 Heck偶联反应. 张磊等<sup>[14]</sup>通过较简单的方法合成了聚氯乙烯二亚乙基三胺负载钯配合物 (PVC-DETA-Pd), 在溴苯与苯乙烯的反应中, 产率可以达到 99%, 且可以有效地催化各种带取代基芳基溴、芳基氯与乙烯基化合

物的反应, 反应产率 > 70%, 并可重复多次使用. 但是, 这些催化剂均需在氮气下才可较好地催化 Heck反应, 因而, 不利于其工业应用. 因此, 进一步寻找合适的载体制备负载型钯的配合物催化剂, 使其在低温和无需氮气保护下即可很好地催化 Heck反应具有十分重要的现实意义.

聚丙烯脢纤维具有机械强度高、热稳定性好、价格低、易制备等特性. 本课题组通过对聚丙烯脢纤维分子中 -CN 进行改性得到含  $-\text{NH}_2$  和  $-\text{OH}$  官能团的脬胺脢纤维. 在脬胺脢纤维与金属阳离子形成配合物方面, 本课题组建立了脬胺脢纤维金属配合物的制备方法<sup>[15~18]</sup>. 本文利用脬胺脢纤维与钯离子进行配位反应, 获得脬胺脢纤维-钯(Ⅱ)配合物, 并以其作为催化剂, 考察其对 Heck反应的催化性能. 结果显示, 脬胺脢纤维-钯(Ⅱ)配合物对 Heck反应具有很好的催化性能, 且无需  $\text{N}_2$  保护, 条件温和, 反应结束后易于从体系中分离可以重复使用, 为钯催化 Heck反应探索了一条具有实用意义的途径.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

试剂: 聚丙烯脢纤维 (PAN, 安庆石油化工集

收稿日期: 2010-02-03 修回日期: 2010-02-20

基金项目: 国家自然科学基金 (20771002).

作者简介: 吴琦, 男, 生于 1985年, 硕士生.

1) 通讯联系人, Tel: (0553) 2871254; E-mail: wq@ahut.edu.cn

团); 乙醚、无水碳酸钠、盐酸羟胺 ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ )、二氯化钯、水合肼 (50%)、N,N-二甲基甲酰胺 (AR 国药集团化学试剂有限公司); 丙烯酸、苯乙烯、三丁胺、三乙胺、碘苯、溴苯、4-碘苯甲醚、4-碘硝基苯 (CP 国药集团化学试剂有限公司)。

仪器: X-4 数字显示显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司); S4800 高分辨场发射扫描电镜 (日本日立公司); D8 系列 X 射线衍射仪 (德国布鲁克公司); WQF300 傅里叶变换红外光谱仪 (北京第

二光学仪器厂); Kratos Axis 型 X 射线光电子能谱仪 (英国 Kratos 公司)。

## 1.2 偕胺肟纤维-钯 ( II) 配合物的制备

偕胺肟纤维按文献 [19] 的方法制备。量取 0.01 mol/L 的二氯化钯溶液 14.2 mL 放入烧杯中, 准确称取 0.4 g 偕胺肟纤维置于其中进行配位反应 15 min, 取出后洗涤, 室温下晾干即得偕胺肟纤维-钯 ( II) 配合物 (AOCF-Pd( II) )。经测定 AOCF-Pd( II) 中钯含量为 3.76% (质量百分比)。AOCF-Pd( II) 的合成路线见图 1。

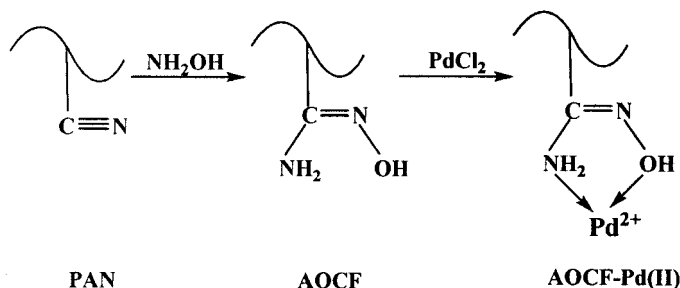


图 1 AOCF-Pd( II) 的合成路线图

Fig 1 The synthetic route of AOCF supported Palladium complex

## 1.3 芳基碘与苯乙烯的 Heck 偶联反应

在圆底烧瓶中加入一定量 AOCF-Pd( II) 、10 mmol 碘代苯、15 mmol 苯乙烯、30 mmol 三丁胺和 6 mL N,N-二甲基甲酰胺, 在一定温度下回流反应。反应结束后, 冷却至室温, 过滤出 AOCF-Pd( II) , 向滤液中加入 10 mL 乙醚萃取, 静置一段时间后分离出上层的醚溶液, 分别用 10 mL 3 mol/L 盐酸、10 mL 4 mol/L 盐水洗涤, 无水硫酸镁干燥, 醚溶液经浓缩得粗产物, 进一步用 95% 乙醇重结晶得到纯品。

## 1.4 芳基碘与丙烯酸的 Heck 偶联反应

在圆底烧瓶中加入一定量 AOCF-Pd( II) 、10 mmol 碘代苯、15 mmol 丙烯酸、30 mmol 三丁胺和 6 mL N,N-二甲基甲酰胺, 在一定温度下回流反应。反应结束后, 冷却至室温, 过滤出 AOCF-Pd( II) , 加入 50 mL 水和 2 g 碳酸钠, 搅拌 15 min 过滤, 滤液用 2% HCl 酸化, 立即产生大量白色固体, 过滤, 水洗至中性, 室温晾干即得产物, 进一步用 95% 乙醇重结晶得到纯品。

# 2 结果与讨论

## 2.1 AOCF-Pd( II) 的表征

2.1.1 FTIR 表征分析 图 2 中显示的 1659  $\text{cm}^{-1}$  可归属为 N-H 的特征吸收峰, 1037  $\text{cm}^{-1}$  可归属

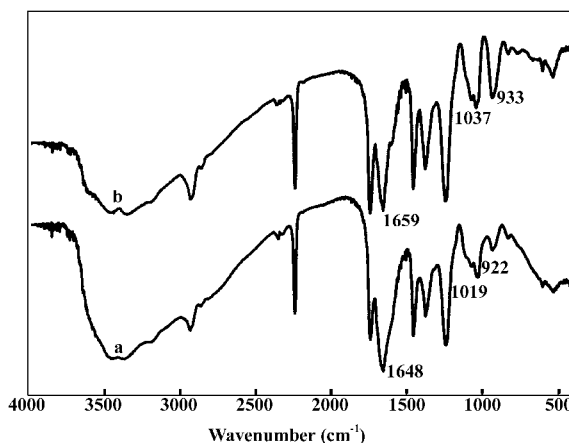


图 2 AOCF 和 AOCF-Pd( II) 的红外特征谱图

Fig 2 FTIR spectra of AOCF and AOCF-Pd( II)

为 C-N 的特征吸收峰, 而 933  $\text{cm}^{-1}$  可归属为 N-O 的特征吸收峰, 比 AOCF 中的相应峰分别向高波数移动了 11  $\text{cm}^{-1}$ 、18  $\text{cm}^{-1}$  和 11  $\text{cm}^{-1}$ , 这说明 AOCF 中的  $-\text{NH}_2$  和  $-\text{OH}$  官能团与 Pd( II) 发生了配位, 从而引起上述三个官能团的特征吸收峰发生了偏移。综上所述, 钯离子与 AOCF 上的  $-\text{OH}$  和  $-\text{NH}_2$  发生配位形成了 AOCF-Pd( II) 配合物。

2.1.2 XPS 表征分析 表 1 为金属 Pd、PdCl<sub>2</sub>、AOCF、AOCF-Pd( II) 的 X 射线光电子能谱数据。由表 1 可知, AOCF-Pd( II) 中的 Ni s、O 1s 的结合能与其在 AOCF 中相应的结合能相比均有所变化,

表 1 Pd PdCl<sub>2</sub>, AOCF和 AOCF- Pd( II)的 XPS数据  
Table 1 Data of XPS for Pd PdCl<sub>2</sub>, AOCF and AOCF- Pd( II)

Sample	Binding energy	Binding energy	Binding energy
	of Pd 3d <sub>5/2</sub> ( eV)	of N1 s ( eV)	of O1 s ( eV)
Pd	335.5		
PdCl <sub>2</sub>	338.0		
AOCF		399.8 400.8	532.4
AOCF- Pd( II)	337.7	399.8	532.3
		400.8	534.1

说明 Pd( II)与 AOCF之间发生了配位。

由结合能数据可见：(1) AOCF中各个 O的化学环境相同，所以 XPS谱图中只有一个 532.4 eV的单峰，而 AOCF- Pd( II)中 O1 s有两组结合能数据，其中一个结合能值(532.3 eV)与 AOCF中 O1 s的结合能值相近，说明 AOCF与钯配位后纤维表面仍含有未配位的 -OH官能团，而参加与 Pd( II)配位的 O则因提供孤对电子引起自身电子云密度降低，导致其结合能值增大 1.7 eV。(2) AOCF- Pd( II)中 N1 s有两组结合能数据，分别为 399.8、400.8 eV，并且均比 AOCF中的高，说明 -NH<sub>2</sub>中的 N原子提供孤对电子与 Pd( II)形成配位键，导致其自身电子云密度降低，引起结合能增加 0.5 eV；同时，-OH中 O原子与 Pd( II)配位引起 C=N中 N原子周围电子排布的改变，从而导致其结合能也增加(0.3

eV)。此外，Pd( II)与 AOCF发生配位后，O和 N原子向 Pd( II)提供电子，引起 Pd( II)中电子结合能减小，故 AOCF- Pd( II)中 Pd 3d<sub>5/2</sub>的结合能值与 PdCl<sub>2</sub>相比降低了 0.3 eV。综上所述，可以认为 AOCF与二价钯发生配位形成了 AOCF- Pd( II)配合物。

2.2 AOCF-Pd( II)的催化性能研究

2.2.1 反应温度对催化性能的影响 Heck反应一般需要在加热的条件下进行，有些温度甚至高达 160 ℃，而负载型钯配合物催化芳基碘的 Heck反应所需要的温度较低，一般在 100 ℃左右<sup>[20]</sup>，AOCF- Pd( II)在空气中及较低温度下就可较好的催化 Heck反应。以碘苯与苯乙烯的反应为例，考察了 AOCF- Pd( II)在不同温度下对反应的催化性能影响，结果见表 2。

表 2 反应温度对催化性能的影响  
Table 2 Effect of reaction temperature on catalytic performance

Entry <sup>a</sup>	AOCF-Pd( II) / g	Temperature (℃)	Time/h	Yield (%) <sup>b</sup>
1	0.06	60	3	80.4
2	0.06	70	3	84.1
3	0.06	80	3	86.8
4	0.06	90	3	88.8
5	0.06	100	3	88.5
6	0.06	110	3	87.7

<sup>a</sup> All reactions were carried out with AOCF-Pd( II) (0.06 g), iodobenzene (10 mmol), styrene (15 mmol), tributylamine (30 mmol) and DMF (6 mL) in the air for 3 h.

<sup>b</sup> Isolated yield.

由表可知，在 DMF作为溶剂的条件下，碘苯与苯乙烯的反应在 60 ℃下即可进行，产率达到 80.4%，随着温度的升高，产物的产率逐渐提高。当温度升高到 90 ℃时，产物产率达到最大(88.8%)。此后温度继续升高，产物产率有所下降，这可能是因为温度过高，导致副产物增加的缘故。由此可知，在 AOCF- Pd( II)配合物催化碘苯与苯乙烯的反应中，90 ℃为最佳反应温度。

2.2.2 催化剂用量对催化性能的影响 催化剂用量对反应的催化活性也有较大影响。同样以碘苯与苯乙烯的反应为例，以 DMF作为溶剂，在 90 ℃下考察了催化剂用量对反应性能的影响，结果见表 3。由表 3可知，当催化剂用量在 15 ~125 mg范围内时，产物产率随着催化剂用量的增加而逐渐升高，当催化剂用量为 125 mg时，AOCF-Pd( II)的催化活性最高，产物产率达到 91.3%，此后随着催化剂

表 3 催化剂用量对催化性能的影响  
Table 3 Effect of amount of catalyst on catalytic performance

Entry <sup>a</sup>	AOCF-Pd( II) ( g)	Temperature ( °C)	Time ( h)	Yield (%) <sup>b</sup>
1	0.015	90	3	83.4
2	0.03	90	3	85.5
3	0.06	90	3	86.8
4	0.125	90	3	91.3
5	0.25	90	3	91.4
6	0.5	90	3	90.9

<sup>a</sup> All reactions were carried out with AOCF-Pd( II), iodobenzene ( 10 mmol), styrene ( 15 mmol), tributylamine ( 30 mmol) and DMF ( 6 mL) at 90 °C in the air for 3 h.

<sup>b</sup> Isolated yield.

用量的继续增加, 产物产率基本保持不变. 因而, 在 90 °C下, AOCF-Pd( II) 配合物催化碘苯与苯乙烯的反应的最佳用量为 125 mg.

2.2.3 反应时间对催化性能的影响 当温度和催化剂用量一定时, 反应时间对产物的产率也存在一

定的影响. 时间过短, 反应未进行完全, 导致产率不高; 时间过长, 则有可能导致反应副产物增多, 从而影响产物的产率及纯度. 以碘苯与苯乙烯的反应为例, 以 DMF做溶剂, 考察时间对 AOCF-Pd( II) 的催化性能的影响, 结果见表 4. 由表可知, 当碘

表 4 反应时间对催化性能的影响

Table 4 Effect of reaction time on catalytic performance

Entry <sup>a</sup>	AOCF-Pd( II) ( g)	Temperature ( °C)	Time ( h)	Yield (%) <sup>b</sup>
1	0.125	90	3	91.3
2	0.125	90	4	91.5
3	0.125	90	5	93.2
4	0.125	90	6	97.6
5	0.125	90	7	91.8
6	0.125	90	8	90.0

<sup>a</sup> All reactions were carried out with AOCF-Pd( II) ( 0.125 g), iodobenzene ( 10 mmol), styrene ( 15 mmol), tributylamine ( 30 mmol) and DMF ( 6 mL) at 90 °C in the air.

<sup>b</sup> Isolated yield.

苯与苯乙烯的反应时间为 6 h时, 产物产率最高达到 97.6%, 此后随着反应时间的延长, 产物产率开始下降. 说明当温度为 90 °C、AOCF-Pd( II) 配合物催化剂的用量为 125 mg时, 碘苯与苯乙烯的反应的最佳反应时间为 6 h.

2.2.4 不同碱试剂对催化性能的影响 在芳基碘与共轭烯烃的 Heck偶联反应中, 活性中心 Pd(0) 在恢复过程中会产生 HI, 因此在反应体系中需要碱试剂来及时消除<sup>[8]</sup>. 以碘苯与苯乙烯的反应为例, 在最佳反应条件下, 即 AOCF-Pd( II) 为 0.125 g, 温度 T为 90 °C、时间 为 6 h, 我们考察了不同碱试剂 (三丁胺、三乙胺、碳酸氢钠、氢氧化钾) 对 AOCF-Pd( II) 催化 Heck反应的影响. 试验结果表明, 在以三丁胺、三乙胺、碳酸氢钠和氢氧化钾分别为碱试剂的条件下, 反式 1, 2-二苯乙烯的产率

分别为 97.6%、92.5%、2%、1.8%. 由此可以看出, AOCF-Pd( II) 在有机碱试剂中具有较强活性, 而在无机碱试剂中的催化活性很低, 这是因为当碳酸氢钠或氢氧化钾加入反应体系后, 因其一直以固体形态存在, 不能完全参与到反应体系中, 故产物产率不高. 因而, 三丁胺为反应的最佳碱试剂. 综上所述, AOCF-Pd( II) 催化碘苯与苯乙烯的最佳反应条件是: AOCF-Pd( II) 为 0.125 g, 反应温度为 90 °C、反应时间为 6 h, 碱试剂为三丁胺.

2.2.5 AOCF-Pd( II) 配合物催化剂的重复使用性能 催化剂的稳定性问题一直以来受到人们的高度重视. 在碘苯与苯乙烯的反应结束后, 将 AOCF-Pd( II) 配合物催化剂从反应体系中过滤出来, 经乙醇 (2×10 mL)、乙醚 (2×10 mL)、蒸馏水 (3×20 mL) 充分洗涤, 干燥后, 我们进一步考察了 AOCF-



表 6 反应产物的 FTIR 和 <sup>1</sup>H NMR 数据  
Table 6 FTIR and <sup>1</sup>H NMR data of products

Product	IR (KBr, ν/cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H NMR, δ (CDCl <sub>3</sub> or DMSO)
3a	3064, 3027 (A <sub>g</sub> , C—H); 1681 (C=O); 1623, 1573, 1495, 1453 (A <sub>g</sub> , C=C); 647, 781 (CH=CH); 978 (CH=CH); 772, 708 (C—H)	7.26~7.78 (A <sub>H</sub> )
3b	3076, 3057, 3019 (A <sub>g</sub> , C—H); 1654 (C=O); 1598, 1577, 1496 (A <sub>g</sub> , C=C); 963 (CH=CH); 764, 691 (C—H)	7.13 (CH=CH); 7.28~7.55 (A <sub>H</sub> )
3c	3110, 3050 (A <sub>g</sub> , C—H); 1688 (C=O); 1630, 1604, 1595, 1525 (A <sub>g</sub> , C=C); 669, 764 (CH=CH); 987 (CH=CH); 840, 757 (C—H)	7.91~8.19 (A <sub>H</sub> ); 12.25 (COOH)
3d	3077, 3025 (A <sub>g</sub> , C—H); 1678 (C=O); 1632, 1598, 1515 (A <sub>g</sub> , C=C); 971 (CH=CH); 767, 694 (C—H)	7.15, 7.29 (CH=CH); 7.34~8.36 (A <sub>H</sub> )
3e	2973, 2938 (CH <sub>3</sub> , C—H); 1682 (C=O); 1624, 1598, 1510 (A <sub>g</sub> , C=C); 736, 775 (CH=CH); 971 (CH=CH); 827, 773 (C—H)	6.92~7.52 (A <sub>H</sub> ); 3.85 (OCH <sub>3</sub> )
3f	2962, 2935 (CH <sub>3</sub> , C—H); 1686 (C=O); 1598, 1566, 1515 (A <sub>g</sub> , C=C); 690, 692 (CH=CH); 969 (CH=CH); 815, 751 (C—H)	6.96~7.52 (A <sub>H</sub> ); 3.84 (OCH <sub>3</sub> )

具有较高的催化活性. 由表 6 可以看出, 反应产物的 FTIR 和 <sup>1</sup>H NMR 数据均与文献 [ 22 ~25] 报道的相符.

2.3 反应后催化剂的 XRD 和 SEM 表征研究

环钯配合物催化的 Heck 反应一般分为预活化、氧化加成、配位与迁移插入、还原消去反应以及催化剂的再生过程<sup>[ 26]</sup>. 在 AOCF-Pd( II) 配合物催化芳基碘与共轭烯烃的 Heck 偶联反应中, AOCF-Pd( II) 配合物中的 Pd( II) 首先在加热的条件下与反应液中的组分进行预活化反应使 Pd( II) 还原为 Pd( 0), 随后芳基碘与 Pd( 0) 发生氧化加成反应, 进而随着共轭烯烃的配位与迁移插入生成新的 C—C 单键, 然后脱氢生成双键, 最后产物消去, 生成的氢卤酸被碱中和, Pd( II) 还原为 Pd( 0), 进而继续作用于催化反应.

对进行一次催化反应前后的 AOCF-Pd( II) 配合物进行了 XRD 和 SEM 表征分析, 如图 4、5 所示. 由图 4 可以看出, 以 AOCF-Pd( II) 配合物作为催化剂, 催化芳基碘与苯乙烯的反应后, 催化剂的 XRD 谱图在 2θ 角为 40.1° ( 111)、46.7° ( 200) 处产生的特征衍射峰与单质 Pd 的标准卡片 ( JCHDS PD-FIH05-0681) 基本一致, 说明 AOCF-Pd( II) 配合物上的 Pd( II) 被还原成 Pd( 0) 生成 AOCF-Pd( 0). 图 5 中 a、b 分别为 AOCF-Pd( II) 和其催化反应后纤维表面的 5 万倍 SEM 照片. 从图 5 中可以看出, 脲胺脲纤维与钯离子配位反应后生成的脲胺脲纤维-

钯 ( II) 配合物, 即 AOCF-Pd( II) 纤维表面很光滑, 形貌几乎没有变化. 从图 5b 中可以看出, AOCF-Pd

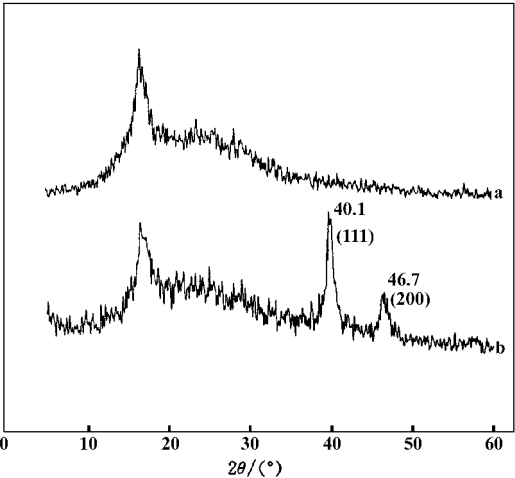


图 4 新鲜的 AOCF-Pd( II) 和催化反应后 AOCF-Pd( II) 的 XRD 谱图

Fig 4 XRD patterns of fresh AOCF-Pd( II) and AOCF-Pd( II) after reaction

a: fresh AOCF-Pd( II); b: AOCF-Pd( II) after reaction

( II) 进行催化反应后, Pd( II) 被还原为 Pd( 0) 在纤维表面形成圆球状的钯晶粒, 单个钯晶粒的粒径约为 100 nm.

因此, 由 XRD 和 SEM 谱图可以证实, 在 AOCF-Pd( II) 催化芳基碘与共轭烯烃的 Heck 偶联反应中, 真正起催化活性中心的是 Pd( 0), 此结果与文献 [ 27] 所报道一致即钯催化 Heck 反应的真正

活性中心是  $\text{Pd}(0)$ 。AOCF-Pd(II) 在反应体系中首先要经过预活化阶段还原为 AOCF-Pd(0)，然后参

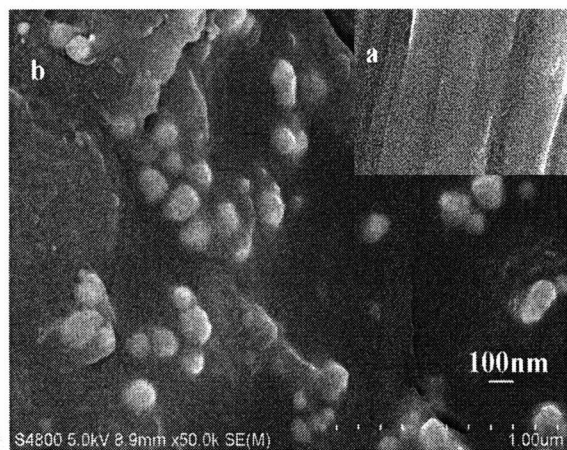


图 5 新鲜的 AOCF-Pd(II) 和其催化反应后的 SEM 照片

Fig. 5 SEM image of fresh AOCF-Pd(II)

and AOCF-Pd(II) after reaction: a) fresh AOCF-Pd(II);  
b) AOCF-Pd(II) after reaction

与到反应体系中进行循环催化反应。

### 3 结 论

以廉价易得的聚丙烯腈纤维 (PAN) 为原料, 通过脲胺胍化, 再在室温下与钯离子进行配位反应, 即可制得 AOCF-Pd(II) 配合物。考察了以 AOCF-Pd(II) 配合物作为催化剂催化碘苯与苯乙烯的 Heck 偶联反应, 实验结果表明最佳的反应条件为: AOCF-Pd(II) 配合物用量为  $0.125 \text{ g}$ 、温度为  $90^\circ\text{C}$ 、时间为  $6 \text{ h}$ 、三丁胺为碱试剂时, AOCF-Pd(II) 配合物催化剂具有最高的催化效率, 反式 1, 2-二苯乙烯的产率为  $97.6\%$ 。该催化剂的优越性在于其制备简单, 无须加入配体避免了含膦类化合物对环境的污染, 反应结束后通过简单的过滤分离, 即可重复使用。对于芳基碘与丙烯酸、苯乙烯的 Heck 反应, AOCF-Pd(II) 在温和条件下也具有较高的催化活性, 产物产率均可达到  $80\%$  以上。对于催化溴苯与丙烯酸、苯乙烯的 Heck 偶联反应, 该配合物则需要在较高温度 ( $160^\circ\text{C}$ ) 及较长时间 ( $24 \text{ h}$ ) 下才可进行催化反应, 其中肉桂酸的产率为  $30.3\%$ , 而反式 1, 2-二苯乙烯的产率可高达  $82.8\%$ 。

### 参考文献:

[1] Wang Zong-tin(王宗廷), Zhang Yun-shan(张云山), Wang Shu-chao(王书超), et al. Chin. J. Org. Chem. (有机化学) [J], 2007, 27(2): 143~152

[2] Heck R F. Org. React. [J], 1982, 27: 345~390  
[3] Ferraccioli R, Davide C, Catalani M. Tetrahedron Letters [J], 2004, 45(37): 6903~6907  
[4] Remi A, Veronique M, Jean P G. Tetrahedron Letters [J], 2002, 43(34): 5905~5908  
[5] Maris K, Kristine B. Chemosphere [J], 2002, 49(6): 685~689  
[6] Michael P C, Mark J P. J. Organomet. Chem. [J], 2005, 690(5): 1409~1411  
[7] Andrea B, Marco Z, Marino B. J. Mol. Catal. A [J], 2001, 173(1~2): 249~274  
[8] Zhou Jian-ming(周健民), Yang Yu-lin(杨育林), Zhao Lan(赵岚), et al. Chin. J. Org. Chem. (有机化学) [J], 2008, 28(5): 825~831  
[9] Shen Bin(沈彬), Li You(李游), Wang Zhi-fei(王志飞), et al. Chin. J. Catal. (催化学报) [J], 2007, 28(6): 509~513  
[10] Liu Pu(刘蒲), Wang Lan(王岚), Liu Yi-zhen(刘一真). J. Mol. Catal. (China) (分子催化) [J], 2004, 18(4): 275~280  
[11] Cai Ming-hong(蔡明中), Zhao Hong(赵红), Huang Yi-zheng(黄义争). Acta Polym. Sinica (高分子学报) [J], 2002, (4): 530~534  
[12] a) Wu Yu-feng(吴玉锋), Cui Yuan-chen(崔元臣). J. Mol. Catal. (China) (分子催化) [J], 2008, 22(6): 526~531  
b) Wang Yuan-ji(王元瑞), Li Ya-feng(李亚丰), He Yan-feng(何岩峰), et al. J. Mol. Catal. (China) (分子催化) [J], 2009, 23(6): 517~522  
[13] Yuan Ding-dong(袁定重), Zhang Qiu-yu(张秋禹). Industrial Catalysis(工业催化) [J], 2008, 16(10): 62~65  
[14] Zhang Lei(张磊), Cui Yuan-chen(崔元臣), Xu Rui(徐蕊), et al. Acta Polym. Sinica(高分子学报) [J], 2008, (11): 1043~1048  
[15] Wu Zhi-chuan(吴之传), Tao Tin-xian(陶庭先), Gao Hong-jun(高红军), et al. Chinese Rare Earths(稀土) [J], 2002, 23(5): 26~28  
[16] Tao Tin-xian(陶庭先), Wu Zhi-chuan(吴之传), Huang De-jin(黄德金), et al. Chemical Research and Application(化学研究与应用) [J], 2003, 15(6): 823~825  
[17] Tao Tin-xian(陶庭先), Wu Zhi-chuan(吴之传), Sun Zhi-jian(孙志娟). Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition) (华南理工大学学报(自然科学版)) [J], 2003, 31(9): 53~56  
[18] Wu Zhi-chuan(吴之传), Tao Tin-xian(陶庭先), Gao

[ 19] Hong-jun(高红军), et al Technology of Water Treatment(水处理技术)[ J], 2003 29(2): 92~95

[ 20] Tao Ting-xian(陶庭先), Wu Zhi-chuan(吴之传), Zhao Ze-qing(赵择卿). Synthetic Fiber in China(合成纤维)[ J], 2001 30(4): 32~33

[ 21] Zhao F Y Murakami K Shirai M Arai M J Catal [ J], 2000 194(1): 479~483

[ 22] Gao Hong-fei(高宏飞), Guo Xiang-qian(郭向前), Yang Gang(杨 刚), et al Chin J Org Chem (有机化学)[ J], 2007 27(1): 134~137

[ 23] Nasser J Habb F, Roya A Eur J Org Chem [ J], 2007 (13): 2197~2201

[ 24] Mu B Li T S Xu W J et al Tetrahedron J, 2007 63(46): 11475~11488

[ 25] Wu Yu-feng(吴玉峰), Zhang Le(张 磊), Cui Yuan-cheng(崔元臣), et al Petrochemical Technology(石油化工)[ J], 2009 38(7): 733~738

[ 26] Wang Z X Chai Z Y Eur J Org Chem [ J], 2007 (28): 4492~4499

[ 27] Shi Rong-hui(史荣会), Liu Ye(刘 晔), Liu Pu(刘 蒲), et al Progress in Chemistry(化学进展)[ J], 2007 3(2/3): 283~291

[ 28] Jake Y Wan L, Xia A B et al Tetrahedron Letters [ J], 2007 48 8843~8845

Synthesis of Chelating Fibers Containing Amidoxime Groups  
(AOCF) Supported Palladium( II) Complex and its Catalytic  
Properties for Heck Reaction

WU Qi WU Zhi-chuan TAO Ting-xian HUANG Ya REN Ru-fei  
(Dept. of Biochem. Engn., Anhui University of Technology and Science, Wuhu 241000, China)

**Abstract:** Chelating fibers containing amidoxime groups (AOCF) supported palladium complex (AOCF-Pd( II)) was synthesized from Polyacrylonitrile fiber via a simple method. The catalyst was characterized by FTIR, XPS etc. The catalytic performance for Heck reaction of iodobenzene with styrene was investigated under different reaction conditions. The results show that the catalyst has a high catalytic activity for the Heck reaction. After the catalyst was recycled for 8 times, the yield of 1, 2-stilbene is still higher than 80%. Moreover, the catalyst is easy to be separated after the reaction. For the different substrates of Heck reaction, the catalyst also shows excellent catalytic performance.

**Key words:** Polyacrylonitrile fiber; Amidoxime; AOCF-Pd( II); Heck reaction