

Pd(II) - 纤维配合物水相体系催化 Suzuki 反应研究

黄雅, 吴之传*, 任如飞, 陶庭先

(安徽工程大学 生物与化学工程学院, 安徽 芜湖 241000)

摘要: 以偕胺肟化的聚丙烯腈纤维(AOFs) 为载体和配体, 与 PdCl_2 溶液反应, 制备偕胺肟-Pd(II) 配合物纤维 [AOFs-Pd(II)]。以苯硼酸与碘苯为反应体系, DMF/ H_2O (V/V = 1) 水相体系为溶剂, 考察 AOFs-Pd(II) 催化 Suzuki 反应的催化性能, 并研究其催化机理。研究表明: AOFs-Pd(II) 对 Suzuki 反应具有很好的催化性能, 能重复使用 6 次以上, 且反应底物上取代基团的性质对 AOFs-Pd(II) 催化性能没有影响。在 1.34 g (11.0 mmol) 苯硼酸、1.12 mL (10.0 mmol) 碘苯、0.15 g AOFs-Pd(II)、30 mL 溶剂 DMF/ H_2O (V/V = 1)、2.77 g (33 mmol) NaHCO_3 、90 °C 下加热反应 5 h, 产率达 95% 以上; 并提出了 AOFs-Pd(II) 催化反应的机理。

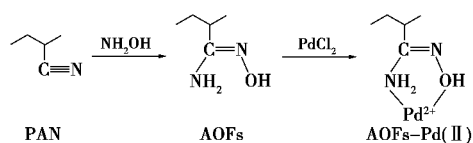
关键词: AOFs-Pd(II); Suzuki 反应; 催化性能; 催化机理

中图分类号: O647.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2012) 09-0792-05

目前, 联芳烃类偶联产物是现代有机合成中许多化合物的结构基元, 在医药、染料、农药及其精细化学品等方面有广泛的应用。而卤代芳烃和芳基硼酸的 Suzuki 反应是合成这类联芳基类物质的重要方法之一^[1]。

Suzuki 反应常用的 Pd 催化剂可分为均相型^[2-4]和非均相负载型^[5]。其中非均相负载 Pd 催化剂因操作简单、易与反应体系分离且能重复使用而成为研究热点。常见载体多是以颗粒状的无机物, 如活性碳^[6,7]、金属氧化物^[8,9]等, 通过模板法^[10]、电化学法^[11]、溅射法^[12]等将金属 Pd 负载到载体表面。近年来以高分子为载体, 特别是合成高分子因具有结构的灵活性成为负载金属催化剂的研究重点^[13-15], 配体的物理形态以颗粒状为主。另外, 通常 Suzuki 反应活性中心钯需要对空气及水汽敏感的膦配体, 反应条件较为苛刻。

本课题选择具有螯合能力的偕胺肟化聚丙烯腈纤维(AOFs) 与催化活性中心 Pd^{2+} 反应, 制备偕胺肟-Pd(II) 配合物纤维(AOFs-Pd(II)), 制备路线如下所示。AOFs-Pd(II) 是一种新颖的 Suzuki 反应催化剂, 其中纤维既是配体又是载体, 催化性能高, 反应在水相体系中进行, 条件温和,



AOFs-Pd(II) 的制备路线

The synthesis route of AOFs-Pd(II)

Pd 与纤维之间有配位键合, 稳定性好, 反应后易从反应体系分离, 使用寿命长, 能多次重复使用。为 Suzuki 反应的 Pd 负载催化剂制备探索新方法, 同时拓展 Pd 负载载体的新形式。合成路线如左下所示。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

XPert PRO 粉末 X-射线衍射仪(X'Pert Pro MPO, 荷兰飞利浦公司); 300 MHz 核磁共振谱仪(德国 Bruker 公司); X-4 数字显示显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司); S-4800 扫描电子显微镜、X-射线能谱仪(日本日立公司)。

聚丙烯腈纤维(安庆石化公司); 盐酸羟胺、碳酸钠、氯化钯、碘苯、苯硼酸、碳酸氢钠、4-硝基碘苯、4-碘苯甲醚、4-碘苯胺、4-碘苯乙酮、N,N-二甲基甲酰胺、乙酸乙酯、乙醇、三乙胺、碳酸钾、氢氧化钠(分析纯)。

1.2 实验步骤

1.2.1 AOFs-Pd(II) 的制备

配制 70 g/L 羟胺溶液, 在 60 °C 下加入聚丙烯腈纤维, 振荡反应 1.5 h 后, 取出, 清洗, 晾干, 制得白色偕胺肟纤维^[16] (AOFs)。

取 0.4 g 偕胺肟纤维, 在常温下与 0.02

收稿日期: 2011-12-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21171003, 20771002)。

作者简介: 黄雅(1987-), 女, 湖南岳阳人, 研究生, 主要研究方向为高分子金属配合物。

通讯作者: 吴之传, E-mail: tw3@ahpu.edu.cn。

mol/L PdCl₂ 反应 1 h 后,取出,用蒸馏水洗净晾干,制得黄色偕胺肟-Pd(II) 配合物纤维 [AOFs-Pd(II)]。

1.2.2 AOFs-Pd(II) 催化 Suzuki 偶联反应

在 100 mL 烧瓶中加入碱试剂、苯硼酸、溶剂、碘苯和 AOFs-Pd(II),在一定温度下加热搅拌回流。反应结束,趁热滤出催化剂 AOFs-Pd(II),并用适量 DMF 洗涤,滤液冷却后有白色晶体析出,向滤液中加入适量水,有大量晶体析出,过滤,粗产物用乙醇-水重结晶,干燥后测熔点并进行核磁共振分析。过滤出的催化剂 AOFs-Pd(II) 分别用蒸馏水、乙酸乙酯、蒸馏水洗涤,晾干,以备重复使用。Suzuki 反应方程式如下。



Suzuki 反应方程式

Suzuki reaction of aryl iodides and Phenylboronic acid

2 结果与讨论

2.1 AOFs-Pd(II) 对 Suzuki 反应催化性能研究

2.1.1 反应温度对 AOFs-Pd(II) 催化性能的影响

表 1 为反应温度对 AOFs-Pd(II) 催化性能的影响。结果显示,反应温度 90 °C 为最佳,分离产率达 95%。温度 < 90 °C,相同反应时间下产率低;温度 > 90 °C,分离产率并没有提高,而操作时发现纤维被轻微损伤,影响催化剂的使用寿命及重复使用性能。

表 1 反应温度对 Suzuki 反应的影响

Tab.1 The effect of reaction temperature on the Suzuki reaction

T/°C	60	70	80	90	100
产率/%	13	44	82	95	95

注:反应条件:1.12 mL (10.0 mmol) 碘苯、1.34 g (11.0 mmol) 苯硼酸、(0.2 g) AOFs-Pd(II)、3.02 g (36.0 mmol) NaHCO₃、30 mL DMF/H₂O (V/V=1),反应时间 6 h。

2.1.2 反应溶剂对 AOFs-Pd(II) 催化性能的影响

分别考察 H₂O、C₂H₅OH、DMF 和不同体积比 DMF/H₂O 混合体系为溶剂对 AOFs-Pd(II) 催化 Suzuki 反应的影响,结果如表 2。从表中可以看出,溶剂对催化剂催化性能影响很大,DMF:H₂O 体积比为 1:1 时产率高达 95%。纯 H₂O、

C₂H₅OH、DMF 作溶剂时,产率都较低。

表 2 溶剂对 Suzuki 反应的影响

Tab.2 The effect of solvents on the Suzuki reaction

序号	溶剂(V/V)	T/°C	产率/%
1	C ₂ H ₅ OH	78	74
2	DMF	90	46
3	DMF/H ₂ O (1:3)	90	80
4	DMF/H ₂ O (1:2)	90	91
5	DMF/H ₂ O (1:1)	90	95
6	DMF/H ₂ O (2:1)	90	50
7	H ₂ O	90	10

注:反应条件:1.12 mL (10.0 mmol) 碘苯、1.34 g (11.0 mmol) 苯硼酸、(0.2 g) AOFs-Pd(II)、3.02 g (36.0 mmol) NaHCO₃,反应时间 6 h,30 mL 溶剂,反应温度 90 °C。

2.1.3 碱对 AOFs-Pd(II) 催化性能的影响

表 3 为不同碱对 AOFs-Pd(II) 催化性能的研究。结果表明,使用无机碱 NaHCO₃ 时产率较高,达 95%,而用有机碱三乙胺和其他无机碱时产率较低,特别是在强碱环境下,催化剂 AOFs-Pd(II) 损伤严重。

表 3 碱对 Suzuki 反应的影响

Tab.3 The effect of bases on the Suzuki reaction

碱(碱:PhB(OH) ₂ / mol: mol)	产率/%	碱(碱:PhB(OH) ₂ / mol: mol)	产率/%
NaHCO ₃ (1:1)	72	Nt ₃ N (1:1)	47
NaHCO ₃ (2:1)	74	NaOH (3:1)	<5
NaHCO ₃ (4:1)	95	K ₂ CO ₃ (3:2)	50
NaHCO ₃ (3:1)	95	Na ₂ CO ₃ (3:2)	56

注:反应条件:1.12 mL (10.0 mmol) 碘苯、1.34 g (11.0 mmol) 苯硼酸、(0.2 g) AOFs-Pd(II)、30 mL DMF/H₂O (V/V=1),反应时间 6 h,反应温度 90 °C。

2.1.4 AOFs-Pd(II) 用量及反应时间对催化剂性能的影响

平行称取 0.05 g、0.1 g、0.15 g、0.20 g AOFs-Pd(II),在 1.12 mL (10 mmol) 碘苯、1.34 g (11 mmol) 苯硼酸、30 mL DMF/H₂O (V/V=1)、2.77 g (33 mmol) NaHCO₃、90 °C 下加热反应 6 h,分离产率分别为 35%、86%、95%、95%。结果表明 0.15 g AOFs-Pd(II) 为最佳催化剂用量。

表 4 反应时间对 Suzuki 反应的影响

Tab.4 The effect of reaction time on the Suzuki reaction

t/h	2	3	4	5	6
产率/%	35	44	80	96	96

注:反应条件:1.12 mL (10.0 mmol) 碘苯、1.34 g (11.0 mmol) 苯硼酸、(0.15 g) AOFs-Pd(II)、2.77 g (33.0 mmol) NaHCO₃、30 mL DMF/H₂O (V/V=1),反应温度 90 °C。

表 4 为反应时间对 AOFs-Pd(II) 催化性能的

影响,结果表明反应时间 5 h 为最佳反应时间,产率达 96%。


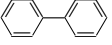
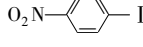
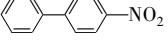
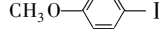
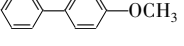
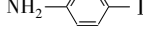
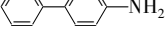
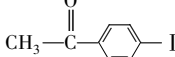
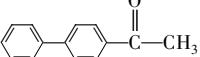
2.1.5 反应底物对 AOFs-Pd(II) 催化 Suzuki 反应的影响

本文选择一些带有不同取代基的碘代芳烃为反应底物与苯硼酸进行反应,考察取代基性质对 Suzuki 反应的影响,结果列于表 5。

由表 5 可知,无论碘代芳烃带有给电子基($-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$) 还是吸电子基($-\text{NO}_2$, $-\text{COCH}_3$), AOFs-Pd(II) 对其与苯硼酸的 Suzuki 反应表现都表现出较高的催化活性,其分离产率都能达到 95% 左右,因此, AOFs-Pd(II) 对芳基碘化物与苯硼酸反应的催化性能不受取代基基团的影响。

表 5 不同取代基团对 Suzuki 反应的影响

Tab. 5 The effect of substituents on the Suzuki reaction

序号	芳基碘	产物	产率/%
1			96
2			97
3			95
4			95
5			96

2.1.6 催化剂的重复使用

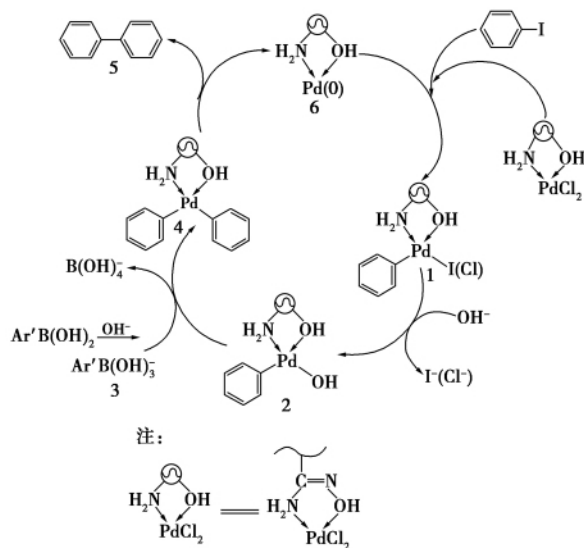
制备的 AOFs-Pd(II) 配合物纤维是一种非均相负载型催化剂,反应结束后可直接与反应体系进行分离。本课题考察了 AOFs-Pd(II) 催化碘苯与苯硼酸的 Suzuki 反应的重复使用性能。研究结果表明,催化剂重复使用 6 次,产物联苯的分离产率分别为 96%、96%、95%、93%、92%、84%。通过 SEM 观察,随着催化剂的多次重复使用,部分载体纤维被损伤,影响了催化活性,导致分离产率下降。

2.2 AOFs-Pd(II) 催化机理研究

2.2.1 AOFs-Pd(II) 催化机理

首先 AOFs-Pd(II) 与碘代芳烃进行插入加成,活性中心 Pd(II) 将 C—I 键断开,生成中间体 Pd(II) 配合物 1。然后, OH^- 进攻 1 中活性中心 Pd(II), Pd—OH 取代了 1 上极性相对较弱的 Pd—I(Cl) 键,形成中间体有机钯氢氧化物 2,同时 OH^- 与芳基硼酸反应生成中间体四价硼酸盐 3,其具较强富电性,极易向 Ar—Pd—OH 的金属

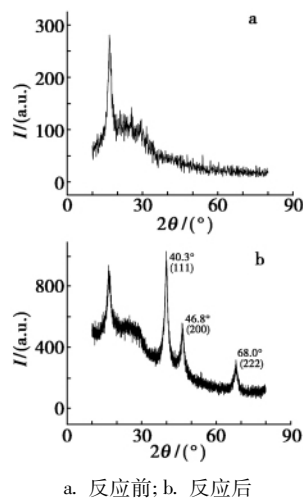
中心迁移,两方面的协同作用促使有机钯配合物 4 形成。4 再经还原消除形成偶联产物 5 和 Pd(0) 配合物 6。6 再与碘代芳烃氧化加成形成 Pd(II) 配合物 1,此后催化反应依次循环进行,机理如下所示。



AOFs-Pd(II) 催化碘苯的 Suzuki 反应机理
Catalytic mechanism diagram of AOFs-Pd(II)

2.2.2 XRD 分析

图 1 为催化反应前后 AOFs-Pd(II) 的 XRD 衍射图谱。催化反应前 AOFs-Pd(II) 是 Pd(II) 离子配合物, Pd(II) 离子与纤维间化学吸附(单层吸附), Pd(II) 无晶态形式, XRD 图上只出现 AOFs 纤维的衍射峰。催化后 AOFs-Pd(II) 的 XRD 图在 40.3° (111)、 46.3° (200)、 68.0° (222) 出现了 Pd(0) 的衍射峰^[17]。推测催化反应过程中有 Pd(0) 生成, Pd(0) 与 Pd(II) 同时参与了催化反应。



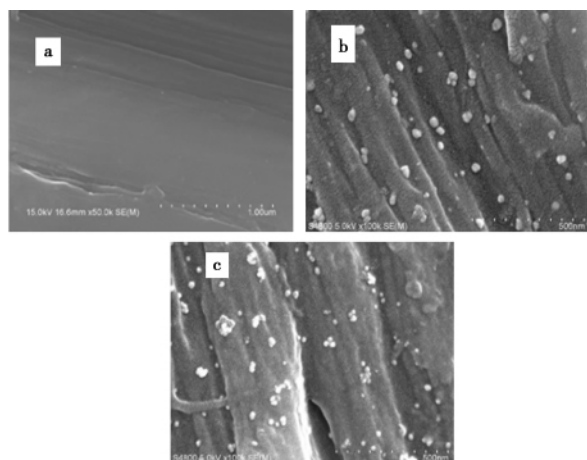
a. 反应前; b. 反应后

图 1 AOFs-Pd(II) 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of AOFs-Pd(II)

2.2.3 SEM 分析

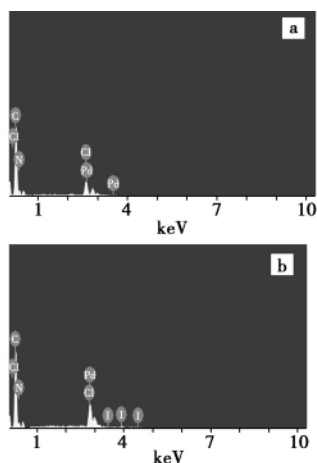
图2为不同反应时间后 AOFs-Pd(II) 的 SEM 照片。催化反应前 AOFs-Pd(II) 纤维表面很光滑, 没有颗粒存在(图2a); 催化反应后, AOFs-Pd(II) 表面有均匀的细小颗粒(图2b、c), EDS 分析, 颗粒为 Pd, 说明反应过程中发生 Pd(II) 与 Pd(0) 的转化。这与 XRD 分析结果相一致, 进一步说明催化反应过程中有 Pd(0) 生成, Pd(0) 与 Pd(II) 同时参与了催化反应, 并形成一个催化循环。另外, 反应后 AOFs-Pd(II) 的 EDS 图谱(图3)上出现了元素碘, 进一步证实中间体 Pd(II) 配合物 1 的生成。



a. 0 h; b. 2.5 h; c. 4 h

图2 不同反应时间 AOFs-Pd(II) 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of different reaction time of AOFs-Pd(II)



a. 反应前; b. 反应后

图3 AOFs-Pd(II) 能谱图

Fig. 3 Energy spectrum diagram of AOFs-Pd(II)

2.2.4 反应过程辅助分析

将实验 1.2.2 反应结束后的反应液加入 KIO₃ 和淀粉溶液, 溶液变蓝黑色, 说明溶液中有

I⁻ 存在。为了证实溶液中的 I⁻ 是碘苯的 C—I 键在 AOFs-Pd(II) 作用下断裂形成中间体 1 所致, 本文设计了另外 4 组对比实验如表 6 所示(表 6 中序号 2~4)。结果显示: 纯溶剂 DMF 溶液、纯碘苯溶液以及纯配体纤维和碘苯的溶液, 按反应条件进行后, 反应液均不能使 KIO₃ 和淀粉溶液显蓝黑色, 说明这些情况下碘苯的 C—I 键没有断裂, 反应溶液中无 I⁻ 存在, 且 DMF 及 AOFs 都不具有将 KIO₃ 还原为 I₂ 能力。碘苯中的 C—I 键只有在加入 AOFs-Pd(II) 时才会断裂, 部分碘以离子形式进入溶液中; 同时结合 EDS 谱图分析, 另一部分碘与 AOFs-Pd(II) 生成中间体 Pd(II) 配合物 1。

表6 对比实验

Tab. 6 Contrast experiment

序号	AOFs/ g	AOFs-Pd(II) / g	碘苯/ mmol	苯硼酸/ mmol	颜色
1	—	0.15	10	11	蓝黑
2	—	0.15	10	—	蓝黑
3	0.15	—	10	—	无变化
4	—	—	10	—	无变化
5	—	—	—	—	无变化

注: 反应条件: 2.77 g (33 mmol) NaHCO₃, 反应时间 5 h, 反应温度 90 °C, KIO₃, 淀粉溶液。V(DMF) / V(H₂O) = 1, 30 mL。

3 结论

具有螯合能力的偕胺肟化腈纶纤维, 可以同时作为配体和载体, 将 Pd(II) 配位负载到纤维表面, 得到一种新颖的 Suzuki 反应催化剂。纤维配位负载的钯催化剂对苯硼酸和碘苯反应体系具有催化活性高, 稳定性好, 条件温和, 在水相体系中进行反应, 能多次重复使用等优点, 是一种经济环保, 高效无毒的绿色催化剂。

参考文献:

- [1] 周少林, 徐利文, 夏春谷. Suzuki 偶联反应的最新研究进展[J]. 有机化学, 2004, 24(12): 1501-1502.
- [2] 刘春, 韩娜, 袁浩. 乙二醇中钯催化无配体的室温 Suzuki 反应[J]. 催化学报, 2011, 32(7): 1204-1207.
- [3] 刘宁, 刘春, 金子林. 醋酸钯催化甲苯中无配体的 Suzuki 反应[J]. 催化学报, 2010, 31(11): 1316-1320.
- [4] 刘亚伟, 牛芳芳, 牛慈笨. 表面活性剂参与的四苯硼钠与芳卤 Suzuki 偶联反应[J]. 化学试剂, 2011, 33(1): 13-16.
- [5] 颜美蛋, 冯秀娟. 负载钯催化的 Suzuki 偶联反应研究进展[J]. 有机化学, 2010, 30(5): 623-632.

- [6] 袁艳琴,王艳,郭圣荣. 双水相体系中 Pd/C 催化 Suzuki 偶联反应的研究 [J]. 化学试剂, 2010, **32**(5): 465-469.
- [7] 黄钟斌,严新焕,江玲超. 高效组合型 Pd/C 催化剂用于 Suzuki 偶联反应 [J]. 催化学报, 2010, **1**(1): 90-94.
- [8] FRANCESCO A, SARA C. An efficient and reusable catalyst based on Pd/CeO₂ for the room temperature aerobic Suzuki-Miyaura reaction in water/ethanol [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2010, **315**: 197-204.
- [9] 范国枝,邹兵,郑立辉. SiO₂-TiO₂ 负载钯催化剂的制备及其催化 Suzuki 反应研究 [J]. 化学工程, 2009, **37**(10): 36-38.
- [10] 牛新书,茹祥莉,李华. 双扩散 AAO 模板法制备 AgCl 纳米线及其光催化性能 [J]. 功能材料, 2008, **7**(39): 1 205-1 207.
- [11] 陈建军,李荣先,刘业翔. 纳米 TiO₂ 光催化剂的电化学法制备及其表征 [J]. 功能材料, 2003, **6**(34): 732-734.
- [12] 张飞鹏,张久兴,路清梅. 柠檬酸溶胶凝胶法制备 CaMnO₃ 热电粉体及其表征 [J]. 功能材料, 2009, **6**(40): 930-932.
- [13] 袁定重,张秋禹,金凤. 载钯高分子载体材料的最新研究进展 [J]. 材料科学与工程学报, 2009, **27**(2): 307-313.
- [14] 郑长青,李毅群,郑文杰. 乙二胺功能化纤维素负载纳米钯催化 Suzuki 反应的研究 [J]. 有机化学, 2009, **29**(12): 1 983-1 987.
- [15] 薛蔓,张士真,吴玉峰. 木质素-四乙烯五胺负载钯配合物的制备及对 Suzuki 反应的催化性能 [J]. 应用化学, 2010, **27**(7): 787-791.

- [16] 陶庭先,赵择卿. 螯合纤维的制备-聚丙烯腈纤维改性 [J]. 合成纤维, 2001, **30**(4): 32-33.
- [17] 吴琦,吴之传,陶庭先. 偕胺肟纤维-钯(II) 配合物的制备及其对 Heck 反应的催化性能研究 [J]. 分子催化, 2010, **24**(3): 254-261.

Catalytic properties of fibers-palladium(II) complex for Suzuki reactions in aqueous media HUANG Ya, WU Zhichuan*, REN Ru-fei, TAO Ting-xian (College of Bio-Chemical Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China), *Huaxue Shiji*, 2012, **34**(9), 792 ~ 796

Abstract: Amidoxime fibers-palladium(II) complex (AOFs-Pd(II)) was prepared by reaction of PdCl₂ with polyacrylonitrile fibers containing amidoxime groups. Fibers were used as carrier and ligand. The catalytic performance and mechanism for Suzuki reactions of phenylboronic acid with iodobenzene were investigated in DMF and H₂O mixture solvent (V/V = 1). The results show that AOFs-Pd(II) had a high catalytic activity for the reaction and can be used repeatedly over 6 times, and substituent groups of reaction substrate have no effect for its catalytic properties. When phenylboronic acid was 1.34 g (11.0 mmol), aryl iodide was 1.12 mL (10.0 mmol), AOFs-Pd(II) was 0.15 g, NaHCO₃ was 2.77 g (33 mmol), DMF/H₂O (V/V = 1) was 30 mL, reaction time was 5 h and reaction temperature was 90 °C, the yield was more than 95%. The catalytic mechanism of AOFs-Pd(II) was proposed.

Key words: AOFs-Pd(II); Suzuki reaction; catalytic performance; catalytic mechanism

2012 年《化学试剂》征订启事

《化学试剂》由中国分析测试协会、国药集团化学试剂有限公司、北京国化精试咨询有限公司主办,全国化学试剂信息站承办。每月 15 日出版,国内外公开发行人。本刊为中文核心期刊,是美国化学文摘社(CA)摘录频率最高的千种期刊之一;并于 1994 年首批入选《中国科学期刊引文数据库》成为中国科技论文统计源期刊;2001 年入选“中国期刊方阵”,被评为“双效”期刊。

热情欢迎各界人士订阅本刊

刊号: CN 11-2135/TQ, ISSN 0258-3283

国外总发行: 中国国际图书贸易总公司

国内定价: 16.00 元/期,全年 192.00 元

编辑部地址: 北京市 100006 信箱 16 分箱

电 话: 010-65283411

网 址: <http://www.chinareagent.com.cn>

邮发代号: 2-444

国外代号: M591

国内订阅处: 全国各地邮局

邮 编: 100006

传 真: 010-65281741

E-mail: webmaster@chinareagent.com.cn