**安徽工程大学**

**本科毕业设计（论文）任务书**

**2021 届 化学与环境工程 学院**

**应用化学 专业**

**学生姓名： 华晨扬**

**Ⅰ 毕业设计（论文）题目**

**中文：纤维负载Pd（Ⅱ）催化碘苯与苯乙烯连续流动偶联反应的研究**

**英文：Fiber load Pd catalyst iodine (Ⅱ) benzene and styrene continuous flow coupling reaction**

**Ⅱ 原始资料**

[1]董旭辉,陆思雨,高薇,吴之传.纤维铜配合物催化苯乙炔与邻碘苯甲酸选择性合成异香豆素和苯酞[J].安徽工程大学学报,2020,35(04):14-21.

[2]黄雅,吴之传,任如飞,陶庭先.Pd(Ⅱ)-纤维配合物水相体系催化Suzuki反应研究[J].化学试剂,2012,34(09):792-796.

[3]吴琦,吴之传,陶庭先,黄雅,任如飞.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(03):254-261.

[4]杨梅,鲜亮,席蓓,王平,蔡荣,马建.天然纤维负载铂金属催化剂的光化学制备及其催化应用[J].甘肃科技,2020,36(06):20-22+39.

[5]钟少锋.碳纳米纤维负载钯催化剂的制备及其催化性能[J].浙江大学学报(理学版),2015,42(04):426-429.

[6]王升华,罗博文,于威振,周志元,马怡然,邵立冬,辛志玲.连续流动状态下纳米碳管负载镍催化剂催化苯乙炔选择加氢反应[J].化工进展,2016,35(10):3201-3206.

[7]周波,梁仁校,曹中艳,周平海,贾义霞.钯催化吡咯环内共轭双键的Heck反应[J/OL].化学学报:1-5[2021-01-13].

[8]Xizheng Fan, Jingyi Yang, Qingqing Pang, et al. Ultrafine and Highly Dispersed Pd/SiO 2 for Suzuki−Miyaura Cross-coupling Reactions. 2021, :1-11.

[9]Mohsen Nikoorazm,Farshid Ghorbani,Arash Ghorbani-Choghamarani,Zahra Erfani.可重复使用的新型催化剂的合成、表征及在绿色条件下催化Suzuki和Heck反应:锚合在磁性纳米多孔的MCM-41上Pd(0)希夫碱络合物（英文）[J].催化学报,2017,38(08):1413-1422.

[10]赵晓霞,常宏宏,李兴,魏文珑.纳米钯催化芳基重氮盐的Suzuki和Heck偶联反应[J].有机化学,2015,35(02):478-483.

[11]任常玥,陈正军,杨明焱,杨德志,袁泽利,李新民.钯催化氟磺酸酚酯Suzuki反应合成三联苯类化合物[J].化学通报,2020,83(12):1133-1137+1148.

[12]徐梓淮,刘云义,闫红旭,Nafiu Sadi Bature,范天博,郭洪范.羧酸根改性Mg(OH)\_2负载的Pd催化剂在水相、无碱条件下高效催化Suzuki-Miyaura偶联反应[J].当代化工,2020,49(05):757-761+765.

**Ⅲ 毕业设计（论文）任务内容**

1、课题研究的意义

Suzuki 偶联反应的催化循环过程通常认为先是Pd(0)与卤代芳烃发生氧化-加成反应生成Pd(II) 的络合物 1，然后与活化的硼酸发生金属转移反应生成Pd(II)）的络合物 2，最后进行还原-消除而生成产物和Pd(0)。该反应对水不敏感，而且允许多种活性官能团的存在。优点中最为突出的是可以进行通常的区域和立体选择性的反应，尤其是，这类反应的无机副产物是无毒的并且易于除去，这就使得其不仅适用于实验室而且可以用于工业化生产。通过本课题的研究，将为Heck反应规模化进程提供技术基础。

2、本课题研究的主要内容

本课题为科研课题，主要内容为：先规模化制备出纤维负载过渡金属Pd（Ⅱ）催化剂,下一步建立固定床连续流动偶联反应体系，搭建反应装置，进行过渡金属Pd（Ⅱ）催化碘苯与苯乙烯连续流动偶联反应,探索最佳反应参数(如：物料比，流速，温度，取代基）的影响以及单位催化剂的最大产出量，为Heck反应规模化进程提供技术基础。

3、提交的成果

（1）毕业设计（论文）正文；

（2）开题报告一份；

（3）至少一篇引用的外文文献及其译文；

（4）附不少于10篇主要参考文献的题录及摘要。

指导教师（签字） 吴之传

教研室主任（签字） 朱贤东

批 准 日 期 2020年2月13日

接受任务书日期 2020年2月13日

完 成 日 期2020年6月 日

**主要参考文献的题录及摘要**

[1]  **【篇名】**纤维铜配合物催化苯乙炔与邻碘苯甲酸选择性合成异香豆素和苯酞[J]

**【作者】** 董旭辉，陆思雨，高 薇，吴之传＊

**【刊名】**安徽工程大学学报,2020,35(04):14-21

**【摘要】**以偕胺肟纤维（ＡＯＦｓ）为载体，负载二价铜离子得到纤维铜配合物（Ｃｕ（Ⅱ）－ＡＯＦｓ），以此作为催化剂， 催化邻碘苯甲酸与苯乙炔的环化反应。实验结果表明，控制反应条件可以区域选择性地合成异香豆素或苯酞 类化合物：在 Ｎ２ 气氛下，Ｃｕ（Ⅱ）－ＡＯＦｓ（８ｍｏｌ％，０．１ｇ）、苯乙炔（１ｍｍｏｌ）、邻碘苯甲酸（１．１ｍｍｏｌ）、ＤＭＦ （４ｍＬ）、ＮａＯＨ（２ｍｍｏｌ）在９０℃下反应４ｈ，反应以９３％的收率合成了异香豆素；当使用Ｃｓ２ＣＯ３ 代替 ＮａＯＨ 时，在４０℃下反应６ｈ，反应以９５％的收率合成了苯酞。反应具有良好的底物耐受性和区域选择性，且催化剂 制备简单，易与反应体系分离，可以回收处理后重复使用至少３次。

【**关键词**】纤维铜配合物;区域选择性;异香豆素;苯酞;重复使用;

[2]  **【篇名】**Pd( Ⅱ) -纤维配合物水相体系催化 Suzuki 反应研究[J]

**【作者】** 黄雅,吴之传,任如飞,陶庭先.

**【刊名】**化学试剂,2012,34(09):792-796

**【摘要】**以偕胺肟化的聚丙烯腈纤维( AOFs) 为载体和配体，与 PdCl2 溶液反应，制备偕胺肟-Pd( Ⅱ) 配合物纤维［AOFsPd( Ⅱ) ］。以苯硼酸与碘苯为反应体系，DMF/H2O( 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。研究结果表明: 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/H2O( V/V = 1) 、2. 77 g( 33 mmol) NaHCO3，90 ℃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;

[3]  **【篇名】**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]

**【作者】** 吴琦,吴之传,陶庭先,黄雅,任如飞.

**【刊名】**分子催化,2010,24(03):254-261

**【摘要】**以聚丙烯腈纤维为基体, 制备了偕胺肟纤维-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:偕胺肟纤维-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, 偕胺肟纤维-钯 ( II）配合物同样显示较好的催化性能。

【**关键词**】聚丙烯腈纤维;偕胺肟化;钯配合物;Heck反应;

[4]  **【篇名】**天然纤维负载铂金属催化剂的光化学制备及其催化应用[J]

**【作者】** 杨梅,鲜亮,席蓓,王平,蔡荣,马建.

**【刊名】**甘肃科技,2020,36(06):20-22+39

**【摘要】**设计并利用天然纤维（Natural cellulose，NC）实现了在温和反应条件下的 K2[PtCl4]前驱体甲醇还原负载反应。 还原产物铂原子纳米金属簇分布在 NC 表面及内部，从而获得了负载型催化剂 Pt@NC。 以扫描电子显微镜（SEM）、能量色谱 X射线光谱仪（EDS）以及红外光谱（FT-IR）等对 Pt@NC 催化剂的结构、组成和形貌进行了表征，紫外-可见分光光度法（UVVis）研究了其催化降解对硝基苯酚（4-NP）的性能。 实验显示，在可见光照条件下，K2[PtCl4]前驱体能够被还原为 Pt0 原子并以原子簇的形式均匀分布在 NC 管腔表面。 NC 表面含氧基团能够作为作用位点将铂纳米团簇结构稳定地固定在 NC 表面。 Pt@NC 催化剂催化降解 4-NP 反应中，表观一级反应速率常数为 0.19mim-1，显示出了较高的催化活性。

【**关键词**】可见光;天然纤维;铂纳米团簇;催化降解;

[5]  **【篇名】**碳纳米纤维负载钯催化剂的制备及其催化性能[J]

**【作者】** 钟少锋

**【刊名】**浙江大学学报(理学版),2015,42(04):426-429

**【摘要】**通过静电纺丝和碳化技术，将聚丙烯腈制备成碳纳米纤维并用于负载钯催化剂．扫描电镜（ＳＥＭ）表征结果显示，碳化过程虽使部分纤维融合，但纤维结构保持良好；透射电镜（ＴＥＭ）图显示，碳化过程中Ｐｄ原子有一定程度聚集，形成了直径约为１５ｎｍ的颗粒．催化结果表明，该催化剂对碘代芳烃和丙烯酸酯的 Ｈｅｃｋ偶联反应具有良好的催化活性，生成物反式肉硅酸酯的产率较高；该催化剂至少可以重复使用５次（保持催化活性不变），显示出良好的稳定性．

【**关键词**】静电纺丝;碳纳米纤维;Heck反应;钯催化剂;

[6]  **【篇名】** 连续流动状态下纳米碳管负载镍催化剂催化苯乙炔选择加氢反应[J]

**【作者】** 王升华,罗博文,于威振,周志元,马怡然,邵立冬,辛志玲.

**【刊名】**化工进展,2016,35(10):3201-3206

**【摘要】**采用浸渍法，以纳米碳管（CNT）为载体，制备了 Ni 负载量为 3.91%（质量分数）的 Ni/CNTs 催化剂。利用 X 射线衍射（XRD）、拉曼光谱、电感耦合等离子体发射光谱（ICP-OES）以及透射电镜（TEM）等技术对Ni/CNTs 催化剂进行了表征。在连续流动状态下通过一系列实验考察了温度、压力、氢气量以及流速对 Ni/CNTs催化苯乙炔选择加氢性能的影响，利用高效液相色谱仪 HPLC 对产品进行定性和定量分析。实验结果表明，催化剂 Ni/CNTs 对苯乙炔选择加氢反应具有一定的催化活性；反应的最佳温度为 20℃；压力对产品收率影响显著，微正压对反应有利；最佳氢气量为 24mL/min；产品收率随着反应液流速的增加而增大。

【**关键词**】Ni/CNTs催化剂;连续流动;苯乙炔;选择加氢;

[7]  **【篇名】**钯催化吡咯环内共轭双键的Heck反应[J/OL]

**【作者】** 周波,梁仁校,曹中艳,周平海,贾义霞.

**【刊名】**化学学报:1-5[2021-01-13]

**【摘要】**基于迁移插入策略， 研究了钯催化吡咯环内共轭双键的分子内Heck反应. 在温和的反应条件下， 以良好至优异的收率合成了一系列含有二氢吡咯及2-吲哚酮结构的螺杂环化合物. 同时， 以八氢联萘酚衍生的亚磷酰胺为手性配体， 初步探索该对映选择性反应， 获得中等水平的对映体过量值.

【**关键词**】钯;Heck反应;吡咯;吲哚酮;对映选择性

[8]  **【篇名】**Ultrafine and Highly Dispersed Pd/SiO 2 for Suzuki−Miyaura Cross-coupling Reactions

**【作者】** Xizheng Fan,Jingyi Yang,Qingqing Pang,Zhongyi Liu,Panke Zhang,Jing-He Yang.

**【刊名】**Catalysis Letters，2021, :1-11.

**【摘要】**Construction of heterogeneous Pd/SiO2 catalyst via the pollution-free strategy marked strong electrostatic adsorption has been reported for the application to Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions. The exposed negatively charged oxygen groups, which were converted from the hydroxyl groups on the surface of silica under the alkaline atmosphere, could effectively anchor palladium species to form ultrafine Pd nanoparticles (Pd NPs) with an average particle size of 1.3 nm and high dispersion (43%). Pd/SiO2 catalyst was endowed with the excellent catalytic performance which was that the yield of the Suzuki–Miyaura reaction between bromobenzene and phenylboronic acid at 40 °C was > 99% for 30 min and the TOF was ~ 80,000 h−1. The catalyst could be easily recovered and recycled by facile procedure without a significant decrease in catalytic activity, which was able to maintain the 90% yield after repeated for 8 times. In addition, a continuous flow reaction device was designed using the Pd/SiO2 catalyst to effectively improve the production efficiency of biphenyl. Pd/SiO2 catalyst constructed with the strategy of strong electrostatic adsorption (SEA) possesses uniformly dispersed and highly exposed Pd sites which can be easily transformed into electron-deficient Pdδ+ and strengthened stability for itself due to its strong interaction with the front surface of the carrier, and has been endowed the outstanding catalytic performance for Suzuki−Miyaura cross-coupling reaction.

【**关键词**】Pd/SiO2 · Heterogeneous catalyst · Strong electrostatic adsorption · Suzuki–miyaura

[9]  **【篇名】**Synthesis and characterization of a Pd(0) Schiff base complex anchored on magnetic nanoporous MCM‐41 as a novel and recyclable catalyst for the Suzuki and Heck reactions under green conditions [J]

**【作者】 Mohsen Nikoorazm,Farshid Ghorbani,Arash Ghorbani-Choghamarani,Zahra Erfani**

**【刊名】**催化学报,2017,38(08):1413-1422.

**【摘要】**A Pd Schiff base complex was immobilized onto the surface of magnetic MCM-41 (Fe3O4@MCM-41@Pd (0) -P2C) as a novel, eco-friendly, and recyclable heterogeneous nanocatalyst and fully characterized by FT-IR, VSM, EDS, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, thermogravimetric analyses, ICP-OES, and X-ray powder diffraction analysis. The Fe3O4@MCM-41@Pd (0) -P2C was investigated as a catalyst for the one-pot Suzuki and Heck reac-tions in PEG as a green solvent to provide the target products in excellent yields. The main advantages of using this catalyst include a short reaction time, green reaction conditions, a simple experimental procedure, non-use of hazardous organic solvents, low loading of the catalyst, and the ability to use various substrates. More importantly, the catalyst could be easily separated from the reaction mixture with the assistance of an external magnet and could be recovered and reused several times without significant loss of stability and activity.

【**关键词**】MCM-41; 磁性纳米颗粒; Suzuki反应; Heck反应; 聚乙二醇; 钯;

[10]  **【篇名】**纳米钯催化芳基重氮盐的Suzuki和Heck偶联反应[J]

**【作者】** 赵晓霞,常宏宏,李兴,魏文珑.

**【刊名】**有机化学,2015,35(02):478-483

**【摘要】**开发了一种使用纳米Al2O3作载体,由四三苯基膦钯衍生的纳米钯催化剂催化的使用芳基重氮盐作原料的高效绿色Suzuki和Heck偶联反应来制备联苯类和芳基烯类化合物的方法.该反应体系以乙醇作反应溶剂,在空气中于25℃下,催化剂可高效催化芳基重氮盐分别与芳基硼酸和烯烃的Suzuki和Heck偶联反应,各类考察的反应底物都给出较高的收率,而且催化剂循环利用4次后,其催化活性和反应收率都没有明显降低.

【**关键词**】纳米钯;Suzuki;Heck;Pd/Al2O3;联苯类化合物;芳基烯;

[11]  **【篇名】**钯催化氟磺酸酚酯Suzuki反应合成三联苯类化合物[J].

**【作者】** 任常玥,陈正军,杨明焱,杨德志,袁泽利,李新民.

**【刊名】**化学通报,2020,83(12):1133-1137+1148.

**【摘要】**发展了一个高效、简便合成三联苯类化合物的方法。以氯化钯为催化剂,碳酸钾与三乙胺为碱,无需加入任何配体,在乙醇水溶液中氟磺酸联苯酚酯与芳基硼酸进行Suzuki反应,可高效合成含有多种官能团的三联苯类化合物。该方法操作简便、无需氮气保护,且芳基硼酸自偶联副产物少,有利于产品的分离,为三联苯类化合物的合成提供了一条简便而高效的途径。

【**关键词**】钯;无配体;三联苯;氟磺酸酚酯;Suzuki反应;

[12]  **【篇名】**羧酸根改性Mg(OH)\_2负载的Pd催化剂在水相、无碱条件下高效催化Suzuki-Miyaura偶联反应[J].

**【作者】** 徐梓淮,刘云义,闫红旭,Nafiu Sadi Bature,范天博,郭洪范.

**【刊名】**当代化工,2020,49(05):757-761+765.

**【摘要】**采用胶体固定法将钯（Pd）纳米粒子负载到氢氧化镁（MH）载体上,其中MH由不同镁源制备并被羧酸根改性。将Suzuki-Miyaura偶联反应作为探针反应,探究不同Pd催化剂的催化活性。结果表明:在水相、无碱条件催化Suzuki-Miyaura偶联反应时,与以MgCl2、Mg（NO3）2、MgSO4为镁源制备的MH负载的Pd催化剂相比,以Mg（Ac）2为镁源得到的MH负载的Pd催化剂活性最高。尽管以MgCl2、Mg（NO3）2和MgSO4为镁源制备的MH负载的Pd催化剂的活性不高,但这些MH经羧酸根改性后再作为催化剂的载体,所制备的Pd催化剂的催化活性得到了显著的提高,催化反应的转化率可提升约45%。

【**关键词**】Suzuki-Miyaura偶联反应;钯催化剂;氢氧化镁;无碱;