**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**

华晨扬

（安徽工程大学化学与环境工程学院 安徽芜湖 241000）

**摘 要**

Heck反应是指卤代烃与活化不饱和烃在钯催化下，生成反式产物的反应。，是合成C-C键的有效反应之一。当前连续流动偶联反应多为微管小规模的流动反应，停留在实验室中的研究阶段，难以在工业生产中规模化反应。本文将进一步探究Heck连续流动偶联反应的最佳反应条件与影响因素，Heck反应规模化进程提供技术基础。

本文设计先自制AOFs-Pd（Ⅱ）催化剂，再以碘苯与苯乙烯为反应底物，在AOFs-Pd（Ⅱ）催化剂的催化下，发生偶联反应合成反式二苯乙烯的。在偶联反应中改变温度、流速、底物浓度，探究这三个条件对偶联反应的影响。再让同一部分催化剂多次催化反应的进行，通过其催化后反式二苯乙烯的产率，探究催化剂连续使用的寿命。

结论…，

**关键词**：Heck反应；流动反应；规模化；最佳实验条件

**英文版**

**目 录**

[**引 言** 1](#_Toc19283_WPSOffice_Level1)

**第1章 绪 论** 2

**第2章 实验部分**

**第3章 结果与讨论**

**结论与展望**

**致谢**

**参考文献**

## 插图清单

图 10

图 10

## 表格清单

表1 2

表2 2

# 引 言

# 第1章 绪 论

（**学术背景与实际意义；国内外发展概况及存在的问题；本课题的来源与探究的主要内容**）

## 钯催化的Heck反应

钯催化的Heck偶联反应是引入C＝C键的方法之一，卤代烃与不饱和烃在钯催化下，生成反式产物。Heck偶联反应可以得到肉桂酸酯类衍生物、二苯乙烯及其衍生物等某些医药中间体，在染料、医药等新型高分子材料的制备方面有着重要的应用价值，因此倍受人们的关注。



图1-1 Heck反应的基本原理

该反应的催化剂通常用Pd(0)，Pd(Ⅱ)或含Pd的配合物，其反应机理包含四个步骤：1）卤代烃对零价钯的氧化加成，生成二价的芳基钯化合物；2）烯烃化合物到钯上并插入到C-Pd键中间；3）β-H的消除，得到烯烃芳基化的偶联产物及Pd-H中间体HPdX；4）碱促使HPdX还原消除生成零价钯配合物完成循环.该反应在实际应用中存在着很多缺陷，催化剂钯的价格较为昂贵；使用的卤代烃中碘代芳烃的反应活性高，而较为廉价的溴代芳烃和氯代芳烃则反应活性低；同时在反应过程中也需要使用大量有机溶剂如DMF等等[王玉芳. 过渡金属Pd、Cu催化下的水相中Heck偶联反应的研究[D].天津大学,2014.]。

## Heck反应研究进展

目前对Heck偶联反应的研究中，有很多关于提升钯类催化剂的催化性能、催化剂重复利用相关的研究。

张胤琳等人使用六氟锑酸银为添加剂，实现了钯催化的芳基亚磺酸钠与丙烯酸酯在弱极性溶剂中通过脱硫Heck偶联反应合成肉桂酸酯类化合物[张胤琳,李超逸,李惠静,吴彦超.钯催化的芳基亚磺酸钠的脱硫Heck偶联反应[J].精细化工,2021,38(01):124-129.]。实验探究的结果表明，经六氟锑酸银活化后的钯类催化剂，对Heck偶联反应的反应收率提升极大，从16%提升到了75%。可他们采用的实验方法中选择的反应方法较为传统，将反应底物与溶剂至于反应瓶中反应。而且钯类催化剂众多，可能钯的配体改变，六氟锑酸银对催化剂的活化能力也会随之改变，甚至会无效。因此该方案虽然对Heck偶联反应的产率有较大的提升，但局限性较大。

姜佳林等人合成了一种纳米金属催化剂，将3nm左右的Pd纳米粒子均匀稳定的负载在sPS-NMe2/活性炭复合载体上，制得了纳米钯催化剂Pd@sPS-NMe2/AC(Pd含量3.0%(重量百分比))。使用该催化剂催化4-溴苯乙酮与丙烯酸甲酯间的Heck反应，120 ℃反应2 h偶联产物的收率达90%, 温度升高至150 ℃反应1 h偶联产物的收率就高达96% ，在溴代烃本来偶联反应的活性较差的前提下，这样的收率是很高的。并且该催化剂有着较强的稳定性，循环使用5次仍然能保持较好的催化性能。纳米金属催化剂因优异的催化性能，被广泛的使用与有机合成中。该实验也很好的利用了这一点，也获得了不错的效果，同时也保证了催化剂可以保持较高催化性能多次循环使用。该实验在催化剂的研究上是很有价值的，但是在获得较为优秀的催化剂后并没有改进反应方式，在当前诸多对催化剂的研究中无法脱颖而出。[姜佳林,姜磊,侯召民,郭方.Pd@sPS-NMe\_2/AC纳米催化剂制备及在偶联反应中的应用[J].分子催化,2020,34(01):72-80.]

吴之传等人以聚丙烯腈纤维为基体, 制备了偕胺肟纤维-钯 (Ⅱ) 配合物，该配合物在碘苯与苯乙烯的Heck反应中，在较温和的条件下有着很好的催化性能，而且经重复使用8次后，1, 2-二苯乙烯的产率仍达80%以上。钯类催化剂有很多种，均相催化剂PdCl2、Pd(OAc)2或Pd(PPh3)2Cl2等虽有很强的催化性能，但难以从反应体系中分离，造成钯流失。这即会污染产物，也会让贵重金属钯难以回收，而该实验先通过对聚丙烯腈纤维分子中- CN进行改性得到含-NH2和-OH官能团的偕胺肟纤维，再利用偕胺肟纤维与钯离子进行配位反应, 获得偕胺肟纤维-钯(II)配合物,再用其作为催化剂催化Heck反应，也有很好的催化性能，且反应条件温和，反应结束后易于从体系中分离从而重复使用，该催化剂的无论是在机械强度、热稳定性，还是制备难度与成本上，都有着极大的优势[★★★★★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.]，因此在本次探究中，会使用这种催化剂，并在其基础上更换不同的反应方式，探究更佳的反应参数。（差不多先到这，之后再根据字数看看要不要在补充）

（Heck反应现有的反应方式，在什么容器里，效率如何等等现状…）

为了让Heck反应能更好的应用于工业生产，本次实验将自制纤维负载的钯催化剂，并采用当前较为新颖的连续流动法，探索最佳反应参数，为Heck反应规模化进程提供理论与技术基础。

## 1.3 连续流动法

连续流动化学，即持续工艺，首先分别以适当流速将两个或多个物料经混合装置充分混合后泵入管式、填充床或微通道反应器中，流经反应器的同时发生化学反应，并在出口处收集反应液或继续泵入下一工序。在间歇反应器中，将催化剂、底物和溶剂等物料加入到反应器中，搅拌至反应结束，随后通过过滤将固体和液体分离；反应过程中催化剂的浓度相对较低，且产物始终停留在反应器中易发生副反应。在连续流反应器中，催化剂固定在反应器通道中，底物流经反应器的同时发生催化反应，反应结束后，催化剂留在反应器中，便于回收。除了便于分离外，由于减少了对环境的暴露，催化剂的使用寿命可能得到改善。反应器内处理的溶液量少，催化剂的浓度相对较高，从而提高了反应速率。此外，由于产物及时流出反应器，减少副反应的发生，提高了反应的转化率[李成涛,刘涛,张小红,吴成军,孙铁民.连续流动化学的优势及应用[J].中南药学,2019,17(08):1196-1203.]。（连续流动反应的优点，先写这么多）

Batoul Ahmed-Omer等人使用微通道的微流系统，以DMF为溶剂，碘苯、丙烯酸甲酯、三乙胺为反应底物，Pd（PPh3）4为催化剂。70℃的油浴下流动35min，其产物肉桂酸甲酯的收率达到了97%。这的确是充分的利用了流动反应的优势，在微流系统中让物料与催化剂得到了充分的接触。虽然得到了较为可观的产物收率，但是该实验没有进一步探究更多的反应条件。他们使用了两种不同的溶剂，纯DMF和DMF/乙二醇（4:1）这两种溶液对反应的影响，而溶剂的不同相对影响较小。而且微通道不利于规模化的反应，本实验将更换反应流动床装置来做进一步的探究[Batoul Ahmed-Omer, David A. Barrow, Thomas Wirth. T Heck reactions using segmented flow conditions. Tetrahedron Letters, 50(26), 3352–3355.]。

Luigi Vaccaro和Chiara Petrucci等人也在让Heck反应可以更高效的进行上做出了探究。他们首先使用碘苯与过量丙烯酸甲酯在DMF/H2O为4:1比例的溶剂中使用固体作为载体的钯类催化剂催化下进行了这个很有代表性的Heck反应，这个条件能在不损失催化效率的情况下成功循环使用两个周期。同时改变温度和底物浓度以及反应溶剂，综合比较。他们发现溶剂使用水和乙腈比DMF与水更适合作反应的溶剂。并选择130℃，碘苯与丙烯酸甲酯等量进行反应，Heck反应效率最高。可他们在后续发现使用的反应器中的机械搅拌导致催化剂固体碎裂，难以回收，再更大的规模反应中，催化剂用的固体材料更无法恢复性的破碎。这时他们把注意力放到了使用流动技术上，将催化剂的固体材料放置于流动床反应器上，温度设为130℃，反应底物与溶剂以2.0mL/min的低流速泵人流动床装置中，反应用时达到了4.5h，产物收率是很可观的。虽然这种低流速的反应用时长，难以规模化，但该反应实际反应过程是在流动床中进行的，反应物与催化剂接触的时间有限，且产物不会与反应底物产生别的副反应。而且用的溶剂和催化剂都能很好的回收，因此流动反应在催化反应中有着很优异的表现，而且是更符合绿色化学的 [Luigi Vaccaro, Chiara Petrucci, Giacomo Strappaveccia, at all. An E-Factor Minimized Protocol for a Sustainable and Efficient Heck Reaction in Flow. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2(12), 2813–2819. DOI: 10.1021/sc500584y • Publication Date (Web): 13 Oct 2014]。而本次探究中将常识更多的温度与流速和底物浓度来进一步探究Heck反应效率的影响因素。

（连续流动反应的应用现状，这里找点suziki flow, heck flow的外文文献，反正只要突出流动的应用与优点的都能用）

（如果能找到合适的文献的话，再写点连续流动反应应用在Heck反应里的现状）

（AOFs-Pd（Ⅱ）的合成方法，实验部分可以在这篇里借鉴）

# 第2章 实验部分

## 仪器与试剂

试剂：聚丙烯腈纤维 (PAN, 安庆石油化工集团) ;乙酸乙酯、盐酸羟胺 (NH2OH·HCl)、二氯化钯、N, N-二甲基甲酰胺 (AR, 国药集团化学试剂有限公司) ;苯乙烯、三乙胺、碘苯。

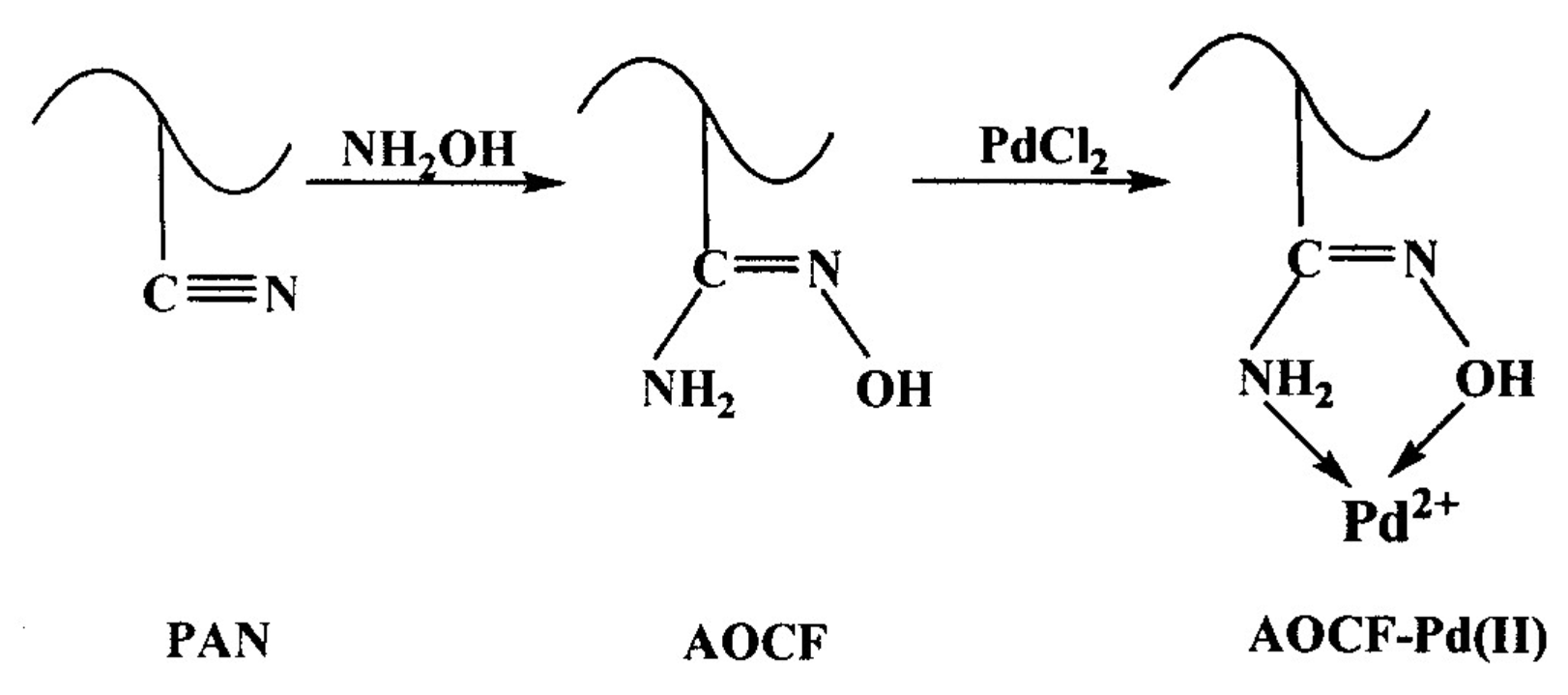
仪器：振荡水浴锅、蠕动泵、核磁共振、液相质谱。。。

## 偕胺肟纤维-钯（Ⅱ）制备

首先将聚丙烯腈纤维改性，方法如下。称取一定量的聚丙烯睛(PAN)纤维，放在按一定配比的盐酸经胺和碳酸钠的溶液中，在一定温度下恒温反应若干时间，取出纤维，洗涤、烘干、称重，计算睛基的转化率：η转化率=(△W×53/W0×33)/0.85,式中，W0-处理前纤维的重量；△W-处理后纤维的实际增量；53-PAN中链节-CH2-CH(CN)-的分子量；33-NH2OH的分子量；0.85-腈纶中PAN约占的百分比[陶庭先,吴之传,赵择卿.螯合纤维的制备——聚丙烯腈纤维改性[J].合成纤维,2001(04):32-33+42.]。

聚丙烯腈纤维改性的具体操作如下，先称取100g聚丙烯腈纤维5份，分别将每份纤维浸入0.2、0.4、0.6、0.8、1.0mol/L的盐酸羟胺溶液中，在63℃的水浴下振荡。每30min取出纤维，用蒸馏水将纤维pH洗值7左右，再干燥称重，计算纤维的实际增量△W，直到转化率达到45-55%。

再制备偕胺肟纤维**-**钯（Ⅱ）配合物，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15min, 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) ) [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.]。催化剂的合成路线如图。



AOCF-Pd (II) 的合成路线图

## 连续流动偶联反应的影响因素

## 2.3.1 探究温度对偶联反应的影响

将2g的AOCF-Pd (II)催化剂填充到流动床反应器中，将反应溶剂100ml的DMF加入到圆底烧瓶中，再逐个加入碘苯与苯乙烯，浓度分别为50mmol/L，55mmol/L。使用蠕动泵控制流速在10ml/min，分别在温度为40℃、50℃、60℃、70℃、80℃、90℃下连续流动一次，反应结束后使用液相色谱检测产率。

## 2.3.2 探究流速对偶联反应的影响

将2g的AOCF-Pd (II)催化剂填充到流动床反应器中，将反应溶剂100ml的DMF加入到圆底烧瓶中，再逐个加入碘苯与苯乙烯，浓度分别为50mmol/L，55mmol/L。将温度控制在70℃，分别在流速为10ml/min、15ml/min、20ml/min、25ml/min、30ml/min下连续流动一次，反应结束后使用液相色谱检测产率。

## 2.3.3 探究底物浓度对偶联反应的影响

将2g的AOCF-Pd (II)催化剂填充到流动床反应器中，将反应溶剂100ml的DMF加入到圆底烧瓶中，温度控制在70℃，流速控制在10ml/min，再逐个加入碘苯与苯乙烯，控制二者浓度为40mmol/L和44mmol/L、50mmol/L和55mmol/L、60mmol/L和66mmol/L、70mmol/L和77mmol/L、80mmol/L和88mmol/L、90mmol/L和99mmol/L、100mmol/L和110mmol/L分别连续流动一次，反应结束后使用液相色谱检测产率。

## 催化剂连续使用寿命的探究

# 第3章 结果与讨论