

文章编号: 1000-5862(2012)02-0189-04

曲克芦丁-Pd/Ce 双金属催化剂对 Heck 反应催化性能研究

时文中¹, 徐启杰^{1,2}, 刘雷英^{1,2}, 刘大勇¹, 崔元臣²

(1. 黄淮学院化学化工系, 河南 驻马店 463000; 2. 河南大学特种功能材料重点实验室, 河南 开封 475000)

摘要: 制备了曲克芦丁-Pd/Ce 双金属配合物催化剂, 考察了催化剂对芳基卤和取代基芳基卤与丙烯酸的 Heck 芳基化反应的催化性能. 结果表明: 在反应温度为 80 °C、反应时间为 8 h、TBABr 作为溶剂和三丁胺作为碱的条件下, 曲克芦丁-Pd/Ce 双金属配合物能够有效地催化 Heck 芳基化反应, 产率达 85% 以上. 该催化剂对不同取代基芳基卤与丙烯酸的 Heck 反应也有很好的催化性能.

关键词: 曲克芦丁; 氯化钯; 氧化铈; 催化; Heck 反应

中图分类号: O 657.3

文献标志码: A

0 引言

Heck 反应^[1-2]是一步生产 C—C 单键的偶联反应, 对该反应体系中催化剂的研究较为深入, 其中第八副族和第一副族元素成为该类反应催化剂的首选. 金属钯及其配合物^[3-6]等均相催化剂成为早期学者研究 Heck 反应的主要催化剂, 但因其存在成本高、不易回收等缺点, 大大限制了 Heck 反应的工业化应用^[7]. 后来, 可回收、可重复使用的非均相催化剂逐渐成为研究者关注的方向, 研究发现负载金属配合物非均相催化剂具有均相催化剂同等的催化效果, 且具有可回收重复利用的优点^[8-10]. 研究者对无机材料活性炭、硅藻土、部分氧化物、分子筛^[11-15]和高分子化合物^[16-17]等作为负载型催化剂的载体进行了深入研究. 天然高分子具有环境友好、易降解等优势受到研究者青睐, 壳聚糖^[9-10]、淀粉^[11]、腐植酸^[7]、田菁胶^[10]等用作 Pd 催化剂的载体, 均取得了很好的效果.

为了降低 Heck 反应催化剂的成本, 提高催化剂的活性, 双金属催化剂也得到了研究, 例如, 孙强^[18]、M. T. Reetz^[19]、徐启杰等^[20]以 Pd/Ni 双金属催化剂催化 Heck 反应取得了理想的效果. 基于此, 本文制备了曲克芦丁-钯/铈双金属配合物, 研究该配合物对芳基卤及其取代基芳基卤与乙烯基化合物的 Heck 反应的催化活性.

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

Avatr360 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); Axis Ultra 型 X-射线光电子能谱仪(英国 Kratos 公司), AA-6601F 型原子吸收分光光度计(日本岛津公司).

曲克芦丁样品(中国药品生物制品检定所), 氯化钯(A.R., PdCl₂, 上海生物医药化学试剂研究所提供), 氧化铈(CeO₂, 北京新华化学试剂厂), 三丁胺(Bu₃N, 中国医药集团上海化学试剂公司), 四丁基溴化铵(A.R., TBABr, 上海医药化学试剂研究所, 国产分装). 芳基卤和取代基芳基卤(对硝基溴苯、对甲基碘苯、对硝基氯苯、对甲氧基碘苯、对甲酸碘苯、间溴苯甲酸、对硝基碘苯、溴苯、碘苯)均为 Lancaster 所提供的分析纯试剂. *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、*N,N*-甲基甲酰胺(DMF)和 1,4-二氧六环(EYZH)均为中国医药集团上海化学试剂公司提供的分析纯试剂, 丙烯酸(A.R., 阿拉丁试剂公司)用前需要重蒸.

1.2 曲克芦丁-Pd/Ce 催化剂的制备

将曲克芦丁、PdCl₂ (浓盐酸溶解至棕色)溶液和适量蒸馏水加入 50 mL 三口烧瓶中, 升温至 70 °C, 反应 36 h 后加入 CeO₂ (用浓盐酸溶解), 继续反应 36 h 后, 过滤、水洗、干燥, 得到亮黄色固体即为曲克芦丁-

收稿日期: 2011-11-12

基金项目: 河南省科技发展规划(112300410184, 092300410121, 0624270040)资助项目.

作者简介: 时文中(1964-), 男, 河南上蔡人, 教授, 主要从事稀土研究.

Pb/Ce 双金属催化剂. 通过原子吸收分光光度计测得催化剂中 Pd 和 Ce 的含量分别为 1.22 和 1.38 mmol/g.

1.3 曲克芦丁-Pd/Ce 催化剂对 Heck 反应的催化活性

将一定量的催化剂、芳基卤化合物、丙烯酸、溶剂和碱依次加入 50 mL 三口烧瓶中, 在设定温度反应一定时间. 待反应结束后, 冷却, 加入碳酸钠和蒸馏水, 过滤, 用盐酸溶液将滤液调至酸性, 立刻有大量絮状物生成, 静置后过滤、干燥、称质量, 计算收率.

2 结果与讨论

2.1 曲克芦丁-Pd/Ce 配合物的表征

图 1 为曲克芦丁和曲克芦丁-Pd/Ce 催化剂的红外光谱图, 其中 A 线为曲克芦丁的红外吸收光谱, B 线为曲克芦丁-Pb/Ce 配合物的红外吸收光谱. 由图 1 可知, 曲克芦丁及其配合物均在 $3\ 400.0$ 、 2875.5 和 $1\ 503.7\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 O—H、C—H 键的振动吸收峰, 但配合物的吸收峰明显减弱, 另外, $1\ 062\ \text{cm}^{-1}$ 处的 C—O 也出现了明显减弱现象, 这主要是因为曲克芦丁结构中的氧原子与钯和铈离子形成络合作用后, 对结构中电子产生影响的结果.

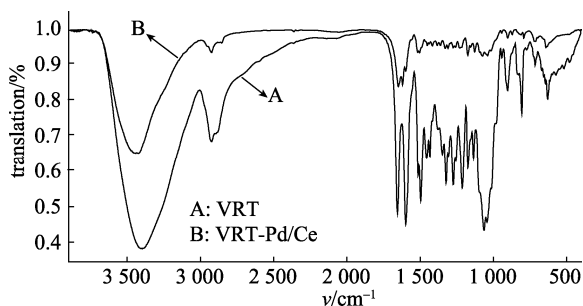


图 1 曲克芦丁及其配合物的红外光谱图

用 X-射线光电子能谱仪分别测定了 CeCl_4 、 PdCl_2 、曲克芦丁、曲克芦丁-Pd/Ce 配合物的 X-射线光电子能谱, 结果如表 1 所示.

表 1 PdCl_2 、 CeCl_4 、VRT、VRT-Pd/Ce 的 XPS 数据分析
单位: eV

samples	$\text{Pd}_{3d5/2}$	$\text{Ce}_{3d5/2}$	O_{1s}
PdCl_2	338.3		
CeCl_4		887.0	
VRT			532.6, 532.0, 533.4,
VRT-Pd/Ce	338.1	887.2, 883.5	533.2, 533.7

表 1 的实验结果表明, 当曲克芦丁与 Pd/Ce 形

成双金属配合物后, O_{1s} 的电子结合能有所升高, 可能是因为曲克芦丁结构中的氧与钯或者铈形成配位键, 使氧的电子偏向于金属, 致使氧的电子结合能升高(存在 $\text{O} \rightarrow \text{Pd/Ce}$). 曲克芦丁-钯/铈配合物中 $\text{Pd}_{3d5/2}$ 电子结合能为 338.1 eV, 为二价 Pb; $\text{Ce}_{3d5/2}$ 电子结合能为 887.2 eV, 为四价, 同时出现了 883.5 eV 的电子结合能, 这应是 Ce 与曲克芦丁结构中的含氧基团发生了配位作用, 使得含氧基团的电子偏向于 Ce 的结果.

2.2 曲克芦丁-钯/铈对 Heck 反应的催化性能

2.2.1 温度对曲克芦丁-钯/铈催化性能的影响 在 50 mL 三口烧瓶中依次加入碘苯、丙烯酸、三丁胺、TBABr 和催化剂, 于不同温度下反应 8 h, 温度对曲克芦丁-钯/铈催化性能的影响如图 2 所示.

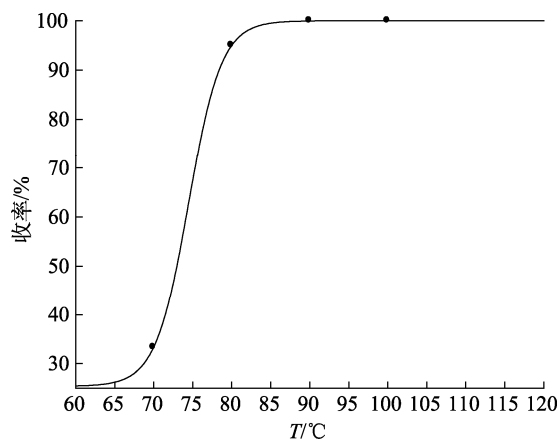


图 2 温度对催化剂催化性能的影响

由图 2 可知, 在 70~100 °C 范围内, 产物收率为 33.3%~100%, 温度升高有利于反应的进行, 在温度为 80 °C 时收率就达到 100%, 反映了该催化剂良好的催化活性.

2.2.2 曲克芦丁-钯/铈用量对催化性能的影响 在 50 mL 三口烧瓶中依次加入碘苯、丙烯酸、 Bu_3N 、TBABr, 在 80 °C 下反应 8 h, 分别测试了催化剂用量为 0.001、0.003、0.005 和 0.010 g 的情况下催化剂用量对产物收率的影响, 结果如图 3 所示. 图 3 表明: 随着催化剂用量的减少产物收率逐渐降低, 在催化剂钯含量为 0.001 g 的情况下依然可以得到 89% 的收率, 显示配合物具有较高的催化活性.

2.2.3 反应时间对曲克芦丁-钯/铈催化性能的影响 在 Bu_3N 为碱、TBABr 为溶剂和 0.003 g 的钯为催化剂时, 在 80 °C 下分别反应 1/3、1/2、1、2、4、8 h, 反应时间对产物收率的影响见图 4.

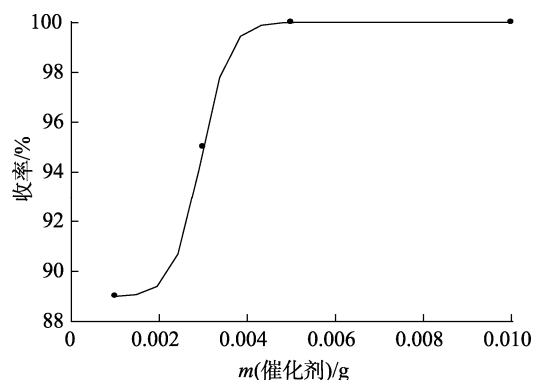


图 3 催化剂用量对催化剂性能的影响

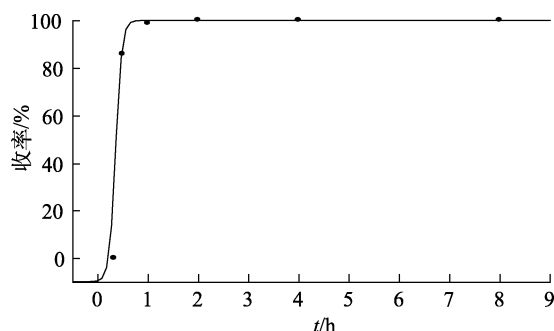


图 4 反应时间对催化剂催化性能的影响

图 4 说明: 随着反应时间的延长, 产物的收率逐渐增加. 当反应进行 1 h 时产物的收率就达到 98.6%; 当反应至 2 h 以上时, 产物的收率可达 100%. 与同类文献^[21]相比, 在相同的时间里产物收率更高.

2.2.4 溶剂对曲克芦丁-钯/铈催化性能的影响 在

反应时间为 8 h、碱为 Bu_3N 、催化剂用量为 0.003 g 的条件下, 考察了溶剂对催化剂催化性能的影响, 结果如表 2 所示. 由表 2 可知, 以四丁基溴化铵(TBABr)作为溶剂时具有最好的产物收率.

2.2.5 碱对曲克芦丁-钯/铈催化性能的影响 碱对反应的影响也是不可以忽略的, 考察了不同的碱对催化剂催化活性的影响, 结果列于表 3.

表 3 的数据表明: Bu_3N 作为反应体系的碱时具有较高的产率, 可能在反应中 Bu_3N 和溶剂 TBABr 存在化学平衡: $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br} \rightarrow \text{Bu}_3\text{N} + \text{BuBr}$, 在反应过程中, Bu_3N 既可以作为缚酸剂与产物酸卤化氢结合, 还参与催化剂的还原再生过程, 使得 Bu_3N 在反应中更加活泼, 有利于反应的进行^[20,22]. 同时 Bu_3N 性能稳定、价廉、沸点高(210~215 °C)不易挥发, 实验操作容易, 能够满足反应的要求.

2.3 催化剂对不同取代基芳基卤的催化性能的影响

表 4 是以曲克芦丁-Pd/Ce 为催化剂时芳基卤及其取代基芳基卤与丙烯酸的偶联反应的结果. 由表 4 可知: 催化碘苯及其取代物时的效果都很好, 当取代基为供电子基时产物收率较低, 当取代基为拉电子基时产物收率较高; 在催化溴苯和对硝基氯苯时也有一定的催化活性, 收率分别为 38.6%和 48.3%, 而用于催化带有拉电子基团的溴苯时却有很高的产率, 主要是因为拉电子基团的存在削弱了芳基卤中 C—X 键的结合能.

表 2 溶剂对催化剂催化性能的影响

solvent	TBABr	DMF	EYZH	NMP	—
percent yield/%	100	100	100	84.83	80.7

表 3 碱对催化剂催化性能的影响

alkali	Bu_3N	NaF	NaHCO_3	K_2CO_3	NaOH	NaAc	Et_3N
percent yield/%	100.0	16.4	14.1	9.3	6.1	3.0	1.4

表 4 催化剂对不同取代基芳基卤的催化性能

No.	aryl halide	alkene	products	percent yield/%
1	ArI	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	$\text{ArCH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	100.0
2	ArBr	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	$\text{ArCH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	38.6
3	<i>o</i> - $\text{IC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	<i>o</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	94.2
4	<i>o</i> - $\text{IC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	<i>o</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	100.0
5	<i>o</i> - $\text{IC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	<i>o</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	94.5
6	<i>o</i> - $\text{IC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	<i>o</i> - $\text{HO}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	100.0
7	<i>o</i> - $\text{IC}_6\text{H}_4\text{Cl}$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	<i>o</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	96.7
8	<i>o</i> - $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	<i>o</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	100.0
9	<i>p</i> - $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	<i>p</i> - $\text{HO}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	100.0
10	<i>o</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	<i>o</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	48.3

3 结论

(1) 曲克芦丁-Pd/Ce 配合物能够很好地催化芳基卤与丙烯酸的 Heck 芳基化反应, 反应活性较高. 当反应时间为 0.5 h 时产物收率为 85.5%, 1 h 就基本完全反应(收率为 98.6%); 温度降至 70 °C 时仍有 33.3% 的收率, 且随着温度的升高收率显著增加, 在温度为 90 °C 时产率可达 100%; 在催化剂用量为 0.001 g 时收率仍可达 89%.

(2) 在反应物中, 当芳基卤的取代基为供电子基时产物收率较低; 当芳基的取代基为拉电子基时收率较高, 这主要是因为拉电子基团的存在削弱了芳基卤中 C—X 键的结合能. 另外, 实验表明曲克芦丁-钯/铈配合物对溴苯和硝基氯苯也有一定的催化活性, 显示了催化剂较好的催化活性.

4 参考文献

- [1] Hardy J J, Hubeas M D. Chitosan based heterogeneous catalysts for Suzuki and Heck reaction [J]. Green Chemistry, 2004, 6(1): 53-56.
- [2] Heck R F, Nolly J P. Palladium catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides [J]. J Org Chem, 1972, 37(14): 2320-2322.
- [3] Chandrasekhar V, Athimoolam A. New hybrid inorganic-organic polymers as supports for heterogeneous catalysis: A novel Pd(0) metalated cyclophosphazene-containing polymer as an efficient heterogeneous catalyst for the Heck reaction [J]. Org Lett, 2002, 4(12): 2113-2116.
- [4] Dahan A, Portnoy M. Remarkable dendritic effect in the polymer supported catalysis of the Heck arylation of olefins [J]. Org Lett, 2003, 5(8): 1197-1200.
- [5] 赵文善, 崔元臣, 刘忠奎, 等. 荧光增白剂 4, 4'-二-(4-磺酸钠苯乙烯基)二苯甲酮的合成 [J]. 化学研究, 2010, 21(5): 33-35.
- [6] Lin Kunhua, Song Maoping, Cai Dongmei, et al. Polymer(Fiber)-supported palladium catalyst containing imidazolynyl rings and its application to the Heck reaction [J]. Tetrahedron Lett, 2003, 44(20): 3955-3957.
- [7] 徐启杰, 崔元臣, 马志华. 腐植酸负载金属配合物对 Heck 反应的催化性能 [J]. 化学研究, 2007, 18(4): 37-40.
- [8] 孙强, 张振权, 苏永成, 等. 用正交试验选择多核钯镍(1:1) 酞菁对 Heck 反应的最佳催化条件 [J]. 东北师范大学学报: 自然科学版, 1994(2): 53-56.
- [9] 刘蒲, 王岚, 刘一真. 壳聚糖钯催化 Heck 反应合成肉桂酸丁酯的研究 [J]. 分子催化, 2004, 8(4): 275-280.
- [10] 崔元臣, 张磊. 田菁胶负载钯催化 Heck 反应的研究 [J]. 高分子学报, 2005(3): 423-426.
- [11] Artok L, Bulut H. Heterogeneous Suzuki reactions catalyzed by Pd(0)-Y zeolite [J]. Tetrahedron Lett, 2004, 45(20): 3881-3884.
- [12] Pawelec B, Mariscal R, Navarro R M, et al. Performance of Si-modified Pd catalyst in acetylene hydrogenation: the origin of the ethylene selectivity improvement [J]. Appl Catal, 2002, 223(2): 161-172.
- [13] Corma A, Garcia H, Leyva A, et al. Basic zeolites containing palladium as bifunctional heterogeneous catalysts for the Heck reaction [J]. Appl Catal A, 2003, 247(1): 41-49.
- [14] Choi S H, Lee J S. XAFS study of tin modification of supposed palladium catalyst for 1,3-butadiene hydrogenation in the presence of 1-butene [J]. Catalysis, 2000, 193(2): 176-185.
- [15] Heidenreich R G, Krauter J, Pietsch J, et al. Control of Pd leaching in Heck reactions of bromoarenes catalyzed by Pd supported on activated carbon [J]. Mol Catal, 2002, 182(2): 499-509.
- [16] Sedat Y, Ismail Z, Bekir Y. 1, 3-二烷基咪唑/Pd 催化卤代芳烃的 Heck 和 Suzuki 反应 [J]. 催化学报, 2008, 29(2): 185-189.
- [17] 周健民, 周仁贤, 郑小明. 介孔 MCM-41 分子筛载钯配合物催化 Heck 反应的性能 [J]. 化学通报, 2002, (7): 472-475.
- [18] 孙强, 姚小华, 苏永成, 等. 多核钯()-镍() (1:1) 酞菁对 Heck 反应的催化研究 [J]. 合成化学, 1994(2): 282-288.
- [19] Reetz M T, Breinbauer R, Wanninger K. Suzuki and Heck reactions catalyzed by preformed palladium clusters and palladium-nickel bimetallic clusters [J]. Tetrahedron Lett, 1996, 37(26): 4499-4502.
- [20] 徐启杰, 周大鹏, 崔元臣. 腐植酸负载 Pd/Ni 双金属催化剂对 Heck 反应催化性能的研究 [J]. 有机化学, 2007, 27(12): 1520-1524.
- [21] 杨元法, 曾朝霞, 罗孟飞, 等. 胺基化树脂负载 Pd(0) 对 Heck 反应催化性能的研究 [J]. 化学学报, 2005, 63(16): 1469-1473.
- [22] Iweta P R, Anna M T, Jozef J Z. Base-free efficient palladium catalyst of Heck reaction in molten tetrabutylammonium bromide [J]. J Mol Catal A Chem, 2006, 257(1/2): 3-8.