

文章编号: 1000-5862(2014)02-0201-05

缩合腐植酸/钯催化剂对芳基卤与丙烯酸 Heck 反应的催化性能研究

褚意新¹, 徐启杰², 左春山², 刘大勇², 时文中^{2*}

(1. 河南中医学院药学院, 河南 郑州 450046; 2. 黄淮学院化学化工系, 河南 驻马店 463000)

摘要: 利用 *N,N*-二异丙基碳二亚胺(DIC) 结构中的氨基与腐植酸结构中的羧基反应, 制得腐植酸缩合物。缩合反应提高了腐植酸的稳定性能, 作为催化剂的载体有利于保持催化剂的活性。然后, 通过简便的方法制得了缩合腐植酸负载钯催化剂。研究了该催化剂对芳基卤与乙烯基化合物的 Heck 反应的催化性能。通过对温度、时间、催化剂用量、溶剂等条件对催化剂催化活性影响的研究, 找出该催化剂对芳基卤与乙烯基化合物 Heck 反应的适宜条件, 并用于催化不同取代基芳基卤与乙烯基化合物的 Heck 反应。结果表明: 该催化剂在较温和的条件下对 Heck 反应也有很高的催化活性。

关键词: 缩合腐植酸; 氯化钯; Heck 反应

中图分类号: O 657.3

文献标志码: A

0 引言

腐植酸作为天然超分子化合物, 具有来源广泛、价廉易得、可生物降解、可再生和存量多等优势而得到广泛应用。目前, 腐植酸可作为农业肥料作用于作物叶面和根部^[1-2], 作为保水剂用于干旱地区的作物保水^[3]; 腐植酸在林业中可促进树木生长、提高树木抗逆性、改良树木生长环境等^[4]; 腐植酸在生物医药^[5]、污水处理^[6-7]、石油钻井液^[8]等领域也有着广泛的应用; 另外, 腐植酸也可应用于一些缩合反应中^[9-10]。

腐植酸结构中含有丰富的活性基团(如—OH、—COOH、—NH₂等), 使其具有很强的络合能力, 可以与许多金属离子(Al³⁺、Fe²⁺、Pd²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺等)形成络合物或螯合物用于吸附金属离子或催化有机化学反应(如 Heck、Suzuki 反应等)^[6, 11-13]。本课题组在腐植酸作为载体负载 Pd 催化 Heck 反应方面已经做了大量的工作, 腐植酸负载 Pd 在对 Heck 反应的催化性能方面显示了很好的催化效果^[14-16]。但腐植酸本身是一种天然的无定形大分子, 存在结构不稳定、易溶解、加热易分解等缺陷, 严重影响催化剂的稳定性。本文拟采用

DIC^[17]对腐植酸进行自身缩合得到缩聚腐植酸, 并将其作为载体制得缩合腐植酸负载钯催化剂, 研究该催化剂对 Heck 反应的催化性能。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

傅里叶红外光谱仪(FTIR, Auator-360 型, 美国, Nicolet 公司)用于测定腐植酸与缩合剂 DIC 的缩合反应, 通过 KBr 压片进行检测。原子吸收分光光度计(AA-6601F 型, 日本岛津公司)用于测定催化剂中钯的含量, 进而探讨催化剂中钯的催化效率。

腐植酸(HA, 山东创业腐植酸科技股份有限公司), 氯化钯(PdCl₂, 郑州恩都化学试剂公司), *N,N*-二异丙基碳二亚胺(DIC, 上海共价化学科技有限公司), 其他试剂均为市售分析纯试剂。

1.2 缩合腐植酸的制备

取适量腐植酸、Na₂CO₃、DMF、DIC 置于 50 mL 三口烧瓶中, 室温下磁力搅拌 8 h, 然后过滤、洗涤, 50 °C 干燥 24 h, 得到蓬松的黑色粉末即为缩合腐植酸。通过红外光谱对缩合腐植酸的结构进行了确认, 证实腐植酸中的羧基与 DIC 结构中的氨基发生了缩合反应。

收稿日期: 2013-12-10

基金项目: 河南省科技发展计划(112300410184; 0611020500; 092300410121) 资助项目。

通信作者: 时文中(1964-), 男, 河南驻马店人, 教授, 主要从事稀土研究。

1.3 缩合腐植酸/钯催化剂的制备

在 100 mL 烧瓶中依次加入蒸馏水、适量缩合腐植酸(用碱溶液溶解后加入),稳定于 70 °C 后,加入 PdCl_2 溶液(溶于浓盐酸),反应 72 h. 然后,经过滤、洗涤、干燥,得到缩合腐植酸/钯催化剂. 该催化剂溶于硝酸并稀释后,经原子吸收法测得钯含量为 $1.22 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$.

1.4 缩合腐植酸负载钯催化剂对 Heck 反应的催化性能

在 50 mL 三口烧瓶中分别加入催化剂、芳基卤、乙烯基化合物、碱、溶剂,在氮气保护下进行反应,反应一定时间后,过滤,将滤液用 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸进

行酸化,得到大量絮状产物. 然后过滤、洗涤得到产物,干燥,称重,计算产率.

2 结果与讨论

2.1 缩合腐植酸的制备

在缩合剂 DIC 存在下,利用 DIC 结构中的氨基与腐植酸结构中的羧基反应生成酰胺键,制得缩合腐植酸. 进一步按本文 1.3 节所述的步骤制备缩合腐植酸/钯催化剂,从而改善催化剂的热稳定性. 反应示意图见 Scheme 1.



Scheme 1 反应示意图

2.2 腐植酸和缩合腐植酸的红外图谱分析

腐植酸和缩合腐植酸的红外光谱图如图 1 所示,从图 1 可以看出:缩合腐植酸谱图中出现了酰胺键的特征谱带^[18-49]: $3\,340.83 \text{ cm}^{-1}$ ($-\text{NH}$ 的伸展振动), $1\,651.44 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动), $1\,615.81 \text{ cm}^{-1}$ (酰胺 II 峰). 这些吸收峰证实了腐植酸结构中的羧基与 DIC 结构中氨基发生了缩合反应. 这种结构很大程度上提高了腐植酸的稳定性能,减少了在水和其他溶剂中的溶解性,作为催化剂的载体,有利于提高催化剂在反应体系中的稳定性. 另外,缩合腐植酸结构中含有氨基,有利于腐植酸与金属钯螯合,从而形成稳定的缩合腐植酸/钯催化剂.

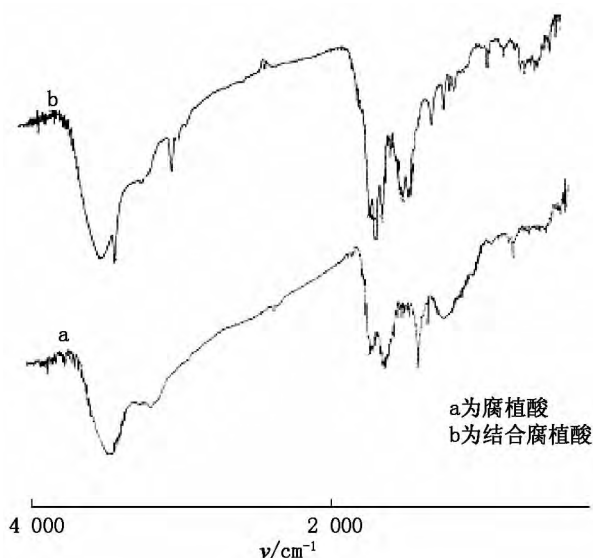


图 1 腐植酸和改性腐植酸的红外图谱

2.3 缩合腐植酸/钯催化剂的催化性能

2.3.1 温度对催化剂催化性能的影响 将碘苯 1.25 mmol 、丙烯酸 1.75 mmol 、三丁胺 4.2 mmol 、四丁基溴化铵 2.5 mmol 、催化剂按 0.366% 的摩尔比加入 50 mL 三口烧瓶中,反应 8 h,考察温度对反应产率的影响(见图 2). 结果表明:该催化剂催化作用下,在 70 °C 时 Heck 反应已在进行,当温度升至 80 °C 时产率即达到 95%,温度升至 90 °C 时产率已经达到 100%,显示了该催化剂良好的催化性能.

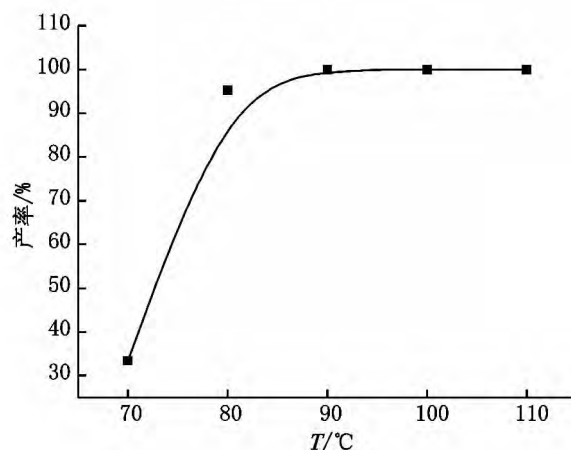


图 2 温度对催化剂催化性能的影响

2.3.2 催化剂用量对反应产率的影响 在反应温度 100 °C,以三丁胺作为反应体系的碱,四丁基溴化铵作为溶剂,反应时间 8 h,催化剂添加量分别为 0.122%、0.244%、0.366%、0.610% 和 1.22% (摩尔百分比)的条件下,考察催化剂用量对反应产率的影响(见图 3). 图 3 显示,随着催化剂用量的增加,反应产率逐渐升高,在催化剂钯摩尔百分含量为

0.366% 时,产率即可达到 95%,说明该催化剂具有较高的催化效率.这主要是腐植酸结构中的氨基和含氧基团与金属钯发生的络合作用能够使金属钯分散均匀,进而提高催化剂的催化效率.

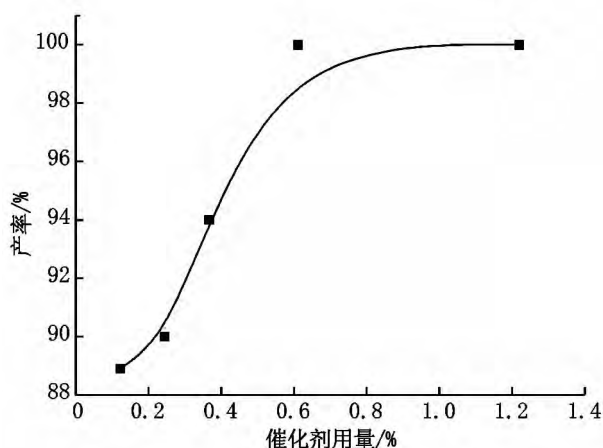


图3 催化剂用量对催化剂催化性能的影响

2.3.3 反应时间对催化剂催化性能的影响 在反应温度 100 °C 的条件下,以三丁胺作为反应体系的碱,四丁基溴化铵作为溶剂,催化剂摩尔百分比为 0.366%,分别在 1/3、1/2、1、2、4、8 h 的反应时间内,考察反应时间对反应产率的影响(见图 4)。由图 4 可知:在反应时间为 1 h 时,产率已达 98.6%,当反应时间为 2 h 以上时反应能够完全进行,产率达到 100%。与同类文献相比,如杨元法、曾朝霞等^[20]制得的 3 种催化剂催化效率分别为 AMR · Pd, 1.3 h, 92%; EDR · Pd, 0.9 h, 92%; GDR · Pd, 1.8 h, 94%。在相同的时间里,该催化剂显示了较高的催化活性。

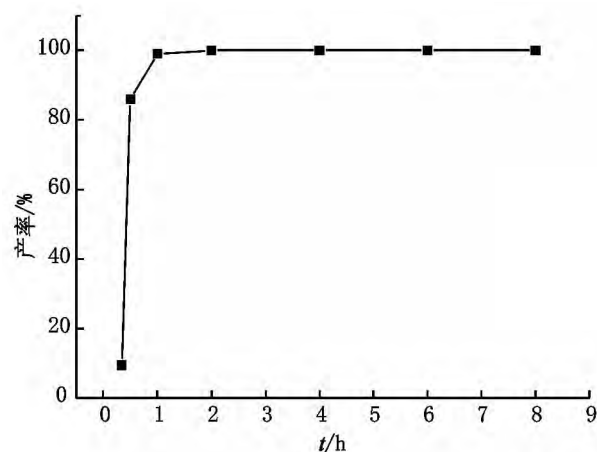


图4 反应时间对催化剂催化性能的影响

2.3.4 溶剂对催化剂催化性能的影响 分别以 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、

1,4-二氧六环(EYZH)、四丁基溴化铵(TBABr)做溶剂,以及无溶剂的情况下,考察溶剂对反应产率的影响,结果列于表 1。由表 1 可知,以四丁基溴化铵(TBABr)做溶剂时效果最好,主要是因为 TBABr 结构中季铵盐在反应体系中能够提供一种类似离子液体的作用,可以束缚反应中产生的 HCl,有利于反应向正方向进行^[21-22]。

表 1 溶剂对反应产率的影响

溶剂	TBABr	DMF	EYZH	NMP
产率/%	100.0	97.3	86.7	85.6

注:反应时间为 8 h,温度为 100 °C,催化剂用量为 1.22%, N_2 气保护。

2.3.5 碱对催化剂催化性能的影响 考察了碱对反应产率的影响,结果列于表 2。表中数据表明:三丁胺作为碱时产率最高,可达到 100%,而其他碱反应产率较低。综上溶剂的影响和相关文献报道^[21-23],主要是因为反应体系中 Bu_3N 与 TBABr 间存在着化学平衡: $[Bu_4N]Br \rightarrow Bu_3N + BuBr$,使得 Bu_3N 在反应体系中发挥着双重的作用,当作为束缚碱时可以消除产生的卤化氢气体,有利于反应的进行;当作为 TBABr 的平衡产物时,可以使反应体系保持稳定。

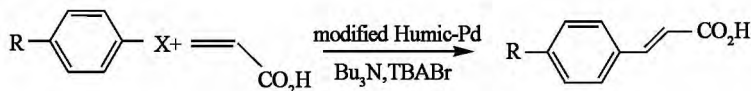
表 2 碱对反应产率的影响

碱	Bu_3N	NaF	$NaHCO_3$	K_2CO_3	NaOH	Et_3N
产率/%	100.0	29.3	16.1	23.4	1.7	11.4

注:反应时间为 8 h,温度为 100 °C,催化剂用量为 1.22%,溶剂为 TBABr, N_2 气保护。

2.4 对不同取代基芳基卤的催化性能研究

在温度 100 °C,以三丁胺作为碱,以 TBABr 作为溶剂,催化剂摩尔百分比为 0.366%,反应时间为 8 h 的条件下,考察催化剂对取代基芳基卤与丙烯酸的 Heck 反应的产率,具体反应方程式见 Scheme 2。结果如表 3 所示。结果发现:该催化剂催化碘苯及其取代物时产率都很好,但当取代基为供电子基时产率稍低,当取代基为吸电子基团时产率较高。对溴苯和硝基氯苯产率较低,分别为 28.6% 和 45.8%,而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消弱了芳基卤中 C—X 键的结合能^[21-23]。另外,未发生缩合反应的腐植酸/钯催化剂的产率低于缩合腐植酸/钯催化剂,主要是因为缩合腐植酸结构中增加了氨基功能基团,能够更好地与钯金属离子发生络合作用,使催化剂更稳定。



Scheme 2 不同取代芳基卤与丙烯酸的反应方程

表 3 不同取代芳基卤对 Heck 反应产率的影响

序号	卤代苯	乙烯基化合物	产物	产率/%
1	ArI	CH ₂ =CHCO ₂ H	ArCH ₂ =CHCO ₂ H	98.4(89.6)
2	<i>o</i> -IC ₆ H ₄ CH ₃	CH ₂ =CHCO ₂ H	<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ =CHCO ₂ H	94.5(84.4)
3	<i>o</i> -IC ₆ H ₄ OCH ₃	CH ₂ =CHCO ₂ H	<i>o</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂ =CHCO ₂ H	96.2(72.3)
4	<i>o</i> -IC ₆ H ₄ Cl	CH ₂ =CHCO ₂ H	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₂ =CHCO ₂ H	100.0(100.0)
5	<i>o</i> -IC ₆ H ₄ NO ₂	CH ₂ =CHCO ₂ H	<i>o</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ =CHCO ₂ H	100.0(100.0)
6	<i>o</i> -IC ₆ H ₄ CO ₂ H	CH ₂ =CHCO ₂ H	<i>o</i> -HO ₂ CC ₆ H ₄ CH ₂ =CHCO ₂ H	100.0(100.0)
7	ArBr	CH ₂ =CHCO ₂ H	ArCH ₂ =CHCO ₂ H	28.6
8	<i>o</i> -BrC ₆ H ₄ NO ₂	CH ₂ =CHCO ₂ H	<i>o</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ =CHCO ₂ H	100.0
9	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CO ₂ H	CH ₂ =CHCO ₂ H	<i>p</i> -HO ₂ CC ₆ H ₄ CH ₂ =CHCO ₂ H	100.0
10	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ NO ₂	CH ₂ =CHCO ₂ H	<i>o</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ =CHCO ₂ H	45.8

注: 括号内为未缩合腐植酸负载钯作催化剂对不同取代芳基卤的反应产率的实验结果。

3 结论

缩合腐植酸/钯催化剂催化作用下, 芳基卤与乙烯基化合物发生 Heck 芳基化反应的适宜条件为: 温度 100 ℃、催化剂摩尔百分比为 0.366%、反应时间 8 h、三丁胺作为碱、四丁基溴化铵作为溶剂。腐植酸与 DIC 发生缩合反应后, 能够提高腐植酸的稳定性和缩合腐植酸/钯催化剂的催化活性。并且, 该催化剂在催化取代芳基卤与丙烯酸的 Heck 反应中, 也显示较高的催化活性。从与未缩合的腐植酸/钯催化剂的催化活性的比较中可以看出, 缩合腐植酸/钯催化剂具有更高的催化活性和更广的使用范围。

4 参考文献

- [1] 刘兰兰, 史春余, 梁太波, 等. 腐植酸肥料对生姜土壤微生物量和酶活性的影响 [J]. 生态学报, 2009, 29(11): 6137-6141.
- [2] 梁太波, 王振林, 王汝娟, 等. 腐植酸钾对生姜根系生长发育及活性氧代谢的影响 [J]. 应用生态学报, 2007, 18(4): 813-817.
- [3] 沈宝云, 余斌, 王文, 等. 腐植酸铵、有机肥、微生物肥配施在克服甘肃干旱地区马铃薯连作障碍上的应用研究 [J]. 中国土壤与肥料, 2011(2): 68-70.
- [4] 许新桥, 刘俊祥. 腐植酸的作用机制及其在林业上的应用 [J]. 世界林业研究, 2013, 26(1): 48-52.
- [5] Ding Y J, Teppen J Brian, Boyd A Stephen, et al. Measure-

ment of associations of pharmaceuticals with dissolved humic substances using solid phase extraction [J]. Chemosphere 2013, 91(3): 314-319.

- [6] 张彩凤, 李凌燕. 腐植酸对铜、锌、钼和锰的吸附研究 [J]. 腐植酸, 2009(6): 11-15.
- [7] 张翼峰, 黄丽萍. 腐植酸在环境污染治理中的应用与研究现状 [J]. 腐植酸, 2007(5): 16-20.
- [8] Li Lingbo, Yan Song, Han Congbi, et al. Comprehensive characterization of oil refinery effluent-derived humic substances using various spectroscopic approaches [J]. Chemosphere 2005, 60(4): 467-476.
- [9] Karnika B S, Davies S H, Baumann M J, et al. The effects of combined ozonation and filtration on disinfection by-product formation [J]. Water Research, 2005, 39(13): 2839-2850.
- [10] Jason H See, Deborah A Bronk. Dissolved carbohydrates in seawater. I. A precise spectrophotometric analysis for monosaccharides [J]. Marine Chemistry 2005, 5(1): 1-13.
- [11] 白玲玉, 陈世宝, 华珞等. 腐植酸与 Cd、Zn 的络合特性研究 [J]. 核农学报, 2000, 14(1): 44-48.
- [12] Liao Ch H, Lu Ch M, Su Sh H. Role of cupric ions in the H₂O₂/UV oxidation of humic acid [J]. Chemosphere, 2001, 44(5): 913-919.
- [13] 万俊力. 不同金属盐与腐植酸的混凝及共聚络合特性研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2005.
- [14] 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.
- [15] Xu Qijie, Shi Wenzhong, Cui Yuanchen. Synthesis of the cross-linked humic acid supporting palladium catalyst and its catalytic properties for Heck reaction [J]. Pol J Chem

- Technol 2012 ,14(2) : 75-79.
- [16] Xu Qijie ,Shi Wenzhong ,Cui Yuanchen. Catalytic performances of cross-linking humic acids supported Pd/Ni bimetallic catalyst for heck reaction [J]. Pol J Chem Technol , 2009 ,11(3) : 22-26.
- [17] Zuckermann R N ,Kerr J M ,Kent S B H ,et al. Efficient method for the preparation of peptoids [oligo(*N*-substituted glycines)] by submonomer solid-phase synthesis [J]. J Am Chem Soc ,1992 ,114(26) : 10646-10647.
- [18] 范康年. 谱学导论 [M]. 北京: 高等教育出版社 2001.
- [19] Fujita S ,Yoshida T ,Bhanage B M ,et al. Heck reaction with a silica-supported Pd-TPPTS liquid phase catalyst: effects of reaction conditions and various amines on the reaction rate [J]. J Mol Catal A Chem 2002 ,188(1/2) : 37-43.
- [20] 时文中 ,徐启杰 ,刘蕾英 ,等. 曲克芦 J-Pd/Ce 双金属催化剂对 Heck 反应催化性能研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版 2012 ,36(2) : 189-192.
- [21] 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.
- [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.
- [23] Peeva L ,Burgal J D S ,Vartak S ,et al. Experimental strategies for increasing the catalyst turnover number in a continuous Heck coupling reaction [J]. J Catal ,2013 ,306: 190-201.

The Studies on Heck Reaction between Aryl Halide and Acrylic Acid Catalyzed by Using As-Condensed Humic Acid/Palladium Catalyst

CHU Yi-xin¹ ,XU Qi-jie² ,ZUO Chun-shan² ,LIU Da-yong² ,SHI Wen-zhong^{2*}

(1. College of Pharmacy ,Henan University of Traditional Chinese Medicine ,Zhengzhou Henan 450046 ,China;

2. Department of Chemistry & Chemical Engineering ,Huanghuai University ,Zhumadian Henan 463000 ,China)

Abstract: Modified humic acid was synthesized from the condensing reaction between amino groups of *N,N*-diisopropylcarbodiimide(DIC) with carboxyl group of humic acid. The condensing reaction can improve the stability of humic acid thereby enhance the catalytic performance of humic acid supporting Pd catalyst ,with which the catalyst was prepared readily by humic acid as support and PdCl₂ as Pd resource. Moreover ,catalytic properties of the catalyst for Heck reaction of aryl halide with vinyl compounds were studied. Additionally ,the effects of temperature , time ,catalyst dosage and solvent on catalytic reaction of Heck reaction were investigated and the activity of catalyst with the different substituted aryl halide and acrylic acid in this reaction was also studied. It was showed that the catalyst had higher catalysis activity.

Key words: modified humic acid; PdCl₂; Heck reaction

(责任编辑: 刘显亮)