

田菁胶负载钯催化 Heck 反应的研究*

崔元臣** 张磊

(河南大学化学化工学院 开封 475001)

摘要 通过较简单的方法合成了田菁胶负载钯化合物,利用 XPS、IR、TG、DTA 和 TEM 等手段对其进行了表征.该化合物在空气氛围中就能很好地催化丙烯酸、苯乙烯和丙烯酰胺与芳基碘的 Heck 反应,高产率($\geq 85\%$)且立体选择性地生成取代的反式肉桂酸、1,2-二苯乙烯和肉桂酰胺.化合物具有较好的重复使用性能.催化剂中起催化作用的是金属态的钯.

关键词 田菁胶,钯,负载型催化剂,Heck 反应

在有机化学中,Heck^[1]反应是合成 C—C 键的有效方法之一,自上世纪 70 年代初被发现以来,逐渐引起人们的关注. Heck 反应在肉桂酸酯类衍生物、某些医药中间体的合成中有着广泛的应用.近年来人们利用分子内 Heck 反应合成了很多复杂化合物^[2],也有不少学者用 Heck 反应合成高分子化合物^[3],这使得 Heck 反应得到了更广泛应用.传统的 Heck 反应催化剂主要是 Pd(OAc)₂、PdX₂(PPh₃)₂ 等均相催化剂,尽管这类催化剂活性较高,但它们难以从反应体系中分离和回收再用,反应中生成的钯黑会污染反应产物,这使得 Heck 反应的实际应用受到限制.之后,负载型钯催化剂得到了较大的发展,聚合物、分子筛^[4]负载钯催化 Heck 反应都有一定的报道,其中,聚合物负载金属催化剂由于具有较高的催化活性和立体选择性、较好的稳定性和重复使用性能而成为人们研究的热点. Bergbreiter^[5,6]以带有功能性基团的聚丙烯酰胺、Uozumi^[7]用 PS-PEG 聚合物为载体都得到一系列负载钯催化剂,另有学者^[8,9]制得了一系列有机硅聚合物负载钯催化剂,这些催化剂对 Heck 反应均有较好的催化性能,但其制备过程比较繁琐.

具有功能性基团的天然大分子是金属催化剂的良好载体,但文献报道不多,江英彦^[10]等使用羊毛负载钯形成羊毛-钯络合物用于催化氢化反应,具有良好的活性、选择性和稳定性.天然大分子负载钯配合物用于催化 Heck 反应,尚鲜为报道.我们采用具有丰富羟基的田菁胶(Sesbania

gum)作为载体,通过简单的方法制得了田菁胶负载钯化合物(简写作 SG-Pd),利用所得负载钯化合物实现了 Heck 反应的催化,该催化剂并可以进行循环使用.

1 实验部分

1.1 仪器与药品

AXISULTRA 型 X 射线光电子能谱仪, AUATAR-360 型傅立叶红外光谱仪, JEM100-CX II 型透射电子显微镜, EXSTAR6000 型综合热分析仪, Bruker-400M 核磁共振仪,显微熔点测定仪(温度计未校正).

田菁胶,二氯化钯(分析纯,上海化学试剂研究所),碘苯、三丁胺(化学纯,中国医药集团上海化学试剂公司),4-碘甲苯(98%)、4-碘苯甲醚(98%)、4-氯碘苯(99%)均为 Lancaster 试剂,丙烯酸、丙烯酰胺、苯乙烯、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、对二甲苯均为分析纯,用前重蒸(丙烯酰胺除外).

1.2 田菁胶负载钯化合物的合成

2.0 g 田菁胶原粉与 0.3 g 二氯化钯在 30 mL 乙醇中,60℃反应 72 h.过滤,用乙醇、蒸馏水充分洗涤,产物在 100℃、真空环境中干燥 6 h,得到黑色田菁胶负载钯化合物 2.0 g.

1.3 乙烯基化合物与芳基碘的 Heck 芳基化反应

在 50 mL 反应瓶中加入 0.02 g 田菁胶负载钯化合物、3.0 mmol 芳基碘、3.3 mmol 乙烯基化合物、3.3 mmol 三丁胺和 0.5 mL 溶剂(乙烯基化合

* 2004-03-09 收稿,2004-04-13 修稿; ** 通讯联系人

物为丙烯酸时加入 6.6 mmol 三丁胺), 混合物在一定的温度下反应. 丙烯酸与芳基碘反应结束后, 冷却, 加入 15 mL 水和 0.5 g 碳酸钠, 搅拌 10 min, 过滤, 滤液用盐酸酸化, 立即出现大量白色固体, 过滤, 水洗至中性即得产物. 苯乙烯与芳基碘反应结束后, 冷却, 加入 20 mL 乙醚搅拌溶解产物, 过滤, 醚溶液用 3 mol/L 盐酸、盐水洗涤, 无水硫酸镁干燥, 醚溶液经浓缩后得到粗产物, 进一步用乙醇重结晶就得到纯品. 丙烯酰胺与芳基碘反应结束后, 冷却, 加入 20 mL 10% 盐水稀释反应物, 过滤, 用蒸馏水充分洗涤, 滤质用热乙醇抽提, 乙醇抽提液浓缩后即得粗品, 进一步用乙醇重结晶即得纯品. 产物结构用红外光谱和核磁共振确定, 并测其熔点.

2 结果与讨论

2.1 田菁胶负载钯化合物的表征

2.1.1 田菁胶负载钯化合物的 XPS 和 IR 分析 田菁胶是从田菁豆的内胚乳中提取的植物胶 ($M =$

3.91×10^5), 属天然大分子化合物, 主要由半乳甘露聚糖胶组成, 分子结构(见图 1)中含有丰富的羟基, 可以利用羟基与钯的相互作用将钯负载于田菁胶上. 为了证实田菁胶与钯之间的相互作用和催化剂中起催化作用的钯的价态, 分别测定了 Pd、PdCl₂、SG、SG-Pd 的 X 射线光电子能谱, 结果见表 1. SG-Pd 中 O_{1s} 结合能为 531.5, 明显高于 SG 中的 530.8, 而 SG-Pd 中 Pd_{3d5/2} 结合能为 334.6, 与氯化钯中 338.3 相比降低了很多, 这应该是氧的电子向钯发生转移的结果, 由此可以看出, 氧与钯之间在反应过程中发生了相互作用. 另外, 还可以看出 SG-Pd 中钯已经转变为零价态, 从而可以进一步认定催化剂中的活性中心为金属态的钯. 田菁胶负载钯化合物的红外光谱与田菁胶相比, O-H 在 3400 cm⁻¹ 处的伸缩振动吸收峰和 1255 cm⁻¹ 处的面内弯曲振动吸收峰都明显减弱, C-O 的伸缩振动吸收峰也由 1152 cm⁻¹ 移至 1160 cm⁻¹, 这也间接地说明了田菁胶与钯之间的相互作用.

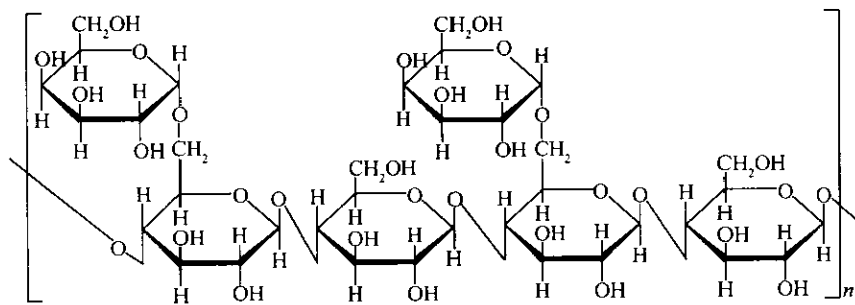


Fig. 1 Chemical structure of sesbania gum (SG)

Table 1 XPS data of Pd, PdCl₂, SG, SG-Pd (eV^{*})

Sample	Pd	PdCl ₂	SG	SG-Pd
Pd _{3d5/2}	334.9	338.3		334.6
O _{1s}			530.8	531.5

* All relative to C_{1s} = 284.8 eV

2.1.2 田菁胶负载钯化合物的热分析和 TEM 分析 图 2 为田菁胶负载钯化合物在空气氛围中的热重(TG)分析和差热(DTA)分析曲线, 由图可知, 田菁胶负载钯化合物在室温至 230℃ 范围内有很好的稳定性, 230℃ 以后, 由于聚合物的受热分解, 出现快速的失重, 同时有较大的放热峰. 图 3 为田菁胶负载钯化合物的 TEM 照片, 从图中可以看出钯在聚合物中呈球形, 并且分布比较均匀, 没有明显的团聚现象, 钯的平均粒径小于 10 nm, 与 Mehnert^[4] 用分子筛做载体制得的催化剂相比, 田

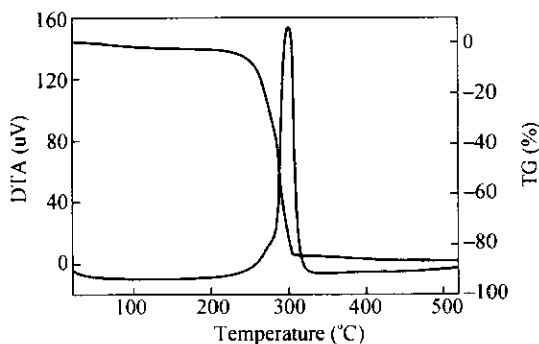


Fig. 2 TG and DTA curves of SG supported palladium compound

菁胶负载钯化合物中钯具有更好的分散性和较小的粒径. 热分析和 TEM 分析结果表明钯在负载催化剂中有较好的热稳定性和分散效果, 有利于提高钯的催化效率.

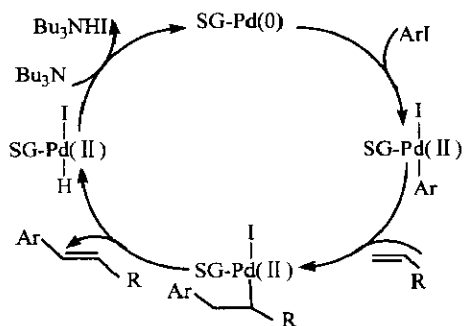


Fig.4 Catalytic cycle of SG supported palladium compound

相互作用有效地阻止了钯在反应过程中的流失,所以催化剂具有较高的活性和良好的重复使用性能。

综上所述,通过较简单的方法合成了田菁胶负载钯化合物,该物质在空气氛围中就能很好地催化丙烯酸、苯乙烯和丙烯酰胺与芳基碘的 Heck 反应,生成取代的反式肉桂酸、1,2-二苯乙烯和肉桂酰胺,催化剂能重复使用,具有较好的应用前景。

REFERENCES

- 1 Heck R F. *Org React*, 1982, 27: 345 ~ 390
- 2 Ferraccioli R, Carenzi D. *Synthesis*, 2003, 9: 1383 ~ 1386
- 3 Yang N C, Such D H. *Poly Bull*, 2001, 46: 29 ~ 35
- 4 Mehnert C P, Weaver D W, Ying J Y. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 12289 ~ 12296
- 5 Bergbreiter D E, Osburn P L, Wilson A, Sink E M. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 9058 ~ 9064
- 6 Bergbreiter D E, Osburn P L, Frels J D. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 11105 ~ 11106
- 7 Uozumi Y, Kimura T. *Synlett*, 2002, 12: 2045 ~ 2048
- 8 Cai Mingzhong(蔡明中), Xu Qu(徐曲), Song Caisheng(宋才生). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (5): 540 ~ 544
- 9 Cai Mingzhong(蔡明中), Zhao Hong(赵红), Huang Yizheng(黄义争). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (4): 530 ~ 534
- 10 Song Xiaoping(宋啸平), Huang Meiyu(黄美玉), Jiang Yingyan(江英彦). *J Mol Catal(分子催化)*, 1994, 8(1): 8 ~ 13
- 11 Andersson C M, Karabelas K, Hallberg A. *J Org Chem*, 1985, 50: 3891 ~ 3895

STUDIES ON THE CATALYSIS OF SESBANIA GUM SUPPORTED PALLADIUM COMPOUND FOR HECK REACTION

CUI Yuanchen, ZHANG Lei

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475001)

Abstract Sesbania gum supported palladium compound was synthesized with simple method and characterized by XPS, IR, TG, DTA, TEM *etc*. It was found that the sesbania gum supported palladium compound is an efficient catalyst for Heck reaction of acrylic acid, styrene and acrylamide with aryl iodide such as iodobenzene, 4-iodotoluene, 4-iodoanisole, 1-chloro-4-iodobenzene at atmospheric condition. The substituted *trans*-cinnamic acid, *trans*-stilbene and *trans*-cinnamoylamide was obtained in high yield ($\geq 85\%$). The sesbania gum supported palladium compound can be used repeatedly in the Heck reaction. The active center of the catalyst is metallic Pd.

Key words Sesbania gum, Palladium, Supported catalyst, Heck reaction