

PVC-二亚乙基三胺(DETA)-Pd 对 Heck 反应的催化性能研究*

张 磊^{1,2} 崔元臣^{1,2**} 徐 蕊¹ 刘广辉¹

(¹ 河南大学化学化工学院 开封 475001)

(² 河南大学天然产物与药物化学研究所 开封 475001)

摘 要 以聚氯乙烯为原料,用较简单的方法得到了聚氯乙烯二亚乙基三胺负载钯配合物(PVC-DETA-Pd). PVC-DETA-Pd 具有较高的热稳定性,可以满足 Heck 反应所需要的高温条件.在 110℃、氮气氛围,四丁基溴化铵(TBAB)做溶剂的条件下,PVC-DETA-Pd 催化溴苯与苯乙烯的反应产率可以达到 99%.PVC-DETA-Pd 在多种缚酸剂的存在下均可有效地催化芳基溴的 Heck 反应,但在三丁胺中具有最好的效果.在适当的反应条件下,以 PVC-DETA-Pd 为催化剂,各种带取代基芳基溴、芳基氯均可以有效地与乙烯基化合物反应,反应产率 > 70%.PVC-DETA-Pd 还具有较好的重复使用性能.

关键词 聚氯乙烯,二亚乙基三胺,钯,芳基卤,Heck 反应

Heck 反应主要指卤代芳烃与乙烯基化合物的 C—C 偶联反应,是有机化学中合成 C—C 键的有效方法之一.该反应是由 Mizoroki 和 Heck 等在 20 世纪 70 年代初发现的^[1,2],由于该反应在肉桂酸酯类衍生物、1,2-二苯乙烯衍生物的合成中有着广泛的应用,受到了人们的极大关注^[3-6].近年来人们又利用分子内 Heck 反应合成了很多复杂化合物和一些重要的医药中间体^[7,8],另外,利用 Heck 反应还可以合成高分子化合物^[9,10],这使得 Heck 反应得到了更广泛应用.

PdCl₂ 或 Pd(OAc)₂ 等均相催化剂可以有效地催化 Heck 反应,但它们难以从反应体系中分离和回收再用,而且在反应过程中易生成钯黑,不但使催化剂的活性降低,而且会污染反应产物,使其实际应用受到很大的限制.近年来,负载型钯催化剂在 Heck 反应中的应用得到了很大的发展,这类催化剂不但具有较高的催化活性,而且在反应结束后,易与反应液分离,从而使催化剂的回收利用成为可能.碳^[11,12]、金属氧化物^[13,14]、黏土^[15]、沸石^[16-18]、分子筛^[19,20] 和聚合物负载钯催化剂用于 Heck 反应均有一定的报道.其中聚合物负载钯配合物催化剂由于其优异的性能逐渐成为人们研究的热点之一.聚苯乙烯^[21,22]、聚丙烯酰胺^[23]、有机硅^[24-27] 等作为催化剂的载体均有一定的报道,并且显示了对 Heck 反应较好的催化活性,但这类合

成高分子负载钯催化剂的制备过程往往比较繁琐.基于此,以天然高分子作为催化剂载体逐渐引起人们的重视,壳聚糖^[28]、纤维素^[29] 等负载钯催化剂用于 Heck 反应已有报道,本课题组在这方面也进行了一些尝试^[30,31].但天然高分子负载催化剂的稳定性仍需进一步的提高.

本文以聚氯乙烯为原料,得到了聚氯乙烯二亚乙基三胺负载钯配合物.由于聚氯乙烯价廉易得,且聚氯乙烯的胺化反应容易实现,所以催化剂的合成步骤简单,实现了催化剂制备过程的低成本.另外,由于芳基碘价格较贵,在 Heck 反应的研究中,寻找可以有效催化芳基溴或芳基氯的催化体系一直是众多学者努力的方向.我们以四丁基溴化铵(TBAB)为溶剂,芳基溴(或芳基氯)为反应底物,考察了反应温度、原料配比、缚酸剂等因素对催化剂催化性能的影响,并研究了催化剂的重复使用性能和催化剂对带取代基芳基溴(氯)的催化活性.

1 实验部分

1.1 仪器与药品

AXISULTRA 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)(英国, Kratos 公司);EXSTAR6000 型综合热分析仪(日本, Seiko 公司);PE2400-II 型元素分析仪(美国, PE 公司);AVANCE400M 型核磁共振仪(德

* 2008-01-15 收稿,2008-03-01 修稿 河南省科技厅自然科学基金(基金号 611020500)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

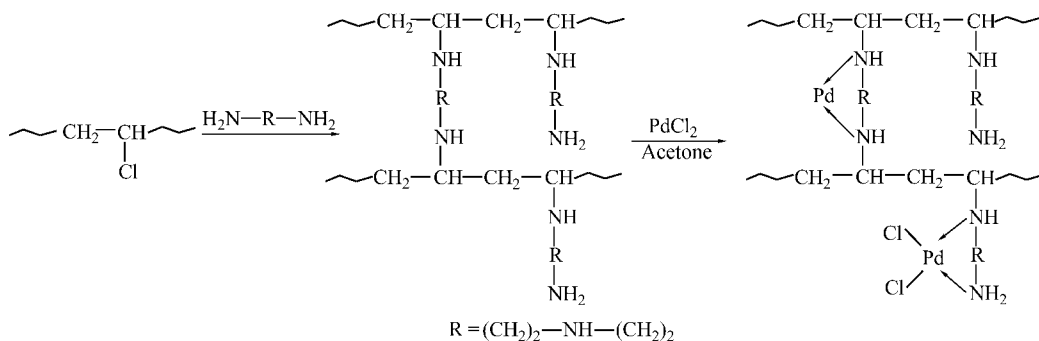
ycui@henu.edu.cn

国, Bruker 公司); AVATAR360 型傅立叶变换红外光谱仪(美国, Nicolet 公司); AA-6601F 型原子吸收分光光度计(日本, 岛津公司)。

聚氯乙烯粉末(工业级), 二亚乙基三胺(化学纯), 氯化钯(分析纯, 上海化学试剂研究所), 溴苯、氯苯、三丁胺(化学纯, 中国医药集团上海化学试剂公司), 4-溴甲苯(98%)、对二溴苯、间溴苯甲酸、2,4-二硝基溴苯、4-溴硝基苯(98%)、4-氯硝基苯(化学纯), 苯乙烯、丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、四丁基溴化铵(TBAB)均为分析纯。

1.2 聚氯乙烯二乙撑三胺负载钯配合物的合成

1.0 g 聚氯乙烯粉末与 10 mL 二亚乙基三胺



Scheme 1 Synthetic route of PVC-DETA-Pd

1.3 芳基溴(氯)与乙烯基化合物的 Heck 芳基化反应

在 50 mL 三口反应瓶中加入 PVC-DETA-Pd 0.02 g、1.5 mmol 芳基溴(氯)、2.25 mmol 乙烯基化合物、3.0 mmol 三丁胺和 0.8 g 通氮气, 逐渐升至一定的温度, 在电磁搅拌下反应一定时间后, 冷却, 加入 30 mL 乙醚搅拌溶解产物, 静置后分离出上层的醚溶液, 并用 3 mol/L 盐酸、盐水洗涤, 无水硫酸镁干燥, 醚溶液经浓缩得到粗产物, 重结晶后得到纯品。产物结构用 IR 和 ^1H -NMR 确认。

2 结果与讨论

2.1 PVC-DETA-Pd 的表征

2.1.1 PVC-DETA-Pd 的 XPS 分析 X 射线光电子能谱可用于研究高分子配体-金属间配位键的生成以及金属在聚合物载体上的价态。表 1 为 Pd、PdCl₂、PVC-DETA、PVC-DETA-Pd 的 X 射线光电子能谱数据。PVC-DETA-Pd 中 Pd_{3d5/2} 有两组结合能数据, 分别为 335.4、337.5, 这表明催化剂中存在两种价态的钯, 即零价钯和二价钯, XPS 分析表

在电磁搅拌下, 于 80℃ 空气氛围中反应 3 h, 反应物冷却至室温后, 过滤, 用大量的水洗涤至滤液呈无色中性, 再用丙酮(3 × 10 mL)洗涤, 然后在 80℃ 空气氛围中干燥 12 h, 得到聚氯乙烯二亚乙基三胺(简写作 PVC-DETA) 1.12 g。产物经元素分析测定, PVC-DETA 中 N 元素含量为 11.59%。

PVC-DETA 1.0 g 与 0.1 g 氯化钯在 30 mL 丙酮中, 60℃ 反应 72 h。过滤, 用丙酮、蒸馏水充分洗涤, 产物在 100℃、真空环境中干燥 6 h, 得到深褐色聚氯乙烯二亚乙基三胺负载钯配合物产物 g (简写作 PVC-DETA-Pd) 1.04 g。经原子吸收分光光度计测定, PVC-DETA-Pd 中 Pd 含量为 2.64%。合成路线如示意式 1 所示。

明零价钯与二价钯含量之比为 1:1.44。从表 1 还可以看出, PVC-DETA-Pd 中 N_{1s} 也有两组结合能数据(399.3, 400.6), 并且比 PVC-DETA 中的高, 说明 N 原子上的孤对电子发生了转移, 导致 N 原子周围电子云密度降低, 这是催化剂中的 N 原子与 Pd(0, II) 之间形成配位键的结果。

Table 1 Binding energy of Pd, PdCl₂, PVC-DETA and PVC-DETA-Pd (eV^{*})

Sample	Binding energy of N _{1s}		Binding energy of Pd _{3d5/2}	
Pd			335.4	
PdCl ₂			338.3	
PVC-DETA	398.6	400.1		
PVC-DETA-Pd	399.3	400.6	335.4	337.5

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

2.1.2 PVC-DETA-Pd 的热分析 Heck 反应一般需要在加热的条件下进行, 催化剂的热稳定性对其催化活性和重复使用性能有很大的影响。图 1 为 PVC-DETA-Pd 在空气氛围中的热重(TG)分析和差热(DTA)分析曲线, 从中可以看出, PVC-DETA-Pd 在室温至 250℃ 范围内有很好的稳定性。

由 DTA 曲线可以看出 PVC-DETA-Pd 在 425℃ 左右有一个大的放热峰,这是聚合物载体发生氧化反应的结果.

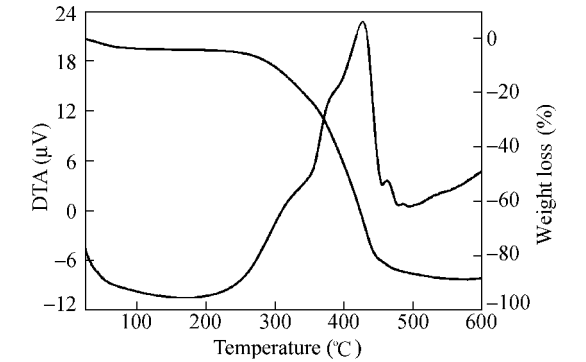


Fig. 1 TG and DTA curves of PVC-DETA-Pd at heating rate of 10 K/min

2.2 反应温度对 PVC-DETA-Pd 催化性能的影响

负载型钯催化剂催化芳基碘的 Heck 反应时所需要的温度较低,一般在 100℃ 左右,而反应活性较低的溴苯则需较高的温度.我们在不同温度下考察了 PVC-DETA-Pd 对溴苯与苯乙烯反应的催化性能,结果列于表 2.可以看出,在 TBAB 做溶剂的条件下,反应在 90℃ 的情况下就能发生,升高至 100℃,产率有明显提高,达到 89%. PVC-DETA-Pd 在 110℃ 和 120℃ 下对溴苯与苯乙烯的反应具有最好的催化效果,反应产率 > 99%. 但温度升高至 130℃ 时,反应产率有所降低,可能是在高温下副反应增多的缘故.多数负载型钯催化剂催化芳基溴或芳基氯的 Heck 反应一般需要 130 ~ 150℃ 的高温^[32],有些甚至高达 170℃^[33],且需要较长的反应时间. Jeffery^[34] 和 Caló^[35] 通过研究发现,在 TBAB 存在下催化剂对 Heck 反应的催化活性会有很大的提高,可能的原因是 TBAB 在反应体系中可以起到相转移的作用,且在 TBAB 中钯催化活性中心能够更稳定的存在.我们以 PVC-DETA-Pd 为催化剂,采用 DMF、NMP 等为溶剂,在其它反应条件相同的情况下,发现 PVC-DETA-Pd 催化溴苯与苯乙烯的应发,只有少量产物生成,远不及在 TBAB 中的催化效果,也进一步证实了 TBAB 在催化过程中的积极作用.

2.3 不同缚酸剂下 PVC-DETA-Pd 的催化性能

缚酸剂在 Heck 反应中有着很重要的作用,已经报道的 Heck 反应缚酸剂有十多种,其中以三丁

Table 2 Effect of reaction temperature on catalytic activity of PVC-DETA-Pd

Temperature (°C)	90	100	110	120	130
Yield (%)	48	89	99	99	93

Reactions were carried out with 0.02 g of PVC-DETA-Pd, 1.5 mmol of bromobenzene, 2.25 mmol of styrene, 3.0 mmol of tributylamine, 0.8 g of TBAB in nitrogen atmosphere for 8 h; Isolated yield was based on the bromobenzene.

胺、三乙胺、碳酸钠和乙酸钠比较常见.在这些缚酸剂的存在下, PVC-DETA-Pd 均可以催化溴苯与苯乙烯的反应,结果见表 3.可以看出,以 Na₂CO₃、NaAc 为缚酸剂时的反应产率较低,分别为 37%、54%,而以三乙胺或三丁胺为缚酸剂时产率明显提高,且三丁胺比三乙胺效果更好,反应产率可以达到 99%,可能是三丁胺沸点较三乙胺高的原因.近年来,一些学者报道了在没有缚酸剂条件下的 Heck 反应,并取得了不错的反应效果.我们也尝试了在无缚酸剂反应体系中, PVC-DETA-Pd 对溴苯与苯乙烯的催化反应,结果发现,反应产率只有 12%,对此有待于进一步的研究.

Table 3 Effect of tie-acid agent on catalytic activity of PVC-DETA-Pd

Tie-acid agent	Et ₃ N	Bu ₃ N	Na ₂ CO ₃	NaAc	—
Yield (%)	81	99	37	54	12

Reactions were carried out with 0.02 g of PVC-DETA-Pd, 1.5 mmol of bromobenzene, 2.25 mmol of styrene, 3.0 mmol of tie-acid agent, 0.8 g of TBAB in nitrogen atmosphere at 110℃ for 8 h; Isolated yield was based on the bromobenzene.

2.4 不同原料配比对 PVC-DETA-Pd 催化性能的影响

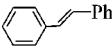
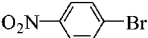
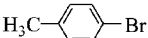
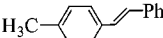
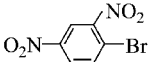
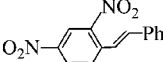
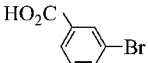
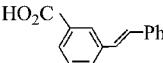
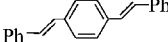
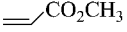
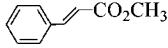
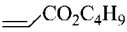
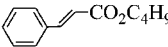
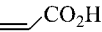
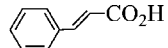
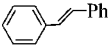
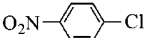
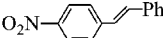
由于反应底物价格的差别,人们在研究 Heck 反应时,一般会考察不同原料配比下催化剂的催化活性,以得到比较经济的反应条件.在溴苯与苯乙烯的物质的量比分别为 2:1、1.5:1、1:1、1:1.5、1:2 (1 代表 1.5 mmol), 反应温度为 110℃ 的条件下,我们发现在 TBAB 中, PVC-DETA-Pd 均可以顺利催化该反应,得到反式 1,2-二苯乙烯,并且产率很高,显示了催化剂较高的催化活性(表 4).

Table 4 Effect of material ratio on catalytic activity of PVC-DETA-Pd

Ratio	2:1	1.5:1	1:1	1:1.5	1:2
Yield (%)	97	99	98	99	99

Reactions were carried out with 0.02 g of PVC-DETA-Pd, 3.0 mmol of tributylamine, 0.8 g of TBAB in nitrogen atmosphere at 110℃ for 8 h; Material ratio is the molar ratio of bromobenzene to styrene.

Table 5 Heck reactions of aryl bromides or chlorides catalyzed by PVC-DETA-Pd

Entry	Aryl halide	Alkene	Product	Yield(%)
1				99
2				98
3				86
4				83
5				89
6				75
7				99
8				82
9				67
10				74
11				80

Reactions were carried out with 0.02 g of PVC-DETA-Pd,1.5 mmol of aryl halide,2.25 mmol of alkene,3.0 mmol of tributylamine,0.8 g of TBAB at 110℃ in nitrogen atmosphere for 8 h ;Isolated yield was based on the aryl halide ;When 1,4-dibromobenzene was used,4.5 mmol of styrene was added.

2.5 PVC-DETA-Pd 对带取代基芳基溴(氯)的催化性能

在氮气氛围中,TBAB 为溶剂,三丁胺为碱的条件下,PVC-DETA-Pd 可以催化各种芳基溴(氯)与苯乙烯、丙烯酸酯、丙烯酸的 Heck 芳基化反应,结果见表 5.可以看出,各种带取代基的溴苯与苯乙烯均可顺利地发生反应,得到取代的反式 1,2 二苯乙烯.采用对二溴苯为反应底物时,可以产生双偶联的产物(运行 6),用卡宾钯配合物催化剂^[36]的研究结果也与此一致.在相同的反应条件下,溴苯还可以和丙烯酸甲酯或丙烯酸丁酯反应得到相应的肉桂酸酯,且产率在 80% 以上. Luis^[21]在研究聚苯乙烯负载 N-甲基咪唑□盐钯对 Heck 的催化性能时发现,在 130℃,反应时间为 12 h 的条件下,带供电子基芳基溴活性仍然较低,甚至不发生反应.从表 5 可以看出,以 PVC-DETA-Pd 为催化剂,芳基溴上吸电子和供电子取代基的存在对反应的影响并不十分明显,显示了该催化剂较好的适用范围.另外,在 110℃ 下反应 8 h,氯苯与

苯乙烯也能较好地反应,产率为 74%,而对硝基氯苯在同样的条件下与苯乙烯反应,产率又有所提高,可以达到 80%.较为特殊的是溴苯与丙烯酸的反应,产率为 67%,可能的原因是在此反应条件下,部分丙烯酸发生了聚合反应.

Table 6 Reusability of PVC-DETA-Pd

Recycling times	Temperature (℃)	Time (h)	Yield (%)
1	110	8	99
2	110	10	99
3	110	11	89
4	120	11	78
5	120	11	74

Reactions were carried out with 0.02 g PVC-DETA-Pd,1.5 mmol of bromobenzene,2.25 mmol of styrene,3.0 mmol of tributylamine,0.8 g of TBAB in nitrogen atmosphere ; Isolated yield was based on the bromobenzene.

2.6 PVC-DETA-Pd 的重复使用性能

溴苯和苯乙烯的芳基化反应结束后,在三口

反应瓶中加入 30 mL 乙醚,搅拌溶解产物,静置 10 min,分离出上层的乙醚溶液,浓缩提纯后可得到产物.在三口瓶下层的混合物中加入适量的溴苯、苯乙烯、三丁胺,在一定的条件下继续反应.按照同样的方法使用 5 次,结果列于表 6.从表中可以看出,催化剂重复使用 2 次,活性基本没有降低,反应产率都在 99% 以上.之后,催化剂活性有所降低,但使用 5 次后,反应产率仍可达 74%,显示了 PVC-DETA-Pd 较好的重复使用性能.

3 结论

利用价廉易得的载体,通过较简单的方法得到了聚氯乙烯二亚乙基三胺负载钯配合物(PVC-DETA-Pd).该配合物在氮气氛围中,四丁基溴化铵为溶剂和 110℃ 的条件下,对芳基溴或芳基氯与乙烯基化合物的 Heck 芳基化反应具有较高的催化活性,并且催化剂的稳定性好,可重复使用.

REFERENCES

- 1 Mi zoroki K, Mori K, Ozaki A. Bull Chem Soc Jap, 1971, 44: 581 ~ 588
- 2 Heck R F, Nolley J P J. J Org Chem, 1972, 37: 2320 ~ 2322
- 3 Littke A F, Fu G C. Angew Chem Int Ed, 2002, 41: 4176 ~ 4211
- 4 Farina V. Adv Synth Catal, 2004, 346: 1553 ~ 1582
- 5 Polshettiwar V, Molnár A. Tetrahedron, 2007, 63: 6949 ~ 6976
- 6 Yin L X, Liebscher J. Chem Rev, 2007, 107: 133 ~ 173
- 7 Coogan M P, Pottenger M. J Organomet Chem, 2005, 690: 1409 ~ 1411
- 8 Fujioka T, Nakamura T, Yorimitsu H, Oshima K. Org Lett, 2002, 4: 2257 ~ 2259
- 9 Yang N C, Such D H. Poly Bull, 2001, 46: 29 ~ 35
- 10 Schlick H, Stelzer F, Leising G. Monatshefte für Chemin Chemical Monthly, 2001, 132: 441 ~ 452
- 11 Köhler K, Heidenreich R G, Krauter J G E, Pietsch J. Chem Eur J, 2002, 8: 622 ~ 631
- 12 Corma A, Garcia H, Leyva A. J Mol Catal A: Chem, 2005, 230, 97 ~ 105
- 13 Köhler K, Wagner M, Djakovitch L. Catal Today, 2001, 66: 105 ~ 114
- 14 Zhao F Y, Bhanage B M, Shirai M, Arai M. Chem Eur J, 2000, 6: 843 ~ 848
- 15 Poyatos M, Marquez F, Peris E, Claver C, Fernandez E. New J Chem, 2003, 27: 425 ~ 431
- 16 Djakovitch L, K. Koehler K. J Am Chem Soc, 2001, 123: 5990 ~ 5999
- 17 Dams M, Drijkoningen L, Pauwels B, Tendeloo G V, de vos D E, Jacobs P A. J Catal, 2002, 209: 225 ~ 236
- 18 Mandal S, Roy D, Chaudhari R V, Sastry M. Chem Mater, 2004, 16: 3714 ~ 3724
- 19 Cai M Z, Xu Q H, Jiang J W. J Mol Catal A: Chem, 2006, 260: 190 ~ 196
- 20 Venkatesan C, Singh A P. Catal Lett, 2003, 88: 193 ~ 197
- 21 Altava B, Burguete I, Verdugo E G, Karbass N, Luis S V, Puzary A, Sans V. Tetrahed Lett, 2006, 47: 2311 ~ 2314
- 22 Luo F T, Xue C H, Ko S L, Shao Y D, Wu C J, Kuo Y M. Tetrahedron, 2005, 61: 6040 ~ 6045
- 23 Berghreiter D E, Osburn P L, Wilson A, Sink E M. J Am Chem Soc, 2000, 122: 9058 ~ 9064
- 24 Huang Yizheng(黄义争), Cai Mingzhong(蔡明中). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (5): 731 ~ 735
- 25 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
- 26 Cai M Z, Tong X K, Hu W Y, Huang Y Z. React Funct Polym, 2006, 66: 531 ~ 536
- 27 Cai M Z, Liu G, Zhou J. J Mol Catal A: Chem, 2005, 227: 107 ~ 111
- 28 Liu Pu(刘蒲), Liu Ye(刘晔), Li Jingyu(李晶玉), Liu Yizhen(刘一真), Lu Weipeng(卢伟鹏), Wang Xiangyu(王向宇), Li Limin(李利民). Chin J Org Chem(有机化学), 2007, 27: 87 ~ 91
- 29 Reddy K R, Kumar N S, Reddy P S, Sreedhar B, Kantam M L. J Mol Catal A: Chem, 2006, 252: 12 ~ 16
- 30 Zhang Lei(张磊), Zhao Xiaowei(赵晓伟), Liu Xinming(刘新明), Li Ying(李英), Cui Yuanchen(崔元臣). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (9): 1033 ~ 1037
- 31 Cui Yuanchen(崔元臣), Zhang Lei(张磊). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (3): 423 ~ 426
- 32 Zhou H, Zhuo G L, Jiang X Z. J Mol Catal A: Chem, 2006, 248: 26 ~ 31
- 33 Tsai F Y, Wu C L, Mou C Y, Chao M C, Lin H P, Liu S T. Tetrahed Lett, 2004, 45: 7503 ~ 7506
- 34 Jeffery T, David M. Tetrahed Lett, 1998, 39: 5751 ~ 5754
- 35 Calò V, Nacci A, Monopoli A. J Mol Catal A: Chem, 2004, 214: 45 ~ 56
- 36 Wang A E, Xie J H, Wang L X, Zhou Q L. Tetrahedron, 2005, 61: 259 ~ 266

CATALYTIC PERFORMANCE OF PVC-DIETHYLENETRIAMINE(DTEA)-Pd FOR HECK REACTIONS

ZHANG Lei^{1,2}, CUI Yuanchen^{1,2}, XU Rui¹, LIU Guanghui¹

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475001)

(² Institute of Natural Polymers and Medicine Chemistry, Henan University, Kaifeng 475001)

Abstract Polyvinyl chloride-diethylenetriamine supported palladium complex (PVC-DETA-Pd) was synthesized from polyvinyl chloride *via* a simple method, and the production cost of the complex was low. PVC-DETA-Pd has good thermal stability, so it can satisfy the high temperature condition of the Heck reaction. XPS analysis shows that two different chemical states of palladium, Pd^0 and Pd^{2+} , are existed in PVC-DETA-Pd. The molar ratio of Pd^0 to Pd^{2+} is 1:1.44. PVC-DETA-Pd is an efficient catalyst for Heck arylations of aryl bromides (or chlorides), which are cheaper substrates than aryl iodides. The yield of the Heck reaction of bromobenzene and styrene catalyzed by PVC-DETA-Pd was up to 99% in nitrogen atmosphere at 110°C and tetrabutylammonium bromide (TBAB) as solvent. The reaction of bromobenzene with styrene was catalyzed efficiently by PVC-DETA-Pd in presence of several kinds of acid-binding agents such as Et_3N , Bu_3N , Na_2CO_3 and NaAc . The best result was obtained when tributylamine was chosen as the acid-binding agent. The Heck reactions of substituted aryl bromides with vinyl compounds can also be catalyzed efficiently on proper conditions, the yields of the products were more than 70%. Chlorobenzene reacts with styrene to give the moderate yield of 78%. By substituting the chlorobenzene with 4-nitro chlorobenzene, the yield of the product was increased to 80%. Furthermore, the good reusability of PVC-DETA-Pd was also found for Heck reaction. The yield of the stilbene was 74% even if PVC-DETA-Pd was reused five cycles for the model reaction of bromobenzene and styrene.

Keywords Polyvinyl Chloride, Diethylenetriamine, Palladium, Aryl halide, Heck reaction