

磁性钯催化剂对 Suzuki-Miyaura 偶联反应的催化作用

俞洋¹, 吴翠玲¹, 王震¹, 张莹雪², 钱浩¹

(1. 华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021;

2. 华侨大学 信息科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 以四氧化三铁/聚苯乙烯核壳结构的纳米微球为载体,通过傅克反应在其表面修饰高活性的大位阻 N 杂环卡宾配体,并利用 Suzuki-Miyaura 偶联反应考察此催化剂的综合性能. 研究表明:制备的负载催化剂易于分离,对溴代芳烃表现出极高的催化活性,对低活性的氯代芳烃也有良好的催化效果,且具有良好的可重复使用性.

关键词: 负载催化剂; 磁性载体; 纳米微球; N 杂环卡宾; Suzuki-Miyaura 反应; 钯复合物

中图分类号: TQ 426.81

文献标志码: A

在 Suzuki-Miyaura 偶联反应中,钯催化剂起到举足轻重的作用. 经过数十年的发展,尽管均相催化剂的活性和对底物的适应性已经取得很大进步,但其难以分离的缺点依然非常突出^[1-4]. 负载型钯催化剂是解决上述问题的一个重要途径^[5-8]. 纳米尺寸的磁性载体是一种优良的催化剂载体,它所具备的超顺磁性,在外加磁场的情况下可以快速分离,而撤掉外加磁场后,载体可以通过简单的方法进行再分散,具有极好的可回收特性. 此外,纳米尺寸的载体提供了较大的比表面积,有效地减小了反应的传质阻力,可以充分保持催化剂的催化活性^[9-10]. 就 Suzuki-Miyaura 偶联反应而言,负载型催化剂大致可以分为两个主要类型:纳米钯负载催化剂和有机金属化合物型负载催化剂. 纳米钯催化剂通常表现出较高的活性,但是副反应较多,稳定性不足^[11]. 有机金属化合物类负载催化剂,一般是让载体修饰可以结合金属钯原子的配体结构,两者结合以后形成催化活性单位. N 杂环卡宾是近十年发展起来的一种新型配体,具有成本低廉、制备简单、毒性小、稳定性高等优点. 它与膦配体一样,是优良电子供体,在一定程度上可以取代叔膦配体,常被称为“仿膦配体”^[12-13]. 本文研究固体磁性钯催化剂对 Suzuki 反应的催化作用.

1 实验部分

1.1 主要实验原料

苯乙烯(减压蒸馏后备用);二乙烯基苯(减压蒸馏后备用);过二硫酸钾;七水合硫酸亚铁;六水合三氯化铁;氨水(质量分数为 25%~28%);无水乙醇;十二烷基磺酸钠;十六烷;碳酸钾;氢氧化钾;2,6-二异丙基苯胺;乙二醛(质量分数为 40%的水溶液);多聚甲醛;甲醇;甲酸(质量分数为 80%);乙酸乙酯;3-氯吡啶;N,N-二甲基甲酰胺;三氯甲烷;氯化钯;异丙醇(上海市国药集团化学试剂有限公司).

1.2 实验仪器

RCT 型磁力搅拌器(德国 IKA 集团);RW20 型悬臂式搅拌器(德国 IKA 集团);KQ-100E 型超声波清洗器(江苏省昆山市超声仪器有限公司);TGA-50 型热重分析仪(日本岛津公司);SmartLab 型 X 射线衍射仪(日本理学株式会社);AA-7000 型原子吸收分光光度计(日本岛津公司);6890 型气相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司);7850 型透射电子显微镜(日本日立公司).

收稿日期: 2014-12-17

通信作者: 钱浩(1974-),男,教授,博士,主要从事高分子化学的研究. E-mail:hquqh@126.com.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(2013J01046)

1.3 纳米磁性微球负载催化剂的合成

催化剂的制备包括磁性载体的制备与表面功能化、N 杂环卡宾配体的制备、配体的固载化金属的络合,其过程如图 1 所示.

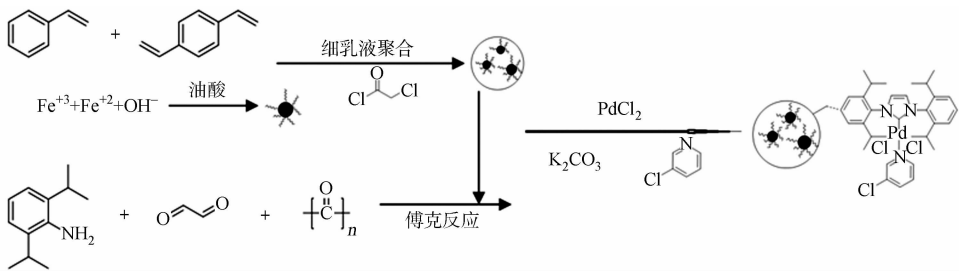


图 1 催化剂的制备
Fig. 1 Preparation of magnetic palladium catalysts

1.3.1 磁流体的制备 在三口瓶中加入 200 mL 蒸馏水,24.3 g 六水合三氯化铁,17 g 七水硫酸亚铁,在氮气保护下搅拌,使其充分溶解.向溶液中缓慢加入 60 mL 氨水和 4 g 油酸.升温至 90 ℃,保持 4 h.整个反应过程持续通入氮气保护.反应结束后磁分离,用蒸馏水 and 无水乙醇充分洗涤烘干.将烘干后的磁粒子加入辛烷中,配置成质量分数为 65% 的磁流体.

1.3.2 纳米磁性高分子微球载体的合成与氯乙酰化 载体制备过程分为单体乳液的制备、磁粒子乳液的制备、两种乳液的融合并聚合等 3 个部分.分别取 0.04 g 十六烷,2.5 g 苯乙烯,0.5 g 二乙烯基苯,将 0.05 g 十二烷基磺酸钠溶解于 40 mL 水中.将上述液体混合,持续搅拌 3 h,搅拌速率为 800 r · min⁻¹.取 0.04 g 十二烷基硫酸钠(SDS),溶解于 40 mL 蒸馏水中,加入 2 g 磁流体,超声搅拌 20 min.将磁粒子乳液缓慢倒入单体乳液中,调节转速至 200 r · min⁻¹,搅拌 30 min 后,置于 80 ℃ 水浴锅恒温 15 min,加入 0.04 g 过硫酸钾引发乳液聚合,反应 24 h 后,通过磁分离,洗涤得到产物并干燥备用^[14].称取一定量的干燥磁球,在二氯甲烷中超声分散 20 min 后,置于圆周震荡反应器上震荡.向分散液中加入氯乙酰氯、三氯化铝,持续震荡反应一定时间.依次用四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、稀盐酸(0.5 mol · L⁻¹)各洗涤 3 次.然后,用蒸馏水充分清洗,用 0.1 mol · g⁻¹ 硝酸银溶液检验上清液,直到无白色混浊产生.干燥后可得到氯乙酰基化磁球.

1.3.3 配体的合成与负载 取 3.63 g 乙二醛溶液溶于 50 mL 甲醇中,加入 9.64 g 2,6-二异丙基苯胺,再加入 0.25 mL 甲酸作为催化剂,常温磁力搅拌反应 48 h 后,过滤.用冰甲醇洗涤数次后,在 40 ℃ 条件下真空干燥.称取第一步产物 12.5 g 加入 100 mL 甲苯中,再加入 1 g 多聚甲醛,升温至多聚甲醛大部分溶解(100 ℃).将温度降至 40 ℃,注射 4 mol · L⁻¹ 的氯化氢的二噁烷溶液 8.25 mL,升温至 70 ℃,反应 5 h,停止加热,继续反应 24 h.产物用四氢呋喃充分洗涤,可得灰白色固体产物^[15].¹H NMR (500 MHz,CD₂Cl₂),δ 值:10.11(s,1H),7.78(d,2H),7.65(t,2H),7.39(d,4H),2.44(s,4H),1.28(d,12H),1.27(d,12H).将 1 g 干燥的氯乙酰化磁球超声分散在 20 mL 干燥的二氯甲烷中,加入 0.067 g 无水三氯化铝 30 min 后,再加入配体 0.23 g,继续搅拌 12 h.反应结束后,磁分离得到产品,依次用 N,N-二甲基甲酰胺、稀盐酸(0.5 mol · L⁻¹)以及去离子水洗涤数次后烘干备用.

1.3.4 负载配体与金属的反应 将 1 g 载体,6 mL 3-氯吡啶,1.2 g 碳酸钾依次加入单口瓶中,80 ℃ 水浴,搅拌 24 h.反应结束后用 N,N-二甲基甲酰胺和乙醇充分洗涤,干燥得到磁性钯固体催化剂^[16].

2 结果与讨论

2.1 载体与负载催化剂的表征

2.1.1 磁粒子形貌和红外检测 磁粒子的透射电镜(TEM)照片及红外光谱图,如图 2 所示.由图 2(a)可知:亲油性的 Fe₃O₄ 颗粒,粒径均一,平均尺寸约为 10 nm,明显低于 30 nm 的超顺磁性临界尺寸.由图 2(b)可知:590 cm⁻¹ 为四氧化三铁吸收峰;2 925,2 861 cm⁻¹ 存在亚甲基、甲基的 C—H 振动峰;1 443 cm⁻¹ 为羰基和羟基耦合振动吸收峰;1 554 cm⁻¹ 为碳碳双键吸收峰.由此可知:超顺磁性磁粒子表面接枝了大量油酸分子链 CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COOH.

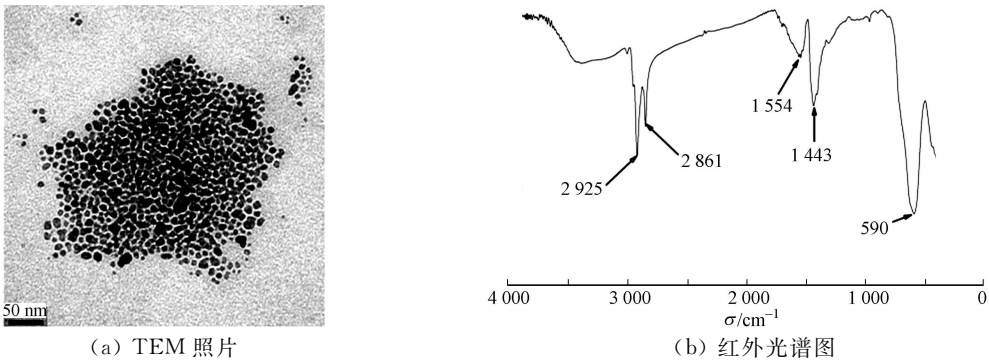


图 2 磁粒子 TEM 照片和红外光谱图

Fig. 2 TEM photo and FTIR curves of magnetite particles

2.1.2 催化剂的形貌表征和磁质量分数检测 催化剂的 TEM 照片及热重分析(TGA)图谱,如图 3 所示. 由图 3 可知:催化剂平均粒径约为 100 nm,磁质量分数约为 38%. 通过催化剂在溶剂中的分散、磁分离以及再分散测试证明:在乙醇体系中超声分散 10 min 后,催化剂在 1 h 内不出现明显的沉降;在外加磁场作用下,1 min 之内绝大多数催化剂被分离,催化剂具有良好的分散性和磁分离特性,其结构与性能如图 4 所示. 图 4 中: M 为饱和磁强度.

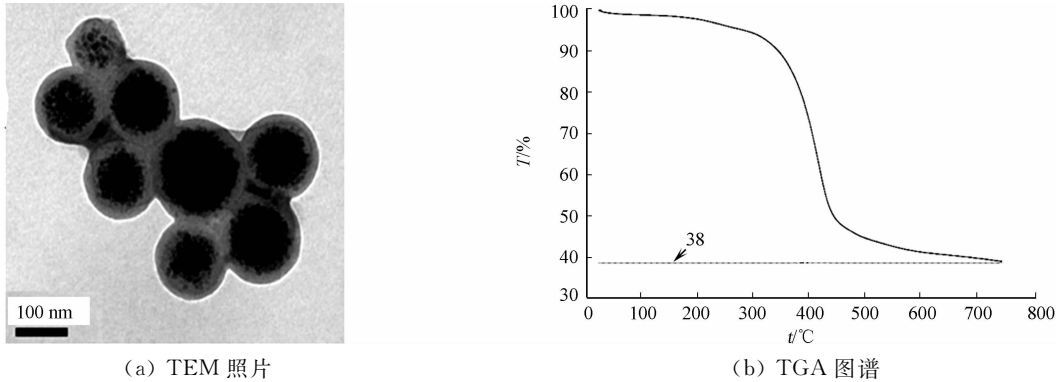


图 3 催化剂 TEM 照片及 TGA 表征图谱

Fig. 3 TEM photo and TGA curves of magnetic catalysts

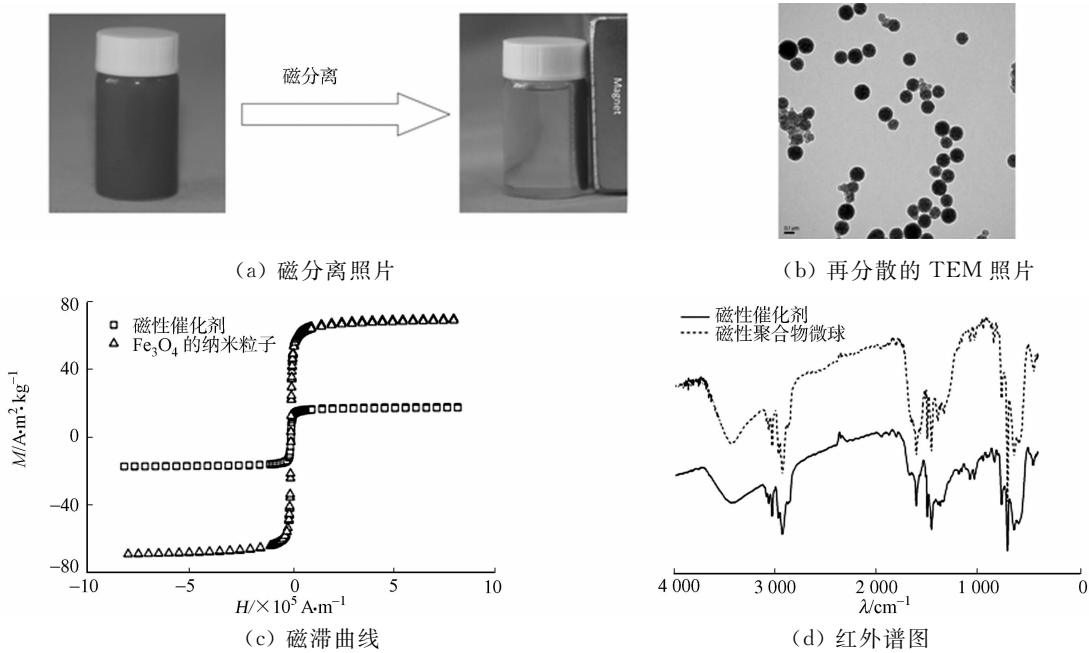


图 4 磁性催化剂的结构与性能

Fig. 4 Structure and properties of magnetic catalysts

由图 4(b)可知:当磁性催化剂在重复磁分离之后,再次分散时,依然保持良好的分散特性,这对高效催化和重复回收都具有重要的意义. 由图 4(c)可知:磁性催化剂的饱和磁强度达到 $17.3 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 可以在溶液体系中实现灵敏的磁分离过程. 由图 4(d)可知:磁性催化剂和磁性微球的红外光谱图区别较小,这是因为配体催化剂在磁性载体的表面修饰量较小,在红外谱图上没有明显的特征吸收峰,且磁性化合物很难用核磁共振谱进行分析. 因此,可通过计算钯的质量摩尔浓度和元素分析(N 的质量摩尔浓度)来分析配体的修饰量.

2.1.3 催化剂元素质量摩尔浓度分析和 X 射线衍射表征 将催化剂消解后,用火焰原子吸收光谱法检测,金属钯为 $0.09 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,与载体表面修饰的的配体($0.1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)基本一致. 负载纳米钯 A 与负载催化剂 B、载体 C 的 X 射线衍射图谱,如图 5 所示. 由图 5 可知:仅负载纳米钯(曲线 A)出现了金属钯的衍射峰,分别代表(1,1,1),(2,0,0)和(2,2,2)晶面;催化剂(曲线 B)与纳米磁性载体的出峰情况相同;得到的钯催化剂为有机金属化合物类催化剂,在制备过程中,载体表面没有钯纳米产生.

2.2 磁球氯乙酰化的条件选择

2.2.1 反应时间对氯乙酰化的影响 取 0.5 g 干燥的磁球,加入 10 mL 二氯甲烷,超声分散 20 min. 加入 0.5 mmol 氯乙酰氯,摇床震荡. 15 min 后,迅速加入 0.128 g 无水三氯化铝,计时反应. 采用氢氧化钠熔融法检测磁球氯的质量摩尔浓度.

反应 2,4,5,6,7,8,9 h 后,磁球氯质量摩尔浓度分别为 0.431,0.608,0.739,0.826,0.962,1.083,1.265 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. 反应超过 7 h 后,氯的质量摩尔浓度出现高出理论最大值($1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)的现象,但傅克反应产生的盐酸已经比较明显地腐蚀磁球中的四氧化三铁,导致磁性能下降. 综合考量氯质量摩尔浓度的需求和载体结构的完整性不被破坏,选取 4 h 作为最佳反应时间.

2.2.2 氯乙酰氯用量对氯乙酰化的影响 改变氯乙酰氯的用量,反应 4 h 后,检测磁球上氯的质量摩尔浓度. 结果表明:当氯乙酰氯用量分别为 0.25,0.50,0.80,1.00 mmol 时,氯的质量摩尔浓度分别为 0.306,0.608,1.260,1.630 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. 由此可知:在 0.25,0.50 mmol 的使用量下,随着氯乙酰氯的成倍增长,氯的质量摩尔浓度几乎也成倍数增长,并从 0.8 mmol 的使用量开始出现突跃. 然而,当氯乙酰氯使用量过大时,磁球中四氧化三铁的消耗明显增大;当氯乙酰氯提升至 1.50,2.00 mmol 时,磁球的严重腐蚀,甚至完全酸解. 因此,每克磁球对应添加 1 mmol 的氯乙酰氯为最佳的表面修饰方案.

2.3 催化活性及其底物适应性

选用不同的卤代芳烃作为底物,检测催化剂对不同取代基底物的 Suzuki-Miyaura 偶联反应的催化活性,结果如表 1 所示.

表 1 催化剂在不同底物的 Suzuki-Miyaura 偶联反应中的活性
Tab.1 Activity of catalysts in different substrates towards Suzuki-Miyaura coupling reaction

序号	R1	X	R2	$\eta/\%$	序号	R1	X	R2	$\eta/\%$
1	<i>p</i> -COCH ₃	Br	H	99	7	<i>m</i> -CH ₃	Cl	H	87
2	H	Br	<i>p</i> -CH ₃	99	8	1-Naphc	Cl	H	92
3	<i>p</i> -COCH ₃	Cl	H	95	9	<i>p</i> -OCH ₃	Cl	H	95
4	<i>p</i> -COH	Cl	H	95	10	<i>o</i> -CN	Cl	H	89
5	<i>p</i> -CH ₃	Cl	H	97	11	<i>p</i> -OH	Cl	H	90
6	<i>o</i> -CH ₃	Cl	H	93					

表 1 中: η 为产率;1,2 的卤代芳烃、苯硼酸、碳酸钾分别为 1.0,1.2,2.0 mmol,乙醇作为溶剂,在 35 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 2 h,催化剂的摩尔分数为 $1 \times 10^{-6} \%$;3~11 的卤代芳烃、苯硼酸、氢氧化钾分别为 1,2,4 mmol,异丙醇作为溶剂,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 8 h,催化剂摩尔分数为 0.1%,底物为 1-氯化萘. 在反应管中,将催化剂超声分散于 5 mL 溶剂中,加入卤代芳烃、苯硼酸和适当的碱,恒温水浴锅震荡,反应一段时间. 待反应结束,磁分离出催化剂,并用氯仿萃取 3 次,用气相色谱分析产率.

由表 1 可知:在低温下,催化剂对溴代芳烃的 Suzuki-Miyaura 偶联反应使用极低的催化剂用量,短

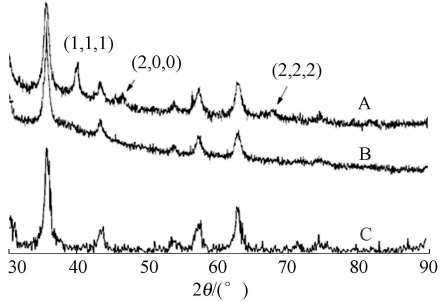


图 5 X 射线衍射图谱
Fig. 5 X-ray diffraction pattern

时间即可达到非常高的转化率;对不同取代基的氯代芳烃,在 8 h 内,摩尔分数为 0.1% 的催化剂添加量最高转化率可达 97%,说明催化剂具有较高的催化活性。

2.4 可重复使用性能检测

催化剂的可重复使用性能是负载型催化剂的一个重要指标,它反映了催化剂的分离回收的便利性。催化剂的重复实用性与热过滤实验,如图 6 所示。图 6 中: η 为产率; N 为循环次数; t 为反应时间。由图 6(a)可知:以序号 1(表 1)为基准,催化剂在循环使用 5 次后,产率基本没有变化。对反应结束后磁分离完毕的剩余物进行金属含量分析,未发现金属钯的泄露,表明催化剂具有较高的稳定性。综合磁性载体易于分离的特点,可有效地实现钯催化剂的分离、回收和重复使用。

为了进一步验证催化反应过程中,催化中心是钯复合物还是纳米钯,进行了热过滤实验,如图 6(b)所示。由图 6(b)可知:反应 20 min 后,趁热过滤,将催化剂通过磁分离手段取出,剩余的反应液继续反应,转化率基本维持不变,未发生明显地提高,这表明催化中心已经被分离,反应体系中基本没有纳米钯。因此,在本体系中,催化中心主要负载于磁性微球表面的钯复合物。

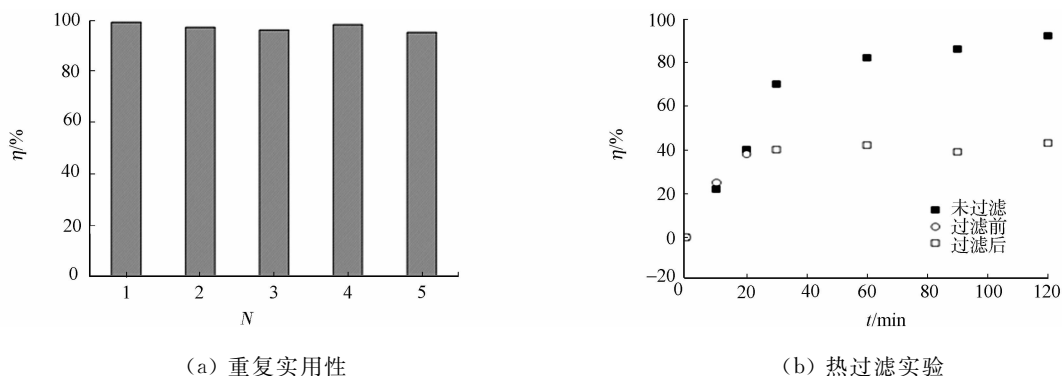


图 6 催化剂的重复实用性与热过滤实验

Fig. 6 Recycling test and hot filtration test of the catalyst

3 结束语

采用双细乳液法制备了粒径约 100 nm 的磁性高分子微球载体,通过氯乙酰化与 N 杂环卡宾配体结合,得到易分离回收的磁性负载钯催化剂。实验结果表明:在保证载体的磁响应性能的前提下,每 1 g 磁球中加入 1 mmol 氯乙酰氯,0.256 g 无水氯化铝,在 20 mL 溶剂中反应 4 h 时,氯乙酰化得到的载体最佳。同时,通过对不同卤代芳烃作为底物的 Suzuki-Miyaura 偶联反应的催化实验,以及循环重复使用的实验结果表明:按照上述方法制备得到的催化剂不仅具备易分离回收再分散性能,而且是一种高活性、稳定性良好、可重复利用的负载催化剂。

参考文献:

- [1] WOLFER J P, SINGER R A, YANG B H, et al. Highly active palladium catalysts for suzuki coupling reactions[J]. Journal of the American Chemical Society, 1999, 121(41): 9550-9561.
- [2] BEI Xiao-hong, TURNER H W, WEINBERG W H, et al. Palladium/P,O-ligand-catalyzed suzuki cross-coupling reactions of arylboronic acids and aryl chlorides: Isolation and structural characterization of (P,O)-Pd(dba) complex [J]. Journal of Organic Chemistry, 1999, 64(18): 6797-6803.
- [3] FEUERSTEIN M, LAURENTI D, BOUGEANT C, et al. Palladium-tetraphosphinecatalysed cross coupling of aryl bromides with arylboronic acids: Remarkable influence of the nature of the ligand[J]. Chemical Communications, 2001(4): 325-326.
- [4] 徐广庆,赵庆,汤文军. 发展高效的不对称 Suzuki-Miyaura 偶联反应及其合成应用[J]. 有机化学, 2014(34): 1919-1940.
- [5] BENAYLIA M, PUGLISI A, COZZI F. Polymer-supported organic catalysts[J]. Chemical Reviews, 2003, 103(9): 3401-3430.

- [6] CATHERINE A M, DIXON J M, BRADLEY M. Recoverable catalysts and reagents using recyclable polystyrene-based supports[J]. *Chemical Reviews*, 2002, 102(10): 3275-3300.
- [7] 郝树林, 张政朴, 刘长令. 固相有机合成中钯催化的交叉偶联反应研究进展[J]. *高分子通报*, 2011(7): 1-23.
- [8] 颜美, 冯秀娟. 负载钯催化的 Suzuki 偶联反应研究进展[J]. *有机化学*, 2010, 30(5): 623-632.
- [9] POLSHETIWAR V, LUQUE R, FIHRI A, et al. Magnetically recoverable nanocatalysts[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(5): 3036-3075.
- [10] 万红亮, 白雪峰. 磁性可回收钯催化剂催化 Suzuki 反应的研究进展[J]. *化学与粘合*, 2012, 34(1): 48-54.
- [11] DHITAL R N, KAMONSATIKUL C, SAKURAI H. Low-temperature carbon-chlorine bond activation by bimetallic gold/palladium alloy nanoclusters: An application to Ullmann coupling[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2012, 134(50): 20250-20253.
- [12] HERRMANN W A, REISINGER C P, SPIEGLER M. Chelating N-heterocyclic carbene ligands in palladium-catalyzed Heck-type reactions[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1998, 557(1): 93-96.
- [13] 于宏伟, 施继成. NHC-Pd 配合物的合成及其催化 Suzuki-Miyaura 偶联反应的研究[J]. *精细石油化工进展*, 2014, 15(2): 34-37.
- [14] XU Hong, LONGLAN C, NAIHU H, et al. Development of magnetization Fe_3O_4 /polystyrene/silica nanospheres via combined miniemulsion/emulsion polymerization[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2006, 128(49): 15582-15583.
- [15] JAFARPOUR L, STEVENS E D, NOLAN S P. A sterically demanding nucleophilic carbene: 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene). Thermochemistry and catalytic application in olefin metathesis[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2000, 606(1): 49-54.
- [16] CHARTOIRE A, FROGNEUX X, BOREUX A, et al. $[\text{Pd}(\text{IPr}^*)(3\text{-Cl-pyridinyl})\text{Cl}_2]$: A novel and efficient PEP-PSI precatalyst[J]. *Organometallics*, 2012, 31(19): 6947-6951.

Magnetic Palladium Catalysts and Its Catalytic Activity for Suzuki-Miyaura Coupling Reaction

YU Yang¹, WU Cui-lin¹, WANG Zhen¹,
ZHANG Ying-xue², QIAN Hao¹

(1. College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

2. College of Information Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: The magnetic nano-beads of Fe_3O_4 /polystyrene with core/shell structure were used as catalyst carriers and its surface was modified with high active ligand of bulky N-heterocyclic carbene via Friedel-Crafts reaction. Suzuki-Miyaura coupling reaction was used to evaluate the catalytic properties of the obtained catalysts. It indicated that the catalyst could be easily separated and showed extremely high activity when bromobenzene was employed as starting material. It showed good catalytic activity to the chlorobenzene, and the good reusability was also found for these magnetic catalysts.

Keywords: supported catalysts; magnetic carrier; nano microspheres; N-heterocyclic carbene; Suzuki-Miyaura reaction; palladium complex

(责任编辑: 钱筠 英文审校: 熊兴泉)