

一种无机-有机高分子杂化催化剂 Pd(0)-CS/MCM-41 的制备及其性能研究

陈 静 唐俊杰 胡晨晖 王锦堂*
(南京工业大学理学院应用化学系, 南京 210009)

摘要: 将天然高分子聚合物壳聚糖负载到 MCM-41 介孔分子筛上, 再在室温与氯化钯乙醇溶液作用, 制得了一种无机-有机天然高分子杂化催化剂 Pd(0)-CS/MCM-41, 并利用 XPS、FTIR、XRD、热重等手段对其进行了表征。以碘代苯与丙烯酸的 Heck 芳基化反应考察了所得催化剂的催化性能。结果表明, 催化剂具有较高的催化活性和良好的重复使用性能, 催化剂在氮气保护下能有效地催化碘代苯与丙烯酸的 Heck 反应, 高产率地得到反式肉桂酸。经 8 次重复使用后, 肉桂酸的产率仍达 80% 以上。

关键词: MCM-41 分子筛; 壳聚糖; 钯配合物; Heck 反应

中图分类号: O614.82*3; O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)01-0147-07

Preparation and Catalytic Performance of Hybrid Inorganic-Organic Polymer Catalyst Pd(0)-CS/MCM-41

CHEN Jing TANG Jun-Jie HU Chen-Hui WANG Jin-Tang*
(Department of Applied Chemistry, School of Science, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract: A hybrid inorganic-organic polymer catalyst, Pd(0)-CS/MCM-41, was prepared by supporting natural polymer chitosan on mesoporous molecular sieve MCM-41 and then reacting with an ethanol solution of palladium dichloride at room temperature. The catalyst was characterized by XPS, FTIR, XRD and TGA. The catalytic performance for Heck arylation of acrylic acid with iodobenzene was investigated. The results show that the catalyst has a high catalytic activity for the synthesis of trans-cinnamic acid under N₂ atmosphere with high yield. After 8 times repeated use, the yield of cinnamic acid above 80% is still obtained.

Key words: MCM-41 molecular sieve; chitosan; palladium complex; heck reaction

均相可溶性钯盐在有机合成中有着广泛的应用。但由于钯盐价格昂贵, 均相催化时难以回收, 钯流失严重; 同时, 生成的钯黑对环境造成危害, 使其应用受到限制。为了克服均相催化的缺点, 达到绿色催化和实用性的目标要求, 人们尝试将钯和钯盐负载于各类材料上以制备多相钯催化剂用于催化反应, 所用的固载钯催化剂的固体材料一般有活性炭、氧化物、分子筛及聚合物等。目前, 这方面研究已经取得的一些有意义的成果^[1,2]。其中, 介孔分子筛

MCM-41 由于其具有均匀孔径、高比表面积和大吸附容量以及较好的热稳定性, 也被用作负载金属钯的载体材料, 所得多相催化剂对 Heck 反应具有很好的活性。负载钯的主要方法有: (1) 利用有机胺功能化修饰 MCM-41, 然后再与 PdCl₂ 或 Pd(OAc)₂ 反应, 经还原得到钯(0)配合物固相催化剂^[3]; (2) 先制备出钯配合物再固载到 MCM-41 的表面^[4]。但上述的有机胺功能化原料和钯配合物均很昂贵, 有些制备过程较复杂, 不利于工业化应用。

收稿日期: 2008-09-26。收修改稿日期: 2008-11-02。

中国石油化工股份有限公司资助项目(No.J102012)。

*通讯联系人。E-mail: wjt@njut.edu.cn; Tel: (025)83587435

第一作者: 陈 静, 女, 44 岁, 副教授; 研究方向: 催化新材料的合成与应用。

壳聚糖(CS)作为一种天然高分子,其分子中含有大量氨基,能够与过渡金属离子配位形成稳定的配合物。最近,刘蒲等^[5]以壳聚糖为载体,通过简单的方法制得了壳聚糖钯(0)配合物多相催化剂,负载了钯配合物的壳聚糖对于 Heck 反应有较好的催化活性,可高转化率、高产率地由碘代苯与丙烯酸合成反式肉桂酸。但进一步的研究发现,该催化剂的重复使用次数不够理想^[6,7]。因此,有必要对其进行进一步的改善。

本工作以 MCM-41 介孔分子筛为载体,先将天然高分子聚合物壳聚糖负载到 MCM-41 介孔分子筛上,再在室温与氯化钯乙醇溶液作用,制得了 MCM-41 固载 Pd-壳聚糖配合物的负载型多相催化剂 Pd(0)-CS/MCM-41;采用多种手段对其进行了表征;并研究了该催化剂在碘代苯与丙烯酸的 Heck 反应中的催化性能。该催化剂制备所用原料易得,合成方法简单。这种新型的固载方法结合了以无机材料和有机天然高分子材料为载体固载催化剂的优势,有望得到高效稳定的多相催化剂。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 MCM-41 分子筛的制备

MCM-41 分子筛采用常规水热合成^[8]。即在室温下,将 0.8 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, A.R. 级)和 4.0 g 的 NaOH 溶液($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)加入到 38 mL 去离子水中,搅拌,待溶液澄清。逐滴加入 4.6 mL 正硅酸乙酯(TEOS, A.R. 级),1 h 后将反应混合物移入反应釜,于 100°C 下水热晶化 3 d。将上述产物过滤,水洗至中性,于 70°C 下干燥过夜。最后,在 540°C 空气中焙烧 10 h,得到 MCM-41 介孔分子筛。

1.1.2 Pd(0)-CS/MCM-41 催化剂的制备

将 0.5 g CS 加入 30 mL 质量分数为 0.015 的醋酸溶液中,加热搅拌;待完全溶解后,加入 2.5 g MCM-41,搅拌使之完全浸润;逐滴加入 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液,使 CS 逐渐析出并沉积在 MCM-41 表面;调节溶液的 pH 值至 13,过滤后用去离子水洗至中性,干燥后得 CS/MCM-41,备用。

将 0.033 g PdCl_2 溶解在少量 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液中,再加入 5 mL 的乙醇,搅拌溶解制得 PdCl_2 -EtOH 溶液。准确称取 1 g CS/MCM-41,置于 30 mL 乙醇水溶液(乙醇和水的体积比为 5:1)中,然后加入制得的 PdCl_2 -EtOH 溶液,加热升温,搅拌, N_2 气氛中

回流至颗粒变为灰黑色,待溶液澄清透明后停止反应,过滤,乙醇洗涤数次,真空干燥即得 Pd(0)-CS/MCM-41 催化剂。(催化剂中 Pd 的价态详见下面的 XPS 能谱分析)

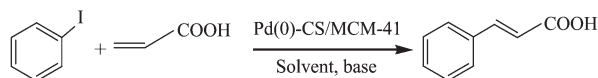
1.2 催化剂的表征

样品的 X 射线衍射(XRD)表征在 Rigaku 公司 D/Max-rA 型 X 射线衍射仪上进行,采用 Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.15418 \text{ nm}$),Ni 滤波片,靶电压 40 kV,靶电流 40 mA,扫描范围 $1^\circ\sim 10^\circ$,步宽 0.02° ,扫描速度 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。使用 Micromeritics ASAP2000 型比表面和孔径测定仪在液氮温度下测定样品的 N_2 吸附-脱附等温线,测定前样品于 300°C 真空活化数小时至系统真空度达到 6.67 mPa 以上。用 BET 法计算比表面积,BJH 法分析孔结构。红外光谱在 Thermo Nicolet 公司 AVARTE360 型红外光谱仪上测定,波数范围为 $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。热重分析采用 TGA2100 热重分析仪,空气气氛,升温速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。X 射线光电子能谱(XPS)在 ESCALAB MK-II 型能谱仪上测定,Mg $K\alpha$ 激发源,各元素的电子结合能值以污染 $\text{C}1s(E_b=284.6 \text{ eV})$ 为内标进行校正。

1.3 催化反应

在装有温度计、搅拌、滴液漏斗和回流冷凝管的 250 mL 四口瓶中加入适量的碘代苯、丙烯酸、缚酸剂(三乙胺)、催化剂和溶剂(*N,N*-二甲基甲酰胺),反应混合物在氮气保护下于一定温度反应适当时间,反应结束后过滤出催化剂,滤液中加入 2% 的稀盐酸调节 pH=1,析出大量白色沉淀,过滤、充分水洗、真空干燥,得到反应粗产物,用去离子水重结晶得纯产品。产物熔点为 $132\sim 133^\circ\text{C}$,文献值 133°C ^[9];产物的 IR 图谱(KBr 压片)与反式肉桂酸的标准图谱一致。

碘代苯与丙烯酸的 Heck 反应见图式 1。



Scheme 1 Heck reaction of acrylic acid with iodobenzene catalyzed by Pd(0)-CS/MCM-41

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 XPS 分析

XPS 分析结果列于表 1。由表 1 可知,催化剂 Pd(0)-CS/MCM-41 中 $\text{Pd}3d_{5/2}$ 的电子结合能为 335.2 eV ,明显低于 PdCl_2 中 $\text{Pd}3d_{5/2}$ 的 338.5 eV ,而 Pd(0)-CS/MCM-41 中 $\text{N}1s$ 的结合能,较样品 CS/MCM-41 增大

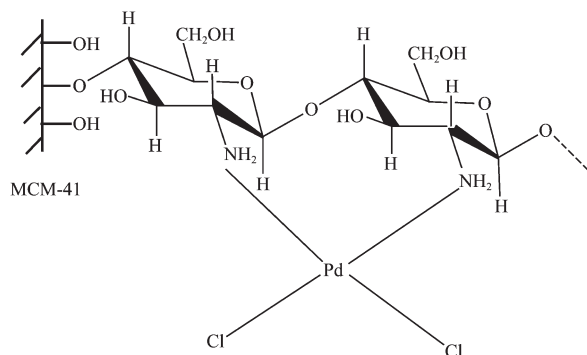
表 1 不同样品的 XPS 分析结果
Table 1 XPS analysis results of different samples

Sample	Binding energy* / eV				
	Pd3d _{5/2}	N1s	Cl2p	Si2p	O1s
Pd	335.4				
PdCl ₂	338.5		199.5		
CS/MCM-41		397.7		102.3	531.1
Pd(0)-CS/MCM-41	335.2	398.3	196.1	102.4	531.3

*All relative to C1s=284.6 eV

0.6 eV; Pd (0)-CS/MCM-41 中 Cl2p 的电子结合能为 196.1 eV, 而 PdCl₂ 中 Cl2p 的值为 199.5 eV, 前者比后者低 3.4 eV。这说明 Pd(0)-CS/MCM-41 中 Pd 的化学环境不同于 PdCl₂ 中的 Pd 原子, 而 N 的化学环境不同于 CS/MCM-41 中的 N 原子。这是由于 CS 分子中 N 原子的孤对电子部分转移到 Pd 和 Cl 原子上, Pd 和 Cl 原子的负电荷增加, 而 N 原子负电荷减少, 使得 Pd(0)-CS/MCM-41 中 Pd3d_{5/2} 和 Cl2p 的电子结合能值降低而 N1s 的结合能增大, 这说明 Pd 与 CS 中的 N 原子之间形成了 Pd-N 配位键^[10]。

Pd(0)-CS/MCM-41 中 Pd3d_{5/2} 的电子结合能为 335.2 eV, 与金属钯 335.4 eV 相近, 说明 Pd-CS/MCM-41 中钯价态为零价。Pd(0)-CS/MCM-41 中 Si2p 和 O1s 的值与样品 CS/MCM-41 中 Si2p 和 O1s 的值几乎一样, 说明 Si 原子和 O 原子的化学环境未发生变化, 也即介孔分子筛 MCM-41 中的 Si 和 O 原子没有和 Pd 及 CS 产生化学作用, 介孔分子筛 MCM-41 仅为 Pd-CS 高分子配合物的形成和分散提供了适宜的场所(如图式 2 所示)。



Scheme 2 Schematic representation of the structure of Pd(0)-CS/MCM-41 catalyst

式中壳聚糖固载于 MCM-41 上, 金属钯与壳聚糖表面的 2 个 -NH₂ 配位, 形成了介孔分子筛 MCM-41 负载 Pd(0)-壳聚糖配合物的负载型多相催化剂 Pd(0)-CS/MCM-41。

XPS 结果表明, 形成了介孔分子筛 MCM-41 负载 Pd(0)-壳聚糖配合物的负载型多相催化剂。

2.1.2 红外光谱分析

图 1 为 MCM-41 分子筛、CS/MCM-41 和 Pd(0)-CS/MCM-41 的红外光谱图。与 MCM-41 分子筛相比, CS/MCM-41 不但保存了 MCM-41 分子筛的特征峰(1 090、960、800、470 cm⁻¹), 而且还出现了相应接枝基团的特征峰。例如, 在 2 870 cm⁻¹ 处出现了可归属于壳聚糖的 C-H 伸缩振动的吸收峰。在 1 090 cm⁻¹ 处的峰强度也略有增强, 这是由于叠加了壳聚糖羟基的对称伸缩振动造成的。此外, 壳聚糖分子中的 O-H 伸缩振动以及 N-H 伸缩振动与 MCM-41 分子筛的 O-H 伸缩振动 (MCM-41 分子筛的 O-H 伸缩振动位于 3 444 cm⁻¹ 处) 相近而合并, 出现在 3 468 cm⁻¹ 处, 其峰强度略有增加, 较 MCM-41 分子筛发生了位移。以上结果表明, 壳聚糖已经成功负载在 MCM-41 载体上。

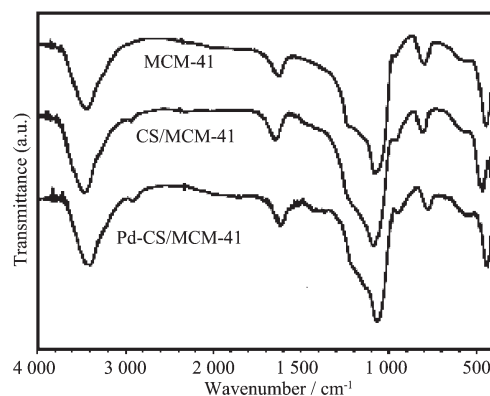


图 1 不同样品的红外光谱

Fig.1 FTIR spectra of the different samples

Pd(0)-CS/MCM-41 的红外谱图与 CS/MCM-41 的谱图没有明显的差异, 3 468 cm⁻¹ 处的峰偏移到 3 435 cm⁻¹ 处, 这是因为 -NH₂ 与 Pd 的配位作用使 N-H 键减弱、N→Pd 键增强。在 MCM-41 的谱图上, 456 cm⁻¹ 处有较强的吸收, 负载 CS 后, 该吸收峰没

有明显的变化;在 CS/MCM-41 上配位金属钯后, 456 cm^{-1} 吸收峰变宽,略有增强,并出现了裂分。这可能是在原有 MCM-41 吸收峰的基础上,又叠加了其它的红外吸收峰,该吸收峰应该是 $\text{N} \rightarrow \text{Pd}$ 强伸缩振动吸收峰叠加的结果^[11]。这说明 Pd 与 CS 上的氨基发生配位形成了 Pd-N 金属配合物,即形成了 Pd(0)-CS/MCM-41。

2.1.3 热重分析

图 2 为催化剂 Pd(0)-CS/MCM-41 的 TG 图。其中, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下的第一次失重可归结为介孔外表面物理吸附的水以及晶粒间的大孔或介孔包裹的水的脱除; $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后由于所固载的壳聚糖链的降解及壳聚糖氧化降解,开始出现明显失重,而纯壳聚糖聚合物链的降解及壳聚糖氧化降解的温度为 $260 \sim 299\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[12]。以上结果表明,通过将壳聚糖负载于 MCM-41,其热稳定性有了一定的提高。

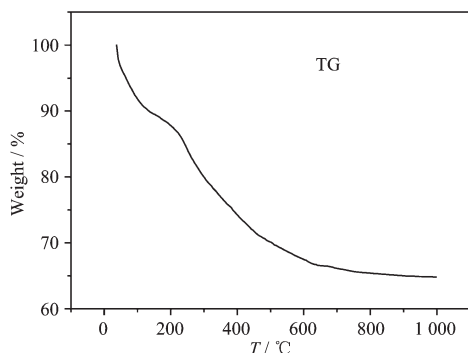


图 2 催化剂 Pd(0)-CS/MCM-41 的热重图

Fig.2 TG curve of Pd(0)-CS/MCM-41

2.1.4 孔径分布和比表面分析

图 3 是 MCM-41 介孔分子筛的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。孔结构数据见表 2。

由图 3 可以看出, MCM-41 介孔分子筛孔径分布集中, 分布峰较窄, 表明该分子筛具有规整单一的介孔骨架结构。

图 4 为 MCM-41 分子筛、CS/MCM-41 和 Pd(0)-CS/MCM-41 的 XRD 图。

由图 4 可知, 3 个样品均在 $2\theta = 2.5^{\circ}$ 左右处出现了介孔材料的特征衍射峰, 说明负载以后, MCM-41 介孔分子筛仍然保持了长程有序的一维六方介孔结构。与纯 MCM-41 分子筛相比, 负载样品的 (100) 晶面特征吸收峰强度明显下降, (110)、(200) 晶面的特征衍射峰强度大大减弱甚至消失, 这说明 MCM-41 负载壳聚糖以及 Pd 以后, 有序度有所下降。这与 Pd 及 CS 进入分子筛孔道内部, 使孔道结构发生改变

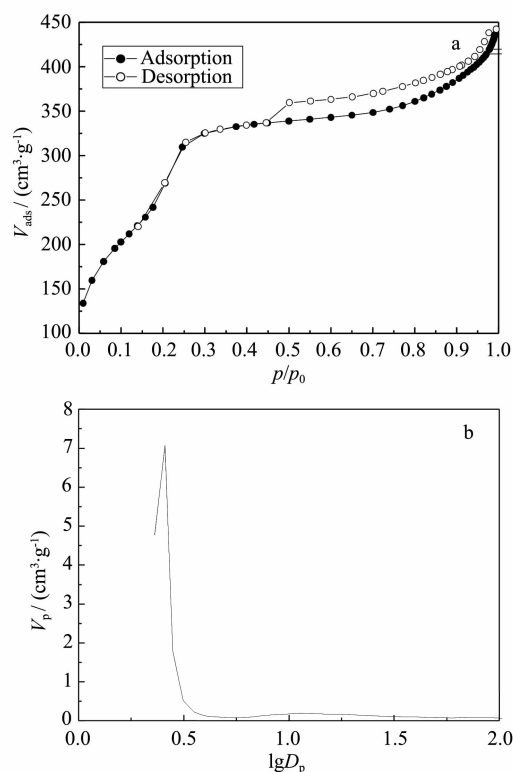


图 3 MCM-41 的 N_2 吸附-脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b)

Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherms(a) and pore-size distribution of MCM-41(b)

表 2 MCM-41 的孔结构数据

Table 2 Pore structure properties of MCM-41

$A_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D_p / nm
998	0.83	2.6

A_{BET} : BET surface area; V_p : Pore volume; D_p : Pore size.

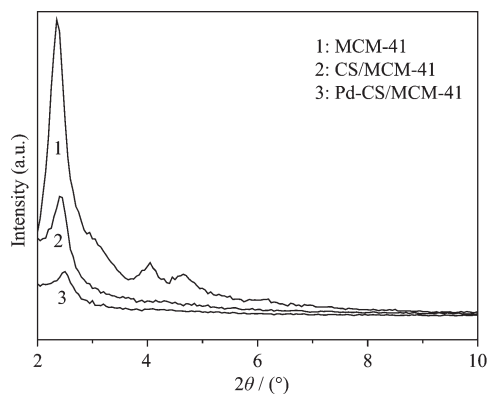


图 4 不同样品的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns for different samples

及孔径变小等因素有关^[10]。另外, 在 $2\theta = 40.1^{\circ}$ 和 $2\theta = 46.7^{\circ}$ 处未观察到钯晶粒 (110) 和 (200) 2 个晶面的特征衍射峰, 说明钯晶粒没有明显团聚。

2.2 催化剂的催化性能

2.2.1 缚酸剂种类对反应的影响

由于在碘代苯与丙烯酸的 Heck 反应中生成碘酸,所以一般需要添加缚酸剂。在该反应中,缚酸剂还参与了消除 HI 及催化剂的还原再生过程^[13]。常用的缚酸剂主要有两类:有机碱和无机碱。在给定的实验条件下:碘代苯 20 mmol、 $n_{\text{碘代苯}}:n_{\text{丙烯酸}}=1:1.3$ 、Pd(0)-CS/MCM-41 催化剂用量为 0.2 g、溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)12.0 mL、反应温度 80 ℃、反应时间 5 h,考察了三乙胺、吡啶和碳酸钠 3 种碱(用量均为 50 mmol)对反应的影响。结果见表 3。

表 3 不同碱对反应的影响

Table 3 Effect of different bases on the catalytic performance

Base	Et ₃ N	Pyridine	Na ₂ CO ₃
Yield / %	88.7	0	2.5

Reactions were carried out with iodobenzene (20 mmol), acrylic acid(26 mmol), base(50 mmol), catalyst(0.2 g), DMF(12.0 mL) at 80 ℃ for 5 h under N₂ atmosphere; Isolated yield was based on the iodobenzene.

由表 3 可知, 缚酸剂种类对反应结果有很大的影响。当以吡啶为缚酸剂时,没有产物生成,因为它不能参与消除 HI 及催化剂的还原再生, 催化反应不能进行。当以碳酸钠为缚酸剂时,发现碳酸钠一直以固体的形态存在于溶液中, 不能与有机相充分接触,因此催化活性很低,产率仅为 2.5%。而三乙胺效果较好,在上述条件下产率可达 88.7%。说明三乙胺能很快地参与消除 HI 及催化剂的还原再生。

2.2.2 溶剂对反应的影响

在给定的实验条件(碘代苯 20 mmol、 $n_{\text{碘代苯}}:n_{\text{丙烯酸}}=1:1.3$ 、催化剂用量为 0.2 g、三乙胺 50 mmol、反应温度 80 ℃、反应时间 5 h)下,考察了 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮、乙醇和水 4 种溶剂(用量均为 12.0 mL)对反应的影响,结果见表 4。

表 4 不同溶剂对反应的影响

Table 4 Effect of different solvents on the catalytic performance

Solvent	DMF	acetone	ethanol	H ₂ O
Yiel/%	88.7	86.6	84.9	13.2

Reactions were carried out with iodobenzene(20 mmol), acrylic acid(26 mmol), Et₃N(50 mmol), catalyst(0.2 g), solvent(12.0 mL)at 80 ℃ for 5 h under N₂ atmosphere; Isolated yield was based on the iodobenzene.

由表 4 可知, 溶剂的种类对反应也有很大的影响。当以水为溶剂时,由于不能很好地溶解碘代苯,导致反应体系为三相体系,产率很低。在其他三种极性溶剂中,以 *N,N*-二甲基甲酰胺最好。

2.2.3 反应条件的影响

通过考察缚酸剂种类和溶剂的种类,我们确定了三乙胺作缚酸剂、DMF 作溶剂,进行丙烯酸与碘代苯的 Heck 反应。图 5 绘出了各种反应条件对 Heck 反应的影响关系曲线。

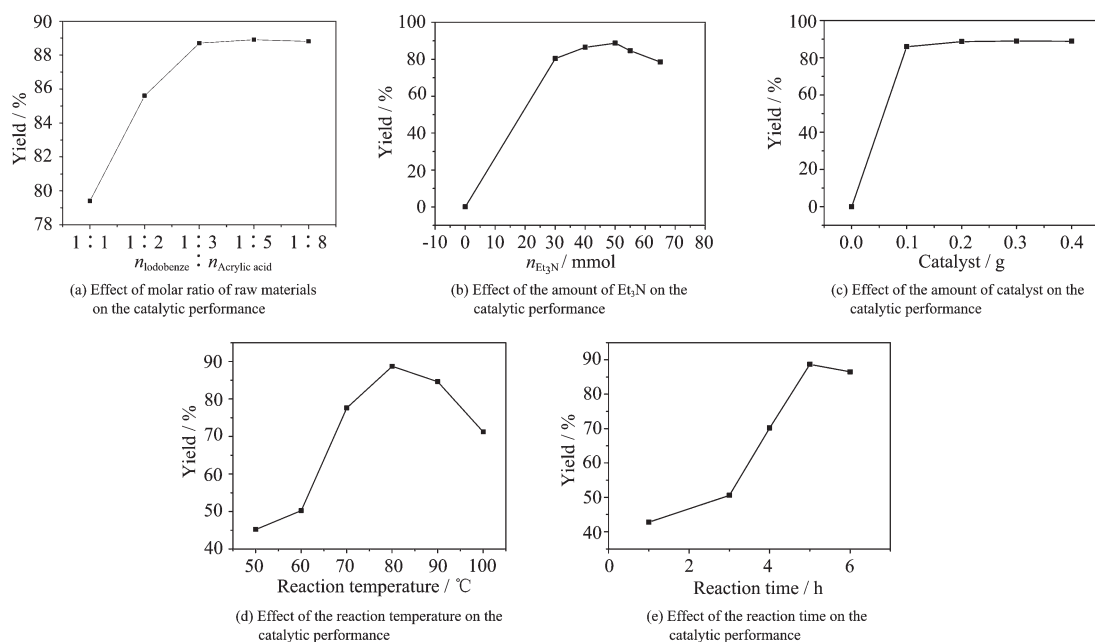
因丙烯酸比碘代苯廉价,根据平衡移动原理,为了充分利用碘代苯,实验中使丙烯酸过量,以尽量提高碘代苯的转化率,从而获得高的肉桂酸产率。由图 5(a)可知,在给定的反应条件下,随原料中 $n_{\text{碘代苯}}/n_{\text{丙烯酸}}$ 比增大,产率逐渐增大;当原料配比为 1:1.3 时,产率达到 88.7%;继续增加原料配比,则对产率没有明显的影响。考虑到产率和经济两方面因素,我们选择碘代苯与丙烯酸的最佳物质的量的比为 1:1.3。

由图 5(b)可知,在给定的反应条件下,当不添加缚酸剂时,没有产物生成,说明缚酸剂的存在是必须的;随着缚酸剂用量的增大,产率逐渐增大,当三乙胺的用量在 50 mmol 时,产率达到最大值;再增加三乙胺的用量,则产率反而逐渐降低。因此,最佳的三乙胺的用量是 50 mmol。三乙胺的量一定要足够,这样反应才能彻底进行;但是过量的三乙胺可能会与催化剂中的钯的配位,导致催化剂活性降低^[13]。

由图 5(c)可知,在给定的反应条件下,当催化剂用量为 0.2 g 时,生成肉桂酸的产率最高,达 88.7%;继续增大催化剂用量,反应产率几乎没有变化。因此,合适的催化剂用量为 0.2 g。从理论上讲,催化剂的用量增加,会使反应速率提高。但是在实验中我们发现催化剂用量超过 0.2 g 时,催化剂在反应器壁上的粘附较为严重,从而使催化剂不能得到充分利用。

由图 5(d)可知,在给定的反应条件下,随着反应温度的升高,产物的产率逐渐增加;在反应温度 80 ℃时,获得了最佳的反应产率(88.7%);再升高反应温度,产率反而略有下降。因此,合适的反应温度应为 80 ℃。

由图 5(e)可知,在给定的反应条件下,随着反应时间的延长,反应产率逐步增加;当反应 5 h 后,得到最高产率 (88.7%);再延长反应时间产率不再增加,反而稍有下降,这可能是由于副反应造成的。因此,合适的反应时间为 5 h。



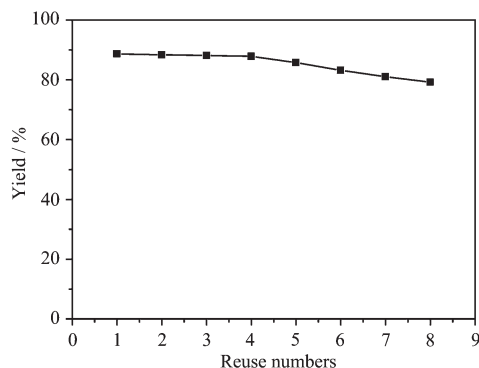
The optimum reaction conditions for Reaction: iodobenzene (20 mmol), acrylic acid (26 mmol), Et_3N (50 mmol), catalyst (0.2 g), DMF (12.0 mL) at 80 $^{\circ}\text{C}$ for 5 h under N_2 atmosphere; Isolated yield was based on the iodobenzene

图 5 各种反应条件对反应的影响

Fig.5 Effect of various reaction on the catalytic performance

2.2.4 催化剂重复使用性能

配合物催化剂的稳定性问题, 一直受到人们的重视。为了考察 $\text{Pd}(0)\text{-CS/MCM-41}$ 催化剂的重复使用效果, 在优化的条件下进行了碘代苯与丙烯酸 Heck 偶联反应。每次反应结束后, 催化剂经过滤回收, 用 DMF、乙醇洗涤数次, 烘干后重复使用。结果见图 6。



Reactions were carried out with iodobenzene (20 mmol), acrylic acid (26 mmol), Et_3N (50 mmol), catalyst (0.2 g), DMF (12.0 mL) at 80 $^{\circ}\text{C}$ for 5 h under N_2 atmosphere; yield was based on the iodobenzene

图 6 $\text{Pd}(0)\text{-CS/MCM-41}$ 催化剂的重复使用次数对反应的影响

Fig.6 Effect of reuse number of $\text{Pd}(0)\text{-CS/MCM-41}$ catalyst on the catalytic performance

由图 6 可知, $\text{Pd}(0)\text{-CS/MCM-41}$ 催化剂经简单处理, 即可多次重复使用。重复使用 8 次后, 产率没有明显下降, 依然高达 80%。

为了充分了解催化剂的使用性能, 我们还考察了 $\text{Pd}(0)$ -壳聚糖配合物 ($\text{Pd}(0)\text{-CS}$) 对 Heck 反应的催化性能。结果见图 7。

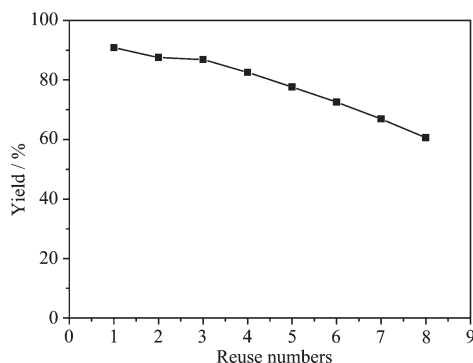


图 7 $\text{Pd}(0)\text{-CS}$ 催化剂的重复使用次数对反应的影响

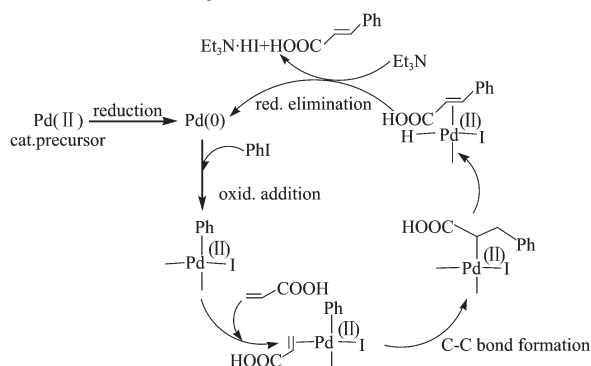
Fig.7 Effect of reuse number of $\text{Pd}(0)\text{-CS}$ catalyst on the catalytic performance

由图 7 可以看出, $\text{Pd}(0)\text{-CS}$ 催化剂重复使用次数不够理想。使用 4 次后产率就明显下降至 80%, 而使用 8 次以后产率仅为 60%, 此结果与文献报道的 $\text{Pd}(0)\text{-CS}$ 催化剂性能相似^[7]。这再次证明了 Pd -壳聚糖配合物经负载于 MCM-41 介孔分子筛上后, 催

化剂的催化性能得到明显改善。将 Pd-壳聚糖配合物负载于 MCM-41 分子筛上后,减少了催化剂中有效组分的流失,从而提高了该催化剂的稳定性。此外,与目前有报道的 Pd-壳聚糖配合物及改性 Pd-壳聚糖配合物催化剂的催化活性相比,本工作所得催化剂的活性还不是很理想^[6],这可能与 Pd-壳聚糖配合物在 MCM-41 介孔分子筛上负载量少有关。下一步,我们将通过提高负载量来进一步提高催化剂的活性。

2.3 Heck 反应机理

综上所述,碘代苯与丙烯酸 Heck 反应机理可用图式 3 表示。



Scheme 3 Scheme for the Heck reaction mechanism of acrylic acid with iodobenzene

由图式 3 可知:碘代苯与 Pd(0)首先氧化加成形成芳基钯中间体,进而烯烃的配位和迁移插入形成了新的 C-C 键,然后消去氢成双键,脱去钯配体得偶联产物(反式肉桂酸),钯配体则经消去 HI 还原而产生 Pd(0),继续作用于反应。其中三乙胺作缚酸剂与 HI 结合,参与了 Pd(II)还原为 Pd(0)的钯-壳聚糖催化剂的复原再生过程。

3 结 论

通过 MCM-41 分子筛固载壳聚糖,再在室温通过氯化钯与壳聚糖表面的 2 个-NH₂ 配位,制备了介孔分子筛 MCM-41 负载 Pd-壳聚糖配合物的无机-有机高分子杂化非均相催化剂 Pd(0)-CS/MCM-41。通

过 XPS、红外光谱和热重测定表明 Pd-壳聚糖配合物已经成功负载于 MCM-41 上,XRD 结果则显示该催化剂仍然保持了 MCM-41 的介孔结构;XPS 结果说明,通过乙醇回流还原最终所得催化剂中的 Pd 为零价。该催化剂对碘代苯和丙烯酸的 Heck 反应具有良好的催化活性和重复使用性能。是一种新型可循环的 Heck 反应多相催化剂。此外,通过将 Pd-壳聚糖配合物负载于 MCM-41 分子筛上后,减少了催化剂中有效组分的流失。

参考文献:

- [1] Yin L X, Liebscher J. *Chem. Rev.*, **2007**,**107**:133~173
- [2] Bhanage B M, Arai M. *Catal. Rev.*, **2001**,**43**(3):315~344
- [3] Zhou J M, Zhou R X, Mo L Y, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**,**178**:289~292
- [4] Tsai F Y, Wu C L, Chao M C, et al. *Tetrahedron Lett.*, **2004**, **45**:7503~7506
- [5] LIU Pu(刘 蒲), WANG Lan(王 岚), LI Li-Min(李利民), et al. *Chin. J. Org. Chem.(Youji Huaxue)*, **2004**,**24**(1):59~62
- [6] ZHANG Peng(张 鹏), LIU Pu(刘 蒲), WANG Xiang-Yu(王向宇), et al. *Prog. Chem.(Huaxue Jinzhan)*, **2006**,**18**(5): 556~562
- [7] LIU San-Hua(李三华), LIU Pu(刘 蒲), WANG Lan(王 岚). *Chin. J. Appl. Chem.(Yingyong Huaxue)*, **2005**,**22**(5):494~497
- [8] CHEN Jing(陈 静), HAN Mei(韩 梅), SUN Rui(孙 蕊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22** (9):1568~1572
- [9] WANG Zhen(王 箴). *Chemical Dictionary(化工辞典)*. Beijing: Chemical Industry Press, **1992**.271
- [10] XUE Pin(薛 屏), WU Tao(吴 涛). *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2006**,**27**(6):489~494
- [11] Kramareva N V, Stakheev A Y, Tkachenko O P, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**,**209**:97~106
- [12] Wan Y, Wu H, Yu A X, et al. *Biomacromolecules*, **2006**,**7**: 1362~1372
- [13] Fujita S, Yoshida T, Bhanage B M, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**,**188**:37~43