

Heck 反应负载型钯催化剂

张磊 崔元臣*

(河南大学化学化工学院 开封 475001)

摘 要 负载型金属催化剂在现代化学工业和科学研究中有着广泛的应用, 本文综述了负载型钯催化剂在 Heck 反应中的应用进展情况。

关键词 Heck 反应 负载型催化剂 钯

The Supported Palladium Catalyst in Heck Reaction

Zhang Lei, Cui Yuanchen*

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

Abstract Supported metal catalyst has been widely used in modern chemical engineering and scientific research. This paper reviews the progress of supported palladium catalyst in Heck reaction.

Key words Heck reaction, Supported catalyst, Palladium

Heck 反应(图 1)指卤代芳烃、苯甲酰氯或芳基重氮盐等与乙烯基化合物的 C-C 偶联反应, 是合成 C-C 键的有效方法之一^[1]。自上世纪 70 年代初被发现以来, 逐渐引起人们的关注^[2~4]。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

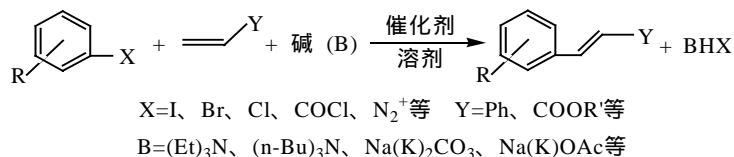


图 1 Heck 反应方程式

Fig.1 The equation of Heck reaction

Heck 反应合成了很多复杂化合物^[5,6], 也有不少学者用 Heck 反应合成高分子化合物^[7,8], 这使得 Heck 反应得到了更广泛应用。Heck 反应所用的催化剂主要是含钯的化合物, 一般认为活性中心为零价钯, 其机理为: 芳基卤化物等与零价钯首先发生氧化加成反应, 进而烯烃配位和插入, 然后产物消去, 二价钯还原为零价钯, 完成一次循环。早期应用的 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、 PdCl_2 等催化剂活性较高, 但在反应过程中易产生钯黑, 从而使催化活性降低, 并且在反应结束后, 催化剂难与反应液分离, 这些因素都严重的影响了 Heck 反应的工业应用。之后, 负载型钯催化剂得到了较大的发展。负载钯催化剂是通过化学作用(配位键、离子键、分子间作用力等)或物理作用(吸附、沉积、包埋等)使钯与载体结合而制得的一类非均相催化剂。这类催化剂的主要特点是不但

张磊 男, 25 岁, 硕士生, 现从事天然高分子负载金属催化剂研究。*联系人, E-mail: yccui@henu.edu.cn

2003-12-19 收稿, 2004-02-23 接受

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。作为钯催化剂载体的物质可分为无机物和有机物两大类, 无机物载体主要有碳、分子筛、粘土、金属氧化物和不溶性盐等; 有机物载体主要是聚合物和有机硅两类。本文将对 Heck 反应负载型钯催化剂的研究进展作简要的介绍。

1 无机物负载钯催化剂

1.1 碳

碳负载钯催化剂是在 Heck 反应中应用较早的非均相催化剂之一。这类催化剂制备方法比较简单, 对各类 Heck 反应都有适当的催化活性, 但由于载体与钯之间没有牢固的化学键存在, 在重复使用过程中, 随着钯的不断流失, 催化剂的催化活性降低较快。

Hallberg 等^[9]和 Andersson 等^[10]用 Pd/C 分别催化了甲基乙烯基醚与对硝基溴苯、苯甲酰氯的反应, 他们都发现用三乙胺作碱、丙酮作溶剂有较高的产率。Beller 等^[11]用 Pd/C 作催化剂, 成功地进行了芳基重氮盐与丙烯酸酯类化合物的 Heck 反应(图 2), 反应在较低的温度(40~60℃)并且不加碱的条件下就能得到较高的产率。但催化剂在重复利用时, 催化活性有很大降低, 只得到 31% 的产率。Köhler 等^[12]制备了 12 种不同性质的 Pd/C 催化剂, 结果发现, 钯分散均匀、还原度高、含水 50%~60% 的催化剂具有最高的催化活性。他们认为, 在反应中真正起催化作用的是流失到反应液中的钯, 而非固态的 Pd/C, 这与 Arai 等^[13,14]的结论是一致的。

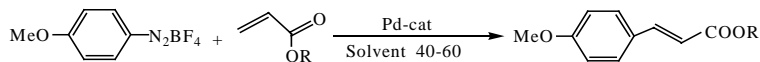


图 2 对甲氧基苯四氯化硼重氮盐与丙烯酸酯的 Heck 反应^[11]

Fig.2 Heck reaction of *p*-methoxyphenyldiazonium tetrafluoroborate with acrylic acid esters^[11]

用石墨作为钯的载体来催化 Heck 反应也有少量的报道, 一般认为钯分布在石墨的 C 层中, 但二者之间没有明显的相互作用。Walter 等^[15]用 Pd/C_{Gr}(C_{Gr}: 石墨碳)催化碘苯与苯乙烯的反应, 产率为 82%, 但是用氯苯代替碘苯时, 产率几乎为零。

1.2 分子筛

分子筛负载钯催化剂一般通过浸渍或气相沉积法制得, 这类催化剂保持着原来分子筛的多孔结构, 对 Heck 反应具有较高的催化活性, 但部分催化剂在重复使用过程中分子筛结构会受到破坏, 从而使催化活性降低。Mehnert 等^[16]用化学气相沉积法制得催化剂 Pd-TMS11(图 3, MCM-41 为中孔分子筛), Pd 含量为 1(wt)%~25(wt)%, Pd 金属比表面积为 110~140m²/g。该催化剂催化 Heck 反应在空气中即可进行, 但重复使用 3 次后, 有 Pd 簇形成及分子筛结构的破坏。

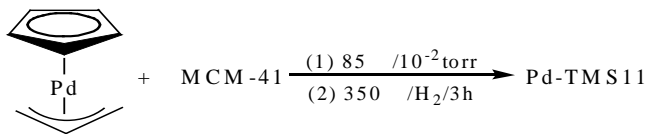
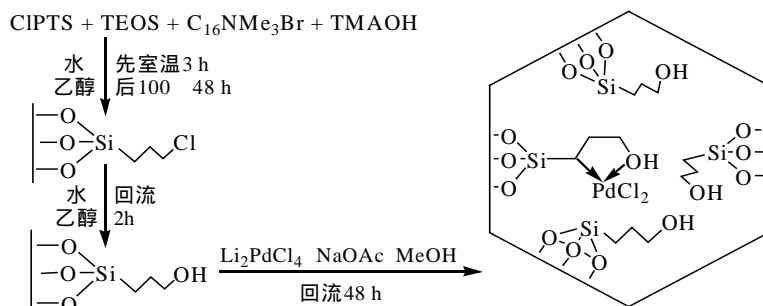


图 3 Pd-TMS11 的合成^[16]

Fig.3 Synthesis of Pd-TMS11^[16]

Venkatesan 等^[17]先制得 Cl-MCM-41 分子筛, 然后 sss 又通过两步反应制得灰色的 Pd-OMS 催化剂(图 4, CIPTS 为氯丙基三乙氧基硅烷; TEOS 为原硅酸四甲酯; TMAOH 为四甲基氢氧

化铵)。该催化剂催化溴苯与苯乙烯的反应时,重复使用三次的产率分别为 70.0%、63.8%、19.7%。他们认为,催化剂活性降低较快的原因是残留在孔中的有机物阻止了活性位参与反应,这对催化剂重复利用前的预处理工作提出了新的要求。

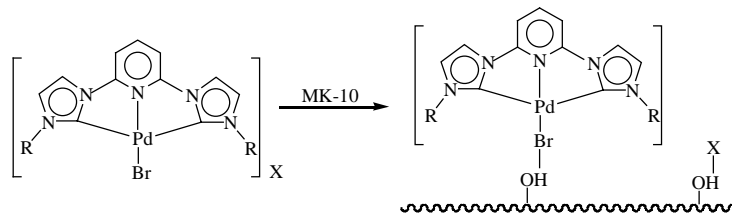
图 4 Pd-OMS 的合成^[17]Fig.4 Synthesis of Pd-OMS^[17]

周仁贤等^[18]在研究 $\text{MCM-NH}_2 \cdot \text{PdCl}_2$ 催化碘苯与丙烯酸的反应时发现,催化剂若经还原处理后再重复使用,其催化活性降低较慢,重复 3 次,肉桂酸的产率仍高达 90%。

1.3 粘土

天然粘土矿物是一种水合硅铝酸盐,具有独特的孔结构和层状结构,是金属催化剂的良好载体,粘土负载钯催化剂用于 Heck 反应稳定性好,重复使用多次仍具有较高的催化活性。Choudary 等^[19]是较早的将粘土负载钯催化剂用于 Heck 反应的学者之一,他们制备的催化剂对 Heck 反应具有很高的催化活性,并且对反式产物的选择性比聚合物负载钯、 PdCl_2 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2 \cdot \text{PPh}_3$ 要高,催化剂重复使用 4 次,反应转化率仍达 92%。Ramchandani 等^[20]报道了 $\text{Pd}(0.29(\text{wt}\%))\text{-Cu}(0.36(\text{wt}\%))$ 交换的蒙脱土 K10 催化剂,其比表面积达 $262.9\text{m}^2/\text{g}$,该催化剂用于 4-碘苯甲醚与甲基丙烯酸酯的反应,重复使用 3 次,产率无明显降低。

由于溴苯、氯苯相对于碘苯来说价廉易得,所以寻找对溴苯、氯苯有催化活性的催化剂一直是很多学者的期望,粘土负载钯催化剂催化这类 Heck 反应也有一些报道。Varma 等^[21]将经过 Na^+ 交换的粘土与 PdCl_2 、 $(\text{PPh}_3)_4\text{PBr}$ 在水中反应 48h,经过滤,水洗, $100\sim 110^\circ\text{C}$ 烘干过夜,制得一种新的粘土负载钯催化剂。该催化剂催化碘苯或溴苯与苯乙烯的反应,产率均在 93% 以上,催化 4-氯苯甲醛与苯乙烯的反应(36h),产率为 61%。Poyatos 等^[22]报道了用蒙脱土 K10 负载钯 $[\text{Pd}/(\text{MK-10})]$ 催化剂(图 5)催化 4-溴苯甲醛与苯乙烯的反应,催化剂重复使用 5 次,产率仍高达 82%。

图 5 Pd/(MK-10)的合成^[22]Fig.5 Synthesis of Pd/(MK-10)^[22]

1.4 金属氧化物和不溶性盐

Köhler 等^[23]用几种不同的金属氧化物负载钯催化剂催化溴苯与苯乙烯的反应, 催化剂的催化活性顺序为: $\text{Pd/TiO}_2 > \text{Pd/ZrO}_2 > \text{Pd/MgO} > \text{Pd/ZnO} > \text{Pd/SiO}_2$ 。Arai 等^[13]专门研究了 Pd/SiO_2 对 Heck 反应的催化性能, 他们指出, 真正对 Heck 反应有催化活性的是流失于反应液中的钯, 当反应结束时, 这些钯又重新沉积在载体上, 采用三乙胺和碳酸钠的混合碱有助于钯的重新沉积, 从而减少钯的损耗。Biffs 等^[24]用 $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ 、Davies 等^[25]用 Pd/C 和 $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ 作催化剂也对此现象进行了较深入的研究。Beller 等^[11]在研究芳基重氮盐与丙烯酸酯的反应中, 除了用 Pd/C 外, 还采用了 $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ 、 Pd/BaSO_4 作催化剂, 两者均表现出了较好的催化活性(产率分别 89%、94%)。Bennur 等^[26]报道了组成为 $\text{Pd}_{0.025}\text{Mg}_{0.6}\text{Al}_{0.24}(\text{OH})_{18}(\text{CO}_3)_{1.5} \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ 的复杂物质催化碘苯与丙烯酸丁酯的反应, 产率为 82%, 该催化剂在重复使用过程中, 反应产率有所下降, 但反应速率却有所增加。

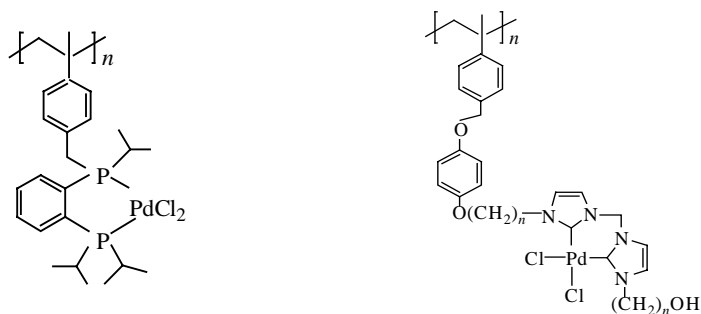
1.5 其它材料

Djakovitch 等^[27]和 Köhler 等^[23]都制备了一系列沸石(NaY)负载钯 Heck 反应催化剂, 结果都发现 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{NaY}$ 的催化活性相对较高。Strauss 等^[28]用多孔玻璃管作为金属钯的载体制得催化剂, 并成功地催化了多个 Heck 反应。

2 有机物负载钯催化剂

2.1 聚合物

众所周知, 酶催化具有高效、专一、反应条件温和等特点, 人们受其启示而发展了高分子金属催化剂。聚合物负载钯催化剂也是近年来人们研究 Heck 反应催化剂的热点之一, 文献报道相对较多。这类催化剂一般是通过聚合物侧链上的配位原子(S、N、P、O 等)与钯的配位作用而得到的, 因此具有较好的稳定性和重复使用性能, 某些催化剂还可在水为溶剂的情况下成功地催化 Heck 反应, 充分显示了这类催化剂很好的应用前景, 但聚合物载体的制备过程一般比较复杂。



聚苯乙烯是人们常用的载体之一, Andersson 等^[29]较早地报道了聚苯乙烯二苯基膦负载钯催化剂, 当 Pd 与 P 原子数比为 1/1 时, 该催化剂能很好地催化碘苯与甲基丙烯酸酯的反应, 并且是一种比 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/2\text{PPh}_3$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 Pd/C 、 $\text{Pd/C}/2\text{PPh}_3$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 更有效的催化剂。Jang^[30]制备的聚苯乙烯负载钯催化剂, 在乙腈/水为溶剂、室温条件下, 即使缺碱, 也可高效地催化 Heck 反应, 该催化剂重复使用 10 次活性仍旧很高。Wang 等^[31]报道的聚合物负载的 1,2-双-(二异丙基膦)苯二氯化钯催化剂 I 具有以下优点: (1)转换数高; (2)重复使用性能好; (3)催化效率适当; (4)易分离; (5)在空气中稳定。Schwarz 等^[32]制得的催化剂 II 催化 4-乙酰基氯苯与丙烯酸丁酯的

反应, 产率达 59%, 催化剂对外界环境的耐受性极好, 反应可在空气氛围中进行, 对多个 Heck 反应, 催化剂能重复使用 15 次而活性基本不降低, 这是关于 Heck 反应催化剂重复使用次数较多的报道之一。

Bergbreiter 等^[33,34]报道了下面 3 种催化剂: Pd[0]/PNIPAM-PPh₂、PNIPAM-SCS-PdCl 和 PNODAM-SCS-PdCl(图 6, PNIPAM 为聚异丙基丙酰胺; PNODAM 为聚十八烷基丙酰胺)。对于碘苯与苯乙烯的反应, Pd[0]/PNIPAM-PPh₂ 重复使用 3 次后产率仍高达 98%, PNODAM-SCS-PdCl 重复使用 9 次, 产率可达 90%。PNIPAM-SCS-PdCl 不但能成功地催化碘苯与苯乙烯及丙烯酸酯的反应, 还可催化碘萘与苯乙烯或丙烯酸酯的反应。

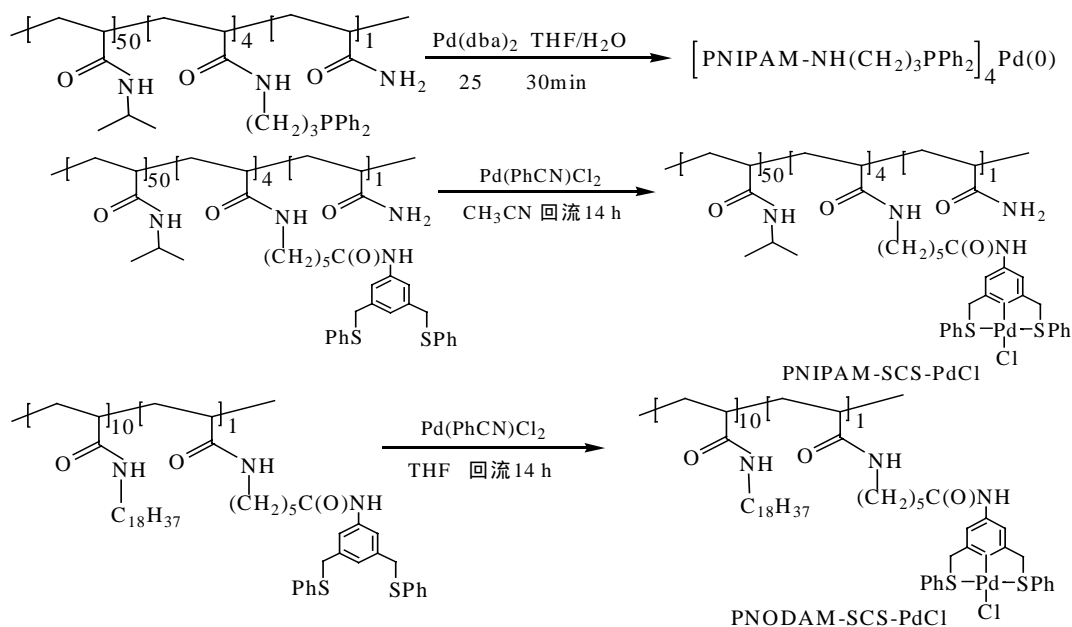
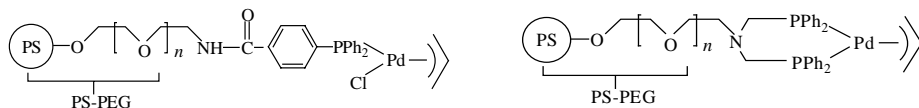


图 6 Pd[0]/PNIPAM-PPh₂、PNIPAM-SCS-PdCl 和 PNODAM-SCS-PdCl 的合成^[33,34]

Fig.6 Synthesis of Pd[0]/PNIPAM-PPh₂、PNIPAM-SCS-PdCl and PNODAM-SCS-PdCl^[33,34]

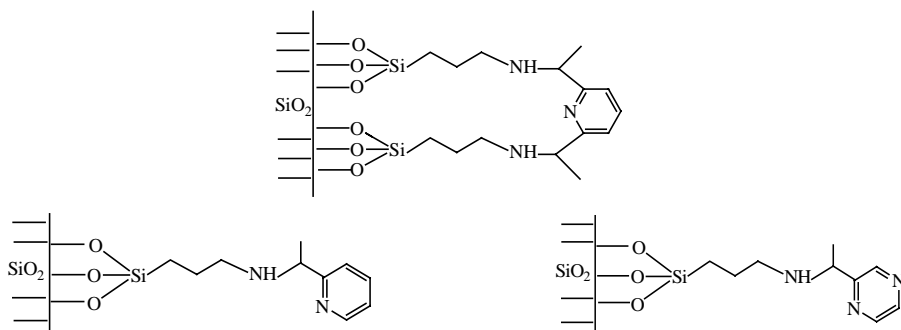
Uozumi 等^[35]用 PS-PEG 聚合物为载体得到 PS-PEG-NHCOC₆H₄PPh₂-PdCl(η³-C₃H₅)₂和 PS-PEG-N(CH₂PPh₂)₂-Pd(η³-C₃H₅)₂ 种催化剂(III、IV), 以水为溶剂, 在室温条件下它们就能催化碘苯与丙烯酸的反应, 产率分别为 58%、60%。



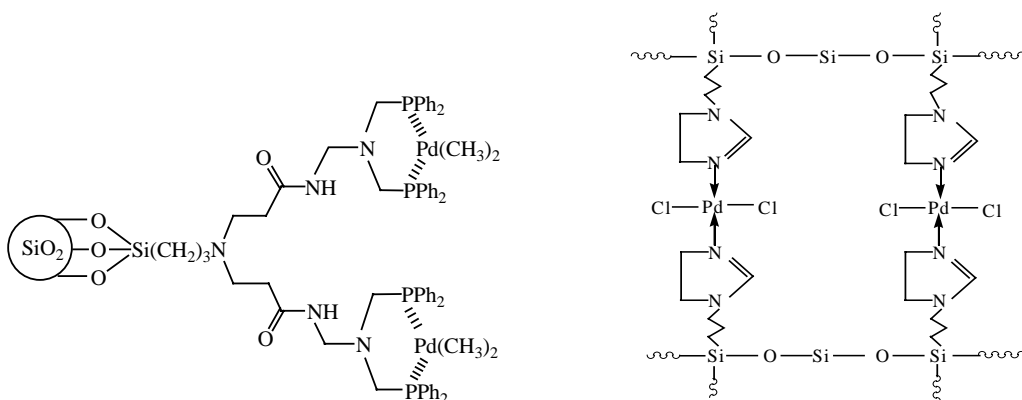
2.2 有机硅

有机硅化合物载体的主链是由 Si-O-Si 键构成的, 侧链有机基一般含有 S、N、P、O 等配位原子, 利用这些原子与钯的配位作用可形成较稳定的有机硅负载钯催化剂, 这类催化剂也具有较好的稳定性和良好的重复使用性能。Kiviahio 等^[36]制得了具有下列形式的催化剂: SiO₂-X-(NH₂)₂·PdL₂, L=P(C₆H₅)₃ 或 C₆H₅CN, X=Sn、Al、Ti。它们在较低的温度(50℃)下对 Heck 反应就具有较高的催化活性和选择性, 并且相当稳定, 可以重复使用多次。Lagsi 等^[37]用如 V、VI、VII 所示的有机硅得到 3 种催化剂, 研究表明, 它们对 Heck 反应的催化活性比 5(wt)%Pd/C

高, 其中, 有机硅化合物 **V** 负载钯催化剂重复使用 14 次, 催化活性几乎不变。



Clark 等^[38]用中孔型硅胶负载钯催化碘苯与乙烯基化合物的反应, 具有很好的催化活性, 催化剂能重复使用。Alper 等^[39]报道了能催化溴苯与苯乙烯反应的有机硅负载钯催化剂(VIII), 但催化剂在重复使用时, 活性降低较快, Gurbuz 等^[40]报道的中孔性硅胶负载的 3-4、5-二氢咪唑-1-丙基三乙氧基硅烷二氯化钯催化剂(IX), 克服了这种缺点, 不但对溴苯的 Heck 反应有很好的催化活性, 而且重复使用 5 次后活性几乎不变。



蔡明中等在有机硅负载钯用于催化 Heck 反应方面作了许多工作, 合成了聚 γ -巯丙基硅氧烷钯^[41]、有机硅聚合物负载环硫乙烷钯^[42]、有机硅聚合物负载双齿硒钯^[43]、有机硅聚合物负载硫、磷混合双齿钯^[44]等很多配合物, 这些配合物对 Heck 反应都有很好的催化活性, 并且重复使用 3~5 次, 催化活性基本不降低。

3 Heck 反应催化新技术

近年来, 不少学者又将一些新技术应用于 Heck 反应。Yeung 等^[45]和 Early 等^[46]分别采用无污染的超临界 CO_2 作溶剂, 使 Heck 反应向绿色化迈进了一步。Zhang 等^[47]用超临界 H_2O 作溶剂, 也取得了较好的效果。Nilsson 等^[48]将微波技术用于 Heck 反应, 大大缩短了反应时间, 有些反应只需 10min 就能得到较好的收率。Stambuli 等^[49]利用荧光共振能量转移(Fluorescence Resonance Energy Transfer), 使溴苯与丙烯酸酯或苯乙烯的反应在室温下得到很高的产率($\geq 90\%$)。这些新技术的发展必将使 Heck 反应的工业应用起到积极的推动作用。

综上所述, 由于众多学者的不懈努力, 负载钯 Heck 反应催化剂已经得到了极大的发展, 出现了一些催化活性高、选择性好、能多次重复使用的催化剂。另外, 某些催化剂对溴苯和氯

苯的 Heck 反应也有一定的催化活性,更有推广应用的价值。相信随着人们研究的不断深入,性能更加优异的 Heck 反应催化剂将会不断出现并应用于工业生产。

参考文献

- [1] R F Heck. *Org. React.*, 1982, 27: 345~352.
- [2] B M Bhanage, M Arai. *Catal. Rev.*, 2001, 43(3): 315~344.
- [3] A F Littke, G C Fu. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41: 4176~4211.
- [4] R B Bedford. *Chem. Commun.*, 2003, 1787~1796.
- [5] R Ferraccioli, D Carenzi. *Synthesis*, 2003, 9: 1383~1386.
- [6] R Amengual, E Genin, V Michelet et al. *Adv. Synth. Catal.*, 2002, 344: 393~398.
- [7] N C Yang, D H Such. *Poly. Bull.*, 2001, 46: 29~35.
- [8] H Schlick, F Stelzer, G Leising. *Monatshefte für Chemin Chemical Monthly*, 2001, 132: 441~452.
- [9] A Hallberg, L Westfelt. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1984, 933~935.
- [10] C-M Andersson, A Hallberg. *J. Org. Chem.*, 1988, 53: 235~239.
- [11] M Beller, K Kühlein. *Synlett.*, 1995, 441~442.
- [12] K Köhler, R G Heidenreich, J Pietsch et al. *Chem. Eur. J.*, 2002, 8(3): 622~631.
- [13] F-Y Zhao, B M Bhanage, M Arai et al. *Chem. Eur. J.*, 2000, 6(5): 843~848.
- [14] F-Y Zhao, K Murakami, M Arai et al. *J. Catal.*, 2000, 194: 479~483.
- [15] J Walter, J Heiermann, G Dyker et al. *J. Catal.*, 2000, 189: 449~455.
- [16] C P Mehert, D W Weaver, J Y Ying. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120: 12289~12296.
- [17] C Venkatesan, A P Singh. *Catal. Lett.*, 2003, 88(3~4): 193~197.
- [18] 周健民, 周仁贤, 郑小明. *化学通报*, 2002, 7: 472~475.
- [19] B M Choudary, R M Sarma, K K Rao. *Tetrahedron*, 1992, 48(4): 719~726.
- [20] R K Ramchandani, B S Uphade, M P Vinod et al. *Chem. Commun.*, 1997: 2071~2072.
- [21] R S Varma, K P Naicker, P J Liesen. *Tetrahed. Lett.*, 1999, 40: 2075~2078.
- [22] M Poyatos, F Márquez, E Peris et al. *New. J. Chem.*, 2003, 27: 425~431.
- [23] K Köhler, W M agner, L Djakovitch. *Catal. Today.*, 2001, 66: 105~114.
- [24] A Biffs, M Zecca, M Basato. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 1131~1133.
- [25] L W Davies, L Matty, D L Hughes et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123: 10139~10140.
- [26] T H Bennur, A Ramani, R Bal et al. *Catal. Commun.*, 2002, 3: 493~496.
- [27] L Djakovitch, K Koehler. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123: 5990~5999.
- [28] J-T Li, A W-H Mau, C R Strauss. *Chem. Commun.*, 1997, 1275~1276.
- [29] C-M Andersson, K Karabelas, A Hallberg. *J. Org. Chem.*, 1985, 50: 3891~3895.
- [30] S B Jang. *Tetrahed. Lett.*, 1997, 38(25): 4421~4424.
- [31] P-W Wang, M A Fox. *J. Org. Chem.*, 1994, 59: 5358~5364.
- [32] J Schwarz, V-P W Böham, M G Gardiner et al. *Chem. Eur. J.*, 2000, 6(10): 1773~1780.
- [33] D E Bergbreiter, P L Osburn, A Wilson et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122: 9058~9064.
- [34] D E Bergbreiter, P L Osburn, J D Frels. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123: 11105~11106.
- [35] Y Uozumi, T Kimura. *Synlett.*, 2002, 12: 2045~2048.
- [36] J Kiviaho, T Hanaoka, Y Kubota et al. *J. Mol. Catal., A: Chem.*, 1995, 101: 25~31.
- [37] M Lagasi, P Moggi. *J. Mol. Catal., A: Chem.*, 2002, 182~183: 61~72.
- [38] J H Clark, D J Macquarrie, E B Mubofu. *Green Chem.*, 2000, 2(2): 53~56.
- [39] H Alper, P Arya, C Bourque et al. *Can. J. Chem.*, 2000, 78: 920~926.
- [40] N Gurbuz, B Cetinkaya, S Teekin et al. *App. Organomet. Chem.*, 2003, 17: 776~780.
- [41] 蔡明中, 宋才生. *高等学校化学学报*, 1998, 19(10): 1693~1696.
- [42] 蔡明中, 徐 曲, 宋才生. *高分子学报*, 1999, 5: 540~544.
- [43] 蔡明中, 赵 红, 黄义争. *高分子学报*, 2002, 4: 530~534.
- [44] 胡荣华, 夏 俊, 蔡明中. *应用化学*, 2003, 20(3): 254~257.
- [45] L K Yeung, K P Johnston, R M Crooks et al. *Chem. Commun.*, 2001, 2290~2291.
- [46] T R Early, R S Gordon, M A Carroll et al. *Chem. Commun.*, 2001, 1966~1967.
- [47] R Zhang, F-Y Zhao, M Sato et al. *Chem. Commun.*, 2003, 1548~1549.
- [48] P Nilsson, H Gold, M Larhed et al. *Synthesis*, 2002, 11: 1611~1614.
- [49] J P Stambuli, S R Stauffer, K H Shaughnessy et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123: 2677~2678.