

综合创新实验设计: 纤维负载钯纳米粒子催化剂在 Heck 反应中的应用

袁莹 董昊玉 肖剑*

华北理工大学药学院

DOI:10.12238/mef.v8i8.12351

[摘要] 贵金属钯催化Heck反应是构筑C-C偶联的最简单、最高效的方法之一,被广泛应用于药物及精细化工品合成。本工作中,设计合成了一种新型纤维基聚乙烯亚胺螯合钯纳米粒子催化剂($\text{PAN}_x\text{F-Pd}(0)$),通过红外光谱(FT-IR)、X射线衍射光谱(XRD)与扫描电镜(SEM),验证了功能化纤维被成功制备;通过ICP-AES准确测得钯的平均含量约为 $0.11\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。将 $\text{PAN}_x\text{F-Pd}(0)$ 应用于催化碘苯与丙烯酸的Heck反应,在 $0.05\text{mol}\%$ 催化剂用量、 1.5h 、 120°C 、无溶剂条件下即可达到94%的目标产物分离收率。负载型非均相催化剂 $\text{PAN}_x\text{F-Pd}(0)$ 具有制备时间短、制备方法简便、催化活性高和后处理简单的优势,适合作为大学有机化学的综合创新设计实验。该实验不仅能够加深学生对于非均相催化的认识,同时强化其对金属催化理论知识的理解,培养其实验兴趣,激发其科研潜力。此外,本实验有助于深化学生对于绿色化学理念的认识,了解负载型非均相催化剂对于可持续化工生产的实际意义,进而使其初步形成环保、绿色、可持续的化学合成思维。

[关键词] Heck反应; 纤维负载金属催化剂; 非均相催化; 钯催化

中图分类号: TQ426.8 **文献标识码:** A

The designation of Comprehensive innovative experiment: Application of polyethylenimine chelated palladium nanoparticle functionalized fiber in Heck reaction

Ying Yuan Haoyu Dong Jian Xiao*

School of Pharmacy, North China University of Science and Technology

[Abstract] Heck reaction catalyzed by precious metal palladium is one of the simplest and most efficient methods to construct C-C coupling, which is widely used in the synthesis of drugs and fine chemicals. In this work, a novel fiber-based polyethylenimine chelated palladium nanoparticle catalyst ($\text{PAN}_x\text{F-Pd}(0)$) was designed and synthesized. The successful preparation of functionalized fibers was verified by infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The content of palladium accurately measured by ICP-AES was 0.1106 mmol/g . $\text{PAN}_x\text{F-Pd}(0)$ was applied to catalyze the Heck coupling reaction of iodobenzene and acrylic acid, and 94% of the target product separation yield could be achieved at reaction conditions of $0.05\text{ mol}\%$ catalyst dosage, 1.5 h , 120°C , and solvent-free. The supported heterogeneous catalyst $\text{PAN}_x\text{F-Pd}(0)$ has some advantages including short preparation time, economic and simple preparation process, high catalytic activity and simple post-treatment, which is suitable for the designation of comprehensive innovative experiment of college course in organic chemistry. This experiment can promote students to understand the concept of heterogeneous catalysis and the theoretical knowledge of metal catalysis, then cultivating their interest in experiment and stimulating their scientific research potential. Furthermore, this experiment helps students to understand the concept of green chemistry and the practical significance of supported heterogeneous catalysts for promoting sustainable chemical production, and thus enable the students to form the awareness of environmental protection, green and sustainable chemical synthesis.

[Key words] Heck reaction; Fiber-supported metal catalyst; heterogeneous Catalysis; Palladium catalysis

偶联反应是制药和精细化工中常用的有机反应,用于药物分子拼接和复杂化学品制备。现有教材涵盖了Knoevenagel缩合、Michael加成、Mannich反应等经典C-C键偶联反应,理论学习加深了学生对偶联反应的理解,实验设计则提升了学生的综合操作能力和思考能力,促进了理论与实践的结合。因此,在大学教学中引入偶联反应实验具有重要的教学价值。

研究发现,贵金属催化剂可高效构筑化学键偶联,例如钯催化Heck偶联^[1]、Suzuki偶联^[2-3]、Sonogashira偶联^[4]、Hiyama偶联^[5]、Stille偶联^[6]等构筑C-C键经典反应,故在制备重要药物中间体合成中具有较高应用价值^[7]。其中,钯催化Heck反应被认定为2010年诺贝尔化学奖^[8]。目前,市售均相钯催化剂(如dppf二氯化钯等)虽已实现工业应用,但存在成本高、回收难等问题,导致经济效益下降和重金属污染。相比之下,负载型非均相钯催化剂因稳定性强、易回收且金属流失少^[9],兼具经济与环保价值。开发相关制备与应用实验既能深化理论学习,又可培养学生绿色化工理念,促进对可持续发展战略的认知。

腈纶纤维因廉价、耐酸碱溶剂、易修饰等特性,被选为催化剂载体。经聚乙烯亚胺修饰后与钯盐螯合,原位还原制得纤维基钯催化剂,用于碘苯与丙烯酸的Heck反应。该体系绿色安全、操作简便,适配高校本科实验教学,可强化非均相催化认知,培养绿色化学思维及科研协作能力,并为选拔科创人才、孵化大创项目提供实践平台,助力综合型人才培养。

1 实验目的

(1)了解负载型非均相催化剂的制备原理、方法及工艺要点;(2)了解负载型催化剂的红外光谱、X射线衍射光谱、扫描电镜、电感耦合等离子体-发射光谱等基础表征方法;(3)掌握Heck反应操作流程,掌握TLC监测、萃取分离及碱溶析纯化技术;(4)了解绿色化学的概念,掌握Heck反应机理。

2 实验原理

本实验以腈纶纤维(简称PANF)、聚乙烯亚胺(简称PEI)与四氯钯酸钠为原料制备负载型非均相催化剂。如图1所示,首先,通过酯的氢解反应或氨基的亲核加成-水解串联反应,经由酰胺键衔接法制备聚乙烯亚胺功能化纤维(PAN₃F);其次,将该纤维与钯盐通过静电作用而后原位还原,合成一种新型聚乙烯亚胺螯合钯纳米粒子功能化纤维(PAN₃F-Pd(0))。而后将其应用于催化碘苯与丙烯酸的Heck反应。

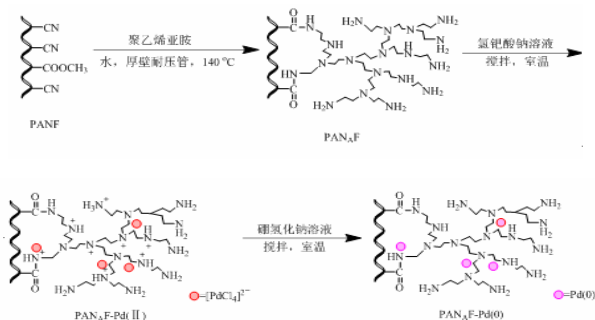


图1 PAN₃F-Pd(0)的制备

3 仪器和试剂

3.1 仪器

厚壁耐压管(欣维尔/35mL)、烧杯(欣维尔/500mL、50mL)、量筒(欣维尔/100mL)、玻璃棒、分液漏斗(欣维尔/250mL)、砂芯漏斗(欣维尔/40mL)、抽滤瓶(欣维尔/250mL)、聚四氟磁力搅拌子(力辰B4/10、C8/40)、DLAB大龙LCD数控加热型磁力搅拌器MS-H-ProA、Spectrum Two PerkinElmer傅里叶变换近红外光谱仪、METTLER TOLEDO LE204E/02万分之一电子分析天平、METTLER TOLEDO PL2002百分之一电子分析天平、METTLER TOLEDO自动熔点仪MP90、SHZ-D(III)循环水式多用真空泵、DHG-9140A电热鼓风干燥箱。

3.2 试剂

腈纶纤维、聚乙烯亚胺(M=10000)、四氯钯酸钠、硼氢化钠、去离子水、碘苯、丙烯酸、三乙胺、氢氧化钠、石油醚、浓盐酸、氯化钠,以上试剂均为分析纯。

4 实验操作步骤

4.1 PAN₃F的制备

(1)将聚乙烯亚胺(0.3g)和去离子水(2mL)加入至35mL厚壁耐压管中,油浴控温70°C搅拌至体系完全溶解并混合均匀;(2)加入腈纶纤维(0.1000g),控温140°C反应5.5h。反应结束待体系冷却至70°C以下,用60°C的去离子水洗涤纤维,直至洗涤液呈中性。(3)将上述纤维置于60°C烘箱中干燥过夜至恒重,得到PAN₃F。与原始的腈纶纤维相比,PAN₃F的增重为12~15%,颜色呈淡黄色。

4.2 PAN₃F-Pd(0)的制备

(1)将去离子水(500mL)、四氯钯酸钠(0.1mmol,0.0294g)、浓盐酸(1.2mmol,0.1141g)混合配制氯钯酸溶液,取50mL该溶液与PAN₃F(0.1000g)混合,于室温下缓慢搅拌2.5h,纤维负载后溶液由淡黄色转变为无色,取出纤维,用去离子水淋洗、抽滤;(2)还原:将纤维浸入NaBH₄溶液(0.2g/50mLH₂O),室温搅拌30min;反应结束后,取出纤维,用去离子水洗至滤液中性。(3)干燥:60°C烘箱干燥过夜,得浅棕色PAN₃F-Pd(0)。

4.3 PAN₃F-Pd(0)催化Heck反应

向35mL厚壁耐压管中依次加入碘苯(5mmol,1.020g)、丙烯酸(7.5mmol,0.5404g)、三乙胺(10mmol,1.020g)、PAN₃F-Pd(0)(0.05mmol,0.0227g)和磁子,控温120°C反应1.5h。反应结束后,将混合液转移至含氢氧化钠(0.40g)的50mL去离子水中溶解,随后用石油醚(15mL×3次)萃取去除有机杂质,直至TLC监测(254nm)无荧光点。保留水相后缓慢滴加浓盐酸(25mL)析出白色沉淀,抽滤并60°C烘干1h,最终获得产物0.6979g(收率94%),全程耗时约3h。

5 结果与讨论

5.1 催化剂PAN₃F-Pd(0)的表征

催化剂PAN₃F-Pd(0)的化学结构及物理形态通过红外光谱(FT-IR)、X射线衍射光谱(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及电感耦合等离子体-发射光谱(ICP-AES)进行分析。学生需了解上述仪器测试的原理。

5.1.1 红外光谱(FT-IR)分析。PANF, PAN₃F和PAN₃F-Pd(0)的红外光谱如图2(A)所示。原纤维在2243cm⁻¹(氰基≡N伸缩振动)

和 1734cm^{-1} (甲氧羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动) 处存在强吸收峰 (图 2(A)a)。纤维经修饰后, 在 2244cm^{-1} 处峰强减弱 (氰基部分转化), 1637cm^{-1} 处新增氨甲酰基 $\text{C}=\text{O}$ 振动峰, 此外, 功能化纤维在 1556cm^{-1} 处出现 $\text{C}-\text{O}$ 单键伸缩振动峰, 表明聚乙烯亚胺通过酰胺键接枝至纤维表面 (图 2(A)b, c) [10]。红外光谱初步证明纤维功能化修饰步骤顺利进行。

5.1.2 X射线衍射光谱 (XRD) 分析。PANF、PAN₆F 和 PAN₆F-Pd(0) 的 X 射线衍射光谱如图 2(B) 所示。PANF 在 17.00° 与 29.52° 处均有明显的衍射峰, 这可归属于腈纶纤维六边形晶格的 (100) 和 (110) 晶面。纤维经改性修饰后, 两个特征衍射峰并未消失, 证明功能化纤维晶体结构仍保持完整 (图 2(B)b, c)。此外, PAN₆F-Pd(0) 中并未明显观察到 Pd(0) 的特征衍射峰, 证明 Pd(0) 纳米粒子均匀分布在纤维表层结构中。

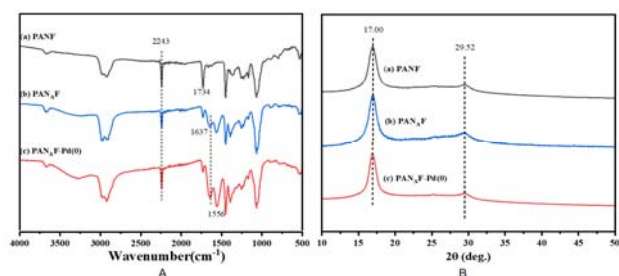


图2 (a) PANF, (b) PAN₆F 和 (c) PAN₆F-Pd(0) 的红外光谱 (A) 和 XRD 图谱 (B)

5.1.3 扫描电子显微镜 (SEM) 图像分析。根据 SEM 图像可知在不同放大倍率下观察, 与原纤维比较, PAN₆F-Pd(0) 的外观略变粗糙但并未受到明显破坏, 证明实验中纤维保留了完整的微观物理结构, 具有良好的耐受性 [11]。

5.1.4 电感耦合等离子体-发射光谱仪 (ICP-AES) 分析。此外, 通过 ICP-AES 准确测定三个批次不同纤维催化剂 PAN₆F-Pd(0) 的钯含量, 分别是 $0.1106\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.1087\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.1109\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 该数据与负载过程中四氯钯酸钠与纤维比例几乎相匹配, 后续实验可以 $0.11\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 近似计算纤维催化剂的用量。

5.2 不同时间反应体系状态

PAN₆F-Pd(0) 在催化碘苯与丙烯酸的 Heck 反应过程中, 其外观形态未见明显改变。随着反应时间延长, 可以明显观察到反应体系的颜色加深, 逐渐由黄色变成棕红色, 标志着反应的持续进行。当反应结束后, 体系变粘稠状, 随着温度的降低逐渐凝固, 证明反应完全。

5.3 催化时间对反应的影响

通过实验的数据得知 PAN₆F-Pd(0) 催化碘苯与丙烯酸的 Heck 反应在 1.5h 内接近完全, 可达 94% 的分离收率。随着反应时间继续延长, 产物收率体现出缓慢增长的趋势, 延长至 3h 时收率可达 99%。该实验需综合考虑本科实验课程时间安排的合理性, 因此选择 1.5h 为适合本科综合设计实验开展的最佳时间。

5.4 产物表征

该产物通过熔点测试与核磁共振波谱仪进行表征。其中,

熔点与熔程数据可确定产品肉桂酸的纯度, 核磁共振氢谱 ($^1\text{H NMR}$) 可准确分析产物结构。测得产物熔程 $132\text{--}133^\circ\text{C}$ (熔程 $\leq 1^\circ\text{C}$), 与肉桂酸标准熔点 133°C 高度吻合, 表明产物纯度较高; 核磁共振波谱测试结果为: $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 7.80 (d, $J=16.0\text{Hz}$, 1H), 7.61–7.51 (m, 2H), 7.46–7.35 (m, 3H), 6.46 (d, $J=16.0\text{Hz}$, 1H), 其化学位移值及氢原子数量与文献报道一致, 证实产物为肉桂酸 [12]。

6 结语

本实验融合有机、无机及物理化学等多学科知识, 涵盖负载型钯催化剂的合成、Heck 反应应用及纯化步骤, 全面提升学生实验技能与理论水平。催化剂合成采用简便高效的化学接枝技术, 适合教学, 帮助学生理解合成原理及科学逻辑, 并激发对 Heck 反应机理的思考。实验还融入课程思政, 传递绿色化学与可持续发展理念, 增强学生对国家双碳战略和绿色化工价值的认识, 培养其从经济与环保角度思考问题的能力, 推动具有创新热情和绿色化学意识的化学、化工专业人才培养。

【基金资助】

华北理工大学专业学位综合改革项目 YB18010324–14; 华北理工大学校级教育教学改革研究与实践项目 L2206; 唐山市科技计划项目 (24130216C); 华北理工大学青年托举计划项目 (QNTJ202409); 大学生创新创业训练计划项目 (X2024184); 河北省教育厅青年拔尖人才项目 BJ2025084。

【参考文献】

- [1] Balanta, A.; Godard, C.; Claver, C. Chem. Soc. Rev., 2011, 40(10), 4973.
- [2] Fihri, A.; Bouhrara, M.; Nekoueishahraki, B.; Basset, J.; Polshettiwar, V. Chem. Soc. Rev., 2011, 40(10), 5181.
- [3] Biffis, A.; Centomo, P.; Del, Z. A.; Zecca, M. Chem. Rev., 2018, 118(4), 2249.
- [4] Chinchilla, R.; Nájera, C. Chem. Rev., 2007, 107(3), 874.
- [5] Han, X. J.; Hartmann, G. A.; Brazzale, A. R. Tetrahedron Lett., 2001, 42(34), 5837.
- [6] Scott, W. J.; Crisp, G. T.; Stille, J. K. J. Am. Chem. Soc., 1984, 106(16), 4630.
- [7] Roy, S.; Gribble, G. W. Tetrahedron, 2012, 68(48), 9867.
- [8] Zheng, J. Y.; Wang, L.; Ren, B.; Wu, Z. Y.; Liu, C. Y.; Xiao, J. Mol. Catal., 2024, 566, 114413.
- [9] 杨俊杰. 改性牡蛎壳固载钯催化剂的制备及催化烯烃自偶联反应[D]. 广东: 广东海洋大学, 2020.
- [10] 肖剑. 腈纶纤维表层离子微环境的构建及其吸附、催化性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2021.
- [11] Nataraj, S. K.; Kim, B. H.; Cruz, D. M.; Ferraris, J.; Aminabhavi, T. M.; Yang, K. S. Mater. Lett., 2009, 63(2), 218.
- [12] Wu, Z. Y.; Ren, B.; Zheng, J. Y.; Xiao, J. J. Catal., 2023, 427, 115121.

作者简介:

袁莹 (2004—), 女, 汉族, 山东菏泽人, 本科在读, 学生, 药物化。