

负载水相催化剂(SAPC)在 Heck 反应中的催化性能

刘华彦, 陆彩霞, 王 妍, 卢晗锋, 陈银飞

(浙江工业大学 化学工程与材料学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310032)

摘要:以氯化钯(PdCl_2)/硅胶负载水相催化剂(SAPC)为对象,研究了浸渍法制备的SAPC在碘代苯和丙烯酸 Heck 芳基化反应合成肉桂酸的催化活性.主要考察了SAPC中水的质量分数, PdCl_2 负载量,反应温度,反应时间等因素对肉桂酸产率的影响,结果表明,SAPC催化活性与均相反应结果极其相近;当负载量为 $7.0 \text{ mg PdCl}_2/\text{g}$ -硅胶,水的质量分数为 7.0% ,反应温度 95°C ,反应时间 6 h 时,肉桂酸产率较高,达到 86.1% .从催化剂活性组分流失研究结果可知,经过简单固液分离得到的催化剂再浸渍后可再循环使用,但催化剂活性下降可达 10% ,其原因可能是 PdCl_2 在溶剂中的溶解流失、水的蒸发等原因引起.

关键词:负载水相催化剂(SAPC); Heck 反应; 钯/硅胶催化剂; 肉桂酸

中图分类号: O 643.32

文献标识码: A

文章编号: 1006-4303(2007)02-0171-04

Catalytic activity of supported aqueous phase catalyst (SAPC) in Heck reaction

LIU Hua yan, LU Cai xia, WANG Yan, LU Han feng, CHEN Yin fei

(College of Chemical and Materials Engineering Zhejiang University of Technology, State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: The catalytic activity of the supported aqueous phase catalyst (SAPC, $\text{PdCl}_2/\text{SiO}_2$) prepared by impregnation in Heck reaction was studied. The results showed that the yield of cinnamic acid would reach the maximum value 86.1% when the PdCl_2 load was 7.0 mg/g SiO_2 , the water content 7.0% , the reaction temperature 95°C , the reaction time 6 h , which was very close to the yield in the homogeneous reaction. The study of the loss of the catalytic active component indicated that the decrease of the catalytic activity would reach 10% when the recovered SAPCs impregnated again were reused. It was owing to the dissolution of PdCl_2 in the organic solvent and the loss of the water by evaporation in SAPC.

Key words: supported aqueous phase catalyst (SAPC); Heck reaction; $\text{PdCl}_2/\text{SiO}_2$; cinnamic acid

收稿日期: 2006-05-18

基金项目: 浙江省教育厅科技项目(20030147)

作者简介: 刘华彦(1969-), 男, 湖北天门人, 硕士, 副教授, 研究方向为催化反应工程.

0 引言

负载水相催化剂 (Supported Aqueous Phase Catalyst, SAPC) 最早由 Mark E. Davis 在 1989 年提出^[1]. 它是由粘附于高比表面积、亲水性多孔载体, 如硅胶的一层水膜和溶解于水膜中的催化活性组分构成, 反应发生在水膜与油性有机物的界面上. 这类催化剂的优点在于: 一方面, 多孔载体提供了高的比表面, 而且重要的是, 粘附于载体表面的水膜中的催化活性组分处于流动状态, 使其能保持近似于均相催化剂的高反应活性; 另一方面, 利用催化剂载体的亲水性, 通过控制水膜厚度, 可保证水膜不易脱落, 防止催化剂活性组分的流失; 由于整个体系为液-固两相反应, 反应结束后经过简单的过滤即可实现催化剂与反应体系的分离; 通过重新补充水, 可实现 SAPC 催化剂的循环利用, 因此这是一种值得大力研究的催化剂体系, 特别是在使用贵金属催化剂如钯、铑体系的场合, 可减轻反应后回收贵金属系统的负荷, 甚至取消回收系统. 目前在国内外, 关于 SAPC 的研究以铑为催化活性组分用于烯烃的氢甲酰化^[2-7]、不对称合成^[8-10] 反应等为主, 也有研究以钯为催化活性组分, 如用于 Heck 反应^[11], 但很少, 远没有形成规模及系统研究. 而且有研究表明, SAPC 中的水膜还可以用其它与反应体系中的有机相不溶的极性溶剂形成的水性膜所代替^[11,12]. 因此, SAPC 的概念可以扩展到几乎所有的均相催化反应体系中, 研究、应用范围极为广泛.

目前, 国内外关于 SAPC 的研究基本上集中在铑催化体系, 而对钯研究较少. 基于此, 笔者选定了氯化钯-硅胶为研究对象, 采用浸渍法制备了 SAPC, 并考察了它在碘代苯和丙烯酸的 Heck 芳基化反应合成肉桂酸的催化活性.

1 实验方法

1.1 SAPC 的制备

催化剂活性组分采用氯化钯, 载体为细孔硅胶, SAPC 的制备采用浸渍法. 用电子天平称取粉末状硅胶 1.0 g 和氯化钯 (PdCl₂) 若干置于 50 mL 三口烧瓶中. 再加入 10~15 mL 蒸馏水, 并称重, 作为计算 SAPC 中水的质量分数的基准. 恒温于 50 °C 左右, 搅拌, 并通氮气保护, 浸渍时间维持 2~3 h, 以

保证 PdCl₂ 充分分散于载体孔道中. 然后, 控制温度 40~50 °C, 减压脱除多余的水分到 1 h, 得到 PdCl₂/硅胶 SAPC, 同时称重. 比较三口烧瓶前后重量, 可得到进入 SAPC 的水量, 并依此计算 SAPC 水的质量分数 (SAPC 水的质量分数定义为每克催化剂载体中的水的质量, %).

1.2 SAPC 催化活性评价

以碘代苯和丙烯酸生成肉桂酸的 Heck 芳基化反应为指针反应来评价 SAPC 催化活性. 实验过程如下: 在前述装有浸渍法制备得到的 SAPC 的三口烧瓶中加入一定量丙烯酸、碘代苯、三乙胺和 DMF, 搅拌, 使其充分混合, 并升至所需反应温度, 反应期间通氮气保护. 反应结束之后, 过滤, 滤液中加适量水、碳酸钠, 搅拌, 使产品反应生成相应的钠盐. 将溶液移至分液漏斗, 静置 5 min, 待分层后分出水相溶液. 在水相溶液中逐渐加入适量的浓度 5 mol/L 的盐酸, 搅拌, 将产品肉桂酸沉淀, 直到反应结束. 静置 5 min, 减压过滤、洗涤. 将所得固体烘干, 得到最终产品肉桂酸. 称重, 计算出肉桂酸产率, 并据此对 SAPC 的催化活性进行评价.

1.3 SAPC 催化剂活性组分流失研究

回收第一次反应后过滤得到的催化剂经干燥、称重后, 采用 1.1 所述的浸渍法重新负载, 并进行活性评价. 其中, 重新负载的 SAPC 水的质量分数与第一次负载的相同, 丙烯酸、碘代苯、三乙胺、DMF 与 SAPC 的投料比、反应温度、反应时间与第一次活性评价的条件相同, 这些量都可根据回收的催化剂重量计算得到. 对比两次产品产率, 评价催化剂活性流失情况.

2 实验结果与讨论

2.1 均相 PdCl₂ 催化反应

作为对比的基准, 实验首先研究了直接采用 PdCl₂ 为催化剂的催化活性. 当投料量为: 3.76 mL 丙烯酸, 5.6 mL 碘代苯, 6 mL 三乙胺, 7 mL DMF (以下实验均采用与此相同的原料投料量) 以及 7 mg PdCl₂, 于 75 °C 下反应 6 h, 得到肉桂酸产率为 62.3%.

2.2 SAPC 水的质量分数对产品肉桂酸产率的影响

在反应温度 75 °C, 反应时间 6 h, PdCl₂ 负载量为 7.0 mg/g-硅胶的条件下, 研究了 SAPC 水的质量分数在 3.0%~20.0% 变化时, 肉桂酸产率的变

化(图1). 研究表明, SAPC 催化活性对水的质量分数较敏感. 当水含量为 3.0%~7.0% 时, 肉桂酸产率随水的质量分数增加而增大, 水的质量分数为 7.0% 时产率最大; 在 7.0%~9.3% 之间, 反应产率随水的质量分数增加而减小, 而水的质量分数在 9.3% 以上, 反应产率又呈增大趋势.

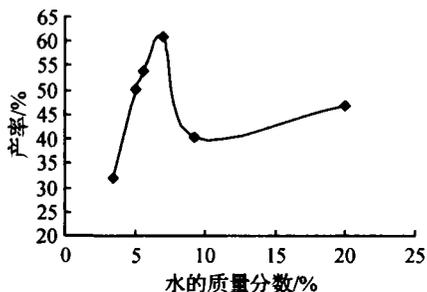


图1 水的质量分数对产率的影响

Fig. 1 Effect of water content on the yield of cinnamic acid

出现这一变化趋势的原因在于: 当 SAPC 水的质量分数过低时, 生成的水膜不完整, 活性较低. 而当水的质量分数过高时, 载体表面水膜太厚, 部分硅胶载体孔道被水堵塞, 这部分载体内表面无法利用, 形成“孤岛”^[1], 导致催化剂活性明显下降. 当水的质量分数甚高(如 20.0%) 时, 催化剂活性略有上升, 这可能归因于部分溶解有 PdCl₂ 的水膜从载体表面脱落成为游离的水微团, 形成了新的油-水反应界面, 因而表现出活性增加. 这一点可从后面的 SAPC 催化剂活性组分流失研究结果得到验证.

另外, 比较 PdCl₂ 均相和负载催化剂反应产率可知, 均相反应产率为 62.3%, 相同条件下采用负载后的催化剂时最高产率为 61.1%, 两者极其相近, 而后者是液-固反应, SAPC 为固体, 回收方便, 而且经简单处理后还可循环使用, 具有均相催化剂无法比拟的优点. 因此, SAPC 是一种值得进一步研究、开发、应用的新型催化剂.

2.3 PdCl₂ 负载量对 SAPC 产率的影响

实验研究了 SAPC 水的质量分数 5.0%, 反应温度 75 °C, 反应时间 6 h 的条件下, PdCl₂ 负载量 (3.0~9.0 mg/g-硅胶) 对产品产率的影响(图2). 研究表明, 随着 PdCl₂ 负载量增加, 反应产率先增后降; 该反应条件下, 当负载量为 5.0 mg PdCl₂/g-硅胶时, 反应产率最高. 当催化剂的负载量过低时, 硅胶表面利用率不够, 活性点较少, 反应产率较低. 当催化剂的负载量过高时, 硅胶表面的反应活性

点分散度并未能有效增加, 且活性组分的流动性降低, 反应不充分, 因此反应产率降低.

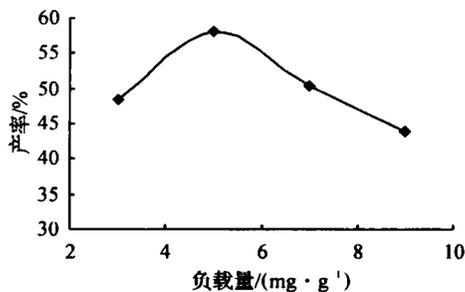


图2 PdCl₂ 负载量对产率的影响

Fig. 2 Effect of PdCl₂ load on the yield of cinnamic acid

2.4 反应温度对 SAPC 产率的影响

实验研究了 SAPC 在水的质量分数 5.0%, PdCl₂ 负载量 7.0 mg/g-硅胶, 反应时间 6 h 的条件下, 反应温度(60~130 °C) 对产品肉桂酸产率的影响(图3). 研究表明, 随着反应温度的升高, 反应产率先增后降, 95~115 °C 时肉桂酸产率较高, 为 86.1%~87.6%. 当反应温度过高时, 可能是副反应增加, 因而产率降低. 考虑到高温下可能的副反应, 以及 SAPC 中水分更易蒸发等不利影响, 选择 95 °C 作为较优的反应温度.

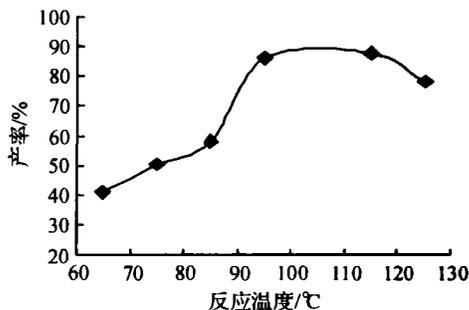


图3 反应温度对产率的影响

Fig. 3 Effect of the reaction temperature on the yield of cinnamic acid

2.5 反应时间对 SAPC 产率的影响

实验研究了 SAPC 水的质量分数 5.0%, PdCl₂ 负载量 7.0 mg/g-硅胶, 反应温度 75 °C 的条件下, 反应时间(4~6 h) 对产品收率的影响(图4). 研究表明, 反应产率随着反应时间的增加而增大, 并逐渐趋缓, 因此, 为得到较高的 SAPC 产率, 反应时间应不低于 6 h.

2.6 SAPC 催化剂活性组分流失研究

实验选择了两种水的质量分数 SAPC, 测定了

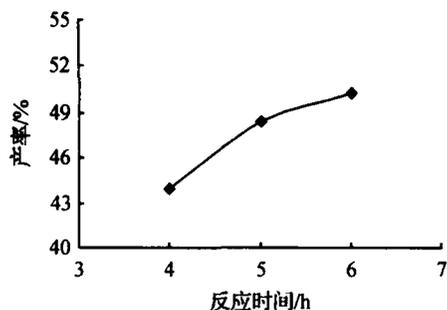


图 4 反应时间对产率的影响

Fig. 4 Effect of the reaction time on the yield of cinnamic acid

初始和重复使用一次时的活性变化,以研究活性组分流失情况.结果(表 1)表明,催化剂水含量较低(5.0%)时,氯化钯流失量相对较小(但下降幅度可达到 10%).当催化剂水含量较高(20.0%)时,氯化钯流失量则相当严重.

表 1 SAPC 催化活性组分流失研究

Table 1 Study of the loss of the catalytic active component in SAPC

水的质量分数/%	温度/°C	初始产率/%	回收后产率/%
5.0	75	50.3	45.2
20.0	75	46.8	35.2

催化剂水的质量分数较低时,水膜较薄,不易脱落,因而,PdCl₂的流失可能主要是因为反应过程中水分蒸发,导致少量PdCl₂溶解在有机相中造成.

而催化剂水的质量分数较高时,除水分蒸发引起PdCl₂流失外,还因水膜较厚,部分水膜从载体内表面脱落,造成水膜中溶解的PdCl₂流失,因此,循环使用时SAPC催化活性下降较多.由此也表明,SAPC采用过高的水的质量分数并不合适,虽然在甚高水的质量分数(如20.0%)时SAPC初始催化活性会较高,但因PdCl₂流失严重,对循环使用不利.

3 结论

采用浸渍法制备了PdCl₂/硅胶SAPC,将其应用于碘代苯与丙烯酸Heck芳基化反应,考察了各种制备条件、反应条件对SAPC催化活性的影响,结果表明:利用PdCl₂-硅胶SAPC来催化Heck芳基化反应,通过控制制备与反应条件,可获得与均相催化剂极其相近的活性;同时反应物系与催化剂的分离方便,而分离后SAPC经过简单的浸渍再负

载,即可重新使用,使得整个过程操作简单,催化剂后处理容易,安全环保,产品的产率及纯度高.

对于碘代苯与丙烯酸的Heck芳基化反应,PdCl₂负载量7.0 mg/g-硅胶、含水量7.0%,反应温度95 °C,反应6 h是较佳的SAPC制备、反应条件,肉桂酸产率较高,可达到86.1%.

参考文献:

- [1] ARHANCET J P, DAVIS M E. Hydroformylation by supported aqueous phase catalysis: a new class of heterogeneous catalysts [J]. *Nature*, 1989, 339: 454-455.
- [2] TORSTEN M, CARLAXEL A, JES H. Biphasic and SAPC hydroformylation catalysed by rhodium phosphines bound to water soluble polymers [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999, 139: 139-147.
- [3] BENAÏSSA M, JÁUREGUI-HAZA U J, NI KOVCI, et al. Hydroformylation of linalool in a supported aqueous phase catalyst by immobilized rhodium complex: kinetic study [J]. *Catalysis Today*, 2003, 79-80: 419-425.
- [4] LI Zhihua, PENG Qingrong, YUAN Youzhu. Aqueous phosphine-Rh complexes supported on non porous fumed silica nanoparticles for higher olefin hydroformylation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 239: 79-86.
- [5] CARSTEN D, CHRISTIAN M, GERHARD L, et al. Hydroformylation of long chain alkenes with new supported aqueous phase catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 296: 201-208.
- [6] 李志华, 曹为, 彭庆蓉, 等. 超细SiO₂负载型水溶性铑磷配合物催化剂研究[J]. *分子催化*, 2001, 15(6): 419-422.
- [7] 袁友珠, 杨意泉, 林国栋, 等. 水溶性铑磷配合物催化剂的制备、结构和性能[J]. *厦门大学学报:自然科学版*, 2001, 40(2): 407-417.
- [8] DAVIS M E. Supported aqueous phase catalysis [J]. *CHEMTECH*, 1992: 498-502.
- [9] WAN K T, DAVIS M E. Design and synthesis of a heterogeneous asymmetric catalyst [J]. *Nature*, 1994, (370): 449-450.
- [10] WAN K T, DAVIS M E. Asymmetric synthesis of Naproxen by supported aqueous phase catalysis [J]. *J Catal*, 1995, 152: 25-30.
- [11] FUJITA S, YOSHIDA T, BHANAGE B M, et al. Heck reaction with a silica supported Pd-TPPTS liquid phase catalyst: effects of reaction conditions and various amines on the reaction rate [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, 188: 37-43.
- [12] TOTH I, GUO I, HANSON B E. Alternative supported aqueous phase catalyst systems [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 1997, 116: 217-229.

(责任编辑:翁爱湘)