

文章编号: 1001-3555(2008)06-0526-06

# 交联木质素负载钯催化剂的制备及对 Heck 反应的催化性能研究

吴玉锋<sup>1</sup>, 崔元臣<sup>1,2\*</sup>

(1. 河南大学 化学化工学院, 河南 开封 475001;

2. 河南大学 天然产物与药物化学研究所, 河南 开封 475001)

**摘要:** 以天然木质素为原料, 用甲醛对其进行交联得到了交联木质素, 通过简单的方法合成了负载钯催化剂, 用 XPS、TG、DTA 等对其进行了表征. 该催化剂在空气氛围中能很好的催化乙烯基化合物与芳基碘的 Heck 反应. 如在较低的温度下(40 °C)催化丙烯酸与碘苯的反应, 产率高达 73.7%, 显示了较高的催化活性. 该催化剂重复使用 5 次, 产率仍高达 90%, 显示该催化剂有良好的重复使用性能.

**关键词:** 木质素; 钯; 负载型催化剂; Heck 反应

**中图分类号:** O643.3 **文献标识码:** A

木质素是针叶树类、阔叶树类和草类植物的基本化学组成之一, 还存在于所有的维管植物之中. 自然界中, 木质素是仅次于纤维素的第二大可再生资源. 它是植物细胞中一类复杂的芳香聚合物, 是纤维素的粘合剂, 以增加植物体的机械强度<sup>[1]</sup>. 木质素的结构复杂, 至今人们还没有给出其确切的结构,

只知道木质素是一种具有芳香族的特性、其结构单元为苯丙烷型的、非结晶性的三维高分子网状化合物. 由于木质素本身在结构上具有庞大性和复杂性, 在化学性质上具有不稳定性等, 使得迄今为止还没有一种方法能得到完整的天然木质素结构, 如图 1 是一段木质素的结构<sup>[2]</sup>. 从图 1 可以看出木

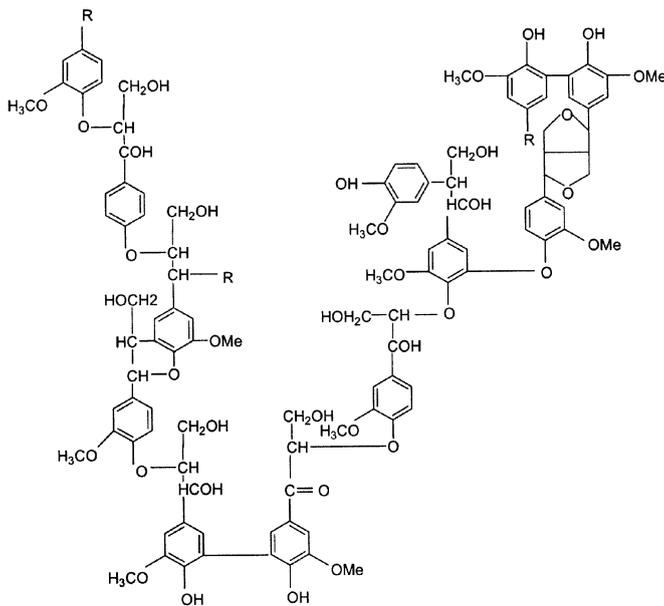


图 1 一段木质素的结构

Fig. 1 a length of Structure of Lignin

收稿日期: 2008-02-28; 修回日期: 2008-07-21.

基金项目: 河南省自然科学基金项目, 编号(611020500).

作者简介: 吴玉锋, 男, 1983 年生, 在读硕士研究生.

\* 通讯联系人, E-mail: yccui@henu.edu.cn, Tel: 0378-3881338.

质素结构单元的苯环和侧链上都连有各种不同的基团, 它们是甲氧基、酚羟基、醇羟基、羰基等各种功能基. 木质素结构单元之间以醚键和碳-碳键联结<sup>[3]</sup>. 基于木质素结构的诸多功能基团, 对于它的高附加值利用, 从 19 世纪末就已经有研究, 但是由于木质素复杂的无定形结构特点, 限制了其工业化利用. 到目前为止, 在一些先进的工业国家, 木质素的化学产品已经蓬勃发展, 产品达到数百种<sup>[4]</sup>, 广泛应用于工业、农业以及医药方面<sup>[1, 5-9]</sup>.

在有机化学中, Heck<sup>[10]</sup> 反应是合成 C-C 键的重要方法, 近年来引起了人们的广泛关注. 早期 Heck 反应的催化剂多为 PdCl<sub>2</sub>, Pd(OAc)<sub>2</sub> 等均相催化剂, 这类催化剂能很好的催化 Heck 反应, 但由于在反应结束后易产生钯黑, 难于产物分离, 其应用受到了极大的限制. 近年来发展起来的负载型催化剂能很好的克服以上这些缺点, 尤其是聚合物负载钯催化剂由于具有较高的催化活性, 较好的立体选择性, 本身的稳定性和重复使用性能而逐渐成为人们研究的热点<sup>[11-16]</sup>, 但其制备过程比较繁琐.

具有功能基团的天然高分子作为载体负载钯催化 Heck 反应也有一些工作报道<sup>[17, 18]</sup>. 我们实验室曾利用淀粉<sup>[19]</sup>、壳聚糖<sup>[20]</sup>、田菁胶<sup>[21]</sup>、腐植酸<sup>[22]</sup> 等以及相应的衍生物负载钯得到了负载型催化剂, 对 Heck 反应有很好的催化效果. 而木质素作为载体用于催化方面的研究目前还未见报道, 本文考虑到木质素结构中含有一定量的酚羟基和羰基, 具有较强的螯合性, 用于其对金属钯的吸附, 制备负载钯催化剂, 应该有较好的催化活性. 但考虑到它在反应体系中的分散以及将来催化剂的回收重复利用, 故我们对木质素进行交联, 再对金属钯吸附, 制得交联木质素负载钯催化剂, 并研究该催化剂对 Heck 反应的催化性能.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

AXISULTRA 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) (英国, Kratos 公司), Auatar2360 型傅立叶红外光谱仪 (FT-IR) (美国, Nicolet 公司); Exstar6000 型综合热分析仪 (日本, Seiko 公司); Bruker-400M 核磁共振仪, 显微熔点测定仪 (四川大学科仪厂, 温度计未校正).

天然木质素 (河南惠康实业总公司), 二氯化钯 (上海试一试剂厂), 三正丁胺 (化学纯, 中国医药

集团上海化学试剂公司), 四丁基溴化铵 (TBABr) (上海化学试剂公司), N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) (分析纯), N-甲基吡咯烷酮 (NMP) (分析纯), 碘苯 (上海化学试剂公司, 98%), 4-氨基碘苯 (98%), 4-甲基碘苯 (98%), 4-硝基碘苯 (98%), 4-碘苯甲酸 (98%) 均为 Lancaster 试剂, 苯乙烯、丙烯酸 (分析纯, 用前重蒸), 甲醛 (37%).

### 1.2 交联木质素 (CL-Lignin) 的制备

在 100 mL 的三口烧瓶中加入一定量的天然木质素, 然后加入一定量的甲醛溶液, 在 90 °C 下反应 3 h. 冷却至室温, 过滤, 用蒸馏水冲洗 3 次, 放入真空烘箱中烘干, 得到交联木质素.

### 1.3 CL-Lignin-Pd 的制备

在 50 mL 的烧瓶中加入 0.5 g 交联木质素和 0.05 g 的 PdCl<sub>2</sub>, 再加入 30 mL 丙酮, 控制温度在 60 °C 下反应 72 h, 反应结束后抽滤, 烘干, 得 0.5 g 交联木质素负载钯配合物.

### 1.4 乙烯基化合物与芳基碘的 Heck 芳基化反应

在 100 mL 反应瓶中加入一定量负载钯催化剂、1.25 mmol 芳基碘、1.7 mmol 乙烯基化合物、3.3 mmol 三丁胺和 2.6 mmol DMF, 混合物在一定的温度下和空气氛围中反应. 丙烯酸与芳基碘反应结束后, 冷却, 加入 0.5 g 碳酸钠和 15 mL 水, 搅拌 10 min, 过滤, 滤液用盐酸酸化, 立即出现大量白色固体, 过滤, 水洗至中性即得产物. 苯乙烯与芳基碘反应结束后, 冷却, 加入 20 mL 乙醚搅拌溶解产物, 过滤, 醚溶液用 3 mol/L 盐酸、盐水洗涤, 无水硫酸镁干燥, 醚溶液经浓缩后得到粗产物, 进一步用乙醇重结晶就得到纯品. 产物结构用红外光谱和核磁共振确定, 并测其熔点.

## 2 结果与讨论

### 2.1 交联木质素负载钯配合物的表征

#### 2.1.1 交联木质素负载钯配合物的红外谱图分析

图 2 为 CL-Lignin-Pd 的红外谱图. 从图 2 可以看出, 含有最多的酚羟基和游离羟基表现为 1 600, 1 124, 1 060 cm<sup>-1</sup> 处 C-O 的伸展振动, 以及 3 410 cm<sup>-1</sup> 宽峰处 O-H 伸展振动, 1 654 cm<sup>-1</sup> 附近有很多峰表明有羰基存在, 1 700 cm<sup>-1</sup> 附近为酯基吸收峰, 结合 2 900 cm<sup>-1</sup> 处醛基特有 C-H 伸展振动 Fermi 共振, 可断定存在醛基. 这些功能基团的存在可以很好的负载金属钯, 制得交联木质素负载钯配合物.

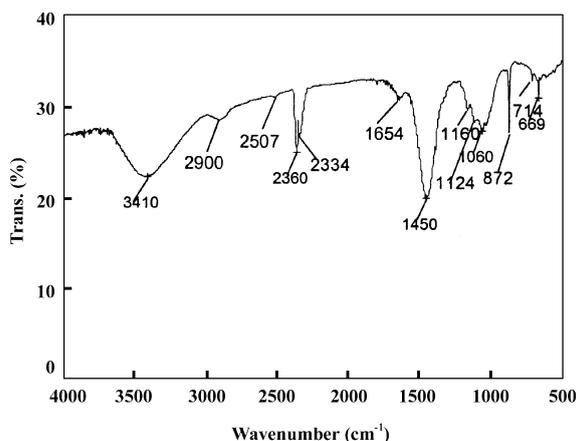


图2 交联木质素负载钯配合物的红外图谱

Fig. 2 IR of CL-Lignin supported palladium catalyst

表1 钯、氯化钯、交联木质素、交联木质素负载钯的 XPS 数据 (eV\*)

Table 1 XPS data of Pd, PdCl<sub>2</sub>, CL-Lignin and CL-Lignin supported palladium catalyst (eV\*)

Samples	Pd3d <sub>5/2</sub>	O <sub>1s</sub>
Pd	335.4	
PdCl <sub>2</sub>	338.3	
CL-Lignin		530.5
CL-Lignin supported palladium catalyst	333.5 338.9	530.8

\* All relative to C<sub>1s</sub> = 284.7 eV

2.1.3 交联木质素负载钯配合物的热分析 图3 为交联木质素负载钯配合物在空气氛围中的热重

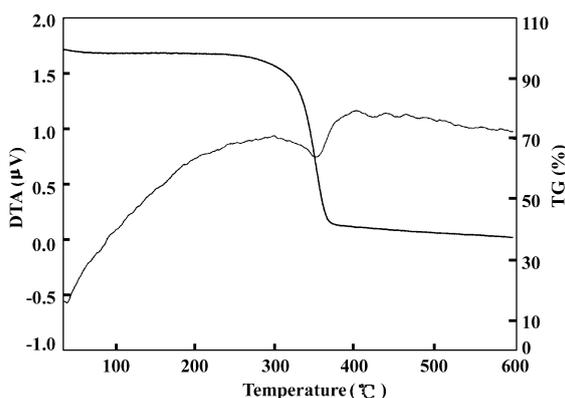


图3 CL-Lignin-Pd 的 TG 和 DTA 曲线

Fig. 3 TG and DTA curve of CL-Lignin supported palladium catalyst

(TG)和差热分析(DTA)曲线,由图可知,交联木质素负载钯配合物在室温至250℃范围内有很好的稳定性,250℃以后,由于交联木质素载体的分解,开始有较明显的失重,同时有放热峰出现。

## 2.2 温度及氛围对交联木质素负载钯配合物的影响

先前报道的无机物、有机硅、聚合物等负载钯催化剂一般都是在惰性气体氛围中进行 Heck 反

2.1.2 交联木质素负载钯配合物的 XPS 分析 X 射线光电子能谱可用于研究高分子配体-金属间配位键的生成以及金属在聚合物载体上的价态. 表1 为 Pd、PdCl<sub>2</sub>、CL-Lignin 和 CL-Lignin-Pd 的 X 射线光电子能谱数据. 从表1 可以看出,交联木质素负载钯中 Pd<sub>3d<sub>5/2</sub></sub> 有两组结合能数据,分别为 333.5 和 338.9 与零价钯的 335.4 和二价钯的 338.3 分别相近,这可能是在催化剂中存在两种价态的钯,即零价钯和二价钯. 从表1 中还可以看出,交联木质素负载钯中 O<sub>1s</sub> 结合能为 530.8,高于交联木质素中的 530.5,这可能是氧的原子向钯发生转移的结果,由此可以看出,氧与钯之间在反应过程中发生了相互作用。

应,而交联木质素负载钯催化剂在空气氛围和较低的温度下对 Heck 反应就有很好的催化性能. 本文以碘苯和丙烯酸反应(催化剂用量为 0.01 g)为例详细的研究了交联木质素负载钯催化剂对 Heck 反应的催化性能,结果如表2.

表2 反应温度对交联木质素负载钯配合物催化性能的影响  
Table 2 Effect of the reaction temperature on catalytic property of CL-lignin supported palladium complex

Entry	T (°C)	Time (h)	Yield (%)
1	40	8	73.7
2	50	8	87.6
3	60	8	81.1
4	70	8	87.4
5	80	8	96.3
6	90	8	100
7	100	8	99
8	110	8	100
9	120	8	100
10	130	8	100

从表2 中可以看出反应在 40℃ 下就可以较好的进行,产率高达 73.7%,在 50~70℃ 范围内产率没有明显的增加,是因为在低温下温度对催化性能的影响不是很明显. 当温度升高到 90℃ 时,产

率高达 100%，达到了理论反应值。

### 2.3 时间对交联木质素负载钯配合物的影响

以碘苯和丙烯酸反应(温度在 90 °C)为例,研究了反应时间对催化性能的影响,结果如表 3。

表 3 反应时间对交联木质素负载钯配合物催化性能的影响

Table 3 Effect of the reaction time on catalytic property of CL-lignin supported palladium complex

Entry	Time (h)	T (°C)	Yield (%)
1	3	90	72.4
2	5	90	77.5
3	8	90	100
4	10	90	100

从表 3 中可以看出,反应 3 h 后产率就高达 72.4%,随着反应时间的增加,产率也明显升高,在 8 h 时就可达理论产率。

### 2.4 溶剂对交联木质素负载钯配合物的影响

以碘苯和丙烯酸反应(温度在 90 °C)为例,研究了不同溶剂对催化性能的影响,结果如表 4。4 种

表 4 不同溶剂对交联木质素负载钯配合物催化性能的影响

Table 4 Effect of the solvent on catalytic property of CL-lignin supported palladium complex

Entry	Solvent	Yield (%)
1	TBABr	69.4
2	DMSO	73.3
3	NMP	98.9
4	DMF	100

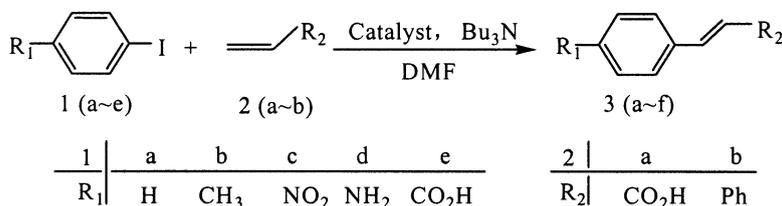


表 6 交联木质素负载钯配合物催化芳基碘与乙烯基化合物的 Heck 芳基化反应

Table 6 Heck arylation of aryl iodide with alkene catalyzed by CL-lignin supported palladium complex

Entry	Iodoarene	Alkene	Product	mp (°C)	mp (°C)	Yield (%)
				Found	Reported	
1	1a	2a	3a	132 - 133	133	100
2	1b	2a	3b	197 - 198	198 - 199	90.7
3	1c	2a	3c	287 - 288	288	85.1
4	1d	2a	3d	173 - 174	174	28.5
5	1e	2a	3e	318 - 319	318 - 320	85.6
6	1a	2b	3f	123 - 124	124	91.9

从表 6 中可以看出,芳基碘上吸电子和供电子取代基的存在对反应的影响没有明显的规律性,但

溶剂中 DMF 和 NMP 的产率相当高,特别是使用溶剂 DMF 的产率可达理论反应值。

### 2.5 碱对交联木质素负载钯配合物的影响

以碘苯和丙烯酸反应(温度在 90 °C)为例,研究了不同的碱对催化性能的影响,结果如表 5。

表 5 不同的碱对交联木质素负载钯配合物催化性能的影响

Table 5 Effect of the base on catalytic property of CL-lignin supported palladium complex

Entry	Base	Yield (%)
1	NaHCO <sub>3</sub>	20.7
2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	46.9
3	NaOH	62.9
4	Bu <sub>3</sub> N	100

从表 5 中可以看出,采用有机碱 Bu<sub>3</sub>N 反应的产率可达理论反应值,而采用无机碱 NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>则产率有所下降,特别是 NaHCO<sub>3</sub> 产率仅有 20.7%。

### 2.6 交联木质素负载钯配合物对不同取代芳基卤的影响

在空气氛围中,温度为 90 °C,催化剂用量为 0.01 g 的条件下,交联木质素负载钯催化剂也能很好地催化带取代基芳基碘与丙烯酸、苯乙烯的 Heck 反应,高产率且立体选择性地生成取代的反式肉桂酸、1,2 二苯乙烯,结果列于表 6,所有芳基化产物的 IR 谱及 <sup>1</sup>H NMR 谱与产物结构相符(见表 7)。

除了取代基是氨基外的其它基团,该催化剂对 Heck 反应的催化活性还是相当高的。

表 7 产物(3a~3f)的 IR 和<sup>1</sup>H NMR 数据  
Table 7 IR and <sup>1</sup>H NMR data of products 3a~3f

Product	IR, (KBr, v/cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H NMR, δ(CDCl <sub>3</sub> or DMSO)
3a	3 071, 3 036 (C-H); 2 922 (O-H); 1 684 (C=O); 1 627, 1 584, 1 498, 1 452 (benzene ring, C=C); 984 (CH=CH); 772, 710 (C-H)	δ = 6.48, 7.81 (CH=CH); δ = 7.37~7.56 (benzene ring); δ = 10.57 (COOH)
3b	3 038, 3 022 (C-H); 2 922 (O-H); 1 678 (C=O); 1 623, 1 569, 1 559, 1 512 (benzene ring, C=C); 984 (CH=CH); 832 (C-H)	δ = 2.47 (CH <sub>3</sub> ); δ = 6.39, 7.57 (CH=CH); δ = 7.18~7.37 (benzene ring); δ = 12.34 (COOH)
3c	3 109, 3 078 (C-H); 2 963 (O-H); 1 697 (C=O); 1521 (O=N=O); 1 632, 1 604, 1 563, 1 521 (benzene ring, C=C); 1 317 (O=N=O); 984 (CH=CH); 848, 794 (C-H)	δ = 6.38, 7.61 (CH=CH); δ = 7.34~7.61 (benzene ring); δ = 10.72 (COOH)
3d	3 429, 3 354 (N-H); 3 088, 3 010 (C-H); 2 930 (O-H); 1 706 (C=O); 1 498, 1 467 (N-H); 1 621, 1 601, 1 557, 1 525 (benzene ring, C=C); 996 (CH=CH); 881, 759 (C-H)	δ = 5.76 (NH <sub>2</sub> ); δ = 6.41, 7.61 (CH=CH); δ = 6.41~7.05 (benzene ring); δ = 12.56 (COOH)
3e	3 073, 3 012 (C-H); 2 923, 2 850 (O-H); 1 689 (C=O); 1 603, 1 585, 1 541, 1 519 (benzene ring, C=C); 943 (CH=CH); 812 (C-H)	δ = 12.76 (benzene ring COOH); δ = 5.96, 6.92 (CH=CH); δ = 7.48~7.79 (benzene ring); δ = 12.54 (COOH)
3f	3 058, 3 020 (C-H); 1 597, 1 577, 1 495, 1 451 (benzene ring, C=C); 963 (CH=CH); 764, 693 (C-H)	δ = 6.92 (CH=CH), δ = 7.29~7.42 (benzene ring)

## 2.7 催化剂用量对反应的影响

以碘苯与丙烯酸的反应(温度为 90 °C)为例,考察了交联木质素负载钯配合物用量对芳基化反应的影响,结果列于表 8。

从表 8 中可以看出,即使催化剂用量为 0.005 g 时,芳基化反应仍可顺利地进行,肉桂酸的产率高达 78.3%,当催化剂用量为 0.01 g 时,反应的产率达到了理论反应值,而再增加催化剂用量产率有所降低且变化不大。

表 8 催化剂用量对交联木质素负载钯配合物催化性能的影响

Table 8 Effect of amount of catalyst on catalytic property of CL-lignin supported palladium complex

Entry	Amount of catalyst(g)	Yield (%)
1	0.005	78.3
2	0.010	100
3	0.015	88.8
4	0.020	88.9
5	0.025	88.7
6	0.030	96.5

## 2.8 交联木质素负载钯配合物的重复使用性能

芳基化反应结束后,将催化剂从反应液中分离出来,用蒸馏水、乙醇、乙醚充分洗涤,干燥。对于碘苯与丙烯酸的反应,重复使用五次产率仍可达 90%,催化剂重复使用的过程中,其催化活性没有明显的降低,结果如表 9。

表 9 交联木质素负载钯配合物的重复使用性能

Table 9 The recycle of the CL-lignin supported palladium complex

Entry	Cycle	Yield (%)
1	1	≥99.9
2	2	≥99.9
3	3	91%
4	4	90%
5	5	90%

## 3 结 论

我们制得的交联木质素负载钯催化剂在低温(40 °C)、少量(催化剂用量为 0.01 g)、空气氛围中较短时间内(3 h)就能很好的催化 Heck 反应,显示了较高的催化活性,并讨论了不同碱和溶剂对催化性能的影响,研究发现该催化剂有很好的催化重复使用性能。

## 参考文献:

- [1] Jiang Ting-da(蒋挺大). 木质素. 北京: 化学工业出版社[M], 2001
- [2] Tao Yong-zhen(陶用珍), Guan Ying-ting(管映亭). *J Cell Sci& Tech.* (纤维素科学与技术)[J], 2003, **11** (1): 42~55
- [3] Zhang Jian-zhong(张健中), Luo Qin-hui(罗勤慧). *Chem.* (化学通报)[J], 2001, **8**: 470~477

- [4] Zuman P, Biomass R E. *Proc. Biomass Co& Am* [J], 1999, **1**: 555 ~ 562
- [5] Priscila Benar, Goncalves A R, Dalmo Mandelli, *et al. Biores. Technol.* [J], 1999, **68**: 11 ~ 16
- [6] Zhang Z J, Zhang S F. *Chung-kuo Tsao Chin/China Pulp and Paper* [J], 2001, **20**(1): 51 ~ 54
- [7] Can E, Morye S S. *J. Appl. Poly. Sci.* [J], 2002, **83**(2): 323 ~ 331
- [8] Geoffrey C W, Wooten Jan B, Baliga Vicki L, *et al. Fuel.* [J], 2004, **83**: 1 469 ~ 1 482
- [9] Boudet A M. *Trends in Plant Sci.* [J], 2003, **12**(8): 576 ~ 581
- [10] a Mizoroki T, Mori K, Ozaki A. *Bull. Chem. Soc. Jpn* [J], 1971, **44**: 581 ~ 583  
b Heck R F, Nolly J P. *J. Org. Chem.* [J], 1972, **37**(14): 2 320 ~ 2 322
- [11] Chandrasekhar V, Athimoolam A. *Org. Lett.* [J], 2002, **2** 113 ~ 2 116
- [12] Lin K H, Song M P, Cai D M, *et al. Tetrahedron Lett.* [J], 2003, **44**: 3 955 ~ 3 957
- [13] Buchmeiser M R, Schareina T, Kempe R, *et al. Organomet. Chem.* [J], 2001, 634 ~ 639
- [14] Dahan A, Portnoy M. *Org. Lett.* [J], 2003, **1** 197 ~ 1 200
- [15] Cai Ming-zhong (蔡明中), Zhao Hong (赵红), Huang Yi-zheng (黄易争). *Org. Chem. (China)* (有机化学) [J], 2003, **23**: 555 ~ 558
- [16] Zhou Jian-min (周健民), Zhou Ren-xian (周仁贤), Zheng Xiao-ming (郑小明). *Chem. (化学通报)* [J], 2002, 472 ~ 475
- [17] Liu Pu (刘蒲), Wang Lan (王岚), Liu Yi-zhen (刘一真). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2004, **4**: 275 ~ 280
- [18] a Liu Pu (刘蒲), Wang Lang (王岚), Li Li-min (李利民), *et al. J. Org. Chem. (China)* (有机化学) [J], 2004, **24**: 59 ~ 62  
b Liu Pu (刘蒲) Zhang Peng (张鹏), Wang Xiang-yu (王向宇). *J. Mol. Catal. (分子催化)* [J], 2006, **20**(4): 339 ~ 345
- [19] Zhang Lei (张磊), Cui Yuan-chen (崔元臣). *Chin. J. Appl. Chem. (应用化学)* [J], 2005, **22**(4): 440 ~ 444
- [20] Zhang Lei (张磊), Zhao Xiao-wei (赵晓伟), Liu Xin-ming (刘新明), *et al. Acta. Poly. Sin. (高分子学报)* [J], 2006, **9**: 1 033 ~ 1 037
- [21] Cui Yuan-chen (崔元臣), Zhang Lei (张磊). *Acta. Poly. Sin. (高分子学报)* [J], 2005, **3**: 423 ~ 426
- [22] Xu Qi-jie (徐启杰), Cui Yuan-chen (崔元臣), Zhang Lei (张磊). *J. Henan Univer. (Natural Science)* (河南大学学报) (自然科学版) [J], 2006, **36**(4): 51 ~ 54

## Synthesis of Cross-linking lignin Supported Palladium Complex and Its Catalytic Properties for Heck Reaction

WU Yu-feng<sup>1</sup>, CUI Yuan-chen<sup>1,2\*</sup>

- (1. College of chemistry and chemical engineering, Henan University, Kaifeng 475001, China;  
2. Institute of nature product and pharmaceutical chemistry, Henan University, Kaifeng 475001, China)

**Abstract:** Cross-linking lignin complex was readily synthesized from natural lignin and the formaldehyde was used as a Cross-linking agent. The prepared complex was used as a matrix to support palladium chloride. Cross-linking lignin supported palladium complex was characterized by XPS, TG, DTA and was applied as a heterogeneous catalyst for heck reaction of compounds containing the vinyl with aryl iodide. It was found that the heck reaction could be efficiently catalyzed by the catalyst at atmospheric condition. Especially, the heck reaction of acrylic acid with aryl iodide was obtained with a high yield of 73.7% at 40 °C. The catalyst could be used for more than five times without evidently decreased and a yield up to 90% was obtained in the fifth cycle.

**Key words:** Lignin; Palladium; Supported catalyst; Heck reaction