

KF 改性负载铜催化剂在 Heck 反应上的应用

张胜建* 应丽艳 张洪
(浙江大学宁波理工学院 宁波 315100)

摘要 KF 水溶液浸渍 MgO 或 ZnO 载体为改性载体制备了负载铜催化剂,以卤苯与丙烯酸正丁酯的反应为模型,考察了对 Heck 反应的催化性能。结果表明,对碘苯与丙烯酸正丁酯的 Heck 反应的催化性能,未改性催化剂基本没有活性,而改性后,10% Cu/5% KF/ZnO、20% Cu/10% KF/ZnO 催化剂的催化转化率为 100% 和反式异构体的选择性为 98% 以上。改性催化剂 10% Cu/5% KF/ZnO 对于对-硝基溴苯与丙烯酸正丁酯的 Heck 反应的转化率为 34.3%。该催化剂重复使用 4 次仍有较高催化活性,如 20% Cu/10% KF/ZnO 为 65.4%。催化剂的 XRD 分析表明,改性剂的加入可提高催化剂表面 CuO 的含量而提高催化性能。

关键词 Heck 反应,改性载体负载铜催化剂,丙烯酸正丁酯,碘苯,KF

中图分类号:O643.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2010)05-0549-04

DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.90439

芳烃或烯烃类化合物的 Heck 反应是形成 C—C 键的重要有机合成反应^[1]。反应多采用 Pd 配合物催化剂^[2],负载 Pd 催化剂^[3,4]、Ni^[5,6]及 Co、Rh、Ir 等^[7]配合物催化剂,CuI、CuBr^[8]和 Ni、Cu、Co 的负载多相催化剂等^[9,10]。铜催化剂是常用的非 Pd 交叉偶联反应催化剂^[11]。已报道负载 CuI、CuBr^[8]及 20% Cu/Al₂O₃^[10]对碘苯与烯烃有良好的 Heck 反应催化活性,但尚未见其它载体负载铜催化剂对溴苯与丙烯酸酯 Heck 偶合反应的催化研究报道。因 KF 改性负载 Pd 催化剂,可提高载体碱性从而提高 Heck 偶合反应催化活性^[3],本文采用 KF 为改性剂,通过浸渍法制备了一系列改性 MgO、ZnO 载体负载的铜催化剂,并以碘苯与丙烯酸正丁酯的反应为模型考察了它的催化性能。通过 XRD 分析,研究了改性剂负载催化剂的组成与催化活性的关系、催化剂的再生和重复使用性。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Agilent-6890 型气相色谱仪(美国 Agilent 公司);Agilent-6890-5973N 型气-质联用仪(美国 Agilent 公司);Rigaku D/max-rA 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司)。氧化镁(>99%),氧化锌(>99%),一水氯化铜(>98%),氟化钾(>99%),醋酸钠(>99%),以上试剂均为化学纯,碘苯(>99%),4-甲基碘苯(>98%),溴苯(>98%),4-氰基溴苯(>98%),4-硝基溴苯(>98%),丙烯酸正丁酯(>99%),二甲基亚酰胺(DMF,99.8%),以上试剂均为分析纯,自制去离子水。

1.2 改性载体负载铜催化剂制备和表征

将 1g KF 溶于 50 mL 水中,加入 20 g 载体(如 MgO),室温搅拌分散 30 min,在 50~60 °C 用旋转蒸发器真空脱水后,于 120 °C 干燥 4 h 得到 KF 对载体质量分数为 5% 的改性载体。将上述 4.2 g 改性载体加到 0.96 g CuCl₂·H₂O 溶于 8 mL 蒸馏水的溶液中,室温搅拌分散 1 h,在 50~60 °C 用旋转蒸发器真空脱水后,置高温炉内 120 °C 干燥 4 h,以 1 °C/min 的速率升温至 500 °C 在空气中焙烧 4 h。冷却得相对于载体的质量含铜量为 10% 的改性载体负载铜催化剂。对于含铜量为 10% 的以 5% KF 改性 MgO 用 10% Cu/5% KF/MgO 表示。ZnO 载体依此方法制备和标记。负载铜催化剂的晶相结构用粉末 XRD 法鉴别。X 射线粉末衍射分析 X 光源为 CuK α 射线,工作电压电流为 40 kV \times 30 mA,扫描速率 3°/min,采样宽度 0.02°。

1.3 催化反应

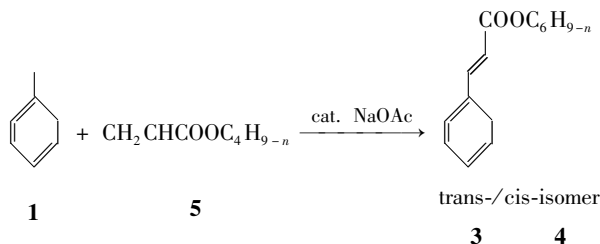
10 mmol 卤代芳烃, 15 mmol 丙烯酸正丁酯, 15 mmol NaOAc 及 5 mL DMF 加至烧瓶中, 搅拌 10 min, 然后加入 0.25 g 改性负载铜催化剂。通 N_2 气 5 min 赶走空气。140 $^{\circ}C$ 油浴加热剧烈搅拌反应 8 h。冷至室温, 取样, 过滤, 用 GC 面积归一法分析反应液中产物和反应物浓度, 计算选择性和转化率。产物的结构经 GC-MS 表征。

反应结束后过滤分离体系中的催化剂, 用 CH_2Cl_2 洗涤后先再室温干燥再在 500 $^{\circ}C$ 焙烧 4 h, 并考察循环使用性能。

2 结果与讨论

2.1 改性剂用量对负载铜催化剂活性的影响

以碘苯和丙烯酸正丁酯间的 Heck 反应为模型 (Scheme 1), 考察了催化剂组成对反应转化率和产物顺反异构体选择性的影响, 结果如表 1 所示。从表 1 结果可知, 用 KF 改性载体负载铜催化剂较未改性负载铜催化剂性能均有较大提高。但不同载体、不同的铜负载量及改性剂的用量其催化活性有较大差别。如 ZnO 为载体改性的 10% Cu/5% KF/ZnO 与 10% Cu/ZnO 相比, 转化率从 0 提高至 100%, 载体改性负载铜催化剂催化性能效果非常明显。但改性剂量再增加至 10% 时, 催化活性反而下降 (88.1%)。当铜负载量为 20% 时, 改性剂用量为 10% 时催化剂活性最高, 碘苯转化率达到最大值 100%。对 MgO 载体, 20% Cu/5% KF/MgO 催化剂与 10% Cu/5% KF/ZnO 性能类似, 转化率为 98.8%。这说明加入 KF 改性剂可显著提高负载铜催化剂的催化性能。与改性后载体的碱性增强有关, 与负载钯催化剂的情况类似^[3,4]。



Scheme 1 Heck reaction of iodobenzene with *n*-butyl acrylate catalyzed by supported Cu catalysts

表 1 改性剂对负载铜催化剂的 Heck 反应活性的影响

Table 1 Effects of the modifier for supported Cu catalysts on Heck reaction

Entry	Catalysts	Conversion/%	trans-isomer/%
1	10% Cu/ZnO	0.0	—
2	10% Cu/5% KF/ZnO	100.0	98.5
3	10% Cu/10% KF/ZnO	88.1	99.3
4	20% Cu/ZnO	5.7	99.4
5	20% Cu/5% KF/ZnO	59.7	98.7
6	20% Cu/10% KF/ZnO	100.0	97.6
7	20% Cu/MgO	0.0	—
8	20% Cu/5% KF/MgO	98.8	98.7
9	20% Cu/10% KF/MgO	43.9	99.5

改性负载铜催化剂的反式产物的选择性为 98% 以上, 与其它催化剂基本相同。

2.2 催化剂的 XRD 结构分析

图 1 为 20% Cu/MgO 催化剂及改性催化剂 20% Cu/5% KF/MgO 和 20% Cu/10% KF/MgO 的 XRD 图谱。从图中可看出, 未改性催化剂上 Cu 的物种主要为 Cu_2OCl_2 -CuCl; CuCl 峰的出现是高温焙烧时负载氯化铜部分分解生成。而 5% KF 改性载体 MgO 负载铜催化剂的碱性增强, 活性也增强, 主要的 Cu 物种变为 CuO, 未出现 Cu_2OCl_2 和 CuCl 的峰 (图 1 谱线 b)。而当用 10% KF 改性 MgO 载体时, 由于碱性更强, 主要 Cu 物种变为 $K_2Cu_2Cl_4$ (图 1 谱线 a)。由表 1 实验 9 可知, 此时催化剂的活性下降很多, 暗示

MgO 负载铜催化剂上的 CuO 对碘苯与丙烯酸正丁酯间的 Heck 反应具有更高的催化活性。

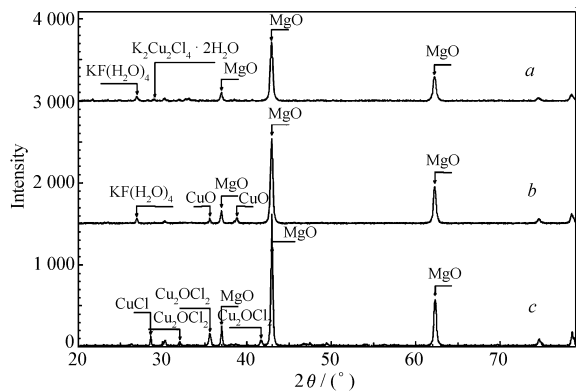


图1 用KF改性的MgO负载铜催化剂的XRD谱图

Fig.1 XRD patterns of different MgO-supported Cu catalysts modified by KF

a. 20% Cu/10% KF/MgO; b. 20% Cu/5% KF/MgO; c. 20% Cu/MgO

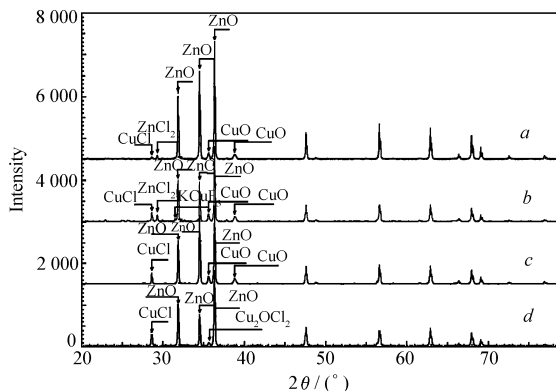


图2 用KF改性的ZnO负载铜催化剂的XRD谱图

Fig.2 XRD patterns of different ZnO-supported Cu catalysts modified by KF

a. 10% Cu/5% KF/ZnO; b. 20% Cu/10% KF/ZnO; c. 20% Cu/5% KF/ZnO; d. 20% Cu/ZnO

图2为不同改性ZnO负载铜催化剂的XRD谱图。图中可见,KF改性载体的催化剂中,CuO的峰强度增强,但由于ZnO的碱性比MgO弱,在改性催化剂中依然存在CuCl(图2谱线a、谱线b、谱线c)的峰。比较图2谱线a、谱线b和谱线c,负载铜含量较低的改性ZnO载体催化剂中CuCl的峰强度相对也较弱。在20% Cu/10% KF/ZnO谱图上还出现了KCuF₃铜物种,但尚不知它对催化性能的影响。文献^[10]认为20% Cu/Al₂O₃上的Cu的催化价态是0~+1,其催化机理可能与均相催化的一致,文献^[8]中用的铜催化剂是CuI、CuBr,也是Cu⁺,绝大部分Cu催化的交叉偶联催化剂均是Cu⁺^[11]。但本文制备的催化剂的XRD图谱表明,在KF改性载体负载铜催化Heck反应的过程中活性物种可能主要为CuO。

2.3 催化剂对不同卤代芳烃 Heck 反应的催化活性

表2为10% Cu/5% KF/ZnO对不同卤代芳烃与丙烯酸正丁酯的Heck反应的催化活性比较。表2数据表明,改性载体负载铜催化剂10% Cu/5% KF/ZnO对4-甲基碘苯也有良好的催化活性;对于对位硝基、氰基活化的溴苯也有一定的活性,但对与溴苯的Heck反应基本没有活性。对于同样的卤代苯,当其对位为给电子基团时不利于反应(如CH₃-C₆H₄I),当为吸电子基团时则有利于反应的发生(如NO₂-C₆H₄Br)。

表2 10% Cu/5% KF/ZnO 催化不同芳基卤与丙烯酸正丁酯的 Heck 芳基化反应

Table 2 Heck reactions of aryl halides with *n*-butyl acrylate catalyzed by 10% Cu/5% KF/ZnO

No.	Aryl halide	Product	Conversion/%
1			0
2			34.3
3			24.1
4			87.5
5			100

2.4 催化剂再生复用

反应后改性载体负载铜催化剂过滤出来并用 CH_2Cl_2 洗涤后, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中活化, 考察了催化剂的重复使用性能, 结果列于表 3。结果表明, 使用次数增加催化活性逐渐下降, 使用 4 次的活性下降为 52.6% 或 65.4%。可能是催化剂结构的改变引起的, 但铜及改性剂含量高的催化剂 (20% Cu/10% KF/ZnO) 重复使用的稳定性要好些。

表 3 不同催化剂催化 Heck 反应的回用使用效果的比较

Table 3 A comparison of different catalysts recycling in Heck reaction^a

Catalysts	Conversion/%			
	1st run	2nd run	3rd run	4th run
10% Cu/5% KF/ZnO	100	72.1	65.2	52.6
20% Cu/10% KF/ZnO	100	76.2	71.3	65.4

a. reaction conditions: 10 mmol iodobenzene, 15 mmol *n*-butyl acrylate, 15 mmol NaOAc and 5 mL solvent DMF, 0.25 g catalyst, at $140\text{ }^\circ\text{C}$ for 8 h. The reused catalyst is all for next reaction.

参 考 文 献

- 1 Beletskaya P, Cheprakov A V. *Chem Rev*[J], 2000, **100**(8):3009
- 2 Yi C Y, Hua R M. *Tetrahedron Lett*[J], 2006, **47**(15):2573
- 3 Zhou H, Zhuo G L, Jiang X Z. *J Mol Catal A: Chem*[J], 2006, **248**(1-2):26
- 4 Kaneda K, Higuchi M, Imanaka T. *J Mol Catal*[J], 1990, **63**(3):L33
- 5 Lebedev S A, Lopatina V S, Petrov E S, Beletskaya I P. *J Organomet Chem*[J], 1988, **344**(2):253
- 6 Iyer S, Ramesh C, Ramani A. *Tetrahedron Lett*[J], 1997, **38**(46):8533
- 7 Iyer S. *J Organomet Chem*[J], 1995, **490**(1-2):C27
- 8 Iyer S, Ramesh C, Sarkar A, Wadgaonkar P P. *Tetrahedron Lett*[J], 1997, **38**(46):8113
- 9 XU Qi-Jie(徐启杰), ZHOU Da-Peng(周大鹏), CUI Yuan-Chen(崔元臣). *Chinese J Org Chem*(有机化学)[J], 2007, **27**(12):1520
- 10 Iyer S, Thakur V V. *J Mol Catal A: Chem*[J], 2000, **157**(1-2):275
- 11 DENG Wei(邓维), LIU Lei(刘磊), GUO Qing-Xiang(郭庆祥). *Chinese J Org Chem*(有机化学)[J], 2004, **24**(2):150

Application of KF-Modified Supported Cu Catalysts to Heck Reaction

ZHANG Sheng-Jian*, YIN Lian-Yan, ZHANG Hong

(Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo 315100)

Abstract The novel catalysts of Cu supported on ZnO, MgO modified with KF were prepared by the conventional impregnation method, and applied for the first time to the Heck reactions of iodobenzene with *n*-butyl acrylate as a model reaction. The results indicate that little conversion of iodobenzene was observed on unmodified carrier supported catalysts; and a conversion of 100% and a selectivity of above 98% to trans-isomers were found over 10% Cu/5% KF/ZnO, 20% Cu/10% KF/ZnO. The conversion of *p*-nitrobromobenzene could reach 34.3% in the Heck reaction with *n*-butyl acrylate catalyzed by 10% Cu/5% KF/ZnO. The modified carrier supported catalyst can be reused after regeneration without significant loss in catalytic activity in four cycles, for example, the conversion of iodobenzene over 20% Cu/10% KF/ZnO was found to be 65.4% in four cycles. The XRD patterns of the catalysts show that the content of CuO on the surface of the catalysts was raised with addition of modifying agent so as to increase the activity of catalysts.

Keywords Heck reaction, modified carrier supported-Cu catalysts, *n*-butyl acrylate, iodobenzene, KF