

• 研究论文 •

## 乙基桥联有序介孔有机硅负载 Pd(II) 有机金属催化剂 用于水介质 Barbier 反应

杨旭石<sup>a</sup> 黄建林<sup>b</sup> 朱凤霞<sup>b</sup> 李和兴<sup>\*,a,b</sup>

(<sup>a</sup> 华东理工大学化学与分子工程学院 上海 200237)

(<sup>b</sup> 上海师范大学化学系 上海 200234)

**摘要** 以  $\text{PPh}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{-Si(OEt)}_3$  和  $(\text{EtO})_3\text{Si-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OEt)}_3$  为混合硅源, 在表面活性剂作用下共缩聚制备有序介孔有机硅杂化材料, 再络合 Pd(II) 离子得到固载化 Pd(II) 非均相催化剂. 在水介质 Barbier 反应中, 所制备的 Pd(II)- $\text{PPh}_2$ -PMO(Et) 具有与均相  $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  催化剂相当的催化活性, 主要归因于高比表面积、有序介孔结构, 有利于提高 Pd(II) 活性位分散度, 减少传质阻力, 同时乙基修饰孔壁增强表面疏水性, 有利于有机分子在孔道内的扩散和活性位上的吸附, 导致高催化活性, 而且可重复使用, 显示了良好的工业应用前景.

**关键词** 有序介孔有机硅;  $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ; 非均相催化剂; Barbier 反应; 水介质有机合成

## Ethyl-bridged Periodic Mesoporous Organosilica Supported Pd(II) Organometallic Catalyst for Water-medium Barbier Reaction

Yang, Xushi<sup>a</sup> Huang, Jianlin<sup>b</sup> Zhu, Fengxia<sup>b</sup> Li, Hexing<sup>\*,a,b</sup>

(<sup>a</sup> School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

(<sup>b</sup> Department of Chemistry, Shanghai Normal University, Shanghai 200234)

**Abstract** Ordered mesoporous organometallic catalyst Pd(II)- $\text{PPh}_2$ -PMO(Et) was synthesized by coordinating the Pd(II) with  $\text{PPh}_2$ -ligand originally incorporated into the ethyl-bridged periodic mesoporous organosilica via surfactant-directed co-condensation. This catalyst exhibited matchable activity with the corresponding  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  homogeneous catalyst in water-medium Barbier reaction. On one hand, it could be attributed to the large surface area and ordered mesoporous channels of the PMO support, leading to the high dispersion of Pd(II) active sites and the reduced diffusion limit. Meanwhile, the ethyl fragments embedded in the pore walls could enhance surface hydrophobicity, which further promoted the diffusion and adsorption of organic molecules, leading to the enhanced activity. Besides, the Pd(II)- $\text{PPh}_2$ -PMO(Et) could be used repetitively, showing a good potential in industrial applications.

**Keywords** periodic mesoporous organosilica;  $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ; immobilized homogeneous catalyst; Barbier reaction; water-medium clean organic reaction

Barbier 反应广泛地用于大环内酯、聚羟基类天然产物、聚醚抗生素生产中间产物高烯丙基醇或高炔丙基醇的合成<sup>[1~4]</sup>. 传统 Barbier 反应均在有机介质中进行, 显然用水代替有机溶剂作为反应介质有利于减少环境污

染. 由于溶解性限制, 目前水介质中 Barbier 反应大多采用均相 Pd(II) 有机金属催化剂, 如  $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ <sup>[5]</sup>. 其缺点是难回收和重复使用. 均相催化剂固载化可克服上述缺点, 但往往导致其活性和选择性的下降<sup>[6,7]</sup>. 本文将均

\* E-mail: hexing-li@shnu.edu.cn

Received June 4, 2009; revised July 26, 2009; accepted October 26, 2009.

国家自然科学基金(No. 20825724)资助项目.

相 Pd(II)有机金属催化剂固载在于有序介孔有机硅材料 (PMO) 上, 得到 Pd(II)-PPh<sub>2</sub>-PMO(Et), 利用 PMO 的大比表面积和有序孔道以及镶嵌于孔壁的有机基团提高活性位分散度及催化剂表面疏水性, 促进水介质中有机分子的扩散和吸附<sup>[8~10]</sup>, 在水介质 Barbier 反应, 其催化性能与均相催化剂相当, 且可重复使用, 有利于降低催化剂成本, 且可减少重金属离子的污染。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

P123 及 (EtO)<sub>3</sub>Si-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub> 购自 Sigma-Aldrich 公司; PPh<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub> 及 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 购于 Meryer 公司. 样品晶相结构由 XRD (Rigaku D/max-RB, Cu K $\alpha$ ) 确定, 其精细结构由 FTIR (Nicolet, Magna 550) 光谱和固体 NMR (Bruker AV400M) 光谱确证; 采用 TEM (JEOL-JEM2011) 观察样品的孔道结构和表面形貌; N<sub>2</sub> 吸附脱附等温线由 BET (NOVA 4000) 法测定, 并由此计算比表面积, 用 BJH 模型计算孔径和孔体积; 采用 ICP (Varian VISTA-MPX) 分析确定催化剂中 Pd 的负载量。

### 1.2 PPh<sub>2</sub>-PMO(Et) 的合成

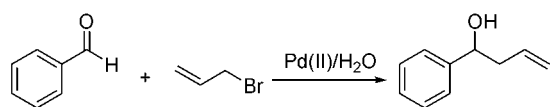
将 2.6 g P123 表面活性剂溶解在含有 7.2 g NaCl 的 80 mL 0.50 mol·L<sup>-1</sup> HCl 水溶液中, 40 °C 下搅拌至全部溶解. 然后加入 4.0 mL (EtO)<sub>3</sub>Si-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub> 和 0.74 mL PPh<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>, 在 40 °C 下继续搅拌 24 h, 随后在 80 °C 下陈化 1 d. 冷却后, 抽滤, 洗涤, 80 °C 真空干燥 10 h 后得到白色粉末, 用无水乙醇萃取 24 h 去除表面活性剂, 过滤, 无水乙醇洗涤, 80 °C 真空干燥 10 h 得 PPh<sub>2</sub>-PMO(Et).

### 1.3 Pd(II)-PPh<sub>2</sub>-PMO(Et) 的合成

将一定量的 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶解在无水甲苯中, 30 °C 下搅拌一段时间后缓慢加入 1.0 g 新鲜制得的 PPh<sub>2</sub>-PMO(Et), 控制载体中 P 与均相催化剂中 Pd 的物质的量比为 1.0 : 1.0. 搅拌 1 d 后真空干燥, 随后用二氯甲烷对材料进行索氏提取, 真空干燥后即得 Pd(II)-PPh<sub>2</sub>-PMO(Et). ICP 测得 Pd(II) 负载量为  $w=0.73\%$ .

### 1.4 活性测试

以水相中苯甲醛与 3-溴丙烯的 Barbier 反应(图式 1)为探针, 考察 Pd(II)-PPh<sub>2</sub>-PMO(Et) 非均相催化剂的催化活性. 具体反应如下: 将含有 0.069 mmol Pd(II) 的催化剂、0.75 mmol 苯甲醛、2.0 mmol 3-溴丙烯、0.45 g 氯化亚锡、5.0 mL 去离子水加入到 10 mL 单颈烧瓶中, 50 °C 反应 12 h 后, 甲苯萃取反应产物, 用 GC 进行定量分析。



图式 1 Barbier 反应示意图

Scheme 1 Barbier reaction between benzaldehyde and allyl bromide in water medium

## 2 结果与讨论

### 2.1 载体与催化剂的结构表征

图 1 为 PPh<sub>2</sub>-PMO(Et) 和 Pd(II)-PPh<sub>2</sub>-PMO(Et) 样品的

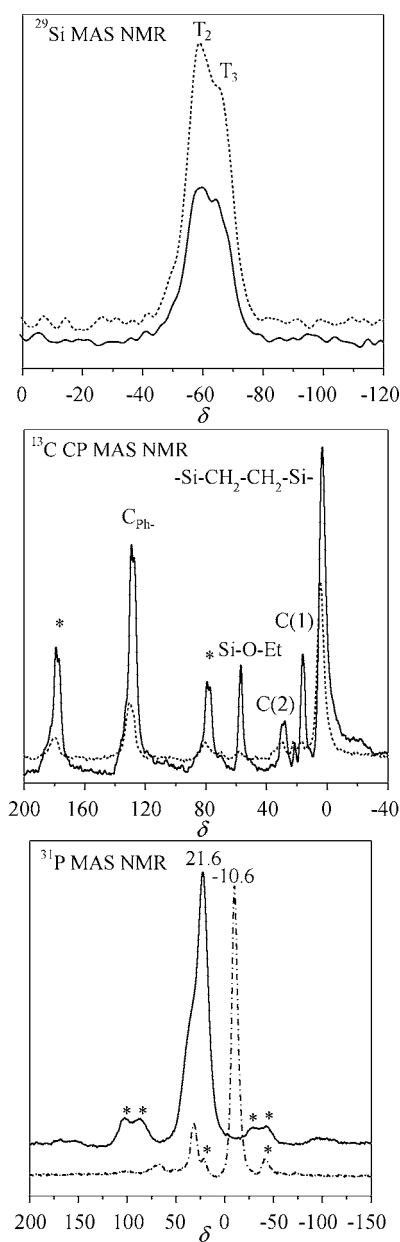


图 1 PPh<sub>2</sub>-PMO(Et) (虚线) 与 Pd(II)-PPh<sub>2</sub>-PMO(Et) (实线) 的 NMR 谱

Figure 1 NMR spectra of PPh<sub>2</sub>-PMO(Et) (dash) and Pd(II)-PPh<sub>2</sub>-PMO(Et) (solid)

NMR 谱.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 谱中, 固载有机金属前后的样品均在化学位移为  $\delta -62$  和  $-59$  处出现两个峰, 这是由  $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OEt})_3$  和  $\text{PPh}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OEt})_3$  共缩聚而形成的有机 Si 中的  $\text{T}^3$  和  $\text{T}^2$  特征峰 [ $\text{T}^m=\text{RSi}(\text{OSi})_m-(\text{OH})_{3-m}$ ,  $m=1\sim3$ ] [11]. 此外化学位移值  $\delta$  小于  $-90$  处没有  $\text{Q}''$  峰 [ $\text{Q}''=\text{Si}(\text{OSi})_n-(\text{OH})_{4-n}$ ,  $n=2\sim4$ ] 出现, 表明在整个共缩聚、表面活性剂萃取以及后嫁接有机金属的过程中载体性能稳定, 没有发生  $\text{Si}-\text{C}$  键的断裂而形成  $\text{Si}-\text{O}$  键 [12].  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR 谱中,  $\delta 3.7$  位置的峰归属于骨架中  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  的碳振动,  $\delta 15.9$  和  $28.4$  为与  $\text{PPh}_2$  基团相连的  $\text{C}(1)$  和  $\text{C}(2)$  峰,  $\delta 129$  为苯环中碳的振动峰 [13]. 嫁接有机金属后  $\delta 129$  处苯环振动峰的相对强度明显加强, 说明有机金属 Pd(II) 已经引入到载体上.  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 中, 载体  $\text{PPh}_2\text{-PMO}(\text{Et})$  在  $\delta -10.6$  处的振动峰为二苯基膦中磷的振动 [14]. 固载有机金属后,  $\text{Pd}(\text{II})\text{-PPh}_2\text{-PMO}(\text{Et})$  样品在  $\delta 21.6$  出现一个强振动峰, 为配位的  $\text{Pd}(\text{II})\text{-P}$  的振动峰 [15], 同时  $\delta -10.6$  处二苯基膦振动峰的消失表明载体上的二苯基膦已经绝大部分与  $\text{Pd}(\text{II})$  配位, 有机金属 Pd(II) 已经成功固载到乙基 PMO 载体上.

图 2 为  $\text{PPh}_2\text{-PMO}(\text{Et})$  和  $\text{Pd}(\text{II})\text{-PPh}_2\text{-PMO}(\text{Et})$  的红外光谱图.  $3445\text{ cm}^{-1}$  左右的吸收为  $\text{O}-\text{H}$  键的伸缩振动, 波数为  $2980$  和  $2920\text{ cm}^{-1}$  处的两个峰归属于  $\text{C}_2\text{H}_4$  中  $\text{C}-\text{H}$  键的不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰 [16]. 位于  $1000\sim1300\text{ cm}^{-1}$  处的吸收可归属于  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  基团中  $\text{Si}-\text{O}$  键的反对称伸缩振动,  $456\text{ cm}^{-1}$  处为其弯曲振动 [17,18].  $690\text{ cm}^{-1}$  为苯环中  $\text{C}-\text{H}$  键的弯曲振动, 在  $1420\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰可归属为  $\text{P}-\text{CH}_2$  的伸缩振动峰 [19]. 相对于  $\text{PPh}_2\text{-PMO}(\text{Et})$ ,  $\text{Pd}(\text{II})\text{-PPh}_2\text{-PMO}(\text{Et})$  样品在  $690$ ,  $1420\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰明显加强, 苯环、 $\text{P}-\text{CH}_2$  的增强说明有机金属已经成功固载到载体上.

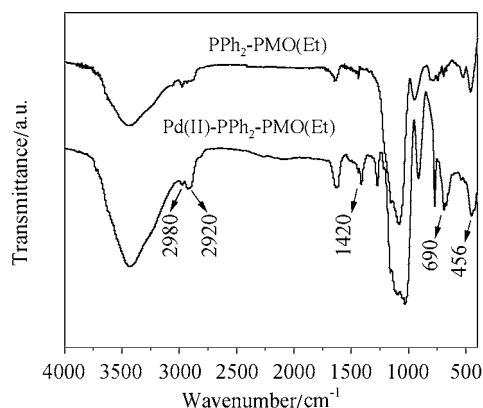


图 2  $\text{PPh}_2\text{-PMO}(\text{Et})$  及  $\text{Pd}(\text{II})\text{-PPh}_2\text{-PMO}(\text{Et})$  的红外光谱图  
Figure 2 FTIR spectra of  $\text{PPh}_2\text{-PMO}(\text{Et})$  and  $\text{Pd}(\text{II})\text{-PPh}_2\text{-PMO}(\text{Et})$

固载 Pd(II) 有机金属催化剂后, XPS 图谱(图 3)表明,

$\text{Pd}(\text{II})\text{-PPh}_2\text{-PMO}(\text{Et})$  中的 Pd 仍为  $+2$  价, 但与  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  相比, 其电子结合能降低了  $0.60\text{ eV}$ , 这说明由于  $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  基团中 P 的供电子能力强于  $\text{PPh}_3$  基团中的 P, 使 Pd 周围电子云密度增加, 再次证实 Pd(II) 有机金属已经通过配位键固载到  $\text{PPh}_2\text{-PMO}(\text{Et})$  上.

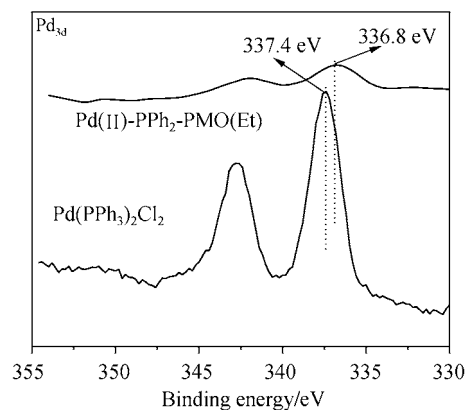


图 3  $\text{Pd}(\text{II})\text{-PPh}_2\text{-PMO}(\text{Et})$  及  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  的 XPS 图  
Figure 3 XPS spectra of  $\text{Pd}(\text{II})\text{-PPh}_2\text{-PMO}(\text{Et})$  and  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$

从样品的 XRD 图谱(图 4)可见,  $\text{PPh}_2\text{-PMO}(\text{Et})$  与  $\text{Pd}(\text{II})\text{-PPh}_2\text{-PMO}(\text{Et})$  两种样品在  $2\theta=0.70^\circ$  左右有较尖锐的衍射峰, 同时在  $2\theta=1.5^\circ\sim2.5^\circ$  清晰可见两个小的衍射峰, 三个峰分别对应于具有二维六方介孔结构的 (100), (110) 和 (200) 晶面, 说明固载有机钯催化剂后仍然保持有序结构,  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线(图 5)和 TEM(插图)也证实  $\text{Pd}(\text{II})\text{-PPh}_2\text{-PMO}(\text{Et})$  存在有序介孔结构. 从  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线计算获得的结构参数总结后见表 1.

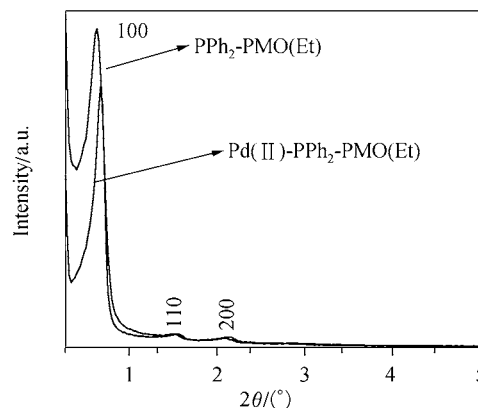


图 4  $\text{PPh}_2\text{-PMO}(\text{Et})$  与  $\text{Pd}(\text{II})\text{-PPh}_2\text{-PMO}(\text{Et})$  的 XRD 图  
Figure 4 XRD spectra of the  $\text{PPh}_2\text{-PMO}(\text{Et})$  and  $\text{Pd}(\text{II})\text{-PPh}_2\text{-PMO}(\text{Et})$

## 2.2 $\text{Pd}(\text{II})\text{-PPh}_2\text{-PMO}(\text{Et})$ 催化性能的研究

首先考察了反应时间对催化活性的影响. 如图 6 所示, 转化率在  $12\text{ h}$  之前随着反应时间的延长逐步提高, 反应  $15\text{ h}$  后转化率略微上升. 但反应时间延长副产物增

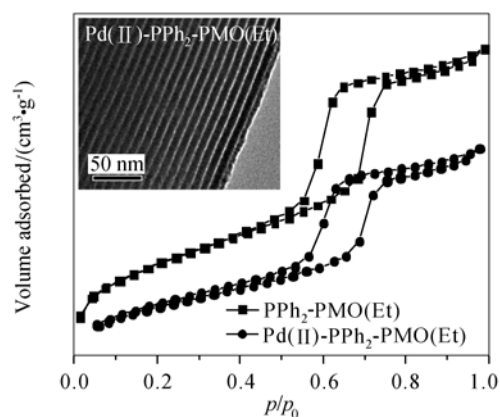


图5 PPh<sub>2</sub>-PMO(Et)与Pd(II)-PPh<sub>2</sub>-PMO(Et)的N<sub>2</sub>吸脱附等温线

Figure 5 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of the PPh<sub>2</sub>-PMO(Et) and Pd(II)-PPh<sub>2</sub>-PMO(Et)

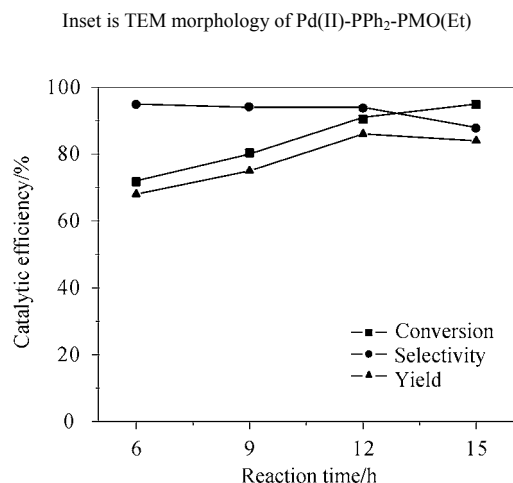


图6 反应时间与催化活性的关系图

Figure 6 Correlation between catalytic activity and reaction time

多, 导致选择性降低, 因此选择 12 h 为最佳反应时间。

通过改变催化剂的质量控制反应中 Pd(II)含量均为 0.069 mmol。不同催化剂对于水相中 Barbier 反应的催化活性如表 1 所示, Pd(II)-PPh<sub>2</sub>-PMO(Et)具有与均相催

化剂 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 相近的催化活性, 而以无机硅为载体的 Pd(II)-PPh<sub>2</sub>-SBA-15 催化剂的比表面积与 Pd(II)-PPh<sub>2</sub>-PMO(Et)相当, 且具有较大的孔径, 但活性明显降低。虽然 Pd(II)-PPh<sub>2</sub>-PMO(Et)中 Pd 的负载量略高于 Pd(II)-PPh<sub>2</sub>-SBA-15, 但当降低与 PPh<sub>2</sub>-PMO(Et)载体络合所用的 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 而使 Pd(II)-PPh<sub>2</sub>-PMO(Et)中 Pd 的负载量与 Pd(II)-PPh<sub>2</sub>-SBA-15 相当时, 前者的活性仍高于后者, 这说明在此反应条件下 Pd 的负载量对活性影响不大。而 Pd(II)-PPh<sub>2</sub>-PMO(Et)非均相催化剂的载体是以乙基为骨架的有机硅材料, 疏水性明显要高于无机硅载体。在水介质中的有机反应中, 疏水性载体有利于有机底物向活性中心的扩散与吸附, 从而有利于活性的提高。

为了考察真正起催化作用的是固载化的 Pd(II) 还是从载体上脱落的 Pd(II), 根据 Sheldon 等<sup>[21]</sup>提出的方法, 当反应转化率达到 45%后, 离心分离出催化剂。上清液在 50 °C 继续反应 12 h, GC 没有检测到明显的反应活性, 因此可以证明真正起催化作用的是固载化的有机 Pd(II), 而非从非均相催化剂上脱落的 Pd(II)均相催化剂。图 7 Pd(II)-PPh<sub>2</sub>-PMO(Et)催化剂的套用实验, 套用 4 次后催化活性好选择性基本不变, ICP 分析未能检测到溶液中脱落的 Pd(II), 归因于活性位与载体的强相互作用, 有效抑制了活性位流失。与均相催化剂相比, 非均相催化剂易与反应体系分离和重复使用, 可降低成本, 并减少重金属污染, 因此更适合于工业化应用。

### 3 结论

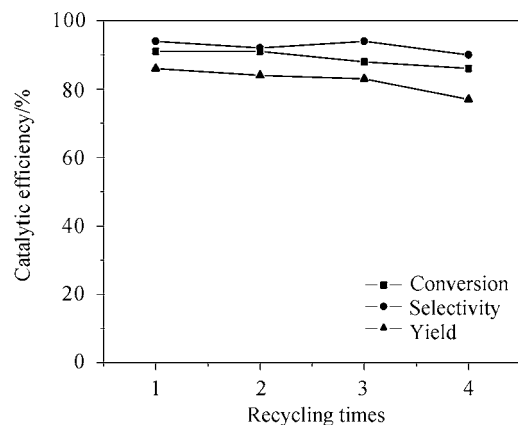
采用共缩聚法制备了二苯基膦功能化的有序介孔有机硅材料, 通过与 Pd(II)络合, 获得有机金属 Pd(II)固载于孔道内的 Pd(II)-PPh<sub>2</sub>-PMO(Et)非均相催化剂, 该催化剂具有有序的六方介孔结构, 大比表面积, 均一孔径, 可有效消除反应物的扩散限制, 且乙基骨架提高了载体的疏水性, 在水相中苯甲醛与 3-溴丙烯间的 Barbier 反

表 1 不同样品的结构参数及催化性能<sup>a</sup>

Table 1 Structure parameters and catalysis performances of different samples

Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{p}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$d_{\text{p}}/\text{nm}$	Pd loading (w)	Conversion/%	Selectivity/%	Yield/%
PPh <sub>2</sub> -SBA-15	580	0.88	7.0	—	—	—	—
Pd(II)-PPh <sub>2</sub> -SBA-15	389	0.57	5.1	61%	74	87	65
PPh <sub>2</sub> -PMO(Et)	559	0.63	4.2	—	—	—	—
Pd(II)-PPh <sub>2</sub> -PMO(Et)	408	0.42	3.6	73%	91	94	86
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	—	—	—	—	95	95	91

<sup>a</sup> 反应条件: 0.75 mmol 苯甲醛、2.0 mmol 3-溴丙烯、含有 0.069 mmol Pd(II)的催化剂、0.45 g 氯化亚锡、5.0 mL 去离子水, 反应温度为 50 °C, 反应时间为 12 h。

图 7 Pd(II)-PPh<sub>2</sub>-PMO(Et)的套用活性图Figure 7 Recycling test of Pd(II)-PPh<sub>2</sub>-PMO(Et)

应中显示高活性与选择性, 且可以循环使用. 本方法可推广至其它介孔有机金属的合成, 为均相催化剂固载化开辟了新途径.

## References

- 1 Yamamoto, Y.; Asao, N. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2207.
- 2 Denmark, S. E.; Fu, J. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2763.
- 3 Kennedy, J. W. J.; Hall, D. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 4732.
- 4 Xiong, M.-W.; Li, H.; Li, H.-X. *Acta Chim. Sinica* **2007**, 65, 66 (in Chinese).  
(熊明文, 李辉, 李和兴, 化学学报, **2007**, 65, 66.)
- 5 Li, C.-J. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2023.
- 6 Lu, Z.; Lindner, E.; Mayer, H. A. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3543.
- 7 Hoffmann, W. A.; Cornils, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, 36, 1048.
- 8 Inagaki, S.; Guan, S.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *Nature* **2002**, 416, 304.
- 9 Asefa, T.; MacLachlan, M. J.; Coombs, N.; Ozin, G. A. *Nature* **1999**, 402, 867.
- 10 Kapoor, M. P.; Yang, Q.; Inagaki, S. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1209.
- 11 Burkett, S. L.; Sims, S. D.; Mann, S. *Chem. Commun.* **1996**, 1367.
- 12 Choi, J. Y.; Kim, C. H.; Kim, D. K. *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, 81, 1184.
- 13 Inagaki, S.; Guan, S.; Fukushima, Y.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9611.
- 14 Bluemel, J. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5050.
- 15 Komoroski, R. A.; Magistro, A. J.; Nicholas, P. P. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3917.
- 16 Chong, A. S. M.; Zhao, X.-S. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 12650.
- 17 Lu, Y.; Fan, H.; Doke, N.; Loy, D. A.; Assink, R. A.; Lavan, D. A.; Brinker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5258.
- 18 Huang, H.; Yang, R.; Munson, C. J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 2427.
- 19 Hu, Q.-Y.; Hampsey, J. E.; Jiang, N.; Li, C.-J.; Lu, Y.-F. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 1561.
- 20 Okano, T.; Kiji, J.; Doi, T. *Chem. Lett.* **1998**, 5.
- 21 Sheldon, R. A.; Wallau, M. I.; Arends, W. C. E.; Schuchardt, U. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 485.

(A0906043 Ding, W.)