

一种新型竹纤维负载钯催化剂的制备及催化性能

周文俊^{a,b} 王丹^a 张霞忠^{*,a,b} 曾彬^a^(a) 内江师范学院化学化工学院 内江 641112^(b) 四川省高等学校果类废弃物资源化重点实验室 内江 641112

摘要 以竹纤维为原料制备得到一种新型竹纤维负载钯催化剂, 通过 X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)、热重分析(TG)、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)、透射电镜(TEM)等技术对催化剂进行了表征, 并将其成功应用于催化四苯硼钠与卤代芳烃的交叉偶联反应中。该竹纤维负载钯催化剂具有良好的催化活性, 当体系以 PEG 400 和水 ($V:V=1:1$) 为溶剂, NaHCO_3 为碱, 在 85 °C 条件下能以较好的产率获取联芳烃类化合物。该方法具有条件温和, 反应时间短且收率高, 催化剂经简单过滤即可循环使用等优点。

关键词 竹纤维负载钯; 制备; Suzuki 反应; 四苯硼钠; 卤代芳烃

Preparation and Catalytic Properties of a Novel Bamboo Fiber Supported-Palladium Catalyst (Fiber-Pd)

Zhou, Wenjun^{a,b} Wang, Dan^a Zhang, Xiazhong^{*,a,b} Zeng, Bin^a^(a) College of Chemistry and Chemical Engineering, Neijiang Normal University, Neijiang 641112^(b) Key Laboratory of Fruit Waste Treatment and Resource Recycling of the Sichuan Provincial College, Sichuan 641112

Abstract A novel bamboo fiber supported palladium (Fiber-Pd) catalyst was prepared with diphenylphosphinite fiber and palladium dichloride in ethanol. The as-prepared Fiber-Pd catalyst was characterized by X-ray photoelectron spectrometer (XPS), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analyses (TGA), inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES), and transmission electron microscopy (TEM). The catalyst was applied to the Suzuki cross-coupling reaction between sodium tetraarylborate and aryl halides. Excellent yields of the corresponding functionalized biaryls were obtained when the reaction was performed in the presence of NaHCO_3 as base in PEG 400/ H_2O at 85 °C within a short reaction time. It is noteworthy that the present protocol is highly efficient as 4 equiv. aryl halides reacted with 1 equiv. sodium tetraarylborate cleanly to provide high yield of the cross-coupling products in short reaction time. The catalyst can be easily separated and recovered from the reaction mixture by filtration and reused. This process has significant features of short reaction time, broad substrate scopes, easy isolation of the product, and atom-efficient coupling under mild conditions in environmentally friendly media in air.

Keywords bamboo fiber supported palladium; preparation; Suzuki reaction; sodium tetraphenylborate; aryl halide

Suzuki 交叉偶联反应指的是钯催化芳基或烯基的硼酸或硼酸酯与氯、溴、碘代芳烃或烯烃发生交叉偶联^[1,2]。该反应具有反应条件温和, 硼化合物稳定性高、低毒性、可容忍多种活性官能团, 且来源广泛, 容易制备, 并且区域选择性和立体选择性等优点。一直以来 Suzuki 反应被认为是形成 C—C 键最为有效的方法之一, Suzuki-Miyaura 偶联反应常用于合成多烯烃、苯乙烯和

联苯的衍生物, 从而应用于众多天然产物、有机材料的合成中^[3~7]。随着研究的深入, 各种配体被应用于 Suzuki 偶联反应之中, 比如由咪唑或者咪唑啉类化合物出发制备的 *N*-杂环卡宾配体等^[8], 各类新型钯催化剂也被用于该反应之中^[9,10]。

虽然取得了较大的成功, 但由于不能回收再利用, 在工业生产中催化剂与产物难以分离等使得均相钯催

* E-mail: chemzhwj@126.com

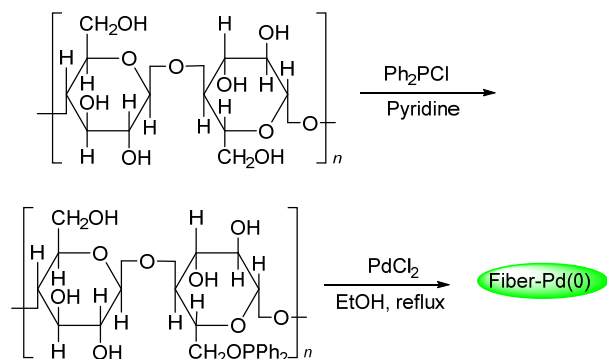
Received October 29, 2015; revised January 30, 2016; published online February 18, 2016.

Project supported by the Sichuan Province Education Office Fostering Projects (No. 15CZ0026), the Youth Found of Sichuan Province Education Office (Nos. 12ZB074, 13ZB0002, 11ZB024), and the Startup Foundation of Ph. D. Scientific Research of Neijiang Normal University (No. 2012B05).

四川省教育厅成果转化培育(No. 15CZ0026)、四川省青年基金(Nos. 12ZB074, 13ZB0002, 11ZB024)和内江师范学院博士科研启动费(No. 2012B05)资助项目。

化剂的应用受到了一定的限制^[11]。为了克服上述缺点,人们将钯固载到有机聚合物上,形成固载钯催化剂,这类固载催化剂在反应结束后经简单过滤即可除去,具有可回收性和循环使用、易分离等优点;简化后处理步骤,可以节省时间。自1978年Trost和Teranish等^[12,13]将聚合物固载Pd催化剂应用于C—C键的形成以来,聚合物固载Pd催化剂吸引了化学家们的广泛注意,大量固载钯催化剂被成功应用于有机合成之中^[14,15]。纤维素作为储量最大的天然高分子材料,由于其无毒、生物可降解以及可再生的特性而备受关注^[16~19]。由于结构的特殊性,纤维素中的羟甲基可以参与到催化剂的固定之中,近年来有报道成功地将纤维素作为催化剂载体应用在C—C^[20~22]、C—N^[23]键的构建之中。竹纤维是从竹子中提取的一种纤维材料,亲水性好、孔隙发达、比表面积大,具有良好的吸湿和渗透性能。近年来,作为一种绿色材料在纺织、建筑等行业广为使用^[24~26],而作为催化剂载体在有机合成中的应用尚未见报道。

在前期工作基础上^[27,28],本文以竹纤维为载体,通过较简单的方法制备得到一种新型竹纤维负载钯催化剂(Fiber-Pd) (Scheme 1),并将其应用到Suzuki交叉偶联反应之中。研究表明该催化剂具有优良的催化活性,能很好地催化卤代芳烃与四苯硼钠的交叉偶联反应,并且在条件的探索中发现反应对空气和水稳定。



图式1 丝状竹纤维负载钯催化剂的合成

Scheme 1 Synthesis of bamboo fiber supported palladium catalyst (Fiber-Pd⁰)

1 结果与讨论

1.1 催化剂表征

为了考察竹纤维负载钯催化剂中金属钯的价态、形貌、热稳定性、负载量等信息,通过X射线光电子能谱(XPS)、X射线衍射(XRD)、热重分析(TG)、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)、透射电镜(TEM)对样品进行分析。

图1a是催化剂使用前钯的光电子能谱图,图1b为使用后的谱图。图1a表明钯在Pd3d_{5/2}的结合能为335.0

eV,在Pd3d_{3/2}的结合能为340.4 eV,这两个峰值与零价钯的标准峰值符合,表明钯为0价,这是由于在催化剂的制备过程中,二价钯与磷配体配位之后,被乙醇体系还原所致。图1b显示,在335.2和340.2 eV出现了两个较大的衍射峰,它们分别对应的是钯在Pd3d_{5/2}和Pd3d_{3/2}的结合能,说明使用前后的催化剂中钯的价态并未改变。

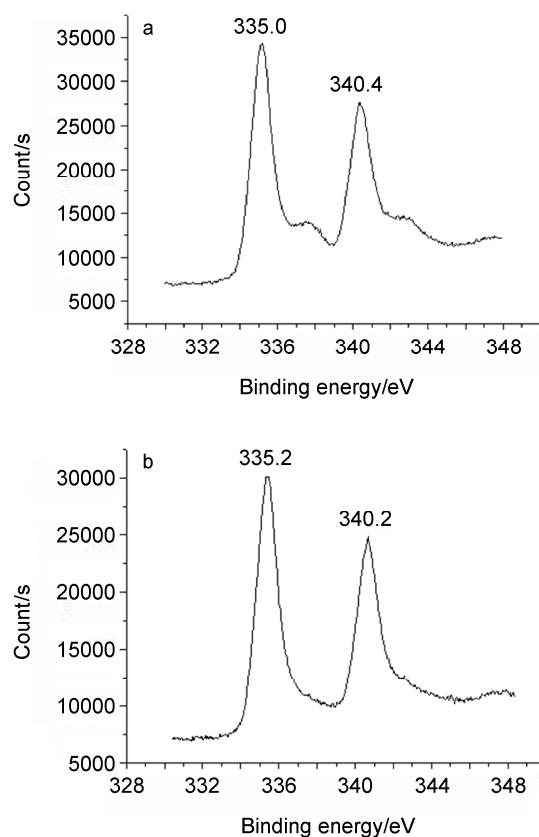


图1 钯的光电子能

Figure 1 XPS of Pd element
(a) Fresh; (b) after using

图2是催化剂的XRD谱图。由图可知,催化剂在2θ为40.1°、46.7°和67.8°出现了较大的衍射峰,它们分别对应的是钯在(111)、(200)和(220)的晶面特征峰,这些特征峰表明钯呈面心立方晶体结构^[29]。

经热重分析(图3)表明催化剂的热稳定性较好,能够经受250℃的高温;在100℃时,催化剂的质量减少了约5.0%,这可能是催化剂吸附的水蒸发所致;在100~250℃之间催化剂的质量基本上没有减少,说明在此温度区间内其有较好的热稳定性;在250~350℃之间,催化剂失重率迅速提升,可能是催化剂发生热分解造成(图3)。

图4是竹纤维负载钯催化剂使用前后的TEM谱图,(a)为使用前的TEM谱图,(b)为使用四次后的TEM谱图。从图a可以看出负载在竹纤维表面的钯微粒分布均匀,

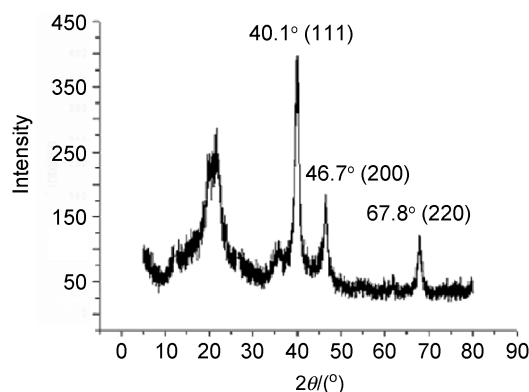


图2 竹纤维负载钯的 XRD 谱图

Figure 2 XRD spectrum of Fiber-Pd

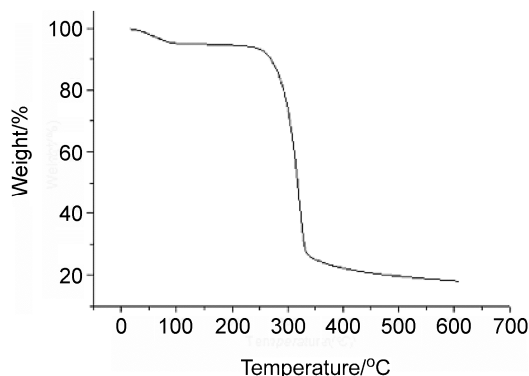


图3 竹纤维负载钯的 TG 图

Figure 3 TG spectrum of Fiber-Pd

颗粒大小适中,基本上没有聚集的现象,经 ICP 表征钯负载量为 0.76 mmol/g;图 b 表明,催化剂使用 4 次后,钯微粒分布较均匀,但是粒径明显变大,并有少量的团聚现象出现,同时 ICP 表征钯负载量为 0.70 mmol/g,有少许钯流失情况出现。

1.2 溶剂对 Suzuki 反应的影响

以四苯硼钠与溴苯的偶联反应作模板反应,竹纤维负载钯催化剂用量为 20 mg (1.5 mol% Pd),碳酸氢钠为碱,85 °C 下考察各种溶剂对该反应的影响,实验结果见表 1。

从表 1 可知,反应溶剂对该反应有很大的影响。当使用乙醇、甲醇、DMSO 等作溶剂时,反应效果比较差,给出的产率均在 60%以内(表 1, Entries 1~4)。而使用蒸馏水或丙酮作为溶剂时,即使延长反应时间也没有检测到相应目标产物的生成(表 1, Entries 5, 6)。使用 PEG 400 作溶剂,仅有 40%的产率,幸运的是水与 PEG 的混合能有效提升反应产率,当 PEG 400 与水分别以 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 的体积比混合后作溶剂,取得了较好的效果,分别以 78%, 85%, 75%的产率得到目标化合物(表 1, Entries 8~10),这可能是 PEG 对活性钯有稳定作用,同时具有的相转移催化作用,使得反应得以顺利进行。

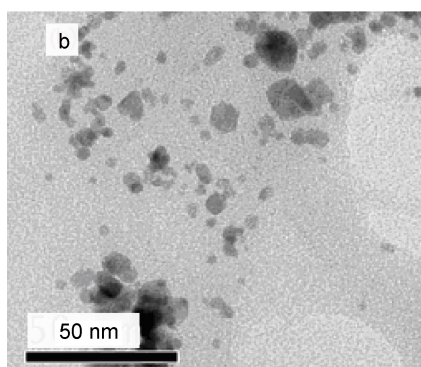
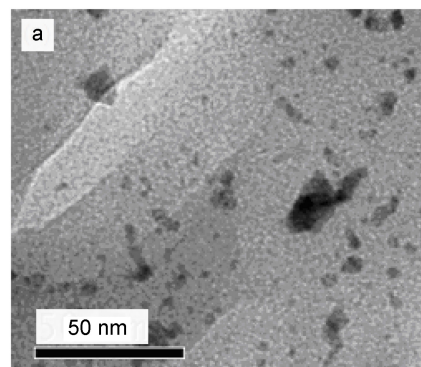


图4 竹纤维负载钯的 TEM 图

Figure 4 TEM image of Fiber-Pd

(a) Fresh; (b) after using

表 1 溶剂对 Suzuki 反应的影响^a

Table 1 Effect of solvents on the Suzuki reaction

$\text{NaBPh}_4 + \text{PhBr} \xrightarrow[\text{NaHCO}_3, \text{ solvent}]{\text{Fiber-Pd}^0, 85^\circ\text{C}} \text{Ph-Ph}$			
Entry	Solvent	Time/min	Yield ^b /%
1	EtOH	60	40
2	95% EtOH	60	60
3	CH ₃ OH	100	50
4	DMSO	60	28
5	H ₂ O	360	Trace
6	CH ₃ COCH ₃	360	Trace
7	PEG 400	120	45
8	<i>V</i> (PEG 400) : <i>V</i> (H ₂ O) = 2 : 1	60	78
9	<i>V</i> (PEG 400) : <i>V</i> (H ₂ O) = 1 : 2	60	75
10	<i>V</i> (PEG 400) : <i>V</i> (H ₂ O) = 1 : 1	60	85

^a Reaction conditions: bromobenzene (1.0 mmol), sodium tetraphenylborate (0.30 mmol), NaHCO₃ (3.0 mmol), Fiber-Pd (20 mg, 1.5 mol% Pd), and solvent (5.0 mL), stirring at 85 °C for an appropriate time; ^b Isolated yield.

1.3 催化剂用量对 Suzuki 反应的影响

确定 PEG 400/H₂O (*V/V* = 1 : 1)为溶剂后,紧接着考察催化剂用量对该反应的影响,结果见表 2。催化剂用量对反应的影响也很明显,当催化剂用量为 0.7 mol% Pd (10 mg)时,反应产率为 70% (表 2, Entry 1)。随着催化剂用量的增加,产率也有一定的提升,当催化剂用量为 1.5 mol% Pd (20 mg)时,产率增加到了 85%(表 2,

Entries 2, 3). 此时再增加催化剂的量 1.9 mol% Pd (25 mg)或 2.3 mol% Pd (30 mg), 产率基本上不再升高(表 2, Entries 4, 5). 所以选择催化剂用量为 1.5 mol% Pd (20 mg).

表 2 催化剂用量对 Suzuki 反应的影响^a

Table 2 Effect of catalyst loading on the Suzuki reaction

$\text{NaBPh}_4 + \text{PhBr} \xrightarrow[\text{NaHCO}_3, \text{PEG 400/H}_2\text{O}]{\text{Fiber-Pd}^0, 85^\circ\text{C}} \text{Ph-Ph}$			
Entry	Pd/mol%	Time/min	Yield ^b /%
1	0.7	80	70
2	1.1	80	76
3	1.5	60	85
4	1.9	60	85
5	2.3	60	85

^a Reaction conditions: bromobenzene (1.0 mmol), sodium tetraphenylborate (0.30 mmol), NaHCO₃ (3.0 mmol), Fiber-Pd (20 mg, 1.5 mol% Pd), and PEG 400/Water (*V*: *V*=1:1, 5.0 mL) stirring at 85 °C for an appropriate time; ^b Isolated yield.

1.4 碱对 Suzuki 反应的影响

选定溶剂和催化剂用量后, 以 1.5 mol% Pd (20 mg) 作催化剂, PEG 400/H₂O (*V*: *V*=1:1) 为溶剂, 85 °C 下考察了碱的种类对反应的影响, 结果见表 3.

在选用的所有碱中, 吡啶、三乙胺等有机碱对该反应的作用很差, 仅以 20% 和 37% 的产率得到相应的目标产物(表 3, Entries 1, 2). 无机碱 K₂CO₃, Na₂CO₃, K₃PO₄, NaH₂PO₄, K₂HPO₄, CH₃COONa 等对该反应的促进作用也不很明显, 仅有 NaHCO₃ 表现出较好的促进作用, 以 85% 的产率得到相应的目标产物(表 3, Entries 3~9).

表 3 碱对 Suzuki 反应的影响^a

Table 3 Effect of base on the Suzuki reaction

$\text{NaBPh}_4 + \text{PhBr} \xrightarrow[\text{PEG 400/H}_2\text{O, Base}]{\text{Fiber-Pd}^0, 85^\circ\text{C}} \text{Ph-Ph}$			
Entry	Base	Time/min	Yield ^b /%
1	Et ₃ N	120	37
2	Py	120	20
3	K ₂ CO ₃	60	45
4	NaHCO ₃	60	85
5	Na ₂ CO ₃	60	61
6	K ₃ PO ₄	120	40
7	NaH ₂ PO ₄	120	23
8	K ₂ HPO ₄	120	15
9	CH ₃ COONa	120	42

^a Reaction conditions: bromobenzene (1.0 mmol), sodium tetraphenylborate (0.30 mmol), base (3.0 mmol), Fiber-Pd (20 mg, 1.5 mol% Pd), and PEG 400/Water (*V*: *V*=1:1, 5.0 mL) stirring at 85 °C for an appropriate time; ^b Isolated yield.

1.5 温度对 Suzuki 反应的影响

选定溶剂、催化剂用量和碱之后, 以 1.5 mol% Pd (20 mg) 作催化剂, PEG 400/H₂O (*V*: *V*=1:1) 为溶剂,

碳酸氢钠为碱, 考察了温度对该反应的产率的影响, 实验结果见表 4.

表 4 温度对 Suzuki 反应的影响^a

Table 4 Effect of temperature on the Suzuki reaction

$\text{NaBPh}_4 + \text{Br-C}_6\text{H}_5 \xrightarrow[\text{PEG 400/H}_2\text{O, NaHCO}_3]{\text{Fiber-Pd, Heat}} \text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5$			
Entry	<i>T</i> /°C	Time/min	Yield ^b /%
1	60	100	70
2	70	100	75
3	80	60	81
4	85	60	85
5	90	60	84
6	100	60	84

^a Reaction conditions: bromobenzene (1.0 mmol), sodium tetraphenylborate (0.30 mmol), NaHCO₃ (3.0 mmol), Fiber-Pd (20 mg, 1.5 mol% Pd), and PEG 400/Water (*V*: *V*=1:1, 5.0 mL) stirring for an appropriate time at an appropriate temperature; ^b Isolated yield.

从温度筛选结果可以看出, 当反应温度由 60 °C 上升到 85 °C, 目标产物产率从 70% 上升到 85% (表 4, Entries 1~4). 继续升温, 目标产物的产率没有明显提升(表 4, Entries 5, 6). 因此, 溴苯与四苯硼钠反应的最佳温度为 85 °C.

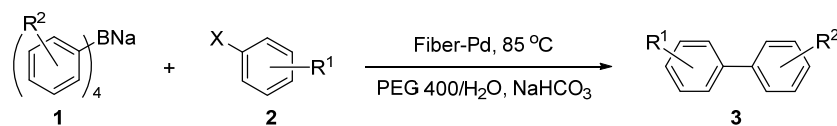
1.6 竹纤维负载钯催化体系的普适性

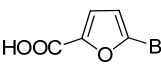
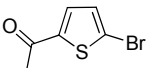
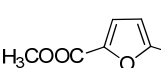
根据以上实验确定了反应的最佳条件为: 溴苯(1.0 mmol), 四苯硼钠(0.30 mmol), 1.5 mol% 的竹纤维负载钯作催化剂, PEG 400/H₂O (*V*: *V*=1:1) 为溶剂, NaHCO₃ 为碱, 85 °C 下进行反应. 在该条件下, 对不同的卤代芳烃和四芳基硼钠的适应性进行了探索, 其结果列于表 5. 可以看出该催化体系的催化活性很好, 无论是芳环上带有吸电子基团, 还是供电子基团的碘代芳烃都能很好的参与到反应之中, 以较高的产率得到相应的联芳烃类化合物(表 5, Entries 1~23). 对位、间位带有强吸电子基团(如 NO₂)或供电子基团(如 OCH₃, CH₃)的取代碘苯都能顺利地参与到反应之中, 以较高的产率得到相应的目标产物(表 5, Entries 4~17); 邻氯碘苯由于空间位阻较大的缘故, 在反应中显示较低的活性(表 5, Entries 18~20). 此外, 1-碘代萘能很好地参与到反应之中, 以较高的分离产率得到相应的 1-芳基萘衍生物(表 5, Entries 21~23).

为了进一步扩大该反应体系的适用范围, 选用反应活性稍低的溴代芳烃代替反应活性高的碘代芳烃在最佳条件下进行反应. 同样, 该催化体系对于表中所有溴代芳烃均适用(表 5, Entries 24~44). 与碘代芳烃相比, 溴代芳烃的反应时间相应的有所增加, 产率相对较低一些. 芳环上带有不同的取代基团对反应有一定的影响, 带有吸电子基团的溴代芳烃其反应效果较好(表 5, Entries 26~35), 而带有供电子基团的溴代芳烃反应活性

表 5 卤代芳烃与四芳基硼钠的 Suzuki 反应^a

Table 5 Suzuki reaction of aryl halides and sodium tetraarylborates



Entry	X	R ¹	R ²	Product	t/min	Yield ^b /%	Entry	X	R ¹	R ²	Product	t/min	Yield ^b /%
1	I	H	H	3aa	20	94	23	I	1-Naphthyl	4-OCH ₃	3au	40	79
2	I	H	4-CH ₃	3ab	30	81	24	Br	H	H	3aa	30	85
3	I	H	4-OCH ₃	3ac	30	83	25	Br	H	4-CH ₃	3ab	45	61
4	I	4-OCH ₃	H	3ac	20	97	26	Br	4-Cl	H	3av	40	92
5	I	4-OCH ₃	4-CH ₃	3ad	30	89	27	Br	4-CN	H	3aw	40	94
6	I	4-OCH ₃	4-OCH ₃	3ae	25	85	28	Br	4-CN	4-CH ₃	3ax	35	90
7	I	4-NO ₂	H	3af	20	96	29	Br	4-NO ₂	H	3af	25	93
8	I	4-NO ₂	4-CH ₃	3ag	20	87	30	Br	4-NO ₂	4-CH ₃	3ag	60	73
9	I	4-NO ₂	4-OCH ₃	3ah	40	71	31	Br	4-CH ₂ CN	H	3ay	30	95
10	I	4-NO ₂	4-Cl	3ai	90	88	32	Br	4-CHO	H	3az	20	95
11	I	3-NO ₂	H	3aj	20	93	33	Br	4-COCH ₃	H	3ba	45	96
12	I	3-NO ₂	4-CH ₃	3ak	20	75	34	Br	4-COCH ₃	4-CH ₃	3bb	50	80
13	I	3-NO ₂	4-OCH ₃	3al	40	68	35	Br	4-Ph	H	3bc	60	75
14	I	3-NO ₂	4-Cl	3am	90	88	36	Br	4-NH ₂	H	3bd	45	87
15	I	3-CH ₃	H	3an	20	93	37	Br	4-CH ₃	H	3ab	120	75
16	I	3-CH ₃	4-CH ₃	3ao	30	89	38	Br	4-CH ₃	4-CH ₃	3be	50	73
17	I	3-CH ₃	4-OCH ₃	3ap	30	78	39	Br	4-OCH ₃	H	3ac	25	91
18	I	2-Cl	H	3aq	20	70	40	Br	4-OCH ₃	4-CH ₃	3ad	40	73
19	I	2-Cl	4-CH ₃	3ar	40	68	41	Br	4-OC ₂ H ₅	H	3bf	30	92
20	I	2-Cl	4-OCH ₃	3as	40	63	42			H	3bg	40	81
21	I	1-Naphthyl	H	3at	18	94	43			H	3bh	40	84
22	I	1-Naphthyl	4-CH ₃	3bj	30	87	44			H	3bi	40	83

^a Reaction conditions: aryl halide (1.0 mmol), sodium tetraphenylborate (0.30 mmol), NaHCO₃ (3.0 mmol), Fiber-Pd (20 mg, 1.5mol% Pd), and PEG 400/Water (V : V=1 : 1, 5.0 mL) stirring at 85 °C for an appropriate time; ^b Isolated yield.

稍低(表 5, Entries 36~42). 此外, 含有杂原子的溴代芳烃, 如 5-溴呋喃-2-甲酸、5-溴呋喃-2-甲酸甲酯和 2-乙酰基-5-溴噻吩均能很好地参与到与四苯硼钠的反应之中, 得到的相应的目标产物产率分别为 81%、83%、84%.

从另一个角度来看, 四芳基硼钠所带的官能团对反应也有一定的影响. 不带取代基团的四苯硼钠反应活性最高, 能够与表中所有碘代芳烃、溴代芳烃高效地发生偶联反应; 对于同一个碘代芳烃或溴代芳烃, 带有供电子基团的四(4-甲基苯基)硼钠和四(4-甲氧基苯基)硼钠比带有吸电子基团的四(4-氯苯基)硼钠反应活性稍低.

1.7 催化剂的回收利用

以溴苯与四苯硼钠的反应为例, 使用竹纤维负载钯作催化剂, PEG 400/H₂O (V : V=1 : 1)为溶剂, NaHCO₃为碱, 85 °C 下考察催化剂的回收使用, 结果列于表 6. 实验表明, 该竹纤维负载钯催化剂可以实现回收循环使

用, 在相同反应条件下, 该催化剂回收循环使用 3 次之后其催化效率开始下降. TEM 表征(图 4b)说明这是由于钯微粒的团聚和钯的流失导致催化剂催化活性降低. 在第五次循环过程中, 通过延长反应时间到 120 min, 也能以 60%的产率获得相应的目标化合物.

2 结论

发现并制备了竹纤维负载钯催化剂, 并将其应用到催化卤代芳烃与四芳基硼钠的 Suzuki 偶联反应之中, 对所有考察的碘代芳烃和溴代芳烃底物, 反应都有较好的收率. 该催化剂在反应中表现出较高的活性, 四芳基硼钠上的四个芳基均能参与到反应之中, 且具有催化剂可回收循环使用, 实验条件温和, 官能团容忍性好, 溶剂绿色环保等优点.

表6 钯催化剂的回收利用^a
Table 6 Recycling test of Pd catalyst

Recycle	t/min	Yield ^b /%
1	60	85
2	60	83
3	60	80
4	60	78
5	60	72
6	120	60

^a Reaction conditions: bromobenzene (1.0 mmol), sodium tetraphenylborate (0.30 mmol), NaHCO₃ (3.0 mmol), Fiber-Pd (20 mg, 1.5 mol% Pd), and PEG 400/Water (*V*: *V*=1:1, 5.0 mL) stirring at 85 °C for an appropriate time;

^b Isolated yield.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

¹H NMR 和 ¹³C NMR 谱采用 Bruker-Avance-400 测定, 以 TMS 为内标, CDCl₃ 为溶剂; TEM 采用 FEI Tecnai F 20 测定; XPS 采用 Thermo ESCALAB 250Xi 测定; TG 采用美国 TA 公司 TGA Q600 测定; XRD 采用德国布鲁克 D8 Advance 测定; ICP-AES 采用 Jarrel-Asm-Atom-Scan-2000 测定. 所用药品和试剂均为市售的分析纯或化学纯, 除特殊说明外, 未经进一步处理.

3.2 实验方法

3.2.1 催化剂的制备

称取 3.0 g 竹纤维, 用无水乙醇洗净并切成小片. 配置好 KMnO₄ 溶液(3.0 g/L), NaCl 溶液(25.0 g/L), 混合均匀后将 pH 调至 2.0. 把竹纤维投入到 KMnO₄ 和 NaCl 的混合液中, 将温度控制在 45 °C 搅拌 45 min, 过滤得棕色竹纤维. 然后将棕色竹纤维加入到 20.0 g/L 的 Na₂SO₃ 和 10 mol/L 的冰醋酸混合溶液中, 在 50 °C 下搅拌 20 min, 过滤得到白色的竹纤维, 用大量的去离子水冲洗, 80 °C 真空下干燥. 将上述处理好的纤维放入 250 mL 三口瓶中, 加入干燥后的吡啶 100 mL 于 85 °C 下搅拌 30 min. 待体系冷却到室温时加入 15 mL 的 PPh₂Cl, 在氮气氛围下常温搅拌 48 h 后, 用大量无水乙醇冲洗, 60 °C 真空干燥得到白色丝状固体物质. 称取上述白色丝状物质 2.0 g 与溶解了 0.18 g PdCl₂ 的 50 mL 无水乙醇溶液混合, 搅拌回流 24 h, 过滤后固体依次用无水乙醇(15 mL×3)、丙酮(15 mL×3)、无水乙醚(15 mL×3)洗涤, 60 °C 下真空干燥得灰黑色的丝状竹纤维负载钯催化剂^[20].

3.2.2 Suzuki 偶联反应的实验过程

以溴苯与四苯硼钠的 Suzuki 偶联反应为例, 说明此反应的具体操作步骤. 在 50 mL 圆底烧瓶中加入 20 mg 的竹纤维负载钯催化剂、1.0 mmol 溴苯、0.30 mmol 四苯硼钠、3.0 mmol 碳酸氢钠、2.5 mL 的 PEG-400 和 2.5

mL 水(*V*: *V*=1:1)作为溶剂. 混合物在 85 °C 条件下搅拌回流, TLC 追踪至反应结束后降至室温, 用乙酸乙酯(15 mL×3)萃取, 过滤分离出催化剂, 合并有机相, MgSO₄ 干燥, 过滤, 减压浓缩后得到粗产品. 乙醇/石油醚重结晶或柱层析得纯品[硅胶柱, *V*(石油醚): *V*(乙酸乙酯)=40:1].

辅助材料(Supporting Information) 目标化合物 ¹H NMR、¹³C NMR 数据. 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Miyaura, N.; Yanagi, T.; Suzuki, A. *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513.
- [2] Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437.
- [3] Suzuki, A. *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 419.
- [4] Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [5] Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147.
- [6] Hassan, J.; Sévignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359.
- [7] Molander, G. A.; Ellis, N. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 275.
- [8] Kantchev, E. A. B.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768.
- [9] Gong, J.-F.; Liu, G.-Y.; Zhu, Y.; Du, C.-X.; Song, M.-P.; Wu, Y.-J. *Chem. J. Chin. Univ.* **2006**, *27*, 1266 (in Chinese). (龚军芳, 刘广宇, 朱玉, 杜晨霞, 宋毛平, 吴养洁, 高等学校化学学报, **2006**, *27*, 1266.)
- [10] Shen, L.-Q.; Huang, S.-Y.; Lei, F.-H.; Huang, Z.-Y. *Chem. J. Chin. Univ.* **2013**, *34*, 1428 (in Chinese). (申利群, 黄素玉, 雷福厚, 黄在银, 高等学校化学学报, **2013**, *34*, 1428.)
- [11] Cole-Hamilton, D. J. *Science* **2003**, *299*, 1702.
- [12] Trost, B. M.; Keinan, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7779.
- [13] Terasawa, M.; Kaneda, K.; Imanaka, T.; Teranishi, S. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *162*, 403.
- [14] Lamblin, M.; Hardy-Nassar, L.; Hierro, J.-C.; Fouquet, E.; Felpin, F.-X. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 33.
- [15] Yin, L.; Liebscher, J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 133.
- [16] Reddy, K. R.; Kumar, N. S.; Reddy, P. S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *252*, 12.
- [17] Cirtiu, C. M.; Dunlop-Briere, A. F.; Moores, A. *Green Chem.* **2011**, *13*, 288.
- [18] Xue, F.-J.; Wei, Y.-P. *Polym. Bull.* **2014**, (10), 116 (in Chinese). (薛逢军, 魏玉萍, 高分子通报, **2014**, (10), 116.)
- [19] Zheng, C.-Q.; Li, Y.-Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, *29*, 1983 (in Chinese). (郑长青, 李毅群, 有机化学, **2009**, *29*, 1983.)
- [20] Du, Q.; Li, Y. *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 378.
- [21] Du, Q.; Li, Y. *Res. Chem. Intermed.* **2012**, *38*, 1807.
- [22] Wang, X.; Xu, Y.; Wang, F.; Wei, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 41427/1-41427/8.
- [23] Vaddula, B. R.; Saha, A.; Varma, R. S.; Leazer, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 6707.
- [24] Wang, C.-B.; Ying, S.-J.; Xiao, Z.-G. *Acta Polym. Sin.* **2011**, 1419 (in Chinese). (王传宝, 应三九, 肖正刚, 高分子学报, **2011**, 1419.)
- [25] Majumdar, A.; Mukhopadhyay, S.; Yadav, R. *Int. J. Therm. Sci.* **2010**, *49*, 2042.

- [26] Chu, S.-Y.; Xiao, J.-B.; Zhang, L. Q.; Zhou, S. *Sci. Silvae Sin.* **2012**, *48*, 128 (in Chinese).
(褚淑祎, 肖继波, 张立钦, 周珊, 林业科学, **2012**, *48*, 128.)
- [27] Zhou W.-J.; Wang, K.; Wang, J.-X. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1378.
- [28] Zhang, X.-Z.; Zou, R.-Y.; Deng, J. Y.; Zhou, W.-J.; Wang, J.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 1238 (in Chinese).
(张霞忠, 邹润英, 邓家英, 周文俊, 王进贤, 有机化学, **2015**, *35*, 1238.)
- [29] Son, S. U.; Jang, Y. G.; Park, J.; Na, H. B.; Park, H. M.; Yun, H. J.; Lee, J.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 5026.

(Li, L.; Fan, Y.)