

催化与分离提纯技术

# 膦基分子改性纤维素负载铜催化剂的制备及应用

陈鑫, 莫百川, 边芸芸, 李雪, 施连旭\*, 彭进松, 陈春霞\*

(东北林业大学 化学化工与资源利用学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

**摘要:** 以纤维素为原料, 通过对羟基的 P—O 键修饰, 合成了纤维素二苯基膦高分子配体 (Cell-OPPh<sub>2</sub>), 该配体与醋酸铜络合制备了一种纤维素基非均相铜催化剂 [Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II)]。采用 FTIR、SEM、TEM、XPS 及 TG 对其进行了表征。评价了该催化剂在 C—N 键偶联反应中的催化活性及非均相循环性能。结果表明, 其裂解温度约为 250 °C, 具有良好的热稳定性。铜元素主要是以二价的形式存在于催化剂中, 质量分数为 4.76%。在空气气氛及温和条件下, Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 对 Chan-Lam 反应和 Ullmann 反应具有较高的催化活性, 最高产率分别达到 96% 和 93%。非均相循环实验表明, 催化剂在 Chan-Lam 反应中使用 8 次后, 产率仍保持为 86%, 表现出较好的稳定性、易用性及高催化活性。

**关键词:** 载铜纤维素催化剂; 功能化纤维素; 偶联反应; 催化活性; 催化技术

中图分类号: TQ426; O641.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 01-0135-08

## Preparation and application of a phosphine-based molecularly modified cellulose supported copper catalyst

CHEN Xin, MO Baichuan, BIAN Yunyun, LI Xue, SHI Lianxu\*,  
PENG Jinsong, CHEN Chunxia\*

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Resource Utilization, Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China)

**Abstract:** A cellulose diphenylphosphine polymeric ligand (Cell-OPPh<sub>2</sub>) was synthesized from cellulose by P—O bond modification of hydroxyl groups. Then, a cellulose-based heterogeneous copper catalyst [Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II)] was prepared by complexing Cell-OPPh<sub>2</sub> with copper acetate and characterized by FTIR, SEM, TEM, XPS and TG. The catalytic activity and heterogeneous recycling performance of the catalyst in C—N bond coupling reaction were evaluated. The results showed that Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) had good thermal stability with the cracking temperature of about 250 °C. Copper element was mainly present in the catalyst in the divalent form with a mass fraction of 4.76%. Under air atmosphere and mild conditions, Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) maintained high catalytic activity in Chan-Lam reaction and Ullmann reaction with the highest yield up to 96% and 93%. The cyclic experiments showed that the yield kept at 86% after the catalyst was used for 8 times in Chan-Lam reaction, indicating that Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) had good stability, ease of use and high catalytic activity.

**Key words:** cellulose-supported copper catalyst; functionalized cellulose; coupling reaction; catalytic activity; catalysis technology

过渡金属催化剂以其催化活性高, 选择性好, 应用范围广等优势在化学、化工、制药、材料等领域发挥着极其重要的作用<sup>[1]</sup>。偶联反应是构建碳碳单键、C—M (M=N、O、S 等) 键的一种有效手段,

在复杂有机骨架合成, 特别是多官能化的杂环分子结构合成中具有良好应用价值, 因而得到广泛的研究<sup>[2]</sup>。对于偶联反应催化剂研究较多的是以 Ru、Rh、Pd 等贵金属为中心的均相催化剂, 这些催化剂以金

收稿日期: 2021-05-28; 定用日期: 2021-10-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210540

基金项目: 黑龙江省自然科学基金 (ZD2021C001), 中央高校基本科研业务费专项资金 (2572019CG06)

作者简介: 陈鑫 (1994—), 男, 博士生, E-mail: 1286258468@qq.com。联系人: 施连旭 (1980—), 男, 讲师, E-mail: lxshi@nefu.edu.cn; 陈春霞 (1978—), 女, 教授, E-mail: ccx0109@nefu.edu.cn。

属和配体络合,具有较高的催化活性,但同时也带来了诸如催化剂成本高、制备复杂、后处理繁琐、无法回收而造成环境污染等问题<sup>[3-6]</sup>。开发廉价、低毒金属的非均相催化剂是解决上述问题的有效方法之一。研究发现,二价铜〔Cu(II)〕在一些偶联反应中表现出与贵金属 Pd、Ru 等相似的催化活性。与贵金属催化剂相比,铜催化剂具有价态丰富、毒性小、成本低等优点。而且铜催化剂还能表现出良好的官能团相容性,利于多官能团化合物的转化反应<sup>[7-8]</sup>。目前,基于偶联反应的铜催化剂的开发与合成研究已有很多报道,但主要为均相小分子催化剂,在实际应用中仍存在催化剂寿命短、回收利用困难等弊端<sup>[9]</sup>。对于铜基催化剂的开发和利用,如何进一步提高催化活性、抑制催化中心流失、延长催化剂使用寿命仍然是巨大挑战<sup>[10-11]</sup>。

与无机和有机聚合物载体相比,生物质聚合物载体具有资源丰富、可再生、可降解、无污染等特点,将其应用于过渡金属催化体系中,不仅可避免均相催化剂难于回收、环境污染的缺点,还可以改善催化剂通常仅对某一类型反应有效的性能单一问题<sup>[12-15]</sup>。自然界存在的生物质资源中,纤维素占比最大,且其分子内存在大量的羟基,能与客体分子配位络合或形成氢键作用,易于官能团转化修饰,被认为是一种性能良好的不溶性大分子生物质载体。基于纤维素载体的金属催化剂开发已有文献报道,其合成方法主要分为物理法(例如电沉积、脉冲激光沉积、真空蒸发等)和化学法(例如液相反应、低温溶剂热合成、沉淀法等)<sup>[16]</sup>。然而,将活性金属中心直接吸附、络合于纤维素表面,在实际使用过程中易出现金属脱落,催化性能不稳定等问题<sup>[17]</sup>。

对纤维素分子进行改性修饰,再负载活性金属中心,不仅能增强金属中心的稳定性,有利于催化剂的回收利用,延长催化剂的使用寿命,而且,通过修饰基团的合理设计,改善金属中心的电子环境,能够有效调节催化中心的活性,是提高载金属纤维素催化剂性能的一条有效途径<sup>[18-19]</sup>。MANDAL 等<sup>[20-21]</sup>利用丙烯腈改性废弃玉米芯纤维素,然后在其表面负载 Cu 纳米颗粒(摩尔分数 0.05%~5%)形成非均相催化剂,该催化剂可选择性地促进脂肪胺的 Aza-Michael 反应,负载的铜粒子催化剂易于回收,重复使用 8 次活性无明显降低。MARTINS 等<sup>[22]</sup>通过 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基(TEMPO)将纤维素中伯羟基选择性地氧化为羧基,并用于配位二价铜离子合成载铜纤维素催化剂,将该催化剂用于 C—O 偶联反应中显示出良好的催化效果,而且该工作显示出羧基纤维素在极性溶剂(水和醇)中的亲和力以及在温和条件下应用的特性,为 C—O

键的形成构建了一个高效、环保的催化系统。

尽管纤维素改性负载是开发高效、稳定催化剂的可行方法,但如何设计修饰基团能更好发挥活性中心性能及纤维素载体特性是该路线的研究关键。膦配体以其稳定的配位能力及优异的电子调节能力广泛用于各种催化体系<sup>[23]</sup>。DU 等<sup>[24]</sup>在纤维素基质上修饰二苯基膦配体络合 Pd<sup>0</sup> 合成催化剂,并对其在 Suzuki-Miyaura 反应中的催化活性进行了研究。BELLER 等<sup>[25]</sup>利用羟基三苯基膦对卤代吡喃糖和卤代芳基糖苷进行接枝进而负载 Pd<sup>0</sup> 合成催化剂,并对其研究了 Suzuki 反应及 Heck 反应的催化活性。然而,基于膦配体修饰的纤维素负载金属铜的研究较少,本工作尝试以膦基纤维素为基础,探索负载铜活性中心催化剂的合成,制备了功能化纤维素基非均相铜催化 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II),并将该催化剂应用于 C—N 键偶联反应中,研究了催化剂的催化活性和非均相特性。本研究旨在探索基于生物质基可回收再利用的非均相催化剂的设计合成方法,符合当今科学领域“绿色合成”的主题,对工业化成杂环类药物具有潜在的应用价值。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

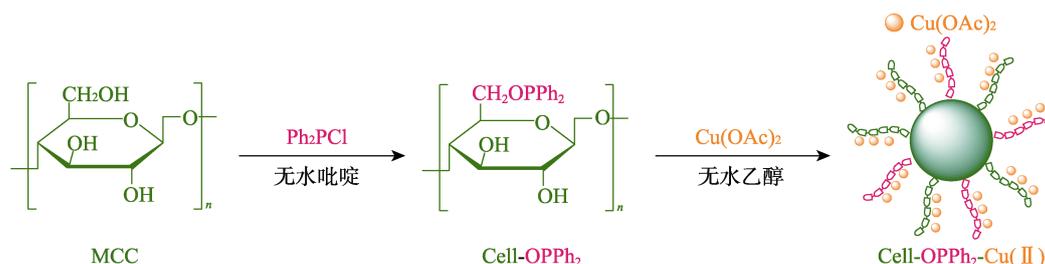
微晶纤维素(MCC,粒径:50 μm,在 60 °C 真空条件下干燥 2 d 后使用)、无水吡啶〔分析纯,需加 KOH(20 g/kg)干燥 2 周,抽滤,蒸馏待用〕、无水醋酸铜、芳基硼酸、芳基碘、二苯基氯化磷、无水甲醇、1,4-二氧六环,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;咪唑,化学纯,上海萨恩化学技术有限公司;硅胶板(GF254)、柱层析硅胶(100~200 目),国药集团化学试剂有限公司。除特别说明外,试剂均直接购买使用,未做进一步干燥和纯化处理。除特别说明外,试剂和溶剂的称取及使用过程都是在室温、常压、非惰性气体的条件下进行。

ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪、Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Fisher 公司;Brucker-400 MHz 型核磁共振波谱仪,德国 Brucker 生物科技公司;FEI Quanta 200F 场发射扫描电子显微镜、FEI Tecnai-G2-F30 透射电子显微镜,美国 FEI 科技公司;Pyris1 型热重分析仪,美国 Perkin Elmer 公司;X-4 型显微熔点测定仪,北京泰克仪器有限公司;Agilent 7800 电感耦合等离子体原子发射光谱仪,安捷伦科技(中国)有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 催化剂 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II)的合成

催化剂的制备流程分两个步骤,包括纤维素改性和负载铜离子过程。其合成路线如下所示:



### 1.2.1.1 改性纤维素 (Cell-OPPh<sub>2</sub>) 的制备

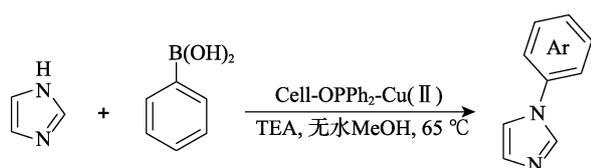
准确称取干燥处理的微晶纤维素 (3.0 g) 和无水吡啶 (120 mL) 加至配备有搅拌器、干燥管、尾气吸收及回流装置的三口瓶中, 80~90 °C 下剧烈搅拌反应 30 min 后冷却至室温, 取 12 mL 二苯基氯化膦 (Ph<sub>2</sub>PCl) [26] 滴加到反应液中, 保持滴速约 1 滴/s。待 Ph<sub>2</sub>PCl 滴加完毕后, 反应混合物室温下继续搅拌 2 d。过滤收集固体, 无水乙醇洗涤 (30 mL×3), 60 °C 真空干燥箱烘干, 得到白色固体功能化纤维素 Cell-OPPh<sub>2</sub>。

### 1.2.1.2 催化剂 [Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II)] 的制备

将 Cu(OAc)<sub>2</sub> (0.9 mmol, 0.18 g)、无水乙醇 (30 mL) 加入带回流装置的圆底烧瓶中。80 °C 下充分搅拌 30 min 后, 加入 Cell-OPPh<sub>2</sub> (2.0 g), 加热回流 24 h, 反应液冷却至室温, 抽滤, 依次用无水乙醇 (25 mL×3)、无水乙醚 (25 mL×3) 洗涤固体, 60 °C 真空干燥箱干燥过夜, 得到深灰色固体 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II)。

## 1.3 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 催化 C—N 键反应及循环性能测试

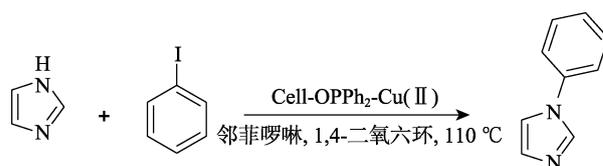
### 1.3.1 Chan-Lam 反应



在 50 mL Schlenk 管中加入苯硼酸 (134 mg, 1.1 mmol)、咪唑 (68 mg, 1.0 mmol)、Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) (50 mg, 0.1 mmol), 三乙胺 (TEA) (203 mg, 2.0 mmol), 室温气氛下注射加入无水甲醇 (5.0 mL), 密封后 65 °C 搅拌反应 24 h。TLC 检测 [展开剂为 V(乙酸乙酯): V(石油醚)=1:5], 反应结束后冷却至室温, 加入蒸馏水 (10 mL) 淬灭反应, 并加入乙酸乙酯 (5 mL) 稀释。分液, 乙酸乙酯萃取 (5 mL×3) 水相。合并有机相, 无水硫酸镁干燥, 硅胶柱层析分离纯化 [洗脱剂为 V(乙酸乙酯): V(石油醚)=1:5], 得亮黄色油状物 1-苯基咪唑。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.77 (s, 1H), 7.38 (t, J=7.8 Hz, 2H), 7.34~7.24 (m, 3H),

7.19 (s, 1H), 7.12 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 136.31, 134.54, 129.35, 128.85, 126.46, 120.43, 117.21。

### 1.3.2 Ullmann 反应



在 50 mL Schlenk 管中加入碘苯 (225 mg, 1.1 mmol)、咪唑 (68 mg, 1.0 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (276.42 mg, 2.0 mmol)、邻菲罗啉 [27] (40 mg, 0.2 mmol), Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) (50 mg, 0.1 mmol), 室温气氛下注射加入 1, 4-二氧六环 (5.0 mL), 密封后 110 °C 下搅拌反应 24 h。TLC 检测 [展开剂为 V(乙酸乙酯): V(石油醚)=1:5], 反应结束后冷却至室温, 加入蒸馏水 (20 mL) 淬灭反应, 乙酸乙酯萃取 (30 mL×3), 得有机相, 无水硫酸镁干燥, 硅胶柱层析分离纯化 [洗脱剂为 V(乙酸乙酯): V(石油醚)=1:5], 得亮黄色油状物 1-苯基咪唑。

### 1.3.3 循环实验

反应完成后, 反应液冷却至室温, 加入蒸馏水淬灭, 采用过滤和离心的方法回收催化剂。首先, 过滤除去液相组分, 再依次用水、无水乙醇洗涤固体并离心, 最后 60 °C 真空干燥箱中干燥过夜, 回收的催化剂 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 用于下次反应。

## 1.4 结构表征

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 采用 KBr 压片法, 分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数为 30; 扫描电子显微镜 (SEM) 测试样品预先镀金膜, 加速电压 10.00 kV, 工作距离 (WD)=10.9 mm; 透射电子显微镜 (TEM) 测试最大放大倍数 105 万倍, 点分辨率 0.24 nm, 信息分辨率 0.14 nm, 加速电压 200 kV; 热重分析 (TG) 在 N<sub>2</sub> 保护下进行, 升温速率为 10 °C/min; 电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-OES) 泵浦率 29 r/min, 雾化器流量 0.86 L/min, 辅助气流量 0.7 L/min, 样品冲洗时间 40 s, 射频功率 1300 W; X 射线光电子能谱 (XPS) 使用单色化 Al K<sub>α</sub> 源, 能量是 1486.6 eV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 的表征

#### 2.1.1 红外光谱分析

图 1 为微晶纤维素 (MCC)、改性纤维素 (Cell-OPPh<sub>2</sub>) 和催化剂 [Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II)] 的红外光谱图。

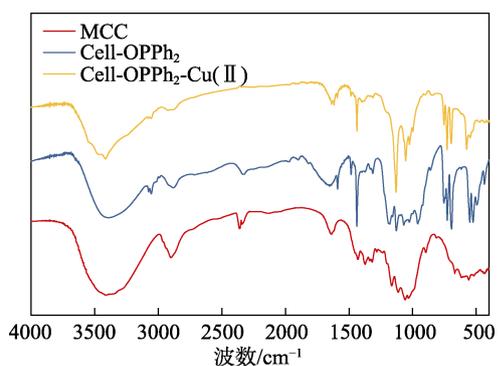


图 1 MCC, Cell-OPPh<sub>2</sub> 和 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 的 FTIR 谱图  
Fig. 1 FTIR spectra of MCC, Cell-OPPh<sub>2</sub> and Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II)

从图 1 可以看出, 相较于改性前微晶纤维素, 改性后纤维素在 693.5、727.9 和 1069.7 cm<sup>-1</sup> 处呈现

出明显的—C—O—P—伸缩振动吸收峰, 表明二苯基膦基与纤维素分子中的羟基发生了键合<sup>[28-30]</sup>。对比负载铜前后改性纤维素的红外光谱可以发现, 负载铜后—C—O—P—的伸缩振动吸收峰在 695.9、728.7 和 1054.6 cm<sup>-1</sup> 处, 与负载前相比发生了较小的偏移。这是由于膦配体与 Cu(II) 形成了磷铜配位作用所致, 这说明铜已经锚定于改性纤维素的二苯基膦基团的周围。

#### 2.1.2 形貌特征与元素分布分析

对催化剂 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 形貌进行 SEM 测试, 不同放大倍率下的结果如图 2a~f 所示。催化剂 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 表面呈现细丝状纤维结构, 表面结构较松散粗糙, 增大了催化剂的比表面积, 有利于提高催化中心的有效反应活性, 改善催化剂的整体催化性能。TEM 的测试结果 (图 3a, b) 也表明, 载体纤维素呈现丝状, 有较大间隙, 由于后处理使纤维束的排列更加松散无序, 但纤维素表面较为光滑, 说明修饰的二苯基膦基团和负载的铜分布较为均匀。

由 EDS 面扫描谱 (图 3c、d) 可知, 明显存在 P、Cu 元素。从元素面分布图可以看到 C、O、P、Cu 四种元素的分布相对较为均匀。

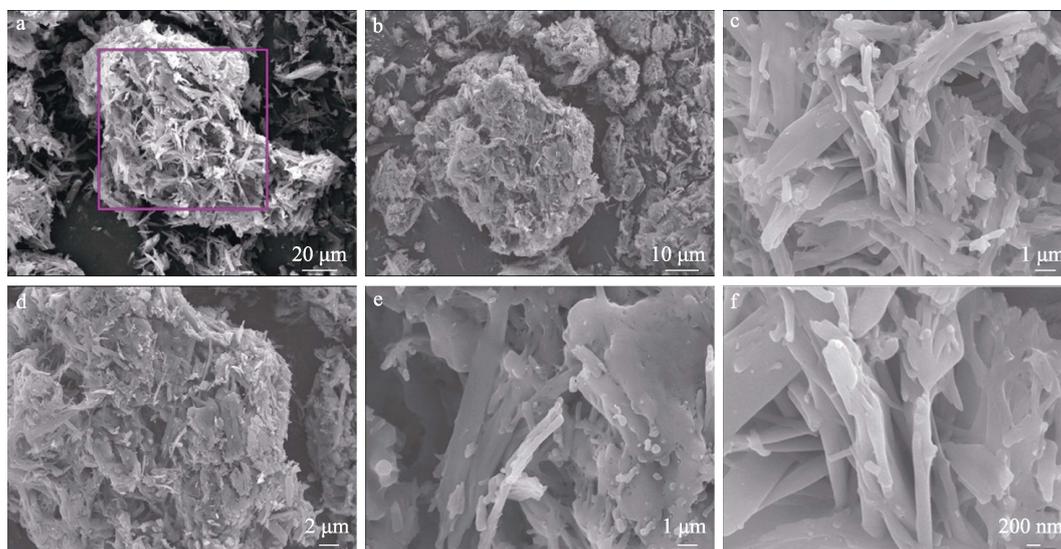
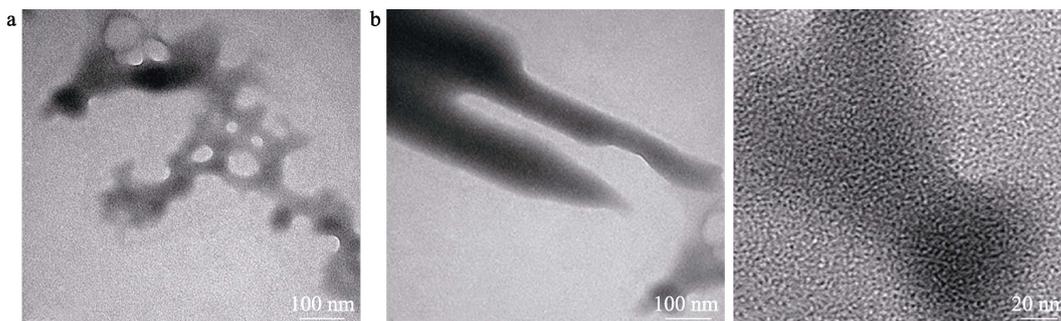


图 2 不同放大倍数下 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) under different enlargement factor



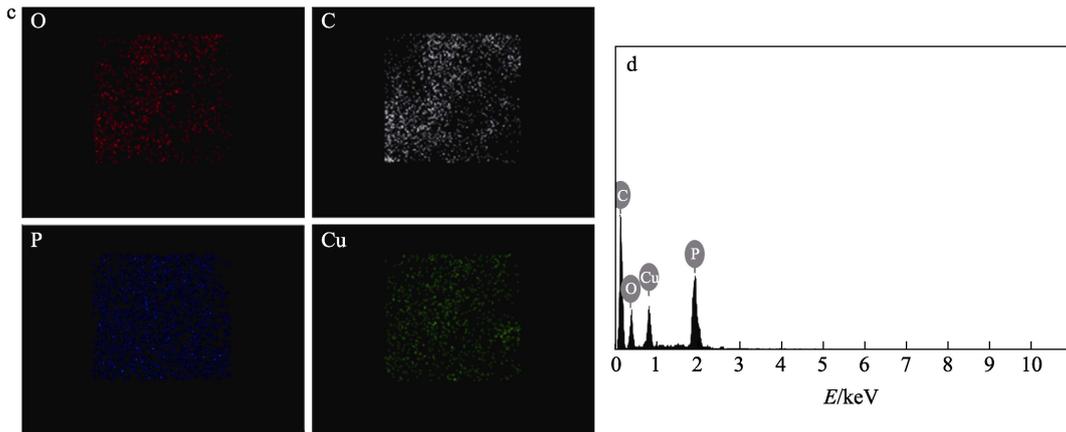


图 3 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II)的 TEM 图 (a~b)、TEM-EDS 谱图 (c) 和元素分布图 (d)  
 Fig. 3 TEM images (a~b), TEM-EDS (c) and elemental mapping images (d) of Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II)

为进一步说明催化剂 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II)疏松的表面结构, 对原纤维素 (MCC) 与催化剂 [ Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) ] 进行了比表面积测试。MCC 的比表面积为 1.3407 m<sup>2</sup>/g, 而 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 的比表面积为 11.428 m<sup>2</sup>/g, 比原纤维素比表面积增大近 9 倍。该结果与 SEM 及 TEM 分析相符, 说明合成催化剂 [ Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) ] 比原纤维素 (MCC) 具有更松散的表面结构。

以上结果表明, 所制备的催化剂 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 是通过将纤维素键合修饰二苯基膦基团后配位络合 Cu(II) 而合成, 催化剂表面结构疏松, 负载的 Cu(II) 催化中心分布均匀。

### 2.1.3 X 射线光电子能谱分析

催化剂 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 的 XPS 谱见图 4。由图 4 a 可知, 材料表面含有 C、O、Cu、P 元素, 这与 EDS 测试结果一致, 表明 Cu 被成功负载到改性纤维素上。进一步对 Cu 2p 的高分辨谱 (图 4 b) 进行分析可以看到, Cu 2p 特征轨道-自旋分裂在 934.7 和 954.1 eV 处出现 Cu 2p<sub>3/2</sub> 和 Cu 2p<sub>1/2</sub> 两个特征吸收峰, 同时在 943 eV 处出现二价铜卫星峰。表明铜元素主要以二价形式存在<sup>[31-34]</sup>。通过对样品进行 ICP-OES 分析可得出, 催化剂 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 中铜元素的质量分数为 4.76%。

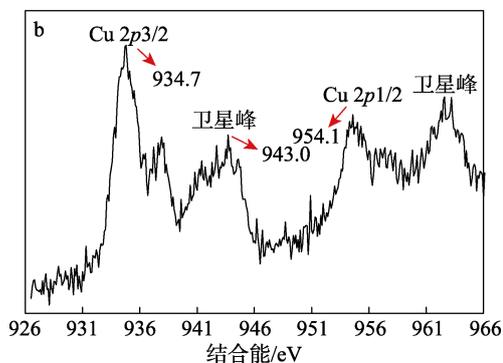
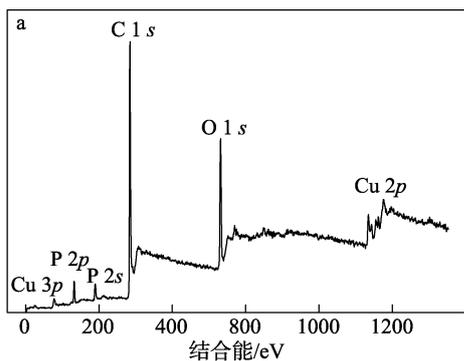


图 4 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 的 XPS 谱图: 全谱分析 (a); 高分辨谱分析 (b)

Fig. 4 XPS spectra of Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II): Survey scan (a); narrow scan (b)

### 2.1.4 热重分析

由微晶纤维素 (MCC), Cell-OPPh<sub>2</sub>, Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 的 TG 测试结果 (图 5) 可知, 相比于微晶纤维素 (大约在 300 °C 开始裂解), 二苯基膦化的纤维素 Cell-OPPh<sub>2</sub> 分解温度有明显降低, Cell-OPPh<sub>2</sub> 大约在 180 °C 开始出现失重, 失重较缓, 直到约 300 °C 后, 又急剧失重, 失重较缓段为后修饰的二苯基膦基团的分解所致, 相比于纤维素的碳骨架, 二苯基膦基团稳定性较差; 而 300 °C 后, 改性纤维素的碳骨架开始分解, 失重明显, 这与微晶纤维素分解一致。催化剂 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 初始分解温度较改性纤维素 Cell-OPPh<sub>2</sub> 略有提高, 大约在 250 °C, 说明铜与磷的配位络合增加了二苯基膦基团的稳定性。由于铜在裂解过程中可以吸收氧形成氧化物, 因而, Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 与 Cell-OPPh<sub>2</sub> 相比, Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 失重相对缓慢。由热重分析可知, 所制备的 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 催化剂在低于 250 °C 时未发生结构转变或热分解现象, 具有较好的热稳定性, 有利于进一步研究其催化性能及循环再利用性能。



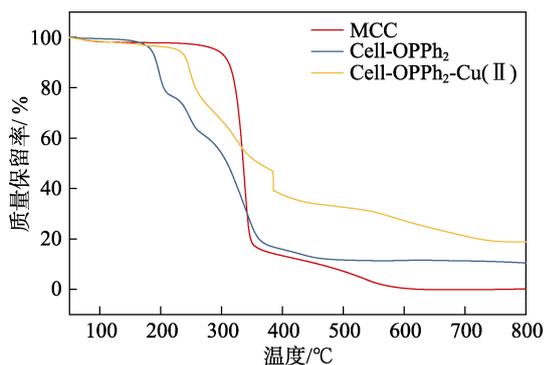


图 5 微晶纤维素, Cell-OPPh<sub>2</sub> 和 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II)的 TG 曲线

Fig. 5 TG curves of microcrystalline cellulose, Cell-OPPh<sub>2</sub> and Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II)

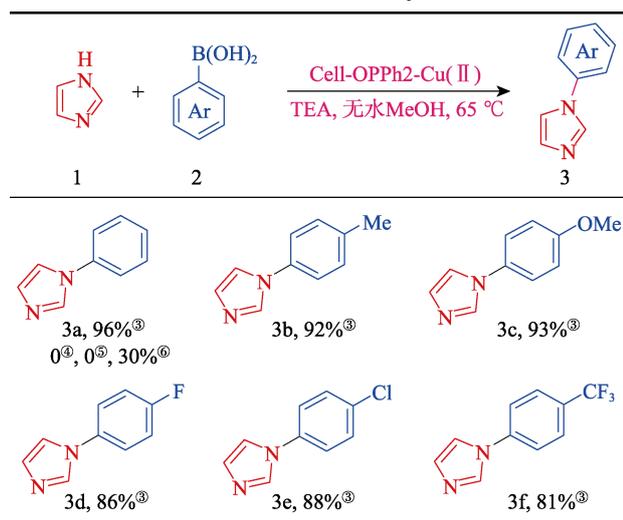
### 2.2 催化剂 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 催化偶联反应

Chan-Lam 反应是典型的铜催化 C—N 交叉偶联反应, 在药物及有机功能分子的合成中应用广泛<sup>[28-30]</sup>。因此, 将催化剂 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 应用于该反应中, 对其催化活性进行研究与评价, 结果见表 1。

由表 1 可知, 以无水甲醇为溶剂, 芳基硼酸与咪唑在催化剂 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 催化下, 65 °C 反应 24 h 可以顺利实现 C—N 键偶联, 生成 *N*-芳基咪唑产物。而在没有催化剂存在下, 该反应不能发生。当对芳基硼酸底物进行扩展时, 各种取代的芳基硼酸都表现出较高的反应转化率。

表 1 芳香硼酸的 Chan-Lam 反应<sup>①, ②</sup>

Table 1 Chan-Lam reactions of aryl boronic acid<sup>①, ②</sup>



①反应条件: 1.0 mmol 咪唑, 1.1 mmol 芳基硼酸, 催化剂量 (0.1 mmol), 2.0 mmol 三乙胺, 5.0 mL 无水甲醇, 65 °C, 24 h; ②百分数均为分离产率; ③催化剂: Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II); ④催化剂: MCC; ⑤催化剂: Cell-OPPh<sub>2</sub>; ⑥催化剂: MCC+Cu(OAc)<sub>2</sub>。

其中, 不同电性的取代基产物的产率稍有不同。具有给电子基团 (—OMe, —Me) 的芳基硼酸相比于带吸电子基团 (—F, —Cl, —CF<sub>3</sub>) 芳基硼酸的

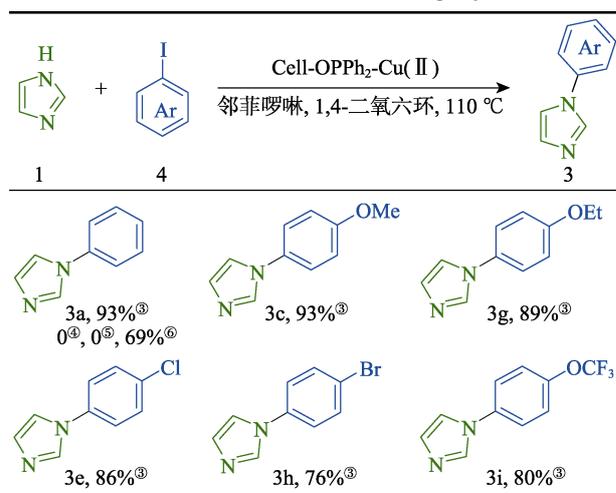
转化率略高。值得提及的是, 反应产物 1-苯基咪唑 (3a) 在 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 催化下几乎可以实现定量转化, 产率高达 96%。

由于催化剂对 Chan-Lam 反应表现出非常优异的催化活性, 所以尝试使用更为“惰性”的芳基卤化物替代芳基硼酸, 考察催化剂 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 对 Ullmann 反应<sup>[35-36]</sup>的催化性能, 结果见表 2。

由表 2 可知, 在 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 催化下, 碘苯与咪唑在 1,4-二氧六环中 110 °C 下反应 24 h, 可以高产率 (93%) 获得 C—N 偶联产物 *N*-苯基咪唑 (3a)。以各种取代碘苯为底物进行反应, 催化剂 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 对各种取代的碘苯表现出明显的催化活性。与 Chan-Lam 反应相似, 给电子基团更有利于该反应的进行, 产物产率更高, 而吸电子基团活性较差, 产物产率略低。但总体上, 表 2 中 6 个产物的产率均高于 75%。说明合成的催化剂 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 对 Ullmann 反应具有良好的催化活性。

表 2 芳基碘化物参与 Ullmann 反应<sup>①, ②</sup>

Table 2 Ullmann reaction of involving aryl iodides<sup>①, ②</sup>



①反应条件: 1.0 mmol 咪唑, 1.1 mmol 芳基碘, 0.2 mmol 邻菲罗啉, 催化剂量 (0.1 mmol), 2.0 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 5.0 mL 1,4-二氧六环, 110 °C, 24 h; ②分离产率; ③催化剂: Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II); ④催化剂: MCC; ⑤催化剂: Cell-OPPh<sub>2</sub>; ⑥催化剂: MCC+Cu(OAc)<sub>2</sub>。

### 2.3 催化剂循环性能测定

基于上述 Chan-Lam 和 Ullmann 反应, 对催化剂 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 的循环使用性能进行了测试, 结果如图 6、7 所示。

在 Chan-Lam 反应的循环实验中, 以咪唑 (1) 和苯硼酸 (2) 的反应为模板对催化剂的循环使用性能进行测试。由图 6 可以看出, 催化剂使用 8 次仍然保持较高的催化活性, 1-苯基咪唑产率由初次使用的 96% 下降到第 8 次使用的 86%。产率的降低可能是由于在循环使用中造成一定量催化剂的损

失所致。通过循环实验可知, 催化剂 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 在 Chan-Lam 反应中具有良好的稳定性、可循环性及易用性。

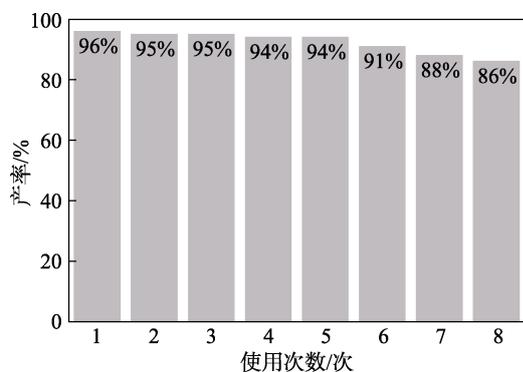


图 6 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 应用于 Chan-Lam 反应的循环性能

Fig. 6 Recycling properties of Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) in Chan-Lam reaction

在 Ullmann 反应的循环实验中, 以咪唑 (1) 和碘苯 (4) 的反应为模板反应对催化剂的循环使用性能进行测试, 结果如图 7 所示。在前 3 次使用中 *N*-芳基化产物的产率未出现明显下降, 而在第 4 次使用后产率有较大程度下降, 当第 7 次使用时, 催化剂基本失去活性。

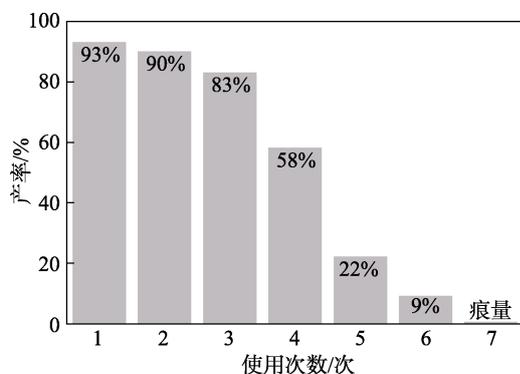


图 7 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 应用于 Ullmann 反应的循环性能

Fig. 7 Recycling properties of Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) in Ullmann reaction

对比 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 在 Chan-Lam 和 Ullmann 反应中的循环使用性能可知, 催化剂的循环稳定性表现出较大差异, 为此分别对 Chan-Lam 反应和 Ullmann 反应中使用 3 次后的催化剂做 ICP-OES 铜含量分析。结果表明, 在 Chan-Lam 反应中使用 3 次后催化剂中铜质量分数为 4.48%, 与原催化剂中铜质量分数 (4.65%, 新批催化剂) 相比, 减少了 3.7%; 而在 Ullmann 反应中使用 3 次后催化剂中铜质量分数为 3.04%, 与原催化剂中铜含量相比, 减少了 34.6%。这表明催化剂 Cu 活性中心流失情况不同,

可能是造成催化剂在两种不同反应中表现出循环稳定性差异的原因之一。相比于 Chan-Lam 反应, Ullmann 反应体系具有更高的反应温度及更强的碱性环境, 使得活性中心铜流失较大, 催化剂活性降低明显。此外, 该反应加入了过量的无机碱, 反应结束后可能有 CuCO<sub>3</sub>、Cu(OH)<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KI 以及未反应的 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等无机副产物生成, 其吸附在催化剂的表面, 容易造成铜的流失或配位毒化, 致使催化剂活性下降<sup>[37]</sup>。

### 3 结论

本研究以微晶纤维素为原料, 通过改性负载制备了一种纤维素基铜催化剂 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II)。通过 FTIR、SEM、TEM、XPS、ICP-OES 和 TG 等对 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 进行了系统表征。结果表明, 纤维素与二苯基氯化膦反应形成 P—O 键, 并由配位络合作用负载了二价铜离子。元素分析表明, 铜的负载量为 4.76%。制备的催化剂具有良好的热稳定性, 其热分解温度在 300 °C 以上。在 Chan-Lam 反应和 Ullmann 反应中的 12 个反应实例中均表现出较好的催化活性, 反应产率在 75% 以上。催化剂在循环使用中也表现出良好的稳定性及易用性, 在 Chan-Lam 偶联反应中 8 次使用后催化活性仅下降 10%, 但在 Ullmann 反应中, 稳定性较差。总之, 本研究合成的催化剂 Cell-OPPh<sub>2</sub>-Cu(II) 是一种表现较高催化活性的非均相催化剂, 对绿色环保、可工业化应用的催化剂的设计开发具有一定的参考价值, 同时也为生物质配体的功能化修饰提供了可行的设计思路。

### 参考文献:

- [1] CHEN X, ENGLE K M, WANG D H, *et al.* Palladium (II)-catalyzed C—H activation/C—C cross-coupling reactions: Versatility and practicality[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(28): 5094-5115.
- [2] MIYAURA N. *Cross-coupling reactions: A practical guide*[M]. Berlin: Springer, 2002.
- [3] RITLENG V, SIRLIN C, PFEFFER M. Ru-, Rh-, and Pd-catalyzed C—C bond formation involving C—H activation and addition on unsaturated substrates: Reactions and mechanistic aspects[J]. *Chemical Reviews*, 2002, 102(5): 1731-1770.
- [4] ASTRUC D. Palladium nanoparticles as efficient green homogeneous and heterogeneous C—C coupling precatalysts: An unifying view[J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46(6): 1884-1894.
- [5] CHEN J, LIU Z P. Origin of selectivity switch in Fischer-Tropsch synthesis over Ru and Rh from first-principles statistical mechanics studies[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(25): 7929-7937.
- [6] BJELIĆ A, GRILC M, LIKOZAR B. Bifunctional metallic-acidic mechanisms of hydrodeoxygenation of eugenol as lignin model compound over supported Cu, Ni, Pd, Pt, Rh and Ru catalyst materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124914.

- [7] REYES-BOZO L, GODOY-FAÚNDEZ A, HERRERA-URBINA R, *et al.* Greening Chilean copper mining operations through industrial ecology strategies[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 84: 671-679.
- [8] RADETZKI M. Seven thousand years in the service of humanity-The history of copper, the red metal[J]. *Resources Policy*, 2009, 34(4): 176-184.
- [9] STEVES J E, STAHL S S. Copper ( I )/ABNO-catalyzed aerobic alcohol oxidation: Alleviating steric and electronic constraints of Cu/TEMPO catalyst systems[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(42): 15742-15745.
- [10] MARCOUX J F, DOYE S, BUCHWALD S L. A general copper-catalyzed synthesis of diaryl ethers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119(43): 10539-10540.
- [11] SUN G, ALEXANDROVA A N, SAUTET P. Structural rearrangements of subnanometer Cu oxide clusters govern catalytic oxidation[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(9): 5309-5317.
- [12] SHAGHALEH H, XU X, WANG S. Current progress in production of biopolymeric materials based on cellulose, cellulose nanofibers, and cellulose derivatives[J]. *RSC Adv*, 2018, 8(2): 825-842.
- [13] QIU X, HU S. "Smart" materials based on cellulose: A review of the preparations, properties, and applications[J]. *Materials*, 2013, 6(3): 738-781.
- [14] MCNAMARA J T, MORGAN J L W, ZIMMER J. A molecular description of cellulose biosynthesis[J]. *Annual Review of Biochemistry*, 2015, 84: 895-921.
- [15] XIAO R, ZHAO H, CAI M. MCM-41-immobilized bidentate nitrogen copper ( I ) complex: A highly efficient and recyclable catalyst for Buchwald *N*-arylation of indoles[J]. *Tetrahedron*, 2013, 69(26): 5444-5450.
- [16] MALLICK S, MUKHI P, KUMARI P, *et al.* Synthesis, characterization and catalytic application of starch supported cuprous iodide nanoparticles[J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149(12): 3501-3507.
- [17] SHOJAEIARANI J, BAJWA D S, HARTMAN K. Esterified cellulose nanocrystals as reinforcement in poly (lactic acid) nanocomposites[J]. *Cellulose*, 2019, 26(4): 2349-2362.
- [18] MOON R J, MARTINI A, NAIRN J, *et al.* Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(7): 3941-3994.
- [19] KAUSHIK M, MOORES A. Nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(3): 622-637.
- [20] MANDAL B H, RAHMAN M L, YUSOFF M M, *et al.* Bio-waste corn-cob cellulose supported poly (hydroxamic acid) copper complex for Huisgen reaction: Waste to wealth approach[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 156: 175-181.
- [21] MANDAL B H, RAHMAN M L, RAHIM M H A, *et al.* Highly active kenaf bio-cellulose based poly (hydroxamic acid) copper catalyst for aza-Michael addition and click reactions[J]. *Chemistry Select*, 2016, 1(11): 2750-2756.
- [22] MARTINS G B C, SANTOS M R, RODRIGUES M V R, *et al.* Cellulose oxidation and the use of carboxyl cellulose metal complexes in heterogeneous catalytic systems to promote Suzuki-Miyaura coupling and CO bond formation reaction[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2017, 28(11): 2064-2072.
- [23] BURNETT M E. Understanding the impact of the coordination sphere on metal ions for the design of small molecules in therapeutics and diagnostics[D]. Nacogdoches, TX: Stephen F. Austin State University, 2018.
- [24] DU Q, LI Y. Air-stable, Recyclable, and time-efficient diphenylphosphinite cellulose-supported palladium nanoparticles as a catalyst for Suzuki-Miyaura reactions[J]. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2011, 7(1): 378-385.
- [25] BELLER M, KRAUTER J G E, ZAPF A, *et al.* Carbohydrate-substituted phosphines as new ligands for two-phase catalysis-synthesis and application[J]. *Catalysis Today*, 1999, 48(1): 279-290.
- [26] LI C Q, LI D, WANG F F, *et al.* Synthesis and application of chromium complexes bearing hyperbranched PNP ligands in the ethylene oligomerization[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2020, 34(11): e5904.
- [27] SAMMES P G, YAHIOGLU G. 1, 10-Phenanthroline: A versatile ligand[J]. *Chemical Society Reviews*, 1994, 23(5): 327-334.
- [28] WU C (吴春), LI J (李健). Study on the synthesis of diketones catalyzed by cellulose oxyphosphine palladium complex compound[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2000, (1): 20-21.
- [29] FOX S C, EDGAR K J. Synthesis of regioselectively brominated cellulose esters and 6-cyano-6-deoxycellulose esters[J]. *Cellulose*, 2011, 18(5): 1305-1314.
- [30] FUCHS P, ZHANG K. Efficient synthesis of organosoluble 6-azido-6-deoxy-2,3-*O*-trimethylsilyl cellulose for click reactions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 206: 174-178.
- [31] GUPTA S, BARANWAL S, MUNIYAPPAN N, *et al.* Copper-catalyzed *N*-arylation of sulfoximines with arylboronic acids under mild conditions[J]. *Synthesis*, 2019, 51(10): 2171-2182.
- [32] CHAN D M T, LAM P Y S. Recent advances in copper-promoted C-heteroatom bond cross-coupling reactions with boronic acids and derivatives[J]. *Boronic Acids*, 2005: 205-240.
- [33] LEY S V, THOMAS A W. Modern synthetic methods for copper-mediated C (aryl)—O, C (aryl) —N, and C (aryl) —S bond formation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42(44): 5400-5449.
- [34] LIU X, DONG Z B. Chemoselective Chan-Lam coupling reactions between benzimidazole-2-thiones and arylboronic acids[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2019, 84(18): 11524-11532.
- [35] BELETSKAYA I P, CHEPRAKOV A V. Copper in cross-coupling reactions: The post-Ullmann chemistry[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, 248(21/22/23/24): 2337-2364.
- [36] ZHENG N, BUCHWALD S L. Copper-catalyzed regiospecific synthesis of *N*-alkylbenzimidazoles[J]. *Organic Letters*, 2007, 9(23): 4749-4751.
- [37] CHINCHOLE A N, DUBEY A V, KUMAR A V. Bioinspired palladium nanoparticles supported on soil-derived humic acid coated iron-oxide nanoparticles as catalyst for C—C cross-coupling and reduction reactions[J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149(5): 1224-1236.