

非正常席夫碱官能化氮杂环卡宾 Pd 配合物的合成、表征及催化 Suzuki 偶联反应研究

周文艳,张宝地,王雪晴,李佳莹,罗志雄,丁 苾*
(沈阳化工大学化学工程学院,辽宁 沈阳 110142)

摘要:以席夫碱官能化氮杂环卡宾配体和 $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ 为原料,成功制备了新型非正常席夫碱官能化氮杂环卡宾单齿 L1-Pd 配合物。该配合物有效地应用于 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应,在不同芳基卤化物与苯硼酸的偶联反应中均得到了预期产物,且 L1-Pd 配合物可重复使用 4 次以上,催化性能未出现明显衰减。氮杂环卡宾特殊的介离子共振形式对催化过程的电子效应和空间效应有明显的影响。该研究揭示了新型非正常氮杂环卡宾钯配合物催化剂在环境友好条件下对 C—C 键形成过程中的应用潜力。

关键词:席夫碱;非正常氮杂环卡宾配体;C—C 偶联;催化

中图分类号:O614.82

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S2-0113-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.022

Synthesis and characterization of abnormal Schiff base functionalized N-heterocyclic carbene Pd complex and study on its application in catalyzing Suzuki coupling reaction

ZHOU Wen-yan, ZHANG Bao-di, WANG Xue-qing, LI Jia-ying, LUO Zhi-xiong, DING Fu*
(College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: Taking Schiff base-functionalized N-heterocyclic carbene ligands and $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ as precursors, novel abnormal Schiff base functionalized N-heterocyclic carbene monodentate L1-Pd complex is synthesized successfully. As the prepared L1-Pd complex is applied to Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction, the expected products are obtained in the coupling reaction between different aryl halides and phenylboronic acid. L1-Pd complex can be reused at least 4 times without obvious decay in catalytic performance. Special mesoionic resonance form of the abnormal N-heterocyclic carbene influences significantly both the electronic and steric effects in the catalytic process. This study unveils the application potential of novel abnormal N-heterocyclic carbene palladium complex catalysts in the formation of C—C bonds under environmentally friendly conditions.

Key words: Schiff base; abnormal N-heterocyclic carbene ligand; C—C coupling reaction; catalysis

铃木-宫浦(Suzuki-Miyaura)是 sp^2 杂化卤化物和 sp^2 杂化硼酸的交叉偶联反应,对多种反应底物具有良好的耐受性和兼容性^[1],是构建 C—C 键以制备目标产物的首选方法^[2],且在工业上用于制造药物、杀虫剂和功能材料等^[3]。其中,钯及各种配体催化的交叉偶联反应是合成化学中应用最广泛的转化之一^[4],而氮杂环卡宾(NHCs)是钯催化转化的一类合适的配体^[5]。氮杂环卡宾作为一类通用的碳供体电中性配体在合成、催化和材料等领域具有广泛的应用^[6-8],这一广泛应用可归因于其独特立体电子特性和空间构型^[9]。对氮杂环卡宾的立体电子特性进行深入了解有助于在应用中选择合适

的氮杂环卡宾。然而在某些情况下,使用标准程序生成金属卡宾络合物可能导致形成非正常结合的卡宾,即通过骨架 C_4 或 C_5 形成金属结合点(图 1)^[10]。由于无法得出包含卡宾的合理的典型共振形式,这种类型的配体被描述为非正常或远程卡宾(aNHCs 或 rNHCs)^[11]。2012 年 Krüger 等^[12]从几项研究中也已经确定,aNHC 的化学稳定性较低,并且由于卡宾中心在 C_5 处的位置而具有强的供电子能力,这使得它们与正常氮杂环卡宾(nNHC)相比具有较高反应性。而 NHC-Pd 催化剂的性能与 NHCs 的结构密切相关,NHCs 的空间位阻越大,催化反应中低价态活性中间体的稳定性越高,从而有利于促进还原消

收稿日期:2025-03-21;修回日期:2025-08-05

基金项目:国家自然科学基金(21201123);辽宁省教育厅高校基本科研项目(LJ212410149015)

作者简介:周文艳(2000-),女,硕士生,研究方向为金属有机催化,3284711516@qq.com;丁苾(1974-),女,博士,教授,研究方向为金属有机催化及 MOF 合成与应用,通讯联系人,dingfu@syuct.edu.cn。

除反应的进行^[5,13]。



图 1 NHC 化学式

在氮杂环卡宾被发现之前,席夫碱配体的化学研究已颇具规模,它是能够稳定大多数金属中心的特殊配体^[14],这很大程度上归功于它作为配体在维持金属中心的高氧化态和低氧化态方面,均表现出了出色的稳定性^[15],从而使席夫碱配合物在众多有机反应中作为催化剂已有广泛研究^[16-18]。又因为席夫碱配体除具有极佳的键合能力^[19],还可以灵活便捷的调整其空间位阻和电子效应,可以将它作为取代基与咪唑结合从而修饰氮杂环卡宾(NHCs)配体使其官能化^[20]。

因此,为探索金属催化剂的优化设计,本文提出了一种基于席夫碱修饰氮杂环卡宾使其官能化的配体。通过溶剂热法合成了与金属钯配位的新型单齿 Pd(II) 配合物,并利用 X-射线单晶衍射(SC-XRD)、核磁共振(NMR)、红外光谱(FT-IR)、X射线光电子能谱(XPS)以及热重分析(TGA),对其结构及物理、化学性质进行分析。并进一步将其应用于 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应。实验结果表明,该 Pd(II) 配合物应用于 Suzuki-Miyaura 反应中,其展现出良好的催化活性,成功促进了反应的进行,并且在重复使用 4 次后,仍未见催化性能的衰减。这一研究结果不仅验证了该钯配合物的催化性能,也为设计高效催化剂提供了新的思路。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

药品:水杨醛($C_7H_6O_2$)、2-氯乙胺盐酸盐($C_2H_7NCl_2$)、1-正丁基咪唑($C_7H_{12}N_2$)、无水甲醇(CH_3OH)、二氯甲烷(CH_2Cl_2)、醋酸钯 [$Pd(O_2CCH_3)_2$]、无水乙醇(C_2H_5OH),以上试剂均为分析纯。

仪器:RV-10 旋转蒸发仪,德国 IKA 公司生产;DGG-9140A 电热恒温鼓风干燥箱,上海森信实验设备有限公司;BRUKER-500 核磁共振仪,美国布鲁克公司;NicolettiS50 FT-IR 红外分析仪,美国赛默飞世尔公司;XtaLAB mini 型 X 射线衍射仪,日本理学株式会社;Model Aixs Supra X 射线光电子能谱仪,日本岛津公司;STA-449 热重分析仪,美国热电-菲尼根公司;5975C-7890A 气质联用色谱仪,安捷伦

科技有限公司。

1.2 实验方法

L1-Pd 配合物合成路线如图 2 所示。

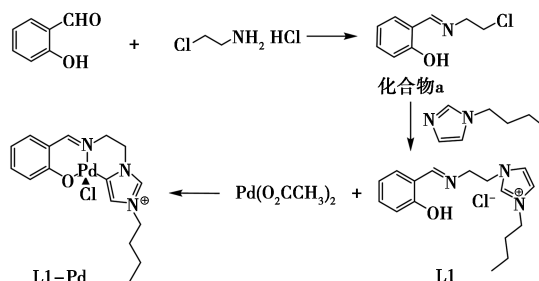


图 2 L1-Pd 配合物合成路线

1.2.1 化合物(a)的合成

反应瓶中加入水杨醛(6.106 0 g, 0.05 mol)和 100 mL 无水甲醇溶液,加热搅拌,缓慢加入氯乙胺盐酸盐(5.799 5 g, 0.05 mol),待其溶解后滴加 5 mL NaOH(2 g, 0.05 mol)的去离子水溶液,65℃回流反应 6 h。反应结束后,旋蒸至适量,加入 500 mL 的去离子水,边加边搅拌,产生黄色针状物质,过滤得黄色固体为化合物 a,质量 8.585 1 g,产率为 93.5%。化合物(a)的 NMR 1H 和 ^{13}C 结果: 1HNMR (500 MHz, DMSO), δ : 13.19(s, 1H), 8.59(s, 1H), 7.47(d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.35(t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.93~6.88(m, 2H), 3.92(s, 4H)。 $^{13}CNMR$, δ , (125 MHz, DMSO): 168.05, 160.90, 133.04, 132.28, 119.17, 119.02, 116.96, 60.12, 45.48。

1.2.2 席夫碱官能化氮杂环卡宾配体化合物 L1 的合成

反应瓶中加入 1-正丁基咪唑(2.483 8 g, 0.02 mol)和 50 mL 无水乙醇溶液,加热、搅拌,再将 0.02 mol、3.672 8 g 化合物(a)溶解于 30 mL 无水乙醇溶液中,滴入反应体系,加氮气保护,于 85℃回流反应 72 h。反应结束后,得到黄色澄清溶液,旋蒸至适量,加入甲基叔丁基醚得黄色油状物,洗涤至无色。加入无水乙醇溶解黄色油状物后旋蒸,所得黄色油状物为化合物 L1,质量 1.323 6 g,产率为 21.5%。化合物 L1 的 NMR 1H 和 ^{13}C 结果: 1HNMR (500 MHz, DMSO), δ : 12.60(s, 1H), 9.45(s, 1H), 8.52(s, 1H), 7.89(s, 1H), 7.86(s, 1H), 7.40(d, $J = 9.8$ Hz, 1H), 7.34~7.30(m, 1H), 6.87(d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 4.60~4.57(m, 2H), 4.16(t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 4.05(t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 1.69~1.63(m, 2H), 1.06(s, 2H), 0.75(t, $J = 7.4$ Hz, 3H)。 $^{13}CNMR$ (126 MHz, DMSO): 168.17, 160.48, 136.80, 133.18,

132.08, 123.16, 123.02, 119.29, 119.06, 116.89, 57.99, 49.86, 49.06, 40.50, 40.34, 40.26, 40.17, 40.09, 40.00, 39.93, 39.83, 39.67, 39.50, 31.76, 19.08, 13.63。

1.2.3 非正常席夫碱官能化氮杂环卡宾钯配合物 L1-Pd 的合成

将席夫碱官能化氮杂环卡宾化合物 L1 (0.030 8 g, 0.1 mmol)、Pd(O₂CCH₃)₂ (0.011 3 g, 0.05 mmol)、2 mL 二氯甲烷和 2 mL 去离子水混合, 超声 5 min, 使其完全溶解。程序控温烘箱升温至 80℃, 反应 72 h 后降温, 得黄色透亮长方形晶体为配合物 L1-Pd。

1.2.4 Suzuki-Miyaura 偶联反应

称取 1.2 mmol 苯硼酸、1.0 mmol 芳基卤化物、2.0 mmol 碱作为助催化剂和一定量的 L1-Pd 配合物于反应瓶中, 加入 6 mL 溶剂, 在一定温度下反应。反应结束后, 加入乙酸乙酯 (20 mL) 萃取有机层, 采用内标法, 通过气相色谱定量分析产物产率。

2 结果与讨论

2.1 单晶衍射与分析

L1-Pd 配合物晶体结构如图 3 所示, 空间群为 *P21/n*, 属于单斜晶系, 钯原子与咪唑环的 C₄ (图 3 中 C₁₀) 结合, 未与氮杂环卡宾碳 (即图 3 中 C₁₂) 结合, 显示出非正常 aNHC 的结合模式, Pd—C₁₀ 的键长为 1.960(6) Å, 与之前同样是非正常氮杂环卡宾钯配合物中观察到的 Pd—C 的键长基本一致^[21]。中心钯原子再分别与配体左侧的酚羟基氧原子、亚胺氮原子、1 个 Cl 原子连接形成四配位结构, C—Pd—N 之间的夹角为 92.50°、C—Pd—Cl 之间的夹角为 88.59°、O—Pd—Cl 之间的夹角为 86.59°、N—Pd—O 之间的夹角为 92.34°。此外, L1—Pd 中还含有一个游离的 CH₂Cl₂ 分子, 同时配合物的 3 个结晶轴 *a*、*b*、*c* 长短不一, 夹角 $\alpha = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, 但是 *y* 轴与 *z* 轴夹角 $\beta > 90^\circ$ 。晶体学数据及结构修正参数如表 1 所示。

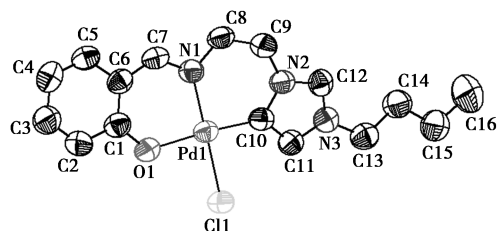


图 3 L1-Pd 配合物的晶体结构 (省略了溶剂分子和氢原子)

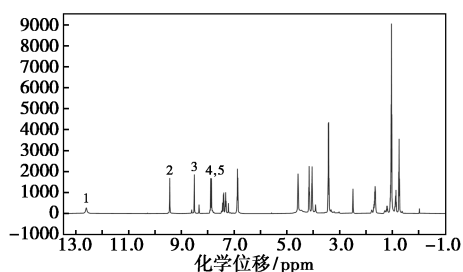
表 1 L1-Pd 配合物晶体结构数据

参数	数据
分子式	C ₁₇ H ₂₂ Cl ₃ N ₃ Pd
分子质量	497.12
温度/K	298.00
晶体系统	单斜晶系
空间群	<i>P21/n</i>
<i>a</i> /nm	15.1639
<i>b</i> /nm	8.0054
<i>c</i> /nm	16.7322
$\alpha/(\circ)$	90
$\beta/(\circ)$	96.634
$\gamma/(\circ)$	90
<i>V</i> /nm ³	2017.6
<i>Z</i>	4
<i>D_c</i> /(g cm ⁻³)	1.637
μ /mm ⁻¹	1.327
<i>F</i> (000)	1000.0
$\theta/(\circ)$	3.854~54.26
指标范围	$-19 \leq h \leq 18, -8 \leq k \leq 10, -21 \leq l \leq 20$
收集的衍射点	18703
独立衍射点	4214 [<i>R</i> (int) = 0.0347, <i>R</i> (sigma) = 0.0333]
数据/限制条件/参数	4214/0/227
基于 <i>F</i> ² 的拟合优度	0.854
最终 <i>R</i> 因子 [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0508, <i>wR</i> 2 = 0.1865
最终 <i>R</i> 因子	<i>R</i> 1 = 0.0658, <i>wR</i> 2 = 0.2163
最大差值峰/(e·Å ⁻³)	0.86/-0.79

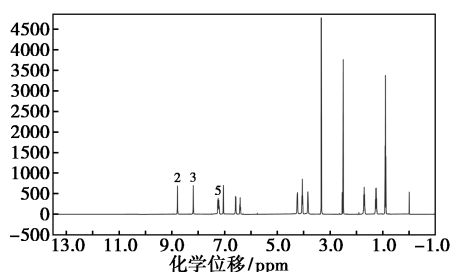
2.2 核磁谱图分析

采用 BRUKER-500 核磁共振仪, 对合成的 L1 配体和 L1-Pd 配合物进行氢谱和碳谱分析, 如图 4 所示, L1 配体中酚羟基的氢质子 (—OH) 在 δ 12.60 ppm 处出现尖锐的单峰 (1), 而在 L1-Pd 配合物中酚羟基上的氢质子 (1) 消失, 氧原子与 Pd 原子连接。此外, 在 L1-Pd 配体侧臂上的咪唑环的碳上的氢 (NCHC、CHN) 在 δ 7.89 ppm、 δ 7.86 ppm 呈现出两个单峰 (4, 5), 而在 L1-Pd 配合物中咪唑环上的 C₄ 上的氢质子 (4) 消失, C₄ 与 Pd 原子连接, 而 C₅ 上的氢质子 (5) 由于分子间作用力与芳香环上的氢紧挨, 呈现出二重峰。L1 配体芳香环上的氢的特征峰以 δ 7.40~7.41 ppm、 δ 7.30~7.34 ppm、 δ 6.86~6.89 ppm 为特征峰, 此外, L1 配体还有其他特征峰 (如 2, 3 等)。在 L1-Pd 配合物上有对应于它们的

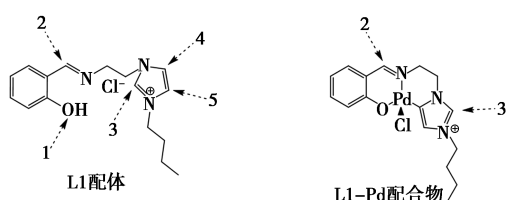
出峰位置。图 5 为 L1 配体和 L1-Pd 配合物的碳谱图,通过对比发现,在 L1-Pd 配合物中的 C 相对于 L1 配体均发生了不同程度的位移。由此可进一步证明 L1-Pd 配合物的成功合成。



(a) L1 配体核磁氢谱

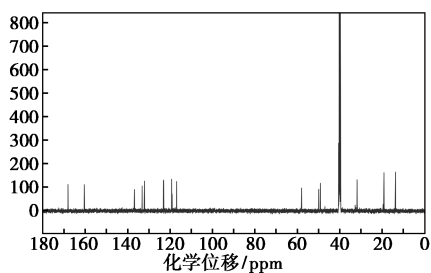


(b) L1-Pd 配合物核磁氢谱

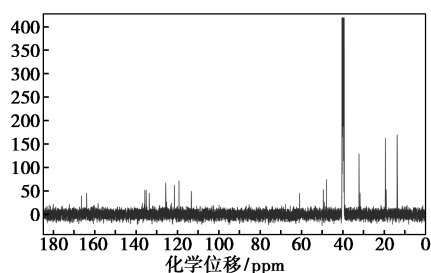


(c) L1 配体及 L1-Pd 配合物的结构式

图 4 L1 配体与 L1-Pd 配合物的核磁共振氢谱图



(a) L1 配体核磁碳谱

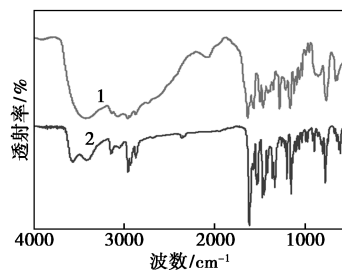


(b) L1-Pd 配合物核磁碳谱

图 5 L1 配体与 L1-Pd 配合物的核磁共振碳谱图

2.3 红外光谱分析

对 L1 配体与 L1-Pd 配合物进行红外光谱测试,结果如图 6 所示。 $3\ 422\ \text{cm}^{-1}$ 为席夫碱氮杂环卡宾配体中酚羟基的伸缩振动,当配合物中酚羟基氢发生去质子化,羟基参与螯合物转化为与钯离子结合,导致酚羟基宽吸收峰转换为 $3\ 556\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 417\ \text{cm}^{-1}$ 两个双峰, $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$ 为席夫碱氮杂环卡宾配体中亚胺键的特征峰,甲亚胺氮与钯金属的配位导致亚胺伸缩振动频率向低值偏移,波数减少了 $27\ \text{cm}^{-1}$ 。 $3\ 148\ \text{cm}^{-1}$ 可归属为苯环不饱和碳氢键伸缩振动峰, $2\ 956$ 、 $2\ 871\ \text{cm}^{-1}$ 可归属为饱和烃 C—H 伸缩振动的峰, $1\ 530$ 、 $1\ 516\ \text{cm}^{-1}$ 苯环骨架 C=C 伸缩振动峰, $1\ 331\sim 1\ 467\ \text{cm}^{-1}$ 为饱和烃 C—H 的面内弯曲振动峰, $1\ 197\ \text{cm}^{-1}$ 可归属为卡宾 C—N 键的伸缩振动峰, $1\ 149\ \text{cm}^{-1}$ 可归属为苯环上酚羟基 C—O 键的伸缩振动峰, $1\ 095$ 、 $1\ 063\ \text{cm}^{-1}$ 可归属为饱和烃的 C—H 的面内弯曲振动峰。进一步证明了 L1-Pd 配合物的合成。



1—L1; 2—L1-Pd

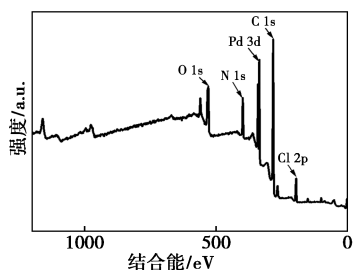
图 6 L1-Pd 配合物的红外光谱图

2.4 光电子能谱

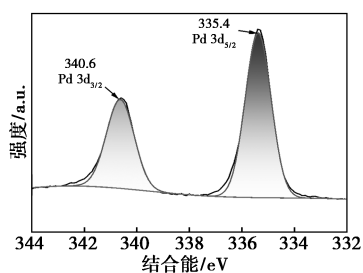
通过对 L1-Pd 配合物进行全谱扫描,可以观察到 L1-Pd 配合物中存在明显的 C 1s、O 1s、N 1s、Pd 3d 和 Cl 2p 等特征峰,说明 L1-Pd 配合物中含有碳、氧、氮、钯、氯元素,如图 7(a) 所示。此外,在图 7(b) 中有 $340.6\ \text{eV}$ 和 $335.4\ \text{eV}$ 各有一个特征峰,这两个特征峰分别对应 Pd^{2+} 的 $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$ 这两个轨道自旋分裂信号^[22],说明 L1-Pd 配合物中有 Pd(II) 存在。

在后续 L1-Pd 配合物的催化应用中,为验证 L1-Pd 配合物在 Suzuki-Miyaura 偶联反应中的钯离子的价态变化,对 L1-Pd 配合物在催化反应前、中、后分别进行了 X 射线光电子能谱分析。如图 7(c) 所示,反映了该催化体系中钯离子的结合能变化,结果表明,在催化 Suzuki-Miyaura 反应前 L1-Pd 配合物中 Pd(II) 的结合能为 $340.6\ \text{eV}$ 和 $335.4\ \text{eV}$,属

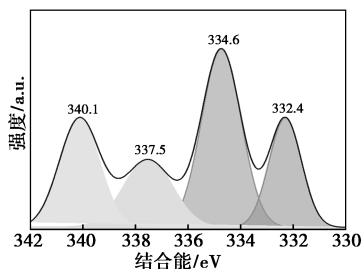
于对应的 Pd^{2+} 的结合能,反应中和反应后钯离子的结合能变为 340.1、337.5、334.6 eV 和 332.4 eV,其中 337.5 eV 和 332.4 eV 的结合能对应的为 $\text{Pd}(0)$,说明 L1-Pd 配合物在催化反应中和反应后有一部分 Pd^{2+} 还原为 Pd^0 。



(a) L1-Pd 配合物的 X 射线光电子能谱图



(b) L1-Pd 配合物上 Pd 的 X 射线光电子能谱图



(c) 铃木-宫浦偶联反应中 L1-Pd 配合物中 Pd 价态变化

图 7 L1-Pd 配合物及金属离子的 X 射线光电子能谱图

2.5 热重分析

在氮气保护下,对 L1-Pd 配合物进行了热稳定性测试。结果如图 8 所示,L1-Pd 配合物在 130℃ 温度下发生了微量重量损失可以归因于吸附水和溶剂的损失。在 175~260℃ 区间并未出现明显失重。

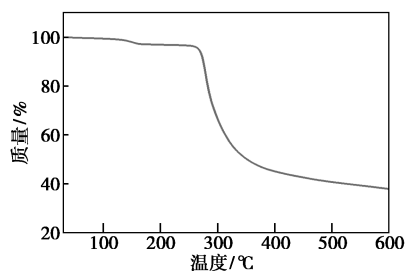


图 8 L1-Pd 配合物热重分析

在 260℃ 时 TG 曲线开始出现明显的下滑,迅速失重,配合物的整体开始分解,在 500℃ 的残留物的质量约为 40%,整体热分解行为表明 L1-Pd 配合物的主体结构在 260℃ 前呈现出良好的热稳定性。

2.6 催化效果评价

对 L1-Pd 配合物在 Suzuki-Miyaura 偶联反应中的催化活性进行探究,在将 L1-Pd 配合物应用于不同取代基的芳基卤化物的反应之前,进行反应条件优化实验。以溴苯和苯硼酸为模型反应(图 9),探究了不同溶剂、温度、碱、时间以及催化剂用量等条件对 L1-Pd 催化 Suzuki-Miyaura 偶联反应的影响,结果如表 2 所示。

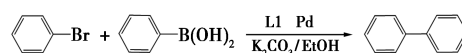


图 9 溴苯和苯硼酸为底物的铃木-宫浦交叉偶联反应

表 2 L1-Pd 配合物催化溴苯和苯硼酸的 Suzuki 交叉偶联反应探究

序号	溶剂	碱	时间/ h	催化剂/ mmol%	温度/ ℃	产率/ %
1	EtOH	K_2CO_3	6	2	80	98.7
2	DMF	K_2CO_3	6	2	80	86.1
3	THF	K_2CO_3	6	2	80	66.4
4	DMSO	K_2CO_3	6	2	80	45.6
5	H_2O	K_2CO_3	6	2	80	78.8
6	1,4-二氧六环	K_2CO_3	6	2	80	75.5
7	EtOH	K_2CO_3	6	2	70	95.4
8	EtOH	K_2CO_3	6	2	90	96.0
9	EtOH	K_2CO_3	6	2	100	90.7
10	EtOH	K_2CO_3	6	2	110	88.4
11	EtOH	Na_2CO_3	6	2	80	73.6
12	EtOH	Cs_2CO_3	6	2	80	80.4
13	EtOH	NaOH	6	2	80	90.5
14	EtOH	KOH	6	2	80	91.2
15	EtOH	三乙胺	6	2	80	78.4
16	EtOH	叔丁醇钠	6	2	80	80.2
17	EtOH	K_2CO_3	2	2	80	91.2
18	EtOH	K_2CO_3	4	2	80	95.6
19	EtOH	K_2CO_3	8	2	80	93.8
20	EtOH	K_2CO_3	6	1	80	89.7
21	EtOH	K_2CO_3	6	1.5	80	93.5
22	EtOH	K_2CO_3	6	2.5	80	92.1

首先,为考察不同溶剂对该催化实验的影响,选取了乙醇(EtOH)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)、水(H₂O)、二甲亚砜(DMSO)、1,4-二氧六环 6 种溶剂(表 2 中序号 1~6),结果表明,在上述溶剂中均得到预期产物,其中 EtOH 中产率(98.7%)最高。

其次,以 EtOH 为反应溶剂进行反应温度对该催化实验的影响的测试,选取了 70℃、80℃、90℃、100℃、110℃ 这 5 种反应温度(表 2 中 1、7~10),结果表明,在 90、100℃ 和 110℃ 下,产率分别为 96.0%、90.7% 和 88.4%,与 80℃ 相比,产率随着温度升高而下降。温度升高使副反应增加,导致反应体系变得复杂,产生副产物,从气相色谱图中,可以观察到原反应物已全部转化,以及有两个除内标物和产物以外的尖峰,且有拖尾现象,说明更高反应温度下,反应物未被转化为所预期产物,降低了目标产物的产率。因此,最佳反应温度为 80℃。

此外,考察了不同助催化剂对该催化实验的影响。助催化剂碱不仅可以活化苯硼酸,还可以辅助催化循环^[1],分别选取多种有机碱和无机碱进行探究实验(表 2 中 1、11~16),结果表明,在无机碱 K₂CO₃ 存在下,催化效果最佳。

最后,在上述最佳探究条件下探究了该催化实验的反应时间和催化剂用量的催化效果(表 2 中 1、17~22),反应时间为 2、4 h 和 6 h,产率为 91.2%、95.6% 和 98.7%,随着时间的增加,产率逐渐增大,当反应时间延长为 8 h 时,产率为 93.8%,故最佳反应时间为 6 h。催化剂的用量是一个关键因素^[23],催化剂用量过多会显著增加生产成本,且会引发额外的副反应,而用量过少不仅延长反应时间还会降低反应速率。由表 2 中序号 1、20、21、22 可以看出,随着催化用量的增加,产率也在逐渐增加,当催化剂用量为 2.5 mmol% 时,产率下降为 92.1%。由表 2 可知,确定最佳反应条件为:EtOH 为反应溶剂、K₂CO₃ 为助催化剂、80℃、2 mmol% 的 L1-Pd 催化剂下反应 6 h,此时产率可达 98.7%。

钯金属催化的 Suzuki-Miyaura 反应作为有机合成中构建 C—C 键的重要方法之一,有关其反应机理的研究和探讨受到了广泛关注。参照相关文献^[2,24],依据实验结果和 L1-Pd 配合物催化反应前后的 X 射线光电子能谱图,推测 L1-Pd 配合物催化溴苯和苯硼酸的 Suzuki-Miyaura 反应机理如图 10 所示,首先 L1-Pd 配合物 A 与溴苯发生氧化加成生成 Pd 络合物 B;随后 Pd 络合物 B 中的阴离子 Br-

会与碱中的阴离子发生离子交换,生成中间体 C;在碱的作用下,中间体 C 与苯硼酸中碳硼键进行转金属反应,将硼试剂上的基团转移到金属钯上;最后通过还原消除的方式形成新的 C—C 键,获得的 L1-Pd 配合物 A 可继续启动下一次循环。该反应依次经历氧化加成、离子交换、转金属化、还原消除等 4 个过程,从而实现 C—C 单键的构建。

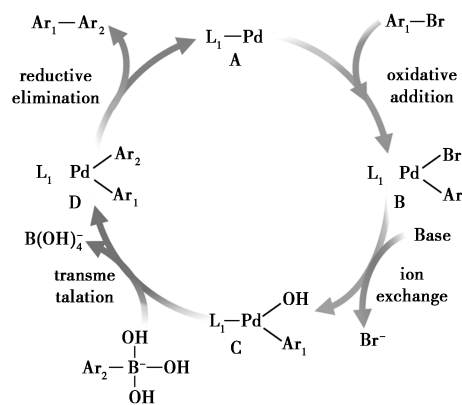


图 10 以溴苯和苯硼酸为底物的铃木-宫浦偶联反应原理图

在最佳催化条件下,进一步考察了 L1-Pd 配合物催化 Suzuki-Miyaura 反应的适用范围。选取了具有不同取代基的芳基卤化物与苯硼酸反应(图 11),结果如表 3 所示。在催化碘苯及其衍生物与苯硼酸的反应中,L1-Pd 配合物的催化效果表现优越(表 3 中 7~9),相比之下,在催化氯苯及其衍生物与苯硼酸的反应中效果最差(表 3 中 1~3),溴苯及其衍生物与苯硼酸的反应(表 3 中 4~6)中效果介于二者

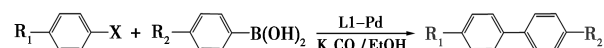


图 11 不同取代基的芳基卤化物与苯基硼酸之间的铃木-宫浦交叉偶联反应

表 3 L1-Pd 配合物催化芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应探究

序号	R1	R2	X(卤素)	产率/%
1	H	H	Cl	12.2
2	CH ₃	H	Cl	23.5
3	COCH ₃	H	Cl	18.7
4	H	H	Br	98.7
5	CH ₃	H	Br	98.8
6	COCH ₃	H	Br	55.4
7	H	H	I	95.3
8	CH ₃	H	I	88.5
9	COCH ₃	H	I	75.6

之间,这主要是由于 C—Cl 键的强度高^[25],反应活性低,导致难以获得高的产率。其中,碘苯和溴苯均可达 98% 左右。在该催化实验中,在不同取代基的芳基卤化物与苯硼酸反应中溴苯的活性高于碘苯这与前人的结论相一致^[26]。推测可能是非正常卡宾成键模式诱导的强的给体能力的影响^[27]。

其次,含有不同取代基对催化 Suzuki—Miyaura 偶联反应的效果也各异,对于含有供电子基团的溴、碘卤化物的催化效果好,带有吸电子基团的溴、碘卤化物的催化效果较差^[28]。

为考察 L1—Pd 配合物的可持续性,进行了 L1—Pd 配合物的循环回收实验,以溴苯和苯硼酸为底物,在最佳优化条件下进行重复实验,由图 12 可知,第一次实验的产率为 98.7%,在之后的 3 次重复实验中产率随着次数的增加而降低,在第 4 次实验中产率为 94.5%,产率下降可能是配体的氧化和催化剂在反应中的不同程度的损耗。

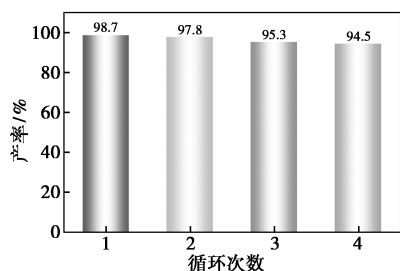


图 12 L1—Pd 配合物的铃木—宫浦偶联反应循环实验

3 结论

本文以席夫碱官能化氮杂环卡宾的咪唑鎓盐配体与 Pd(O₂CCH₃)₂ 水热反应成功地合成了新型非正常单齿 L1—Pd 配合物,制备了一种用于 Suzuki—Miyaura 交叉偶联反应的新型均相催化剂,其结构新颖,合成方法便捷。有氧条件下,乙醇为溶剂,以 K₂CO₃ 为碱,该钯配合物作为芳基与芳基硼酸偶联反应的有效催化剂,均可得相应产物,且可循环使用。目前对于 aNHC 官能化的催化剂研究发展迅速,但基于席夫碱修饰氮杂环卡宾为配体与钯金属的合成,并用于 Suzuki—Miyaura 偶联反应的研究仍相对较少,因此,L1—Pd 配合物催化剂的制备和应用对催化领域提供了新思路,促进了该领域的研究。

参考文献

[1] Datta S, Chandra A, Bhattacharya S. Recent developments in nickel catalyzed Suzuki-Miyaura C—C cross-coupling reaction [J]. *Inor-*

ganica Chimica Acta, 2024, 572: 122249.

- [2] 程景, 金剑, 杨雪苹, 等. 基于 Suzuki—Miyaura 偶联反应探索有机化学反应机理的创新实验设计 [J]. *化学教育(中英文)*, 2023, 44(8): 82—88.
- [3] Devendar P, Qu R Y, Kang W M, *et al.* Palladium-catalyzed cross-coupling reactions; A powerful tool for the synthesis of agrochemicals [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(34): 8914—8934.
- [4] Brown D G, Boström J. Analysis of past and present synthetic methodologies on medicinal chemistry: Where have all the new reactions gone? [J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2016, 59(10): 4443—4458.
- [5] Fortman G C, Nolan S P. *N*-Heterocyclic carbene (NHC) ligands and palladium in homogeneous cross-coupling catalysis: A perfect union [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(10): 5151.
- [6] Wang N, Xu J, Lee J K. The importance of *N*-heterocyclic carbene basicity in organocatalysis [J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2018, 16(37): 8230—8244.
- [7] Johnson N A, Southerland M R, Youngs W J. Recent developments in the medicinal applications of silver-NHC complexes and imidazolium salts [J]. *Molecules*, 2017, 22(8): 1263.
- [8] Albright E L, Levchenko T I, Kulkarni V K, *et al.* *N*-heterocyclic carbene-stabilized atomically precise metal nanoclusters [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(9): 5759—5780.
- [9] Huynh H V. Electronic properties of *N*-heterocyclic carbenes and their experimental determination [J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(19): 9457—9492.
- [10] Arnold P L, Pearson S. Abnormal *N*-heterocyclic carbenes [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2007, 251(5/6): 596—609.
- [11] Albrecht M. C4-bound imidazolylidenes: From curiosities to high-impact carbene ligands [J]. *Chemical Communications*, 2008(31): 3601.
- [12] Krüger A, Kluser E, Müller-Bunz H, *et al.* Chelating C4-bound imidazolylidene complexes through oxidative addition of imidazolium salts to palladium(0) [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 2012(9): 1394—1402.
- [13] Díez-González S, Marion N, Nolan S P. *N*-heterocyclic carbenes in late transition metal catalysis [J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109(8): 3612—3676.
- [14] Kuchtanin V, Kleščíková L, Šoral M, *et al.* Nickel(II) Schiff base complexes; Synthesis, characterization and catalytic activity in Kumada-Corriu cross-coupling reactions [J]. *Polyhedron*, 2016, 117: 90—96.
- [15] Abubakar S, Bala M D. Application of Ni(II) complexes of air stable Schiff base functionalized *N*-heterocyclic carbene ligands as catalysts for the transfer hydrogenation of aliphatic ketones [J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2018, 71(16/18): 2913—2923.
- [16] Verma S, Arya S, Kumar P, *et al.* Multidentate unsymmetrically substituted schiff bases zirconium(IV) complexes; Synthesis, characterization, X-ray, thermal studies, catalytic, and biological application [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2024, 572: 122304.

(下转第 127 页)

- 2020, 245: 125394.
- [11] Lin D, Hu L, Lo I M C, *et al.* Size distribution and phosphate removal capacity of nano zero-valent iron (nZVI): Influence of pH and ionic strength [J]. *Water*, 2020, 12(10): 2939.
- [12] Qian Y, Qiao W, Zhang Y. Toxic effect of sodium perfluoronyloxybenzenesulfonate on *Pseudomonas stutzeri* in aerobic denitrification, cell structure and gene expression [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2021, 15(5): 100.
- [13] Liu Y, Li S, Chen Z, *et al.* Influence of zero-valent iron nanoparticles on nitrate removal by *Paracoccus* sp [J]. *Chemosphere*, 2014, 108: 426–432.
- [14] Hu B, Quan J, Huang K, *et al.* Effects of C/N ratio and dissolved oxygen on aerobic denitrification process: A mathematical modeling study [J]. *Chemosphere*, 2021, 272: 129521.
- [15] Gu X, Leng J, Zhu J, *et al.* Influence mechanism of C/N ratio on heterotrophic nitrification-aerobic denitrification process [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 343: 126116.
- [16] Yang J R, Wang Y, Chen H, *et al.* Ammonium removal characteristics of an acid-resistant bacterium *Acinetobacter* sp. JR1 from pharmaceutical wastewater capable of heterotrophic nitrification-aerobic denitrification [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 274: 56–64.
- [17] Liu X, Wei J, Wu Y, *et al.* Performances and mechanisms of microbial nitrate removal coupling sediment-based biochar and nanoscale zero-valent iron [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 345: 126523.
- [18] Ren Y X, Yang L, Liang X. The characteristics of a novel heterotrophic nitrifying and aerobic denitrifying bacterium, *Acinetobacter junii* YB [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 171: 1–9.
- [19] Albina P, Durban N, Bertron A, *et al.* Adaptation of neutrophilic *paracoccus denitrificans* to denitrification at highly alkaline pH [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(17): 22112–22119.
- [20] Olaya-Abril A, Hidalgo-Carrillo J, Luque-Almagro V M, *et al.* Effect of pH on the denitrification proteome of the soil bacterium *Paracoccus denitrificans* PD1222 [J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 17276.
- [21] Liu S, Han X, Li S, *et al.* Stimulating nitrate removal with significant conversion to nitrogen gas using biochar-based nanoscale zerovalent iron composites [J]. *Water*, 2022, 14(18): 2877.
- [22] Feng L, Yang J, Ma F, *et al.* Biological stimulation with Fe(III) promotes the growth and aerobic denitrification of *Pseudomonas stutzeri* T13 [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 776: 145939.
- [23] Deng Y, Xia J, Zhao R, *et al.* Modified biochar promotes the direct interspecies electron transfer between iron-reducing bacteria and methanogens in high organic loading co-digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 342: 126030.
- [24] Xu L, Su J, Ali A, *et al.* Magnetite-loaded rice husk biochar promoted the denitrification performance of *Aquabacterium* sp. XL4 under low carbon to nitrogen ratio: Optimization and mechanism [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 348: 126802.
- [25] Zhao J, Xie S, Luo Y, *et al.* NADH accumulation during DPAO denitrification in a simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal system [J]. *Environmental Science-Water Research & Technology*, 2021, 7(10): 1819–1827.
- [26] Su Y, Zheng X, Chen A, *et al.* Hydroxyl functionalization of single-walled carbon nanotubes causes inhibition to the bacterial denitrification process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279: 47–55.
- [27] Wan R, Chen Y, Zheng X, *et al.* Effect of CO₂ on NADH production of denitrifying microbes via inhibiting carbon source transport and its metabolism [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 627: 896–904. ■
-
- (上接第 119 页)
- [17] Sarma C, Chaurasia P K, Bharati S L. Versatile catalytic applications of manganese(II, III) Schiff base complexes (review) [J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2019, 89(3): 517–531.
- [18] Mondal K, Mistri S. Schiff base based metal complexes: A review of their catalytic activity on aldol and Henry reaction [J]. *Comments on Inorganic Chemistry*, 2023, 43(2): 77–105.
- [19] 贾士芳, 郝秀丽, 温艳珍, 等. 含有席夫碱配体的钕配合物的合成、表征及抗肿瘤活性 [J]. *无机化学学报*, 2022, 38(10): 1919–1926.
- [20] Naya L, Vázquez-García D, Fernández A, *et al.* Novel palladacycle *N*-heterocyclic carbene complexes with bidentate [C, N] and terdentate [C, N, N] and [C, N, O] Schiff bases. Synthesis, characterization and crystal structure analysis [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2014, 772/773: 192–201.
- [21] Sau S C, Santra S, Sen T K, *et al.* Abnormal *N*-heterocyclic carbene palladium complex: Living catalyst for activation of aryl chlorides in Suzuki-Miyaura cross coupling [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(4): 555–557.
- [22] Yang H, Wang Y, Qin Y, *et al.* One-pot preparation of magnetic *N*-heterocyclic carbene-functionalized silica nanoparticles for the Suzuki-Miyaura coupling of aryl chlorides: Improved activity and facile catalyst recovery [J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(5): 1352.
- [23] 李瑞, 白雪峰. 钯(II)/双齿席夫碱配合物催化 Suzuki 偶联反应的研究 [J]. *化学与黏合*, 2017, 39(6): 405–407, 414.
- [24] 张雷, 杨晨, 郭雪峰, 等. Suzuki-Miyaura 偶联反应机理研究进展 [J]. *有机化学*, 2021, 41(9): 3492–3510.
- [25] Littke A F, Dai C, Fu G C. Versatile catalysts for the Suzuki cross-coupling of arylboronic acids with aryl and vinyl halides and triflates under mild conditions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(17): 4020–4028.
- [26] 韩悦, 刘思乐, 陆姗姗, 等. 有机膦配体银金属配合物的合成及催化 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应探究 [J]. *化工科技*, 2025: 1–12.
- [27] Poulain A, Iglesias M, Albrecht M. Abnormal NHC palladium complexes: Synthesis, structure, and reactivity [J]. *Current Organic Chemistry*, 2011, 15(18): 3325–3336.
- [28] Wen X, Xie W, Li Y, *et al.* Room temperature anhydrous Suzuki-Miyaura polymerization enabled by C–S bond activation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(40): e202309922. ■