



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106866986 A

(43)申请公布日 2017.06.20

(21)申请号 201710015649.4

C07C 45/68(2006.01)

(22)申请日 2017.01.10

C07C 49/784(2006.01)

(71)申请人 沈阳化工大学

地址 110142 辽宁省沈阳市经济技术开发
区11号

(72)发明人 孙亚光 崔蓝心 由立新 丁茯
熊刚 王淑菊

(74)专利代理机构 沈阳技联专利代理有限公司
21205

代理人 张志刚

(51)Int.Cl.

C08G 83/00(2006.01)

B01J 31/22(2006.01)

C07C 1/32(2006.01)

C07C 15/14(2006.01)

权利要求书3页 说明书13页 附图2页

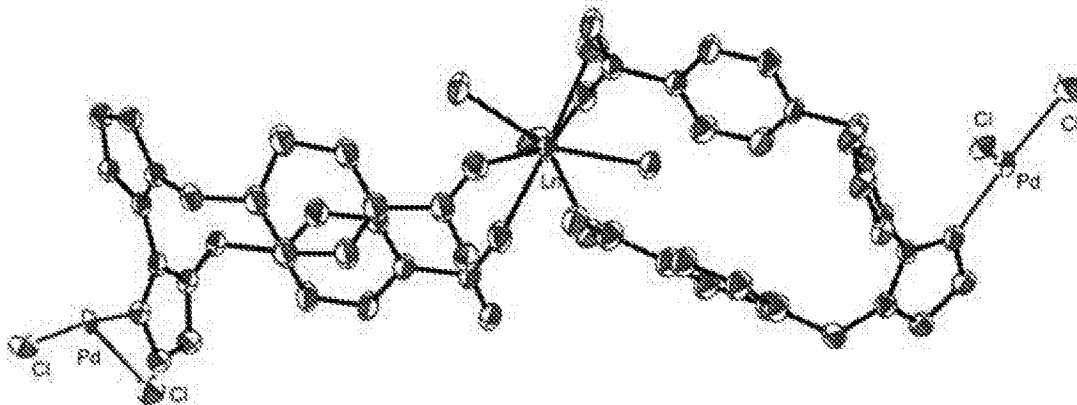
(54)发明名称

Pd/Ln异金属有机框架及其制备方法与应用

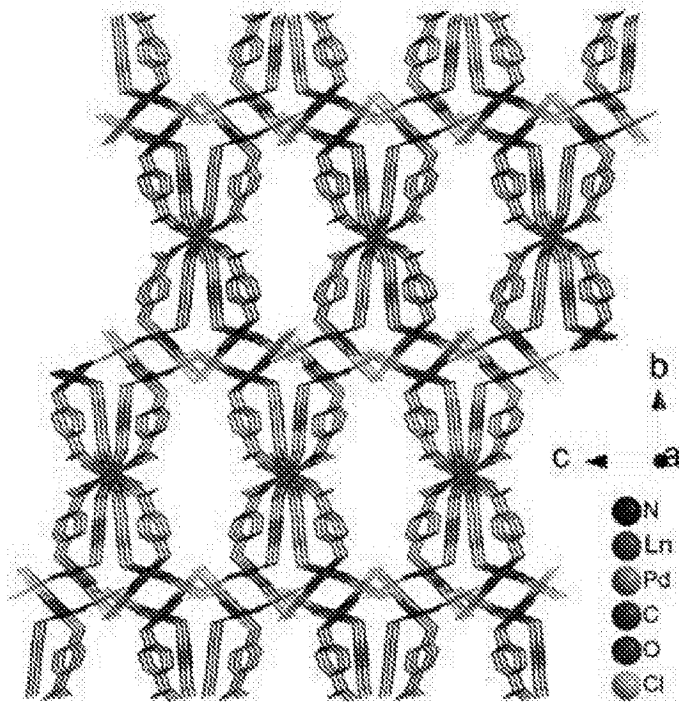
(57)摘要

Pd/Ln异金属有机框架及其制备方法与应用,涉及一种化工功能材料及其制备方法与应用,本发明中Pd/Ln异金属有机框架以Sm(NO₃)₃·6H₂O或Eu(NO₃)₃·6H₂O或Tb(NO₃)₃·6H₂O或Dy(NO₃)₃·6H₂O、四氯合钯酸钾K₂PdCl₄、氮杂环羧酸1,1'-二(对羧基苄基)-2,2'-双咪唑配体为反应前体,采用溶剂热法合成,化合物的分子式为[H₃O]_n[LnPd₂[L]₂Cl₄]_n,其中Ln代表Sm或Eu或Tb或Dy;L为1,1'-二(对羧基苄基)-2,2'-双咪唑。催化剂结构新颖,合成简单,产率高,在空气和水中稳定。产率大于99%。催化剂在乙醇和水-乙醇溶剂中可以通过离心分离来实现再利用;在水溶液中可以通过调节pH值进行分离,循环使用。

1. Pd/Ln异金属有机框架,其特征在于,所述异金属有机框架分子式为: $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$;其基本单元结构为:



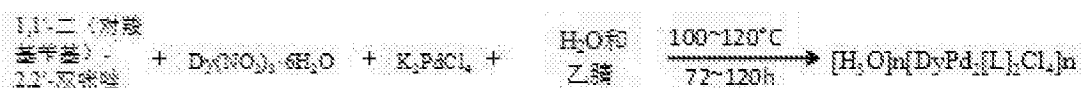
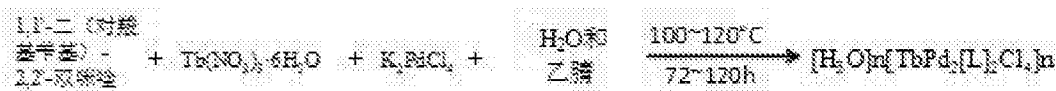
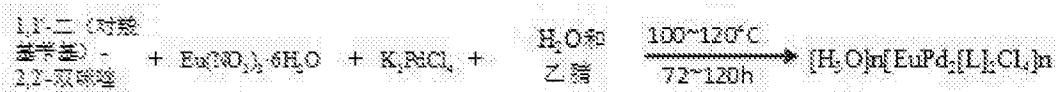
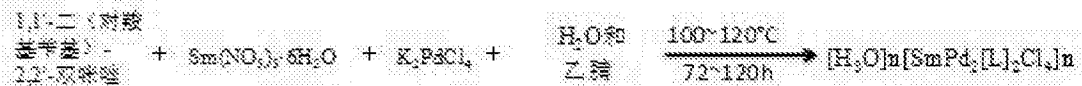
其中Ln可以为Sm或Eu或Tb或Dy;L为1,1'-二(对羧基苄基)-2,2'-双咪唑;其框架结构为:



其中Ln可以为Sm或Eu或Tb或Dy。

2. Pd/Ln异金属有机框架制备方法,其特征在于,所述方法包括Pd/Ln异金属有机框架 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 的制备,其0.10~0.30mmol 1,1'-二(对羧基苄基)-2,2'-双咪唑配体、0.05~0.15mmol $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 或 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 或 $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 或 $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、0.10~0.20mmol K_2PdCl_4 ,依次加入9mL H_2O 和2mL乙腈的混合溶液中,常温混合搅拌10~20min,呈现浅黄色混浊液;将上述溶液封闭在23mL聚四氟乙烯内胆的反应釜中,保持温度100~120°C反应72~120h,冷却至室温;得黄色块状晶体,产率为70~77%;

反应式如下:



其中L为1,1'-二(对羧基苄基)-2,2'-双咪唑。

3. Pd/Ln异金属有机框架在催化Suzuki偶联反应中应用,其特征在于,在水、水-乙醇和乙醇三种溶剂体系,可循环利用的Pd/Ln异金属有机框架 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{SmPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{EuPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{TbPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{DyPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 催化用途,其 Pd/Ln异金属有机框架 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{SmPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{EuPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{TbPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{DyPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 在Suzuki偶联反应具有高催化活性,将芳基卤化物,包括氯苯、溴苯或碘苯及其对位取代物、苯硼酸或对位取代的苯硼酸、碳酸钾和作为催化剂的0.4mol% $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{SmPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{EuPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{TbPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{DyPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,以6mL去离子水作反应溶剂,在温度 80 °C下磁力搅拌 6 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率大于99%,证明化合物 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{SmPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{EuPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{TbPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{DyPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 在纯水中对Suzuki C-C 偶联反应具有高的催化活性。

4. Pd/Ln异金属有机框架在催化Suzuki偶联反应中应用,其特征在于,循环利用的Pd/Ln异金属有机框架 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{SmPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{EuPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{TbPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{DyPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 催化用途,其Pd/Ln异金属有机框架 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{SmPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{EuPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{TbPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{DyPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 在Suzuki偶联反应具有高催化活性,将1 mmol芳基卤化物,包括氯苯、溴苯或碘苯及其对位取代物、苯硼酸或对位取代的苯硼酸、碳酸钾和作为催化剂的0.2 mol% $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{DyPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6mL体积比为2:1的水-乙醇的混合溶液作反应溶剂,在温度 50 °C下磁力搅拌 4 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率大于99%,证明化合物 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{DyPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 在水与乙醇的混合溶液中对Suzuki C-C 偶联反应具有高的催化活性。

5. Pd/Ln异金属有机框架在催化Suzuki偶联反应中应用,其特征在于,可循环利用的Pd/Ln异金属有机框架 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{SmPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{EuPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{TbPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{DyPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 催化用途,其Pd/Ln异金属有机框架 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{SmPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{EuPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{TbPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{DyPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 在Suzuki偶联反应具有高催化活性,其芳基卤化物,包括氯苯、溴苯或碘苯及其对位取代物、1.2mmol苯硼酸或对位取代的苯硼酸、碳酸钾和作为催化剂的0.2 mol% $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{SmPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 加入到

圆底烧瓶中,无水乙醇作反应溶剂,在温度 50 °C下磁力搅拌 4 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率大于99%,证明化合物 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 在乙醇中对Suzuki C-C 偶联反应具有高的催化活性。

6. Pd/Ln异金属有机框架在催化Suzuki偶联反应中应用,其特征在于,可循环利用的新型Pd/Ln异金属有机框架 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 催化用途: Pd/Ln异金属有机框架 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 在Suzuki C-C 偶联反应中循环利用的催化活性,其:

(1) 去离子水作反应溶剂:将1 mmol芳基卤化物,包括氯苯、溴苯或碘苯、1.2 mmol 苯硼酸、2mmol碳酸钾,以及依据pH调节分离出来的0.4 mol%催化剂 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6mL去离子水作反应溶剂,在温度 80 °C下磁力搅拌 6 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,产率用气相色谱中的内标法测得,重复上述循环实验3次,产率均大于70%,证明化合物 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 对Suzuki C-C 偶联反应中可以循环利用;

(2) 体积比为2:1的水-乙醇混合溶液作反应溶剂:将1 mmol芳基卤化物,包括氯苯、溴苯或碘苯、1.2 mmol苯硼酸、2mmol碳酸钾,以及离心分离出来的0.2 mol%催化剂 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6mL体积比为2:1的水:乙醇的混合溶液作反应溶剂,在温度 50 °C下磁力搅拌 4 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,产率用气相色谱中的内标法测得;重复上述循环实验7次,产率均大于95%,证明化合物 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 对Suzuki C-C 偶联反应中可以循环利用;

(3) 乙醇作反应溶剂:将1 mmol芳基卤化物,包括氯苯、溴苯或碘苯、1.2 mmol 苯硼酸、2mmol碳酸钾,以及离心分离出来的0.2 mol%催化剂 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6mL乙醇作反应溶剂,在温度 50 °C下磁力搅拌 4 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,产率用气相色谱中的内标法测得;重复上述循环实验4次,产率均大于85%,证明化合物 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 对Suzuki C-C 偶联反应中可以循环利用。

Pd/Ln异金属有机框架及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种化工功能材料及其制备方法与应用,特别是涉及一种Pd/Ln异金属有机框架及其制备方法并在催化Suzuki偶联反应中的应用。

背景技术

[0002] 利用Suzuki偶联反应来构筑碳-碳键,可将简单的反应前体转变为结构复杂的分子,广泛应用于医药、农药以及精细化工产品等多种化合物的合成中。

[0003] 钯催化的碳-碳偶联反应具有底物来源广泛、官能团的相容性好且反应条件温和、收率高等优点,是目前最为广泛使用的催化剂。其中,Pd(OAc)₂、PdCl₂等均相催化剂具有高活性和高选择性,副反应少等优点,但是由于催化剂难以分离,污染产物且昂贵的钯不易回收和重复使用而造成极大浪费,因而限制了其应用。选择合适的N、O配体与稀土盐和钯离子作用,合成稀土-钯配位聚合物是促进钯在催化碳-碳偶联反应中应用行之有效的方法,在引入钯活性位点的同时,稀土离子与钯离子又可以产生协同效应,提高催化活性。通过这种方法已经合成了一些高活性的碳-碳偶联催化剂。如复旦大学的Jin等以2,2'-联吡啶-5,5'-二甲酸合成了一系列Pd/Ln(Ln = Sm, Eu, Gd, Tb)催化剂;沈阳化工大学You等以2,2'-联吡啶-4,4'-二甲酸(H₂BPDC)为配体合成了[Ln₂Pd₃(BPDC)₂(HBPDC)₂(μ₂-O)Cl₄(H₂O)₆]_n(Ln = Pr, Gd, Tb)系列催化剂和[LnPd(BPDC)_{5/2}(H₂O)·4H₂O]_n(Ln = Nd, Sm, Eu, Dy)系列催化剂。从环境保护方面考虑,在水介质条件下高效催化反应和催化剂的重复使用问题成为评价催化剂优劣的重要指标。

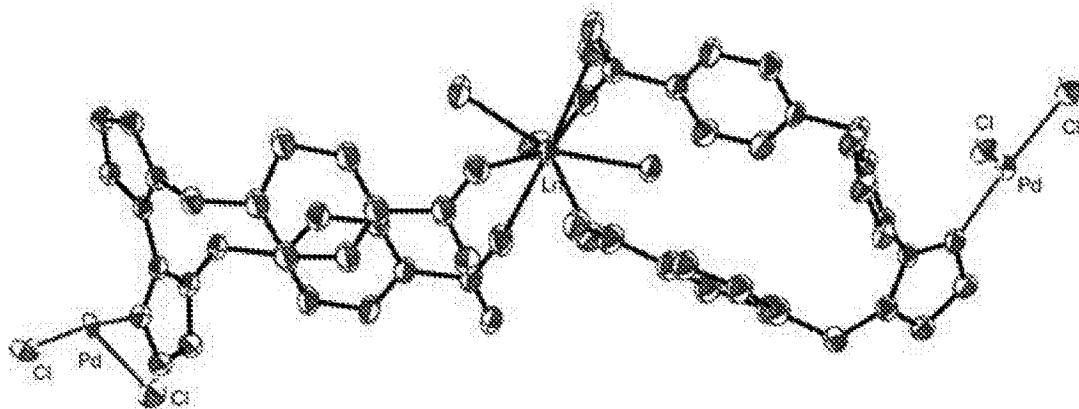
[0004] 综上所述,合理地设计与选择配体,以及反应条件的优化,制备性能优异、可循环使用、环境友好型的催化剂,并将其用于催化Suzuki碳-碳偶联反应是具有创新性的研究之一。

发明内容

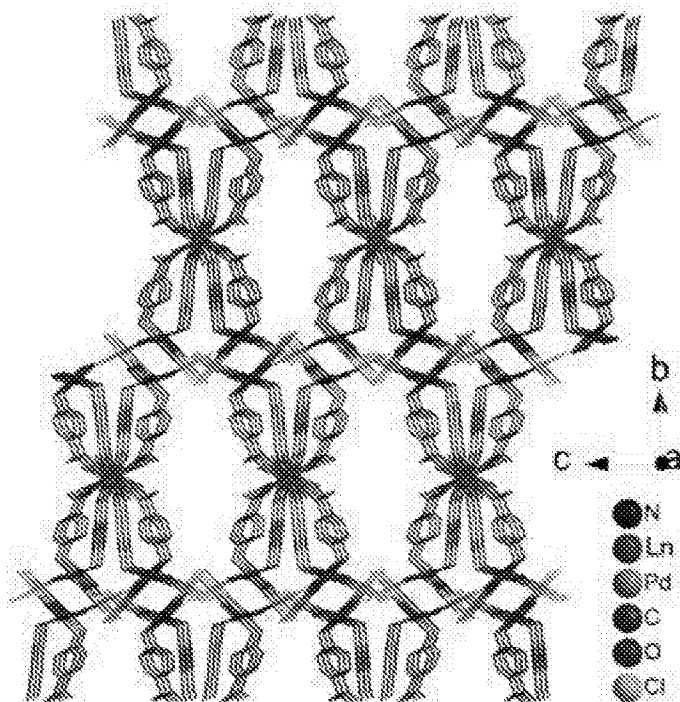
[0005] 本发明的目的在于提供一种Pd/Ln异金属有机框架及其制备方法与应用,本发明以1,1'-二(对羧基苄基)-2,2'-双咪唑为配体,与Sm(NO₃)₃·6H₂O或Eu(NO₃)₃·6H₂O或Tb(NO₃)₃·6H₂O或Dy(NO₃)₃·6H₂O、K₂PdCl₄,加入H₂O和乙腈的混合溶液,室温下搅拌。将上述溶液封闭在23mL聚四氟乙烯内胆的反应釜中,保持温度100~120°C反应72~120h,冷却至室温,得黄色块状晶体[H₃O]_n[SmPd₂[L]₂Cl₄]_n或[H₃O]_n[EuPd₂[L]₂Cl₄]_n或[H₃O]_n[TbPd₂[L]₂Cl₄]_n或[H₃O]_n[DyPd₂[L]₂Cl₄]_n,产率为70-77%。这种制备Pd/Ln异金属有机框架的方法,工艺简单、成本低、产率高,在纯水体系、水-乙醇体系和乙醇体系表现高催化活性,易于分离、循环利用、多次催化产率没有明显降低,具备潜在的工业生产应用价值。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

Pd/Ln异金属有机框架,所述异金属有机框架分子式为:[H₃O]_n[SmPd₂[L]₂Cl₄]_n或[H₃O]_n[EuPd₂[L]₂Cl₄]_n或[H₃O]_n[TbPd₂[L]₂Cl₄]_n或[H₃O]_n[DyPd₂[L]₂Cl₄]_n;其基本单元结构为:



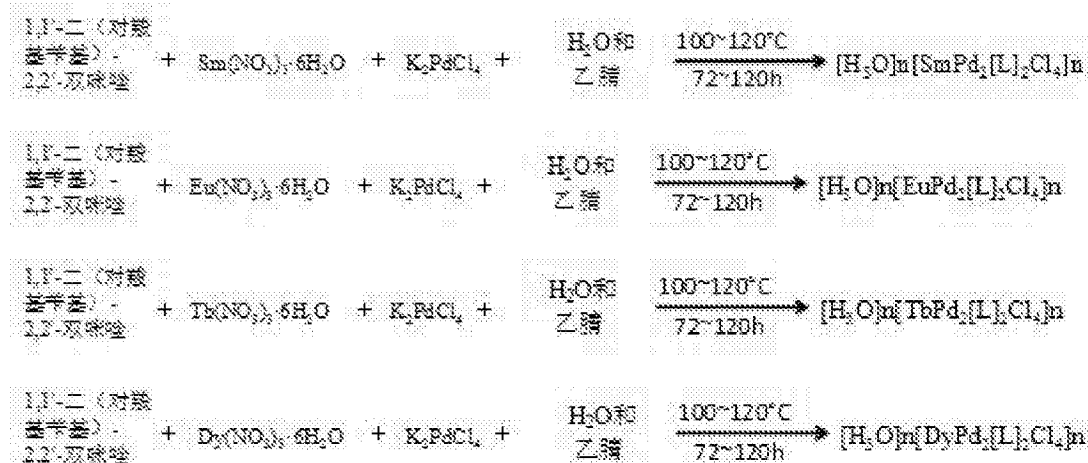
其中Ln可以为Sm或Eu或Tb或Dy;L为1,1'-二(对羧基苄基)-2,2'-双咪唑;其框架结构为:



其中Ln可以为Sm或Eu或Tb或Dy。

[0007] Pd/Ln异金属有机框架制备方法,所述方法包括Pd/Ln异金属有机框架 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 的制备,其0.10~0.30 mmol 1,1'-二(对羧基苄基)-2,2'-双咪唑配体、0.05~0.15mmol $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 或 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 或 $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 或 $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、0.10~0.20 mmol K_2PdCl_4 ,依次加入9mL H_2O 和2mL乙腈的混合溶液中,常温混合搅拌10~20min,呈现浅黄色混浊液;将上述溶液封闭在23mL聚四氟乙烯内胆的反应釜中,保持温度100~120°C反应72~120h,冷却至室温;得黄色块状晶体,产率为70~77%;

反应式如下:



其中L为1,1'-二(对羧基苄基)-2,2'-双咪唑。

[0008] Pd/Ln异金属有机框架在催化Suzuki偶联反应中应用,在水、水-乙醇和乙醇三种溶剂体系,可循环利用的Pd/Ln异金属有机框架 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{SmPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{EuPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{TbPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{DyPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 催化用途,其 Pd/Ln异金属有机框架 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{SmPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{EuPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{TbPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{DyPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 在Suzuki偶联反应具有高催化活性,将芳基卤化物,包括氯苯、溴苯或碘苯及其对位取代物、苯硼酸或对位取代的苯硼酸、碳酸钾和作为催化剂的0.4mol% $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{SmPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{EuPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{TbPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{DyPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,以6mL去离子水作反应溶剂,在温度 80 °C下磁力搅拌 6 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率大于99%,证明化合物 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{SmPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{EuPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{TbPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{DyPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 在纯水中对Suzuki C-C偶联反应具有高的催化活性。

[0009] Pd/Ln异金属有机框架在催化Suzuki偶联反应中应用,循环利用的Pd/Ln异金属有机框架 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{SmPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{EuPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{TbPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{DyPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 催化用途,其Pd/Ln异金属有机框架 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{SmPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{EuPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{TbPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{DyPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 在Suzuki偶联反应具有高催化活性,将1 mmol芳基卤化物,包括氯苯、溴苯或碘苯及其对位取代物、苯硼酸或对位取代的苯硼酸、碳酸钾和作为催化剂的0.2 mol% $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{DyPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6mL体积比为2:1的水-乙醇的混合溶液作反应溶剂,在温度 50 °C下磁力搅拌 4 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率大于99%,证明化合物 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{DyPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 在水与乙醇的混合溶液中对Suzuki C-C偶联反应具有高的催化活性。

[0010] Pd/Ln异金属有机框架在催化Suzuki偶联反应中应用,可循环利用的Pd/Ln异金属有机框架 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{SmPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{EuPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{TbPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{DyPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 催化用途,其Pd/Ln异金属有机框架 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{SmPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{EuPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{TbPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 或 $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{DyPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 在Suzuki偶联反应具有高催化活性,其芳基卤化物,包括氯苯、溴苯或碘苯及其对位取代物、1.2mmol苯硼酸或对位取代的苯硼酸、碳酸钾和作为催化剂的0.2 mol% $[\text{H}_3\text{O}]_n[\text{SmPd}_2[\text{L}]_2\text{Cl}_4]_n$ 加入到圆底烧瓶

中,无水乙醇作反应溶剂,在温度 50 °C 下磁力搅拌 4 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率大于99%,证明化合物 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 在乙醇中对Suzuki C-C 偶联反应具有高的催化活性。

[0011] Pd/Ln异金属有机框架在催化Suzuki偶联反应中应用,可循环利用的新型Pd/Ln异金属有机框架 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 催化用途: Pd/Ln异金属有机框架 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 在Suzuki C-C 偶联反应中循环利用的催化活性,其:

(1) 去离子水作反应溶剂:将1 mmol芳基卤化物,包括氯苯、溴苯或碘苯、1.2 mmol 苯硼酸、2mmol碳酸钾,以及依据pH调节分离出来的0.4 mol%催化剂 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6mL去离子水作反应溶剂,在温度 80 °C 下磁力搅拌 6 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,产率用气相色谱中的内标法测得,重复上述循环实验3次,产率均大于70%,证明化合物 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 对Suzuki C-C 偶联反应中可以循环利用;

(2) 体积比为2:1的水-乙醇混合溶液作反应溶剂:将1 mmol芳基卤化物,包括氯苯、溴苯或碘苯、1.2 mmol苯硼酸、2mmol碳酸钾,以及离心分离出来的0.2 mol%催化剂 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6mL体积比为2:1的水:乙醇的混合溶液作反应溶剂,在温度 50 °C 下磁力搅拌 4 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,产率用气相色谱中的内标法测得;重复上述循环实验7次,产率均大于95%,证明化合物 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 对Suzuki C-C 偶联反应中可以循环利用;

(3) 乙醇作反应溶剂:将1 mmol芳基卤化物,包括氯苯、溴苯或碘苯、1.2 mmol 苯硼酸、2mmol碳酸钾,以及离心分离出来的0.2 mol%催化剂 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6mL乙醇作反应溶剂,在温度 50 °C 下磁力搅拌 4 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,产率用气相色谱中的内标法测得;重复上述循环实验4次,产率均大于85%,证明化合物 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 对Suzuki C-C 偶联反应中可以循环利用。

[0012] 本发明的优点与效果是:

本发明提供可循环利用的新型Pd/Ln异金属有机框架及其制备方法和在催化Suzuki偶联反应中的应用。本发明中Pd/Ln异金属有机框架以 $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 或 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 或 $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 或 $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、四氯合钯酸钾 K_2PdCl_4 、氮杂环羧酸1,1'-二(对羧基苄基)-2,2'-双咪唑配体为前体,通过反应条件的优化,采用溶剂热法合成,化合物的分子式为 $[H_3O]_n [LnPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$,其中Ln代表Sm或Eu或Tb或Dy;L为1,1'-二(对羧基苄基)-2,2'-双咪唑。催化剂合成简单,产率高,在空气和水中稳定;化合物结构新颖,具有高活性 Pd^{2+} 催化位点,同时有稀土离子与其发挥协同效应,用于催化Suzuki偶联反应。能够在水、乙醇和乙

醇-水三种溶剂条件下高效、绿色催化碳-碳偶联反应,产率大于99%;在水为反应介质时,可以通过调节pH值进行催化剂的分离和循环使用,在乙醇和乙醇-水溶剂中可以通过离心分离来实现再利用。

[0013] 具有如下特点:

1. 催化剂合成简单,产率高,在空气和水中稳定;
2. 高效、绿色催化碳-碳偶联反应;
3. 催化剂在乙醇和乙醇-水溶剂中可以通过离心分离来实现再利用;在水溶液中可以通过调节pH值进行分离,循环使用。

附图说明

[0014] 图1:本发明中异金属有机框架 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 所用配体 1,1'-二(对羧基苄基)-2,2'-双咪唑结构图;

图2:异金属有机框架 $[H_3O]_n [LnPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 基本单元结构图,其中Ln可以为Sm或Eu或Tb或Dy;L为1,1'-二(对羧基苄基)-2,2'-双咪唑;

图3:异金属有机框架 $[H_3O]_n [LnPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 三维结构图;

图4: $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 催化碳-碳偶联反应方程;

图5:催化剂的pH响应行为的研究(a)催化剂溶于碱性水溶液;(b)催化剂在PH=2时,由盐酸酸化析出;(c)黄色沉淀物离心回收。

具体实施方式

[0015] 下面结合实施例对本发明进行详细说明。

[0016] 本发明催化剂Pd/Ln异金属有机框架以0.10~0.30 mmol 1,1'-二(对羧基苄基)-2,2'-双咪唑为配体与0.05~0.15 mmol $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 或 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 或 $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 或 $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、0.10~0.20mmol K_2PdCl_4 ,依次加入9mLH₂O和2mL乙腈的混合溶液中,常温混合搅拌10~20min,呈现浅黄色混浊液。将上述溶液密封在23mL聚四氟乙烯内胆的反应釜中,保持温度100~120°C反应72~120h,冷却至室温。得黄色块状晶体 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$,产率为70~77%。上述合成4个化合物分别在水、乙醇和乙醇-水三种溶剂条件下催化Suzuki偶联反应。

[0017] 本发明Pd/Ln异金属有机框架 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 及其制备方法和在Suzuki偶联反应的催化作用。

[0018] 该制备方法的操作步骤为:通过溶剂热合成法制备Pd/Ln异金属有机框架 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$,得到具有高活性Pd²⁺催化位点,同时有稀土离子与其发挥协同效应,用于催化Suzuki偶联反应。

[0019] 实施例1:催化剂 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 的制备

聚四氟乙烯内胆的反应釜中,保持温度120°C反应72h,冷却至室温。得黄色块状晶体,产率为75%。分子式为: $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 。

[0026] (8) 0.145 mmol 1,1'-二(对羧基苄基)-2,2'-双咪唑配体、0.09 mmol $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 或 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 或 $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 或 $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、0.15 mmol K_2PdCl_4 ,加入9mL H_2O 和2mL乙腈的混合溶液中,常温搅拌15min,呈现浅黄色混浊液。将上述溶液封闭在23mL聚四氟乙烯内胆的反应釜中,保持温度120°C反应96h,冷却至室温。得黄色块状晶体,产率为77%。分子式为: $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 。

[0027] (9) 0.145 mmol 1,1'-二(对羧基苄基)-2,2'-双咪唑配体、0.09 mmol $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 或 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 或 $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 或 $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、0.15 mmol K_2PdCl_4 ,加入9mL H_2O 和2mL乙腈的混合溶液中,常温搅拌15min,呈现浅黄色混浊液。将上述溶液封闭在23mL聚四氟乙烯内胆的反应釜中,保持温度120°C反应120h,冷却至室温。得黄色块状晶体,产率为77%。分子式为: $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 。

[0028] 所述的Pd/Ln异金属有机框架 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 及其制备方法,其步骤(1)~(9)所述的 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 前驱物包括 $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 或 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 或 $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 或 $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和Ln镧系中的一种或几种混合物;步骤(1)~(9)所述的溶剂包括乙腈、无水乙醇、甲醇中的一种或几种混合物。

实施例2: Pd/Ln异金属有机框架 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 对Suzuki C-C 偶联反应的催化活性

(1) 将实施例1得到的黄色块状晶体 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 用于芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki C-C 偶联反应中验证其催化活性。具体操作方法:将1 mmol芳基卤化物(氯苯、溴苯或碘苯)、1.2 mmol 苯硼酸、2mmol碳酸钾和作为催化剂的0.4 mol% $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6mL去离子水作反应溶剂,在温度 80 °C下磁力搅拌 6 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率大于99%,证明化合物 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 在纯水中对 Suzuki C-C 偶联反应具有高的催化活性。

[0029] (2) 将实施例1得到的黄色块状晶体 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 用于芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki C-C 偶联反应中验证其催化活性。具体操作方法:将1 mmol芳基卤化物(氯苯、溴苯或碘苯)、1.2 mmol 苯硼酸、2mmol碳酸钾和作为催化剂的0.4 mol% $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6 mL去离子水作反应溶剂,在温度 80 °C下磁力搅拌6 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率大于99%,证明化合物 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 在纯水中对 Suzuki C-C 偶联反应具有高的催化活性。

[0030] (3) 将实施例1得到的黄色块状晶体 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 用于芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki C-C 偶联反应中验证其催化活性。具体操作方法:将1 mmol芳基卤化物(氯

苯、溴苯或碘苯)、1.2 mmol 苯硼酸、2mmol碳酸钾和作为催化剂的0.4 mol% $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2Cl_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6 mL去离子水作反应溶剂,在温度 80 °C下磁力搅拌6 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率大于99%,证明化合物 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2Cl_4]_n$ 在纯水中对Suzuki C-C 偶联反应具有高的催化活性。

[0031] (4) 将实施例1得到的黄色块状晶体 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2Cl_4]_n$ 用于芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki C-C 偶联反应中验证其催化活性。具体操作方法:将1 mmol芳基卤化物(氯苯、溴苯或碘苯)、1.2 mmol 苯硼酸、2mmol碳酸钾和作为催化剂的0.4 mol% $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2Cl_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6 mL去离子水作反应溶剂,在温度 80 °C下磁力搅拌6 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率大于99%,证明化合物 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2Cl_4]_n$ 在纯水中对Suzuki C-C 偶联反应具有高的催化活性。

[0032] (5) 将实施例1得到的黄色块状晶体 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2Cl_4]_n$ 用于芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki C-C 偶联反应中验证其催化活性。具体操作方法:将1 mmol芳基卤化物(氯苯、溴苯或碘苯)、1.2 mmol 苯硼酸、2mmol碳酸钾和作为催化剂的0.2 mol% $3 [H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2Cl_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6mL体积比为2:1的水-乙醇的混合溶液作反应溶剂,在温度50 °C下磁力搅拌 4 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率大于99%,证明化合物 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2Cl_4]_n$ 在水-乙醇的混合溶液中对Suzuki C-C偶联反应具有高的催化活性。

[0033] (6) 将实施例1得到的黄色块状晶体 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2Cl_4]_n$ 用于芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki C-C偶联反应中验证其催化活性。具体操作方法:将1 mmol芳基卤化物(氯苯、溴苯或碘苯)、1.2 mmol 苯硼酸、2 mmol碳酸钾和作为催化剂的0.2 mol% $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2Cl_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6 mL体积比为2:1的水-乙醇的混合溶液作反应溶剂,在温度 50 °C下磁力搅拌4 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率大于99%,证明化合物 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2Cl_4]_n$ 在水-乙醇的混合溶液中对Suzuki C-C 偶联反应具有高的催化活性。

[0034] (7) 将实施例1得到的黄色块状晶体 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2Cl_4]_n$ 用于芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki C-C 偶联反应中验证其催化活性。具体操作方法:将1 mmol芳基卤化物(氯苯、溴苯或碘苯)、1.2 mmol 苯硼酸、2mmol碳酸钾和作为催化剂的0.2 mol% $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2Cl_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6 mL体积比为2:1的水-乙醇的混合溶液作反应溶剂,在温度 50 °C下磁力搅拌4 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率大于99%,证明化合物 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2Cl_4]_n$ 在水-乙醇的混合溶液中对Suzuki C-C 偶联反应具有高的催化活性。

[0035] (8) 将实施例1得到的黄色块状晶体 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2Cl_4]_n$ 分别用于芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki C-C 偶联反应中验证其催化活性。具体操作方法:将1 mmol芳基卤化物(氯苯、溴苯或碘苯)、1.2 mmol 苯硼酸、2 mmol碳酸钾和作为催化剂的0.2 mol% $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2Cl_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6 mL体积比为2:1的水-乙醇的混合溶液作反应溶剂,在温度50 °C下磁力搅拌4 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率大于99%,证明化合物

$[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 在水与乙醇的混合溶液中对Suzuki C-C 偶联反应具有高的催化活性。

[0036] (9) 将实施例1得到的黄色块状晶体 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 用于芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki C-C 偶联反应中验证其催化活性。具体操作方法:将1 mmol芳基卤化物(氯苯、溴苯或碘苯)、1.2 mmol 苯硼酸、2mmol碳酸钾和作为催化剂的0.2 mol% $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6 mL无水乙醇作反应溶剂,在温度50 °C下磁力搅拌4 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率大于99%,证明化合物 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 在无水乙醇中对Suzuki C-C 偶联反应具有高的催化活性。

[0037] (10) 将实施例1得到的黄色块状晶体 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 用于芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki C-C 偶联反应中验证其催化活性。具体操作方法:将1 mmol芳基卤化物(氯苯、溴苯或碘苯)、1.2 mmol 苯硼酸、2mmol碳酸钾和作为催化剂的0.2 mol% $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6 mL无水乙醇作反应溶剂,在温度50 °C下磁力搅拌4 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率大于99%,证明化合物 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 在无水乙醇中对Suzuki C-C偶联反应具有高的催化活性。

[0038] (11) 将实施例1得到的黄色块状晶体 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 用于芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki C-C 偶联反应中验证其催化活性。具体操作方法:将1 mmol芳基卤化物(氯苯、溴苯或碘苯)、1.2 mmol 苯硼酸、2mmol碳酸钾和作为催化剂的0.2 mol% $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6 mL无水乙醇作反应溶剂,在温度50 °C下磁力搅拌4 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率大于99%,证明化合物 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 在无水乙醇中对Suzuki C-C偶联反应具有高的催化活性。

[0039] (12) 将实施例1得到的黄色块状晶体 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 用于芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki C-C 偶联反应中验证其催化活性。具体操作方法:将1 mmol芳基卤化物(氯苯、溴苯或碘苯)、1.2 mmol 苯硼酸、2mmol碳酸钾和作为催化剂的0.2 mol% $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6 mL无水乙醇作反应溶剂,在温度50 °C下磁力搅拌4 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率大于99%,证明化合物 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 在无水乙醇中对Suzuki C-C偶联反应具有高的催化活性。

[0040] 实施例3: Pd/Ln异金属有机框架 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 在Suzuki C-C 偶联反应中循环利用的催化活性。

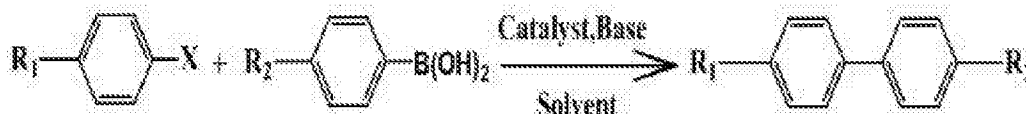
[0041] (1) 去离子水作反应溶剂:在实施例2(1)~(4)的Suzuki C-C 偶联反应结束后,按照说明书附图5所示方法即调节合适pH将上述反应中的催化剂 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 分离,再次投入到芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki C-C 偶联反应中验证其循环催化活性。具体操作方法:将1 mmol芳基卤化物(氯苯、溴苯或碘苯)、1.2 mmol 苯硼酸、2mmol碳酸钾,以及依据pH调节分离出来的0.4 mol%催化剂 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$

[TbPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [DyPd₂ [L]₂C1₄]_n加入到圆底烧瓶中,6 mL去离子水作反应溶剂,在温度80 °C下磁力搅拌 6 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,产率用气相色谱中的内标法测得,重复上述循环实验3次,产率均大于70%,证明化合物 [H₃O]_n [SmPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [EuPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [TbPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [DyPd₂ [L]₂C1₄]_n对Suzuki C-C 偶联反应中可以循环利用。

[0042] (2)水:乙醇体积比为2:1的混合溶液作反应溶剂:在实施例2(5)~(8)的Suzuki C-C 偶联反应结束后,通过离心将上述反应中的催化剂 [H₃O]_n [SmPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [EuPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [TbPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [DyPd₂ [L]₂C1₄]_n分离,再次投入到芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki C-C 偶联反应中验证其循环催化活性。具体操作方法:将1 mmol芳基卤化物(氯苯、溴苯或碘苯)、1.2 mmol 苯硼酸、2mmol碳酸钾,以及依据pH调节分离出来的0.2 mol%催化剂 [H₃O]_n [SmPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [EuPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [TbPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [DyPd₂ [L]₂C1₄]_n加入到圆底烧瓶中,6mL体积比为2:1的水-乙醇的混合溶液作反应溶剂,在温度50 °C下磁力搅拌 4 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,产率用气相色谱中的内标法测得,重复上述循环实验7次,产率均大于95%,证明化合物 [H₃O]_n [SmPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [EuPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [TbPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [DyPd₂ [L]₂C1₄]_n对Suzuki C-C 偶联反应中可以循环利用。

[0043] (3)乙醇作反应溶剂:在实施例2(9)~(12)的Suzuki C-C 偶联反应结束后,通过离心将上述反应中的催化剂 [H₃O]_n [SmPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [EuPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [TbPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [DyPd₂ [L]₂C1₄]_n分离,再次投入到芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki C-C 偶联反应中验证其循环催化活性。具体操作方法:将1 mmol芳基卤化物(氯苯、溴苯或碘苯)、1.2 mmol 苯硼酸、2mmol碳酸钾,以及依据pH调节分离出来的0.2 mol%催化剂 [H₃O]_n [SmPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [EuPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [TbPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [DyPd₂ [L]₂C1₄]_n加入到圆底烧瓶中,6 mL乙醇作反应溶剂,在温度 50 °C下磁力搅拌 4 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,产率用气相色谱中的内标法测得,重复上述循环实验4次,产率均大于85%,证明化合物 [H₃O]_n [SmPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [EuPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [TbPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [DyPd₂ [L]₂C1₄]_n对Suzuki C-C 偶联反应中可以循环利用。

[0044] 实施例4:



上述Suzuki C-C 偶联反应中取代基R₁和R₂不同对Pd/Ln异金属有机框架 [H₃O]_n [SmPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [EuPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [TbPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [DyPd₂ [L]₂C1₄]_n在不同溶剂中催化活性的影响。

[0045] (1)R₁为氢原子H,R₂为甲基CH₃,将实施例1得到的黄色块状晶体 [H₃O]_n [SmPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [EuPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [TbPd₂ [L]₂C1₄]_n或 [H₃O]_n [DyPd₂ [L]₂C1₄]_n用于芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki C-C 偶联反应中验证其催化活性。具体操作方法:将1 mmol芳基卤化物(氯苯、溴苯或碘苯)、1.2 mmol 对甲基苯硼酸、2mmol碳酸钾和作为催化剂的0.4 mol% [H₃O]_n [SmPd₂ [L]₂C1₄]_n加入到圆底烧瓶中,6mL去离子水作反应溶剂,在温度 80

℃下磁力搅拌 6 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率79-99%,证明化合物 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 在纯水中对Suzuki C-C 偶联反应具有高的催化活性。

[0046] (2) R_1 为氢原子H, R_2 为甲基 CH_3 ,将实施例1得到的黄色块状晶体 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 用于芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki C-C 偶联反应中验证其催化活性。具体操作方法:将1 mmol 芳基卤化物(氯苯、溴苯或碘苯)、1.2mmol对甲基苯硼酸、2mmol碳酸钾和作为催化剂的0.2 mol% $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6mL体积比为2:1的水-乙醇的混合溶液作反应溶剂,在温度 50 ℃下磁力搅拌 4 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率80-99%,证明化合物 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 在水与乙醇的混合溶液中对Suzuki C-C 偶联反应具有高的催化活性。

[0047] (3) R_1 为氢原子H, R_2 为甲基 CH_3 ,将实施例1得到的黄色块状晶体 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 用于芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki C-C 偶联反应中验证其催化活性。具体操作方法:将1 mmol 芳基卤化物(氯苯、溴苯或碘苯)、1.2mmol对甲基苯硼酸、2mmol碳酸钾和作为催化剂的0.2 mol% $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6mL无水乙醇作反应溶剂,在温度 50 ℃下磁力搅拌 4 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率85-99%,证明化合物 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 无水乙醇溶液中对Suzuki C-C 偶联反应具有高的催化活性。

[0048] (4) R_1 为甲基 CH_3 , R_2 为氢原子H,将实施例1得到的黄色块状晶体 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 用于芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki C-C 偶联反应中验证其催化活性。具体操作方法:将1 mmol 对甲基芳基卤化物(氯苯、溴苯或碘苯)、1.2 mmol 苯硼酸、2mmol碳酸钾和作为催化剂的0.4 mol% $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6mL去离子水作反应溶剂,在温度 80 ℃下磁力搅拌 6 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率78-99%,证明化合物 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 在纯水中对Suzuki C-C 偶联反应具有较高的催化活性。

[0049] (5) R_1 为甲基 CH_3 , R_2 为氢原子H,将实施例1得到的黄色块状晶体 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 用于芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki C-C 偶联反应中验证其催化活性。具体操作方法:将1 mmol 对甲基芳基卤化物(氯苯、溴苯或碘苯)、1.2 mmol 苯硼酸、2mmol碳酸钾和作为催化剂的0.2 mol% $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6mL体积比为2:1的水:乙醇的混合溶液作反应

溶剂,在温度 50 °C 下磁力搅拌 4 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率大于99%,证明化合物 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 在水与乙醇的混合溶液中对 Suzuki C-C 偶联反应具有高的催化活性。

[0050] (6) R_1 为甲基 CH_3 , R_2 为氢原子H,将实施例1得到的黄色块状晶体 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 用于芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki C-C 偶联反应中验证其催化活性。具体操作方法:将1 mmol 对甲基芳基卤化物(氯苯、溴苯或碘苯)、1.2 mmol 苯硼酸、2mmol 碳酸钾和作为催化剂的 0.2 mol% $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6mL 无水乙醇作反应溶剂,在温度 50 °C 下磁力搅拌 4 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率大于99%,证明化合物 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 无水乙醇溶液中对 Suzuki C-C 偶联反应具有高的催化活性。

[0051] (7) R_1 为乙酰基 CH_3CO , R_2 为氢原子H,将实施例1得到的黄色块状晶体 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 用于芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki C-C 偶联反应中验证其催化活性。具体操作方法:将1 mmol 对乙酰基芳基卤化物(氯苯、溴苯或碘苯)、1.2 mmol 苯硼酸、2mmol 碳酸钾和作为催化剂的 0.4 mol% $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6mL 去离子水作反应溶剂,在温度 80 °C 下磁力搅拌 6 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率97-99%,证明化合物 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 在纯水中对 Suzuki C-C 偶联反应具有高的催化活性。

[0052] (8) R_1 为乙酰基 CH_3CO , R_2 为氢原子H,将实施例1得到的黄色块状晶体 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 用于芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki C-C 偶联反应中验证其催化活性。具体操作方法:将1 mmol 对乙酰基芳基卤化物(氯苯、溴苯或碘苯)、1.2mmol 苯硼酸、2mmol 碳酸钾和作为催化剂的 0.2 mol% $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6mL 体积比为2:1的水:乙醇的混合溶液作反应溶剂,在温度 50 °C 下磁力搅拌 4 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率大于99%,证明化合物 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 在水与乙醇的混合溶液中对 Suzuki C-C 偶联反应具有高的催化活性。

[0053] (9) R_1 为乙酰基 CH_3CO , R_2 为氢原子H,将实施例1得到的黄色块状晶体 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 用于芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki C-C 偶联反应中验证其催化活性。具体操作方法:将1 mmol 对乙酰基芳基卤化物(氯苯、溴苯或碘苯)、1.2 mmol 苯硼酸、2mmol 碳酸钾和作为催化剂的 0.2 mol% $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 Cl_4]_n$ 加入到圆底烧瓶中,6mL 无水乙醇作反应溶剂,在温度 50 °C 下磁

力搅拌 4 h,将反应后的溶液用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,再将有机溶剂去除得到最终产物,产率用气相色谱中的内标法测得,产率大于99%,证明化合物 $[H_3O]_n [SmPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [EuPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [TbPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 或 $[H_3O]_n [DyPd_2 [L]_2 C_{14}]_n$ 无水乙醇溶液中对Suzuki C-C 偶联反应具有高的催化活性。

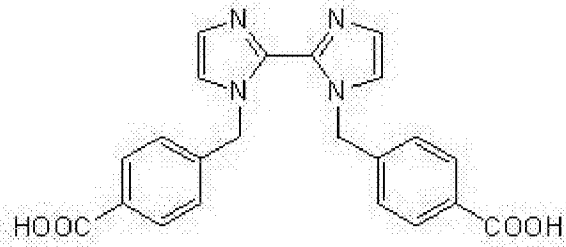


图1

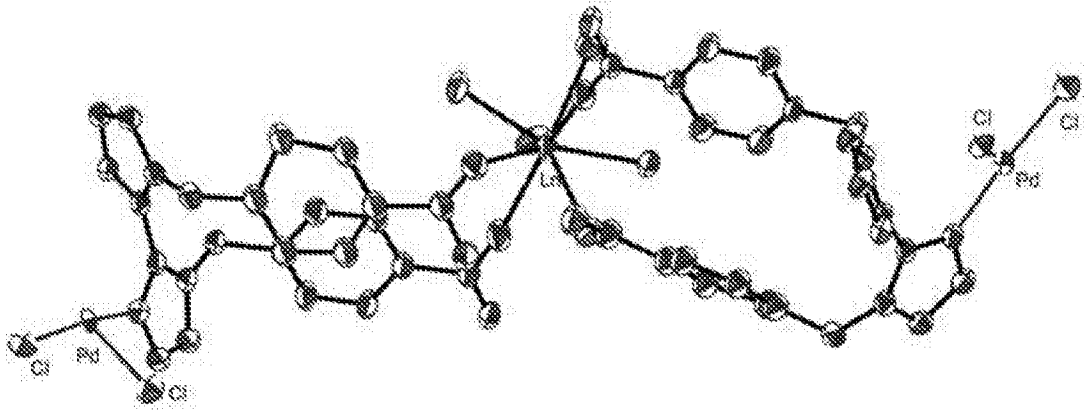


图2

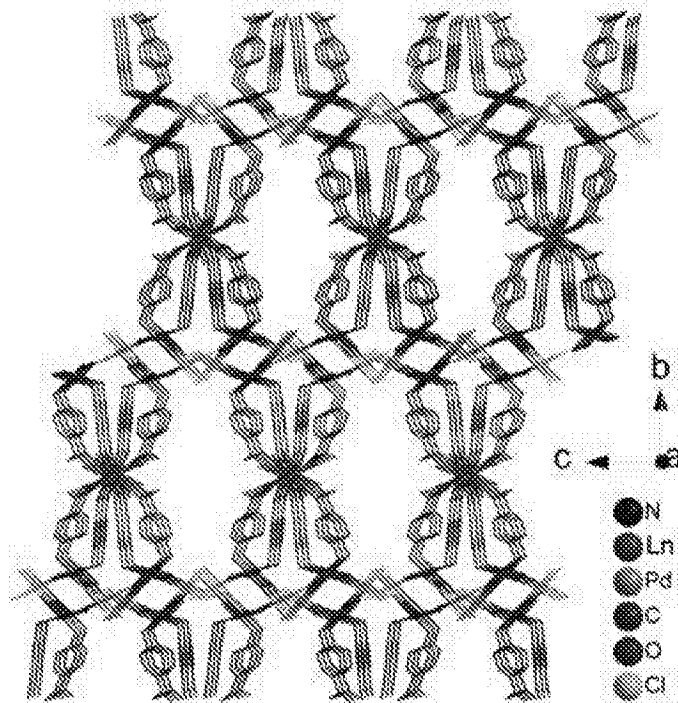


图3

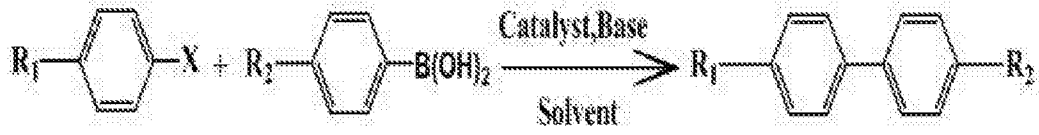


图4

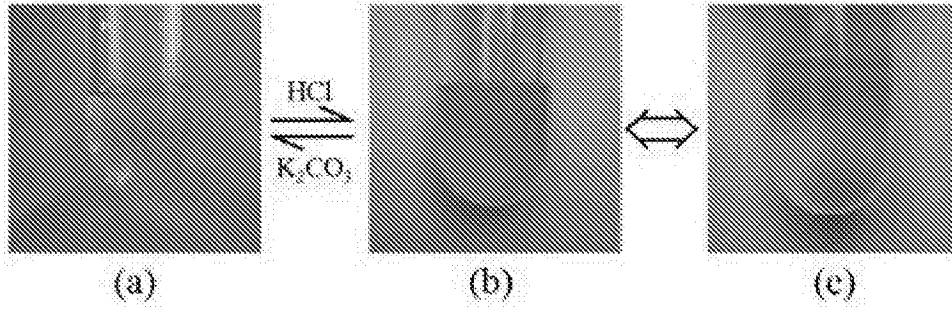


图5