

## 高效组合型 Pd/C 催化剂用于 Suzuki 偶联反应

黄钟斌, 严新焕, 江玲超, 蒋虹

浙江工业大学绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江杭州 310014

**摘要:** 采用有机金属  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (dba 为二亚苄基丙酮) 还原分解法制得均匀分布的 Pd 纳米颗粒 (粒径为 3~6 nm) 混合液, 并用活性炭直接吸附得到了组合型 Pd/C 纳米催化剂. 采用透射电子显微镜、X 射线光电子能谱和 X 射线衍射等手段测定了催化剂表面 Pd 颗粒大小分布、晶型和化学态等. 将该催化剂用于 Suzuki 碳-碳偶联反应, 其催化活性比浸渍法制备的 Pd/C 催化剂高 2 倍以上. 以溴代芳烃为底物时, 在 80 °C 下 0.5 h 后偶联产物收率可达 98% 以上. 以邻氯硝基苯为底物时, 在 110 °C 下 1 h 后偶联产物收率可达 64%; 延长反应时间, 产物收率可达 90% 以上.

**关键词:** 钯; 纳米颗粒; 活性炭; 负载型催化剂; 溴代芳烃; 氯代芳烃; Suzuki 反应

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Efficient Assembled Pd/C Catalyst Applied in Suzuki Coupling Reactions

HUANG Zhongbin, YAN Xinhuan\*, JIANG Lingchao, JIANG Hong

State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China

**Abstract:** The Pd nanoparticles with diameters of 3–6 nm were obtained by the decomposition of  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (dba = dibenzalacetone). They were captured by activated carbon directly to prepare the assembled Pd/C catalyst. Transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and X-ray diffraction were used to characterize the size, distribution, and electronic state of Pd nanoparticles. This assembled catalyst showed extraordinary properties in Suzuki coupling reaction, which was over twice than the Pd/C catalyst prepared by the impregnation method. Under the conditions of 80 °C and 0.5 h, the catalyst can catalyze Suzuki reactions of aryl bromide with a coupling product yield of 98%. The assembled Pd/C catalyst can also catalyze the reaction of *o*-chloronitrobenzene with a yield of 64% in 1 h when the reaction temperature was 110 °C, and the yield can be higher than 90% with extending the reaction time.

**Key words:** palladium; nanoparticle; activated carbon; supported catalyst; aryl bromide; aryl chloride; Suzuki reaction

碳-碳键偶联可以将简单的分子转变为复杂的分子, 在化学合成中占有极为重要的地位. 诸多药物、染料和农药等有机化学品的合成过程中都包含着这一关键步骤<sup>[1-4]</sup>. 其中过渡金属钯催化的 Suzuki 偶联反应, 由于其对底物适用性较广、反应条件较温和、副产物较少且易于处理等优点, 是合成芳基碳-碳键最有效的方法<sup>[5,6]</sup>. 钯通常与有机配体 (如钯-膦配合物等) 形成均相催化剂, 催化剂活性往往较高, 选择性好, 且反应条件较为温和<sup>[7-9]</sup>; 但存在着难以分离和重复使用等问题. 同时, 有机配体制备复杂, 不稳定且价格昂贵<sup>[10,11]</sup>. 目前负载型钯催化剂制备过程中载体处理一般都较为繁琐, 且对氯代芳烃的

催化效果尚待改进<sup>[12-15]</sup>. 因此, 开发载体处理简单且能有效催化氯代芳烃偶联反应的负载型钯催化剂具有重要意义.

基于组合型 Pd/C 催化剂的制备方法简单<sup>[16]</sup>, 本文采用类似方法制得了组合型纳米 Pd/C 催化剂, 并将其用于溴 (氯) 代芳烃和苯硼酸的碳-碳偶联反应.

### 1 实验部分

#### 1.1 催化剂的制备

选用杭州木材厂生产的果壳活性炭为载体. 称取一定量果壳活性炭, 经过硝酸溶液 (3 mol/L) 回流处理 6 h, 过滤洗涤至中性, 并烘干焙烧 2 h, 再研磨至

收稿日期: 2009-06-25.

联系人: 严新焕. Tel/Fax: (0571)88320791; E-mail: xinhuanyan139@hotmail.com

150 目左右备用. 经 ASAP 2020M 型吸附仪测定, 活性炭的平均孔径为 3.4 nm.

采用文献[16]的方法, 将计量的  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (CP, Aldrich 公司; dba 为二亚苄基丙酮) 加入到 100 ml 碳酸丙二醇酯 (PC, AR, 中国医药(集团)上海化学试剂公司) 中, 放于带有电动磁力搅拌的反应釜 (500 ml) 中, 用氢气置换釜内空气 6 次后充氢气至 2.0 MPa. 室温下开动搅拌进行反应, 2h 后停止搅拌, 获得含有一定粒径 Pd 颗粒的混合液. 再向该混合液中加入一定量活性炭 (使 Pd 载量为 2%), 磁力搅拌过夜. 过滤, 得到澄清的 PC 滤液, 表明溶液中 Pd 颗粒已被活性炭完全吸附. 分别用去离子水和丙酮洗涤数次, 真空干燥后即得到组合型 Pd/C 催化剂.

### 1.2 催化剂的表征

采用 Tecnai G2F30 S-Twin 型透射电镜 (TEM) 观测催化剂表面的 Pd 粒子形貌、粒径及其分布, 工作电压 130 kV. Pd/C 催化剂的金属价态用 Thermo ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 仪测定,  $\text{AlK}_\alpha$  ( $h\nu=1486.6\text{ eV}$ ) 射线源, 功率 150 W, 束斑 500 $\mu\text{m}$ , 能量分析器固定透过能为 20 eV. 用 Thermo SCINTAG X'Tra 型 X 射线衍射 (XRD) 仪表征催化剂的晶态结构,  $\text{CuK}_\alpha$  射线, 管电压 45 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围  $2\theta=21^\circ\sim 80^\circ$ , 扫描速率  $4^\circ/\text{min}$ .

### 1.3 催化剂的评价

在 50 ml 三口烧瓶中加入 2 mmol 溴(氯)代芳烃、2.6 mmol 苯硼酸、4 mmol 碱性试剂、53 mg Pd/C 催化剂以及 20 ml DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  溶剂, 加热至所需温度, 开动磁力搅拌进行反应并跟踪取样分析, 待反应结束后, 冷却过滤回收 Pd/C 催化剂.

采用福立 GC9790 型气相色谱仪分析反应液各组分的含量, SGE SE-30 毛细管色谱柱 (0.25 mm $\times$ 30 m), FID 检测器, 载气为氮气. 柱温由 100 $^\circ\text{C}$  程序升温到 200 $^\circ\text{C}$ , 检测器温度 220 $^\circ\text{C}$ , 气化室温度 260 $^\circ\text{C}$ . 采用峰面积归一化法确定各组分的含量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征结果

图 1 为 Pd 纳米颗粒和 Pd/C 催化剂的 TEM 照片. 可以看出, Pd 纳米颗粒负载到活性炭上后, 没有出现团聚现象, 仍保持了均匀分散的特点.

图 2 为 Pd 纳米颗粒负载前后的粒径分布. 可以看出, 负载前后 Pd 的粒径分布较为一致, 基本在 3~6 nm, 表明用活性炭直接吸附 Pd 纳米颗粒得到的 Pd/C 催化剂上 Pd 的粒径基本保持不变. 这是由于活性炭对 Pd 纳米颗粒吸附是一个物理过程.

图 3 为 Pd/C 催化剂的 XPS 谱. 由图可以看出, 样品中的 Pd 是以零价态存在的. 与体相中 Pd  $3d_{5/2}$  的标准电子结合能 (335.0 eV) 及 Pd  $3d_{3/2}$  的标准电子结合能 (340.3 eV) 相比, 本文合成的 Pd/C 样品中 Pd 的结合能分别增加了 0.2 和 0.3 eV. Diczenczo 等<sup>[17]</sup> 的研究表明, 金属纳米团簇的电子结合能应该大于体相金属的电子结合能. 这是由于活性炭与 Pd 纳米颗粒之间的相互作用以及 Pd 自身的尺寸效应共同引起的.

图 4 为 Pd/C 催化剂的 XRD 谱. 图中  $2\theta=40.21^\circ$ ,  $47.05^\circ$  和  $67.81^\circ$  处峰分别对应于 Pd(111), Pd(200) 和 Pd(220) 晶面. 这表明 Pd/C 催化剂中 Pd 金属颗粒为晶态结构. 利用 Pd(200) 和 Pd(220) 晶面衍射峰的半

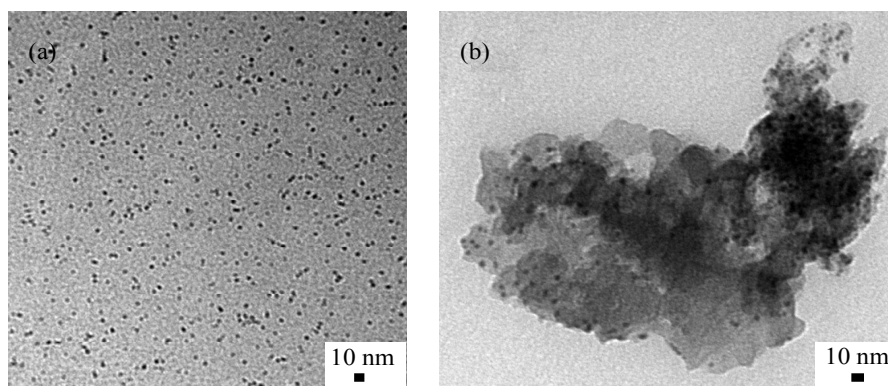


图 1 Pd 纳米颗粒以及 Pd/C 催化剂的 TEM 照片

Fig. 1. TEM images of Pd nanoparticles pre-supported (a) and Pd/C catalyst (b).

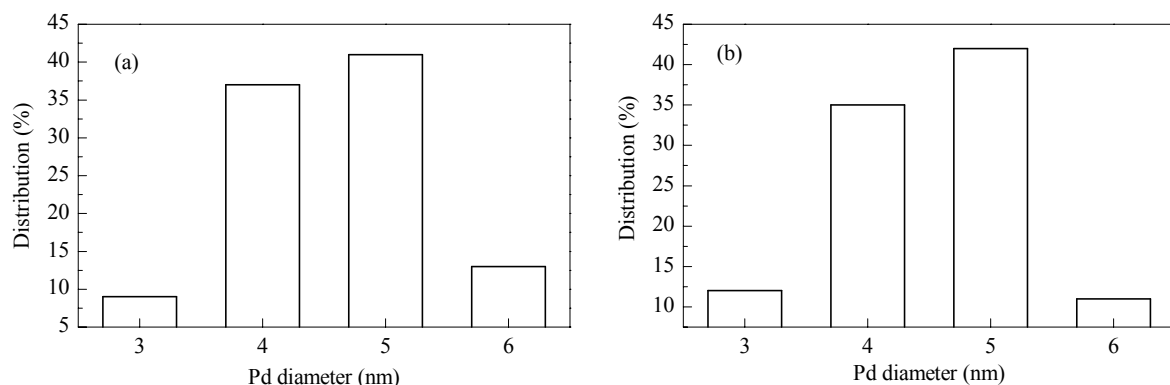


图 2 Pd 纳米颗粒负载前后粒径分布

Fig. 2. Size distribution of Pd nanoparticles before (a) and after supporting (b).

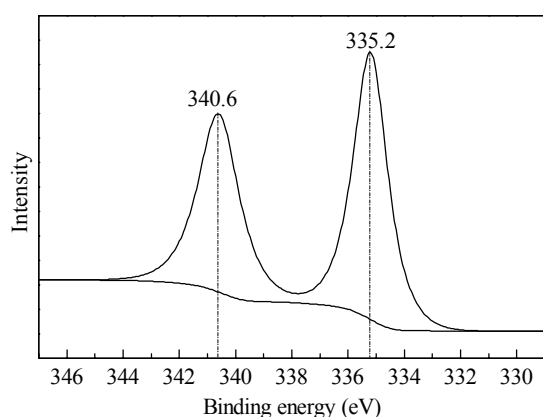


图 3 组合型 Pd/C 催化剂的 XPS 谱

Fig. 3. XPS spectrum of the Pd/C catalyst.

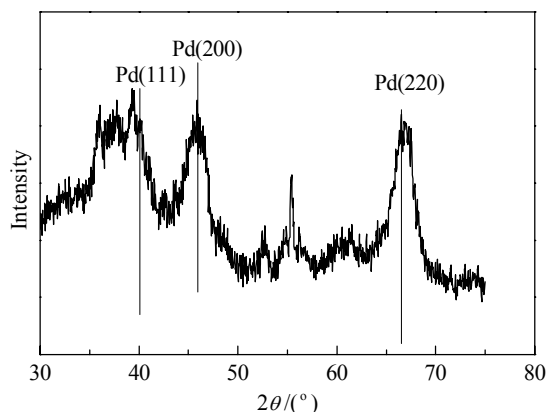


图 4 组合型 Pd/C 催化剂的 XRD 谱

Fig. 4. XRD pattern of the Pd/C catalyst.

峰宽, 由 Scherrer 公式计算得到 Pd/C 催化剂中 Pd 颗粒的平均粒径分别为 4.2 和 4.4 nm. 与 TEM 结果相符.

## 2.2 Suzuki 偶联反应结果

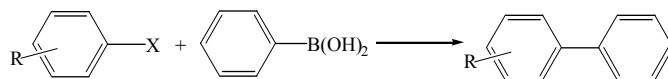
以不同卤代苯为底物考察了组合型 Pd/C 催化

剂对 Suzuki 反应的催化性能, 结果列于表 1. 为了比较, 用浸渍法制备的 Pd/C 催化剂的反应结果亦列于表 1. 可以看出, 用不同碱试剂 (实验 1~4) 时, Pd/C 催化溴苯 Suzuki 反应的性能差异较大, 其中使用  $K_2CO_3$  时反应效果最好 (偶联产物收率可达 99%). 溶剂的 DMF/ $H_2O$  体积比对 Suzuki 反应的影响也较大 (实验 4~8), 其中 DMF/ $H_2O$  体积比为 7/3 时反应结果最好 (实验 4); 当偏离这一比例时, 反应活性或产物收率明显下降. 比较实验 4 和实验 9 可见, 组合型 Pd/C 催化剂的活性远高于浸渍法制备的 Pd/C 催化剂 (约 3 倍). 这是由于在浸渍法制备过程中, Pd 是以离子的形式负载于活性炭上, 较易进入其微孔深处, 从而导致载体表面的活性组分数量下降<sup>[18]</sup>; 而组合型 Pd/C 催化剂是先制备了一定粒径的 Pd 纳米颗粒, 再通过活性炭吸附而制得, 由于活性炭平均孔径 (3.4 nm) 基本上小于 Pd 颗粒的粒径, 故可认为 Pd 颗粒被牢牢地吸附在活性炭的表面. 因此, 在 Pd 负载量相同的情况下, 直接吸附法制得的催化剂将有更多的活性 Pd 颗粒暴露在催化剂表面, 进而减小了传质的阻力, 提高了催化剂的活性. 实验 20 和 21 的结果进一步表明直接吸附的负载方法能有效提高催化剂的活性.

不同对位取代基的溴代苯与苯硼酸的 Suzuki 反应 (实验 10~16) 结果表明, 在排除了空间效应的影响之后, Pd/C 催化剂无论是催化带吸电子基团还是供电子基团的溴代芳烃的 Suzuki 反应均表现出较高的催化活性. 这可能归因于 Pd/C 催化剂表面更为丰富的活性 Pd 纳米颗粒及其较好的分散度. 相比而言, 对位为供电子基团的溴代芳烃的 Suzuki 反应速率要

表 1 Pd/C 催化剂对卤代芳烃与苯硼酸 Suzuki 反应的催化性能

Table 1 Catalytic performance of Pd/C catalyst for Suzuki reaction of aryl halides with phenylboronic acid



Entry	X	R	Base	V(DMF)/V(H <sub>2</sub> O)	Temperature (°C)	Time (h)	Conversion (%)	Yield (%)
1	Br	H	NaOAc	7/3	80	0.5	59	48
2	Br	H	NaOCH <sub>3</sub>	7/3	80	0.5	92	89
3	Br	H	KOH	7/3	80	0.5	97	94
4	Br	H	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7/3	80	0.5	100	99
5	Br	H	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8/2	80	0.5	87	86
6	Br	H	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6/4	80	0.5	100	91
7	Br	H	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5/5	80	0.5	95	88
8	Br	H	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3/7	80	0.5	42	32
9*	Br	H	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7/3	80	0.5	33	29
10	Br	4-CH <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7/3	80	1.5	100	100
11	Br	4-OCH <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7/3	80	1.5	100	95
12	Br	4-CF <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7/3	80	1	100	100
13	Br	4-CN	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7/3	80	0.25	100	100
14	Br	4-COCH <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7/3	80	0.25	100	98
15	Br	4-CHO	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7/3	80	0.25	100	100
16	Br	4-NO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7/3	80	0.25	100	98
17	Cl	H	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7/3	110	24	84	71
18	Cl	2-NO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7/3	110	1(8)	67(95)	64(93)
19	Cl	3-NO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7/3	110	1(8)	18(40)	14(36)
20	Cl	4-NO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7/3	110	1(8)	65(94)	63(91)
21*	Cl	4-NO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7/3	110	8	43	39

Reaction conditions: aryl halide 2 mmol, phenylboronic acid 2.6 mmol, base 4 mmol, Pd/C catalyst 53 mg, solvent (DMF-H<sub>2</sub>O) 20 ml. DMF—Dimethylformamide. \*Pd/C prepared by the impregnation method.

比溴苯慢一些; 对位为吸电子基团的溴代芳烃的 Suzuki 反应, 15 min 内就可以完全转化, 比溴苯快得多. 这与文献[19,20]的结果相一致.

在以氯苯为底物的 Suzuki 反应中, 一般负载型催化剂难以活化 C-Cl 键进行偶联反应. 但组合型 Pd/C 催化剂却表现出了较高的活性. 在 110 °C 反应 24 h 后氯苯转化率可达 84%, 联苯产物收率也可达到 71% (实验 17). 这是由于 Pd 颗粒均匀地分散于活性炭的表面, 提供了较多的活性中心. 本文还考察了含吸电子基团 NO<sub>2</sub> 的氯代苯的 Suzuki 反应 (实验 18~20). 结果表明, 在 110 °C 下, 反应 1 h 后偶联产物收率可达 63% 左右; 当反应 8 h 后, 产物收率可达 91% 左右. 这也主要归因于 Pd/C 催化剂表面丰富的活性 Pd 纳米颗粒和硝基的吸电子作用. 相对于邻、对位的氯硝基苯, 间位的氯硝基苯反应活性最差, 反应 8 h 后其转化率只有 40% (实验 19). 这是由于间位硝基对 C-Cl 键没有明显的诱导吸电子作用和共轭效应, 难以活化 C-Cl 键以参与偶联反应.

### 2.3 催化剂的重复使用性能

考察了 Pd/C 催化剂在 Suzuki 反应中的重复使用性能, 结果列于表 2. 由表可见, 重复用 4 次之后, 偶联产物收率仍在 90% 以上; 但重复使用 5 次之后, 溴苯转化率和产物收率均迅速下降. 这主要是由于催化剂自身失活以及反复分离操作造成催化剂损失等所致. 可见, 尽管直接吸附法制得的 Pd/C 催化剂在 Suzuki 反应中性能较为稳定, 但仍需改进.

表 2 Pd/C 催化剂在 Suzuki 反应中的重复使用性能

Table 2 Reusability of the Pd/C catalyst in Suzuki reaction

Run	Reaction time (h)	Conversion (%)	Yield (%)	Reclaim (%)
1	0.5	99	98	90
2	1	99	97	90
3	1.5	97	95	80
4	3	93	90	80
5	5	64	56	70

Reaction conditions: bromobenzene 4 mmol, phenylboronic acid 5.2 mmol, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 8 mmol, Pd/C catalyst 106 mg, solvent (DMF-H<sub>2</sub>O) 40 ml, 80 °C.

### 3 结论

采用直接吸附法制得的 Pd/C 纳米催化剂中 Pd 颗粒粒径小且分布窄 (3~6 nm), 在很大程度上提高了催化剂表面活性组分的含量, 因而对 Suzuki 反应的催化活性明显较高. 当 DMF/H<sub>2</sub>O 体积比为 7/3, 以 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为碱性试剂时, 溴苯和苯硼酸偶联产物收率达 99%, 即便是不活泼的氯苯和苯硼酸反应, 其产物收率也可达到 71%. 该催化剂制备过程简单环保, 主要影响因素易于控制, 催化剂性能的重现性很好, 因而具有较好的应用前景.

### 参 考 文 献

- 1 Beletskaya I P, Cheprakov A V. *Chem Rev*, 2000, **100**: 3009
- 2 Biffis A, Zecca M, Basato M. *J Mol Catal A*, 2001, **173**: 249
- 3 Astruc D. *Inorg Chem*, 2007, **46**: 1884
- 4 Kuuloja N, Kylmala T, Xu Y, Franzen R. *Cent Eur J Chem*, 2008, **6**: 390
- 5 Suzuki A J. *Organomet Chem*, 1999, **576**: 147
- 6 Ito T, Iwai T, Mizuno T, Ishino Y. *Synlett*, 2003: 1435
- 7 van der Boom M E, Milstein D. *Chem Rev*, 2003, **103**: 1759
- 8 Littke A F, Fu G C. *J Am Chem Soc*, 2001, **123**: 6989
- 9 Hanhan M E. *Appl Organometal Chem*, 2008, **22**: 270
- 10 Morales-morales D, Redon R, Yung C, Jensen C M. *Chem Commun*, 2000: 1619
- 11 Feuerstein M, Laurenti D, Bougeant C, Doucet H, Santelli M. *Chem Commun*, 2001: 325
- 12 Trilla M, Borja G, Pleixats R, Man M W C, Bied C, Moreau J J E. *Adv Synth Catal*, 2008, **350**: 2566
- 13 Yin L, Liebscher J. *Chem Rev*, 2007, **107**: 133
- 14 Zheng Y, Stevens P D, Gao Y. *J Org Chem*, 2006, **71**: 537
- 15 Zhou H, Zhou G L, Jiang X Z. *J Mol Catal A*, 2006, **248**: 26
- 16 毛建忠, 严新焕, 顾慧子, 江玲超. 催化学报 (Mao J Zh, Yan X H, Gu H Z, Jiang L Ch. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 182
- 17 Diczynski S B, Wertheim G K. *Solid State Phys*, 1985, **11**: 203
- 18 Miyazaki A, Balint I, Aika K, Nakano Y. *J Catal*, 2001, **204**: 364
- 19 Marck G, Villiger A, Buchecker R. *Tetrahedron Lett*, 1994, **35**: 3277
- 20 Pickett T E, Roca F X, Richards C T. *J Org Chem*, 2003, **68**: 2595