

文章编号: 1001-3555(2014)05-0410-08

镁铝复合金属氧化物负载纳米 Pd 催化剂的制备及其在醇胺一步合成亚胺反应中的应用

孙 璠^{1,2}, 李泽龙², 刘 蒲^{1*}, 李福伟^{2*}

(1. 郑州大学 化学与分子工程学院, 河南 郑州 450000;

2. 中国科学院兰州化物所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 以共沉淀法制备的 Pd²⁺ 掺杂水滑石为前驱体, 通过焙烧、还原得到了镁铝复合金属氧化物负载纳米 Pd 催化剂. 利用 X 射线粉末衍射(XRD), X 射线光电子能谱(XPS), 场发射透射电子显微镜(TEM)等手段对催化剂进行表征, 发现通过 Pd²⁺ 掺杂水滑石为前驱体制备的复合金属氧化物负载纳米 Pd 催化剂, 可以实现 Pd 纳米颗粒(3.6 nm)在镁铝复合氧化物表面的均匀分散. 该催化剂在催化苯甲醇和苯胺一步法合成 N-苄叉苯胺时, 在温和的反应条件下表现出良好的催化性能以及对 N-苄叉苯胺较高的选择性, 产物收率>99%. 在循环实验过程中, 催化剂表现出较好的稳定性, 并且催化活性未见下降.

关键词: Pd 纳米颗粒; 镁铝水滑石; 多相催化; N-苄叉苯胺

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

亚胺是非常重要的有机合成中间体, 可作为亲电试剂用于有机反应中(如还原反应, 加成反应等), 在制药、农业生产(农药的制备)等方面有着广泛的应用^[1-2]. 传统的亚胺合成方法是酮或醛与胺的缩合反应, 该反应需加入 Lewis 酸助剂^[3-4], 为反应体系提供酸性环境, 促进反应的进行. 但是部分 Lewis 酸存在不稳定、易分解并且价格昂贵、反应活性低、反应时间长、产物收率低等缺点^[5-6], 不利于工业化生产. 已有文献报道酮或醛可以通过醇的氧化反应得到^[7-8]. 如 Chen 等^[7]报道的 Pd 催化剂在 140 °C, 20 mL/min 氧气流的实验条件下, 可实现苯甲醇到醛的氧化反应, TOF 值达到 7 858 h⁻¹. 因此设计合成催化剂应用于醇与胺直接合成亚胺既可简化繁琐的生产工艺, 也可提高资源利用率, 符合“绿色化学”的发展要求.

目前, 催化醇与胺一步合成亚胺的反应均以均相催化剂为主, 催化剂有 Cu^[2], Ru^[9], Ir^[10], Os^[11], Pd^[12], Mn^[13]等金属配合物. Liu 等^[2]采用 2, 7-二(2-吡啶)-1, 8-二氮杂萘(bmpn)为配体的 [Cu₂(bmpn)(μ-OH)(HCOO)₃] 复合物为催化剂, 以 CsOH·H₂O 为碱助剂, 催化苯甲醇与苯胺合成

亚胺, 在 110 °C, O₂(1 atm)等反应条件下, 反应 16 h 后产率达到 100%; Nicole 等^[11]采用 4, 6 二(二异丙基膦)二苯并咪唑为配体的 Os(IV)配合物为催化剂, 以 KOH 为碱助剂, 催化苯甲醇与苯胺合成亚胺, 在 150 °C 氩气保护等反应条件下, 反应 24 h 产率达到 98%. 均相催化合成亚胺反应体系与多相催化相比有较多缺点, 如多需加入助剂(如碱)或配体, 产物的分离非常繁琐, 催化剂不能循环使用等, 使得生产工艺繁琐, 生产成本较高, 不利于大规模生产. 多相催化剂具有易分离, 催化剂可循环再利用等优点, 在工业生产中逐渐替代均相催化剂, 实现放大生产. 目前, 已有多相催化剂应用于醇和胺一步合成亚胺的反应中^[14-17], 如 Liu 等^[17]使用可提供碱性位的水滑石作为载体制备了负载型纳米 Au 催化剂, 该催化剂在亚胺的合成中展示了较好的催化活性, 在 60 °C, 20 mL/min 氧气流等反应条件下, 反应 5 h 产物收率达到 92%. 使用具有碱性位点的载体, 可减少甚至避免碱助剂, 并能提高经济效益. 水滑石类化合物是近年来发展迅速的一类碱性阴离子型粘土, 其主体成分多为两种金属氢氧化物. 其中最为常见的是镁铝水滑石, 其通过焙烧后得到的复

收稿日期: 2014-02-28; 修回日期: 2014-05-13.

作者简介: 孙璠(1987-), 女, 硕士生. E-mail: sofia009@126.com.

* 通讯联系人, E-mail: liupu@zsu.edu.cn; fuweili@licp.cas.cn.

合金属氧化物具有很好的碱性位点, 因此可作为一种良好的固体碱载体^[18-19]. 制备掺杂金属离子的镁铝水滑石前驱体可通过共沉淀法直接得到, 也可通过先合成镁铝水滑石载体后负载金属离子的方法得到. 相比之下, 直接共沉淀法操作简单, 金属离子的直接掺杂可以实现其在水滑石结构中的均匀分布, 因此该方法得到了广泛的应用^[9,19].

我们采用共沉淀法制备的 Pd²⁺ 掺杂水滑石为前驱体, 通过直接焙烧得到了镁铝复合金属氧化物负载纳米 Pd 催化剂, 并应用于催化苯甲醇和苯胺合成 N-苄叉苯胺的反应中, 同时考察了溶剂、反应温度等反应参数对催化剂在合成 N-苄叉苯胺反应中的活性和选择性的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

Mg(NO₃)₂ · 6H₂O 西陇化工股份有限公司, Al(NO₃)₃ · 9H₂O 西陇化工股份有限公司, H₂PdCl₄ 烟台双双化工有限公司, Na₂CO₃ 西陇化工股份有限公司, NaOH 天津市凯通化学有限公司, 均为分析纯.

1.2 催化剂制备

采用共沉淀法制备以水滑石为前驱体负载 Pd 的复合金属氧化物催化剂^[20], 其中镁铝的摩尔比为 2, Pd 在复合金属氧化物中的负载量为 2%. 具体方法: 将 200 mL 含有 Mg²⁺, Al³⁺, Pd²⁺ (20 mmol, 10 mmol, 0.2157 mmol) 的水溶液, 在 80 °C 逐滴滴加到 100 mL Na₂CO₃ (0.1 mol/L) 水溶液中, 用 NaOH (1.5 mol/L) 水溶液调节混合液的 pH ≈ 10; 滴加完毕后在 80 °C 晶化 20 h, 用 2 L 蒸馏水洗涤, 在真空干燥箱中 100 °C 下干燥; 所得固体标示为 Pd-LDH, 研碎后在空气气氛下马弗炉中焙烧 (升温程序: 升温速率为 2 °C/min, 从室温升温至 500 °C 并保持 4 h), 得到的固体粉末标示为 Pd-LDO. 用相同的方法制备未负载 Pd 的镁铝复合金属氧化物 (LDO), 作为对照样品. 将得到的 Pd-LDO 固体粉末在 40 mL/min 的 20% H₂-N₂ 的混合气流中还原, 在 300 °C 下还原 4 h, 升温速率为 2 °C/min, 得到 R-Pd-LDO 催化剂.

1.3 催化剂表征

样品的物相分析在荷兰帕纳科公司的 X'Pert PRO X 射线衍射仪 (XRD) 上进行. 使用 Cu 靶, K α 辐射源 ($\lambda = 0.154$ nm), 电压 40 kV, 电流 40 mA,

扫描范围 5° ~ 80°. 利用 ESCALAB250xi 光电子能谱仪 (Thermon Scientific) 使用 Mg 靶, 功率为 200 W, 并用 Cl_{1s} (284.8 eV) 定标, 对样品进行价态分析. 采用麦克公司 TriStar II 3020 型孔结构及比表面积分析仪进行 BET 比表面积测定, 测试前将样品在 300 °C He 吹扫下脱气预处理 4 h, 然后在液氮温度 (-196 °C) 下进行静态 N₂ 吸脱附, 用 BET 模型计算得到样品比表面积, 根据脱附曲线采用 BJH 模型拟合计算得到样品的孔径分布. 样品的透射电镜分析 (TEM) 由日本 JEM 公司 2010 型 (200 kV) 场发射透射电子显微镜测定. 催化剂的碱性测定, 在室温下, 将 18 mg 样品分散在 3 mL 蒸馏水中, 搅拌 1 h, 静置后使用 Sartorius PB-10 型酸度计在 25 °C 下测定上清液的 pH^[17]. 采用安捷伦公司 725 型 ICP-OES 电感耦合等离子发射光谱仪对反应液和催化剂中 Pd 含量进行定量分析.

1.4 催化剂性能评价

将 0.5 mmol 苯甲醇, 0.5 mmol 苯胺和 132 mg 催化剂以及 3 mL 溶剂加入到 50 mL 杨氏管中, 在 N₂ 保护下剧烈搅拌, 120 °C 恒温油浴锅中反应 6 h. 反应后自然冷却至室温, 离心分离反应液与催化剂, 分离后的催化剂用甲醇洗涤 3 次后在真空干燥箱中 100 °C 下烘干, 然后将新鲜的苯甲醇和苯胺与烘干后的催化剂加入到反应器中, 在上述条件下进行循环使用. 采用安捷伦 GC-MC (7890A/5975C) 气质联用色谱分析仪确定产物, 采用安捷伦 GC-7890 型气相色谱仪, SE-54 型色谱柱 (柱长 60 m, 内径 0.32 mm, 涂层 1.0 μ m), FID 检测器, 内标法 (内标物为正十六烷) 进行定量分析.

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果分析

图 1A 为 Pd²⁺ 掺杂水滑石前驱体的 XRD 谱图, 在 $2\theta = 11.3^\circ, 22.8^\circ, 33.4^\circ, 60.4^\circ$ 和 61.6° 附近出现明显的水滑石特征衍射峰, 对应 (003), (006), (009), (110), (113) 面 (JCPDS 22-0700)^[21], 说明使用共沉淀法成功合成了 Pd²⁺ 掺杂的水滑石前驱体, Pd²⁺ 的引入没有明显的破坏水滑石结构. 该前驱体在 500 °C 空气氛围下焙烧后, 水滑石的特征衍射峰完全消失 (图 1B), 在 $2\theta = 43.2^\circ, 62.9^\circ$ 出现较强的金属氧化物 (MgO) 的衍射峰^[21], 未出现 Al₂O₃ 衍射峰, 表明 Al₂O₃ 在该温度焙烧后, 以无定型状态存在于催化剂结构中, 该结构与文献 [22]

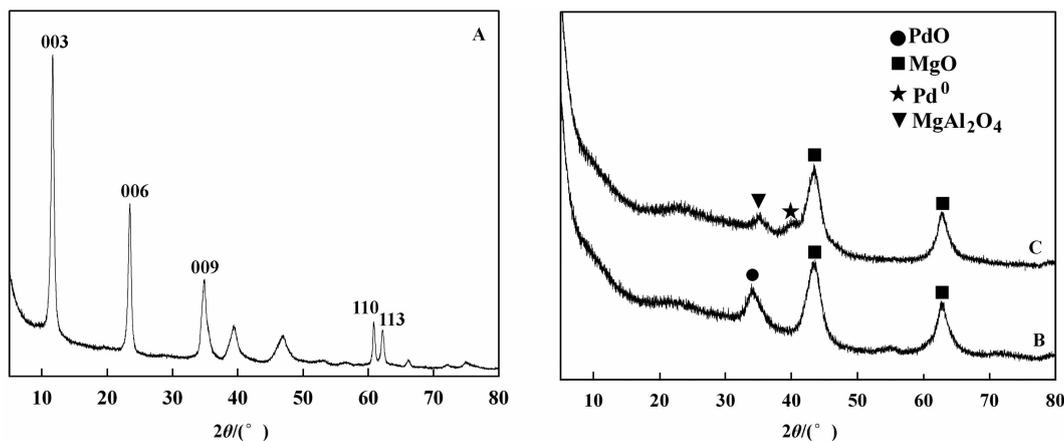


图1 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Pd-LDH (A), Pd-LDO (B) and R-Pd-LDO (C) samples

报道的结果相一致. 同时在 $2\theta = 34^\circ$ 左右出现 PdO 的特征衍射峰(JCPDS 41-1107)^[23], 表明通过共沉淀的方法成功的将 Pd^{2+} 嵌入到镁铝水滑石层状结构中. 但 PdO 的特征衍射峰比较宽化, 说明 PdO 纳米颗粒粒径较小并且在催化剂结构中得到了均匀分散. 上述结果证明通过直接焙烧掺杂 Pd^{2+} 的层状镁铝水滑石可以实现 PdO 纳米颗粒在催化剂结构中的均匀分散, 即 Pd^{2+} 掺杂的层状镁铝水滑石中 Pd^{2+} 的均匀分散是实现镁铝复合氧化物中 PdO 纳米颗粒均匀分散的基础.

通过氢气气氛还原后, Pd^{2+} 的特征衍射峰完全消失(图 1C), 在 $2\theta = 40.2^\circ$ 左右出现 Pd^0 的衍射峰, 这是 Pd 的 (111) 面的特征衍射峰(JCPDS 46-1043)^[24], 该衍射峰强度较低, 进一步说明 Pd 纳米颗粒粒径小, 且在催化剂结构中分散均匀. 在 $2\theta = 35.2^\circ$ 出现的衍射峰, 可归属为 MgAl_2O_4 尖晶

石物相(JCPDA 21-1152)^[25], 这是由于在焙烧过程中, 随着焙烧温度升高, 水滑石逐渐分解, MgO 与无定型氧化物 (Al_2O_3) 之间发生固相反应进而生成 MgAl_2O_4 纳米粒子^[22].

2.2 XPS 结果分析

图 2A 为空气气氛下直接焙烧掺杂 Pd^{2+} 的水滑石前驱体得到的复合金属氧化物中钯物种的 XPS 谱图, 在 337 和 342 eV 的吸收峰分别归属于 $\text{Pd}^{2+} 3d_{5/2}$ 和 $\text{Pd}^{2+} 3d_{3/2}$ ^[24], 说明在 Pd-LDO 样品中钯物种以 Pd^{2+} 形式存在, 这与 XRD 表征结果相一致, 说明掺杂 Pd^{2+} 的水滑石前驱体在空气气氛下直接焙烧可得到掺杂 PdO 的镁铝复合金属氧化物. 该催化剂在 300°C 氢气气氛中还原后, Pd^{2+} 的特征吸收峰消失(图 2B), 在 334.9 eV 和 340.2 eV 的吸收峰分别归属于 $\text{Pd}^0 3d_{5/2}$ 和 $\text{Pd}^0 3d_{3/2}$ ^[8], 说明钯物种在 R-Pd-LDO 样品中以 Pd^0 形式存在. 与 XRD 表征结果

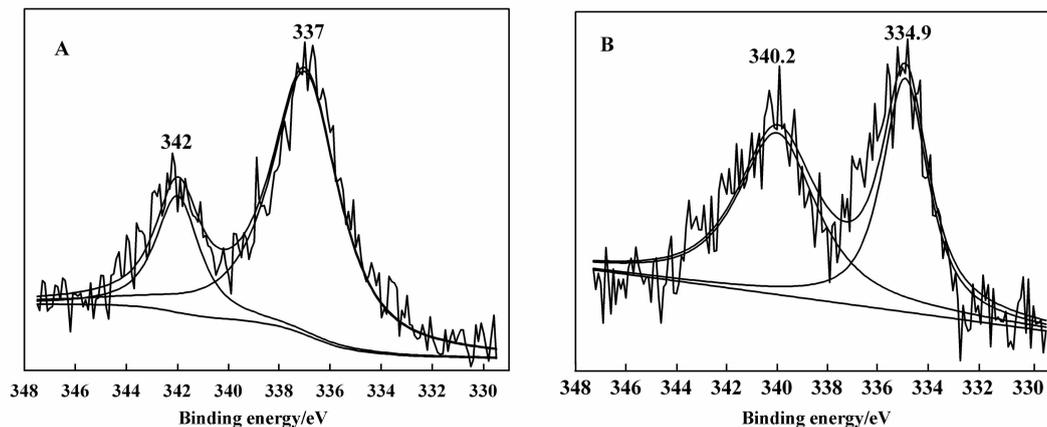


图2 Pd 3d 的 XPS 图谱

Fig. 2 Pd 3d XPS spectra of Pd-LDO (A) and R-Pd-LDO (B) samples

一致, 说明该催化剂体系在氢气气氛中可将 Pd^{2+} 彻底还原为 Pd^0 , 且该 Pd^0 能够在催化剂结构中稳定存在. 由 ICP 表征结果可知在 R-Pd-LDO 催化剂中, Pd 的总含量为 1.98% 与理论值 2% 接近, 通过 XPS 表征结果可知处于催化剂表面的 Pd 含量为 1.15%, 该现象与 TEM 表征结果相一致, 说明 Pd 颗粒以半暴露的形式存在于催化剂中.

2.3 BET&BJH 结果分析

载体 LDO 与催化剂 R-Pd-LDO 的氮气吸脱附曲线和孔径分布曲线由图 3 所示. 由图 3 可知, LDO 和 R-Pd-LDO 的 N_2 -吸脱附曲线都符合 IV 型吸

附曲线, 呈现出 H3 型滞后环, 说明样品具有介孔结构. 样品的吸附曲线在较高的相对压力下均未出现极限吸附量, 吸附量随压力升高而增加, 说明介孔结构可能是由于片状粒子团聚后形成的狭缝孔结构^[26]. 载体 LDO 与催化剂 R-Pd-LDO 的比表面积分别为 $233 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $241 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径分布为 18.1 nm 和 18.6 nm . 上述数据表明在层状镁铝水滑石结构中 Pd^{2+} 离子的引入对焙烧后材料的结构没有明显的影响, 同时证明通过在镁铝水滑石前驱体结构中引入 Pd^{2+} 离子是制备镁铝复合氧化物负载纳米 Pd 催化剂的有效途径.

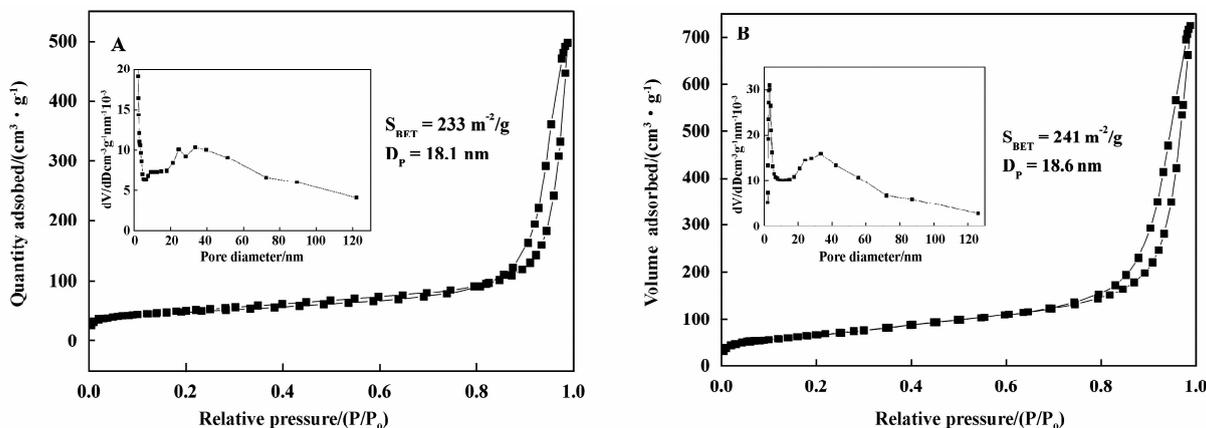


图 3 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 3 The adsorption and desorption isotherms of LDO (A) and R-Pd-LDO (B) sample (Inset: BJH pore diameter distribution)

2.4 TEM 结果分析

图 4A 和 4D 是催化剂 Pd-LDH 的扫描电镜和透射电镜图谱. 结合图 4A 和 4D 可知, 掺杂 Pd^{2+} 的镁铝水滑石前驱体表现为层状结构, 表面较光滑, 粗糙度较小, 保持了水滑石较好的层状结构, 表明 Pd^{2+} 的引入并没有对镁铝水滑石的结构产生明显的影响, 该结果与前述 XRD 的结论是一致的. 对 Pd^{2+} 掺杂的镁铝水滑石前驱体在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧、 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 氢气气氛下还原处理后所的催化剂 R-Pd-LDO 进行 SEM 和 TEM 表征 (图 4B 和 4E). 由图可知, 样品的水滑石层状结构得到了保持. 对比图 4D 和 4E 发现, 与负载 Pd^{2+} 的镁铝水滑石前驱体相比, 焙烧后催化剂的层状结构出现明显的结构收缩现象, 这是由于 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧处理后, 镁铝水滑石的层间水和层间阴离子完全脱除, 使粒子的粗糙度增加, 并且通过 XRD 表征以及已有研究可知, 在此温度下有少量尖晶石生成, 导致部分层状结构消失, 催化剂层

状结构出现收缩现象. 同时, 通过图 4E 可以清晰的观察到 Pd 纳米颗粒均匀的分散在镁铝复合氧化物的结构中, 大部分纳米颗粒以半暴露 (Pd 纳米颗粒部分被嵌入载体结构中, 部分暴露在外面) 的方式嵌入在载体的表面. 通过该方法合成的负载型 Pd 纳米颗粒催化剂中, Pd 纳米颗粒具有较小的粒径, 其平均粒径为 3.5 nm (图 4E). 该结果和 XRD 的结论是相一致的, 表明直接将 Pd^{2+} 通过共沉淀的方法掺杂入镁铝水滑石结构中, 一方面可以使得 Pd^{2+} 在镁铝水滑石前驱体结构中得到均匀的分散; 另一方面, 在镁铝水滑石前驱体中已经得到均匀分散的 Pd^{2+} 在后续焙烧以及还原处理过程中, 可以有效避免形成 Pd 纳米颗粒的团聚和长大.

图 4C 和 4F 分别是 R-Pd-LDO 循环使用 4 次后催化剂的 SEM 和 TEM 表征谱图以及 Pd 纳米颗粒的粒径分布图. 通过与未参加反应的 R-Pd-LDO 催化剂的 SEM 和 TEM 表征谱图 (图 4B 和 4D) 相比较

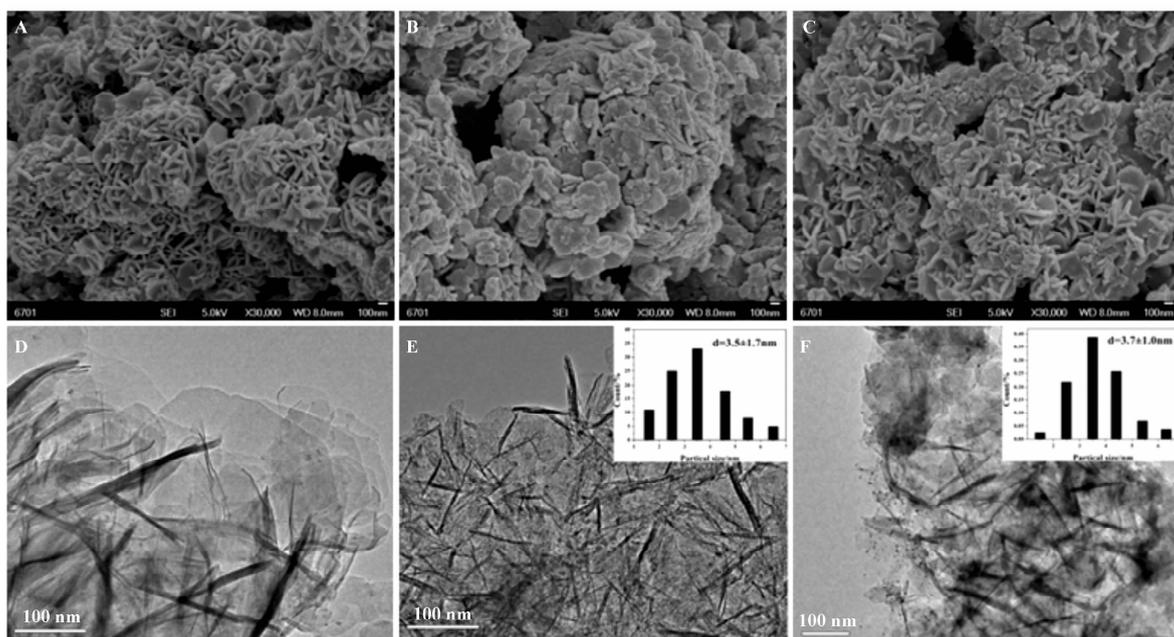


图4 催化剂的SEM表征结果

Fig. 4 The SEM images for Pd-LDH (A), R-2Pd-LDO (B) and reused 4 times catalyst (C); the TEM images for Pd-LDH (D), R-Pd-LDO (E) and the reused 4 times catalyst (F); and the corresponding histograms showing the average nanoparticles diameter of Pd in R-Pd-LDO (E), and the reused 4 times catalyst (F), respectively.

可知,循环使用后的催化剂在整体结构上与参加反应前的催化剂基本相同依然保持部分片层结构,比较Pd纳米颗粒的粒径分布图可知循环使用后的催化剂中Pd纳米颗粒平均粒径为3.7 nm,粒径范围未发生变化,说明使用共沉淀法通过合成掺杂Pd²⁺的镁铝水滑石作为前驱体制备负载Pd纳米颗粒的催化剂中,Pd纳米颗粒与在载体之间有较强相互作用,抑制了Pd纳米颗粒的团聚和长大。

2.5 催化剂活性

表1是不同催化剂对N-苄叉苯胺合成的影响。由表1可知,未负载Pd的LDO催化剂和未还原的Pd-LDO催化剂都未表现出催化活性,苯甲醇的转化率为0,还原后的R-Pd-LDO催化剂表现出很好的催化活性,在120 °C,反应6 h,苯甲醇的转化率和产物的选择性都>99%。通过已有报道^[2, 16-17]可知苯甲醇与苯胺合成亚胺反应是串联反应,首先苯甲醇脱氢生成苯甲醛,然后苯甲醛与苯胺缩合生成N-苄叉苯胺,在反应体系中需加入碱助剂来促进苯甲醇向苯甲醛的转化。由XPS表征结果可知,还原后的催化剂中Pd物种主要以Pd⁰形式存在,根据已有工作报道Pd⁰与Pd²⁺相比具有很强的脱氢能力^[27],有利于苯甲醇脱氢生成苯甲醛,从而促进苯甲醛与苯胺进一步缩合得到N-苄叉苯胺,这说明

Pd⁰是苯甲醇与苯胺合成N-苄叉苯胺的活性中心。因此,在反应过程中,LDO载体和未还原的Pd-LDO催化剂对该反应没有活性。同时,在该催化剂体系中,镁铝复合氧化物载体具有适中的碱性位^[17],对该反应的发生具有促进作用。因此,催化剂R-Pd-LDO在反应中展示了较好的反应活性和选择性。

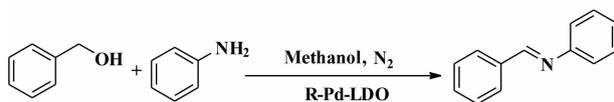


表1 不同催化剂对合成N-苄叉苯胺的影响

Table 1 The influence of different catalysts for the synthesis of N-benzylideneaniline^a

Entry	Catalyst	pH ^c	Conversion ^d /%	Selectivity ^e /%
1 ^b	LDO	10.1	N. R	N. R
2 ^b	Pd-LDO	10.1	N. R	N. R
3	R-Pd-LDO	10.2	>99	>99

a. Reaction conditions: benzyl alcohol (0.5 mmol), aniline (0.5 mmol), cat. (132 mg), methanol (3 mL), 120 °C, N₂ protection, 6 h; b. reaction time 24 h, N. R = no reaction; c. by suspension of catalyst (18 mg) in distilled water (3 mL) at 25 °C; d. the conversion of benzyl alcohol; e. the selectivity of N-benzylideneaniline.

为进一步优化反应条件,以 R-Pd-LDO 为催化剂研究了不同溶剂对反应活性的影响,实验结果如表2所示.表2中四种溶剂表现出不同的反应活

表2 不同溶剂对反应的影响

Table 2 The effect of solvent on the synthesis of N-benzylideneaniline^a

Entry	Solvent	Conversion ^b /%	Selectivity ^c /%
1	Methanol	>99	>99
2	Toluene	63	>99
3	Acetonitrile	33	57
4	Acetone	N. R	N. R

a. Reaction conditions: benzyl alcohol (0.5 mmol), aniline (0.5 mmol), cat. R-Pd-LDO (132 mg), solvent (3 mL), 120 °C, N₂ protection, 6 h, N. R= no reaction; b. the conversion of benzyl alcohol; c. the selectivity of N-benzylideneaniline.

性,甲醇为溶剂时反应活性最好,N-苄叉苯胺的选择性和苯甲醇的转化率均>99%;其次是甲苯和乙腈,其中甲苯为溶剂时 N-苄叉苯胺的选择性>99%;而丙酮为溶剂时无反应活性,苯甲醇的转化率为0.在多相催化反应中溶剂对催化活性中心与底物的相互接触有较大的影响^[28-29],在该催化体系中,甲醇为溶剂时,有利于 N-苄叉苯胺的合成.

进一步考察了不同反应温度和时间对合成 N-苄叉苯胺的影响.实验结果如表3所示,随着反应温度的升高,底物的转化率逐渐增加,在120 °C、6 h 完全转化为 N-苄叉苯胺.同时,随反应时间的延长反应物的转化率增加,在120 °C 的反应温度下,反应时间从4 h 延长至6 h 后,N-苄叉苯胺的收率从72% 增加到>99%. R-2Pd-LDO 催化剂在该反应体系中具有较好的 N-苄叉苯胺的选择性,在上述反应温度和时间下,其选择性都可达到99% 以上,说明该催化剂体系在甲醇为溶剂, N₂ 保护等实验条件下,对 N-苄叉苯胺有较高的选择性.

表3 不同温度和反应时间对反应的影响

Table 3 The effect of reaction time and temperature on synthesis of N-benzylideneaniline^a

Entry	Temperature/°C	Time/h	Conversion ^b /%	Selectivity ^c /%
1	80	6	33	>99
2	100	6	64	>99
3	120	4	72	>99
4	120	6	>99	>99

a. Reaction conditions: benzyl alcohol (0.5 mmol), aniline (0.5 mmol), cat. R-Pd-LDO (132 mg), methanol (3 mL), N₂ protection; b. the conversion of benzyl alcohol, c. the selectivity of N-benzylideneaniline.

催化剂的稳定性在液相反应中是非常关键的.我们对催化剂的稳定性进行了考察,在最优反应条件(120 °C, 6 h, N₂ 保护, 甲醇为溶剂, 催化剂 R-Pd-LDO 用量 132 mg)下,进行了 R-Pd-LDO 催化剂对合成 N-苄叉苯胺的循环实验.结果如图5所示,在循环实验过程中,催化剂的活性和选择性没有发生明显的下降,在循环使用4次后,产物选择性和收率均保持在94% 以上,对循环使用后的反应液离心分离,通过 ICP 对上层清液中游离的 Pd 进行检测, Pd 含量为 5.3 ppm. 上述结果表明采用共沉淀法直接将 Pd²⁺ 掺杂到镁铝水滑石前驱体中,通过直接焙烧、还原得到的镁铝复合金属氧化物负载纳米 Pd 催化剂具有良好的稳定性,这些现象与 XRD, XPS, TEM 分析结果是相一致的.

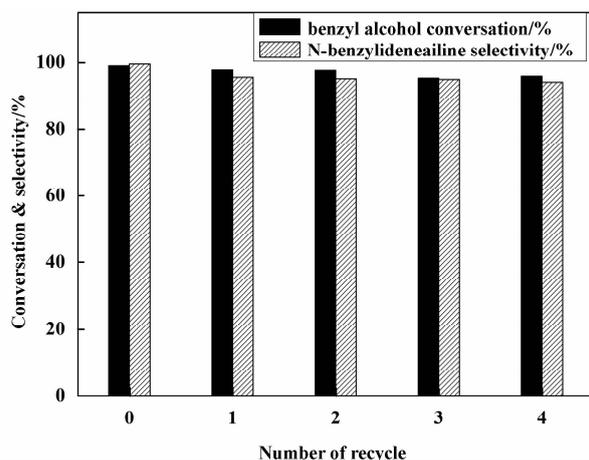


图5 催化剂的循环使用

Fig. 5 The reuse of R-Pd-LDO catalyst

3 结论

以共沉淀法制备的 Pd²⁺ 掺杂的水滑石为前驱体, 通过焙烧、还原可以直接得到镁铝复合金属氧化物负载纳米 Pd 催化剂. 该方法实现了具有较小粒径的 Pd 纳米颗粒 (3.5 nm) 在载体中的均匀分散. 同时, 该催化剂比表面积可以达到 241 m²/g, 得到的镁铝复合金属氧化物具有较好碱性位. 该催化剂由于具有分布较好的 Pd 纳米颗粒和载体适中的碱性位, 在苯甲醇与苯胺合成 N-苄叉苯胺反应中展示了良好的催化活性和 N-苄叉苯胺选择性, 在 120 °C, 甲醇为溶剂时产物收率可达到 99% 以上. 催化剂具有很好的稳定性, 在循环使用 4 次后, 催化活性未见明显下降.

参考文献:

- [1] Kwon M S, Kim S, Park S, *et al.* One-Pot Synthesis of imines and secondary amines by Pd-catalyzed coupling of benzyl alcohols and primary amines [J]. *J Org Chem*, 2009, **74**(7): 2877-2879.
- [2] Lan Y-S, Liao B-S, Liu Y-H, *et al.* Preparation of imines by oxidative coupling of benzyl alcohols with amines catalysed by dicopper complexes [J]. *Eur J Org Chem*, 2013, **2013**(23): 5160-5164.
- [3] Das B, Reddy M R, Reddy V S, *et al.* Novel and efficient lewis acids as catalysts for single-step synthesis of pyrano- and furoquinolines [J]. *Chem Lett*, 2004, **33**(11): 1526-1527.
- [4] Ma Y, Qian C T, Xie M H, *et al.* Lanthanide chloride catalyzed imino Diels-Alder reaction. One-pot synthesis of pyrano[3, 2-c]- and furo[3, 2-c] quinolines [J]. *J Org Chem*, 1999, **64**(17): 6462-6467.
- [5] Yadav J S, Reddy B V S, Srinivas R, *et al.* Lithium perchlorate/diethylether catalyzed aza-Diels-Alder reaction: An expeditious synthesis of pyrano, indeno quinolines and phenanthridines [J]. *Synlett*, 2001, **2001**(2): 240-242.
- [6] Constantino M, daSilva-Filho L, LacerdaJúnior V, *et al.* Fast and efficient synthesis of pyrano[3, 2-c] quinolines catalyzed by niobium(V) chloride [J]. *Synthesis*, 2008, **2008**(16): 2527-2536.
- [7] Chen Y, Lim H, Tang Q, *et al.* Solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol over Pd monometallic and Au-Pd bimetallic catalysts supported on SBA-16 mesoporous molecular sieves [J]. *Appl Catal A*, 2010, **380**(1/2): 55-65.
- [8] Shi Y, Yang H, Zhao X, *et al.* Au-Pd nanoparticles on layered double hydroxide: Highly active catalyst for aerobic oxidation of alcohols in aqueous phase [J]. *Catal Commun*, 2012, **18**: 142-146.
- [9] Gnanamgari D, Sauer E L O, Schley N D, *et al.* Iridium and ruthenium complexes with chelating N-heterocyclic carbenes: Efficient catalysts for transfer hydrogenation, beta-alkylation of alcohols, and N-alkylation of amines [J]. *Organometallics*, 2009, **28**(1): 321-325.
- [10] Xu C, Goh L Y, Pullarkat S A Efficient iridium-thioether-dithiolate catalyst for beta-alkylation of alcohols and selective imine formation via N-alkylation reactions [J]. *Organometallics*, 2011, **30**(23): 6499-6502.
- [11] Esteruelas M A, Honeczek N, Olivaán M, *et al.* Direct access to POP-type Osmium(II) and Osmium(IV) Complexes: Osmium a promising alternative to ruthenium for the synthesis of imines from alcohols and amines [J]. *Organometallics*, 2011, **30**(9): 2468-2471.
- [12] Jiang L, Jin L L, Tian H W, *et al.* Direct and mild palladium-catalyzed aerobic oxidative synthesis of imines from alcohols and amines under ambient conditions [J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(38): 10833-10835.
- [13] Blackburn L, Taylor R J K In situ oxidation-imine formation-reduction routes from alcohols to amines [J]. *Org Lett*, 2001, **3**(11): 1637-1639.
- [14] Sithambaram S, Kumar R, Son Y, *et al.* Tandem catalysis: Direct catalytic synthesis of imines from alcohols using manganese octahedral molecular sieves [J]. *J Catal*, 2008, **253**(2): 269-277.
- [15] Sun H, Su F Z, Ni J, *et al.* Gold supported on hydroxyapatite as a versatile multifunctional catalyst for the direct tandem synthesis of imines and oximes [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, **48**(24): 4390-4393.
- [16] Kegnæs S, Mielby J, Mentzel U V, *et al.* Formation of imines by selective gold-catalysed aerobic oxidative coupling of alcohols and amines under ambient conditions [J]. *Green Chem*, 2010, **12**(8): 1437.
- [17] Liu P, Li C, Hensen E J Efficient tandem synthesis of methyl esters and imines by using versatile hydrotalcite-supported gold nanoparticles [J]. *Chem Eur J*, 2012, **18**(38): 12122-12129.
- [18] Zhu J L, Zhang Y, Shi F, *et al.* Dehydrogenative amide synthesis from alcohol and amine catalyzed by hydrotalcite-supported gold nanoparticles [J]. *Tetrahedron Lett*, 2012, **53**(25): 3178-3180.
- [19] Zhang S, Liu Q, Fan G, *et al.* Highly-dispersed copper-based catalysts from Cu-Zn-Al layered double hydroxide

- precursor for gas-phase hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. *Catal Lett*, 2012, **142** (9): 1121–1127.
- [20] Tsyganok A I, Tsunoda T, Hamakawa S, *et al.* Dry reforming of methane over catalysts derived from nickel-containing Mg-Al layered double hydroxides [J]. *J Catal*, 2003, **213**(2): 191–203.
- [21] Zhan G, Hong Y, Mbah V T, *et al.* Bimetallic Au-Pd/MgO as efficient catalysts for aerobic oxidation of benzyl alcohol: A green bio-reducing preparation method [J]. *Appl Catal A*, 2012, **439/440**: 179–186.
- [22] Millange F, Walton R I, O'Hare D Time-resolved in situ X-ray diffraction study of the liquid-phase reconstruction of Mg-Al-carbonate hydrotalcite-like compounds [J]. *J Mater Chem*, 2000, **10**(7): 1713–1720.
- [23] Li P, He C, Cheng J, *et al.* Catalytic oxidation of toluene over Pd/Co₃AlO catalysts derived from hydrotalcite-like compounds: Effects of preparation methods [J]. *Appl Catal B*, 2011, **101**(3/4): 570–579.
- [24] Wang X, Wu G, Guan N, *et al.* Supported Pd catalysts for solvent-free benzyl alcohol selective oxidation: Effects of calcination pretreatments and reconstruction of Pd sites [J]. *Appl Catal B*, 2012, **115/116**: 7–15.
- [25] Shen J Y, Kobe J M, Chen Y, *et al.* Synthesis and surface acid/base properties of magnesium-aluminum mixed oxides obtained from hydrotalcites [J]. *Langmuir*, 1994, **10**(10): 3902–3908.
- [26] Bao Yu-hong (包玉红), Wang jiang (王 奖), Bao Yong-sheng(包永胜), *et al.* The production of Cu-Mg-Al hydrotalcite like compounds and the performance of the synthesis of diaryl ether Cu-Mg-Al 类水滑石的制备及其对二苯醚合成的催化性能研究 [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(6): 548–555.
- [27] Keresszegi C, Grunwaldt J-D, Mallat T, *et al.* In situ EXAFS study on the oxidation state of Pd/Al₂O₃ and Bi-Pd/Al₂O₃ during the liquid-phase oxidation of 1-phenylethanol [J]. *J Catal*, 2004, **222**(1): 268–280.
- [28] Studer M, Blaser H U, Exner C Enantioselective hydrogenation using heterogeneous modified catalysts: An update [J]. *Adv Synth Catal*, 2003, **345**(1/2): 45–65.
- [29] Li Ze-long(李泽龙), Liu Jian-hua(刘建华), Li Jin-lei(李金磊), *et al.* Direct hydrogenation of nitroarenes and One-Pot amidation using formic acid over hereogeneous palladium catalyst 钯催化甲酸为氢源的芳硝基化合物直接加氢和一锅法酰胺化 [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 393–399.

Preparation of Pd Nanoparticles Supported on Mg-Al Mixed Metal Oxide Catalysts for One-pot Synthesis Imine from Alcohol and Primary Amine

SUN Fan^{1,2}, LI Ze-long², LIU Pu^{1*}, LI Fu-wei^{2*}

- (1. The College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;
2. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The palladium nanoparticles supported on the Mg-Al mixed metal oxide catalysts were prepared by co-precipitation. X-ray powder diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectrometer (XPS), Transmission electron microscope (TEM), etc. were used to characterize the materials, and the results indicated that the palladium nanoparticles with small particle size (3.5 nm) were homogeneous dispersed on the surface of the supports. The catalysts exhibited high catalytic performance and selectivity in one-pot synthesis of *N*-benzylideneaniline from benzyl alcohol and aniline under the optimized conditions. The recycle experiments revealed that the obvious losses of conversion and selectivity were not observed, and the supported Pd nanoparticle catalysts showed high stability.

Key words: Pd nanoparticle; Mg-Al-hydrotalcite; heterogeneous catalysis; *N*-benzylideneaniline