

Pd@sPS-NMe₂/AC 纳米催化剂制备及在偶联反应中的应用

姜佳林, 姜 磊, 侯召民, 郭 方*

(大连理工大学 化工学院高分子材料系, 辽宁 大连 116024)

摘要: 用胺基功能化间规聚苯乙烯(sPS-NMe₂)与活性炭(AC)分别利用混合沉降法(MP)、混合挥发法(MV)及直接聚合法(DP)制备了sPS-NMe₂/AC复合载体. sPS-NMe₂/AC吸附还原PdCl₂后获得Pd@sPS-NMe₂/AC催化剂. 采用扫描电镜和透射电镜对sPS-NMe₂/AC和Pd@sPS-NMe₂/AC形貌进行了分析, 考察了sPS-NMe₂/AC复合方法、用量对其形貌、负载Pd金属的影响, 发现MV法获得的sPS-NMe₂/AC在其质量比大于1/3时sPS-NMe₂可均匀覆盖AC, Pd纳米粒子为3 nm左右, 均匀稳定分散. 该催化剂在“借氢”、Suzuki-Miyaura、Heck和Sonogashira偶联反应中表现出了优异的催化性能.

关键词: 间规聚苯乙烯; 活性炭; 钯; 偶联反应

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

纳米金属催化剂因其优异的催化性能在有机合成领域具有极其广泛的应用, 但纳米尺寸的金属表面能高, 易发生团簇聚集, 变成催化效率低的大尺寸聚集体^[1-2]. 高比表面积的载体不仅可以有效稳定纳米金属, 而且载体结构也直接影响催化性能. 常用的无机载体如活性炭、分子筛、金属氧化物等比表面积大、稳定性好、强度高、价格低廉. 相较于无机载体, 聚合物载体具有结构设计性强、表面功能基团可控、可加工及韧性优异等特点^[3-5]. 结合无机载体和聚合物载体的优势, 以聚合物/无机物复合材料为载体负载纳米金属可进一步提升纳米金属催化剂的催化性能. 最近Kobayashi课题组^[6-8]将含有羟基、环氧基团的聚苯乙烯基聚合物/碳黑作为载体负载Au、Pt、Ru及Au-Pt、Au-Pd、Rh-Ag双金属, 获得了粒径为5 nm的纳米金属催化剂, 这些催化剂在醇的选择性氧化、迈克尔加成反应中具有优异的催化性能. 该课题组还研究了聚硅烷/氧化铝作为载体负载Pd、Rh-Pt金属, 获得了粒径在5 nm的纳米金属催化剂, 这两种纳米金属催化剂在烯烃加氢还原反应中也表现出优异的催化性能^[9-10]. 聚合物/无机物复合载体可实现纳米金属的稳定分散.

目前作为载体使用的聚合物主要有聚苯乙烯、

聚硅烷和聚烯烃. 聚苯乙烯是物理化学性质较为优异的载体, 它独特的主链结构不仅对催化组分具有兼容性, 而且能够提供更接近均相催化的化学环境^[11-12]; 直接聚合、后功能化及交联等方法也使聚苯乙烯更易制成多孔、高比表面积的功能化聚合物载体^[5,13]. 但是目前使用的聚苯乙烯载体主链为无规结构, 主链结构的无序导致其存在耐热、耐腐蚀性差、强度低等缺陷. 我们课题组利用胺基功能化间规聚苯乙烯(sPS-NMe₂)作为载体, 通过氨基和间规结构配合钯金属, 获得了纳米钯催化剂Pd@sPS-NMe₂, 该催化剂以甲醇为甲基化试剂可高活性地催化酮甲基化反应^[14]. 在此基础上, 我们以sPS-NMe₂/活性炭复合载体负载钯金属, 探究了复合方法对催化剂形貌及催化性能的影响规律, 并将其应用于“借氢”、Suzuki-Miyaura、Heck和Sonogashira偶联反应.

1 实验材料和方法

1.1 化学试剂

p-N,N-二甲基氨基苯乙烯间规聚合物(sPS-NMe₂)按照文献[14]进行制备; 活性炭粉末(AC, 比表面积1500 m²/g)购自江苏竹溪活性炭有限公

收稿日期: 2019-12-10; 修回日期: 2020-01-15.

基金项目: 国家自然科学基金项目(21674016)(The National Natural Science Foundation of China(21674016)).

作者简介: 姜佳林(1995-), 男, 硕士研究生, E-mail: jji0620@mail.dlut.edu.cn (Jiang Jia-lin (1995-), male, Master Degree, E-mail: jji0620@mail.dlut.edu.cn).

* 通讯联系人, 郭方(1981-), 女, 大连理工大学副教授, 博士生导师, E-mail: guofang@dlut.edu.cn; Tel: 0411-84986337.

司;氯化钼购自 aladdin 公司;三异丁基铝正己烷溶液(1.1 mol/L)、4-溴苯乙酮、4-碘苯乙酮、苯硼酸、丙烯酸甲酯、苯乙烯、苯乙炔购自安耐吉化学。

1.2 催化剂合成

1.2.1 sPS-NMe₂/AC 复合载体的制备 混合沉降法(MP)制备 sPS-NMe₂/AC 载体: 20 g 活性炭加入 3 mol/L 的 NaOH 水溶液 400 mL, 60 °C 搅拌 6 h 过滤并用去离子水洗涤至中性, 干燥后 120 °C 真空加热 12 h 获得碱洗 AC. 向两口瓶中加入 sPS-NMe₂ 和 1,1,2,2,-四氯乙烷(聚合物浓度 0.05 g/mL), 80 °C 搅拌至聚合物溶解, 定量加入碱洗 AC, 继续搅拌 24 h 获得悬浊液. 向悬浊液中缓慢加入大量甲醇析出固体, 用甲醇洗涤后 40 °C 真空干燥 24 h, 得到 MP 法制备的 sPS-NMe₂/AC 载体。

混合挥发法(MV)制备 sPS-NMe₂/AC 载体: 在 80 °C 下将 MP 法中悬浊液真空缓慢抽干溶剂, 得到黑色固体, 用大量甲醇洗涤后 40 °C 真空干燥 24 h, 得到 MV 法制备的 sPS-NMe₂/AC 载体。

直接聚合法(DP)制备 sPS-NMe₂/AC 载体: 在手套箱中向茄型瓶中依次加入 3 g 经 150 °C 真空加热 24 h 的 AC、10 mL 正己烷、22 mol 三异丁基铝正己烷溶液, 搅拌 5 d 后过滤, 用正己烷洗涤干燥后获得三异丁基铝处理的 AC. 向茄型瓶中加入定量三异丁基铝处理的 AC、*p*-N,N-二甲基胺基苯乙烯(浓度 0.05 g/mL)、甲苯搅拌 24 h, 将溶有 19 μmol (C₅Me₄SiMe₃)Sc(CH₂C₆H₄NMe-o)₂ 和 19 μmol [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] 的 2 mL 甲苯溶液快速加入茄型瓶中, 搅拌 12 h, 加少量甲醇终止反应, 随后缓慢加入大量甲醇, 析出固体用甲醇洗涤后 40 °C 真空干燥 24 h, 得到 DP 法制备的 sPS-NMe₂/AC 载体。

1.2.2 Pd@sPS-NMe₂/AC 催化剂的制备 在茄型瓶中将 0.5 g 研磨的 sPS-NMe₂/AC 载体分散在 10 mL 甲醇中, 逐滴加入 15 mL 甲醇 50 °C 超声溶解的 0.026 g PdCl₂ 和 0.018 g NaCl, 室温下搅拌 12 h 后加入 0.104 g K₂CO₃, 80 °C 回流 2 h, 冷却过滤并用去离子水和甲醇洗涤后 40 °C 真空干燥 24 h, 得到 Pd@sPS-NMe₂/AC (Pd 含量 3.0% (重量百分比)) 催化剂。

1.3 催化剂及反应产物分析

sPS-NMe₂/AC 复合载体的形貌由日立公司 SU8200 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM)测试, 加速电压 5 kV. 制样方法: 将少量样品固定于导电胶上, 表面喷金 60 s 后进行测试. Pd@sPS-NMe₂/

AC 催化剂的形貌由 FEI 公司 Tecnai G2 F30 型透射电子显微镜(TEM)测试, 加速电压 300 kV. 制样方法: 取 5 mg 样品加入 5 g 乙醇制成 0.1% (重量百分比) 的悬浮液, 悬浮液经搅拌过夜后滴在一侧附有导电碳膜的铜网上, 待乙醇挥发后进行测试. 苯乙酮与甲醇甲基化反应产物由浙江福立分析仪器有限公司 GC9710 型气相色谱仪(GC)分析. 分析条件: FID 检测; KB-5 毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×1 μm)、气化室温度 280 °C、检测器温度 280 °C、载气为 N₂、异丁酰苯为外标; 柱温采用程序升温: 80 °C 保留 2 min, 以 20 °C/min 的速率程序升温至 270 °C, 保留 20 min.

1.4 偶联反应方法

苯乙酮与甲醇甲基化反应方法: 在反应瓶中依次加入 Pd@sPS-NMe₂/AC (17.9 mg, 0.005 mmol Pd)、苯乙酮(1 mmol)、KOH(2 mmol)、MeOH(2 mL) 密封后于 120 °C 油浴中加热 12 h, 冷却过滤反应液, 反应液分析见参考文献[14].

4-溴苯乙酮与丙烯酸甲酯或苯乙烯反应方法: 在反应瓶中依次加入 Pd@sPS-NMe₂/AC (17.9 mg, 0.005 mmol Pd)、4-溴苯乙酮(0.5 mmol)、丙烯酸甲酯或苯乙烯(0.6 mmol)、K₂CO₃(2 mmol)、DMF(2 mL) 密封, 加热反应. 反应结束后冷却过滤反应液, 滤液浓缩柱层析分离。

4-碘苯乙酮与苯乙炔反应方法: 在反应瓶中依次加入 Pd@sPS-NMe₂/AC (17.9 mg, 0.005 mmol Pd)、4-碘苯乙酮(0.5 mmol)、苯乙炔(0.6 mmol)、Na₃PO₄·12H₂O(1 mmol)、^{*i*}PrOH/H₂O=1/1 (V/V) (2 mL) 密封, 加热反应. 反应结束后冷却过滤反应液, 滤液用乙酸乙酯萃取, 无水 MgSO₄ 干燥, 浓缩后柱层析分离。

4-溴苯乙酮与苯硼酸反应: 在反应瓶中依次加入 Pd@sPS-NMe₂/AC (17.9 mg, 0.005 mmol Pd)、4-溴苯乙酮(0.5 mmol)、苯硼酸(0.6 mmol)、K₂CO₃(2 mmol)、MeOH/H₂O=2/1 (V/V) (2 mL) 密封, 加热反应. 反应结束后冷却过滤反应液, 滤液用乙酸乙酯萃取, 无水 MgSO₄ 干燥, 浓缩后柱层析分离。

1.5 Pd@sPS-NMe₂/AC 催化剂重复使用

在反应瓶中依次加入 Pd@sPS-NMe₂/AC (17.9 mg, 0.005 mmol Pd)、4-溴苯乙酮(0.5 mmol)、苯硼酸(0.6 mmol)、K₂CO₃(2 mmol)、MeOH/H₂O=2/1 (V/V) (2 mL) 密封后于 80 °C 油浴中加热 0.5 h, 反应结束后冷却过滤反应液, 滤液用乙酸乙酯萃取,

无水 MgSO_4 干燥后经气相色谱分析. $\text{Pd}@s\text{PS-NMe}_2/\text{AC}$ 催化剂经去离子水、甲醇洗涤后用于下一次反应.

2 结果与讨论

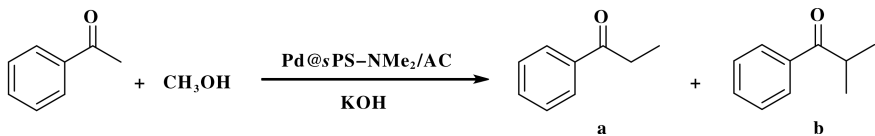
2.1 $s\text{PS-NMe}_2/\text{AC}$ 复合载体制备及其催化性能

首先以苯乙酮与甲醇“借氢”偶联反应为模型

反应, 考察 $s\text{PS-NMe}_2/\text{AC}$ 复合载体的制备方法及其复合比例对催化性能的影响, 详细结果列于表 1. 以纯聚合物 $s\text{PS-NMe}_2$ 为载体获得的 $\text{Pd}@s\text{PS-NMe}_2$ 催化剂催化苯乙酮与甲醇 120 $^{\circ}\text{C}$ 反应 12 h, 苯乙酮转化率 96%, 其中对双甲基化产物 **b** 选择性为 98% (表 1, Entry 1)^[14]. 以纯活性炭为载体获得的 $\text{Pd}@ \text{AC}$ 催化剂, 相同条件苯乙酮转化率仅有 32%, 其

表 1 $\text{Pd}@s\text{PS-NMe}_2/\text{AC}$ 催化苯乙酮与甲醇反应

Table 1 Methylation of acetophenone with methanol by $\text{Pd}@s\text{PS-NMe}_2/\text{AC}$ catalysts^a



Entry	$s\text{PS-NMe}_2/\text{AC}$		Conversion ^c /%	Selectivity/% ^c	
	Method ^b	Mass ratio		a	b
1	—	1 : 0	96	2	98
2	—	0 : 1	32	88	12
3	MP	2 : 1	70	40	60
4	MV	2 : 1	100	7	93
5	DP	2 : 1	97	4	96
6	DP	1 : 2	82	32	68
7	MV	1 : 1	99	5	95
8	MV	1 : 2	100	5	95
9	MV	1 : 3	100	6	94
10	MV	1 : 5	91	24	76

a. Reaction condition: acetophenone (1 mmol), methanol (2 mL), [Pd] (0.005 mmol), KOH (2 mmol), 120 $^{\circ}\text{C}$, 12 h;
b. MP: dropping methanol into the mixed solution of $s\text{PS-NMe}_2$ and AC; MV: volatilizing solvent of the mixed solution of $s\text{PS-NMe}_2$ and AC; DP: polymerization of *p*-N,N-dimethylaminostyrene in the presence of AC; c. GC yield

中双甲基化产物 **b** 选择性仅 12% (表 1, Entry 2). 活性炭负载催化剂 $\text{Pd}@ \text{AC}$ 的催化性能远低于聚合物负载催化剂 $\text{Pd}@s\text{PS-NMe}_2$.

固定 $s\text{PS-NMe}_2$ 与 AC 的质量比为 2/1, 采用 3 种复合方法制备 $s\text{PS-NMe}_2/\text{AC}$ 复合载体: (1) $s\text{PS-NMe}_2$ 溶解后与 AC 均匀混合后甲醇沉降 (MP 方法)、(2) $s\text{PS-NMe}_2$ 溶解后与 AC 均匀混合后挥发溶剂 (MV 方法)、(3) 单体与活性炭混合聚合 (DP 方法). 3 种 $s\text{PS-NMe}_2$ 和 AC 复合方法获得的复合载体负载钯催化苯乙酮和甲醇反应性能见表 1、Entry 3-5. 苯乙酮与甲醇 120 $^{\circ}\text{C}$ 反应 12 h, 采用 MP 方法制备的 $\text{Pd}@s\text{PS-NMe}_2/\text{AC}$ 催化剂, 苯乙酮转化率

70%, 双甲基化产物 **b** 选择性 60% (表 1, Entry 3); 采用 MV 方法制备的 $\text{Pd}@s\text{PS-NMe}_2/\text{AC}$ 催化剂, 苯乙酮转化率 100%, 双甲基化产物 **b** 选择性 93% (表 1, Entry 4); 采用 DP 方法制备的 $\text{Pd}@s\text{PS-NMe}_2/\text{AC}$ 催化剂, 苯乙酮转化率 97%, 双甲基化产物 **b** 选择性 96% (表 1, Entry 5). MV 和 DP 方法获得的复合载体与纯聚合物载体催化性能相当, 均表现了优异的催化性能, 而 MP 方法获得的复合载体催化效果远不及 MV 和 DP 两种方法. 采用 SEM 分析 3 种方法获得的 $s\text{PS-NMe}_2/\text{AC}$ 复合载体形貌如图 1 所示. MP 方法获得的 $s\text{PS-NMe}_2/\text{AC}$ 复合载体 $s\text{PS-NMe}_2$ 与 AC 呈现完全分离的状态, 二者并未

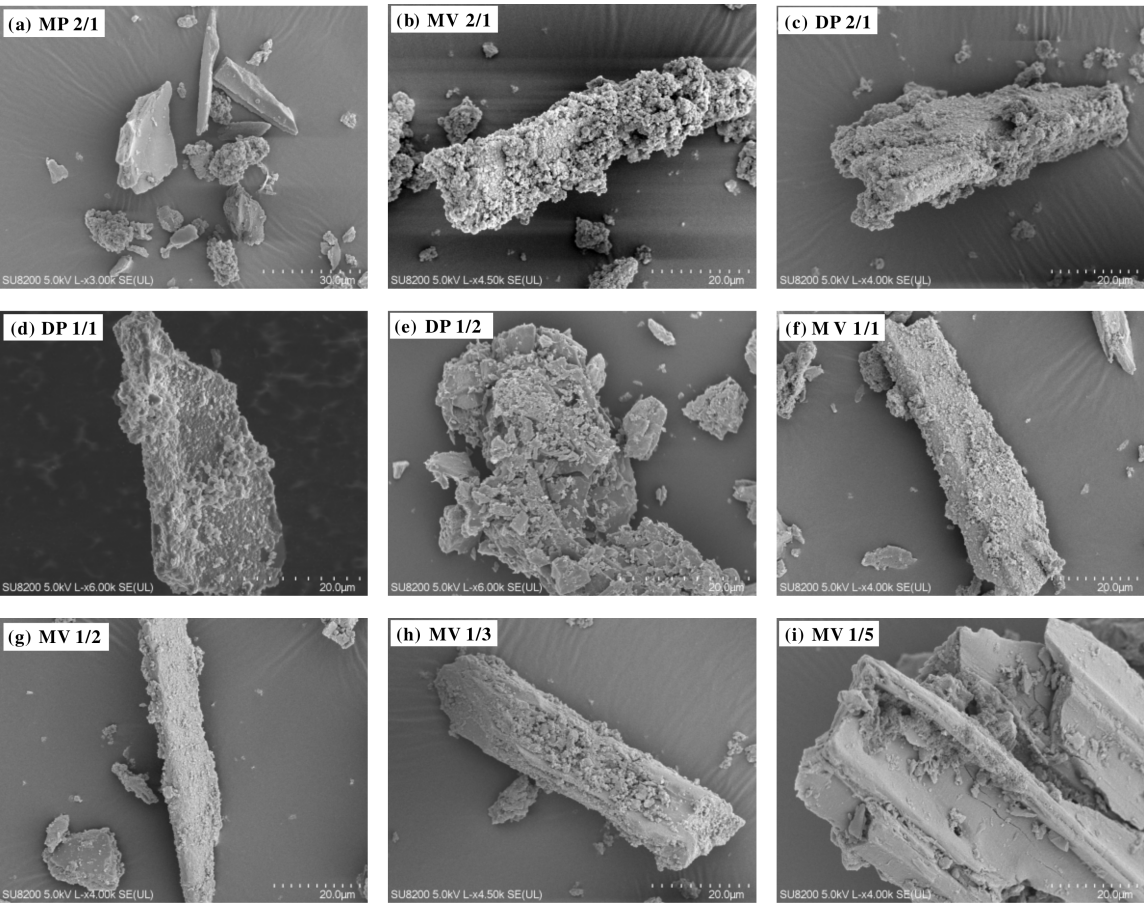


图 1 sPS-NMe₂/AC 载体 SEM 图

Fig.1 SEM images of sPS-NMe₂/AC

很好复合(图 1a);而 MV 和 DP 两种方法获得的 sPS-NMe₂/AC 复合载体 sPS-NMe₂包裹在 AC 表面,实现了较好的复合(图 1b 和 c).考察 sPS-NMe₂、AC、3 种方法制备的 sPS-NMe₂/AC 复合载体对 PdCl₂吸附发现:相同条件下,0.5 g 聚合物 sPS-NMe₂需要 8 h 才能将甲醇溶液中的 0.026 gPdCl₂吸附完全,AC 即使 8 h 也无法将 PdCl₂完全吸附,MP 方法获得的复合载体 6 h 实现 PdCl₂完全吸附,而 MV 和 DP 方法获得复合载体 sPS-NMe₂/AC 3 h 即可实现 PdCl₂完全吸附.高比表面积 of AC 与含有氨基的聚合物 sPS-NMe₂良好复合使得复合载体表现了最为优异的吸附性能.

Pd@sPS-NMe₂、Pd@ AC、3 种方法获得的 Pd@sPS-NMe₂/AC 催化剂的 TEM 如图 2 所示. Pd@sPS-NMe₂催化剂中 3 nm 左右的 Pd 在载体上均匀分散(图 2a);而 Pd@ AC 催化剂中 Pd 发生团簇(图 2b),粒径约 25 nm;AC 对 Pd 粒子的稳定作用远低于 sPS-NMe₂. MP 方法获得的 Pd@sPS-NMe₂/AC 催

化剂中有 3 nm 的 Pd 粒子和团簇约 15 nm 的 Pd 粒子,没有很好复合的 sPS-NMe₂和 AC 无法获得均一的小粒径 Pd 纳米粒子(图 2c);MV 和 DP 方法获得的 Pd@sPS-NMe₂/AC 催化剂中 3 nm 左右的 Pd 粒子在载体上均匀分散(图 2d 和 e).由上述结果可知良好复合的 sPS-NMe₂/AC 对 Pd 粒子具有更好的吸附和稳定作用.小纳米 Pd 均匀分散使得 MV 和 DP 方法获得的 Pd@sPS-NMe₂/AC 催化剂在苯乙酮与甲醇“借氢”偶联反应具有优异的催化性能.

降低 sPS-NMe₂与 AC 比例,DP 法 1/1 复合的 sPS-NMe₂/AC 载体,与 2/1 复合的 sPS-NMe₂/AC 载体相比包裹 AC 的 sPS-NMe₂厚度减小, sPS-NMe₂仍能均匀包裹 AC 表面,未见到大量裸露的 AC 表面(图 1d);而 DP 法 1/2 复合的 sPS-NMe₂/AC 载体 sPS-NMe₂仅能覆盖部分 AC 表面,大部分 AC 表面呈现裸露状态(图 1e).由 DP 法 1/2 复合的 sPS-NMe₂/AC 载体获得的 Pd@sPS-NMe₂/AC 催化剂 TEM 表明 Pd 金属粒径为 3 与 15 nm 共存(图 2f),

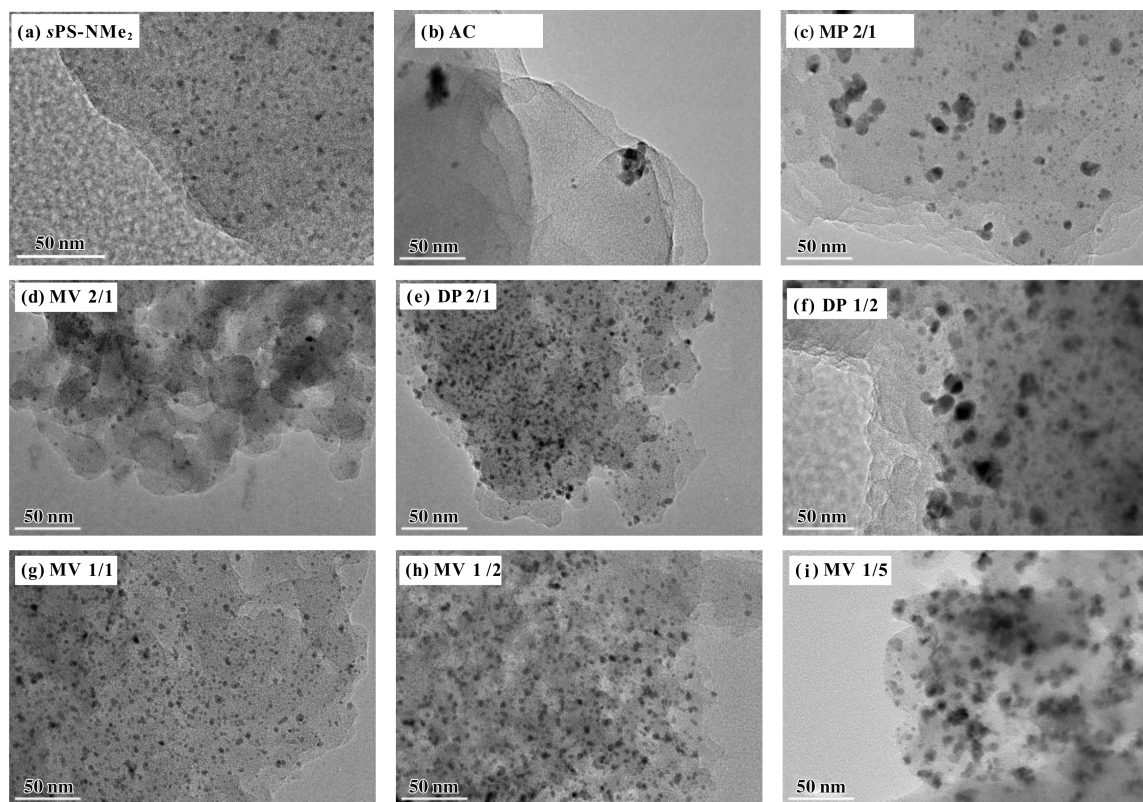


图 2 Pd@sPS-NMe₂, Pd@AC 及 Pd@sPS-NMe₂/AC 的 TEM 图

Fig.2 TEM images of Pd@sPS-NMe₂, Pd@AC and Pd@sPS-NMe₂/AC

其催化性能明显下降, 相同反应条件下苯乙酮的转化率为 82%, 双甲基化产物 **b** 选择性仅为 68% (表 1, Entry 6). 降低 sPS-NMe₂ 与 AC 比例, MV 法 1/1 和 1/2 复合的 sPS-NMe₂/AC 载体, 包裹 AC 的 sPS-NMe₂ 厚度也大大减小, 但 sPS-NMe₂ 依旧可以均匀的覆盖在 AC 表面, 大部分 AC 表面仍呈现包裹状态 (图 1f 和 g). 采用 MV 法继续降低 sPS-NMe₂ 与 AC 比例至 1/3, sPS-NMe₂ 仍能包裹大部分 AC, 有少量 AC 表面无法连续覆盖 sPS-NMe₂ (图 1h). 采用 MV 法继续降低 sPS-NMe₂ 与 AC 比例至 1/5, sPS-NMe₂ 已无法均匀连续的覆盖在 AC 表面, AC 表面大面积裸露 (图 1i). 由 MV 法 1/1、1/2、1/5 复合的 sPS-NMe₂/AC 载体获得的 Pd@sPS-NMe₂/AC 催化剂 TEM 表明: 1/1 和 1/2 复合的 sPS-NMe₂/AC 载体获得催化剂中 3 nm 左右的 Pd 粒子在载体上均匀分散 (图 2g 和 h); 1/5 复合的 sPS-NMe₂/AC 载体获得催化剂中 Pd 粒子粒径大于 10 nm, 形成部分团簇 (图 2i). 对于苯乙酮与甲醇甲基化反应由 MV 法 1/1、1/2、1/3 复合的 sPS-NMe₂/AC 载体可以均匀负载 3 nm 的 Pd 纳米粒子, 其催化性能均十

分优异, 苯乙酮的转化率为 100%, 双甲基化产物 **b** 选择性高于 94% (表 1, Entry 7-9). 由 MV 法 1/5 复合的 sPS-NMe₂/AC 载体已无法获得小纳米粒径的催化剂, 苯乙酮的转化率为 91%, 双甲基化产物 **b** 选择性仅为 76% (表 1, Entry 10).

由上述结果可知 MV 和 DP 方法获得的 Pd@sPS-NMe₂/AC 催化剂的形貌和催化性能受复合载体的比例影响, 采用 DP 方法得到的催化剂仅能在 AC 加入量小于或等于 sPS-NMe₂ 量时有较好的催化性能, 而采用 MV 方法得到的催化剂在 AC 加入量为 sPS-NMe₂ 的 3 倍时仍能保持优异的催化性能. 可能原因在于 DP 方法在 AC 悬浮液中聚合单体, 小分子单体会大量吸附到 AC 孔道中进行聚合, 当 AC 与单体比例增加时单体形成的 sPS-NMe₂ 聚集在聚合物孔道中, 导致活性炭表面裸露, 聚合物和载体无法良好复合, 导致催化性能下降. 而 MV 方法 AC 对溶液中大分子 sPS-NMe₂ 的吸附能力较差, 当 sPS-NMe₂ 与 AC 降低时, 不充足的 sPS-NMe₂ 大部分存在于溶液中, 真空缓慢抽干溶剂大部分 sPS-NMe₂ 逐渐析出仍够包裹住 AC 表面, sPS-NMe₂ 和

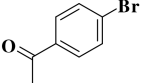
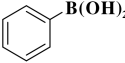
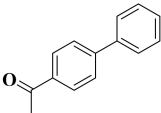
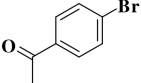
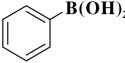
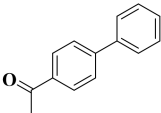
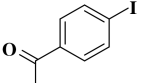
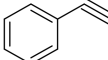
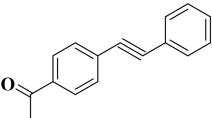
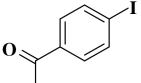
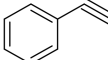
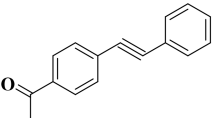
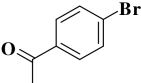
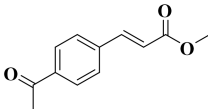
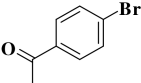
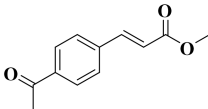
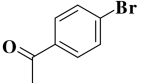
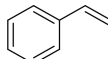
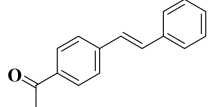
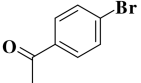
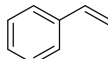
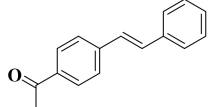
AC 仍能良好复合, 催化性能仍十分优异.

2.2 Pd@sPS-NMe₂/AC 催化 C—C 偶联反应的性能

Heck、Sonogashira、Suzuki-Miyaura 等 C—C 偶联反应可以高效合成一系列双芳环及烯炔烃结构化

合物, 已经在生物、医药、材料等方面广泛应用^[15-18], 因此我们采用 MV 方法获得 Pd@ sPS-NMe₂/AC 催化剂考察其催化 Heck、Sonogashira 和 Suzuki-Miyaura 偶联反应的催化性能, 结果见表 2.

表 2 Pd@sPS-NMe₂/AC 催化 C—C 偶联反应
Table 2 C—C coupling reactions by Pd@ sPS-NMe₂/AC^a

Entry	Aryl halide	Substrate	Solvent	Base	T /℃	t /h	Product	Yield ^b /%
1			MeOH/H ₂ O (2/1)	K ₂ CO ₃	60	1		96
2					80	0.5		99
3			<i>i</i> PrOH/H ₂ O (1/1)	Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	60	1		94
4					80	0.5		98
5			DMF	K ₂ CO ₃	120	2		90
6					150	1		96
7			DMF	K ₂ CO ₃	120	5		91
8					150	1		94

a. Conditions; aryl halide (0.5 mmol), substrate (0.6 mmol), Pd@ sPS-NMe₂/AC (0.5%, 1/1), base (1 mmol), solvent (2 mL), under air; b. isolated yield

文献表明 Pd/C^[19] 和以多孔有机聚合物为载体负载的 Pd 催化剂^[20] 实现了 4-溴苯乙酮与苯硼酸间高效的 Suzuki 反应, 80 ℃ 反应 30 min 获得偶联产物 4-乙酰联苯的收率高达 99%. 我们合成的 Pd@ sPS-NMe₂/AC 催化 4-溴苯乙酮与苯硼酸反应, 60 ℃ 反应 1 h 偶联产物收率为 96% (表 2, Entry 1), 温度升高至 80 ℃ 反应 0.5 h 偶联产物收率也高达 99% (表 2, Entry 2). 文献表明 Pd/C 在 Na₃PO₄ · 12H₂O 存在下催化 4-碘苯乙酮与苯乙炔 Sonogashira 反应, 80 ℃ 反应 2 h 偶联产物 4-(苯乙炔基)苯乙酮收率达 98%^[21]. 同样条件下我们合成的 Pd@ sPS-NMe₂/AC 催化 4-碘苯乙酮与苯乙炔反应, 60 ℃ 反应 1 h 偶联产物的收率为 94% (表 2, Entry 3), 将温度升高至 80 ℃ 反应 0.5 h 偶联产物的收率高达 98% (表 2, Entry 4), 催化性能优于文献报道. 文献表明 Pd/C 催化 4-溴苯乙酮与丙烯酸甲酯间 Heck 反应, 120 ℃ 反应 8 h 偶联产物 3-(4-乙酰基苯基)丙烯酸甲酯的收率 100%^[22]. 我们合成的 Pd@ sPS-

NMe₂/AC 催化 4-溴苯乙酮与丙烯酸甲酯反应, 120 ℃ 反应 2 h 偶联产物的收率达 90% (表 2, Entry 5), 温度升高至 150 ℃ 反应 1 h 偶联产物的收率就高达 96% (表 2, Entry 6), 催化性能优于文献报道. 文献表明 Pd/C 催化 4-溴苯乙酮与苯乙烯间 Heck 反应, 120 ℃ 反应 8 h 偶联产物 4-(苯乙炔基)苯乙酮的收率为 94%^[22]. 我们合成的 Pd@ sPS-NMe₂/AC 催化 4-溴苯乙酮与苯乙烯反应, 120 ℃ 反应 5 h 偶联产物的收率达 91% (表 2, Entry 7), 温度升高至 150 ℃ 反应 1 h 偶联产物的收率就高达 94% (表 2, Entry 8), 催化性能优于文献报道.

2.3 催化剂的重复使用性能

以 4-溴苯乙酮和苯硼酸的 Suzuki 偶联反应为模型反应, 考察 Pd@ sPS-NMe₂/AC 催化剂循环使用的催化性能, 实验结果见图 3. Pd@ sPS-NMe₂/AC 催化剂过滤洗涤后直接用于下次反应, 重复使用 5 次后, 催化活性没有明显降低, 产物收率仍能达 92% 以上, Pd@ sPS-NMe₂/AC 催化剂具有优异的稳

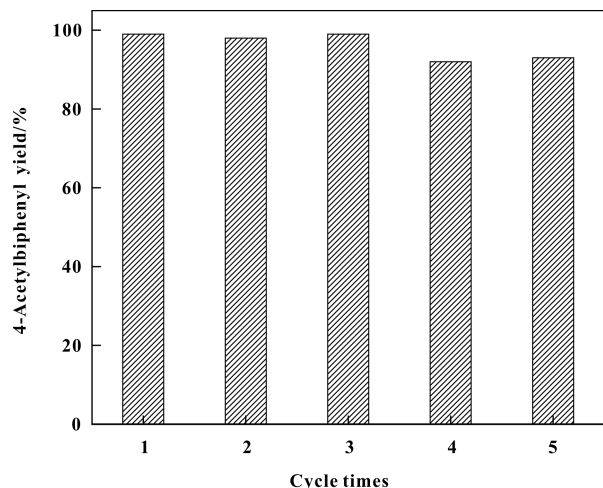


图3 催化剂 Pd@sPS-NMe₂/AC 在 Suzuki 反应中的重复使用性能

Fig.3 Reusability of the Pd@sPS-NMe₂/AC catalyst in the Suzuki reaction

定性. 以上结果表明 Pd@sPS-NMe₂/AC 催化 C—C 偶联反应表现出了优异的催化性能.

3 结论

sPS-NMe₂与 AC 通过 MV 方法复合, 在其质量比大于等于 1/3 时 sPS-NMe₂可以均匀的覆盖在 AC 表面, 大部分 AC 表面呈现包裹状态. sPS-NMe₂良好覆盖在 AC 表面可以保证 PdCl₂的快速吸附, 还原 PdCl₂后获得 3 nm 左右的 Pd 纳米粒子, 均匀分散的 Pd@sPS-NMe₂/AC 催化剂上. 这样的 Pd@sPS-NMe₂/AC 催化剂在苯乙酮与甲醇“借氢”偶联反应、Suzuki-Miyaura、Heck 和 Sonogashira 偶联反应中表现了优异的催化性能. Pd@sPS-NMe₂/AC 催化剂具有优异的稳定性, 循环使用 5 次催化性能仍能很好保持.

参考文献:

[1] a. Wu Li(吴莉), Long Yu(龙雨), Ma Jian-tai(马建泰), *et al.* Research progress of catalytic system for suzuki reaction (Suzuki 反应中催化体系的研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2019, **33**(3): 263–273.
b. Sun Chang-hang(孙长航), Chen Xin(陈鑫), Li Xin(李鑫), *et al.* Effects of treatment methods on structure of multi-walled carbon nanotubes and activity of supported Ru catalyst for ammonia decomposition(处理方法对多壁碳纳米管结构及负载 Ru 催化剂氨分解反应活

性的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2019, **33**(5): 453–460.

c. Sun Li-rui(孙立瑞), Xin Jia-ying(辛嘉英), Liu Feng-yuan(刘丰源), *et al.* Progress of novel heterogeneous enzyme/metal nanoparticle hybridase(新型非均相催化剂纳米金属杂化酶的研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2019, **33**(3): 274–284.

[2] a. Liu Hong-fei(刘鸿飞), Jia Zhi-gang(贾志刚), Ji Sheng-fu(季生福). Research progress in supported catalysts for Heck reaction (负载型 Heck 反应催化剂的研究进展) [J] *Chin J Catal* (催化学报), 2012, **33**(5): 757–767.

b. Li Zuo-peng(李作鹏), Zhao Yao-xiao(赵耀晓), Liu Wei(刘卫), *et al.* Facile synthesis of spine-like NiCo₂O₄ nanorods as highly efficient electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reactions(脊椎状 NiCo₂O₄ 纳米棒的制备及其析氧和氧还原性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2019, **33**(1): 19–26.

c. Chen Lin-lin(陈林林), Wang Zhen-xing(王振兴), Dou Bo-xin(窦博鑫), *et al.* Electrochemical performance of modified electrode by methanobaction functionalized gold nanoparticle for SOD simulation (甲烷氧化菌素功能化纳米金修饰电极模拟 SOD 的电化学性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2018, **32**(6): 574–580.

d. Menggentuya(孟根图雅), Yang Gui-ping(杨桂萍), Jia Mei-lin(贾美林), *et al.* Catalytic performance of nano Au catalyst supported on mesoporous LaNiO₃ with high surface area (高比表面介孔 LaNiO₃负载纳米 Au 催化剂的研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2018, **32**(5): 454–460.

[3] Shifrina Z B, Matveeva V G, Bronstein L M. Role of polymer structures in catalysis by transition metal and metal oxide nanoparticle composites [J]. *Chem Rev*, 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00137.

[4] Sarkar S, Guibal E, Quignard F, *et al.* Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications [J]. *J Nanopart Res*, 2012, **14**(2): 715–739.

[5] Lu J, Toy P H. Organic polymer supports for synthesis and for reagent and catalyst immobilization [J]. *Chem Rev*, 2009, **109**(2): 815–838.

[6] Kaizuka K, Miyamura H, Kobayashi S. Remarkable effect of bimetallic nanocluster catalysts for aerobic oxidation of alcohols: Combining metals changes the activities and the reaction pathways to aldehydes/carboxylic acids or esters [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(43): 15096–

- 15098.
- [7] Yoo W J, Miyamura H, Kobayashi S. Polymer-incarcerated gold-palladium nanoclusters with boron on carbon: A mild and efficient catalyst for the sequential aerobic oxidation-Michael addition of 1,3-dicarbonyl compounds to allylic alcohols [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(9): 3095–3103.
- [8] Miyamura H, Kobayashi S. Tandem oxidative processes catalyzed by polymer-incarcerated multimetallic nanoclusters with molecular oxygen [J]. *Acc Chem Res*, 2014, **47**(4): 1054–1066.
- [9] Oyamada H, Akiyama R, Hagio H, *et al.* Polysilane-supported Pd and Pt nanoparticles as efficient catalysts for organic synthesis [J]. *Chem Commun*, 2006, **41**: 4297–4299.
- [10] Oyamada H, Naito T, Miyamoto S, *et al.* Development of polysilane-supported palladium/alumina hybrid catalysts and their application to hydrogenation [J]. *Org Biomol Chem*, 2008, **6**(1): 61–65.
- [11] Sulman E M, Nikoshvili L Z, Matveeva V G, *et al.* Palladium containing catalysts based on hypercrosslinked polystyrene for selective hydrogenation of acetylene alcohols [J]. *Top Catal*, 2012, **55**(7/10): 492–497.
- [12] Miyamura H, Matsubara R, Miyazaki Y, *et al.* Aerobic oxidation of alcohols at room temperature and atmospheric conditions catalyzed by reusable gold nanoclusters stabilized by the benzene rings of polystyrene derivatives [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, **46**: 4151–4154.
- [13] Zinck P, Bonnet F, Mortreux A, *et al.* Functionalization of syndiotactic polystyrene [J]. *Prog Polym Sci*, 2009, **34**(4): 369–392.
- [14] Jiang L, Guo F, Shi Z, *et al.* Syndiotactic poly(aminostyrene)-supported palladium catalyst for ketone methylation with methanol [J]. *ChemCatChem*, 2017, **9**(20): 3827–3832.
- [15] Huang Jin(黄锦), Wang We(汪伟). Palladium-tetraphosphine catalyzed Heck coupling reaction (钯和四齿膦配体催化剂应用于 Heck 反应的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32**(4): 342–348.
- [16] Liu Wen(刘文), Zheng Long-zhen(郑龙珍), Li Yin-di(李引弟), *et al.* Synthesis of palladium-graphene oxide-Fe₃O₄ catalyst and its application in Heck reaction (钯-氧化石墨烯-Fe₃O₄ 催化剂的制备及其对 Heck 反应催化研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25**(6): 549–556.
- [17] Liu Jian-ming(刘建明), Wang Jing-fang(王京芳), Yue Yuan-yuan(岳园园), *et al.* Pd₂(dba)₃/Et₃N: An efficient catalyst system of carbonylative Sonogashira coupling reaction for synthesis of α , β -alkynyl ketones (Pd₂(dba)₃/Et₃N 高效催化碘代芳烃 Sonogashira 羰化偶联反应研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25**(1): 17–23.
- [18] Kang Zhen-wei(康振伟), Gao Zhan-chen(高占臣), Sun Wei-Peng(孙维朋), *et al.* Preparation of silicon nanosheet supported palladium as sustainable catalyst for Suzuki reactions (硅纳米片负载钯催化剂的制备及其催化 Suzuki 反应研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32**(1): 18–26.
- [19] Huang Zhong-bin(黄钟斌), Yan Xin-huan(严新焕), Jiang Ling-chao(江玲超), *et al.* Efficient assembled Pd/C catalyst applied in Suzuki coupling reactions (高效组合型 Pd/C 催化剂用于 Suzuki 偶联反应) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2010, **31**(1): 104–108.
- [20] Dai Zhi-feng(戴志锋), Chen Fang(陈芳), Sun Qi(孙琦), *et al.* A Pd-metalated porous organic polymer as a highly efficient heterogeneous catalyst for C—C couplings (多孔有机聚合物负载钯作为高效 C—C 偶联反应多相催化剂) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2016, **37**(1): 54–60.
- [21] Zhang G. Easy copper-, ligand- and amine-free Sonogashira coupling reaction catalyzed by palladium on carbon at low catalyst loading and by exposure to air [J]. *Synlett*, 2005, **4**: 619–622.
- [22] Zhu J, Zhou J, Zhao T, *et al.* Carbon nanofiber-supported palladium nanoparticles as potential recyclable catalysts for the Heck reaction [J]. *Appl Catal A: General*, 2009, **352**(1/2): 243–250.

Preparation of Pd@sPS-NMe₂/AC Nanocatalysts and Their Application in C—C Coupling Reactions

JIANG Jia-lin, JIANG Lei, HOU Zhao-min, GUO Fang

(*Department of Polymer Science and Engineering, School of Chemical Engineering,
Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

Abstract: sPS-NMe₂/AC supporters were synthesized by using amino-functionalized syndiotactic polystyrene (sPS-NMe₂) and activated carbon (AC) in three different ways, i.e., dropping methanol into a mixed solution of sPS-NMe₂ and AC (MP), volatilizing solvent of a mixed solution of sPS-NMe₂ and AC (MV), and polymerization of *p*-N,N-dimethylaminostyrene in the presence of AC (DP). Pd@sPS-NMe₂/AC catalysts were prepared by adsorption and reduction of PdCl₂ on the sPS-NMe₂/AC supporters. The influences of composite methods and ratio of compounds on the morphology of supporters, immobilization of Pd nanoparticles and catalytic performance were characterized by SEM and TEM. The results showed that when the mass ratio of sPS-NMe₂ to AC was equal or more than 1/3 in the materials prepared by the MV method, the surface of activated carbon was uniformly covered by sPS-NMe₂, and the Pd particles of 3 nm diameter could disperse evenly on the composite supporter. Such catalyst showed excellent catalytic performance in borrowing hydrogen reactions and Suzuki-Miyaura, Heck and Sonogashira C—C coupling reactions.

Key words: syndiotactic polystyrene; active carbon; palladium; coupling reaction