

Pd/MWCNTs(多壁碳纳米管)催化剂的制备及其 Heck 反应催化活性

李雪亭 臧鹏远 叶秋明 耿 皎* 王喜章* 王秧年 胡 征

(介观化学教育部重点实验室,江苏省纳米技术重点实验室,南京大学化学化工学院,南京 210093)

摘要:以浓硝酸处理后的多壁碳纳米管(MWCNTs)为载体,通过微波辅助法简单而快速地制备了高度分散、粒径均一的 Pd/MWCNTs 催化剂。利用 XRD、HRTEM、XPS 等手段对催化剂进行了表征。考察了 Pd/MWCNTs 催化剂对 Heck 反应的催化活性,并优化了反应温度、碱的种类和用量等反应条件。结果表明,Pd/MWCNTs 在 Heck 反应中具有良好的催化活性。

关键词:多相催化; Heck 反应; 多壁碳纳米管; Pd 纳米粒子; 负载催化剂

中图分类号: O614.82*3; O643.3; TQ426.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)08-1550-05

Palladium on Multi-walled Carbon Nanotubes (Pd/MWCNTs): Preparation and Application in Heck Reaction

LI Xue-Ting ZANG Peng-Yuan YE Qiu-Ming GENG Jiao* WANG Xi-Zhang*

WANG Yang-Nian HU Zheng

(Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, Jiangsu Provincial Lab for Nano Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Palladium nanocatalysts were highly dispersed on surface-oxidized multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) by the microwave-assisted reduction of PdCl_2 solution. These catalysts were characterized by X-ray diffraction, high resolution transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy. The catalytic properties of the Pd/MWCNTs catalysts for Heck reaction were examined and the conditions such as reaction temperature, kind of base, and dosage of base were optimized. The results indicate that Pd/MWCNTs catalysts present good catalytic activity for Heck reaction.

Key words: heterogeneous catalysis; Heck reaction; multi-walled carbon nanotubes; palladium; supported catalyst

Heck 反应指卤代芳烃、苯甲酰氯或芳基重氮盐等与乙烯基化合物的 C-C 偶联反应,是增长 C-C 链的有效方法之一,被广泛应用于有机合成和药物中间体合成^[1]。Heck 反应一般在均相体系中进行,所用的催化剂主要是含钯的化合物,如 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、 PdCl_2 等。这些催化剂虽然活性较高,但在反应过程中易产生钯黑而使催化活性降低,而在反应结束后,催化剂难以分离和回收,这些因素限制了 Heck 反应的工业应用^[2-3]。因此,近年来人们致力于发展新型非均相钯催化剂,即将 Pd(0)催化剂负载于不同载体表面,

包括碳纳米管^[4]、水滑石^[5]、碳纳米纤维^[6]、介孔硅^[7]、活性炭^[8]、氧化铝纳米粒子^[9-10]、聚乙烯基吡啶^[11]、多孔玻璃^[12]、沸石等^[13]。这类新型负载型催化剂具有较高的催化活性,且在反应结束后易与反应液分离,使催化剂的回收和重复利用成为可能。碳纳米管(CNTs)具有良好的化学稳定性和较高的比表面积,是催化活性组分的优良载体^[14-15]。碳纳米管基复合催化剂已经被广泛应用于各种反应,如氢化、氧化、Suzuki 反应、Fischer-Tropsch 合成等反应中^[16-19],但应用于 Heck 反应的报道还很少。

收稿日期:2011-03-04。收修改稿日期:2011-04-22。

国家自然科学基金(No.20833002)、“973”项目(No.2007CB936302)资助。

*通讯联系人。E-mail: wangxzh@nju.edu.cn, gengjiao@nju.edu.cn

本工作利用微波辅助法将 Pd 纳米粒子负载于多壁碳纳米管上制备了 Pd/MWCNTs 催化剂。该催化剂的 Pd 粒子具有粒径小和分散均匀的特点,将其应用于催化以溴苯和丙烯酸甲酯为反应物的 Heck 反应,表现出良好的催化活性。

1 实验部分

1.1 试剂

多壁碳纳米管(CVD 法自制^[20]),硝酸(65%~68%, A.R.), 氢氧化钠(96%), 盐酸(36%~38%), 三乙胺(99%), 无水碳酸钠(99.5%), 乙二醇(A.R.)(以上试剂均购自南京化学试剂有限公司), 溴苯(99.5%), 丙烯酸甲酯(98%), N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.5%)(以上试剂均购自国药集团化学试剂公司), 氯化钯(Pd 59%, 上海试剂一厂), 硼氢化钠(98%, 天津市化学试剂研究所), 甲醇(色谱纯, TEDIA)。

1.2 仪器

翔鸽 XH-300A 微波超声合成仪(北京翔鸽科技公司), 高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEOL-JEM-200K, 加速电压 200 kV), X 射线衍射仪(XRD, Philips Xpert Pro X-ray diffractometer, 管压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描范围 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$, 扫速 $0.5^{\circ}\cdot s^{-1}$, Cu $K\alpha 1$ 线 $\lambda = 0.154\ 056\ nm$), X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB MK II), GC-MS QP-2010 plus (Shimadzu, HP5 毛细管柱 $30\ m\times 0.25\ mm\times 0.25\ mm$)。气相色谱条件 载气: 氦气(纯度 99.999%), 进样口温度: $250\ ^{\circ}C$, 分流进样 $1\ \mu L$, 分流比为 50:1。采用色谱柱程序升温, 柱温程序: 初始温度 $80\ ^{\circ}C$, 保持 2 min; 以 $20\ ^{\circ}C\cdot min^{-1}$ 的速率, 升温至 $250\ ^{\circ}C$, 保持 8 min, 柱流速: $1.46\ mL\cdot min^{-1}$ 。质谱条件 色谱-质谱接口温度: $250\ ^{\circ}C$; 离子源温度: $200\ ^{\circ}C$; 离子化方式: EI; 质谱检测方式: SCAN, 扫描速度 312, 质量范围为 $45\sim 400\ m/z$, 电离电压 1.05 kV。

1.3 Pd/MWCNTs 催化剂的制备

MWCNTs 的制备方法见文献^[20], 比表面积为 $110\ m^2\cdot g^{-1}$, 内径约为 4~8 nm。称取 2.0 g MWCNTs, 放入 250 mL 三颈瓶, 加入 50.0 mL 浓硝酸和 50.0 mL 蒸馏水, 回流搅拌 24 h, 真空过滤, 去离子水洗涤至滤液 pH 值为 7, $60\ ^{\circ}C$ 下烘干, 即得 MWCNTs-COOH。

称取 21.5 mg $PdCl_2$, 加入 10.0 mL 蒸馏水和 0.10 mL 浓盐酸, 使之完全溶解。快速搅拌下缓慢滴加 $1\ mol\cdot L^{-1}$ NaOH 溶液, 调节 pH 值为 8, 得

Na_2PdCl_4 溶液。

在烧瓶中加入 100 mg MWCNTs-COOH 和 10 mL 水, 超声振荡 10 min, 依次缓慢滴入 Na_2PdCl_4 溶液和 $1\ g\cdot L^{-1}$ $NaBH_4$ 的水溶液(10 mL), 置于微波超声合成仪中, 设定反应条件: $700\ W$, $75\ ^{\circ}C$, 2 min。反应完毕, 停止搅拌, 冷却至室温, 过滤, 去离子水洗涤至中性, $60\ ^{\circ}C$ 下干燥, 得催化剂 Pd/MWCNTs。

1.4 催化性能评价

向压力反应釜中加入 2.1 mL 溴苯(20 mmol), 20 mg Pd/MWCNTs 催化剂 (0.001 mol%), 2.7 mL 丙烯酸甲酯(30 mmol), 15 mL DMF 以及适量碱。向釜内通氮气保持 5 min 以置换其内空气, 然后调节表压至 200 kPa, 设定温度下搅拌反应 24 h。反应完毕, 停止搅拌, 冷却至室温, 过滤, 回收得负载催化剂, 采用 GC-MS 联用仪对产物进行分析。

2 结果与讨论

2.1 Pd/MWCNTs 催化剂形貌和结构

图 1 为 Pd/MWCNTs 催化剂的 HRTEM 图。由图可见, MWCNTs 经过浓硝酸处理后仍保持了较好的

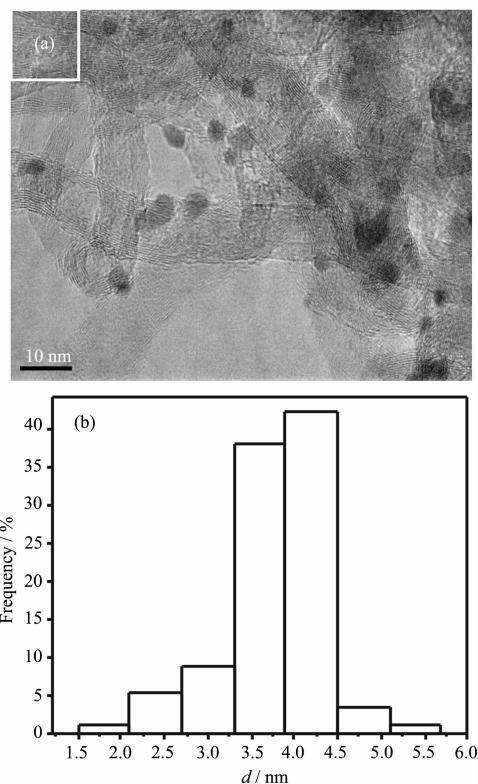


图 1 (a) Pd/MWCNTs 催化剂的 HRTEM 图; (b) 粒径分布图

Fig.1 (a) HRTEM image of Pd/MWCNTs catalyst; (b) size distribution for supported Pd nanoparticles

管状形貌和石墨化程度, Pd 纳米粒子被均匀负载于 MWCNTs 外壁上, 粒径较小, 约为 4 nm, 如图 1b 的粒径分布图所示。

图 2 为 MWCNTs-COOH 和 Pd/MWCNTs 的 XRD 图。在 $2\theta=26.2^\circ$ 和 43.0° 处的衍射峰可归属于石墨态碳纳米管(002)和(100)晶面的衍射, $2\theta=40.2^\circ$ 、 46.7° 、 68.4° 和 82.3° 处的衍射峰分别对应于立方 Pd (111)、(200)、(220)、(311) 晶面的衍射 (PDF No. 087-0639)。

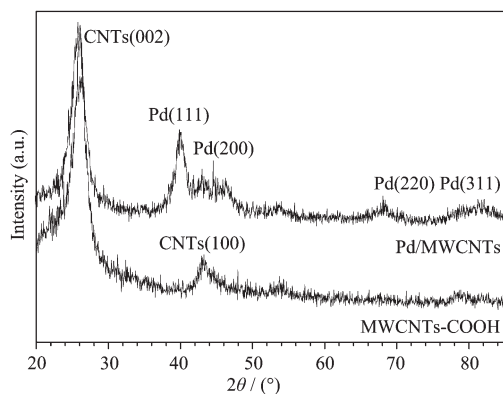


图 2 MWCNTs-COOH 及 Pd/MWCNTs 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of MWCNTs-COOH and Pd/MWCNTs

图 3 为 Pd/MWCNTs 催化剂的 XPS 谱图。图中 335.4 和 340.8 eV 处的谱峰可归属于 Pd(0) 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$, 与文献^[21]报道的金属 Pd 的相应峰位(335.1 和 340.5 eV) 相比, 其电子结合能高能侧偏移约 0.3 eV, 可能源于载体对金属钯的吸电子作用, 即钯纳米粒子与载体表面之间存在较强的相互作用。图中 336.8 和 342.2 eV 处的谱峰可归属于氧化钯, 表明 Pd 纳米粒子被部分氧化。

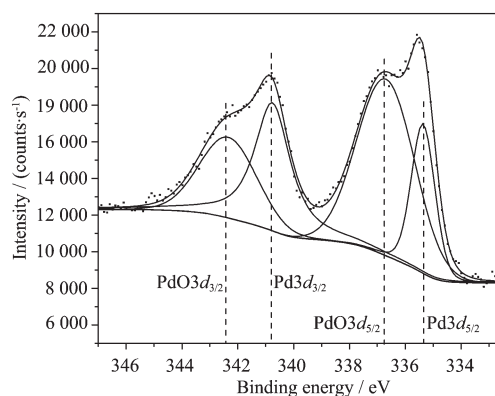


图 3 催化剂 Pd/MWCNTs 的 XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra for Pd/MWCNTs

2.2 Heck 反应催化活性

2.2.1 反应温度的影响

考察了不同反应温度对 Pd/MWCNTs 催化剂催化 Heck 反应的影响, 包括 100、120、130、140 和 150 $^\circ\text{C}$, 结果见表 1。可见, 在 130 $^\circ\text{C}$ 以下溴苯转化率很低或几乎不反应。当反应温度从 130 $^\circ\text{C}$ 升至 140 $^\circ\text{C}$ 时, 目标产物产率从 4.2% 急剧增加至 42.6%, TOF 值从 1.5 h^{-1} 提高至 14.9 h^{-1} , 远高于传统 Pd/C 催化剂的活性(文献中采用 0.015 mol% 的 Pd/C 催化剂, 在 160 $^\circ\text{C}$ 下反应 12 h, 所得肉桂酸甲酯的产率约 20%, $\text{TOF}=1.1 \text{ h}^{-1}$)^[22]。这种高活性可归因于纳米催化剂独特的结构及表面特性以及在反应体系中的良好分散, 有利于反应物分子向催化剂表面的扩散、吸附及产物分子从催化剂表面的脱附。温度高于 140 $^\circ\text{C}$ 时产率变化较小, 从 42.6% 缓慢增至 51.9%。当反应温度超过 150 $^\circ\text{C}$ 时会带来溶剂过度挥发、丙烯酸甲酯聚合、产物难以分离等问题。因此, 选择 140 $^\circ\text{C}$ 作为优化的反应温度。

表 1 温度对 Heck 反应的影响

Table 1 Effect of temperature on yield for catalytic Heck reaction

Temperature / $^\circ\text{C}$	Conversion of bromobenzene / %	Selectivity / %	TOF / h^{-1}
100	0	100	0
120	0.7	100	0.2
130	4.2	100	1.5
140	42.6	100	14.9
150	51.9	100	18.0

(1) Reaction conditions: 20 mg (Pd 0.12mol%) catalyst, 20 mmol bromobenzene, 30 mmol methyl acrylate, 30 mmol Na_2CO_3 , 15 mL DMF, 24 h

(2) TOF: specific activity per Pd surface atom for hydrogenation of bromobenzene over supported Pd catalysts

2.2.2 碱种类对反应的影响

表 2 是碱的种类对 Pd/MWCNTs 催化 Heck 反

应的影响。当使用 TEA 和 NaOAc 作为反应中的碱物种时目标产物产率低于 10%, 而使用 NaOEt 和

表 2 碱的种类对 Heck 反应的影响

Table 2 Effect of base on conversion of bromobenzene over Pd/MWCNTs catalyst

Base	Conversion of bromobenzene / %	Selectivity / %	TOF / h ⁻¹
TEA	8.9	100	3.1
NaOAc	6.2	100	2.2
NaOEt	31.5	100	10.9
Na ₂ CO ₃	42.6	100	14.9

Reaction conditions: 20 mg (Pd 0.12mol%) catalyst, 20 mmol bromobenzene, 30 mmol methyl acrylate, 15 mL DMF, base 30 mmol, 24 h, 140 °C

Na₂CO₃ 时显著提高, 超过 30%, 其中以 Na₂CO₃ 为反应碱的反应转化率最高, 达到 42.6%。这可能缘于 TEA 的沸点较低(89.7 °C, 远低于反应温度), NaOAc 的碱性不强, 不利于反应过程中卤化氢的消除。而 Na₂CO₃ 与生成的 HBr 反应后产生的 CO₂ 易于从体系中逸出, 有利于反应的进行。由此可见, 在相同的反应条件下, 碱种类对 Heck 反应有显著的影响。因 Na₂CO₃ 作为碱物种时 Pd/MWCNTs 催化 Heck 反应的活性较高, 而且价格低廉, 故选择 Na₂CO₃ 作为催

化反应体系的碱物种。

2.2.3 Na₂CO₃ 用量对催化活性的影响

Na₂CO₃ 用量对 Pd/MWCNTs 催化 Heck 反应的影响见表 3。反应中不添加 Na₂CO₃ 时没有反应产物生成, 随着 Na₂CO₃ 用量的增加目标产物的产率增加, 说明碱在 Pd/MWCNTs 催化的 Heck 反应中是必不可少的。适当过量的碱有利于提高底物的转化率, 当 Na₂CO₃ 的用量过多时, 转化率增加缓慢, 可能是 Na₂CO₃ 在 DMF 中的溶解已达到饱和所致。

表 3 Na₂CO₃ 用量对 Heck 反应的影响

Table 3 Effect of base amount on conversion of bromobenzene over Pd/MWCNTs catalyst

Na ₂ CO ₃ / mmol	Conversion of bromobenzene / %	Selectivity / %	TOF / h ⁻¹
0	0	100	0
5	10.2	100	3.6
15	25.1	100	8.7
30	42.6	100	14.9
40	43.8	100	15.2

Reaction conditions: 20 mg (Pd 0.12mol%) catalyst, 20 mmol bromobenzene, 30 mmol methyl acrylate, 15 mL DMF, 24 h, 140 °C

3 结 论

以浓硝酸处理的多壁碳纳米管为载体, 通过微波辅助法, 制备了粒径均一(约 4 nm)、分散良好的 Pd/MWCNTs 催化剂。初步考察了反应温度、碱的种类及碱的用量等对 Pd/MWCNTs 催化的 Heck 反应的催化性能的影响。Na₂CO₃ 作为反应碱用于 Pd/MWCNTs 催化 Heck 反应表现出很好的催化活性; 一定范围内提高反应温度、增加碱的用量有利于提高催化性能。优化了的反应条件为: 溴苯与丙烯酸甲酯物质的量的比 1:1.5, 催化剂用量 0.001mol%, Na₂CO₃ 的用量为 $n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/n_{\text{溴苯}}=1.5$, 反应温度 140 °C, 反应时间 24 h。在此条件下, 肉桂酸甲酯产率可达到 42.6%。结果表明, Pd/MWCNTs 催化剂在催化 Heck 反应中表现出良好的催化活性, 少量催化

(0.001mol%, 远低于传统 Pd/C 催化剂的用量)即可有效地催化溴苯与丙烯酸甲酯的 Heck 反应。

参考文献:

- [1] Heck R F. *Org. React.*, **1982**, **27**:345-352
- [2] Jeffery T. *Tetrahedron Lett.*, **2000**, **41**(44):8445-8449
- [3] Bedford R B, Cazin C S J, Holder D. *Chem. Commun.*, **2003**, **3**(15):1787-1796
- [4] Jo Y S, Kim J Y, Oh Il-K, et al. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2010**, **31**(6):1735-1738
- [5] Zhou H, Zhuo G L, Jiang X Z. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, **248**:26-31
- [6] Zhu J, Zhou J H, Zhao T J, et al. *Appl. Catal. A: General*, **2009**, **352**:243-250
- [7] Wang P Y, Wang Z Y, Li J G, et al. *Micropor. Mesopor.*

- Mater.*, **2008**, **116**:400-405
- [8] Glasnov T N, Findenig S, Kappe C O. *Chem. Eur. J.*, **2009**, **15**:1001-1010
- [9] Neal L M, Hagelin-Weaver H E. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2008**, **284**:141-148
- [10] WU Shi-Hua(吴世华), HUANG Wei-Ping(黄唯平), ZHU Chang-Ying(朱常英), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **1997**, **13**(2):220-223
- [11] Evangelisti C, Panziera N, Pertici P, et al. *J. Catal.*, **2009**, **262**:287-293
- [12] Schmöger C, Szuppa T, Tied A, et al. *Chem. Sus. Chem.*, **2008**, **1**:339-347
- [13] Jiang Y, Gao Q M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**:716-717
- [14] Ye X R, Lin Y H, Wai C M. *Chem. Commun.*, **2003**, **5**:642-643
- [15] Yu R, Chen L, Liu Q, et al. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**(3):718-722
- [16] Deng W P, Liu M, Tan X S, et al. *J. Catal.*, **2010**, **271**:2232
- [17] Kongkanand A, Vinodgopal K, Kuwabata S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(33):161852-16188
- [18] Zhang P P, Zhang X X, Sun H X, et al. *Tetrahedron Lett.*, **2009**, **50**:4455-4458
- [19] Abbaslou R M M, Tavasoli A, Dalai A K. *Appl. Catal. A*, **2009**, **355**:33-41
- [20] Yang Y, Hu Z, Tian Y J, et al. *Nanotechnol.*, **2003**, **14**(7):733-737
- [21] Oh S H, Hoflund G B. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, **110**:7609-7613
- [22] Zhao F Y, Bhanage B M, Shirai M, et al. *Chem. Eur. J.*, **2000**, **6**(5):843-848