

A Highly Active Catalyst for Suzuki Cross-Coupling Reactions —Pd-Cu Bimetallic Nanoparticles Supported on Graphene Nanocomposites

Xinyan Lin, Jingjing Ma, Xuemei Zhou

School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei
Email: 530706640@qq.com

Received: Nov. 1st, 2013; revised: Nov. 25th, 2013; accepted: Nov. 30th, 2013

Copyright © 2013 Xinyan Lin et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited. In accordance of the Creative Commons Attribution License all Copyrights © 2013 are reserved for Hans and the owner of the intellectual property Xinyan Lin et al. All Copyright © 2013 are guarded by law and by Hans as a guardian.

Abstract: Graphene supported Pd-Cu bimetallic nanoparticle (Pd-Cu/G) as a highly active catalyst was prepared. The composition of resulting Pd-Cu material was analyzed and discussed with the characterization of X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, transmission electron microscopy. Compared with the traditional homogeneous catalysts, the as-prepared Pd-Cu/G not only exerted satisfied catalytic activity but also revealed recycle stability, which has a wide range of applications.

Keywords: Pd-Cu Bimetallic Nanoparticles; Graphene; Suzuki Coupling Reaction

高效催化 Suzuki 偶联反应的催化剂 ——石墨烯负载纳米 Pd-Cu 合金纳米复合材料

林欣燕, 马静静, 周雪梅

合肥工业大学化学工程学院, 合肥
Email: 530706640@qq.com

收稿日期: 2013 年 11 月 1 日; 修回日期: 2013 年 11 月 25 日; 录用日期: 2013 年 11 月 30 日

摘要: 设计了石墨烯(G)负载的纳米 Pd-Cu 合金(Pd-Cu/G)催化剂的制备路线。对 Pd-Cu/G 催化剂进行了 XRD、XPS、TEM 的表征, 并对结果进行了分析和讨论。为了进一步探索 Pd-Cu/G 催化剂的催化活性, 将催化剂在非均相条件下应用于 Suzuki 偶联反应。相比于传统均相催化剂, Pd-Cu/G 不仅具有更好的催化效果还可以实现催化剂的循环使用, 具有潜在的应用价值。

关键词: Pd-Cu 纳米合金; 石墨烯; Suzuki 偶联

1. 引言

Suzuki 偶联反应是有机合成领域构建有机分子骨架中应用最广泛的反应之一, 在医药、精细化工和材料等领域有重要的应用价值。在 Pd 催化 Suzuki 交叉偶联反应中, 常常利用膦配体的添加, 来提高 Pd 的

催化反应的效率。但是这些配体的使用不仅对反应体系有着严格无氧无水的要求, 还增加了催化剂回收的难度。非均相的纳米催化剂不仅可以避免由于配体的使用带来的环境问题, 还可以增加催化剂的循环使用效率。近年来科学家们合成了很多 Pd 的纳米催化剂,

比如空心纳米钯球, 纳米钯催化剂, 纳米钯镍合金、纳米钯铜合金等。Thathagar^[1]等人以 Cu 作为基板, 分别制备了 Pd、Pt、Ru 等合金纳米颗粒, 并利用 Suzuki 反应测试了它们的反应性能。结果表明, Cu-Pd 的合金纳米颗粒具有最高的反应活性。随后, 更多的 Pd/Cu 合金被用于催化 Suzuki 反应中^[2,3]。由于金属纳米粒子的比表面积较大, 极易团聚, 影响了其活性和催化性能。所以, 选择合适的载体是解决这一问题的关键。

石墨烯自从 2004 年被发现并制备以来^[4,5], 因为其独特的物理化学性质吸引了越来越多的关注。石墨烯的超大的比表面积和优良的导电性使其成为理想的催化剂载体。Scheuermann^[6]等人在 2009 年成功制备了 Pd/石墨烯复合材料。并利用 Suzuki-Miyaura 偶联反应测试了复合物的催化活性, 结果表明, 相比于传统的 Pd/C 催化剂, Pd/石墨烯复合材料具有更高的催化活性。

本论文中, 我们以石墨烯(G)为载体, 利用液相沉淀法制备了石墨烯负载的 Pd-Cu 纳米合金催化剂, 实现了对 Pd-Cu 纳米晶组成、大小和形貌、晶体结构和表面功能的控制。并利用 Suzuki-Miyaura 偶联反应评价了复合物的催化活性, 研究表明, 相比于传统均相的催化剂, Pd-Cu/G 中由于过渡金属铜的掺杂, 不仅降低了贵金属钯的用量, 还具有更优良的催化效率。值得一提的是, 该催化剂在循环利用三次后, 仍具有良好的催化活性, 符合绿色化学的要求。

2. 实验部分

2.1. 主要仪器和试剂

实验试剂: 硫酸铜、碘化胺、PdCl₂、蒸馏水、乙醇、氨水、水合肼、98% H₂SO₄ 与 20 mL 的 H₃PO₄、稀盐酸、高锰酸钾、过氧化氢(30%)、水合肼(80%)。实验过程中用到的碘代芳烃、苯硼酸等试剂均是从试剂公司购买未经处理直接使用。

主要仪器: ¹H NMR, ¹³C NMR 核磁数据采集采用 Bruker Avance 300 超导核磁共振仪, 除特殊说明外氘代溶剂为 CDCl₃, X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD): 复合材料的晶体结构在 D/MAX2500V 型 X 射线衍射仪(XRD)测定, 辐射源是 Cu K α 靶($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 操作电压为 40 kV, 以 4°/min 的扫描速度, 在 10°~90°范围内扫描。本实验利用 JEOL JEM-2100F 型

场发射透射电镜观察催化剂的形貌, 加速电压为 120 kV。样品采用美国 Thermo 公司出品的 ESCALAB 250 型号的 X 射线光电子能谱仪测定了催化剂表面价态和原子组成。

2.2. 实验方法

2.2.1. 催化剂的制备

取 0.1 mol/L 的硫酸铜溶液 A 和 0.1 mol/L 的氯化钯溶液 B, 分别加入 0.8% PEG-6000, 在 500 r/min 搅拌下, 将水合肼加入 A 中, 再将 B 滴加到 A 中。搅拌 30 min。观察到溶液由咖啡色变为黑色。有黑色沉淀生成。将以上所得产物, 静置沉降后, 抽滤。用 60 °C 热水和乙醇分别洗三遍得到目标产物。将所得纳米颗粒加入到 GO 溶液中超声 1 h, 60 °C 下真空干燥。最后, 在 500 °C 氢气气氛下煅烧 1 h, 得到 Pd-Cu/G。

2.2.2. 模型反应的建立

纳米粒子催化的该反应体系较为成熟, 结合已报道的文献^[7,8], 我们主要探索所制备的催化剂对反应体系的影响。我们选用碘苯和苯硼酸作为底物, 乙醇和水作为溶剂, Pd-Cu/G 作为催化剂的反应体系。当反应温度为 80 °C 时, 2 h 后反应物完全转化, 产物产率接近 100%。因此确定了模型反应条件。

在最优反应条件下 Na₂CO₃ (2 mmol), 乙醇(1 mL), 水(1 mL), 0.02 mmol 催化剂为纳米 Pd-Cu 合金配比为 1:1 的石墨烯复合物, 80 °C 反应条件下, 对不同的卤代苯(0.5 mmol)与苯硼酸(0.55 mmol)反应 2 h。反应结束后, 反应液用 10 mL 乙酸乙酯萃取三次后过滤。向滤液中加入适量的硅胶拌样。拌样所得的 100~200 目的粗硅胶, 然后用石油醚/乙酸乙酯(10:1)的洗脱剂进行柱层析分离。所有的产物干燥后均经 ¹H NMR、¹³C NMR 进行结构鉴定。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂的表征分析

XRD: 如图 1 所示。25°处为石墨烯的衍射峰。在产品中, 不仅有铜单质的衍射峰(2 $\theta = 43.2^\circ, 50.4^\circ$), 还有氧化铜在 30.1°的衍射峰。在 42°, 48°为钯铜合金的衍射峰^[9], 与之前报道过的结果相吻合^[10]。结果表明, 该复合产物的结构为石墨烯负载的 Pd-Cu 组成的合金纳米材料, 纯度高, 晶型较好, 几乎不含杂质。

TEM: 如图 2 所示, 其中图(A)为材料的整体图, 从图上可以看出, 纳米粒子大小一致呈球形, 分散较开, 极少团聚, 均匀的负载在石墨烯上。对粒径分布进行了初步统计, 发现平均粒径为 4.72 nm, 并且粒径在 5.3 nm 左右分布最多。图(B)为纳米颗粒的 HRTEM 结果, 晶格尺寸为 0.217 nm。

XPS: 如图 3 所示, 从图(A)可以看出, 样品中不仅含有 C、O, 还含有 Pd、Cu 元素。图(B)为材料的 C 1s 图谱和氧化石墨烯的 C 1s 图谱, 经过还原后的碳碳键的衍射峰的强度加强, 含氧官能团的碳碳键强度降低, 氧化石墨烯中的双键大部分被还原为碳碳键。还原后的碳碳键的结合能偏高, 可能是因为与金属之间的相互作用的影响。图(C)为 Cu 2p 能谱, 对比铜的标准结合能, 其中 931.5 eV、951.3 eV 为钯铜合金的结合能, 933.5 eV 和 953.6 eV 为二价铜的结合能, 与文献中报道的相符^[11]。图(D)为 Pd 3d 能谱图, 335.8 eV 和 341.6 eV 为零价钯的结合能, 336.9 eV、341.9 eV

为二价钯的结合能, 对比钯的标准电子结合能都有些偏移, 原因可能是形成的钯铜合金产生的影响。XPS 结果与 XRD 分析得到的结果一致, 再次证明了样品是由石墨烯负载的钯铜纳米合金的结构^[11]。

3.2 催化 Suzuki 偶联反应的底物拓展

在 Suzuki 反应的最佳条件的基础上, 对底物的进行了拓展, 结果见表 1。从表中可以看出 Suzuki 反应的转化率较高, Pd-Cu/G 催化剂表现出较高的活性与良好的官能团兼容性。但是对于本反应来说, C-Br 键仍比 C-I 键更难断裂, 所以找到更合适的催化剂来提高 C-Br 键甚至 C-Cl 的转化率仍是未来努力的方向。

3.3 催化剂的循环利用

表 2 为催化剂在 Suzuki 反应中的循环使用三次的产率的统计结果。以碘苯与苯硼酸为模型底物, 重

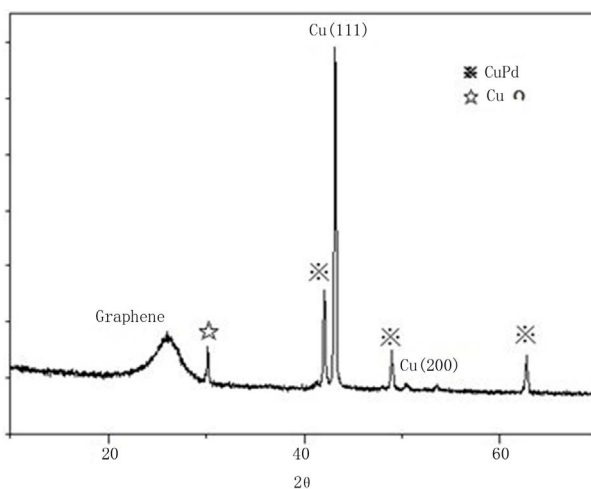


Figure 1. X-ray diffraction patterns of Pd-Cu/G
图 1. Pd-Cu/G 复合物的 XRD 衍射图谱

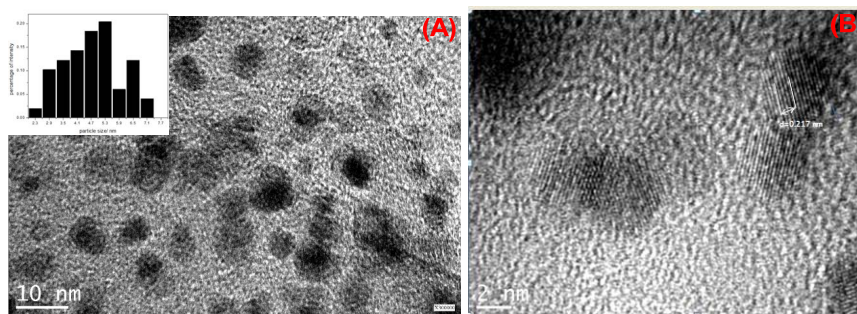


Figure 2. (A) TEM image and the particle size distribution of Pd-Cu/G catalyst, (B) HRTEM image of a single Pd-Cu/G nanoparticle
图 2. (A) Pd-Cu/G 复合材料的 TEM 谱图和该复合材料的粒径分布图; (B) 单个 Pd-Cu 合金纳米粒子的 HRTEM 谱图和晶格示意图

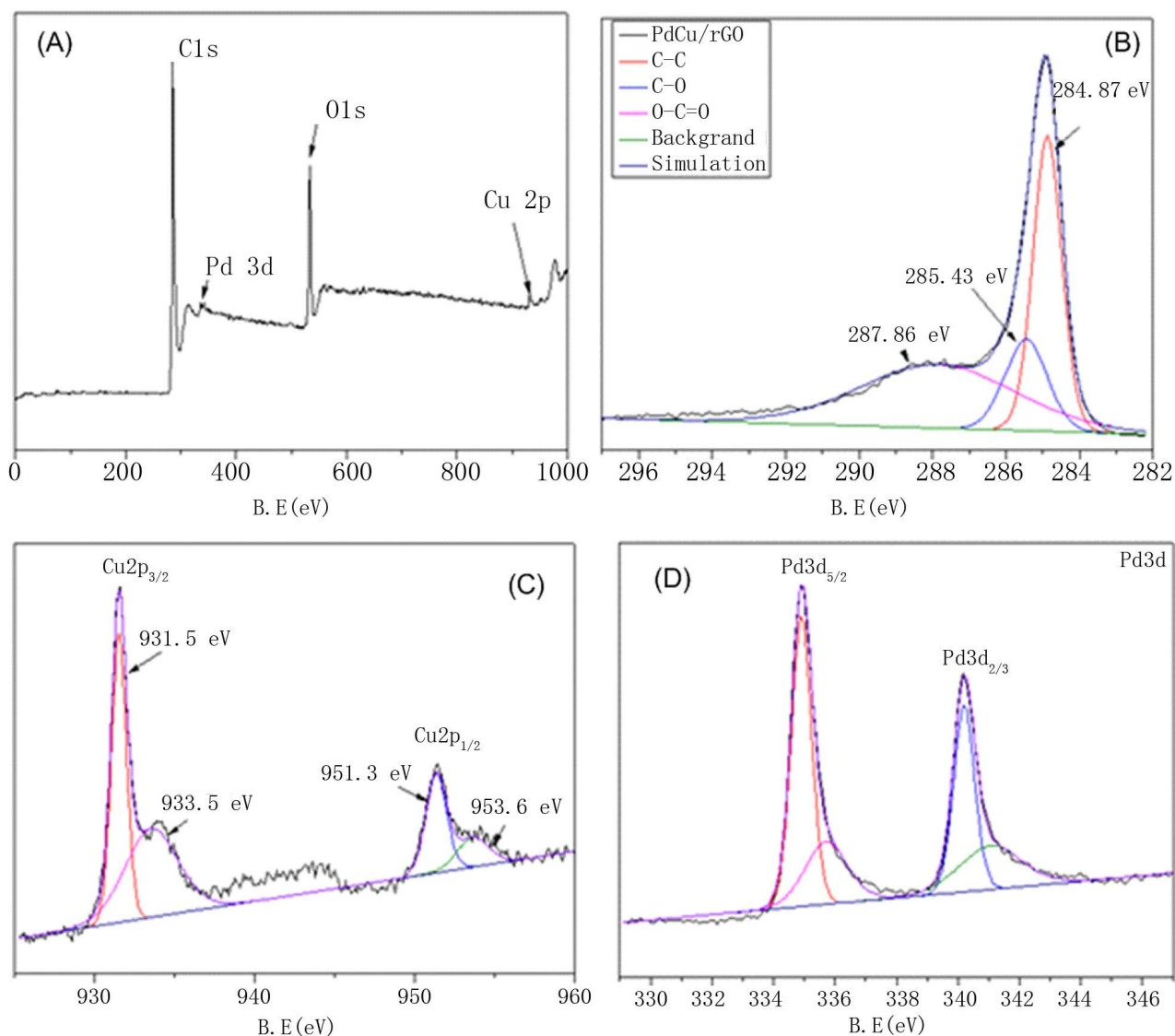


Figure 3. XPS of Pd-Cu /G. (A) The survey XPS spectra of the Pd-Cu /G; (B) C 1s XPS spectra of Pd-Cu /G ; XPS spectra showing the (D) Pd 3d and (C) Cu 2p peaks

图 3. (A)Pd-Cu/G 整体的 XPS 图谱; (B)Pd-Cu/G 中 C1s 轨道的 XPS 图谱; (C) Cu 的 2p 轨道的 XPS 图; (D) Pd 的 3d 轨道的 XPS 图

Table 1. Pd-Cu/ G catalyzed Suzuki coupling reactions

表 1. Pd-Cu/G 复合物催化 Suzuki 偶联的底物拓展

Entry	<chem>c1ccc(cc1)B(O)O + R-X</chem>		$\xrightarrow{\text{PdCu/rGO}}$		
	R	X	Time/ h	Conversion (%)	Selectivity (%)
1	Ph-	I	2	96	100
2	4-NO ₂ -ph-	I	2	97	100
3	4-Me-ph-	I	2	95	100
4	4-OMe-ph-	I	2	94	100
5	2-pyridine-	I	2	84.5	100
6	Ph-	Br	4	76	100
7	4-NO ₂ -ph-	Br	4	82	100

Table 2. The yield of Pd-Cu/ G catalyzed three times

表 2. Pd-Cu/ G 循环 3 次的产率

循环次数	产率/%
1	96
2	82
3	64

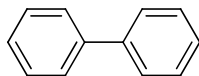
复上述实验操作, 不同之处在于每次用完的催化剂用磁铁分离出来然后再经过乙醇处理, 之后放在烘箱中烘干用于下次的实验中, 以此来检测催化剂的循环使用寿命与催化效率之间的关系。如表 3.2 所示, 结果表明三次反应过后仍然可以保持 60%以上的产率。

4. 结果与讨论

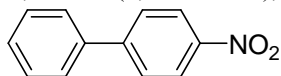
以石墨烯类材料为载体，负载以液相沉淀法制备的均匀分散的合金 Pd-Cu 纳米颗粒晶体。对所得合金分别进行了 XRD、TEM 和 XPS 等表征，并对表征结果进行了分析。分析结果表明：制备的纳米合金复合材料纯度高、晶型好，纳米颗粒大小均匀，且均匀的负载在石墨烯平面上。

在非均相 Suzuki 反应中，相比于均相催化剂，采用 Pd-Cu/G 催化剂的反应体系更温和，催化效率较高。催化剂的循环使用三次以后，产率仍然可以达到 60%。该制备方法简单易行，还可以用于制备石墨烯负载的其他的合金纳米催化剂，在工业应用上具有潜在的工业应用价值。

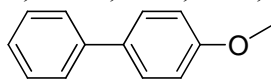
核磁数据



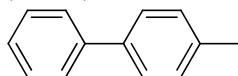
Biphenyl: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.63 – 7.55 (m, 4H), 7.43 (dd, $J = 10.3, 4.8$ Hz, 4H), 7.38 – 7.30 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 141.21, 128.74, 127.19 (d, $J = 8.3$ Hz), 77.33, 77.01, 76.69.



4-nitrobiphenyl: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.26 – 8.18 (m, 2H), 7.70 – 7.63 (m, 2H), 7.59 – 7.52 (m, 2H), 7.48 – 7.34 (m, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 146.60, 146.04, 137.73, 128.13, 127.89, 126.77, 126.36, 123.08, 76.31, 76.00, 75.68, -0.00.

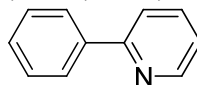


4-methoxybiphenyl: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.53 (t, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.41 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.29 (t, $J = 7.0$ Hz, 1H), 6.97 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 3.83 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 159.17, 140.86, 133.80, 128.77, 128.20, 126.74 (d, $J = 7.8$ Hz), 114.23, 77.40, 77.08, 76.76, 55.38.



4-methylbiphenyl: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.57 (dd, $J = 8.2, 1.2$ Hz, 2H), 7.52 – 7.45 (m, 2H), 7.45

– 7.36 (m, 2H), 7.34 – 7.27 (m, 1H), 7.26 – 7.19 (m, 2H), 2.39 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 141.21, 138.40, 137.07, 129.53, 128.77, 127.04 (d, $J = 2.1$ Hz), 77.40, 77.08, 76.76, 21.16.



2-phenylpyridine: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.78 – 8.62 (m, 1H), 8.09 – 7.91 (m, 2H), 7.83 – 7.66 (m, 2H), 7.58 – 7.44 (m, 2H), 7.44 – 7.37 (m, 1H), 7.22 (ddd, $J = 6.1, 4.8, 2.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 157.48, 149.69, 139.41, 136.79, 128.98, 128.78, 126.94, 122.13, 120.60, 77.40, 77.08, 76.76.

参考文献 (References)

- [1] Thathagar, M.B., Beckers, J. and Rothenberg, G. (2002) Copper-catalyzed Suzuki cross-coupling using mixed nanocluster catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, **124**, 11858-11859.
- [2] Wang, D. and Li, Y. (2011) Bimetallic nanocrystals: Liquid-phase synthesis and catalytic applications. *Advanced Materials*, **23**, 1044-1060.
- [3] Balanta, A., Cyril, C. and Claver, C. (2011) Pd nanoparticles for C-C coupling reactions. *Chemical Society Reviews*, **40**, 4973-4985.
- [4] Geim, A.K. and Novoselov, K.S. (2007) The rise of graphene. *Nature Materials*, **6**, 183-191.
- [5] 徐秀娟, 秦金贵, 李振 (2009) 石墨烯研究进展. *化学进展*, **21**, 2559-2567.
- [6] Scheuermann, G.M., Rumi, L., Steurer, P., et al. (2009) Palladium nanoparticles on graphite oxide and its functionalized graphene derivatives as highly active catalysts for the Suzuki-Miyaura coupling reaction. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 8262-8270.
- [7] Siamaki, A.R., Khder, A.E.R.S., Abdelsayed, V., et al. (2011) Microwave-assisted synthesis of palladium nanoparticles supported on graphene: A highly active and recyclable catalyst for carbon-carbon cross-coupling reactions. *Journal of Catalysis*, **279**, 1-11.
- [8] Metin, Ö., Ho, S.F., Alp, C., et al. (2012) Ni/Pd core/shell nanoparticles supported on graphene as a highly active and reusable catalyst for Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction. *Nano Research*, **6**, 10-18.
- [9] Kariuki, N.N., Wang, X.P., Mawdsley, J.P., et al. (2010) Colloidal synthesis and characterization of carbon-supported Pd-Cu nanoparticle oxygen reduction electrocatalysts. *Chemistry of Materials*, **22**, 4144-4152.
- [10] Muslehiddinoglu, J., Li, J., Tummala, S., et al. (2010) Highly diastereoselective hydrogenation of imines by a bimetallic Pd-Cu heterogeneous catalyst. *Organic Process Research & Development*, **14**, 890-894.
- [11] Liu, G., St. Clair, T.P., Goodman, D.W. (1999) An XPS study of the interaction of ultrathin Cu films with Pd(111). *The Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 8578-8582.