

文章编号: 1001-3555(2011)06-0549-08

# 钯-氧化石墨烯- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂的制备及其 对 Heck 反应催化研究

刘 文, 郑龙珍\*, 李引弟, 刘 强  
(华东交通大学 化学化工系, 江西 南昌 330013)

**摘 要:** 采用离子交换和共沉淀两步法合成了氧化石墨烯-四氧化三铁复合物( $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ ), 并负载钯(Pd)纳米颗粒得到了催化剂 Pd-GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . 用 SEM 和 FTIR 对其表面形貌和组成进行了表征. 160 °C 下, 以 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, 将该催化剂用于溴苯和丙烯酸酯的 Heck 偶合反应中, 产率可达 98.6%, 且连续使用 4 次后, 产率仍可保持 97.51%.

**关 键 词:** 氧化石墨烯; 四氧化三铁; 钯催化剂; Heck 反应

**中图分类号:** O643.32      **文献标识码:** A

由过渡金属钯( $\text{Pd}^0$ )催化的 Heck 偶联反应<sup>[1]</sup>是构筑复杂碳-碳键的重要工具之一<sup>[2-4]</sup>, 广泛应用于药物、染料和光电子器件等的合成中<sup>[5-7]</sup>. 传统的均相钯催化剂如  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  等, 具有高活性、高选择性等优点<sup>[8]</sup>. 但同时存在不稳定、难分离、不可重复使用和成本昂贵等缺点<sup>[8-10]</sup>, 使工业应用受到了限制. 通过催化剂的改性以实现简化分离过程, 提高重复使用率, 避免贵金属的浪费成为研究工作者们的共同目标. 负载型钯催化剂应运而生, 这类催化剂通过将钯纳米颗粒负载到具有特定性能的载体上, 可以针对性地解决均相钯催化剂的各种不足, 因此, 逐渐成为研究热点. 同时也有越来越多的有机物和无机物被用于新型的负载型钯催化剂的研究中. 例如, 活性炭<sup>[11]</sup>、金属氧化物<sup>[12-16]</sup>、有机聚合物<sup>[17, 18]</sup>、介孔材料<sup>[19]</sup>以及最新的二维材料石墨烯氧化物(GO)<sup>[20]</sup>等. 其中, 磁性金属氧化物四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )不仅合成简单、成本低廉, 其独有的顺磁性还可有效解决催化剂的分离问题<sup>[14-16]</sup>. 而 GO 表面丰富的羟基、羧基、环氧基和碳-碳双键等官能团可以与钯等过渡金属进行很好的配位, 且其比表面积极大<sup>[20-23]</sup>, 对催化剂的活性提高极为有利. 但尚未文献报道将

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 GO 同时用于钯催化剂的载体. 因此, 为得到一种高活性, 高稳定性, 且易分离、易回收的新型钯催化剂, 通过离子交换、共沉淀两步法将磁性纳米颗粒  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  负载到 GO 表面, 得到了复合物  $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ , 再以回流还原的方式将 Pd 纳米颗粒负载到该复合物上设计合成了磁性催化剂 Pd-GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . 讨论了该催化剂对溴代苯和丙烯酸酯的 Heck 偶合反应的催化活性并与球形磁性催化剂 Pd@CF@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (CF: carbon film 碳膜)进行了对比, 考察了温度、碱、溶剂对催化活性的影响及其重复使用性能.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

气相色谱仪(GC, Clarus 500, Perkins 公司); 扫描式电子显微镜(SEM, Vega, Tescan 公司); 红外光谱仪(FTIR, Spectrum One, Bruker 公司).

所有药品和试剂均为市售分析纯试剂, 使用前未经处理. 所用水为一次蒸馏水.

### 1.2 实验过程

1.2.1 催化剂的制备 催化剂 Pd-GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的制备: 氧化石墨烯(GO)的合成沿用 Hummers<sup>[24]</sup>合

收稿日期: 2011-09-21; 修回日期: 2011-10-27.

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(20965003), 江西省科技支撑计划(2010BGA01800), 教育部科学技术研究重点项目(210112), 教育部留学回国人员科研启动基金.

作者简介: 刘 文, 女, 生于 1986 年, 硕士. TEL: 13576931363; E-mail: Liewen2.11@163.com.

1) 通讯联系人, zhenglongzhen@tsinghua.org.cn.

成法.

将 GO (20 mg) 超声分散在 50 mL 蒸馏水中, 并与  $\text{FeCl}_3$  溶液 ( $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 50 mL) 混合均匀, 恒温  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  搅拌 12 h. 完成后, 在  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下, 依次加入浓氨水 (25% ~ 28%, 3 mL) 和  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.63 g). 继续搅拌 2 h 后, 冷却至室温, 用磁铁分离出复合物并用蒸馏水洗涤 3 ~ 5 次. 将复合物和预先已将 pH 值调至 6 的  $\text{PdCl}_2$  溶液 ( $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 47 mL)、蒸馏水 (50 mL) 混合搅拌 15 min 后, 加入 20 mL 无水乙醇, 恒温  $87 \text{ }^\circ\text{C}$  回流 2.5 h. 完成后, 用磁铁分离产物并用蒸馏水洗涤几次, 并将回流过程重复一次.

催化剂  $\text{Pd}@\text{CF}@\text{Fe}_3\text{O}_4$  的制备: 将  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2.7029 g) 和  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.9940 g) 溶解于 50 mL 蒸馏水中, 逐滴加入浓氨水 (25% ~ 28%, 5 mL), 搅拌 30 min 后, 2 g 葡萄糖并转移至高压反应釜中, 在  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  下反应 3 h. 完成后, 自然冷却到室温, 转移至烧杯中, 用强磁铁分离出  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CF}$  纳米颗粒, 用蒸馏水重复洗涤 3 ~ 5 次, 制成 500 mL 储备液. 分别将上述储备液 (50 mL), pH 值为 6 的  $\text{PdCl}_2$  溶液 ( $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 64

mL), 无水乙醇 (20 mL) 加入圆底烧瓶中, 持续加热回流 2.5 h, 并同样将此过程重复进行一次.

1.2.2 催化剂的 Heck 反应性能测试 依次将溴苯 (5 mmol)、相应的丙烯酸酯 (6 mmol)、碳酸钠 (6 mmol)、溶剂 (10 mL) 和得到的催化剂 ( $\text{Pd-GO-Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}@\text{CF}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (0.005 g) 加入三口烧瓶中, 恒温搅拌数小时后, 用磁铁分离出催化剂, 将反应得到的混合体系进行 GC 分析, 得出产率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

2.1.1 分散性和磁性表征 催化剂  $\text{Pd-GO-Fe}_3\text{O}_4$  的合成过程中, 复合物载体的合成是关键步骤, 在此主要采用了改进的 Yang<sup>[25]</sup> 的方法. 首先通过 GO 表面的富电子基团与  $\text{Fe}^{3+}$  的离子交换得到了排布规律的  $\text{GO}_x^- \text{Fe}^{3+}$ , 再将氨水、 $\text{Fe}^{2+}$  与之共沉淀得到了  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-GO}$  复合物. 与 Yang 等得到的复合物相比, 在复合物的分散性、磁性和对 pH 的稳定性方面得到了较大的提高, 如图 1 所示, 无论在中性 (A)、酸性 (B) 或碱性 (C) 环境中, 复合物均有很

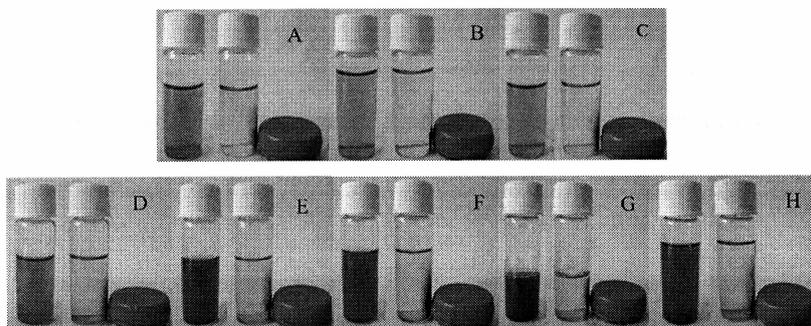


图 1 复合物  $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$  及催化剂  $\text{Pd-GO-Fe}_3\text{O}_4$  的分散性和磁性

Fig. 1 Photographic images of dispersity and magnetic of  $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$  hybrid and catalyst  $\text{Pd-GO-Fe}_3\text{O}_4$  (Photographic images of the behaviors of  $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$  hybrid solution with or without the magnetic field under different conditions; neutral conditions (A), acidic conditions (pH 3) (B) and basic conditions (pH 10) (C) and catalyst  $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4\text{-Pd}$  solution under different conditions; neutral conditions (D), acidic conditions (pH 3) (E) and basic conditions (pH 10) (F). The behaviors of catalyst  $\text{Pd-GO-Fe}_3\text{O}_4$  dispersed in  $\text{DMF}/\text{H}_2\text{O}$  (V: V = 1: 1) are shown in G, and in pure DMF are shown in H.)

好的分散性和磁性.

接着, 以  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-GO}$  复合物为载体负载 Pd 纳米颗粒, 得到了  $\text{Pd-GO-Fe}_3\text{O}_4$  催化剂, 并讨论了它的分散性、磁性及其对 pH 的稳定性 (图 1). 催化反应之前, 无论将催化剂分散在水中、DMF 中或二者的混合液中, 若无外加磁场作用, 分散均匀, 静置

数小时后仍没有发生颗粒间因磁性相互吸引而团聚的现象. 有外加磁场的作用时, 催化剂则能够迅速聚集在磁体附近, 且溶液部分变为无色澄清体系, 无游离的黑色钯纳米颗粒游离出来. 这对于催化剂在各种溶液条件下的应用及其快速回收、再利用有着重要的意义. 几次催化反应完成之后, 再考察其

磁性,情况仍可与反应之前基本符合.说明催化剂结构稳定性较高:模板 GO 表面没有发生明显变化降低其分散性; $\text{Fe}_3\text{O}_4$  没有发生严重变性降低催化

剂磁性;负载的钯纳米颗粒也没有脱落游离出钯黑.

2.1.2 SEM 表征 图 2 中 A 图所示为催化剂 Pd-GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 SEM 图,从中可以明显看到催化剂同

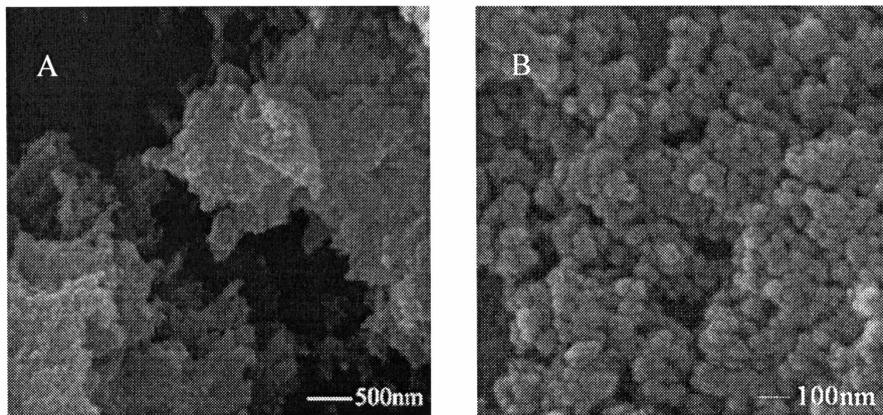


图 2 催化剂 Pd-GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (A) 和 Pd@CF@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (B) 的扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of Pd-GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (A) and Pd@CF@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (B)

GO 结构类似,呈现较大的片层结构,表面布满了粒径约为 30 ~ 50 nm 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒,且分布均匀,无明显的团聚现象. B 图为催化剂 Pd@CF@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 SEM 图,与前者不同的是, Pd@CF@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  呈现了良好的球形结构,催化剂颗粒本身的大小在 30 ~

50 nm 左右.

2.1.3 FTIR 表征 另外,为进一步证明两种催化剂中含碳化合物的差别,对其进行了 FTIR 表征,结果如图 3 所示.其中, A 图为催化剂 Pd-GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 FTIR 图, B 图为催化剂 Pd@CF@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的

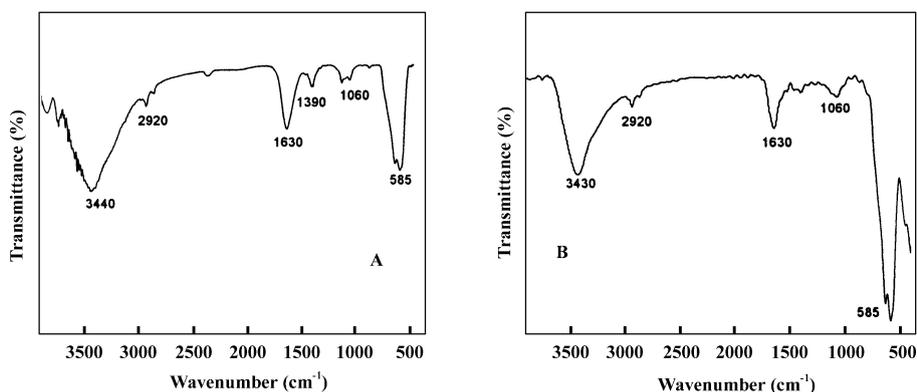


图 3 催化剂 Pd-GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (A) 与 Pd@CF@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (B) 的 FTIR 图

Fig. 3 FTIR spectrum of the catalyst Pd-GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (A) and Pd@CF@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (B)

FTIR 图.其中, 3 430 和 3 440  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为两种碳材料结构中羟基中 O - H 键的伸缩振动所致<sup>[26]</sup>; 2 920  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为烷基中 - C - H 键的伸缩振动所致<sup>[27]</sup>; 1 630  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 - C -  $\text{CH}_2$  键的变形振动所致<sup>[28]</sup>; 1 060  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为碳材料结构中 C - O 键的伸缩振动所致<sup>[29]</sup>. 另外, Fe - O 键在红外光谱中也有一定特征带的吸收峰(575  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[30]</sup>, 但由于在催化剂的合成过程中,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒与两种含碳化合物发生了一定的作用, 导致这一吸收峰红移至了 585  $\text{cm}^{-1}$  处.

最后,对比两图可知,催化剂 Pd-GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  较 Pd@CF@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在 1390  $\text{cm}^{-1}$  处多了一处吸收峰,这一吸收峰为羧基离子-COO<sup>-</sup> 的吸收峰. 只有在催化剂 Pd-GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中, 由于载体中引入了官能团丰富的 GO (如: -COOH, -OH, -O-, 等), 导致了催化剂中这一吸收峰的出现.

2.1.4 XRD 表征 图 4 所示为催化剂  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -GO-Pd 和 Pd@CF@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 XRD 图. 其中, 30.1°, 35.6°, 43.3°, 53.5°, 57.0° 和 62.7° 几处的衍射峰分别对应立方相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶的(220), (311),

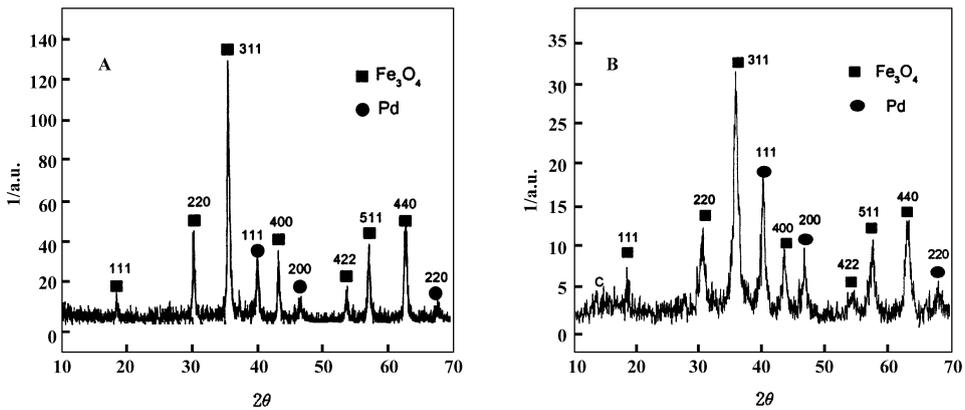


图4 催化剂 Pd-GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (A) 和 Pd@CF@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (B) 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the catalyst Pd-GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (A) and Pd@CF@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (B)

(400), (422), (511) 和 (440) 晶面<sup>[31]</sup>; 40.0°, 46.6° 和 67.9° 三处的衍射峰则分别对应 Pd 纳米晶的 (111), (200) 和 (220) 晶面<sup>[32]</sup>. 图 B 中 14.68° 处的宽峰对应包裹在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒周围的葡萄糖膜的 (002) 晶面. 可见两种催化剂的磁性成分均

为立方相的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米晶, 并成功引入了具有催化活性的稀土贵金属钯.

## 2.2 催化剂合成过程探讨

图 5 所示为两种催化剂的合成过程. 其中 A 图所示为催化剂 Pd-GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的形成过程. 大体说

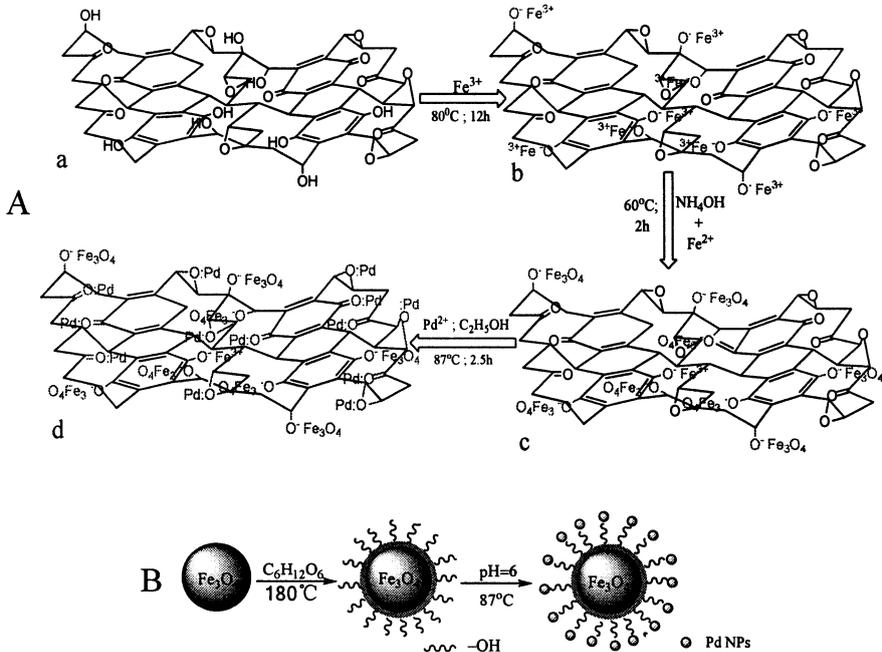


图5 催化剂 Pd-GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (A) 和 Pd@CF@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (B) 的合成路线

Fig. 5 The synthesis process of catalyst Pd-GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (A) and Pd@CF@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (B)

来, 该催化剂的形成可分为 3 个过程, 分别为离子交换过程、共沉淀过程以及活性物质钯的负载和还原过程. 其中第一部分的离子交换过程主要指的是 Fe<sup>3+</sup> 和 GO 表面的 -OH 中 H<sup>+</sup> 的离子交换过程. 而 B 图中催化剂 Pd@CF@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的形成过程则可大体分为包膜、活性物质钯的负载和还原过程两个部分. 其中, 磁性纳米颗粒所包裹的碳膜 (carbon

film) 是指葡萄糖在高温条件下碳化得到的多羟基的碳膜.

## 2.3 催化性能研究

类似的, 沈斌等<sup>[15]</sup> 也采用包埋的方式合成了平均粒径为 300 nm 的可磁分离的球形钯催化剂并能高效催化碘代苯与丙烯酸及其类酯的 Heck 反应, 但对于溴苯和丙烯酸酯的反应却只能得到 51%

的产率. Pd@CF@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的催化活性有所提高, 产率可达 75.9%. 与以上两种球形催化剂相比, 片状

催化剂 Pd-GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在此即显示了其在催化性能方面绝对的优势. 如表 1 的结果所示, 在完全相同

表 1 不同催化剂催化的溴苯与丙烯酸甲酯的 Heck 反应

Table 1 Heck reaction of methyl acrylate and bromobenzene with different catalysts

No.	Catalysts	Temperature (°C)	Time (h)	Base	Yield (%)
1 <sup>a</sup>	C/(Au@Fe)	140	12	Et <sub>3</sub> N/NaOAc	51
2	Pd@CF@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	140	6	Et <sub>3</sub> N	75.9
3	Pd-GO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	140	6	Et <sub>3</sub> N	92.9

Reaction conditions: catalyst: 0.005 g; bromobenzene: 5 mmol; methyl acrylate: 6 mmol; base: 6 mmol; temperature: 140 °C; solvent: DMF. <sup>a</sup> the datas are adopted from reference 15.

的条件下, 片状催化剂 Pd-GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 则得到了 92.9% 的产率. 这是因为催化剂 Pd-GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的制备是以表面积极大的二维材料<sup>[33, 34]</sup>GO 为模板和载体的. 在 Heck 反应过程中, 这一优势极大地促进了反应底物与催化剂之间的充分接触, 从而促进了反应的进行和产率的提高.

## 2.4 条件的选择

2.4.1 不同 Pd 负载量对催化性能的影响 对于负载型催化剂而言, 其催化性能的高低在很大程度上取决于结构中活性成分含量的高低. 对于本文所得到的催化剂 Pd-GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 而言, 其催化性能与催化剂中 Pd 金属的含量密切相关. 通过合成一系列 Pd 含量不同的催化剂, 并将其应用于 Heck 偶合反应的催化中, 我们研究了 Pd 含量对催化性能的影响, 并将其与球形负载型催化剂 Pd@CF@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 进行了对比. 其结果说明, 催化剂 Pd-GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中

Pd 成分的最佳含量为 Pd% = 10%. 在此含量下, 催化剂的催化性能最高, 对溴苯和丙烯酸酯的催化产率达到最大. 当 Pd% < 10% 时, 随着催化剂中 Pd 金属含量的升高, 催化剂的催化性能也呈现升高的趋势; 当 Pd% > 10% 时, 随着催化剂中 Pd 金属含量的升高, 催化剂的催化性能则呈现降低的趋势. 而催化剂 Pd@CF@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的这一最佳值则为 25% 远高于前者所需的最佳值. 且每一个相同含量下的催化产率均低于 Pd-GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. 可见, 催化剂 Pd-GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 不仅可节省大量的贵金属投入, 其性能更胜一筹.

2.4.2 温度及碱的选择 实验中, 在溶剂相同的情况下, 以溴苯与丙烯酸甲酯的反应为例, 讨论了温度对催化剂 Pd-GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 活性的影响, 结果如表 2 所示. 当温度为 80 °C 时, 溴苯与丙烯酸甲酯的反应有一定比例的进行, 但产率很低. 随着温度的升

表 2 不同温度及碱条件下溴苯与丙烯酸甲酯的 Heck 反应

Table 2 Heck reaction of methyl acrylate and bromobenzene with different base at different temperature

No.	Temperature (°C)	Time (h)	Base	Yield (%)
1 <sup>a</sup>	80	20	Et <sub>3</sub> N	3.7
2 <sup>a</sup>	80	20	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5.4
3 <sup>a</sup>	130	10	Et <sub>3</sub> N	3.0
4 <sup>a</sup>	130	10	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	15.5
5 <sup>a</sup>	130	10	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	37.4
6 <sup>a</sup>	160	6	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	91.0
7 <sup>b</sup>	160	6	Et <sub>3</sub> N	95.4
8 <sup>b</sup>	160	6	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	97.3

Reaction conditions: <sup>a</sup> Pd-GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: 0.005 g; bromobenzene: 5 mmol, methyl acrylate: 6 mmol; base: 6 mmol; solvent: V(DMF): V(H<sub>2</sub>O) = 1: 1; <sup>b</sup> Pd-GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: 0.005 g, bromobenzene: 5 mmol; methyl acrylate: 6 mmol; base: 6 mmol, solvent: pure DMF.

高, 产率逐渐提高. 当温度升高到 160 °C 时, 产率

达到最高(91.0%). 可见温度对催化剂的活性提高

起到了关键作用, 选择 160 °C 为最佳反应温度.

另外, 在溴代苯与丙烯酸酯的 Heck 偶合反应中, 催化剂在恢复过程中会脱出 HBr, 需要在反应体系中加入一定量的碱及时消除. 但不同的碱与 HBr 的反应活性不同, 如表 2 所示, 在 130 °C 条件下, 以溴苯与丙烯酸甲酯的反应为例, 考察了 3 种不同碱试剂对反应产率的影响. 结果表明, 由有机碱试剂  $\text{Et}_3\text{N}$  参与的 Heck 反应产率较低, 而无机碱试剂  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  则表现出了较高的活性, 产率最高. 这一结果在 160 °C、以纯 DMF 为溶剂的情况下也得到了验证, 因此选择  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为碱试剂.

2.4.3 溶剂的选择 Heck 反应中, 溶剂对反应活性的影响也是不可忽视的. 以溴苯与甲基丙烯酸甲酯的 Heck 反应为例, 讨论了溶剂对产率的影响, 结果如图 6 示. 随着溶剂中 DMF 含量的升高, Heck

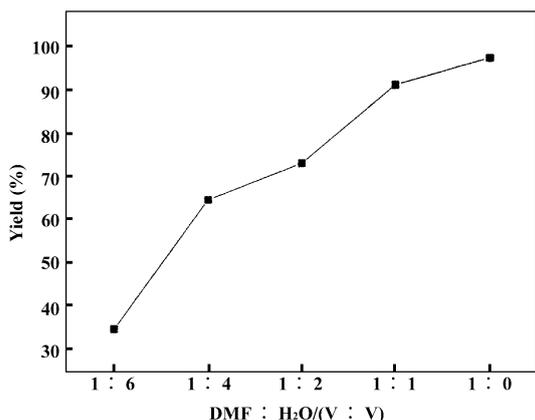


图 6 不同溶剂时 Heck 反应的产率

Fig. 6 Yields of Heck reactions with different solvents

Reaction conditions: Pd-GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : 0.005 g;  
bromobenzene: 5 mmol; methyl acrylate: 6 mmol;  
temperature: 160 °C;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 6 mmol

反应的产率也在逐渐地提高. 当选择  $V(\text{DMF}):V(\text{H}_2\text{O}) = 1:1$  的混合液为溶剂时, 产率已达到 91.0%; 当溶剂为纯 DMF 时, 产率达到了同等条件下的最高值 97.3%. 证明有机相溶剂 DMF 更有利于反应的进行. 可能的原因是, Heck 反应的反应物溴苯和丙烯酸酯均为有机物, 溶于 DMF, 不溶于水. 而催化剂 Pd-GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  既可以分散于 DMF 中也可以分散于水中. 当溶剂中 DMF 比例较大时, 催化剂可同更多的反应物充分接触, 更有利于反应的进行.

## 2.5 不同底物的催化活性研究

为研究催化剂 Pd-GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对不同反应物的催

化活性, 选择了甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯与溴苯的 Heck 反应与丙烯酸甲酯进行了对比. 另外, 由表 3 可知, 甲基丙烯酸甲酯和

表 3 溴苯与不同丙烯酸酯的 Heck 反应

Table 3 Heck reaction of bromobenzene with different acrylic ester

Acrylic Ester	Yield (%)
	97.3
	98.6
	57.2
	53.3

Reaction conditions: Pd-GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : 0.005 g;  
bromobenzene: 5 mmol;  
acrylic ester: 6 mmol;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 6 mmol;  
temperature: 160 °C; solvent: DMF

甲基丙烯酸丁酯的产率与丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯相比都有提高, 说明当丙烯键上有甲基存在时, 更有利于 Heck 反应的进行和产率的提高. 从 Heck 反应的机理(图 7)来分析, 可能的原因为: 反应的完

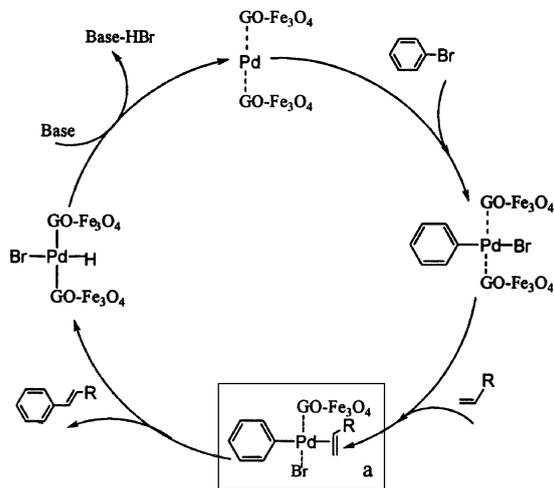


图 7 Pd-GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  催化的 Heck 反应的机理图

Fig. 7 The mechanism of Heck reaction by Pd-GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$

成依赖于中间过渡态 a 的形成, 而 a 的形成主要依靠过渡金属 Pd 原子与丙烯键中双键的配位. 当丙

烯键上有推电子基团存在时,能够增大双键上电子云的密度,更有利于配位的形成和中间体 a 的形成,从而促进了反应过程的进行,提高了产率.另一方面,还可以看到,当丙烯酸酯中的碳链增长时,在完全相同的条件下,反应的产率会发生明显的下降.与之相似,文献[35]中,也分别用丙烯酸甲酯与丙烯酸丁酯与碘代苯进行了 Heck 偶合反应,在相同的条件下,前者得到了100%的产率,而后者只得到了4%的产率.这是因为,反应物中碳链的增长会增大过渡态 a 形成时的空间位阻,阻碍了 a 的形成和反应的进行.

## 2.6 重复使用性能研究

贵金属催化剂的回收和重复利用对经济效益和环境保护都有着重大的意义.按照以上讨论的结果,选择在反应温度为160℃,Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>为碱,溶剂为DMF条件下,以溴苯和甲基丙烯酸甲酯的 Heck 反应为例讨论了催化剂 Pd-GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的重复使用性能.在一次反应完成之后,只需用磁铁分离出催化剂,并以 DMF 和水的混合液(V:V=1:1)洗涤几次,烘干即可用于下次反应.如此重复4次,得到的产率如表4所示,分别为98.6%,96.9%,

表4 催化剂 Pd-GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 循环多次催化的溴苯与甲基丙烯酸甲酯的 Heck 反应

Table 4 Heck reaction of bromobenzene and methyl methacrylate by Pd-GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with catalyst recycling

Run	Yield (%)
1	98.6
2	96.9
3	97.4
4	97.5

Reaction conditions: Pd-GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: 0.005 g;

bromobenzene: 5 mmol;

methyl methacrylate: 6 mmol; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 6 mmol,

optimal temperature: 160℃, reaction time: 6 h

97.4%, 97.5%, 波动较小,且第四次仍与第一次的很接近.另外,对重复使用4次后的催化剂进行 XRD 表征得到的数据与未进行催化反应的催化剂基本一致,说明催化剂 Pd-GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在使用过程中,负载的钯纳米颗粒没有发生明显流失,催化剂有很好的重复使用性能.

## 3 结 论

以石墨烯氧化物为模板,通过离子交换、共沉

淀得到了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO 复合物载体,再通过回流还原的方式得到了可磁分离、易回收的负载型催化剂 Pd-GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,并考察了该催化剂对溴代苯和丙烯酸酯的 Heck 反应的催化活性.通过与其它不同结构的 Pd 催化剂对比可知,石墨烯氧化物的引入大大提高了催化剂的催化活性.当催化反应在最佳条件(温度为160℃,时间为6 h, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>为碱, DMF 为溶剂)下进行,催化剂 Pd-GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的活性最高,可催化溴代苯和各丙烯酸酯的 Heck 反应高效进行.其中,溴代苯和甲基丙烯酸甲酯的产率可达98.6%,且重复使用4次后产率仍可达97.5%.

## 参考文献:

- [1] Heck R F, Nolley J P. *J. Org. Chem.* [J], 1972, **37** (14): 2 320 - 2 322
- [2] Tomikazu K, Tatsuji S, Ikuo U. *Org. Lett.* [J], 2002, **4**(15): 2 545 - 2 547
- [3] Marcial M M, Roser P. *Acc. Chem. Res.* [J], 2003, **36**: 638 - 643
- [4] Yasushi T, Tetsuaki F. *Inorg. Chem.* [J], 2007, **46** (6): 1 895 - 1 902
- [5] Robert N, Hoarau C, Célanire S, et al. *Tetrahedron* [J], 2005, **61**: 4 569 - 4 576
- [6] Emilie D, Johan L, Stéphane P R, et al. *Tetrahedron Lett.* [J], 2008, **49**: 1 860 - 1 864
- [7] Beletskaya I P, Cheprakov A V. *Chem. Rev.* [J], 2000, **100**: 3 009 - 3 066
- [8] Yin L, Liebscher J. *Chem. Rev.* [J], 2007, **107**: 133 - 173
- [9] Yao C, Li H, Wu H, et al. *Catal. Commun.* [J], 2009, **10**: 1 099 - 1 102
- [10] Polshettiwar V, Hesemann P, Moreau J. *Tetrahedron* [J], 2007, **63**: 6 784 - 6 790
- [11] Köhler K, Heidenreich R G, Krauter J G E, et al. *Chem. Eur.* [J], 2002, **8**(3): 622 - 631
- [12] Li Z, Chen J, Su W, et al. *J. Mol. Catal. A-Chem.* [J], 2010, **328**: 93 - 98
- [13] Yuan D, Zhang Q, Dou J. *Catal. Commun.* [J], 2010, **11**: 606 - 610
- [14] Wang Z, Shen B, Zou A, et al. *Chem. Eng. J.* [J], 2005, **113**: 27 - 34
- [15] Ma Zhan-ying (马占营), He Yang-qing (何仰清), Deng Ling-juan (邓玲娟), et al. *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2010, **24**(3):
- [16] Shen Bin (沈斌), Wang Yong-an (王永安), Wang Zhi-fei (王志飞), et al. *Acta. Phys. Chim. Sin.* (物理

- 化学学报[J], 2010, **26**(7): 1 860 - 1 866
- [17] Wu Qi(吴琦), Wu Zhi-chuan(吴之传), Tao Ting-xian(陶庭先), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2010, **24**(3):
- [18] Islam M, Mondal P, Roy A S, *et al.* *Transit. Metal Chem.* [J], 2010, **35**: 491 - 499
- [19] Wan Y, Wang H, Zhao Q, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2009, **131**: 4 541 - 4 550
- [20] Scheuermann G M, Rumi L, Steurer P, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2009, **131**: 8 262 - 8 270
- [21] Liu X W, Yao Z J, Wang Y F, *et al.* *Colloids Surf. B* [J], 2010, **81**: 508 - 512
- [22] Li L, Du Z, Liu S, *et al.* *Talanta.* [J], 2010, **82**: 1 637 - 1 641
- [23] Ming Shi-xiong(敏世雄), Lu gong-xuan(吕功煊), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2011, **25**(2): 166 - 179
- [24] Hummers W S, Offeman R E. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1958, **80**: 1 339 - 1 339
- [25] Yang X Y, Zhang X Y, Ma Y F. *J. Mater. Chem.* [J], 2009, **19**: 2 710 - 2 714
- [26] Li M, Xu S, Tang M, *et al.* *Electrochim. Acta* [J], 2011, **56**: 1 144 - 1 149
- [27] Kassaee M Z, Motamedi E, Majdi M. *Chem. Eng. J.* [J], 2011, **172**: 540 - 549
- [28] Shen Y F, Tang J, Nie Z H, *et al.* *Bioresource Technol.* [J], 2009, **100**: 4 139 - 4 146
- [29] Xu Y, Bai H, Lu G, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2008, **130**: 5 856 - 5 857
- [30] Cong H P, He J J, Lu Y, Yu S H. *Small.* [J], 2010, **6**: 169 - 173.
- [31] Scheuermann G M, Rumi L, Steurer P, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2009, **131**: 8 262 - 8 270
- [32] Yang X, Zhang X, Ma Y, *et al.*, *J. Mater. Chem.* [J], 2009, **19**: 2 710 - 2 714
- [33] Katsnelson M I. *Mater. Today* [J], 2007, **10**: 20 - 27
- [34] Eda G, Chhowalla M. *Adv. Mater.* [J], 2010, **22**: 2 392 - 2 415
- [35] Ohff M, Ohff A, Boom M E, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1997, **119**: 1 1687 - 1 168

## Synthesis of Palladium-Graphene oxide-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Catalyst and Its Application in Heck Reaction

LIU Wen, ZHENG Long-zhen\*, LI Yin-di, LIU Qiang  
(East China Jiao Tong University, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** In this paper, graphene oxide-ferroferri oxide (GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) composite was synthesized by a two-step process consisting of ion-exchange and coprecipitation and then it was deposited with palladium nanoparticles to obtain the lamellar catalyst Pd-GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The composition and structure were confirmed by XRD and SEM. The Heck reaction of bromobenzene and acrylic ester by the catalyst Pd-GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> were studied and the results showed that the yield can be 98.6% at 160 °C when performed with N, N-dimethylformamide (DMF) as solvent and it can still be 97.5% even after 4 recycling use.

**Key words:** graphene oxide; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; palladium catalyst; Heck reaction