

重氮化制备钯(0)催化剂及其用于合成芳香胺研究

武安奇¹, 刘四新^{2*}, 王桂平^{3*}, 王 博^{1*}

(1. 海南大学 化学工程与技术学院, 海南 海口 570228; 2. 海南大学 理学院, 海南 海口 570228;

3. 山东寿光鲁清石化有限公司 山东省寿光市羊口镇渤海化工园, 山东 寿光 262715)

摘要: 以 2,3-二氨基萘为配体, K_2PdCl_4 为金属前驱体, 经重氮化制备出一种 Pd(0) 纳米催化剂 (Pd-NPs), 其结构经 TEM、XPS、XRD、EA 和 ICP-OES 表征, 并将催化剂应用于芳香醛类化合物直接还原胺化反应中. 在常温常压下以苯甲醛为底物, 水为溶剂, H_2 为还原剂, 探究了胺源、溶剂 pH、催化剂用量、反应时间等变量对芳香伯胺产率的影响. 实验结果表明芳香伯胺产率高达 99%, 且该催化剂能多次使用而不失活.

关键词: 钯纳米催化剂; 重氮化反应; 常温常压; 芳香伯胺

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.01.005

芳香伯胺是合成药物、农用化学品、精细化学品、聚合物、染料和增塑剂的基础原料^[1-8], 在生产生活中具有非常重要的意义. 因此, 开发高效的芳香伯胺合成途径是十分必要的. 目前合成芳香伯胺的方法主要有: 芳香醇化合物直接胺化^[4]; 消除芳香酰胺化合物的羰基^[5]; 芳香硝基化合物的还原^[9]; 芳香羰基化合物的直接胺化^[10-11]. 其中, 羰基化合物在自然界中广泛易得, 是合成芳香伯胺类化合物极佳的原料. 在目前相关的研究中羰基化合物直接还原胺化反应通常需要在苛刻的反应条件下 (高压和/或高温下的 NH_3 或 H_2) 进行, 其中绝大多数是在有机溶剂条件下进行, 因此开发一种高效催化剂, 尤其是非均相催化剂以满足上述要求是非常必要的, 其中采用有机金属相结合的方法来制备催化剂是目前很有工业前景的一种制备方法^[12-18].

金属有机纳米催化剂具有较高的比表面积和较多的潜在活性位点^[19-23], 具有极佳的催化活性和选择性^[24-26]. 我们采用 2,3-二氨基萘为配体, K_2PdCl_4 为金属前驱体, 制备了一种新型 Pd 纳米催化剂, 经 TEM、XRD、XPS、EA 和 ICP-OES 表征其结构, 并将其应用于芳香醛类化合物直接还原胺化反应中. 在常温常压下以苯甲醛为底物模板, 水为溶剂, H_2 为还原剂, 探究了胺源、溶剂 pH、催化剂用量、反应时间等变量对芳香伯胺产率的影响, 结果表明芳香伯胺产率高达 99%, 为非均相催化剂中

温和还原羰基化合物提供了一种简便高效的新思路^[27-30].

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Bruker Avance 400 MHz 型核磁共振仪器 ($CDCl_3$ 或 $DMSO-d_6$ 为溶剂, TMS 为内标); SPD-16 型液相色谱仪 (WonSil C18-WR 色谱柱, 流速为 0.8 mL/min, 流动相为甲醇和 pH = 1.8 超纯水, 检测波长为 210 nm); ZF-20D 暗箱紫外分析仪; 电子天平; 电热恒温鼓风烘箱; 磁力搅拌器; 旋转蒸发器; 循环水式多用真空泵; 实验室超纯水器, 制冰机.

所用试剂纯度均为分析纯, 使用前均未进行其他处理.

1.2 Pd-NPs 的合成

实验中选用 K_2PdCl_4 和不同配体来合成钯纳米催化剂 (Pd-NPs). 冰浴 (0 °C) 条件下在 25 mL 茄形瓶中加入配体 (0.1 mmol), $HBFe_4$ (40%, 1 mL), 然后将亚硝酸钠溶液 (0.2 mmol $NaNO_2$ 溶于 1 mL 超纯水) 缓慢滴加到上述混合液中, 在 0 °C 条件下反应 1 h 后会产生红棕色固体 (重氮盐). 随后加入甲苯 (2 mL) 和 K_2PdCl_4 溶液 (0.2 mmol K_2PdCl_4 溶于 1 mL 超纯水), 让混合液在常温下快速搅拌 1 h. 将硼氢化钠溶液 (0.2 mmol $NaBH_4$ 溶于 1 mL 超纯水) 缓慢滴加到上述混合液中, 反应颜色迅速变为深黑绿

收稿日期: 2020-09-04; 修回日期: 2020-10-22.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21868011) (The National Natural Science Foundation of China (21868011)).

作者简介: 武安奇, 女, 硕士研究生, E-mail: 2644916715@qq.com (Wu An-qi, female, Master student, E-mail: 2644916715@qq.com).

* 通讯联系人, wangbo@hainanu.edu.cn; wangguiping2012@126.com; sixinliu@126.com.

色,继续反应 2 h. 反应结束后从混合液中分离出甲苯有机层,分别用 0.5 mol/L 的稀 HCl 溶液和 0.5 mol/L 的 NaHCO_3 溶液洗涤 3 次,以除去未发生反应的金属配合物,然后旋蒸除去有机溶剂,得到的固体加入乙醇超声处理 0.5 h,随后高速离心以除去乙醇,将最后得到的催化剂真空干燥,即为所需 Pd-NPs(深黑色固体).

1.3 产物的合成通法与表征

1.3.1 产物合成通法 将底物(0.05 mmol)和 Pd-NPs(2 mg)加入到 25 mL 茄形瓶中,超纯水(10 mL, pH=3)和 0.2 mmol 氨水快速加入其中,并将混合液超声 5 min 以均匀分散,然后室温下套上氢气球在磁力搅拌器上进行反应,通过 TLC 或者配有 C18 反相柱(4.6×150 mm, 5 μm)的液相色谱仪实时监测反应进程,反应结束后用液相色谱仪测定产率(外标法). 当底物完全耗尽后,用乙酸乙酯(3×10 mL)萃取后合并有机相,使用 Na_2SO_4 干燥有机相,用旋转蒸发仪旋蒸以除去乙酸乙酯得到残余物. 使用粒径 0.071~0.050 mm 硅胶通过层析柱色谱法纯化得到粗产物,得到的产物用 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 表征(由于每次反应规模较小,因此需要将多次反应产物结合在一起进行以得到更高浓度的样品).

1.3.2 产物结构表征 表 4 中所合成的产物通过 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 表征确认结构,表征数据如下:

苄胺:无色油状液体,产率为 99%; ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): 7.32-7.18(m, 5H), 3.78(s, 2H), 1.39(brs, 2H); ^{13}C NMR(100 MHz, CDCl_3): 143.2, 128.24, 127.06, 125.67, 43.21.

3-甲基苄胺:无色油状液体,产率为 94%; ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): 7.24-7.20(m, 1H), 7.12-7.04(m, 3H), 3.81(s, 2H), 2.34(s, 3H), 1.51(brs, 2H); ^{13}C NMR(100 MHz, CDCl_3): 143.34, 138.18, 128.48, 127.89, 124.11, 46.52, 21.42.

4-甲基苄胺:无色油状液体,产率为 95%; ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): 7.21(d, $J=8.0$ Hz, 2H); 7.11(d, $J=8.0$ Hz, 2H), 3.66(s, 2H), 2.27(s, 3H), 1.71(brs, 2H); ^{13}C NMR(100 MHz, CDCl_3): 141.76, 135.44, 129.06, 127.33, 45.96, 22.22.

3-甲氧基苄胺:无色油状液体,产率为 96%; ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): 7.24(t, $J=16.0$ Hz, 1H), 6.89-6.76(m, 3H), 3.82(s, 2H), 3.79(s,

3H), 1.50(brs, 2H); ^{13}C NMR(100 MHz, CDCl_3): 159.88, 145.08, 129.55, 119.32, 112.59, 112.21, 55.18, 46.50.

4-甲氧基苄胺:无色油状液体,产率为 97%; ^1H NMR(400 MHz, DMSO-d_6): 7.24(d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.86(d, $J=8.0$ Hz, 2H), 3.72(s, 3H), 3.64(s, 2H), 1.67(brs, 2H); ^{13}C NMR(100 MHz, DMSO-d_6): 158.25, 136.82, 128.55, 113.88, 55.41, 45.66.

4-氟苄胺:无色油状液体,产率为 93%; ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): 7.25-7.22(q, $J=4.0$ Hz, 2H), 6.97(t, $J=20.0$ Hz, 2H), 3.78(s, 2H), 1.55(brs, 2H); ^{13}C NMR(100 MHz, CDCl_3): 161.68(d, $J=242.0$ Hz), 138.97(d, $J=3.0$ Hz), 128.57(d, $J=8.0$ Hz), 115.10(d, $J=21.0$ Hz), 45.61.

4-(三氟甲基)苄胺:无色油状液体,产率为 98%; ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): 7.58(d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.43(d, $J=8.0$ Hz, 2H), 3.93(s, 2H), 1.63(brs, 2H); ^{13}C NMR(100 MHz, CDCl_3): 147.06, 128.66(q, $J=40.0$ Hz), 127.31, 125.42(q, $J=4.0$ Hz), 122.91, 45.93.

1,4-苯二甲胺:无色油状液体,产率为 98%; ^1H NMR(400 MHz, DMSO-d_6): 7.25(s, 4H), 3.68(s, 4H), 2.22(brs, 2H); ^{13}C NMR(100 MHz, DMSO-d_6): 142.55, 127.24, 45.99.

4-异丙基苄胺:无色油状液体,产率为 99%; ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): 7.23-7.18(m, 4H), 3.82(s, 2H), 2.89(t, $J=12.0$ Hz, 1H), 1.51(s, 2H), 1.24(d, $J=8.0$ Hz, 6H); ^{13}C NMR(100 MHz, CDCl_3): 147.45, 140.88, 127.12, 46.28, 33.82, 24.11.

2 结果与讨论

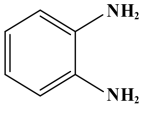
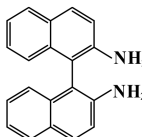
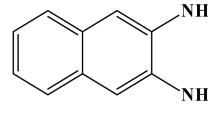
2.1 配体筛选

常温下以 0.05 mmol 苯甲醛为底物模板,在超纯水(10 mL, pH=7)中,使用 0.1 MPa 氢气球,以 0.2 mmol 氨水作为胺源,催化剂用量为 2 mg,反应时间为 4 h,进行催化剂的配体筛选. 由表 1 可知,以 2,3-二氨基萘为配体所制备的催化剂效果最佳,因此选取 2,3-二氨基萘作为配体.

2.2 催化剂表征

2.2.1 TEM 表征 图 1 是 Pd-NPs 的 TEM 照片,图中深色球状颗粒物即为纳米催化剂 Pd-NPs,可

表 1 配体的筛选
Table 1 Screening of ligands

Ligand			
Yield/%	21	36	49

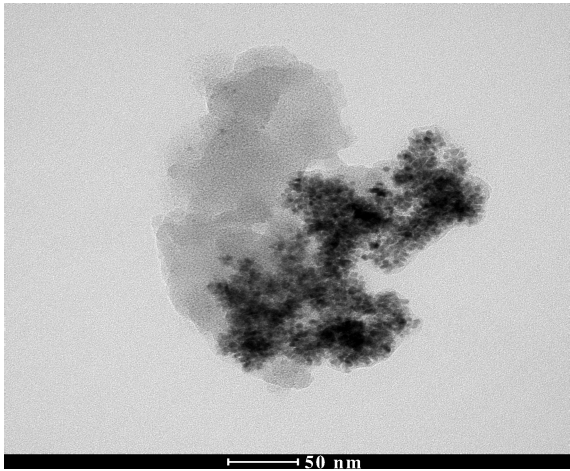


图 1 Pd-NPs 的 TEM 表征
Fig.1 TEM characterization of Pd-NPs

以看出催化剂分散良好,无明显团聚现象,说明经重氮化后的 2,3-二氨基萘配体增强了 Pd-NPs 的稳定性.

2.2.2 XRD 表征 图 2 是 Pd-NPs 的 XRD 表征图

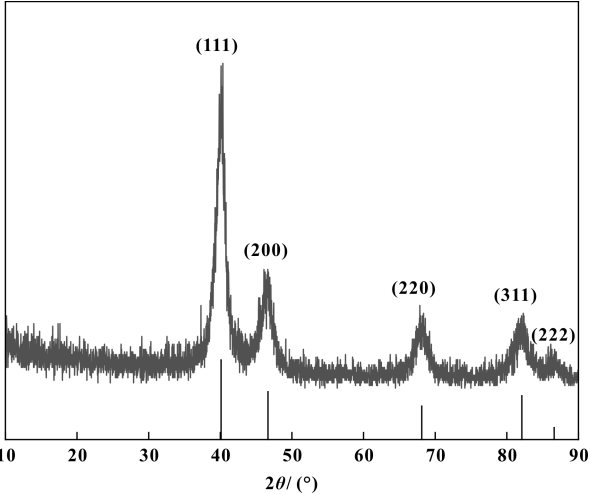


图 2 Pd-NPs 的 XRD 表征
Fig.2 XRD characterization of Pd-NPs

谱. 通过与 Pd 的标准卡片比较分别在 $2\theta = 40.1^\circ$ (111), 46.7° (200), 68.1° (220), 82.1° (311),

86.6° (222) 位置时明显检测到 Pd 的衍射峰,说明 Pd-NPs 中含有 Pd.

2.2.3 XPS 表征 为进一步表征 Pd-NPs 的化学状态对其进行 XPS 分析,图 3 为 Pd-NPs 的 XPS 表征图谱. 由图可知 Pd $3d_{5/2}$ 的峰在 338.68 eV 处显示,与文献[14]报道中 Pd(0) 的峰很好地相关,证明了 Pd-NPs 中 Pd 价态为 0 价.

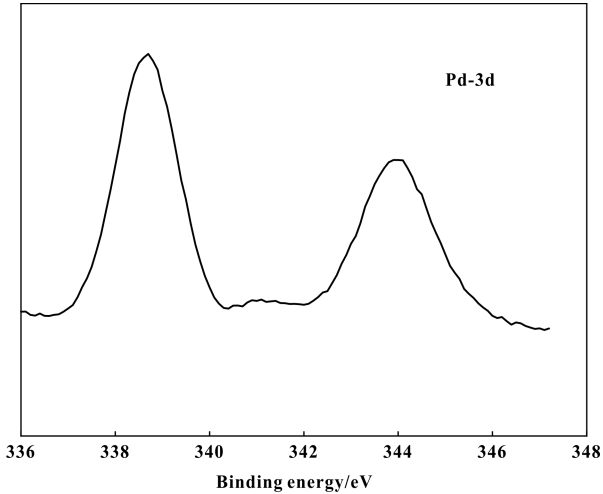


图 3 Pd-NPs 的 XPS 表征
Fig.3 XPS characterization of Pd-NPs

2.2.4 EA 和 ICP-OES 分析 表 2 是 Pd-NPs 的 ICP-OES 和 EA 分析结果. 查阅文献[23]可知,在

表 2 Pd-NPs 的 EA 和 ICP-OES 分析 Table 2 EA and ICP-OES analysis of the Pd-NPs				
Element	Pd ^a	C ^b	H ^b	N ^b
Content/% (Mass fraction)	35.21	20.78	2.28	5.37

a. Measured by inductively coupled plasma-optical emission spectrometer(ICP-OES);
b. Measured by elemental analysis(EA).

配体生成相应重氮盐过程中,每个 2,3-二氨基萘氟硼酸重氮盐分子上应有 4 个 N 原子,然而由表 2 数据可得 C : N : Pd = 5 : 1 : 1,说明在 NaBH₄ 还原 K₂PdCl₄ 为 Pd(0) 后,在结合 2,3-二氨基萘氟硼酸重氮盐过程中,重氮盐配体脱去了 2 个 N 原子,即最终制备的 Pd-NPs 中每个配体上连接了两个 Pd 原子.

综合以上所有 Pd-NPs 分析结果,推测 Pd-NPs 中 2,3-二氨基萘和 Pd(0) 以 Pd—N 键相连, Pd-NPs 分子结构示意图如图 4 所示.

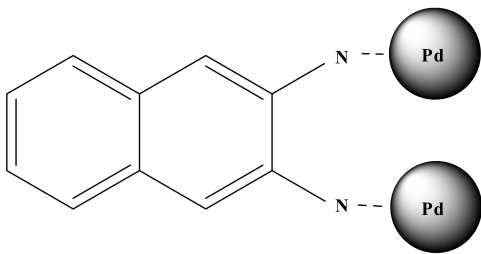


图 4 Pd-NPs 中分子结构示意图

Fig.4 Schematic diagram of molecular structure in Pd-NPs

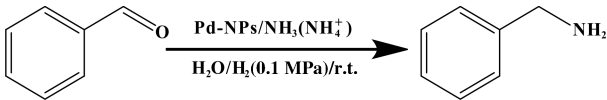


表 3 反应条件优化^a

Table 3 Optimization of reaction conditions

Entry	Amine Source	Amount/mg	pH	Time/h	Yield ^b /%
1	NH ₄ Cl	1	7	4	3
2	(NH ₄) ₂ SO ₄	1	7	4	n.d.
3	(NH ₄) ₂ CO ₃	1	7	4	n.d.
4	NH ₃	1	7	4	36
5	NH ₃	2	7	4	49
6	NH ₃	3	7	4	51
7	NH ₃	4	7	4	54
8	NH ₃	2	1	4	82
9	NH ₃	2	3	4	92
10	NH ₃	2	5	4	68
11	NH ₃	2	3	5	98
12	NH ₃	2	3	6	99
13	NH ₃	2	3	7	99
14	NH ₃	2	3	8	99
15	NH ₃	0	3	6	n.d.

a. Condition: Benzaldehyde, 0.05 mmol/L; ammonia water(ammonium salt) 0.2 mmol/L; Pd-NPs; H₂O, 10 mL; H₂ filled in a balloon; room temperature;

b. Yield was determined by LC analysis equipped with a C18 reverse column.

我们考察了催化剂用量对苯甲胺产率的影响(编号 4-7), 由结果可知, 催化剂用量适当增加可以增加产率, 但随着催化剂用量持续增加, 产率改变并不是很明显, 因此最佳催化剂用量选为 2 mg.

我们还考察了溶剂水 pH 值对苯甲胺产率的影

2.3 反应条件优化

以苯甲醛(0.05 mmol)为底物, 水(10 mL)作为溶剂, H₂(氢气球)作为氢源, 氨水作为胺源(0.2 mmol), 在常温常压下从胺源, 催化剂用量, 反应时间和溶剂 pH 值来进行反应条件的优化, 结果见表 3.

由表 3 可知, 我们考察了胺源对苯甲胺产率的影响(编号 1-4), 由结果可知, 采用氨水作为胺源的产率是最佳的, 而采用 NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄, (NH₄)₂CO₃作为胺源均检测不到产率.

响(编号 5 和编号 8-10), 由结果可知, 水 pH 值的改变对产率影响极大, 当水 pH=3 的时候, 产率高达92%, 因此最佳溶剂 pH 值为 3.

考察了反应时间对苯甲胺产率的影响(编号 9 和编号 11-14), 由结果可知, 适当延长反应时间可

以增加产率，但随着反应时间的持续增加，产率不再改变，因此选择最佳反应时间为 6 h。

综上所述，最佳反应条件为：以氨水为胺源，催化剂用量 2 mg，溶剂 pH=3，反应时间为 6 h，并

以此条件参与后续底物拓展过程。

2.4 底物拓展

在最佳反应条件下，对芳香醛化合物进行底物拓展，结果如表 4 所示。

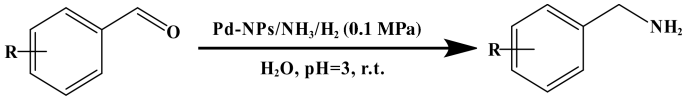
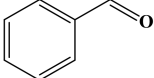
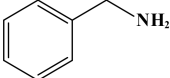
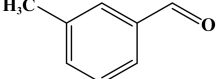
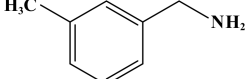
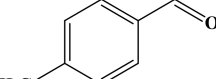
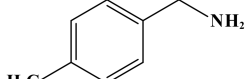
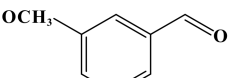
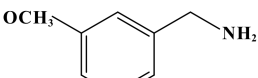
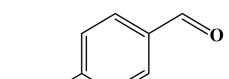
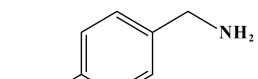
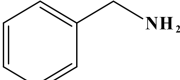
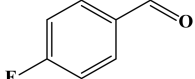
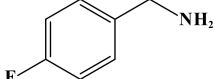
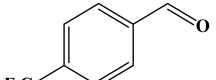
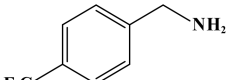
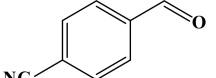
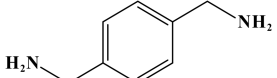
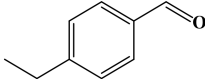
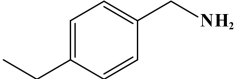


表 4 芳香醛化合物的底物拓展^a

Table 4 Optimization of reaction conditions

Entry	Substrate	Product	Yield ^b /%
1			99
2			94
3			95
4			96
5			97
6	R= <i>p</i> -I		93
	R= <i>o</i> -I		89
	R= <i>p</i> -Br		91
	R= <i>o</i> -Br		87
	R= <i>m</i> -Br		88
	R= <i>p</i> -Cl		94
7			93
8			98
9			98
10			99

a. Conditions: Aldehyde, 0.05 mmol/L; 0.2 mmol/L ammonia in water; Pd-NPs, 2 mg; H₂O, 10 mL, pH=3; H₂ filled in a balloon; reaction time, 6 h; r.t.;

b. Yield was determined by LC analysis equipped with a C18 reverse column.

分析表 4 发现, 基本所有的芳香醛类底物都能在 6 h 内得到较高的产率. 苯环上的取代基不同会影响到产物的产率. 对于在苯环上有供电子基团取代的底物, 通常能够得到较高的产率; 但是, 对于在苯环上有吸电子基团取代的底物, 获得的产率相对较差. 另外, 当底物上的苯环直接与含有卤素取代基团(F 除外) 相连时, 底物都发生了脱卤反应, 得到了脱卤之后的产物(即卤素原子被 H 原子取代)^[24]; 三氟甲基基团取代的苯环上没有发生脱卤反应, 可能是三氟甲基的强吸电子作用导致的.

2.5 催化剂的重复使用

以 2,3-二氨基萘为配体制备的 Pd 纳米催化剂完成反应后, 静置反应液 1 h, 弃去上层清液, 然后加入大量乙醇超声洗涤 10 min, 离心后将固体真空干燥回收利用. 表 5 是催化剂重复利用的性能测试结果. 从表 5 可以看出, Pd-NPs 循环利用 3 次, 催化剂的回收率和产物的产率都较高, 多次重复使用并没有明显降低催化剂的催化效果, 催化剂表现出了良好的稳定性.

表 5 催化剂的循环利用
Table 5 Catalyst recycling

Cycles	Yield/%	Catalyst recovery/%
1	99	95
2	95	96
3	92	93

3 结论

以 2,3-二氨基萘为配体, K₂PdCl₄ 为金属前驱体, 制备了纳米 Pd 催化剂(Pd-NPs). 常温常压下以 H₂ 为氢源, 水为溶剂, 氨水为胺源, 研究了 Pd-NPs 对芳香醛类化合物直接还原胺化反应的影响. 结果表明: 芳香伯胺产率高达 99%, 且该非均相催化剂在循环使用 3 次后, 催化性能依然良好, 具有广阔的工业应用前景.

参考文献:

[1] Wan K Y, Sung M H, Lough A J, *et al.* Half-sandwich ruthenium catalyst bearing an enantiopure primary amine tethered to an N-heterocyclic carbene for ketone hydrogenation[J]. *ACS Catal*, 2017, **7**(10): 6827–6842.

[2] Jagadeesh R V, Murugesan K, Alshammari A S, *et al.* MOF-derived cobalt nanoparticles catalyze a general synthesis of amines[J]. *Science*, 2017, **358**(6361): 326–332.

[3] Uthoff F, Gröger H. Asymmetric synthesis of 1-phenylethylamine from styrene via combined wacker oxidation and enzymatic reductive amination[J]. *J Org Chem*, 2018, **83**(16): 9517–9521.

[4] Gunanathan C, Milstein D. Selective synthesis of primary amines directly from alcohols and ammonia[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, **47**(45): 8661–8664.

[5] Murugesan K, Senthamarai T, Chandrashekhara V G, *et al.* Catalytic reductive aminations using molecular hydrogen for synthesis of different kinds of amines[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, **49**(17): 6273–6328.

[6] Ainsworth C. The reductive alkylation of primary aromatic amines withraney nickel and alcohols[J]. *J Am Chem Soc*, 1956, **78**(8): 1635–1636.

[7] Luo Ce-qi (罗策琪), Zhang Xuan-yu (章轩语), Hong Xiao(洪笑), *et al.* Effect of Fe promotion on the performance of Ir/SiO₂ catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde(助剂 Fe 对 Ir/SiO₂ 催化剂的巴豆醛选择性加氢性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(3): 218–226.

[8] Das S, Wendt B, Möller K, *et al.* Two iron catalysts are better than one: A general and convenient reduction of aromatic and aliphatic primary amides[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, **51**(7): 1662–1666.

[9] Sun Shu-ting, Du Mu-yao, Zhao Rui-xiang, *et al.* Zn(0)-Catalysed mild and selective hydrogenation of nitroarenes[J]. *Green Chem*, 2020, **22**(14): 4640–4644.

[10] Liu Ya-xu (刘亚旭). Synthesis of primary amines and alcohol compounds using palladium catalyst under mild conditions(在温和的条件下用钯催化剂合成伯胺和醇化合物) [D]. Haikou (海口): Master Dissertation of Hainan University(海南大学硕士论文). 2019.

[11] Ren Hui-hui, Long Peng, Zhao Yang, *et al.* Highly selective hydrogenation of aldehydes promoted by a palladium-based catalyst and its application in equilibrium displacement in a one-enzyme procedure using ω-transaminase[J]. *Org Chem Front*, 2019, **6**(10): 1587–1593.

[12] Klinckenberg J L, Hartwig J F. Catalytic organometallic reactions of ammonia[J]. *Angew Chem Int Ed Eng*, 2011, **50**(1): 86–95.

[13] Li Y, Yu S, Wu X, *et al.* Iron catalyzed asymmetric hydrogenation of ketones[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**

- (10): 4031–4039.
- [14] Azizi S, Soleymani J, Hasanzadeh M. Iron oxide magnetic nanoparticles supported on amino propyl-functionalized KCC-1 as robust recyclable catalyst for one pot and green synthesis of tetrahydridopyrazolopyridines and cytotoxicity evaluation[J]. *Appl Organomet Chem*, 2020, **34**(3): 5440–5449.
- [15] Huang Jun, Jiang Tao, Han Bu-xing, *et al.* Hydrogenation of olefins using ligand-stabilized palladium nanoparticles in an ionic liquid[J]. *Chem Commun*, 2003, **2003**(14): 1654.
- [16] Ganapathy D, Sekar G. Palladium nanoparticles stabilized by metal-carbon covalent bond: An efficient and reusable nanocatalyst in cross-coupling reactions[J]. *Catal Commun*, 2013, **39**: 50–54.
- [17] Narayanan R, El-Sayed M A. Effect of catalysis on the stability of metallic nanoparticles: Suzuki reaction catalyzed by PVP-palladium nanoparticles[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, **125**(27): 8340–8347.
- [18] Jiang Jia-lin(姜佳林), Jiang Lei(姜磊), Hou Zhao-min(侯召民), *et al.* Preparation of Pd@sPS-NMe₂/AC nanocatalysts and their application in C—C coupling reactions(Pd@sPS-NMe₂/AC(纳米催化剂制备及在偶联反应中的应用)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(1): 72–80.
- [19] Venkatesan R, Precht M H G, Scholten J D, *et al.* Palladium nanoparticle catalysts in ionic liquids: Synthesis, characterisation and selective partial hydrogenation of alkynes to Z-alkenes[J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**(9): 3030–3036.
- [20] Kotha S S, Sharma N, Sekar G. An efficient, stable and reusable palladium nanocatalyst: Chemoselective reduction of aldehydes with molecular hydrogen in water[J]. *Adv Syn Catal*, 2016, **358**(10): 1694–1698.
- [21] Farrar-Tobar R A, Dell'Acqua A, Tin S, *et al.* Metal-catalysed selective transfer hydrogenation of α , β -unsaturated carbonyl compounds to allylic alcohols[J]. *Green Chem*, 2020, **22**(11): 3323–3357.
- [22] Jv X, Sun Shu-ting, Zhang Qun, *et al.* Efficient and mild reductive amination of carbonyl compounds catalyzed by dual-function palladium nanoparticles[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, **8**(3): 1618–1626.
- [23] Liu Ya-xu, Quan Zi-yi, He Shao-po, *et al.* Heterogeneous palladium-based catalyst promoted reduction of oximes to amines: Using H₂ at 1 atm in H₂O under mild conditions[J]. *React Chem Eng*, 2019, **4**(6): 1145–1152.
- [24] Nakao R, Rhee H, Uozumi Y. Hydrogenation and dehalogenation under aqueous conditions with an amphiphilic-polymer-supported nanopalladium catalyst[J]. *Org Lett*, 2005, **7**(1): 163–165.
- [25] Sun Li-rui(孙立瑞), Xin Jia-ying(辛嘉英), Liu Feng-yuan(刘丰源), *et al.* Research progress of novel heterogeneous catalyst nano-metal hybrid enzyme(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.
- [26] Hemantha H P, Sureshbabu V V. Poly(vinyl chloride) supported palladium nanoparticles: Catalyst for rapid hydrogenation reactions[J]. *Org Biomol Chem*, 2011, **9**(8): 2597–2601.
- [27] Chen Xiang-ning(陈向宁), Gao Bao(高宝), Jie Pan(解攀), *et al.* Palladium-catalyzed oxidative carbonylation of arylazo(钯催化芳基偶氮的氧化羰基化反应)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2016, **30**(3): 207–213.
- [28] LaSorella G, Spermi L, Canton P, *et al.* Selective hydrogenations and dechlorinations in water mediated by anionic surfactant-stabilized Pd nanoparticles[J]. *J Org Chem*, 2018, **83**(14): 7438–7446.
- [29] Sawai K, Tatumi R, Nakahodo T, *et al.* Asymmetric Suzuki-miyaura coupling reactions catalyzed by chiral palladium nanoparticles at room temperature[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, **120**(36): 6830.
- [30] Russell H F, Bremner J B, Bushelle-Edghill J, *et al.* A new palladium-mediated approach to 4-N-arylamino-1-butanol from peroxidic tetrahydrofuran and primary aromatic amines[J]. *Tetrahed Lett*, 2007, **48**(9): 1637–1639.

Study on Preparation of Palladium (0) Catalyst by Diazotization and its Application in Synthesis of Aromatic Amines

WU An-qi¹, LIU Si-xin^{2*}, WANG Gui-ping^{3*}, WANG Bo^{1*}

(1. *College of Chemical Engineering and Technology, Hainan University, Haikou 570228, China;*

2. College of Science, Hainan University, Haikou 570228, China;

3. Shandong Shouguang LuQing Petrochemical Co., LTD, Bohai Chemical Industry Park, Yangkou Town, Shouguang 262715, China)

Abstract: A nano-catalyst (Pd-NPs) was prepared by diazotization using 2,3-diaminonaphthalene as the ligand and K_2PdCl_4 as the metal precursor. Its structure was characterized by TEM, XPS, XRD, EA and ICP-OES. Then the catalyst was used in the direct reductive amination reaction of aromatic aldehyde compounds. Using benzaldehyde as substrate, water as solvent and H_2 as reducing agent under normal temperature and pressure, the influence of variables such as amine source, the solvent pH, the amount of catalyst, and the reaction time were investigated. The results showed that the yield of aromatic primary amines was up to 99%. The catalyst could be used for many times without deactivation.

Key words: palladium nano catalyst; diazotization reaction; normal temperature and pressure; aromatic primary amines