

# 双金属异相催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ La-MOF-Schiff-Pd/Ni 的 制备及其催化 Suzuki 偶联反应

由立新, 赵柏蓓, 陈小玲, 熊刚, 孙亚光\*

(沈阳化工大学 应用化学学院, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:** 将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子负载到金属有机骨架 La-MOF 中, 然后向其中引入 Pd/Ni 活性位点, 制得含磁性纳米粒子的 Pd/Ni 双金属异相催化剂 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ La-MOF-Schiff-Pd/Ni), 并通过 SEM、TEM、EDS、ICP、PXRD 和 XPS 对其进行了表征。结果表明,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子被成功嵌入到了 La-MOF 中, 经过后合成修饰后, Pd 和 Ni 活性位点被均匀分散在 MOF 框架中。该催化剂在 Suzuki 偶联反应中表现出较高的催化活性, 以碘苯 (1.0 mmol) 和苯硼酸 (1.2 mmol) 为反应物时, 最佳催化反应条件为: 以无水乙醇为溶剂、无水碳酸钾为碱、反应温度 80 °C、反应时间为 6 h、催化剂用量 8 mg, 在该条件下联苯产率达 95%。该催化剂可以通过外加磁铁进行分离回收, 经过 5 次循环使用后仍然保持较高的催化活性, 产物产率为 82%。Suzuki 偶联反应机理探究结果表明, Pd 和 Ni 可能具有协同催化效应。底物拓展实验表明,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ La-MOF-Schiff-Pd/Ni 双金属催化剂对含不同取代基的芳基溴化物和碘化物具有较好的普适性。

**关键词:** Suzuki 偶联反应; 钯; 金属有机框架; 磁性纳米粒子; 催化技术

中图分类号: O614.82 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)11-1974-07

## Preparation and Catalytic Performance in Suzuki Coupling Reaction of Bimetal Heterogeneous Catalyst ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ La-MOF-Schiff-Pd/Ni)

YOU Li-xin, ZHAO Bai-bei, CHEN Xiao-ling, XIONG Gang, SUN Ya-guang\*

(College of Applied Chemistry, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China)

**Abstract:** Pd/Ni bimetal heterogeneous catalyst ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ La-MOF-Schiff-Pd/Ni) containing magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles was prepared by a post-synthesis modification method and characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), energy dispersive spectrum (EDS), inductive coupled plasma optical emission spectroscope (ICP), powder X-ray diffraction (PXRD) and X-ray photoelectron spectroscope (XPS). The results showed that  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles were successfully embedded in La-MOF. The active sites of Pd and Ni were uniformly dispersed in the La-MOF after the post-synthetic modification. The catalyst exhibited high catalytic activity in the Suzuki coupling reaction. When iodobenzene (1.0 mmol) and phenylboronic acid (1.2 mmol) were used as reactants,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  was used as base, anhydrous ethanol was used as solvent, the amount of catalyst used was 8 mg, the yield of biphenyl was 95% at a reaction temperature of 80 °C and a reaction time of 6 h. The catalyst could be easily recovered by magnetic separation and maintain high catalytic activity (82%) after 5 cycles. The proposed mechanism for the Suzuki coupling reaction revealed that Pd and Ni had a synergistic effect on catalytic activity. Moreover, the as-synthesized bimetallic catalyst demonstrated a common applicability to aryl bromides and iodides containing different substituents.

**Key words:** Suzuki coupling reaction; palladium; metal-organic frameworks; magnetic nanoparticles; catalysis technology

**Foundation items:** National Natural Science Foundation of China (21671139); Distinguished Professor

收稿日期: 2017-12-26; 定用日期: 2018-05-31; DOI: 10.13550/j.jxhg.20171041

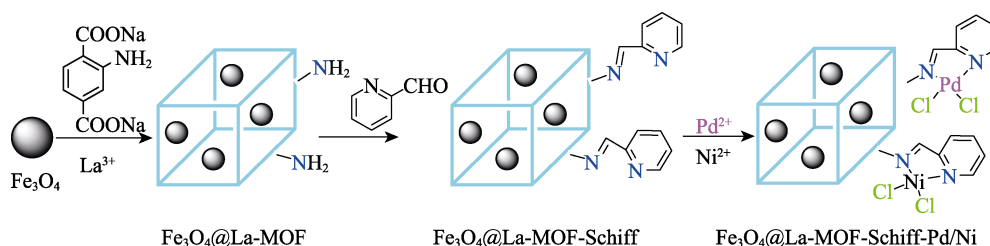
基金项目: 国家自然科学基金 (21671139); 辽宁省特聘教授项目 (2013204); 辽宁省自然科学基金计划重点项目 (20170540713)

作者简介: 由立新 (1974—), 男, 副教授。联系人: 孙亚光 (1972—), 教授, 电话: 024-89389359, E-mail: sunyaguang@syuct.edu.cn。

Project of Liaoning province (2013204); Key Project of Natural Science Foundation of Liaoning Province (20170540713)

通过偶联反应构造 C—C 是极为重要的化学过程<sup>[1-3]</sup>, 联苯类化合物广泛用于农药、医药、精细化工产品 and 功能材料等领域<sup>[4-6]</sup>。钯催化的 Suzuki 偶联反应具有明显的优点, 如, 广泛的底物来源和较好的官能团相容性, 在温和的条件下可达到很高的产率<sup>[7]</sup>。因此, 含钯催化剂在 Suzuki 偶联反应中有着无可取代的位置, 是目前使用最为广泛的催化剂。钯催化剂可以分为均相催化剂和非均相催化剂。均相钯催化剂催化活性高, 但存在催化剂不能回收利用、成本高以及污染产物等缺点。非均相钯催化剂可以循环使用, 但是冗长的催化剂分离回收过程, 过滤中催化剂的堵塞等使催化剂回收难度增大。磁性纳米粒子可以通过外加磁场进行磁分离, 为非均相催化剂的分离提供了新思路<sup>[8-9]</sup>。近年来, 金属有机框架 (Metal-organic frameworks, MOFs)<sup>[10-11]</sup>引起了研究者的广泛关注。与传统的无机多孔材料相比, MOFs 材料具有比表面积大、尺寸可控、含不饱和配位点等优点, 这使得其在气体吸附和分离<sup>[12-14]</sup>、药物传递<sup>[15-17]</sup>、荧光传感<sup>[18-20]</sup>和催化<sup>[21-22]</sup>等领域具有很好的应用前景。含 Pd MOFs 催化的 Suzuki 偶联反应具有高活性和可循环使用的优点, 其合成方法主要有两种: (1) 直接由 Pd 与合适的配体构筑 MOFs<sup>[23-25]</sup>; (2) 通过后合成修饰在已制备的 MOFs 上引入 Pd 活性中心<sup>[26-28]</sup>。然而, 催化剂回收困难和 Pd 昂贵的成本依然是阻碍其实际应用的主要因素。通过负载磁性纳米粒子<sup>[29-30]</sup>和引入非贵金属元素<sup>[31-32]</sup>来降低 Pd 的用量, 是解决这一问题的有效方法。

本文选择一种基于 2-氨基对苯二甲酸配体的



首先在 La-MOF 合成过程中负载预先制得的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子, 得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF}$ ; 然后, 通过配体的氨基与 2-吡啶甲醛缩合得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff}$ ; 最后, 通过吡啶环和 Schiff 碱中的 N 原子与  $\text{Pd}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  进行配位, 得到催化剂  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Pd/Ni}$ 。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子<sup>[16]</sup>、2-氨基对苯二甲酸二钠、

La-MOF 作为载体, La-MOF 中的三核 La 单元通过连接, 形成了一个正立方体型的三维框架结构, 具有良好的热稳定性、化学稳定性和合适的孔洞结构<sup>[23]</sup>, 而且配体中的氨基易于通过后合成修饰的方法引入 Pd/Ni 催化位点。将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子负载到 La-MOF 中, 然后将 Pd 和 Ni 锚定到 La-MOF 框架中, 合成了催化剂  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Pd/Ni}$ 。通过 SEM、TEM、EDS、ICP、PXRD 和 XPS 对其进行了表征, 将其用于催化 Suzuki 偶联反应。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

$\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PdCl}_2$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、无水碳酸钾、2-吡啶甲醛和 2-氨基对苯二甲酸购于国药集团化学试剂有限公司; 卤苯和芳基硼酸购于百灵威科技有限公司 (北京)。所用试剂均为 AR。

Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (Bruker 科技有限公司); JEOL 2100F 型成像光谱仪 (日本电子株式会社); FEI Tecnai F20 型场发射透射电子显微镜、FEI quanta 250 型扫描电子显微镜 (美国 FEI 公司); Thermo IRIS Advantage 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国 Thermo Jarrell Ash 公司); EDAX 能量色散 X 射线荧光光谱仪 (美国 Ametek 公司); ESCALAB250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。

### 1.2 步骤

#### 1.2.1 制备

$\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Pd/Ni}$  的制备路线如下所示。

$\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 La-MOF<sup>[33]</sup>参考文献方法合成。模拟的 La-MOF PXRD 谱图由其晶体学信息文件 (CIF) 文件导出。

将 2.1201 g 的  $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于 20 mL 水中, 搅拌下加入预先制得的 7 g/L  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子乙醇分散液 50 mL, 再加入溶于 20 mL 水的 2.7014 g 2-氨基对苯二甲酸二钠, 反应结束后用蒸馏水和无水乙醇

洗涤并烘干, 即得到土黄色粉末状产物  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF}$  (3.1039 g)。

取 2.7133 g 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF}$  和 0.76 mL 的 2-吡啶甲醛, 在 100 mL 无水乙醇中室温下搅拌反应 48 h, 产物分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤, 真空干燥得棕黄色粉末状产物  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff}$  (2.5825 g)。

取 1.9636 g 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff}$ , 0.2216 g 的  $\text{PdCl}_2$  和 0.2971 g  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 加入 100 mL 无水乙醇, 室温下机械搅拌 28 h, 沉淀物用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次, 真空干燥即得到棕黄色粉末状产物  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Pd/Ni}$ 。ICP 测定结果显示, Pd 的质量分数为 0.11%, Ni 的质量分数为 0.005%。

$\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Ni}$  (Ni 的质量分数为 0.87%) 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Pd}$  (Pd 的质量分数为 0.053%) 与  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Pd/Ni}$  的合成方法基本相同, 只是在最后一步  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Ni}$  的合成中不加入  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Pd}$  的合成中不加入  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

### 1.2.2 Suzuki 偶联反应

Suzuki 偶联反应的具体反应条件见表 1。

表 1 Suzuki 偶联反应条件的优化

Table 1 Optimization of the conditions for Suzuki coupling reaction

Entry	溶剂	碱	催化剂/mg	$\theta/^\circ\text{C}$	t/h	Yield/%
1	H <sub>2</sub> O	无水碳酸钾	8	80	6	14
2	无水乙醇	无水碳酸钾	8	80	6	95
3	Toluene	无水碳酸钾	8	80	6	26
4	DMF	无水碳酸钾	8	80	6	<5
5	THF	无水碳酸钾	8	80	6	23
6	无水乙醇	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$	8	80	6	77
7	无水乙醇	KOH	8	80	6	78
8	无水乙醇	$\text{Et}_3\text{N}$	8	80	6	14
9	无水乙醇	无水碳酸钾	8	60	6	87
10	无水乙醇	无水碳酸钾	8	40	6	70
11	无水乙醇	无水碳酸钾	8	80	4	88
12	无水乙醇	无水碳酸钾	8	80	2	85
13	无水乙醇	无水碳酸钾	8	80	1	79
14	无水乙醇	无水碳酸钾	3	80	6	90
15	无水乙醇	无水碳酸钾	5	80	6	91
16	无水乙醇	无水碳酸钾	10	80	6	94
17	无水乙醇	无水碳酸钾	15	80	6	94
18 <sup>①</sup>	无水乙醇	无水碳酸钾	8	80	6	0
19 <sup>②</sup>	无水乙醇	无水碳酸钾	8	80	6	0
20 <sup>③</sup>	无水乙醇	无水碳酸钾	8	80	6	0
21 <sup>④</sup>	无水乙醇	无水碳酸钾	8	80	6	90
22 <sup>⑤</sup>	无水乙醇	无水碳酸钾	8	80	6	28

注: ①catalyst(La-MOF); ②catalyst( $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF}$ ); ③catalyst( $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff}$ ); ④catalyst( $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Pd}$ ); ⑤catalyst( $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Ni}$ )。

将 1.0 mmol 芳基卤化物、1.2 mmol 芳基硼酸(芳基卤化物与芳基硼酸的具体结构见表 2)、2.0 mmol 碱、6 mL 溶剂以及适量催化剂  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Pd/Ni}$  加入到 35 mL 螺口高温耐压瓶中, 在一定温度下油浴搅拌。当反应结束并冷却后, 用外加磁铁将反应混合液中的催化剂分离出来, 然后用 5 mL 乙酸乙酯萃取 3 次, 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥。产物产率由 Agilent 5975C-7890A 气质联用仪测定, 柱温升温程序: 起始温度 60  $^\circ\text{C}$ , 保持 3 min, 以 15  $^\circ\text{C}/\text{min}$  速率升至 250  $^\circ\text{C}$ , 保持 2 min。产率由内标法(正十六烷为内标)计算得出。芳基卤化物与芳基硼酸的结构通式如下所示。

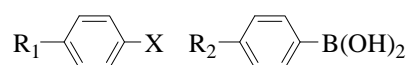


表 2 不同芳基卤化物与芳基硼酸的 Suzuki 偶联反应  
Table 2 Suzuki cross-coupling reactions between aryl halides and arylboronic acids

Entry	X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Yield/%
1	I	H	H	95
2	I	CH <sub>3</sub>	H	90
3	I	COCH <sub>3</sub>	H	99
4	Br	H	H	90
5	Br	CH <sub>3</sub>	H	83
6	Br	COCH <sub>3</sub>	H	92
7	Cl	H	H	<5
8	Cl	CH <sub>3</sub>	H	<5
9	Cl	COCH <sub>3</sub>	H	<5
10	I	H	CH <sub>3</sub>	96
11	I	H	COCH <sub>3</sub>	91

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

催化剂  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Pd/Ni}$  的 SEM、TEM 分别见图 1a、b; 元素扫描见图 1c~g; EDS 谱见图 1h。

由图 1a 可知, 所合成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Pd/Ni}$  双金属催化剂同 La-MOF 一样具有规则的立方体结构, 经过修饰后表面略有粗糙。从 TEM (图 1b) 可以看出, 催化剂中铁纳米粒子的直径约为 10 nm。元素扫描图 (图 1c~g) 显示, Fe、La、Ni 和 Pd 都均匀分布在材料中, 没有出现团聚现象, EDS (图 1h) 结果也证明, 催化剂中含有预期元素 Fe、La、Ni 和 Pd。

模拟的 La-MOF、合成的 La-MOF、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Pd/Ni}$ 、循环 5 次后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Pd/Ni}$  的 PXRD 谱见图 2。

由图 2 可知, La-MOF (图 2a~b) 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子 (图 2c) 均为纯相, 负载了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的

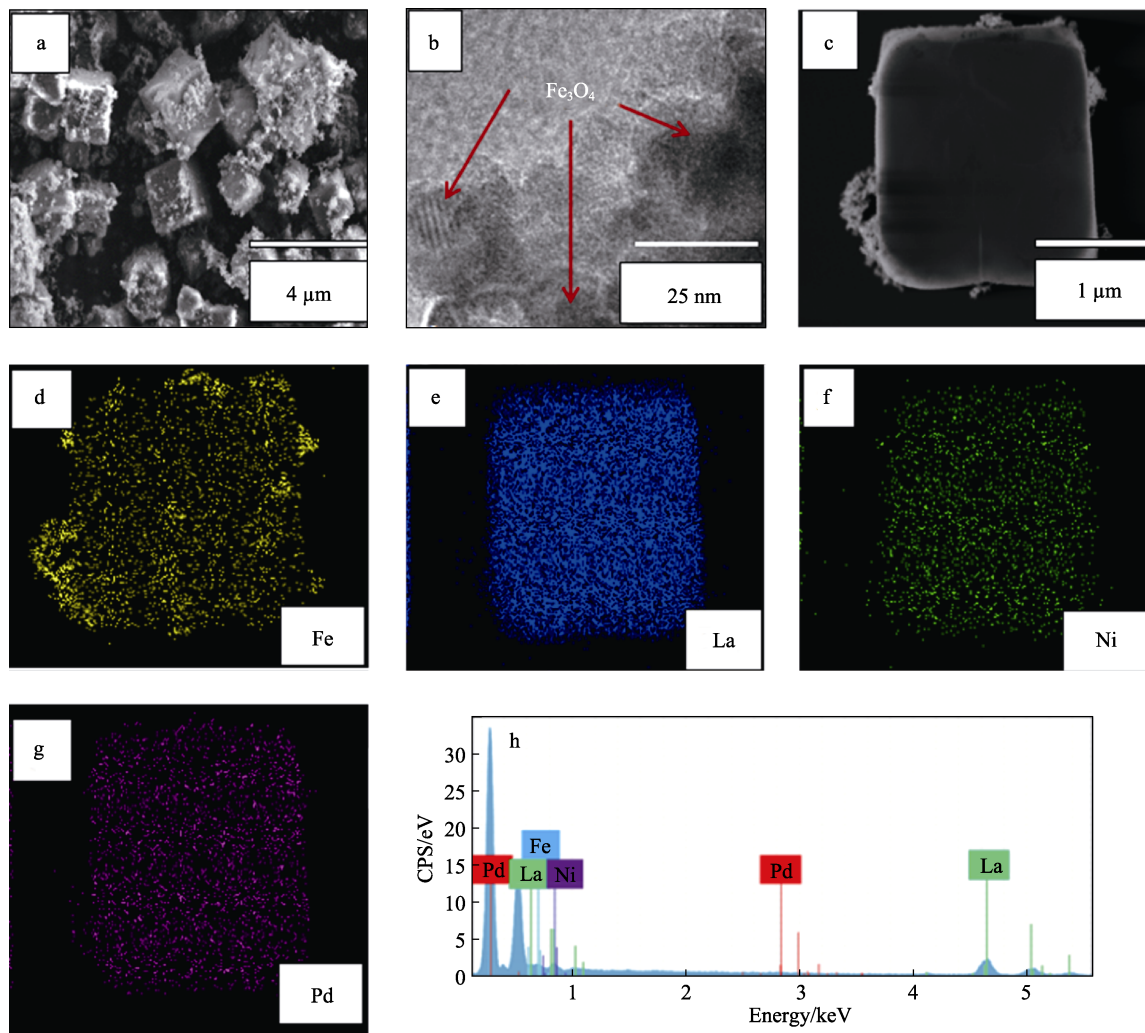


图 1 催化剂  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ La-MOF-Schiff-Pd/Ni 的扫描电镜(a)、透射电镜(b)、元素扫描(c~g)和 EDS 谱图 (h)  
 Fig. 1 SEM image (a), TEM image (b), elemental maps (c~g) and EDS spectrum (h) of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ La-MOF-Schiff-Pd/N

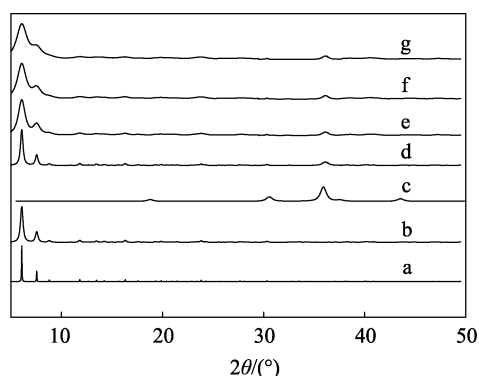


图 2 模拟的 La-MOF (a)、合成的 La-MOF (b)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子(c)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ La-MOF (d)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ La-MOF-Schiff (e)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ La-MOF-Schiff-Pd/Ni (f) 和循环 5 次后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ La-MOF-Schiff-Pd/Ni (g) 的 PXRD 图谱

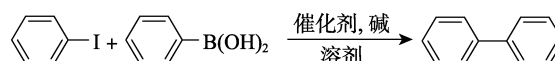
Fig. 2 PXRD patterns of simulated La-MOF (a), as-synthesized La-MOF (b),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles (c),  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ La-MOF (d),  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ La-MOF-Schiff (e),  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ La-MOF-Schiff-Pd/Ni (f) and  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ La-MOF-Schiff-Pd/Ni after 5 cycles (g)

La-MOF (图 2d) 和通过修饰得到 Pd/Ni 催化剂 (图 2e~f) 的衍射峰均没有发生改变, La-MOF 的框架结构得到了很好的保持。上述结果确证,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子被成功嵌入到了 La-MOF 中, 经过后合成修饰后, Pd 和 Ni 活性位点被均匀分散在 MOF 框架中。更重要的是, 循环使用 5 次 (图 2g) 后, 催化剂的峰形与反应前基本一致, 这说明催化剂结构较稳定。

## 2.2 催化反应

### 2.2.1 反应条件优化

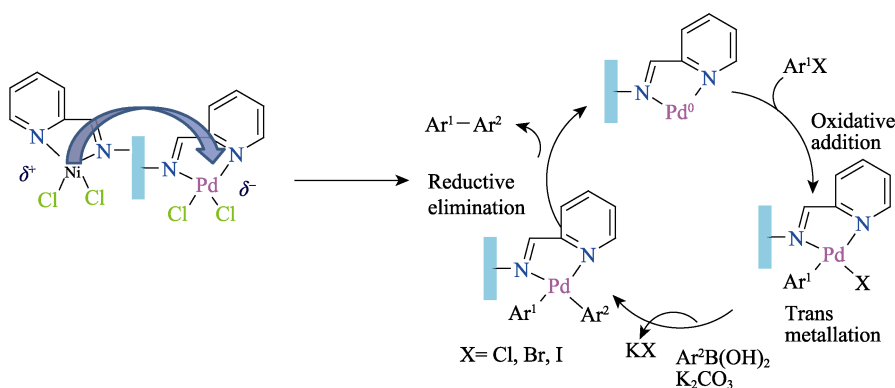
通过 Suzuki 偶联反应探究了  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ La-MOF-Schiff-Pd/Ni 催化剂的催化活性。以碘苯 (1.0 mmol) 和苯硼酸 (1.2 mmol) 为反应物, 考察了溶剂种类、碱种类、温度、时间、催化剂用量等对联苯产率的影响, 反应路线如下式所示, 结果如表 1 所示。



由 Entries 1~5 可知, 无水乙醇作溶剂时联苯产

率最高, 达 95%, 由 Entries 2、6~8 可以看出, 在所用的无机碱和有机碱中, 无水碳酸钾催化效果最好。由 Entries 9~13 可知, 反应温度和反应时间对产率有明显影响, 温度过低或反应时间过短, 产率都明显降低。催化剂用量是影响反应的另一重要因素, 由 Entries 14~17 可知, 即使只使用 3 mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Pd/Ni}$ , 产率仍能达到 90%, 而增加催化剂用量到 15 mg 时, 产率没有明显提高, 表明该催化剂具有非常优异的催化活性。所以, 最佳催化反应条件为: 以无水乙醇为溶剂, 无水碳酸钾为碱, 反应温度 80 °C, 反应时间为 6 h, 催化剂用量 8 mg。

此外, 分别以  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Pd/Ni}$  制



$\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Pd/Ni}$  催化 Suzuki 偶联反应包括  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Pd/Ni}$  催化剂与卤代芳烃的氧化加成、转金属化、还原消除, 及重新得到活性 Pd 等步骤。需要指出的是,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Ni}$  催化剂 (表 1, Entry 22) 的催化产率很低, 但与 Pd 共掺后,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Pd/Ni}$  却具有极高的催化活性, 活性也高于  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Pd}$  催化剂 (表 1, Entry 2、21)。因此,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Pd/Ni}$  催化剂中起主要催化作用的是 Pd 元素, 而 Ni 通过电荷转移作用增加了

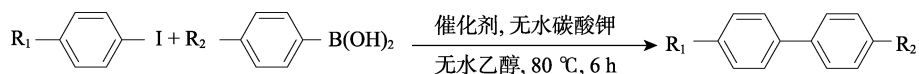
备过程中的 La-MOF (Entry 18)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF}$  (Entry 19)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff}$  (Entry 20) 作为催化剂, 在相同反应条件下进行催化反应, 显示三者均无催化活性。以  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Pd}$  为催化剂 (Entry 21), 在相同 Pd 用量和反应条件下, 其产率为 90%, 略低于  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Pd/Ni}$  (Entry 2), 以  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Ni}$  为催化剂 (Entry 22) 的产率为 28%, 明显低于  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Pd/Ni}$  催化剂的产率。表明在  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Pd/Ni}$  催化剂中, Pd 和 Ni 可能具有协同催化效应。

基于以上实验结果, 提出了 Suzuki 偶联反应的可能机理, 如下所示。

Pd 中心电子云密度, 加快了氧化加成这一步骤的进行, 从而提高了催化剂的催化活性<sup>[32,34]</sup>。

### 2.2.2 底物拓展

在最优反应条件下 (以无水乙醇为溶剂, 无水碳酸钾为碱, 反应温度 80 °C, 反应时间为 6 h, 催化剂用量 8 mg), 考察了含有供电基或吸电基的不同卤代芳烃 (1.0 mmol) 和芳基硼酸 (1.2 mmol) 对反应产率的影响, 以确定该催化体系适用的底物范围, 反应路线如下所示, 结果如表 2 所示。



由表 2 可知, 对于碘苯和含有一  $\text{CH}_3$  或  $\text{COCH}_3$  的碘苯衍生物 (Entries 1~3), 相应的产率达到了 90%~99%; 而在溴苯及其衍生物与苯硼酸的反应中, 相应产物的产率有所降低 (Entries 4~6)。结果显示, 对于卤苯而言, 芳环上连有吸电子基团利于偶联反应的进行, 连有供电基团对偶联反应不利。当氯苯衍生物作为反应底物时, 产率小于 5% (Entries 7~9)。这表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4@La\text{-MOF-Schiff-Pd/Ni}$  双金属催化剂对含不同取代基的芳基溴化物和碘化物具有较好的普适性。进一步考察了该催化剂对含供电基 ( $\text{—CH}_3$ ) 和吸电子基 ( $\text{—COCH}_3$ ) (Entries

10~11) 苯硼酸与碘苯反应的活性, 结果显示, 前者的产率 (96%) 要高于后者 (91%), 表明苯硼酸芳环上连有供电基更利于反应进行, 连有吸电子基则不利于反应进行。

### 2.2.3 异相性检测和重复使用性

以溴苯和苯硼酸为底物在最优条件 (以无水乙醇为溶剂, 无水碳酸钾为碱, 反应温度 80 °C, 反应时间为 6 h, 催化剂用量 8 mg) 下进行反应。然后, 在去除催化剂的反应液中, 投加 4-甲基溴苯和苯硼酸在相同条件下继续反应。正如所预期的一样, 前者的产率为 90%, 而后者没有产物生成。ICP 分析

表明, 反应液中没有检测出 Pd 和 Ni, 由此说明,  $\text{Pd}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  没有析出到溶剂中, 该催化剂为异相催化剂。

为进一步考察该催化剂的循环使用性, 在最优条件下进行了碘苯和苯硼酸的反应。反应完成后, 催化剂用无水乙醇洗涤, 并在  $50\text{ }^\circ\text{C}$  真空下干燥, 用于下次反应。催化剂  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ La-MOF-Schiff-Pd/Ni 在 Suzuki 偶联反应中的循环使用情况见图 3, 新制的催化剂和反应 1 次后催化剂中  $\text{Pd}^{2+}$  的 XPS 谱图见图 4。

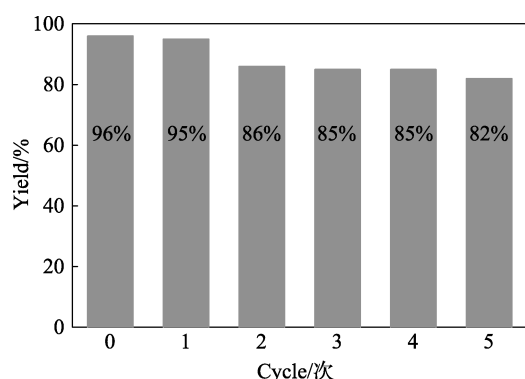


图 3 催化剂  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ La-MOF-Schiff-Pd/Ni 在 Suzuki 偶联反应中的循环使用情况

Fig. 3 Recycling of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ La-MOF-Schiff-Pd/Ni in Suzuki cross-coupling reaction

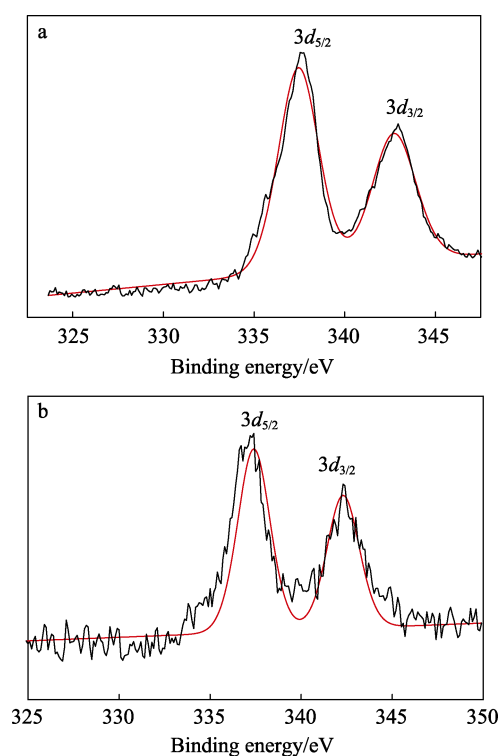


图 4 新制的 (a) 和反应后 (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ La-MOF-Schiff-Pd/Ni 中  $\text{Pd}^{2+}$  的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of  $\text{Pd}^{2+}$  in the as-synthesized (a) and after reaction one times (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ La-MOF-Schiff-Pd/Ni

由图 3 可见, 经过 5 次循环使用后, 产率仍然维持在 80% 以上。但是循环至第 6 次时, 产率下降至 67%, 这可能是催化剂在多次循环过程中累积的分离损失造成的。循环 5 次后催化剂仍然可以通过外加磁铁进行回收, 表明磁性没有流失。PXRD 分析表明催化剂循环使用后框架结构没有发生明显改变 (图 2g)。由图 4 可知, 反应前  $\text{Pd}^{2+}$  的特征峰 ( $337.04$ 、 $342.24\text{ eV}$ ) 和反应后的特征峰 ( $337.14$ 、 $342.28\text{ eV}$ ) 没有明显变化, 表明催化剂中 Pd 始终以 +2 价稳定存在, 没有发生零价钯纳米粒子的聚集。这说明合成的催化剂具有良好的稳定性, 可多次循环使用。

### 3 结论

(1) 通过对 La-MOF 进行后修饰, 成功合成了一种可磁性回收的异相催化剂  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ La-MOF-Schiff-Pd/Ni, 结构表征显示,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子和各期望元素 (La、Ni 和 Pd) 都均匀分布在复合材料中, 并很好地保持了 La-MOF 的框架结构。

(2) Suzuki 偶联反应表明,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ La-MOF-Schiff-Pd/Ni 双金属催化剂具有较高的催化活性, 良好的官能团容忍性和稳定性, 并且可以简单地磁性回收, 解决了通常含 Pd MOFs 催化剂回收困难的问题。催化剂循环 5 次后催化活性仍大于 80%, 在循环使用后结构基本没有改变, Pd 始终以 +2 价形式存在, 没有发生零价钯纳米粒子的聚集,  $\text{Pd}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  也没有浸出到反应液中。而且, 通过引入非贵金属 Ni, 减少了催化剂中 Pd 的用量, 有效降低了催化剂成本。该催化剂的设计合成为解决含 Pd MOFs 在使用过程中回收困难和高成本的问题提供了新思路。

### 参考文献:

- [1] Sore H F, Galloway W R, Spring D R. Palladium-catalysed cross-coupling of organosilicon reagents[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(5): 1845-1866.
- [2] Noël T, Buchwald S L. Cross-coupling in flow[J]. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(10): 5010-5029.
- [3] Rodriguez N, Goossen L J. Decarboxylative coupling reactions: A modern strategy for C-C bond formation[J]. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 5030-5048.
- [4] Kozłowski M C, Morgan B J, Linton E C. Total synthesis of chiral biaryl natural products by asymmetric biaryl coupling[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(11): 3193-3207.
- [5] Magano J, Dunetz J R. Large-scale applications of transition metal-catalyzed couplings for the synthesis of pharmaceuticals[J]. *Chem Rev*, 2011, 111(3): 2177-2250.
- [6] Monnereau L, Sémeril D, Matt D, et al. Cavity-shaped ligands: calix[4]arene-based monophosphanes for fast Suzuki-Miyaura cross-coupling[J]. *Chem Eur J*, 2010, 16(30): 9237-9247.
- [7] Miyaura N, Akira Suzuki A. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds[J]. *Chem Rev*, 1995, 95(7): 2457-2483.

- [8] Gawande M B, Branco P S, Varma R S. Nano-magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(8): 3371-3393.
- [9] Polshettiwar V, Luque R, Fihri A, *et al.* Magnetically recoverable nanocatalysts[J]. *Chem Rev*, 2011, 111(5): 3036-3075.
- [10] Zhu Q L, Xu Q. Metal-organic framework composites[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(16): 5468-5512.
- [11] Yoon M, Srirambalaji R, Kim K. Homochiral metal-organic frameworks for asymmetric heterogeneous catalysis[J]. *Chem Rev*, 2012, 112(2): 1196-1231.
- [12] He Y, Zhou W, Qian G, *et al.* Methane storage in metal-organic frameworks[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(16): 5657-5678.
- [13] Silva P, Vilela S M, Tomé J P, *et al.* Multifunctional metal-organic frameworks: from academia to industrial applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(19): 6774-6803.
- [14] Wu H, Chua Y S, Krungleviciute V, *et al.* Unusual and highly tunable missing-linker defects in zirconium metal-organic framework UiO-66 and their important effects on gas adsorption[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(28): 10525-10532.
- [15] Li S, Huo F. Metal-organic framework composites: from fundamentals to applications[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(34): 7482-7501.
- [16] Ke F, Yuan Y P, Qiu L G, *et al.* Facile fabrication of magnetic metal-organic framework nanocomposites for potential targeted drug delivery[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(11): 3843-3848.
- [17] Yang Y Y, Hu Q, Zhang Q, *et al.* A large capacity cationic metal-organic framework nanocarrier for physiological pH responsive drug delivery[J]. *Mol Pharmaceutics*, 2016, 13(8): 2782-2786.
- [18] Jayaramulu K, Narayanan R P, George S J, *et al.* Luminescent microporous metal-organic framework with functional Lewis basic sites on the pore surface: specific sensing and removal of metal ions[J]. *Inorg Chem*, 2012, 51(19): 10089-10091.
- [19] Xu H, Zhai B, Cao C S, *et al.* A bifunctional europium-organic framework with chemical fixation of  $\text{CO}_2$  and luminescent detection of  $\text{Al}^{3+}$ [J]. *Inorg Chem*, 2016, 55: 9671-9676.
- [20] Guo Y, Feng X, Han T, *et al.* Tuning the luminescence of metal-organic frameworks for detection of energetic heterocyclic compounds[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(44): 15485-15488.
- [21] Dhakshinamoorthy A, Asiri A M, Garcia H. Metal-organic frameworks catalyzed C-C and C-heteroatom coupling reactions[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 1922-1947.
- [22] Liu J, Chen L, Cui H, *et al.* Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(16): 6011-6061.
- [23] Huang S L, Jia A Q, Jin G X. Pd (diimine)  $\text{Cl}_2$  embedded heterometallic compounds with porous structures as efficient heterogeneous catalysts[J]. *Chem Commun*, 2013, 49(24): 2403-2405.
- [24] Huang J, Wang W, Li H. Water-medium organic reactions catalyzed by active and reusable Pd/Y heterobimetal-organic framework[J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(7): 1526-1536.
- [25] You L X, Zong W H, Xiong G, *et al.* Cooperative effects of lanthanides when associated with palladium in novel, 3D Pd/Ln coordination polymers. Sustainable applications as water-stable, heterogeneous catalysts in carbon-carbon cross-coupling reactions[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2016, 511: 1-10.
- [26] Brown J W, Jarennattananon N N, Otto T, *et al.* Heterogeneous Heck coupling in multivariate metal-organic frameworks for enhanced selectivity[J]. *Catal Commun*, 2015, 65: 105-107.
- [27] Saha D, Sen R, Maity T, *et al.* Anchoring of palladium onto surface of porous metal-organic framework through post-synthesis modification and studies on Suzuki and Stille coupling reactions under heterogeneous condition[J]. *Langmuir*, 2013, 29(9): 3140-3151.
- [28] Sun R, Liu B, Li B, *et al.* Palladium (II)@zirconium-based mixed-linker metal-organic frameworks as highly efficient and recyclable catalysts for Suzuki and Heck cross-coupling reactions[J]. *ChemCatChem*, 2016, 8: 1-12.
- [29] Xiong G, Chen X L, You L X, *et al.* La-metal-organic framework incorporating  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles, post-synthetically modified with Schiff base and Pd. A highly active, magnetically recoverable, recyclable catalyst for C-C cross-couplings at low Pd loadings[J]. *J Catal*, 2018, 361: 116-125.
- [30] Sun X, Zheng Y H, Sun L B, *et al.* Pd nanoparticles immobilized on orange-like magnetic polymer-supported  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /PPy nanocomposites: A novel and highly active catalyst for Suzuki reaction in water[J]. *Catal Lett*, 2015, 145(4): 1047-1053.
- [31] Han F S. Transition-metal-catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions: A remarkable advance from palladium to nickel catalysts[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(12): 5270-5298.
- [32] Rai R K, Gupta K, Tyagi D, *et al.* Access to highly active Ni-Pd bimetallic nanoparticle catalysts for C-C coupling reactions[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 5567-5579.
- [33] Luo Y, Calvez G, Freslon S, *et al.* A family of lanthanide-containing molecular open frameworks with high porosity:  $[\text{Ln}(\text{abdc})(\text{Habd})_n(\text{H}_2\text{O})_m]$ , with Ln=La~Eu and  $8 \leq n \leq 11$ [J]. *Inorg Chim Acta*, 2011, 368(1): 170-178.
- [34] You L X, Liu H J, Cui L X, *et al.* The synergistic effect of cobalt on a Pd/Co catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling in water[J]. *Dalton Trans*, 2016, 45: 18455-18458.