

硅纳米片负载钯催化剂的制备及其催化 Suzuki 反应研究

康振伟, 高占臣, 孙维朋, 张大伟, 吕素芳, 蒋剑雄, 张飞豹*

(杭州师范大学 有机硅化学及材料技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 311121)

摘要: 通过硅化钙在酸性条件下水解制得二维硅纳米片载体材料, 经 3-氨丙基三乙氧基硅烷化学改性后与钯配位, 再经还原得到了一种新型的硅纳米片负载钯催化剂, 采用透射电镜和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等手段对其进行了表征. 并将该催化剂成功应用于 Suzuki 反应, 结果表明, 硅纳米片负载钯催化剂在较低的钯催化量和空气氛围下即可有效地催化多种溴代芳烃和芳基硼酸的 Suzuki 偶联反应. 此外, 该催化剂经 8 次循环使用后, 催化活性无明显下降.

关键词: 硅纳米片; 钯催化剂; Suzuki 反应

中图分类号: O643.3 **文献标志码:** A

钯催化卤代芳烃和芳基硼酸的 Suzuki 偶联反应是有机化学合成中构筑碳-碳键的重要手段, 是构建联芳烃键的最有效方法之一^[1-9], 联苯类化合物作为重要的有机原料, 被广泛应用于天然产物、药物中间体和功能材料等合成领域^[10-14]. 然而由于均相钯催化剂难以分离, 易对产物造成污染, 具有回收困难及无法循环利用等缺点, 限制了该反应在工业上的应用, 而负载型钯催化剂则是解决上述问题的可行途径之一^[15-19].

催化剂载体是负载型催化剂的重要组成部分, 主要用于支持活性组分, 使催化剂具有特定的物理性状. 硅纳米片是近年来科学家们研究制备的新型材料, 由硅化钙在酸性条件下水解得到的层状材料, 与石墨烯结构类似, 具有层状、二维蜂窝状网格结构^[20-25]. 相比于传统的硅纳米颗粒, 这种硅纳米片的厚度只有 2~5 nm, 具有极好的结晶性, 电学性能和大的比表面积, 且表面存在一定量的 Si-H 和 Si-OH 基团, 可以用功能基团对其进行表面改性, 因此非常适合作为负载型催化剂的优良载体^[26-27].

通过硅化钙在酸性条件下水解反应制得硅纳米片(如图 1 所示), 采用 3-氨丙基三乙氧基硅烷对其进行表面修饰, 合成了表面修饰的硅纳米片载体.

再与氯化钯配位, 得到功能化的硅纳米片负载钯催化剂(Pd/AS-SNS), 并研究了其催化溴代芳烃和芳基硼酸的 Suzuki 偶联反应性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用药品和试剂均为市售分析纯或化学纯.

红外使用 Nicolet700 红外线光谱仪测定; 形貌分析使用 Hitachi(日立) HT7700 透射电镜; 核磁共振采用 Bruker Advance 400 MHz 型核磁共振仪测定, CDCl₃为溶剂, TMS 为内标; 气相色谱仪 GC 采用日本岛津 GC-2010.

1.2 催化剂制备

1.2.1 硅纳米片(SNS)载体的制备 硅纳米片的制备方法已有不少文献报道^[28-30], 我们在参考文献基础上, 成功制备了硅纳米片材料.

称取 1 g CaSi₂放入 150 mL 史莱克瓶中, 加入 100 mL 浓盐酸, 氮气保护, -25 °C 搅拌反应 5 d. 然后抽滤, 乙醇洗数次, 直到滤液洗成中性. 得到灰绿色滤渣, 真空干燥, 研磨, 得到 0.48 g 灰绿色固体粉末 Si₆H₃(OH)₃, 标记为 SNS.

1.2.2 KH550 改性硅纳米片(AS-SNS)制备 取 2.00 g 硅纳米片, 量取 180 mL 工业酒精置于 300 mL 烧

收稿日期: 2017-11-22; 修回日期: 2017-12-31.

基金项目: 浙江省自然科学基金(No. LY18B040003)和高层次留学回国人员(团队)在杭创业创新资助项目(Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China under Grant No. LY18B040003 and the Project for the Innovation of High Level Returned Overseas Scholars (or team) in Hangzhou).

作者简介: 康振伟(1989-), 男, 硕士生, 研究方向: 有机硅化学(Kang Zhen-wei(1989-), male, master degree candidate, Organosilicon chemistry).

* 通讯联系人, E-mail: feibaozhang@126.com.

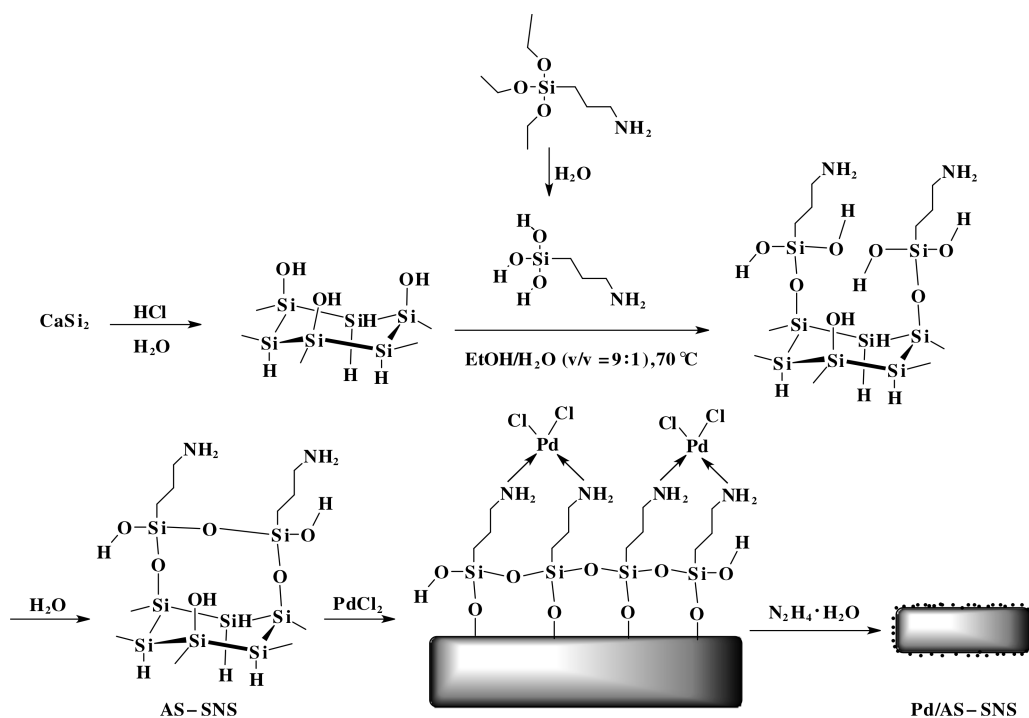


图 1 硅纳米片负载钯催化剂(Pd/AS-SNS)的合成路线

Fig.1 Schematic diagram for the forming process of Pd/AS-SNS composite materials

瓶中, 超声分散 30 min, 加入 20 mL 水. 然后 70°C 搅拌回流, 逐滴加入 10 mL 3-氨基三乙氧基硅烷, 继续反应 8 h, 抽滤并用酒精洗涤数次, 除去未反应的硅烷偶联剂, 得到灰色固体粉末. 然后 60°C 真空干燥 10 h, 取出产品, 研磨, 得到 2.05 g 硅烷偶联剂 KH550 改性的硅纳米片, 标记为 AS-SNS.

1.2.3 催化剂(Pd/AS-SNS)的制备 配置 PdCl_2 溶液: 称取 166.63 mg PdCl_2 , 加少量浓盐酸溶解, 转移到 10 mL 容量瓶, 加蒸馏水定容, 得到钯含量为 10 mg/mL 的 PdCl_2 溶液.

硅纳米片负载 1% 钯催化剂的制备: 称取 2.00 g 改性的硅纳米片 AS-SNS 置于 300 mL 烧瓶中, 加入 180 mL 无水乙醇. 超声分散 30 min, 然后滴加 2 mL PdCl_2 溶液, 搅拌 3 h, 用稀 NaOH 调 pH 8~9, 加入过量水合肼, 继续搅拌 3 h, 然后抽滤并用酒精洗涤数次, 得到灰色固体粉末, 置于 60°C 真空干燥箱中干燥 10 h, 取出产品, 研磨, 得到 1.92 g 钯负载量为 1% 的硅纳米片负载钯催化剂, 标记为 Pd/AS-SNS-1.

同理, 我们负载了不同 Pd 含量的催化剂, 得到 Pd/AS-SNS-2、Pd/AS-SNS-3、Pd/AS-SNS-4、Pd/AS-SNS-5.

作为对比, Aldrich 公司生产的纳米二氧化硅也

使用了同样的负载方法得到钯负载量为 2% 的催化剂 (Pd/SiO₂-2).

1.3 Pd/AS-SNS 催化 Suzuki 偶联反应

在 10 mL 的史莱克瓶中, 加入 1.0 mmol 溴代芳烃、1.2 mmol 芳基硼酸、2.0 mmol 碳酸钾, 6 mL 乙醇/水 (体积比为 1:1) 混合溶剂和加入定量的催化剂 Pd/AS-SNS (Pd 相对溴代芳烃摩尔比为 0.2%), 然后在 55°C 下搅拌反应一定的时间, 取少量反应液, 用乙酸乙酯萃取, 将所得有机相进行气相色谱 GC-2010 分析反应产率. 反应完成后, 过滤掉催化剂, 混合物用水洗 3 次, 再用乙酸乙酯萃取 3 次, 用无水硫酸镁干燥, 过滤, 旋蒸掉溶剂, 用石油醚和乙酸乙酯过柱分离, 所得产物进行核磁表征.

2 结果与讨论

2.1 AS-SNS 和 Pd/AS-SNS 的表征

首先, 以硅化钙为原料, 在酸性条件下水解制得硅纳米片载体, 通过图 1 所示的路线合成硅纳米片负载钯催化剂 Pd/AS-SNS. 并通过透射电子显微镜 (TEM) 和电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 对其进行表征.

为进一步证实钯纳米颗粒负载到硅纳米片上, 以及负载的钯颗粒的大小和分散情况, 我们用透射

电子显微镜对载体硅纳米片和硅纳米片负载钯催化剂进行了表征，测试结果如图 2 所示。硅纳米片的

TEM 图(a)表明硅纳米片为片状结构。图(b)说明了3-氨丙基三乙氧基硅烷改性后的硅纳米片结构

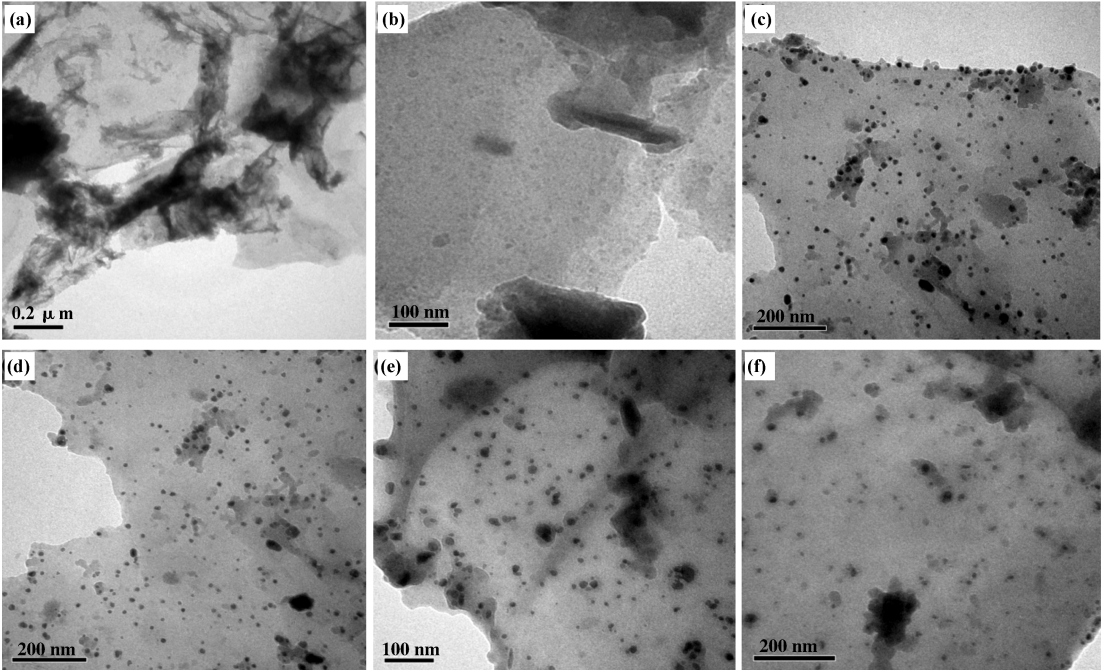


图 2 (a)硅纳米片, (b) AS-SNS, (c) Pd/AS-SNS-2, (d) Pd/AS-SNS-3, (e) Pd/AS-SNS-5, (f) Pd/SNS-2 的 TEM 图
Fig.2 TEM micrograph for silicon nanosheets and products (a) silicon nanosheets, (b) AS-SNS, (c) Pd/AS-SNS-2, (d) Pd/AS-SNS-3, (e) Pd/AS-SNS-5, (f) Pd/SNS-2

形状没有发生变化。图(c,d)为钯负载量分别为 2% 和 3% 的催化剂 Pd/AS-SNS 的 TEM 图,可以明显看出,在载体表面负载了较多的钯纳米粒子,钯颗粒尺寸大小主要为 2~5 nm,且分散较均匀。而从图 (e) 催化剂 Pd/AS-SNS-5 的 TEM 图可知,负载量较

大时,钯纳米粒子会发生一定团聚而变大。图(f)说明了未用 3-氨丙基三乙氧基硅烷改性的硅纳米片直接负载钯催化剂,由于缺少锚固基团,导致负载的钯粒子相对较少且会团聚长大。

ICP-MS 测试催化剂中 Pd 含量如表 1 所示。

表 1 ICP-MS 测催化剂中 Pd 含量
Table 1 ICP-MS analysis for Pd content loading

Entry	Catalyst	Calculated(Pd wt%)	Analyzed(Pd wt%)
1	Pd/AS-SNS-1	1	0.95
2	Pd/AS-SNS-2	2	1.82
3	Pd/AS-SNS-3	3	2.76
4	Pd/AS-SNS-4	4	3.49
5	Pd/AS-SNS-5	5	3.94

2.2 催化 Suzuki 反应性能研究

2.2.1 催化反应条件优化 我们以对溴甲苯与苯硼酸的反应作为 Suzuki 模型反应,探索硅纳米片负载钯催化剂 Pd/AS-SNS 的催化活性,考察不同条件

(催化剂用量、不同钯负载量的催化剂、溶剂及碱)对催化性能的影响,进行反应条件优化。

从表 2 中可知,当催化剂 Pd/AS-SNS-2 用量为 0.2%Pd (Pd 相对对溴甲苯摩尔比为 1%) 时,反应

表 2 催化剂用量对 Suzuki 反应的影响

Table 2 Catalyst optimization of Suzuki-Miyaura reactions^a

Entry	Catalyst/(mol%Pd)	Time/h	Yield/% ^b
1	1	0.5	99
2	0.5	0.5	99
3	0.2	1	99
4	0.1	1	96
5	0.01	3	93
6	0.005	6	69

a. Reaction conditions: 4-Bromotoluene (1 mmol), Phenylboronic Acid (1.2 mmol), Catalyst: Pd/AS-SiO₂-2, K₂CO₃(2 mmol), EtOH : H₂O=1 : 1(6.0 mL), at 328 K; b. Determined by gas chromatography.

1 h,对溴甲苯与苯硼酸的反应产率已经达到了 99% (表 2, Entry 3), 当催化剂用量减少到 0.005%时, 通过延长反应时间, 仍然能获得 69%的产率(表 2, Entry 6), 表明用很少量的该催化剂催化 Suzuki 反应,

既能起到很高效的催化活性. 所以从反应效率和节约的角度考虑, 较合理的催化剂用量为0.2%Pd.

从表 3 中可以看出, 3-氨丙基三乙氧基硅烷改性的硅纳米片负载钯催化剂的催化活性较好(表 3,

表 3 不同 Pd 负载量的催化剂对 Suzuki 反应的影响

Table 3 Various catalyst formulations in the model reaction of Suzuki coupling reaction^a

Entry	Catalyst	Pd/wt%	Time/h	Yield/% ^b
1	Pd/AS-SNS-1	1	1	94
2	Pd/AS-SNS-2	2	1	99
3	Pd/AS-SNS-3	3	1	98
4	Pd/AS-SNS-4	4	1	94
5	Pd/AS-SNS-5	5	1	91
6	Pd/SNS-2	2	5	83
7	Pd/SiO ₂ -2	2	5	85

a. Reaction conditions: 4-Bromotoluene (1 mmol), Phenylboronic Acid (1.2 mmol), Catalyst: Pd/AS-SiO₂, K₂CO₃(2 mmol), EtOH : H₂O=1 : 1(6.0 mL), at 328 K; b. Determined by gas chromatography.

Entry1-5), 反应 1 h, Suzuki 反应产率均达到了 90%以上. 其中钯负载量为 2%的硅纳米片负载钯催化剂 Pd/AS-SiO₂-2 催化效果最佳, 反应 1 h, 产率达到 99%(表 3, Entry2). 当钯负载量超过 2%时, 催化剂的催化活性逐渐降低. 由表 1 中 ICP-MS 数据可知, 这是由于随着钯负载量较大时, 逐渐超出了硅纳米片载体对钯纳米粒子的承受能力, 使钯不能均匀的负载到载体上. 而且从图 2 中 TEM 图谱可知, 当钯负载量较大时, 会聚集形成较大的钯纳米

颗粒, 分散度下降, 导致该催化剂的催化活性降低. 表 3 中 Entry6 可知没有用 3-氨丙基三乙氧基硅烷改性的硅纳米片直接负载的钯催化剂 Pd/SiO₂-2 的催化效果明显下降, 由图 2 中 TEM 图谱(f)可知, 因为载体没有锚固基团, 直接负载导致钯颗粒团聚长大且钯负载量较少, 自然催化效果不佳. 从上述数据分析可知 2%钯负载量的催化剂 Pd/AS-SiO₂-2 的催化活性最好.

从表 4 中可以看出, 在催化剂 Pd/AS-SNS-2 催

表 4 不同溶剂对 Suzuki 反应的影响

Table 4 Solvent optimization of Suzuki reactions in the presence of Pd/AS-SiO₂-2^a

Entry	Solvent	Time/h	Yield/% ^b
1	EtOH : H ₂ O = 1 : 1	1	99
2	EtOH : H ₂ O = 1 : 2	1	89
3	EtOH : H ₂ O = 1 : 3	1	69
4	EtOH : H ₂ O = 2 : 1	1	93
5	EtOH : H ₂ O = 3 : 1	1	88
6	H ₂ O	5	48
7	DMF	5	2
8	THF	5	1
9	Toluene	5	27
10	Acetone	5	2
11	Ethanol	5	88

a. Reaction conditions: 4-Bromotoluene (1 mmol), Phenylboronic Acid (1.2 mmol), Catalyst: Pd/AS-SiO₂-2(containing Pd 0.002 mmol), K₂CO₃(2 mmol), Solvent (6.0 mL), at 328 K; b. Determined by gas chromatography.

化作用下,对溴甲苯和苯硼酸在醇水体系中反应效果较好,发现当水与无水乙醇体积比例为 1 : 1 时,反应 1 h,能获得最高产率 99%(表 4, Entry1). 所以选取无水乙醇和水体积比 1 : 1 作为该反应的最

佳溶剂.
在乙醇/水(v/v = 1 : 1)混合溶剂体系下,考察了使用不同碱对 Suzuki 偶联反应的影响. 从表 5 中可以看出,当无机碱碳酸钾、碳酸钠及磷酸钾作为

表 5 不同碱对 Suzuki 反应的影响

Table 5 Base optimization of Suzuki reactions in the presence of Pd/AS-SNS-2^a

Entry	Base	Time/h	Yield/% ^b
1	K ₂ CO ₃	1	99
2	Na ₂ CO ₃	1	94
3	K ₃ PO ₄	1	83
4	KAc	2	35
5	NaAc	2	26
6	Triethylamine	5	37
7	Butylamine	3	0

a. Reaction conditions: 4-Bromotoluene (1 mmol), Phenylboronic Acid (1.2 mmol), Catalyst: Pd/AS-SiO₂-2(containing Pd 0.002 mmol), Base (2 mmol), EtOH : H₂O = 1 : 1(6.0 mL), at 328 K; b. Determined by gas chromatography.

反应用碱时,均能达到很好的效果(表 5, Entry1-3),其中碳酸钾作碱时,产率最高,反应 1 h,产率达到 99%. 而使用有机碱的效果明显不佳. 所以选择碳酸钾作为该反应的最佳碱.

2.2.2 底物拓展 为进一步验证硅纳米片负载钯

催化剂 Pd/AS-SNS 在 Suzuki 偶联反应具有广泛适用性,在最佳反应条件下,通过改变所使用的溴代芳烃及芳基硼酸的种类,考察了 Pd/AS-SNS 催化不同底物的 Suzuki 偶联反应,结果见表 6. 从表 6 中可知,对于无论是带有吸电基还是供电基的溴代芳

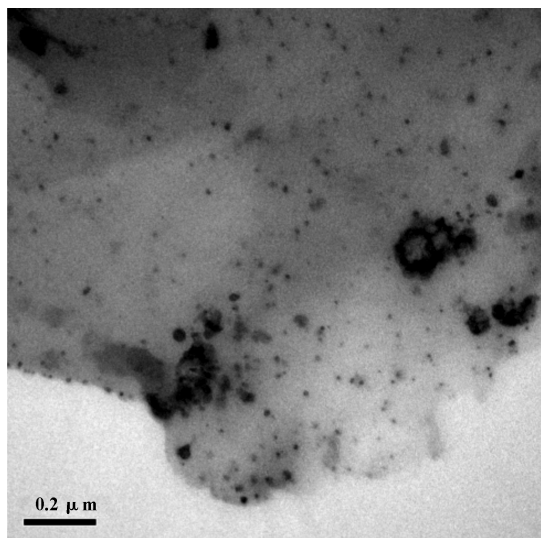


图 4 催化剂 Pd/AS-SNS-2 循环使用 8 次后的 TEM 图
Fig.4 TEM micrograph for Pd/AS-SNS-2 after 8 recycles

3 结论

通过硅化钙在酸性条件下水解制得硅纳米片为载体,经 3-氨丙基三乙氧基硅烷化学改性后与氯化钯配位,再经还原制备了一种新型的硅纳米片负载钯催化剂,并将其成功应用于 Suzuki 反应,在温和的反应条件下,这种新颖的硅纳米片负载钯催化剂可有效地催化多种溴代芳烃与芳基硼酸的 Suzuki 反应,产率高达 91% 以上。此外,经多次循环使用后,该催化剂非常稳定,依然保持良好的催化活性。

参考文献:

- [1] Littke A F, Fu G C. Palladium-catalyzed coupling reactions of aryl chlorides [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2002, **41**(22): 4176–4211.
- [2] Shen X, Jones G O, Watson D A, *et al.* Enantioselective synthesis of axially chiral biaryls by the Pd-catalyzed suzuki-miyaura reaction: Substrate scope and quantum mechanical investigations [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(32): 11278–11287.
- [3] Guo M P(郭孟萍), Zhou Li(周 丽), He R(何 仁). Study on suzuki reaction for the synthesis of fluorinated liquid crystals catalyzed by P, N coordinated palladium complexes. (P, N 配位的环钯配合物催化 Suzuki 偶联合成含氟液晶化合物的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2006, **20**(3): 203–206.
- [4] Suzuki A. Cross-coupling reactions of organoboranes: An easy way to construct C-C bonds (Nobel Lecture) [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, **50**(30): 6722–6737.
- [5] Sajith A M, Muralidharan A. Exploration of copper and amine-free sonogashira cross coupling reactions of 2-halo-3-alkyl imidazo[4,5-b]pyridines using tetrabutyl ammonium acetate as an activator under microwave enhanced conditions [J]. *Tetra Lett*, 2012, **53**(39): 5206–5210.
- [6] Xu Guang-qing(徐广庆), Zhao Qing(赵 庆), Tang Wen-jun(汤文军). Development of efficient asymmetric suzuki-miyaura cross-coupling and applications in synthesis (发展高效的不对称 Suzuki-Miyaura 偶联反应及其合成应用) [J]. *Chin J Org Chem (China)* (有机化学), 2014, **34**(10): 1919–1940.
- [7] Li Q H, Ding Y, Yang X J. Nickel-catalyzed cross-coupling reaction of alkynyl bromides with Grignard reagents [J]. *Chin Chem Lett*, 2014, **25**(9): 1296–1300.
- [8] Li Q H, Ding Y, Huang N W. Synthesis and biological activities of dithiocarbamates containing 1,2,3-triazoles group [J]. *Chin Chem Lett*, 2014, **25**(11): 1469–1472.
- [9] Zhang Hong-ying(张红英), Yan Xue-ming(颜雪明). Synthesis of the functional MCM-41 supported bidentate nitrogen palladium complex and its catalytic properties in the suzuki coupling (功能化 MCM-41 负载双齿氮钯催化剂的制备及其在 Suzuki 偶联中的应用) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 400–405.
- [10] Miyaura N, Suzuki A. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds [J]. *Chem Rev*, 1995, **95**(7): 2457–2483.
- [11] Corbet J P, Mignani G. Selected patented cross-coupling reaction technologies [J]. *Chem Rev*, 2006, **106**(7): 2651–2710.
- [12] Richardson T I, Clarke C A, Yu K L, *et al.* Novel 3-aryl indoles as progesterone receptor antagonists for uterine fibroids [J]. *ACS Med Chem Lett*, 2011, **2**(2): 148–153.
- [13] Tan J J, Chen Y G, Li H M, *et al.* Suzuki-miyaura cross-coupling reactions of unprotected haloimidazoles [J]. *J Org Chem*, 2014, **79**(18): 8871–8876.
- [14] Xin Y, Wen G A, Zeng W J, *et al.* Hyperbranched oxadiazole-containing polyfluorenes: toward stable blue light PLEDs [J]. *Macromolecules*, 2005, **38**(16): 6755–6758.
- [15] Schweizer S, Becht J M, Le Drian C. Highly efficient reusable polymer-supported Pd catalysts of general use for the Suzuki reaction [J]. *Tetrahedron*, 2010, **66**(3): 765–772.
- [16] Zhang Fei-bao(张飞豹), Zhang Cai-hua(张蔡华), Deng Yuan(邓 元), *et al.* Palladium Supported on SBA-

- 15 as a new recyclable catalyst for the mizoroki-heck reaction (SBA-15 负载 Pd 催化剂的制备及其在 Heck 反应中的应用研究) [J]. *Acta Chim Sin (China)* (化学学报), 2010, **68**(5): 443–448.
- [17] Estrada G O D, Blanco A L P, da Silva J F M, *et al.* Pd/Nb₂O₅: efficient supported palladium heterogeneous catalyst in the production of key intermediates for the synthesis of ‘sartans’ via the Suzuki reaction [J]. *Tetra Lett*, 2012, **53**(9): 1089–1093.
- [18] Du Q W, Zhang W, Ma H, *et al.* Immobilized palladium on surface-modified Fe₃O₄/SiO₂ nanoparticles: as a magnetically separable and stable recyclable high-performance catalyst for Suzuki and Heck cross-coupling reactions [J]. *Tetrahedron*, 2012, **68**(6): 3577–3584.
- [19] Yuan Ding-zhong (袁定重), Chen Bi-bo (陈碧波). Synthesis and characterization of graphene oxide supported schiff base palladium catalyst and its catalytic performance to suzuki reaction (氧化石墨烯负载席夫碱钯催化剂的合成, 表征及对 Suzuki 反应催化性能的研究) [J]. *Chin J Org Chem (China)* (有机化学), 2014, **34**(8): 1630–1638.
- [20] Changgu L, Xiao D W, Jeffrey W K, *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. *Science*, 2008, **321**(5887): 385–387.
- [21] Tetsuya M, Kengo N, Masuhiro M. Formation of single- and double-layer silicon in slit pores [J]. *Phys Rev B*, 2008, **77**(8): 081401(1–4).
- [22] Cahangirov S, Topsakal M. Universal detector efficiency of a mesoscopic capacitor [J]. *Phys Rev Lett*, 2009, **102**(23): 236801(1–4).
- [23] Takeda K, Shiraishi K. Electronic structure of silicon-oxygen high polymers [J]. *Sol Sta Commun*, 1993, **85**(4): 301–305.
- [24] Hideyuki N, Takuya M, Masashi H, *et al.* Soft synthesis of single-crystal silicon monolayer sheets [J]. *Angew Chem*, 2006, **45**(38): 6303–6306.
- [25] Yusuke S, Hirotaka O, Takuya M, *et al.* Synthesis and optical properties of monolayer organosilicon nanosheets [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(17): 5946–5947.
- [26] a. Basu B, Paul S. An improved preparation of mesoporous silica-supported Pd as sustainable catalysts for phosphine-free Suzuki-Miyaura and Heck coupling reactions [J]. *Appl Org Chem*, 2013, **27**(10): 588–594.
b. Wang Qing-yun (王清云), Tong Yong-chun (佟永纯), Xu Xin-jian (徐新建), *et al.* The influence of the stone-wales defect in graphene on the platinum catalyzed dissociation of oxygen (石墨烯中的 stone-wales 缺陷对铂原子催化解离氧分子的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(1): 80–87.
- c. Yang Qin (杨琴), Zhou Juan (周娟), Yin Meng-yun (尹梦云), *et al.* Lysine-graphene oxide as a heterogeneous ligand applied in CuI-catalyzed C—N coupling reaction (赖氨酸修饰氧化石墨烯固体配体在 C—N 偶联中的应用研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(2): 99–104.
- d. Ni Jun (倪军), Lup Xiao-fang (罗小芳), Zhan Yong (詹勇), *et al.* Application and progress of the novel activated carbon in the field of catalysis (新型碳材料在催化领域中的应用及进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(3): 282–296.
- [27] a. Adam F, Appaturi J N, Iqbal A. The utilization of rice husk silica as a catalyst: Review and recent progress [J]. *Catal Today*, 2012, **190**(1): 2–14.
b. Pang Shao-feng (庞少峰), Yuan Hang-kong (袁航空), Wu Ya-juan (吴亚娟), *et al.* Co@N-graphene/C catalyzed oxidative amination of toluene derivatives (Co@N-石墨烯/C 催化甲苯衍生物氧化胺化研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(2): 105–120.
c. Lu Gong-xuan (吕功煊), Tian Bin (田彬). Formation of deuterium and helium during photocatalytic hydrogen generation from water catalyzed by Pt-graphene sensitized with Br-dye under visible light irradiation (溴染料敏化负载 Pt 石墨烯催化可见光制氢、氘和氦) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(2): 101–104.
d. Lu Gong-xuan (吕功煊), Zhang Wen-yan (张文妍). Photocatalytic hydrogen evolution and induced transmutation of potassium to calcium via low-energy nuclear reaction (LENR) driven by visible light (可见光驱动的光催化产氢同时诱导低能核反应嬗变钾为钙) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(5): 401–410.
- [28] Hideyuki N, Masahiko I, Hiroshi N. Preparation and structure of novel siloxene nanosheets [J]. *Chem Commun*, 2005, **23**(0): 2945–2947.
- [29] Hideyuki N, Mitsuru N, Koji N, *et al.* Preparation of alkyl-modified silicon nanosheets by hydrosilylation of layered polysilane (Si₆H₆) [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(12): 5452–5455.
- [30] Zhang F B, Lv S F, Jiang J X, *et al.* Preparation of siloxene nanosheet-supported palladium as sustainable catalyst for Mizoroki-Heck reaction [J]. *Appl Org Chem*, 2014, **28**(11): 826–830.

Preparation of Silicon Nanosheet Supported Palladium as Sustainable Catalyst for Suzuki Reactions

KANG Zhen-wei, GAO Zhan-chen, SUN Wei-Peng, ZHANG Da-wei, LU Su-fang,
JIANG Jian-xiong, ZHANG Fei-bao*

(Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology of Ministry of Education,
Hangzhou Normal University, Hangzhou 310012, China)

Abstract: Silicon nanosheets were served as supports for palladium nanoparticles which were modified with 3-aminopropyltriethoxysilane, followed by treatment with palladium chloride, and then the reduction with $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in ethanol. After vacuum drying, the functionalized nanosheets supported palladium catalysts (Pd/AS-SNS) were obtained. The products were confirmed by transmission electron microscopy (TEM) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The catalytic properties of the materials (Pd/AS-SNS) were tested for the Suzuki reactions and exhibited very high activity, recoverability and stability with a wide range of bromotoluene and phenylboronic acid with electron donating and electron-withdrawing groups or without. The recovered catalyst could maintain its original activity even in the eighth cycle under optimized conditions.

Key words: silicon nanosheet; palladium catalyst; suzuki reactio

=====

《分子催化》简介

《分子催化》是由中国科学院兰州化学物理研究所主办、中国科学院主管、科学出版社出版的向国内外公开发行的学术性刊物。主要报道有关分子催化方面最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及综述等栏目。内容侧重于配位催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中的均相催化剂、固载化学的均相催化剂、固载化的酶催化剂等活化、失活和再生；用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的内容，本刊亦有报道。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系的师生。

《分子催化》已被美国化学文摘(CA)、俄罗斯化学文摘、中国科学引文数据库、中国化学文献数据库、中国学术期刊文摘、中国化工文摘等国内外文献数据库收录。《分子催化》现为《中文核心期刊要目总览》的中国核心期刊和中国科技核心期刊。曾荣获中科院和甘肃省科委“优秀期刊三等奖”和“优秀科技期刊”奖。

《分子催化》为双月刊，每逢双月末出版，大16开本，约16万字，每册定价30.00元。中国标准刊号：ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6。

欢迎订阅，欢迎来稿。