

钯纳米催化剂的合成及其在温和条件下对芳香族胺、酮和醛的催化还原

刘俊强¹,王博¹,林云霞²

(1.海南大学 化学工程与技术学院,海口 570228;2.山东省菏泽市单县疾病预防控制中心,山东 菏泽 274000)

摘要:以对苯二胺为配体合成非均相钯纳米粒子催化剂(Pd-NPs),该钯催化剂的合成步骤简单,常温、常压下,氢气作为氢源,以水作为溶剂即可还原各种芳香族胺、酮和醛生成相应胺和醇,多数产物都有优秀的产率,部分高达 99%,此外,该催化剂具有良好的可持续利用工业应用前景。

关键词:钯催化剂;室温;芳香胺;酮和醛

中图分类号:O625.4

文献标志码:A

胺和醇是合成各种药物、香水和香料的重要中间体,所以生成醇和胺的反应在有机化学合成中是至关重要的^[1-2].通常情况下可以通过还原胺^[3-5]、腈等化合物^[6]生成相应的胺;通过还原酮和醛^[7-8]等含有碳氧双键的化合物生成相应的醇.氢气作为催化加氢反应常用的氢源,进行还原反应时使反应具有较高的原子利用率,并且不会产生相应的副产物^[9].已经报道过的催化氢化反应中,常用金属 Ru, Rh, Ir, Pd, Fe 和 Au^[10-13]等作为催化剂,其中多数金属催化剂催化反应要在较高的压力下进行,一些催化剂需要复杂的催化体系以及各种苛刻的反应条件,例如需要加入酸或碱等添加剂.此外,有些催化剂在空气中不能保持稳定。

近年来,纳米粒子催化剂得到较多的关注,和传统的非均相催化剂相比,其在保留均相催化剂优点的同时,具有较大的比表面积,有大量潜在活性位点,因此表现出比传统非均相催化剂更高的催化活性^[14].钯粒子催化剂由于活性较高,常被用于各种催化氢化反应.文献[15]报道了以重氮盐稳定钯纳米粒子作为催化剂,可以选择性地还原酮生成相应的醇.文献[16]利用表面活性剂可以在水中产生类似配体效应的方法,使得纳米钯催化剂具有催化效果,催化氢化带有各种取代基的芳香酮.本文报道了一种以对苯二胺作为配体,只需简单步骤就能合成钯纳米粒子催化剂,在常温、常压,水相条件下催化还原各种碳氮双键和碳氧双键,还原多种芳香族醛胺、酮胺、酮以及醛.以水作为溶剂达到绿色环保的要求.此外,还研究了各种条件对催化剂还原效果的影响。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Bruker Avance 400 MHz 型核磁共振仪器(CDCl₃-d₆ 为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标);SPD-16 型液相色谱仪,(WonSil C18-WR 色谱柱(4.6 mm×150 mm,5 μm),流速 0.8 mL/min,梯度洗脱,进样量为 25 μL,紫外检测波长分别为 210 nm 和 254 nm);ZF-20D 暗箱紫外分析仪。

四氯钯酸钾(Pd>32.6%)郑州阿尔法化工有限公司.药品如对苯二胺、4-氯邻苯二胺,8-氨基喹啉,4-硝

收稿日期:2019-10-08;修回日期:2019-11-12.

基金项目:国家自然科学基金(21868011)

作者简介:刘俊强(1995-),男,河南新郑人,海南大学硕士研究生,研究方向为有机金属催化,E-mail:l3360979074@163.com.

通信作者:王博(1983-),男,山东菏泽人,海南大学教授,主要从事生物酶研究和有机金属催化研究,E-mail:wangbo@hainu.edu.cn.

基苯胺,盐酸羟胺、各种酮、醛均从阿拉丁和麦克林试剂公司处购买,纯度均为分析纯。

1.2 Pd-NPs 的合成

在 0 °C 条件下,向一个 25 mL 的烧瓶中加入对苯二胺(10.8 mg,0.1 mmol)和氟硼酸溶液 1 mL(质量分数为 40%),然后向其中滴加亚硝酸钠溶液(13.8 mg 亚硝酸钠溶解在 1 mL 超纯水中),滴加速度为 3 s/滴。产生淡黄色沉淀,然后在 0 °C 下搅拌 1 h。加入甲苯 1 mL,超纯水 2 mL, K_2PdCl_4 (0.1 mmol,32.6 mg),搅拌 1 h。逐滴滴加硼氢化钠的水溶液(0.1 mmol 溶解在 1 mL 水中),然后在室温下搅拌 2 h,之后用水洗 3 次除去其中无机盐杂质。将合成的催化剂转移到 10 mL 的离心管中离心,之后倒掉上清液,加入无水乙醇 10 mL,离心,将所得催化剂收集干燥^[17]。

1.3 胺的还原

在一个 25 mL 的圆底烧瓶中加入 10 mL 水,然后加入 1.5 mg 钯纳米粒子催化剂,加入 0.05 mmol 胺底物,在瓶口处套上氢气球反应 12 h,然后用乙酸乙酯萃取,用乙酸乙酯和石油醚进行柱层析分离。

1.4 酮和醛的还原

在一个 25 mL 的圆底烧瓶中加入 10 mL 水,然后加入催化剂,钯纳米粒子催化剂用量为底物物质的量的 5%,加入 0.05 mmol 酮/醛底物,在瓶口处套上氢气球反应 12 h,然后用乙酸乙酯萃取,用乙酸乙酯和石油醚进行柱层析分离。

1.5 产物结构表征

α -甲基苄胺(2a-2e)¹H NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ :7.29~7.16(m,5H),4.04(q, J = 8.0 Hz,1H),1.66(brs,2H),1.34(d, J = 4.0 Hz,2H);¹³C NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ :147.7,128.4,126.8,125.7,51.3,25.7。

4-氟- α -甲基苄胺(2f)¹H NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ :7.32~7.28(m,2H),6.99(t, J = 8.0 Hz,2H),4.10(q, J = 8.0 Hz,1H),1.63(brs,2H),1.35(d, J = 4.0 Hz,3H);¹³C NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ :161.6(d, J_{CF} = 243.0 Hz),143.3(d, J_{CF} = 3.0 Hz),127.2(d, J_{CF} = 7.0 Hz),115.1(d, J_{CF} = 21.0 Hz),50.6,25.8。

4-甲基- α -甲基苄胺(2g)¹H NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ :7.22(d, J = 8.0 Hz,2H),7.13(d, J = 8.0 Hz,2H),4.06(q, J = 8.0 Hz,1H),2.32(s,3H),1.77(brs,2H),1.36(d, J = 8.0 Hz,3H);¹³C NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ :44.7,136.3,129.1,125.6,51.0,25.6,21.0。

3-甲基- α -甲基苄胺(2h)¹H NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ :7.26~7.04(m,4H),4.07(q, J = 8.0 Hz,1H),2.35(s,3H),1.82(brs,2H),1.38(d, J = 8.0 Hz,3H);¹³C NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ :147.6,138.1,128.4,127.6,126.4,122.7,51.3,25.5,21.4。

4-异丙基- α -甲基苄胺(2i)¹H NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ :7.25(d, J = 8.0 Hz,2H),7.18(d, J = 8.0 Hz,2H);4.07(q, J = 8.0 Hz,1H),2.92~2.85(m,1H),1.93(brs,2H),1.37(d, J = 8.0 Hz,3H),1.24(d, J = 8.0 Hz,6H);¹³C NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ :147.4,145.0,126.5,125.6,51.0,33.7,25.5,24.0。

4-甲氧基- α -甲基苄胺(2j)¹H NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ :7.19(d, J = 8.0 Hz,2H),6.80(d, J = 12.0 Hz,2H),4.01(q, J = 8.0 Hz,1H),3.72(s,3H),1.93(brs,2H),1.30(d, J = 8.0 Hz,3H);¹³C NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ :158.4,139.6,126.7,113.8,55.3,50.6,25.5。

苄胺(2k-2o)¹H NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ :7.31~7.18(m,5H),3.79(s,2H),1.43(brs,2H);¹³C NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ :143.4,128.5,127.0,126.7,46.5。

4-氟苄胺(2p)¹H NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ :7.25~7.22(q, J = 4.0 Hz,2H),6.97(t, J = 8.0 Hz,2H),3.78(s,2H),1.55(brs,2H);¹³C NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ :161.6(d, J_{CF} = 242.0 Hz),138.9(d, J_{CF} = 3.0 Hz),128.5(d, J_{CF} = 8.0 Hz),115.1(d, J_{CF} = 21.0 Hz),45.6。

苯甲醇(4a-4f)¹H NMR(400 MHz, $DMSO-d_6$) δ :7.36~7.18(m,5H),5.17(d, J = 4.0 Hz,1H),4.76~4.70(m,1H),1.33(d, J = 8.0 Hz,3H);¹³C NMR(100 MHz, $DMSO-d_6$) δ :147.8,128.4,126.9,125.7,68.6,26.4。

4-氟-1-苯乙醇(4g)¹H NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ :7.33(q, J = 4.0 Hz,2H),7.03(t, J = 8.0 Hz,2H),4.88(q, J = 8.0 Hz,1H),1.89(brs,1H),1.48(d, J = 4.0 Hz,3H);¹³C NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ :162.1(d, J = 244.0 Hz),141.5(d, J_{CF} = 3.0 Hz),127.0(d, J_{CF} = 8.0 Hz),115.2(d, J_{CF} = 21.0 Hz),69.7,25.3。

4-甲基-1-苯乙醇(**4h**)¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 7.29(d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.20(d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 4.87(q, $J = 8.0$ Hz, 1H), 2.39(s, 3H), 2.31(brs, 1H), 1.51(d, $J = 4.0$ Hz, 3H); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ : 142.9, 137.0, 129.1, 125.4, 70.1, 25.1, 21.1.

4-乙基-1-苯乙醇(**4i**)¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 7.17(d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.08(d, $J = 8.0$ Hz, 2H); 4.72(q, $J = 8.0$ Hz, 1H), 2.55(q, $J = 8.0$ Hz, 2H), 2.17(brs, 1H), 1.36(d, $J = 4.0$ Hz, 3H), 1.14(t, $J = 8.0$ Hz, 3H); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ : 143.5, 143.1, 127.9, 125.4, 70.2, 28.5, 25.0, 15.6.

4-甲氧基-1-苯乙醇(**4j**)¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 7.25(d, $J = 8.0$ Hz, 2H); 6.84(d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 4.78(q, $J = 8.0$ Hz, 1H), 3.76(s, 3H); 2.55(brs, 1H), 1.42(d, $J = 4.0$ Hz, 3H); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ : 158.8, 138.1, 126.7, 113.8, 69.8, 55.2, 25.0.

3-甲基-1-苯乙醇(**4k**)¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 7.20~7.02(m, 4H); 4.74(q, $J = 8.0$ Hz, 1H), 2.84(brs, 1H), 2.31(s, 3H), 1.40(d, $J = 8.0$ Hz, 3H); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ : 145.9, 138.0, 128.1, 126.2, 122.5, 70.2, 25.1, 21.5.

4-异丙基-1-苯乙醇(**4l**)¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 7.28(d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.20(d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 4.84(q, $J = 4.0$ Hz, 1H), 2.93~2.86(m, 1H), 2.03(brs, 1H), 1.47(d, $J = 8.0$ Hz, 3H), 1.24(d, $J = 8.0$ Hz, 6H); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ : 148.1, 143.2, 126.5, 125.4, 70.2, 33.8, 24.9, 24.0.

2,2,2-三氟甲基-1-苯乙醇(**4m**)¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 7.50~7.43(m, 5H), 5.01(q, $J = 8.0$ Hz, 1H), 3.26(brs, 1H); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ : 134.0, 129.5, 128.6, 127.4, 125.7, 72.7(q, $J_{CF} = 32.0$ Hz).

苯甲醇(**4n-4q**)¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 5.24(t, $J = 4.0$ Hz, 1H), 4.52(d, $J = 4.0$ Hz, 2H); ¹³C NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 143.0, 128.5, 127.1, 126.9, 63.4.

4-氟苯甲醇(**4r**)¹H NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.39~7.36(m, 2H), 7.16~7.11(m, 2H), 5.25(brs, 1H), 4.52(s, 2H); ¹³C NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 162.6(d, $J_{CF} = 241.0$ Hz), 139.1(d, $J_{CF} = 3.0$ Hz), 128.7(d, $J_{CF} = 8.0$ Hz), 115.1(d, $J_{CF} = 21.0$ Hz), 62.7.

4-甲基苯甲醇(**4s**)¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 6.95(d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.58(d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 3.49(brs, 2H), 2.23(s, 3H); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ : 143.9, 129.8, 127.8, 115.3, 20.5.

4-甲氧基苯甲醇(**4t**)¹H NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.25(d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.88(d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 5.09(t, $J = 4.0$ Hz, 1H), 4.44(d, $J = 4.0$ Hz, 2H), 3.72(s, 3H); ¹³C NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 158.6, 134.9, 128.4, 113.9, 63.1, 55.4.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

通过透射电镜(TEM)对反应前后的催化剂进行表征,相应的 TEM 照片如图 1(a,b)所示,从图 1(a,b)中可以清晰地看到,反应前后催化剂颗粒分布均匀,没有明显团聚现象发生,表明催化剂分散良好,说明配体对苯二胺对金属离子具有较好的稳定作用.分别统计反应前后 50 个金属纳米粒子的粒径得到粒径分布图(图 1(c,d)),反应前(图 1(c)),催化剂中金属纳米粒子集中分布在 1.6~3.0 nm,平均粒径为 2.40 nm.反应后(图 1(d))催化剂金属纳米粒子仍然集中在 1.6~3.0,平均粒径为 2.43 nm,其中 3.1~3.5 nm 稍有增加,总体变化不大.结合反应前后的 TEM 图谱,反应前后催化剂的形貌特征没有发生明显变化.

为了确定催化剂中钯金属的价态,采用 XPS 对钯纳米粒子催化剂进行分析,图 2 为催化剂的 XPS 图谱.从图 2 可以看出钯在 342 eV 和 335 eV 的吸收峰分别归属于钯 3d_{3/2} 和 3d_{5/2},其中钯在 3d_{5/2} 吸收峰是钯的特征峰,和之前的报道结果一致^[18],表明钯是以零价存在.

图 3 为催化剂的 XRD 图谱,从图 3 可以看出,在 40.0°, 46.5°, 67.9°, 81.8° 和 86.3° 有 5 个峰,分别对应于 (111), (200), (220), (311) 和 (222) 晶面,表明在催化中有 Pd 的存在^[19].

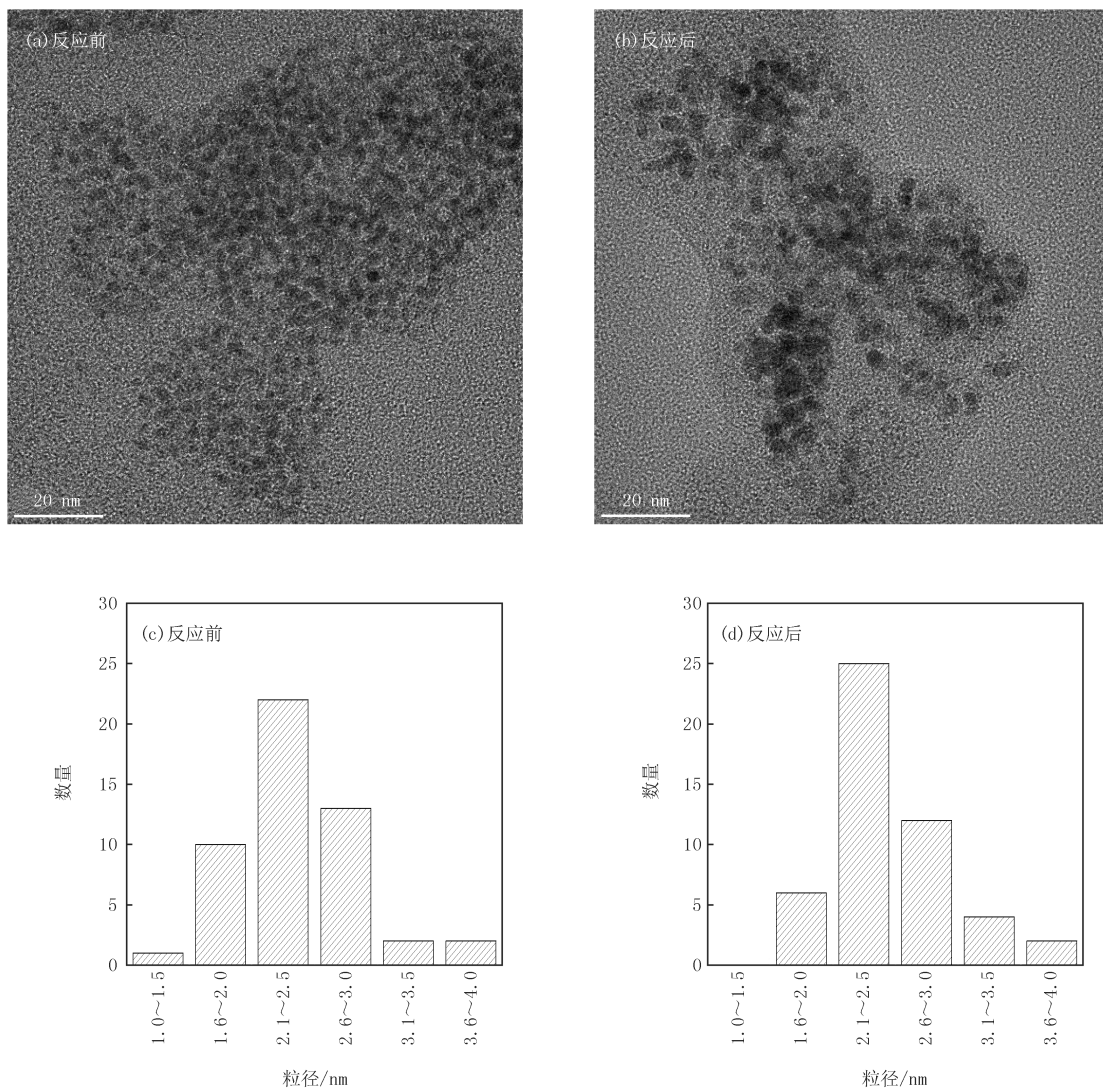


图1 钯催化剂反应前后的TEM图(a, b)及粒径分布(c, d)

Fig.1 TEM(a, b) and particle size distribution(c, d) of Pd-NPs before and after the reaction

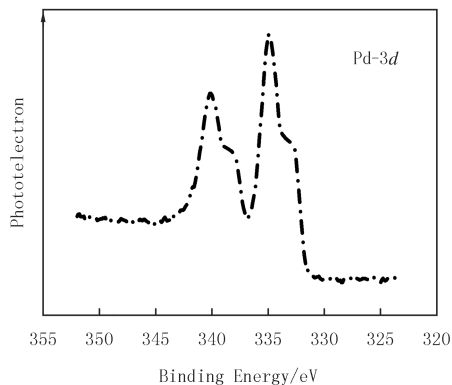


图2 XPS图谱

Fig.2 XPS spectra

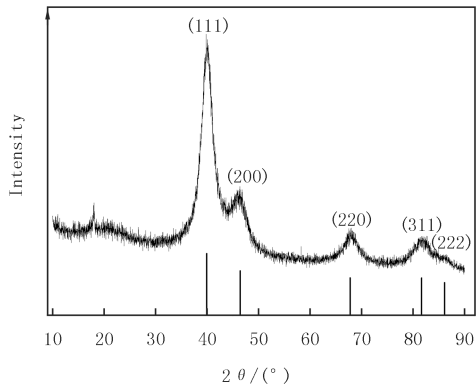


图3 XRD图谱表征

Fig.3 XRD spectra

表 1 为催化剂的 EA(元素分析)和 ICP-OES(电感耦合等离子体发射光谱)测试结果,从结果中可以看

出催化剂中各个元素的质量分数,其中钯质量分数为 29.34%,碳为 32.52%,氮为 3.03%,氢为 3.01%,根据结果计算推测一个钯上连接一个氨基。

2.2 反应条件的优化

2.2.1 配体的筛选

表 1 EA 和 ICP 分析

Tab.1 Analysis of EA and ICP

元素	C	N	H	Pd
质量分数/%	32.52	3.03	3.01	29.34

表 2 配体对产率的影响

Tab.2 Ligand effect on yield

配体	对苯二胺	对硝基苯胺	4-氯邻苯二胺	8-氨基喹啉
产率/%	99	55	23	35

以苯乙酮肟为反应的基准底物,以氢气作为氢源,催化剂用量为 1.5 mg,在常温常压下反应 12 h,分别以对苯二胺,4-硝基苯胺,对氯邻苯二胺,8-氨基喹啉为配体测产率(表 2)。可以看出以对苯二胺作为配体,催化剂催化效果最好,苯乙酮肟底物转化率高达 99%。

2.2.2 催化剂用量对产率的影响

以苯乙酮肟为反应的基准底物,氢气作为氢源,在常温、常压下反应 12 h 测产率(表 3),从表 3 中可以看出随着催化剂用量的增加,反应产率随之增长,在催化剂用量为 1.5 mg 时,转化率高达 99%,再增加催化剂用量,转化率没有明显提升。

2.2.3 反应时间对产率的影响

表 4 苯乙酮肟为基准底物,钯催化剂用为 1.5 mg,温度恒定在室温下进行反应测产率,可以看出随着时间延长,底物转化率提高,反应 12 h 后苯乙酮肟底物转化率高达 99%,再提高反应时间,产率没有明显变化。

表 3 催化剂用量对产率的影响

Tab.3 Effect of catalyst dosage on yield

用量/mg	0.5	1.0	1.5	2.0
产率/%	50	75	99	99

表 4 反应时间对产率影响

Tab.4 Effect of reaction time on yield

t/h	2.5	5.0	7.5	10	12	14
产率/%	40	58	89	94	99	99

2.3 反应底物拓展

2.3.1 肟的还原反应

图 4 为在最优条件下对带有不同取代基的肟反应过程,同时对肟底物进行拓展,结果如表 5 所示,Pd-NPs 催化剂对带有不同卤素取代基的肟和醛肟均有较好的催化效果,在常温、常压,氢气作为氢源条件下进行反应,催化剂用量为 1.5 mg 条件下,都可以得到较高产率的胺,例如苯乙胺产率达 99%。钯纳米粒子催化剂对带有卤素取代基的肟底物具有较强的脱卤作用,带有氯原子和溴原子的底物,能够脱除卤素,但是对于带有氟原子的反应底物,没有脱卤效果。带有吸电子基团的底物产率明显高于带有供电子基团的底物,这说明供电子基团不利于反应的进行。

表 5 肟底物拓展

Tab.5 Oximes substrate development

序号	R ¹	R ²	t/h	产率/%	序号	R ¹	R ²	t/h	产率/%
1a	4-Cl	CH ₃	12	99	1i	4-iPr	CH ₃	12	67
1b	2-Cl	CH ₃	12	99	1j	4-OCH ₃	CH ₃	12	99
1c	3-Cl	CH ₃	12	99	1k	H	H	12	99
1d	2-Br	CH ₃	12	99	1l	4-Cl	H	12	99
1e	4-Br	CH ₃	12	99	1m	2-Cl	H	12	99
1f	4-F	CH ₃	12	89	1n	3-Cl	H	12	99
1g	4-CH ₃	CH ₃	12	65	1o	4-Br	H	12	99
1h	3-CH ₃	CH ₃	12	60	1p	4-F	H	12	89

2.3.2 酮和醛的还原

图 5 为在最优条件下对带有不同取代基的醛和肟的反应过程,同时对酮和肟底物进行拓展,结果如

表 6 所示,由表 6 可知钯纳米离子催化剂对带有不同取代基的酮均有较好的催化效果,在室温,常压,氢气作为氢源条件下催化剂用量为 1.5 mg 条件下,都可以得到较高产率的醇,产率高达 99%。吸电子基团和供电子基团对反应结果没有明显的影响,而且同一基团在不同取代位置对反应结果也没有明显影响。从结果可知,钯纳米粒子催化剂对带有卤素取代基的醛底物具有较强的脱卤作用,无论是氯原子还是溴原子均可以被脱去,生成相应的醇,但是对于带有氟原子的反应底物,没有脱卤效果。

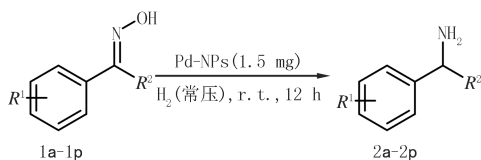


图4 肟催化氢化反应

Fig.4 Catalytic hydrogenation of oximes

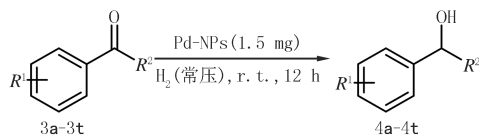


图5 酮和醛的催化氢化反应

Fig.5 Catalytic hydrogenation of oximes

表 6 酮和醛底物扩展

Tab.6 Ketones and aldehydes substrate development

序号	R ¹	R ²	t/h	产率/%	序号	R ¹	R ²	t/h	产率/%
3a	H	CH ₃	12	99	3k	3-CH ₃	CH ₃	12	95
3b	4-Cl	CH ₃	12	99	3l	4-iPr	CH ₃	12	89
3c	2-Cl	CH ₃	12	99	3m	H	CF ₃	12	89
3d	3-Cl	CH ₃	12	99	3n	H	H	12	99
3e	2-Br	CH ₃	12	99	3o	2-Cl	H	12	99
3f	4-Br	CH ₃	12	97	3p	4-Cl	H	12	99
3g	4-F	CH ₃	12	93	3q	4-Br	H	12	99
3h	4-CH ₃	CH ₃	12	99	3r	4-F	H	12	99
3i	4-C ₂ H ₅	CH ₃	12	98	3s	4-CH ₃	H	12	99
3j	4-OMe	CH ₃	12	99	3t	4-OMe	H	12	99

3 结 论

本文报道了一种以对苯二胺为配体合成的钯纳米粒子催化剂,它能够在常温、常压下以氢气为氢源,非常高效地催化多种带有取代基的肟和酮的还原反应。此外,反应底物范围比较广泛,几乎所有的底物都能得到较高的转化率。反应基本上不产生各种副产物,选择性较好。因此钯纳米粒子催化剂具有较好的应用前景。

参 考 文 献

- [1] WIDEGREN M B, HARKNESS G J, SLAWIN A M Z, et al. A Highly Active Manganese Catalyst for Enantioselective Ketone and Ester Hydrogenation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 5825-5828.
- [2] IKARIVA K, MURATA K, NOVORIB R. Bifunctional transition metal-based molecular catalysts for asymmetric syntheses[J]. *Org Biomol Chem*, 2006, 4: 393-406.
- [3] ANANDHAN R, REDDYA M B, SASIKUMAR M. Development of novel triazole based dendrimer supported spiroborate chiral catalysts for the reduction of (E)-O-benzyl oxime; an enantioselective synthesis of (S)-dapoxetine[J]. *New J Chem*, 2019, 43: 15052-15056.
- [4] ITSUNO S, MATSUMOTO T, SATO D, et al. Enantioselective Reduction of Oxime Ethers with Borane Catalyzed by Polymer-Supported 2-Piperazinemethanol[J]. *J Org Chem*, 2000, 65: 5879-5881.
- [5] BLACKWELL J, SONMOR E R, SCOCCITTI T, et al. B(C₆F₅)₃-Catalyzed Hydrosilylation of Imines via Silyliminium Intermediat[J]. *Org Lett*, 2000, 2: 3921-3923.
- [6] ELANGO VAN S, TOPF C, FISCHER S, et al. Selective Catalytic Hydrogenations of Nitriles, Ketones and Aldehydes by Well-Defined Manganese Pincer Complexes[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 8809-8814.
- [7] MORRIS R H. Asymmetric hydrogenation, transfer hydrogenation and hydrosilylation of ketones catalyzed by iron complexes[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 2282-2291.

- [8] LI Y Y, S L, WU X F, et al. Iron Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Ketones[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 36: 4031-4039.
- [9] PASSERA A, MEZZETTI A. Mn(II) and Fe(II)/PN(H)P Catalysts for the Hydrogenation of Ketones: A Comparison by Experiment and Calculation[J]. *Adv Synth Catal*, 2019, 361: 4691-4706.
- [10] ENTHALER S, ADDIS D, JUNGE K, et al. A General and Environmentally Benign Catalytic Reduction of Nitriles to Primary Amines[J]. *Chem Eur J*, 2008, 14: 9491-9494.
- [11] CHAKRABORTY S, LEITUS G, MILSTEIN D. Selective hydrogenation of nitriles to primary amines catalyzed by a novel iron complex[J]. *Chem Commun*, 2016, 52: 1812-1815.
- [12] KUMARIL P, GAUTAML R, YADAV H. Efficient Reduction of C-N Multiple Bonds Catalyzed by Magnetically Retrievable Magnetite Nanoparticles with Sodium Borohydride[J]. *Catal Lett*, 2016, 146: 2149-2156.
- [13] RAJESH K, DUDLE B, BLACQUE O, et al. Homogeneous Hydrogenations of Nitriles Catalyzed by Rhenium Complexes[J]. *Adv Synth Catal*, 2011, 353: 1479-1484.
- [14] KOTHA S S, SHARMA N, SEKARA G. An Efficient, Stable and Reusable Palladium Nanocatalyst: Chemoselective Reduction of Aldehydes with Molecular Hydrogen in Water[J]. *Adv Synth Catal*, 2016, 358: 1694-1698.
- [15] GANAPATHY D, KOTHA S S, SEKAR G. Stable Palladium Nanoparticles Catalyzed Synthesis of Benzonitriles Using $K_4[Fe(CN)_6]$ [J]. *Tetrahedron Lett*, 2009, 56: 175-178.
- [16] SORELLA G L, SPERNI L, CANTON P. Selective Hydrogenations and Dechlorinations in Water Mediated by Anionic Surfactant-Stabilized Pd Nanoparticles[J]. *J Org Chem*, 2018, 83: 7438-7446.
- [17] 巨新春, 张群, 孙舒婷, 等. 新型钯催化剂的制备及其在温和条件下对芳香醛的选择性还原[J]. *合成化学*, 2019, 27(6): 411-417.
JU X C, ZHANG Q, SUN S T, et al. Preparation of A Novel Palladium Catalyst and Its Selective reduction Property on Aromatic Aldehydes under Mild Conditions[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2019, 27(6): 411-417.
- [18] VENKATESAN R, PRECHT M H G, SCHOLTEN J. Palladium nanoparticle catalysts in ionic liquids: synthesis, characterization and selective partial hydrogenation of alkynes to Z-alkenes[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21: 3030.
- [19] LIU Y, HE S, QUAN Z, et al. Mild palladium-catalysed highly efficient hydrogenation of $C\equiv N$, $C-NO_2$, and $C=O$ bonds using H_2 of 1 atm in H_2O [J]. *Green Chem*, 2019, 21: 830-838.

Synthesis of palladium nanocatalysts and their catalytic reduction of aromatic oximes, ketones and aldehydes under mild conditions

Liu Junqiang¹, Wang Bo¹, Lin Yunxia²

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

2. Shanxian Center for Disease Control and Prevention Shangdong, Heze 274000, China)

Abstract: In this paper, we use p-phenylenediamine as ligands to simply synthesize a palladium-based heterogeneous catalyst with high performance. Notably, the stable Pd-NPs can effectively catalyze the reduction reaction of aromatic oximes, ketones and aldehydes with H_2 in aqueous solution at atmospheric pressure and room temperature. Besides, some amines and alcohols can achieve superior yields up to 99%. Furthermore, the Pd-NPs catalyst also has great potential for sustainable industrial applications.

Keywords: palladium catalyst; room temperature; aromatic oximes; ketones and aldehydes

[责任编辑 赵晓华 陈留院]