

## 纳米 Pd 催化 Heck 偶联的最新研究进展

王梦阁, 李 兴, 常宏宏, 高文超, 魏文珑\*

(太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原 030000)

**摘 要:** Heck 反应是一类重要的 C—C 偶联反应, 纳米钯催化的 Heck 偶联反应因其高效率和好的结果, 且催化剂容易回收再用等优点, 一直受到许多科学工作者的关注。总结了最近几年纳米钯催化剂在 Heck 反应中的最新应用研究进展。

**关键词:** Heck 反应; 钯; 催化; 纳米

**中图分类号:** O621.25<sup>+1</sup> **文献标志码:** A

**文章编号:** 0367-6358(2016)07-0444-07

## Recent Research Progress in Nano-Pd Catalyzed Heck Cross-Coupling Reactions

WANG Meng-ge, LI Xing, CHANG Hong-hong, GAO Wen-chao, WEI Wen-long\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Shanxi Taiyuan 030000, China)

**Abstract:** Heck reaction is a sort of classical C—C coupling reaction. Due to the high efficiency, easy recovery and reusability of the catalyst, the nano-palladium catalyzed Heck coupling reactions have attracted the attention of many scientists. The latest applications of nano-palladium catalysts in Heck reactions were summarized.

**Key words:** Heck reaction; palladium; catalysis; nanoparticles

Mizoroki<sup>[1a]</sup> 和 Heck 等<sup>[1b]</sup> 分别于 1971 和 1972 年发现了 Heck 反应<sup>[1]</sup>, 它是一类重要的芳烃烯基化反应。过渡金属催化的 Heck 偶联反应一直是有机化学和催化化学研究的热点, 在有机合成中占有非常重要的地位<sup>[2]</sup>, 其中, 钯作为催化剂的 Heck 反应已广泛应用于合成药物中间体、功能材料分子和天然药物中<sup>[3]</sup>。

2007 年, 王宗廷课题组<sup>[4]</sup> 针对一些催化体系和不对称 Heck 反应作了总结并展望了其新的应用前景。金属钯作为一种昂贵的催化剂, 其应用受到一定限制, 而且在使用过程中会分离出极细的钯粉, 既不利于产物的纯化, 同时也缩短了催化剂的使用寿命。所以将钯催化剂负载于石墨烯、有机物、无机物

或天然高分子载体上制成纳米钯催化剂, 不仅可以保持其催化活性, 而且催化剂易于分离和回收。本文将对近五年来 Heck 反应开发出的新型纳米钯催化剂体系及其应用研究进展进行综述。

### 1 负载型催化剂的研究

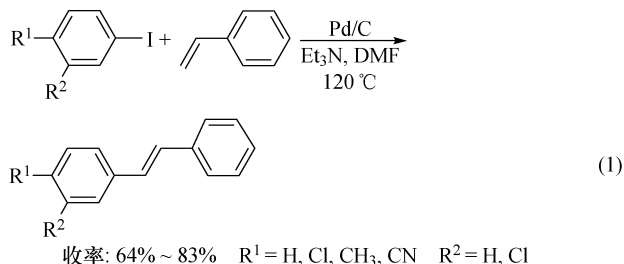
#### 1.1 以碳材料作载体

作为负载 Pd 催化剂的载体碳材料由于来源丰富、价格低廉和处理方便, 一直受到化学家的重视。2012 年, 杨建新课题组<sup>[5]</sup> 采用超声浸渍、吸附和还原等方法制备了以高比表面积椰壳碳作载体, 粒径大小为 1~2 nm, 均匀分布的负载型纳米 Pd/C 催化剂。实验结果表明当控制催化反应温度为 120 °C, 三乙胺作为碱, 无需配体参与, 也无需在无水无

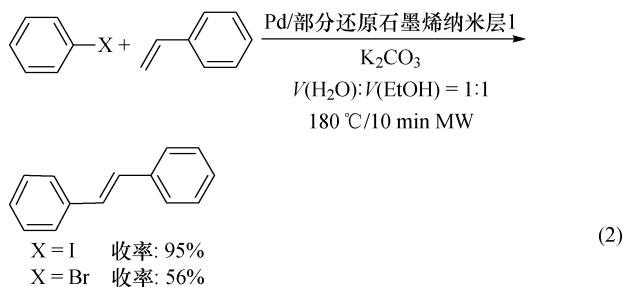
收稿日期: 2016-01-11; 修回日期: 2016-04-08

作者简介: 王梦阁 (1990-), 女, 河南平顶山人, 硕士生, 主要研究方向: 有机合成, E-mail: 543558372@qq.com。\* E-mail: weiwenlong@tyut.edu.cn。

氧的苛刻条件下, 催化剂能有效地催化各种碘代芳烃与苯乙烯的 Heck 反应, 对应产物的最高收率达到了 83% (Eq. 1)。此外, 催化剂循环使用 4 次后, 收率仍可达到 82%。2014 年, 王寅等<sup>[6]</sup>通过调整还原剂和  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  的用量来控制 Pd 粒子的分布和粒径, 获得了粒径可控(粒径在 3~10 nm)的负载型纳米 Pd/C 催化剂。实验结果表明随着 Pd 粒子粒径的不断增大, 反应的活性不断降低, 可见 Pd 粒子粒径越小对 Heck 反应的催化活性越高。

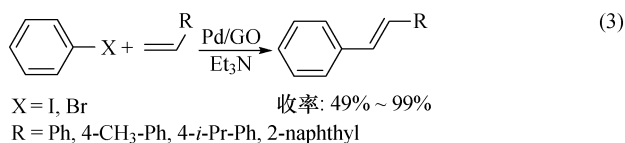


2012 年, EI-Shall 课题组<sup>[7]</sup>用脉冲激光照射添加氧化石墨烯的钯离子溶液制得以部分还原石墨烯纳米层为载体的负载型纳米 Pd 催化剂 (Pd/PR-GO)。此过程是在不同的质子溶剂(水, 甲醇和乙醇)中用两束 532 nm 光子激发体系来制备负载在部分还原氧化石墨烯 (PRGO) 纳米层上不同粒径的纳米 Pd 催化剂。当用脉冲激光照射时部分还原石墨烯纳米层会产生很多凹陷点, 这为纳米钯粒子的负载提供了良好的环境, 阻碍了粒子的聚合且增加了催化剂和载体之间的相互作用, 提高了催化剂的活性和循环使用性能; 使用这种方法制备催化剂能很好地控制纳米粒子的粒径, 并且也能控制纳米粒子在载体上均匀分布的程度。其中以水作为溶剂制得的催化剂 (Pd/PRGO1) 在微波照射下可高效催化碘苯与苯乙烯的 Heck 反应, 产物收率达到 95% (Eq. 2), 而对于溴苯与苯乙烯的 Heck 反应, 催化剂活性稍低, 对应产物收率为 56%。

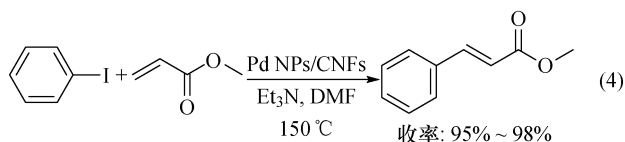


2013 年, Gubin 课题组<sup>[8]</sup>用  $\text{NaBH}_4$  还原  $\text{PdCl}_2$  的水溶液产生的纳米 Pd 粒子负载在氧化石墨烯表面制得负载型纳米 Pd 催化剂 (Pd/GO)。将该催化剂用于卤代烃与烯的 Heck 反应中, 当以甲苯或对

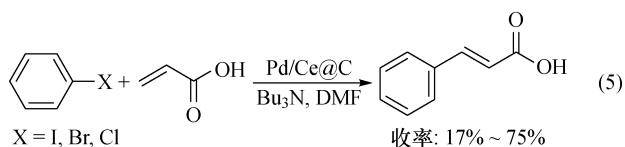
二甲苯作为溶剂, 加入与三乙胺等物质的量的有机酸(甲酸或乙酸)时, 催化剂表现出较高的催化活性, 转化率得到了显著的提高 (Eq. 3)。



2014 年, 白杰课题组<sup>[9]</sup>采用静电纺丝、化学还原和高温碳化方法制备出碳纳米纤维整合钯纳米粒子复合催化剂 (Pd NPs/CNFs), 根据还原剂的不同, 分别采用硼氢化钠、水合肼和氢气作为还原剂制得三种不同类型的催化剂。实验结果表明三种钯催化剂对碘苯与丙烯酸甲酯的 Heck 反应均表现出较高的催化活性, 生成的肉桂酸甲酯收率为 95%~98% (Eq. 4), 但是硼氢化钠作为还原剂制备的催化剂易碎, 反应后回收困难; 水合肼作还原剂制备的催化剂反应一次就存在轻微的破裂现象; 而氢气作为还原剂制备的催化剂则适合多次使用, 它在碘苯与丙烯酸甲酯的 Heck 反应中循环使用 5 次, 收率仍可达到 98%。

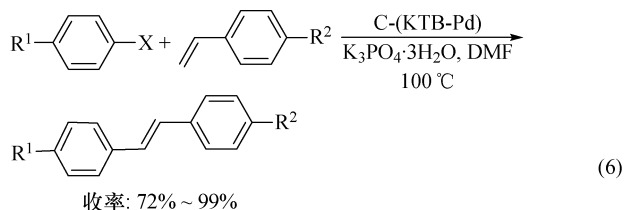


2015 年, 时文中课题组<sup>[10]</sup>通过简便的方法制备了炭负载 Pd/Ce 双金属催化剂 (Pd/Ce @C), 由催化剂的透射电子显微镜 (TEM) 图可知金属 Pd 和 Ce 在炭载体上能够形成均匀分散的复合结构, 这种结构有利于发挥双金属催化剂的协同效应, 进而提高催化剂的效率。并以碘苯与丙烯酸的 Heck 反应考察了催化剂用量、反应温度和反应时间等对反应的影响, 确定了以三丁胺作碱, 二甲基甲酰胺 (DMF) 作为溶剂, 于 130 °C 下反应 5 h, 催化剂才表现出较好的催化效果, 对应产物的收率可达到 75% (Eq. 5)。只是对于低活性的溴苯和氯苯与丙烯酸的 Heck 反应活性不高, 对应产物的收率分别为 35% 和 17%。



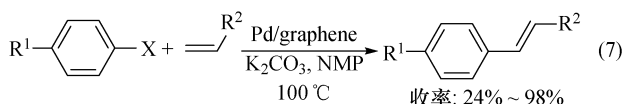
2015 年, Li 课题组<sup>[11]</sup>用 1,3,5-三苯基苯、苯和氯甲基聚苯乙烯树脂分别在外交联剂的作用下合成微孔有机聚合物, 然后在分子内嵌入  $\text{PdCl}_2$ , 通过

碳化过程和氢气还原分别制得 C-(KTB-Pd)、C-(KB-Pd) 和 C-(CPR-Pd) 三种新型双孔碳负载的纳米 Pd 催化剂。其中高分散度的催化剂 C-(KTB-Pd) 可高效地催化卤代烃与烯烃的 Heck 反应, 收率高达 99% (Eq. 6)。进一步实验表明催化剂循环使用 10 次后, 收率仍可达到 95%。



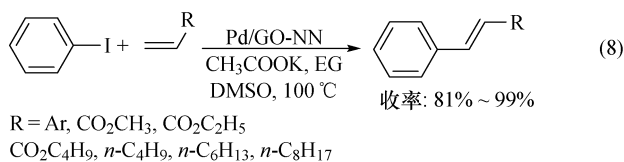
X = I, Br R<sup>1</sup> = H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>O, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  
R<sup>2</sup> = H, CH<sub>3</sub>, *n*-Bu, CH<sub>3</sub>O, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Cl, F

2015 年, Wang 课题组<sup>[12]</sup>在超声波的条件下, 用水合肼还原 PdCl<sub>2</sub> 和氧化石墨烯制得了石墨烯负载的纳米钯催化剂 (Pd/graphene)。对于芳基碘、芳基溴与烯烃的 Heck 反应, 催化剂表现出较强的催化活性, 相应产物收率为 90%~98% (Eq. 7), 对于反应活性较低的芳基氯, 该催化剂表现出较低的催化活性, 产物收率为 24%~35%。进一步实验表明, 催化剂对溴苯与丙烯酸正丁酯的 Heck 反应循环使用 5 次后, 收率仍可达到 90%。



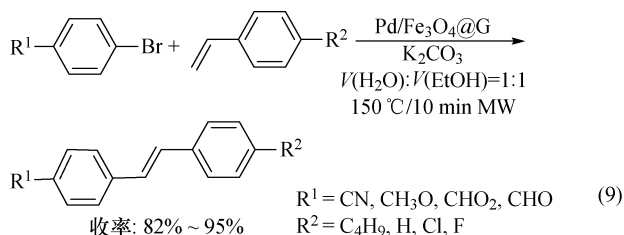
X = I, Br, Cl R<sup>1</sup> = H, NO<sub>2</sub>  
R<sup>2</sup> = Ph, CO<sub>2</sub>-Bu-*n*

2015 年, 陈超课题组<sup>[13]</sup>用功能化的氧化石墨烯作载体制得负载型纳米 Pd 催化剂 (Pd/GO-NN)。当使用二甲基亚砜 (DMSO) 作为溶剂、乙酸钾作碱、乙二醇作为添加剂时, 催化剂可高效催化碘苯与烯烃的 Heck 反应, 产物收率高达 99% (Eq. 8)。此外, 该催化剂对碘苯与苯乙烯的 Heck 反应重复使用 3 次后, 收率仍高达 99%。

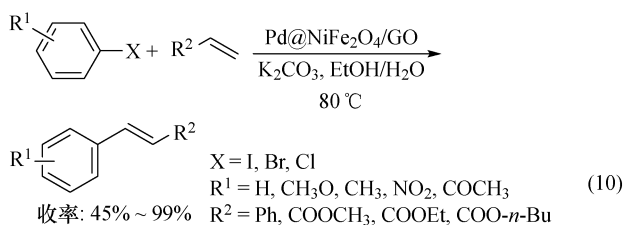


2015 年, El-Shall 课题组<sup>[14]</sup>用水合肼作还原剂, 微波辐射加热 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 的水溶液, 改变 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 的比例制得以石墨烯 (G) 为载体的 3 种 Pd 与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 不同比例的磁性纳米催化剂 (Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/G)。催化反应以水和乙醇作混合溶剂, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作碱, 微波加热

10 min, 其中 Pd 质量含量为 7.6% 的 Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@G 催化剂可高效催化溴代芳烃与烯烃的 Heck 反应, 收率最高达到 95% (Eq. 9)。并且在外界磁场作用的条件下即可实现催化剂的回收和重复利用。

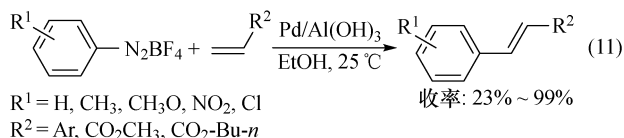


2016 年, Liu 课题组<sup>[15]</sup>用一步水热法制备了以 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和氧化石墨烯的复合材料作载体的负载型纳米 Pd@NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO 催化剂。当以乙醇和水作混合溶剂, 80 °C 条件下, 该催化剂对于卤代芳烃与烯烃的 Heck 反应表现出较好的催化活性, 对应产物的收率最高达到 99% (Eq. 10)。此外, 该催化剂循环使用 6 次后, 收率仍可达到 95%。

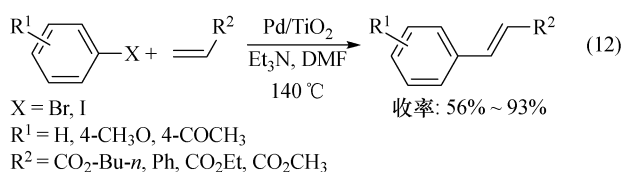


## 1.2 以无机化合物为载体

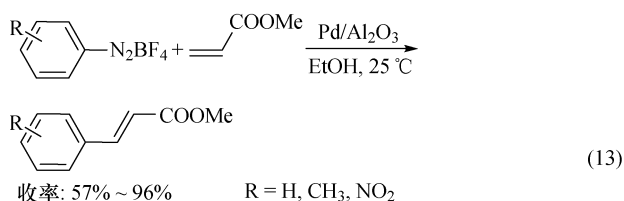
2013 年, 我们课题组<sup>[16]</sup>用四(三苯基膦)钯、三缩四乙二醇和仲丁醇铝在正丁醇中通过回流反应制备了以氢氧化铝作载体的负载型纳米钯催化剂 [Pd/Al(OH)<sub>3</sub>]。以乙醇作为溶剂, 在 25 °C 条件下, 该催化剂对四氟硼酸芳基重氮盐与烯烃的 Heck 反应表现出较好的催化活性, 对应产物的收率高达 99% (Eq. 11); 此外, 该催化剂循环使用 4 次后, 收率仍可达到 60%。这是利用原位制备的氢氧化铝来负载纳米钯制成的催化剂。



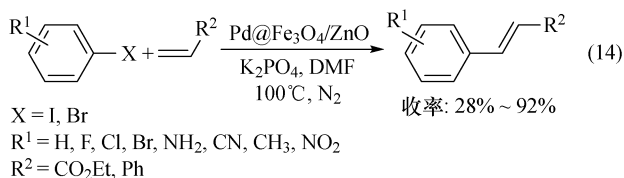
2014 年, Nasrollahzadeh 课题组<sup>[17]</sup>将 PdCl<sub>2</sub> 稀盐酸水溶液倾倒在 TiO<sub>2</sub> 水溶液中搅拌, 离心分离后在室温下干燥即可得到负载型纳米钯催化剂 (Pd/TiO<sub>2</sub>)。该催化剂可高效地催化卤代烃与烯烃的 Heck 反应, 对应产物的收率最高达到 93% (Eq. 12)。该催化剂循环使用 4 次后活性没有明显降低, 收率仍可达到 90%。



2015 年, 赵晓霞课题组<sup>[18]</sup>采用浸渍法将 Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 负载在纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上制备出负载型纳米钯催化剂 (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。以乙醇作为溶剂, 在 25 °C 条件下, 该催化剂对于芳基四氟硼酸重氮盐与烯烃的 Heck 反应表现出较好的催化活性, 对应产物收率高达 96% (Eq. 13)。

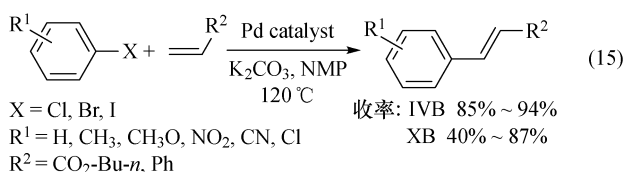


2016 年, Moeini 课题组<sup>[19]</sup>将 Pd(0) 负载在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO 纳米粒子上制得负载型纳米钯催化剂 (Pd@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO)。实验结果表明催化剂对卤代烃与烯烃的 Heck 反应表现出较好的催化活性, 产物收率高达 92% (Eq. 14)。此外, 该催化剂循环使用 4 次后, 收率仍达到了 78%。



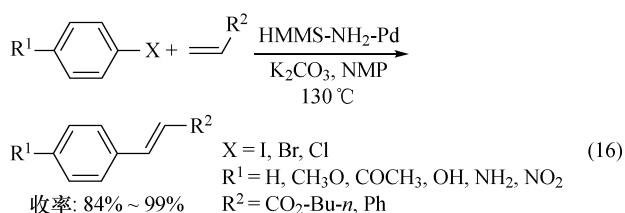
2015 年, Farjadian 课题组<sup>[20]</sup>将二苯基氯化膦功能化的配体分别与不同氨基修饰的二氧化硅反应制得的产物依次与 PdCl<sub>2</sub> 作用, 制得了 3 种不同类型的以二氧化硅为载体负载型纳米 Pd 催化剂 (IV A, IV B, IV C)。用同样的方法, 将二苯基氯化膦功能化的配体分别与不同的氨基修饰的六方介孔二氧化硅反应制得的产物依次与 PdCl<sub>2</sub> 作用也得到了 3 种不同类型的以六方介孔二氧化硅为载体的负载型纳米 Pd 催化剂 (XA, XB, XC)。二氧化硅作载体的三种催化剂中 IV B 活性最高, 它可高效催化卤代烃与烯烃的 Heck 反应, 产物收率最高达到 94% (Eq. 15)。六方介孔二氧化硅作载体的三种催化剂中 XB 可高效地催化卤代烃与烯烃的 Heck 反应, 产物收率最高达到 87%。值得注意的是, 对于低活性的氯代烃与烯烃的 Heck 反应, 在添加四丁基溴化铵 (TBAB) 的条件下, 也有中等左右的催化

活性, 对应产物的收率达到 60%。



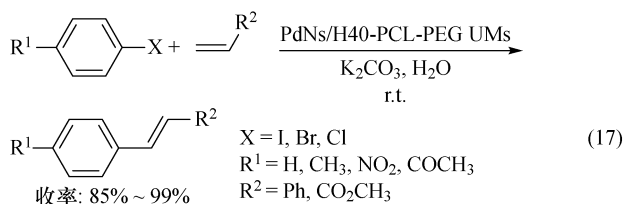
### 1.3 以介孔物质作载体

2014 年, Li 课题组<sup>[21]</sup>将 Pd(0) 负载在氨基修饰的磁性介孔空心球 (HMMS) 上制得负载型纳米 Pd 催化剂 (HMMS-NH<sub>2</sub>-Pd)。实验结果表明催化剂对卤代烃与烯烃的 Heck 反应表现出较好的催化活性, 对应产物收率最高达到 99% (Eq. 16)。此外, 催化剂循环使用 6 次后, 收率仍达到了 93%。

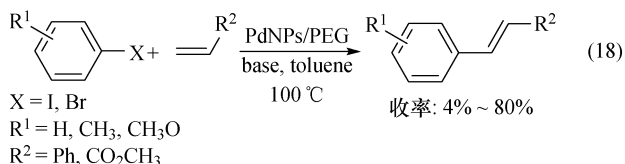


### 1.4 以有机聚合物作载体

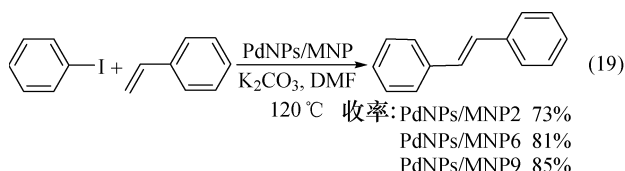
2014 年, Nabid 课题组<sup>[22]</sup>将钯负载在 H<sub>4</sub>O-PCL-PEG 单分子胶团上制得负载型纳米 Pd 催化剂 (PdNs/H<sub>4</sub>O-PCL-PEG UMs)。催化实验表明以水为溶剂, 于室温条件下, 催化剂能高效催化卤代烃与烯烃的 Heck 反应, 产物收率最高达到 99% (Eq. 17); 尤其是对低活性氯代烃与烯烃的 Heck 反应, 产物收率最高可达 93%, 且催化剂循环使用 15 次后, 收率仍达到 94%。



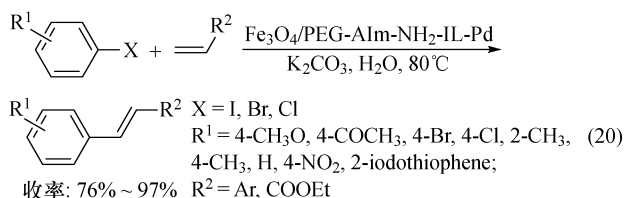
2014 年, Karami 课题组<sup>[23]</sup>用二聚 NC 环钯配合物和聚乙二醇 (PEG 1 000 或 PEG 15 000) 制备出以 PEG 作载体的纳米钯催化剂 (PdNPs/PEG 1 000 和 PdNPs/PEG 15 000)。该催化剂制备过程简单且环保, PdNPs/PEG 15 000 的 TEM 分析结果显示该催化剂有明确的几何形状, 包括三角形、菱形和五角形等。以甲苯为溶剂, PdNPs/PEG 1 000 对碘苯与烯烃 Heck 反应具有较低的催化活性, 产物收率 80% (Eq. 18)。



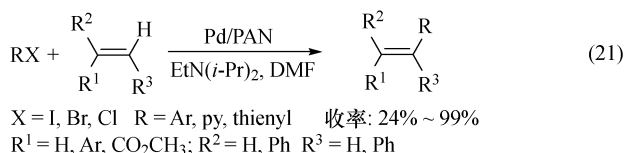
2015 年, Astruc 课题组<sup>[24]</sup>将 Pd 负载在树状“点击”聚乙二醇-三唑基与磁性纳米颗粒(MNP)形成的配体上,依据配体的不同,制备了 PdNPs/MNP2, PdNPs/MNP4, PdNPs/MNP6 和 PdNPs/MNP9 等四种负载型纳米 Pd 催化剂。选择四种催化剂中 Pd 含量稍高的 PdNPs/MNP2, PdNPs/MNP6 和 PdNPs/MNP9 催化碘苯与苯乙烯的 Heck 反应,产物收率分别为 73%, 81% 和 85% (Eq. 19)。其中 PdNPs/MNP9 表现出最好的催化活性,且在碘苯与苯乙烯的 Heck 反应中循环使用 5 次后,收率仍达到 74%。将树枝状分子负载在磁性纳米颗粒上能很好地改善 MNPs 在有机和含水试剂中的分散度,并且树枝状分子有很好的树枝状效应,包括配体负载量,催化剂含量和催化剂活性等。在磁性纳米颗粒上负载树枝状分子和“点击”反应制备 Pd NPs/MNP9 催化剂是环境友好型反应,为纳米钯催化剂的合成提供了新的思路。



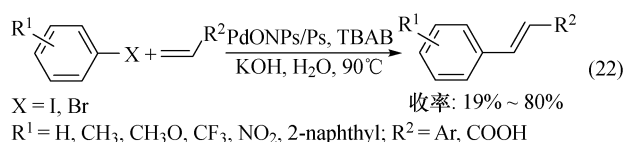
2015 年, Liu 课题组<sup>[25]</sup>将 Pd 负载在磁性胺功能化的咪唑离子液体上制备出负载型纳米 Pd 催化剂(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PEG-AlIm-NH<sub>2</sub>-IL-Pd)。在以水为溶剂的条件下,催化剂可高效催化卤代烃与烯烃的 Heck 反应,产物收率最高达到 97% (Eq. 20)。此外,催化剂重复循环使用 5 次后,收率仍可达到 94%。



2015 年, Yu 课题组<sup>[26]</sup>以空气作氧化剂通过苯胺和 PdCl<sub>2</sub> 的氧化聚合作用合成了以聚苯胺为载体,粒径更小,分布更均匀的负载型纳米 Pd 催化剂(Pd/PANI)。该催化剂对卤代烃与烯烃的 Heck 反应表现出较高的催化活性,最高收率达到了 99% (Eq. 21)。催化剂循环使用 8 次后,收率仍达到 84%。

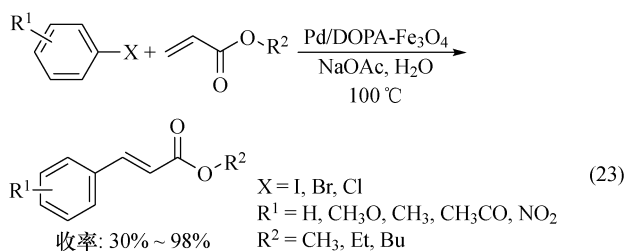


2015 年, Ohtaka 课题组<sup>[27]</sup>构建了一种由纳米氧化钯负载在聚乙烯上的催化剂(PdONPs/PS)和四丁基溴化铵组成的催化剂体系,其中 TBAB 不仅起到相转移催化剂的作用,还起到稳定 Pd 粒子的作用。在碱性水溶液中,催化剂体系对卤代烃与烯烃的 Heck 反应表现出差到较好的催化活性,产物收率最高达到 80% (Eq. 22)。

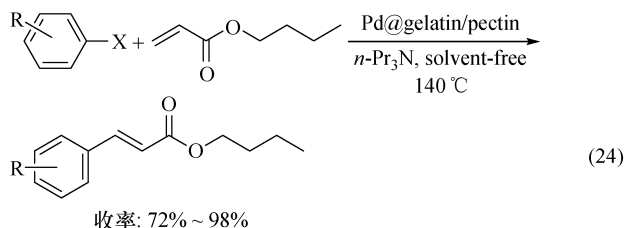


### 1.5 以天然有机物作载体

2015 年 Nasir 课题组<sup>[28]</sup>在多巴胺修饰的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面上负载 Pd(0)制备出磁性纳米钯催化剂(Pd/DOPA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)。该催化剂能高效催化以水为溶剂的卤代烃与烯烃的 Heck 反应,产物最高收率达到了 98% (Eq. 23),且在反应过程中,没有 Pd 的浸出。



2016 年, Khazaei 课题组<sup>[29]</sup>用 PdCl<sub>2</sub>、动物胶和果胶在水溶剂中回流条件下制备了纳米 Pd@动物胶/果胶催化剂。该催化剂能高效催化无溶剂条件下卤代芳烃与丙烯酸丁酯的 Heck 反应,产物收率最高达到了 98% (Eq. 24),且催化剂循环使用 6 次后,收率仍可达到 82%。

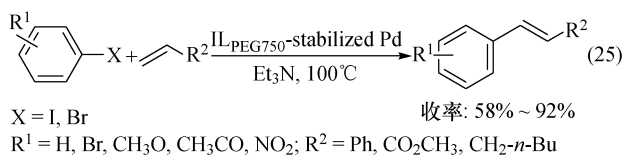


X = I, Br  
R = H, CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>

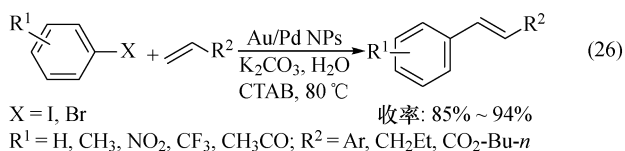
### 2 其他类型催化剂

2013 年, Zeng 课题组<sup>[30]</sup>用 [CH<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)

$16\text{N}^+\text{Et}_3][\text{CH}_3\text{SO}_3^-](\text{IL}_{\text{PEG750}})$  稳定的 Pd 纳米粒子作催化剂在离子液体  $\text{IL}_{\text{PEG750}}$  和有机溶剂组成的两相系统中高效地催化卤代烃与烯烃的 Heck 反应, 对应产物的最高收率达到了 92% (Eq. 25), 催化剂通过简单的两相分离即可回收再用, 重复利用 6 次后其活性没有明显降低。



2015 年, Nasrollahzadeh 课题组<sup>[31]</sup> 将 PdCl<sub>2</sub> 的稀盐酸水溶液倾倒在纳米 Au 粒子的薄膜上, 在室温下干燥即可得到混合 Au/Pd 纳米催化剂。将此催化剂用于以水为溶剂的卤代烃与烯烃的 Heck 反应中, 表现出高的催化活性, 产物最高收率达到了 94% (Eq. 26)。该催化剂循环使用 4 次后, 收率仍达到了 90%。



### 3 结论与展望

Heck 反应作为芳香卤代烃与含有吸电子基烯烃的偶联反应是当今有机合成中构建 C—C 键的重要反应之一, 并已得到了广泛的应用。随着绿色化学的发展和可持续发展战略的实施, 为解决均相催化的 Heck 偶联反应中存在的产物不易分离和贵重钯不能重复使用等问题, 人们通过不懈努力, 不断开发出多种绿色催化体系, 如负载型催化剂、纳米催化剂和使用离子液体或水作为溶剂且催化剂可回收的催化体系, 共同为 Heck 偶联的工业化应用奠定了基础。但是这类催化剂仍有以下不足有待解决: (1) 在催化过程中, 存在活性物种钯的流失现象, 有时还很严重; (2) 在通常情况下, 其催化活性和选择性不如均相催化剂。然而我们相信随着研究的进一步深入, 催化活性更高、钯金属不易流失和重复利用次数更多的新型催化剂将会不断出现。

### 参考文献:

- [1] (a) MIZOROKI T, MORI K, OZAKI A. Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium [J]. Bull Chem Soc Japan, 1971, 44(2), 581.  
(b) HECK R F, NOLLEY J P. Palladium-catalyzed Vinylic Hydrogen Substitution Reactions with Aryl,

- Benzyl, and Styryl Halides [J]. J Org Chem, 1972, 37(14), 2 320-2 322.
- [2] TSUJI J. Remarkable Advances in Palladium-catalyzed Reactions and Its Impact on Organic Synthesis [J]. Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi, 2002, 60(10): 989-995.
- [3] TAMAO K, MIYAURA N. Introduction to Cross-coupling Reactions [J]. Top Curr Chem, 2002, 219: 1-9.
- [4] 王宗廷, 张云山, 王书超, 等. Heck 反应最新研究进展 [J]. 有机化学, 2007, 27(2): 143-152.
- [5] 杨建新, 胡标, 谭学梅, 等. 高比表面椰壳活性炭负载纳米钯催化剂的制备及 Heck 反应研究 [J]. 广东化工, 2012, 39(3): 19-21.
- [6] 王寅, 毛玉荣, 林强, 等. Pd/C 纳米催化剂的制备及催化 Heck 反应研究 [J]. 化工新型材料, 2014, 42(4): 132-135.
- [7] MOUSSA S, SIAMAKI A R, GUPTON B F, *et al.* Pd-partially Reduced Graphene Oxide Catalysts (Pd/PRGO): Laser Synthesis of Pd Nanoparticles Supported on PRGO Nanosheets for Carbon-carbon Cross Coupling Reactions [J]. ACS Catalysis, 2012, 2(1): 145-154.
- [8] IONI Y V, LYUBIMOV S E, DAVANKOV V A, *et al.* The Use of Palladium Nanoparticles Supported on Graphene Oxide in the Mizoroki-Heck Reaction [J]. Russ J Inorg Chem, 2013, 58(4): 392-394.
- [9] 郭丽萍, 白杰, 梁海欧, 等. 静电纺丝碳纤维负载纳米钯催化剂的制备及应用 [J]. 无机材料学报, 2014, 29(8): 814-820.
- [10] 徐启杰, 时文中, 左春山, 等. 炭负载 Pd/Ce 双金属催化剂对 Heck 反应的催化性能 [J]. 应用化学, 2015, 32(4): 429-432.
- [11] SONG K P, LIU P, WANG J Y, *et al.* Controlled Synthesis of Uniform Palladium Nanoparticles on Novel Micro-porous Carbon as a Recyclable Heterogeneous Catalyst for the Heck Reaction [J]. Dal Trans, 2015, 44(31): 13 906-13 913.
- [12] WANG P Y, ZHANG G H, JIAO H Y, *et al.* Pd/Graphene Nanocomposite as Highly Active Catalyst for the Heck Reactions [J]. Appl Cat A: Gen, 2015 (489): 188-192.
- [13] 尹洁, 丁顺民, 曾乐, 等. 功能化氧化石墨烯负载 Pd 纳米颗粒催化 Heck 偶联反应 [J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(4): 720-724.
- [14] ELAZAB H A, SIAMAKI A R, MOUSSA S, *et al.* Highly Efficient and Magnetically Recyclable Graphene-supported Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle Catalysts for Suzuki and Heck Cross-coupling Reactions [J]. Appl

- Cat A: Gen 2015, 491, 58-69.
- [15] LIU X, ZHAO X H, ZHU J J, *et al.* One-pot Synthesis of Magnetic Palladium-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-graphene Oxide Composite: an Efficient and Recyclable Catalyst for Heck Reaction [J]. Appl Organometal Chem, 2016, 30(5): 354-359.
- [16] LI X, WANG X C, CHANG H H, *et al.* Mizoroki-Heck Coupling Reactions of Arenediazonium Tetrafluoroborate Salts Catalyzed by Aluminium Hydroxide-supported Palladium Nanoparticles [J]. Appl Cat A: Gen, 2013, 462-463: 15-22.
- [17] NASROLLAHZADEH M, AZARIAN A, EHSANI A, *et al.* Preparation, Optical Properties and Catalytic Activity of TiO<sub>2</sub>@Pd Nanoparticles as Heterogeneous and Reusable Catalysts for Ligand-free Heck Coupling Reaction [J]. J Mol Cat A: Chem, 2014, 394: 205-210.
- [18] 赵晓霞, 常宏宏, 李兴, 等. 纳米钯催化芳基重氮盐的 Suzuki 和 Heck 偶联反应 [J]. 有机化学, 2015, 35: 478-483.
- [19] HOSSEINI M, KHANIVAR A, MOEINI F. Palladium Immobilized on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO Nanoparticles: a Novel Magnetically Recyclable Catalyst for Suzuki-Miyaura and Heck Reactions under Ligand-free Conditions [J]. J Iran Chem Soc, 2016, 13(1): 45-53.
- [20] FARJADIAN F, HOSSEINI M, GHASEMI S, *et al.* Phosphinite-functionalized Silica and Hexagonal Mesoporous Silica Containing Palladium Nanoparticles in Heck Coupling Reaction: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity [J]. RSC Adv, 2015, 5(97): 79 976-79 987.
- [21] WANG P, LIU H Z, LIU M M, *et al.* Immobilized Pd Complexes over HMMS as Catalysts for Heck Cross-coupling and Selective Hydrogenation Reactions [J]. New J Chem, 2014, 38: 1 138-1 143.
- [22] NABID M R, BIDE Y. H40-PCL-PEG Unimolecular Micelles both as Anchoring Sites for Palladium Nanoparticles and Micellar Catalyst for Heck Reaction in Water [J]. Appl Cat A: Gen, 2014, 469: 183-190.
- [23] KARAMI K, MOGHADAM Z K, MAHBOUBEH H K, *et al.* Polyethylene Glycol-supported Recyclable NC Palladacycle Catalyst for Heck Cross-coupling Reactions [J]. Cat Commun, 2014, 43: 25-28.
- [24] WANG D, DERAEDT C, SALMON L, *et al.* Efficient and Magnetically Recoverable “click” PEGylated  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pd Nanoparticle Catalysts for Suzuki-Miyaura, Sonogashira and Heck Reactions with Positive Dendritic Effects [J]. Chem-A Eur J, 2015, 21(4): 1 508-1 519.
- [25] LIU X, ZHAO X H, LU M. Pd Nanoparticles Immobilized on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Poly (Ethylene Glycol) Bridged Amine Functionalized Imidazolium Ionic Liquid: a Magnetically Separable Catalyst for Heck in Water [J]. Cat Lett, 2015, 145(8): 1549-1556.
- [26] YU L, HUANG Y P, WEI Z, *et al.* Heck Reactions Catalyzed by Ultrasmall and Uniform Pd Nanoparticles Supported on Polyaniline [J]. J Org Chem, 2015, 80(17): 8 677-8 683.
- [27] OHTAKA A, OKAGAKI T, HAMASAKA G, *et al.* Application of “Boomerang” Linear Polystyrene-stabilized Pd Nanoparticles to a Series of C-C Coupling Reactions in Water [J]. Catalysts, 2015, 5(1): 106-118.
- [28] NASIRBAIG R B, LEAZER J, VARMA R S. Magnetically Separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@DOPA-Pd: a Heterogeneous Catalyst for Aqueous Heck Reaction [J]. Clean Tech Env Policy, 2015, 17(7): 2 073-2 077.
- [29] KHAZAEI A, KHAZAEI M, RAHMATI S. A Green Method for the Synthesis of Gelatin/pectin Stabilized Palladium Nano-particles as Efficient Heterogeneous Catalyst for Solvent-free Mizoroki-Heck Reaction [J]. J Mol Cat A: Chem, 2015, 398: 241-247.
- [30] ZENG Y, WANG Y H, XU Y C, *et al.* Pd Nanoparticles in the Thermoregulated Ionic Liquid and Organic Biphasic System: an Efficient and Recyclable Catalyst for Heck Reaction [J]. Cat Lett, 2013, 143(2): 200-205.
- [31] NASROLLAHZADEH M, BANAEI A. Hybrid Au/Pd Nanoparticles as Reusable Catalysts for Heck Coupling Reactions in Water under Aerobic Conditions [J]. Tetrahedron Lett, 2015, 56(3): 500-503.