

# 双活性中心催化剂的制备及催化合成炔丙基胺

刘丽丽<sup>1</sup>, 台夕市<sup>1</sup>, 刘均波<sup>2</sup>, 李丹<sup>1</sup>, 周小晶<sup>1</sup>, 张丽君<sup>1</sup>, 危潇飞<sup>1</sup>

(1. 潍坊学院化学化工与环境工程学院, 2. 机电与车辆工程学院, 潍坊 261061)

**摘要** 以2,6-吡啶二甲酸和醋酸镍为原料, 采用水热法合成了超分子配位聚合物  $\text{Ni}_2(2,6\text{-NDC})_2(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (CP-Ni-NDC); 然后分别以  $\text{HAuCl}_4$  和  $\text{AgNO}_3$  为前体, 采用浸渍法制备了具有双活性中心的催化剂  $\text{Au@CP-Ni-NDC}$  和  $\text{Ag@CP-Ni-NDC}$ . 采用X射线衍射、红外光谱、热重分析、透射电子显微镜、X射线光电子能谱、电感耦合等离子体原子发射光谱和  $\text{NH}_3$  程序升温脱附等方法对这2种催化剂进行表征, 并考察了其在醛、炔和胺三组分偶联 ( $\text{A}^3$ ) 反应合成炔丙基胺类化合物过程中的催化活性. 实验结果表明, CP-Ni-NDC 中的 Ni 与 2,6-吡啶二甲酸络合形成了聚合物, 层与层之间由氢键和  $\pi$ - $\pi$  键作用形成三维超分子结构; 催化剂 4.49% Au@CP-Ni-NDC 和 3.43% Ag@CP-Ni-NDC 存在路易斯酸-Au(或路易斯酸-Ag) 双活性中心, 有较高的催化合成炔丙基胺的活性, 在 120 °C 反应 10 h, 苯甲醛、苯乙炔和六氢吡啶发生  $\text{A}^3$  反应制备 1-(1,3-二苯基-2-丙炔基)-哌啶的产率分别为 63% 和 43%, 转化数 (Turnover number, TON) 分别为 9.9 和 4.8 (基于总 Au 或总 Ag 含量). 催化剂 4.49% Au@CP-Ni-NDC 和 3.43% Ag@CP-Ni-NDC 对于带有不同官能团的芳香醛和脂肪醛均具有较好的适应性, 且可以重复使用 4 次.

**关键词** 配位聚合物; 双活性中心; 催化剂; 炔丙基胺

**中图分类号** O643

**文献标志码** A

炔丙基胺类是一类重要的有机化合物骨架和有机化工合成中间体以及药物中间体, 可用于合成多种具有生物活性和药理作用的含氮化合物<sup>[1~3]</sup>. 炔丙基胺类化合物的传统合成方法包括各种取代炔丙基化合物的胺基化和有机金属炔基化试剂、格氏试剂与亚胺或亚胺衍生物的亲核加成反应<sup>[1,4]</sup>. 这些反应通常需要在无水和无氧条件下进行, 且需要事先合成炔基化试剂或不稳定的亚胺衍生物. 近年来, Wei 等<sup>[5]</sup> 和 Xiao 等<sup>[6]</sup> 发展了一种高效直接的醛、炔和胺三组分偶联 ( $\text{A}^3$ ) 反应合成炔丙基胺类化合物的方法.  $\text{A}^3$  反应可以在有机相和水相中进行, 且反应副产物为水.  $\text{A}^3$  反应通常以 Au 纳米粒子<sup>[7,8]</sup>、Au 盐<sup>[9]</sup>、Ag 盐<sup>[10]</sup>、Cu 纳米粒子<sup>[11]</sup>、Cu 盐<sup>[12]</sup>、Fe 盐<sup>[13]</sup>、Zn 盐<sup>[14]</sup>、 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ <sup>[15]</sup>、 $\text{InCl}_3$ <sup>[16]</sup> 和 Lewis 酸<sup>[17]</sup> 作为催化剂. Berrichi 等<sup>[18]</sup> 发现 Au/CeO<sub>2</sub> 对于胺、二氯甲烷和端基炔的  $\text{A}^3$  反应具有较好的催化活性. Huang 等<sup>[19]</sup> 发现均相的 Au 盐 [AuBr<sub>3</sub>, Au(PMe<sub>3</sub>)Cl 和 AuCl 等] 对  $\alpha$ -烷氧基醛、炔和胺的  $\text{A}^3$  反应具有较高的催化活性. Wei 等<sup>[10]</sup> 发现 AgI 对醛、炔和胺的  $\text{A}^3$  反应具有较好的催化活性. Wang 等<sup>[17]</sup> 采用 Lewis 酸催化 *N*-杂环酰胺(或 *N*-甲基苯磺酰胺)、多聚甲醛(或乙醛酸乙酯)及末端烯烃的  $\text{A}^3$  反应制备烯丙基胺, 发现在二氧六环中结合 I<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> 和 TfOH, TMSI 或过渡金属催化剂 (Ni, Pd, Rh) 催化效果不佳, 只生成少量的 3-肉桂噁唑烷-2-酮 (产率低于 15%), 采用简单的分子碘催化体系可以得到中等产率 [I<sub>2</sub> (摩尔分数为 20%) 为催化剂, 1,4-二氧六环为溶剂, 反应温度 110 °C, 反应 24 h, 产率 67%]. 在这些催化剂中催化活性中心单一, 鲜见采用双活性中心协同催化  $\text{A}^3$  反应的报道. 本文以 Ni (II) 作为中心离子, 2,6-吡啶二甲酸作为配体, 制备了超分子配位聚合物  $\text{Ni}_2(2,6\text{-NDC})_2(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (CP-Ni-NDC), 进而采用浸渍法制备了含有路易斯酸-Au(或路易斯酸-Ag) 双活性中心的催化剂 4.49% Au@

收稿日期: 2017-11-10. 网络出版日期: 2018-01-22.

基金项目: 山东省自然科学基金 (批准号: ZR2017MB056, BS2014CL021, ZR2016BQ40)、潍坊市科技发展计划项目 (批准号: 2014GX030) 和大学生国家创新创业训练计划项目 (批准号: 20171106141) 资助.

联系人简介: 刘丽丽, 女, 博士, 讲师, 主要从事多相催化方面的研究. E-mail: liulili122@126.com

台夕市, 男, 博士, 教授, 主要从事新材料合成及性能方面的研究. E-mail: taixs@wfu.edu.cn

CP-Ni-NDC 和 3.43% Ag@ CP-Ni-NDC. 研究了催化剂在炔丙基胺合成中的催化活性, 比较了芳香醛和脂肪醛、芳香炔和脂肪炔在醛、炔和胺三组分偶联反应中的催化活性, 考察了 2 种催化剂的重复使用性能, 并推测了可能的反应机理.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

苯甲醛、4-氯苯甲醛、4-甲基苯甲醛、4-甲氧基苯甲醛、环己基甲醛、正辛醛和正庚醛(纯度均为 98%)购于北京百灵威科技有限公司; 苯乙炔、4-乙基苯乙炔、4-丁基苯乙炔和 1-辛炔(纯度均为 95%)购于 TCI 公司; 四水合醋酸镍、硝酸银、*N,N*-二甲基甲酰胺、乙腈、乙醇、苯甲醛、六氢吡啶和 1,4-二氧六环(纯度>99%)购于国药集团化学试剂公司; 2,6-吡啶二甲酸和氯金酸(纯度 98%)购于 Alfa Aesar 公司.

选取室温自然挥发 55 d 后得到的尺寸为 0.2 mm×0.1 mm×0.07 mm 的 CP-Ni-NDC 晶体, 用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线单晶衍射仪收集衍射数据. 采用石墨单色器, Cu  $K\alpha$  射线源( $\lambda=0.071073$  nm), 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 在 3.10°~27.49°范围内以  $\omega$  扫描方式收集数据. 数据还原以及结构解析工作使用 SHELXTL-97 程序完成. 金属原子位置通过直接法确定, 所有非氢原子坐标采用最小二乘法以及差值函数法计算, 理论加氢, 并采用最小二乘法进行结构修正. 多晶 X 射线衍射(XRD)分析在德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪上进行, Cu  $K\alpha$  靶, 管电压 30 kV, 管电流 20 mA. 红外光谱(IR)分析在 Nicolet Magna-IR 750 型红外光谱仪上进行(4000~400  $\text{cm}^{-1}$ ). 使用美国 Mettler Toledo TGA/SDTA 851 型热重分析仪测试样品的热稳定性. Au 和 Ag 纳米粒子的形貌和尺寸采用日本 Hitachi 公司 JSM-200CX 型透射电子显微镜表征. X 射线光电子能谱在岛津集团 Kratos 公司 AXIS ULTRA<sup>DL</sup>型光电子能谱仪上进行, 采用单色化 Al 靶, Al  $K\alpha$  射线  $h\nu=1486.6$  eV. Au<sub>4f</sub> 和 Ag<sub>3d</sub> 的 XPS 谱图采用 C<sub>1s</sub> (284.8 eV)校正. 采用美国 Leeman 公司 PROFILE SPEC 型电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)分析催化剂中 Au 和 Ag 的负载量. NH<sub>3</sub>程序升温脱附实验(NH<sub>3</sub>-TPD)采用麦克 AutoChem II 2920 型程序升温脱附分析仪, 将 30 mg 样品在 He 气氛下于 200 °C 预处理 1 h(30 mL/min), 降温至 120 °C, 吸附氨气 30 min 后, 用 He 气吹扫至基线平稳, 降温至室温后, 程序升温至 600 °C, 升温速率 10 °C/min, 记录曲线. 使用北京谱析通用仪器有限公司 GC-1100 型气相色谱仪测定产率.

### 1.2 催化剂的制备

1.2.1 Ni<sub>2</sub>(2,6-NDC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>·2H<sub>2</sub>O 的制备 将 0.34 g(2.0 mmol) 2,6-吡啶二甲酸(2,6-NDC)加入到 60 mL 乙醇/水(体积比 1:2)混合溶剂中, 搅拌 0.5 h(400 r/min). 向上述混合溶液中加入 1.00 g(4.0 mmol) Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 继续搅拌 1 h. 将混合溶液转移至 100 mL 带有聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中, 于 120 °C 晶化 73 h, 自然冷却至室温, 过滤, 母液置于烧杯中于室温下自然挥发, 55 d 后得到绿色晶体. 将得到的绿色晶体用无水乙醇洗涤(10 mL×3), 离心分离, 最后于 50 °C 真空干燥 6 h, 所得样品记为 CP-Ni-NDC(产率为 91%).

1.2.2 Au@ CP-Ni-NDC 制备 将 57.0 mg(0.14 mmol) HAuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O 溶解于 0.5 mL 乙腈中, 然后将氯金酸溶液逐滴加入到 CP-Ni-NDC(0.45 g)中, 超声反应 1 h, 静置过夜, 于 50 °C 真空干燥 10 h, 并在 120 °C 用氢气(50 mL/min)还原 5 h, 即得配合物负载的金催化剂 Au@ CP-Ni-NDC. ICP-AES 分析表明, 样品 Au@ CP-Ni-NDC 中 Au 的负载量(质量分数)为 4.49%, 标记为 4.49% Au@ CP-Ni-NDC. 另外, 制备了 Au 含量分别为 0.81%和 2.03%的催化剂, 分别记为 0.81% Au@ CP-Ni-NDC 和 2.03% Au@ CP-Ni-NDC. 将 4.49% Au@ CP-Ni-NDC 在吡啶蒸气中吸附 2 h 后, 于 140 °C 干燥 5 h, 所得样品记为 4.49% Au@ CP-Ni-NDC-Py.

1.2.3 Ag@ CP-Ni-NDC 的制备 将 35.3 mg(0.21 mmol) AgNO<sub>3</sub>溶解于 0.5 mL 乙腈中, 将 AgNO<sub>3</sub>溶液逐滴加入到 0.45 g CP-Ni-NDC 中, 超声 1 h, 静置 12 h, 于 50 °C 真空干燥 10 h, 最后于 120 °C 用 H<sub>2</sub>(50 mL/min)还原 5 h, 制得催化剂 Ag@ CP-Ni-NDC. ICP-AES 表征结果表明, 样品 Ag@ CP-Ni-NDC 中 Ag 的负载量(质量分数)为 3.43%, 记为 3.43% Ag@ CP-Ni-NDC.

### 1.3 催化合成炔丙基胺

采用醛、炔和胺三组分偶联反应评价了催化剂 Au@ CP-Ni-NDC 和 Ag@ CP-Ni-NDC 的催化活性. 该反应在 8 mL 密闭玻璃反应器(SUPELCO)中进行. 依次加入催化剂(70 mg)、醛(0.25 mmol)、炔(0.33 mmol)、胺(0.30 mmol)和 1,4-二氧六环(1.50 g), 搅拌(400 r/min)于油浴 120 °C 加热反应一定时间. 反应结束后, 将混合物离心分离(10000 r/min), 上层清液采用气相色谱仪(SE-54 毛细管柱)分析产物炔丙基胺的产率, 以正壬烷为内标物, 取 3 次测试的平均值. 反应后的催化剂固体采用 1,4-二氧六环洗净后用于后续反应. 色谱检测条件: 检测室温度 280 °C, 汽化室温度 270 °C; 柱室升温程序: 50 °C 保持 1 min, 然后以 10 °C/min 速率升温至 280 °C, 保持 20 min, 再以 20 °C/min 速率降温至 50 °C.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

采用单晶 X 射线衍射分析表征 Ni(II) 配位聚合物的结构. CP-Ni-NDC 的实验式为  $C_{14}H_{20}N_2Ni_2O_{15}$ , 化学式为  $Ni_2(2,6-NDC)_2(H_2O)_5 \cdot 2H_2O$ , 相对分子质量为 573.70. 晶胞参数为  $a=0.83385(17)$  nm,  $b=2.7221(5)$  nm,  $c=0.96453(19)$  nm,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 98.68(3)^\circ$ , 为单斜晶系, 具有空间群  $P21/n$ , 晶胞体积为  $2.1643(7)$  nm<sup>3</sup>. 图 1 示出了 CP-Ni-NDC 的基本结构单元. 可见, CP-Ni-NDC 中存在 2 种类型的 Ni 原子, 均以六配位形式存在. Ni1 分别与 2 分子 2,6-吡啶二甲酸上羧基氧(O2, O4, O6 和 O8)和 2 分子 2,6-吡啶二甲酸上的氮(N1 和 N2)连接; Ni2 分别与 2,6-吡啶二甲酸上的羧基氧 O1 和 5 个 H<sub>2</sub>O 分子中的氧(O9, O10, O11, O12 和 O13)连接. 2 个 Ni 原子通过 2,6-吡啶二甲酸羧基上的 2 个氧原子相连. 未配位的羧基氧和水分子的氢之间存在氢键, 层状结构间存在  $\pi-\pi$  键, 通过氢键和  $\pi-\pi$  键作用形成三维超分子体系结构. 此结构与文献[20]报道的 Ni(II) 的配位聚合物相似.

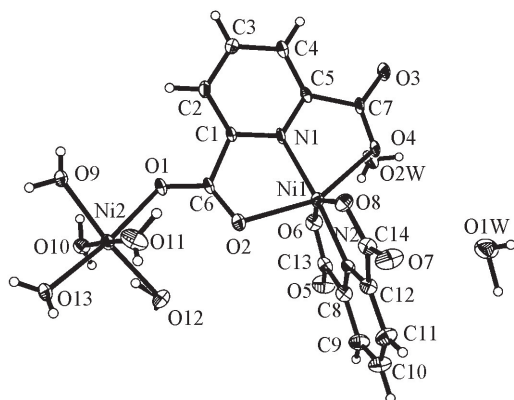


Fig.1 X-Ray crystal structure of CP-Ni-NDC

图 2 为 CP-Ni-NDC 的 TG 曲线. 可见, 在室温到 700 °C 范围内样品失重分为 3 个阶段: 从室温到 140 °C 为失重第一阶段, 失重为 7.2%, 可以归属为物理吸附的溶剂分子(如乙醇、水和乙腈等)和客体水分子(理论值为 6.2%)的脱除; 140~310 °C 为失重的第二阶段, 失重量为 13.7%, 归属为配体水分子(理论值为 13.9%)的脱除; 310~400 °C 为失重的第 3 阶段, 此时有机配体 2,6-吡啶二甲酸开始分解, CP-Ni-NDC 的结构开始崩塌. 对热重测试后的 CP-Ni-NDC 样品进行了 XRD(图 3)表征, 结果表明, 其在  $2\theta$  为 37.3°, 43.3° 和 62.8° 处分别出现了立方氧化镍的(111), (200) 和(220) 特征衍射峰, 可推断热重分析后的产物为氧化镍(PDF No.78-0643).

图 4 为样品 CP-Ni-NDC 和 CP-Ni-NDC-Py 的红外光谱图. 可见, 样品 CP-Ni-NDC 在 3700 ~

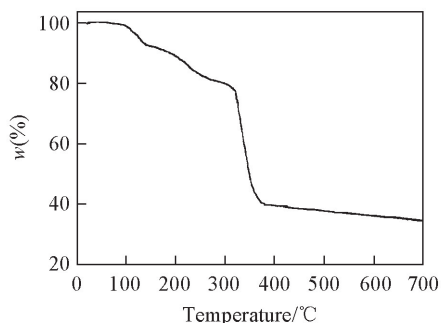


Fig.2 TG curve of CP-Ni-NDC

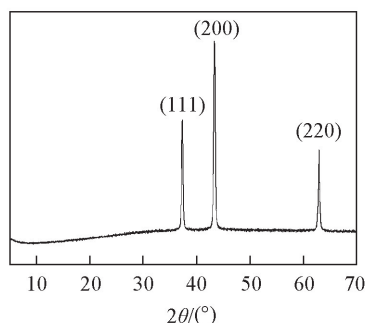


Fig.3 XRD pattern of CP-Ni-NDC after TG test

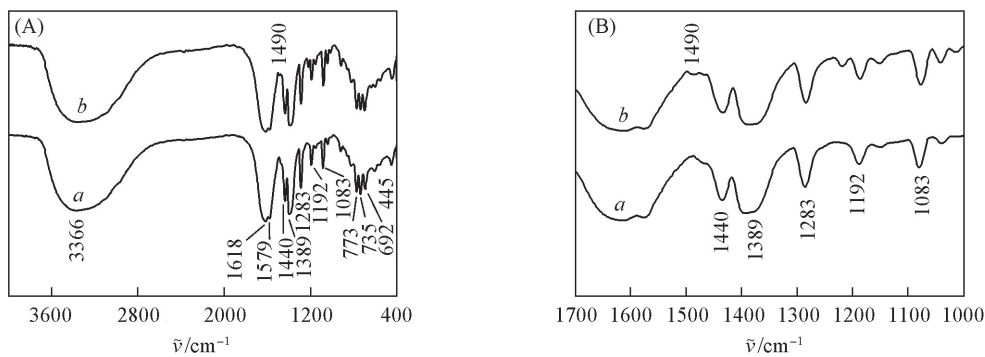


Fig.4 IR spectra of CP-Ni-NDC(a) and CP-Ni-NDC-Py(b)

(A) 400—3600  $\text{cm}^{-1}$ ; (B) 1000—1700  $\text{cm}^{-1}$ .

2800  $\text{cm}^{-1}$  范围出现了较宽的吸收峰, 可归属为 CP-Ni-NDC 结构中水分子的 O—H 伸缩振动吸收峰; 样品在 1700  $\text{cm}^{-1}$  左右不存在振动吸收峰, 说明样品中不存在自由的羧基, 2,6-吡啶二甲酸均被去质子化<sup>[7]</sup>; 1619, 1579, 1440 和 1389  $\text{cm}^{-1}$  处出现了配体 2,6-吡啶二甲酸上羧基的不对称和对称伸缩振动峰; 1283 和 1192  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰可归属为 C—O 的伸缩振动; 1083  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰可归属为 C—N 的伸缩振动; 773 和 735  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰可归属为 C—H 的振动; 吡啶环的面内变形(645  $\text{cm}^{-1}$ ) 在配位聚合物 CP-Ni-NDC 中位移至 692  $\text{cm}^{-1}$ , 表明配体 2,6-吡啶二甲酸的吡啶环上的氮原子参与了与金属 Ni 的配位; 445  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰可归属为 Ni—O 的伸缩振动. 与 CP-Ni-NDC 相比, 吸附吡啶后的样品 CP-Ni-NDC-Py 在 1490  $\text{cm}^{-1}$  处出现了吸收峰, 说明 CP-Ni-NDC 中含有酸性中心, 且在 1540  $\text{cm}^{-1}$  处不存在吸收峰, 说明 CP-Ni-NDC 中含有 L 酸中心, 其在 1450  $\text{cm}^{-1}$  左右的吸收峰与配体羧基的对称吸收峰重合, 该 L 酸中心由失去部分配位水分子的配位不饱和 Ni 提供.

图 5 为 CP-Ni-NDC、新鲜 4.49% Au@ CP-Ni-NDC 和 3.43% Ag@ CP-Ni-NDC 及催化苯甲醛、苯乙炔和六氢吡啶三组分偶联(A<sup>3</sup>) 反应重复 4 次后的 4.49% Au@ CP-Ni-NDC 和 3.43% Ag@ CP-Ni-NDC 的 XRD 谱图. 与 CP-Ni-NDC 相比, 新鲜 4.49% Au@ CP-Ni-NDC 和 3.43% Ag@ CP-Ni-NDC 的特征衍射峰位置和相对强度基本保持不变. 新鲜 4.49% Au@ CP-Ni-NDC 在  $2\theta = 38.2^\circ$ ,  $44.5^\circ$  和  $64.7^\circ$  处出现了 Au<sup>0</sup> 纳米粒子的特征衍射峰, 分别为 Au(111), Au(200) 和 Au(220) 的特征衍射峰<sup>[1,21,22]</sup>. 新鲜 3.43% Ag@ CP-Ni-NDC 在  $2\theta = 38.2^\circ$ ,  $44.4^\circ$  和  $64.6^\circ$  处出现了 Ag(111), Ag(200) 和 Ag(220) 的特征衍射峰<sup>[23-25]</sup>. 与新鲜 4.49% Au@ CP-Ni-NDC 和 3.43% Ag@ CP-Ni-NDC 相比, 重复使用 4 次后两者的结构基本保持不变, 但是其在  $2\theta = 38.2^\circ$ ,  $44.5^\circ$  和  $64.7^\circ$  处的 Au(111), Au(200) 和 Au(220) 的特征衍射峰和在  $2\theta = 38.2^\circ$ ,  $44.4^\circ$  和  $64.6^\circ$  处的 Ag(111), Ag(200) 和 Ag(220) 的特征衍射峰强度明显增强, 说明重复使用 4 次后, Au<sup>0</sup> 和 Ag<sup>0</sup> 纳米粒子的晶粒均增大.

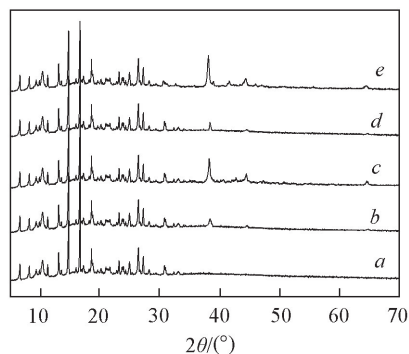


Fig.5 XRD patterns of different samples

a. CP-Ni-NDC; b. fresh 4.49% Au@ CP-Ni-NDC; c. 4.49% Au@ CP-Ni-NDC after four cycles; d. fresh 3.43% Ag@ CP-Ni-NDC; e. 3.43% Ag@ CP-Ni-NDC after four cycles.

对催化剂 4.49% Au@ CP-Ni-NDC 和 3.43% Ag@ CP-Ni-NDC 进行了 TEM 表征, 结果见图 6 和图 7. 结果表明, 4.49% Au@ CP-Ni-NDC 和 3.43% Ag@ CP-Ni-NDC 中 Au 和 Ag 纳米粒子的形貌大多为球形; 新鲜 4.49% Au@ CP-Ni-NDC 和 3.43% Ag@ CP-Ni-NDC 中 Au 和 Ag 纳米粒子的平均粒径分别为 13.1 和 10.0 nm, 将其用于催化苯甲醛、苯乙炔和六氢吡啶三组分偶联反应, 重复使用 4 次后, 平均粒径相应增加, Au 纳米粒子增大为 21.6 nm, Ag 纳米粒子增大为 26.6 nm. 催化 A<sup>3</sup> 反应后, Au 和 Ag 纳米粒子均出现了聚集长大的现象.

图 8 为样品 4.49% Au@ CP-Ni-NDC 和 3.43% Ag@ CP-Ni-NDC 的 XPS 谱图. 据文献[7,26]报道,



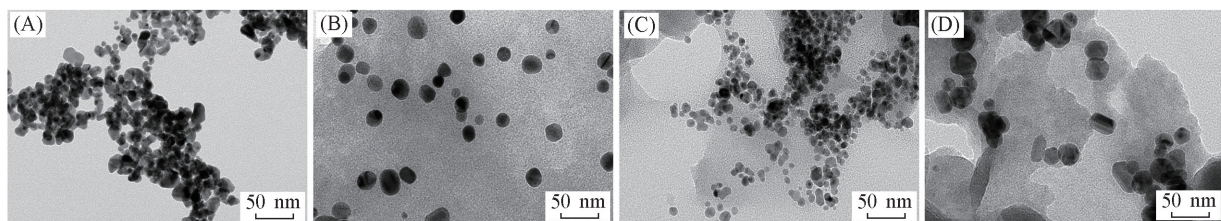


Fig.6 TEM images of different samples

(A) Fresh 4.49% Au@CP-Ni-NDC; (B) 4.49% Au@CP-Ni-NDC after four cycles;  
(C) fresh 3.43% Ag@CP-Ni-NDC; (D) 3.43% Ag@CP-Ni-NDC after four cycles.

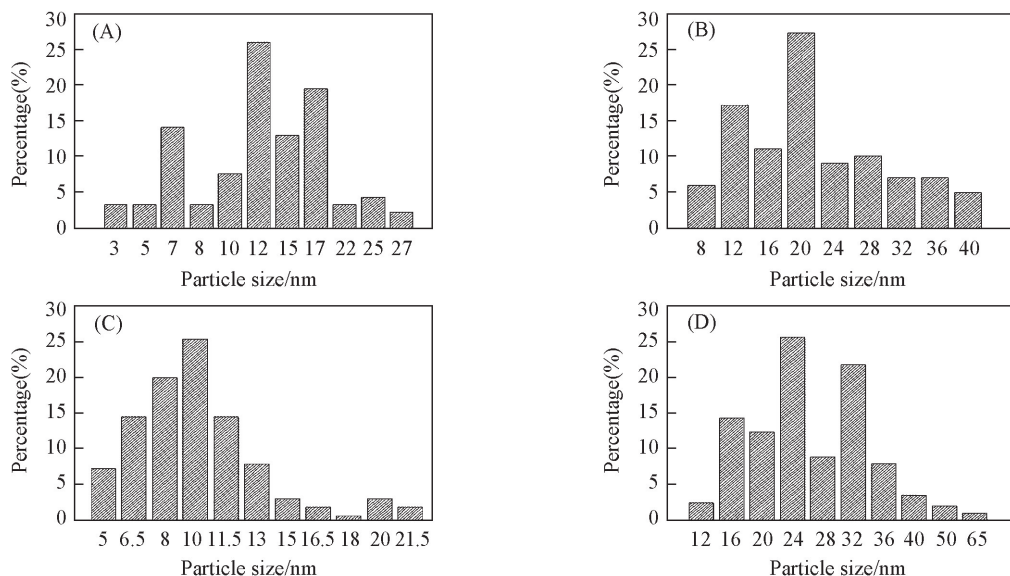


Fig.7 Au particle size distributions of different samples

(A) Fresh 4.49% Au@CP-Ni-NDC; (B) 4.49% Au@CP-Ni-NDC after four cycles;  
(C) fresh 3.43% Ag@CP-Ni-NDC; (D) 3.43% Ag@CP-Ni-NDC after four cycles.

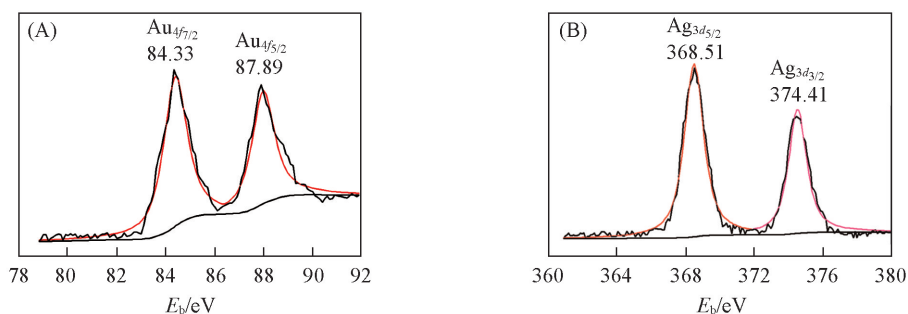


Fig.8 XPS spectra of 4.49% Au@CP-Ni-NDC (A) and 3.43% Ag@CP-Ni-NDC (B)

$\text{Au}^0$  的  $\text{Au}_{4f_{7/2}}$  和  $\text{Au}_{4f_{5/2}}$  的结合能分别在 83.6~84.5 和 87.3~87.8 eV 范围内,  $\text{Au}^{3+}$  的  $\text{Au}_{4f_{7/2}}$  和  $\text{Au}_{4f_{5/2}}$  的结合能分别在 86.3~87.7 和 89.4~90.4 eV 范围内。因此可判断 4.49% Au@CP-Ni-NDC 中仅含有  $\text{Au}^0$  纳米粒子, 不存在  $\text{Au}^{3+}$ 。3.43% Ag@CP-Ni-NDC 的  $\text{Ag}_{3d_{5/2}}$  和  $\text{Ag}_{3d_{3/2}}$  的结合能分别为 368.51 和 374.41 eV, 说明催化剂中仅含有  $\text{Ag}^0$  纳米粒子, 不存在  $\text{Ag}^{+23}$ 。

图 9 为 4.49% Au@CP-Ni-NDC 的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图。可见, 在 100~250 °C 范围内存在

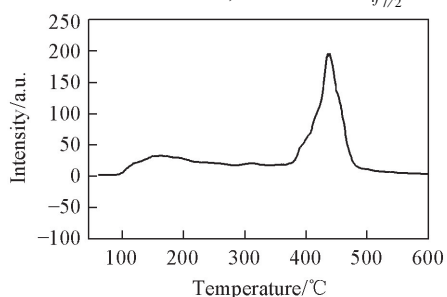


Fig.9  $\text{NH}_3$ -TPD spectrum of 4.49% Au@CP-Ni-NDC

1 个脱附峰, 为弱酸中心吸附的  $\text{NH}_3$ , 说明其中含有弱酸中心, 酸中心数量为  $7.3 \text{ mmol/g}$ ;  $350 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$  范围内的脱附峰为 CP-Ni-NDC 的分解峰。

## 2.2 $\text{A}^3$ 反应催化性能

采用苯甲醛、苯乙炔和六氢吡啶的  $\text{A}^3$  偶联反应作为模型反应研究了催化剂的催化活性, 结果列于表 1. 可见, 在  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  反应 10 h, 不加催化剂时, 产物 1-(1,3-二苯基-2-丙炔基)-哌啶的产率仅为 2%, 以 CP-Ni-NDC 为催化剂时产率为 4%, 以  $4.49\% \text{ Au@ CP-Ni-NDC}$  和  $3.43\% \text{ Ag@ CP-Ni-NDC}$  为催化剂时产率分别为 63% 和 43% (表 1 中 Entries 1, 2, 7 和 9). CP-Ni-NDC 负载的 Au 和 Ag 催化剂存在  $\text{Au}^0$  和  $\text{Ag}^0$ ,  $\text{Au}^0$  或  $\text{Ag}^0$  可以活化炔烃从而实现催化  $\text{A}^3$  反应<sup>[27,28]</sup>. 以上结果表明, CP-Ni-NDC 为较好的催化剂载体。

**Table 1 Coupling of benzaldehyde, phenylacetylene and piperidine catalyzed by different catalysts<sup>a</sup>**

Entry	Catalyst	Aldehyde	Alkyne	t/h	Yield (%)	TON <sup>b</sup>
1	—	Benzaldehyde	Phenylacetylene	10	2	—
2	CP-Ni-NDC	Benzaldehyde	Phenylacetylene	10	4	—
3	0.81% Au@ CP-Ni-NDC	Benzaldehyde	Phenylacetylene	1	9	7.7
4	2.03% Au@ CP-Ni-NDC	Benzaldehyde	Phenylacetylene	1	22	7.5
5	4.49% Au@ CP-Ni-NDC	Benzaldehyde	Phenylacetylene	1	50	7.8
6	4.49% Au@ CP-Ni-NDC-Py	Benzaldehyde	Phenylacetylene	1	35	5.5
7	4.49% Au@ CP-Ni-NDC	Benzaldehyde	Phenylacetylene	10	63	9.9
8	3.43% Ag@ CP-Ni-NDC	Benzaldehyde	Phenylacetylene	1	28	3.1
9	3.43% Ag@ CP-Ni-NDC	Benzaldehyde	Phenylacetylene	10	43	4.8

a. Reaction conditions: aldehyde (0.25 mmol), piperidine (0.30 mmol), alkyne (0.33 mmol), 1,4-dioxane (1.50 g), catalyst (0.07 g),  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ; b. the TON number was calculated based on total Au/Ag content.

考察了 Au 的负载量对 Au@ CP-Ni-NDC 催化性能的影响. 在  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  反应 1 h, 在 Au 负载量为 0.81%, 2.03% 和 4.49% 时, 产率随着 Au 负载量的增加提高明显, 分别为 9%, 22% 和 50%, 但反应速率和 TON 基本一致, 相应为  $38.7 \sim 39.8 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{Au}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  和  $7.5 \sim 7.8$  (表 1 中 Entries 3~5). 此结果表明, Au 负载量为 0.81%~4.49% 时,  $\text{Au}^0$  在 CP-Ni-NDC 载体表面铺展均匀, 催化性能一致。

采用吡啶蒸气处理的  $4.49\% \text{ Au@ CP-Ni-NDC-Py}$  催化剂时活性降低明显, 产率从 50% 降低为 35%, 反应速率从  $39.8$  降低为  $27.8 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{Au}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , TON 从  $7.8$  降低至  $5.5$  (表 1 中 Entries 5 和 6). 催化剂的 Lewis 酸中心经过吡啶蒸气处理后消失 (IR 表征结果). 可见, Lewis 酸中心对该  $\text{A}^3$  偶联反应有明显作用. 依据  $\text{A}^3$  偶联反应的机理, Lewis 酸应该对醛与六氢吡啶反应生成亚胺起到催化作用<sup>[17,29]</sup>. Lewis 酸可促进醛与胺反应中的脱水过程, 从而生成亚胺。

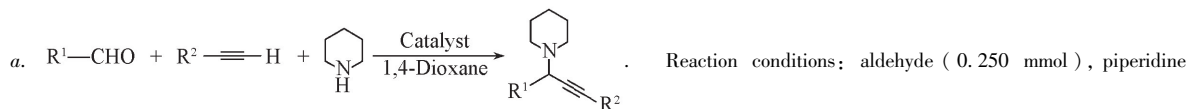
考察了  $4.49\% \text{ Au@ CP-Ni-NDC}$  和  $3.43\% \text{ Ag@ CP-Ni-NDC}$  作为催化剂对反应原料的适应性. 结果表明, 以二者为催化剂, 原料为带有供电子基团的 4-甲基苯甲醛和 4-甲氧基苯甲醛时的产率大于带有吸电子基团的 4-氯苯甲醛的产率 (表 2 中 Entries 1~3 和 10~12). 文献 [30] 报道结果与此类似, 采用 Au/CeO<sub>2</sub> 催化  $\text{A}^3$  反应时, 原料为带有供电子基团的芳香醛时的产率大于带有吸电子基团的反应物.  $4.49\% \text{ Au@ CP-Ni-NDC}$  和  $3.43\% \text{ Ag@ CP-Ni-NDC}$  对于脂肪醛, 如环己基甲醛、正庚醛和正辛醛均具有较好的催化活性 (表 2 中 Entries 4~6 和 13~15). 以  $4.49\% \text{ Au@ CP-Ni-NDC}$  和  $3.43\% \text{ Ag@ CP-Ni-NDC}$  为催化剂时 4-乙基苯乙炔和 4-丁基苯乙炔的产率分别为 36% 和 32%、27% 和 32% (表 2 中 Entries 7, 8, 16 和 17). 以  $4.49\% \text{ Au@ CP-Ni-NDC}$  和  $3.43\% \text{ Ag@ CP-Ni-NDC}$  为催化剂时 1-辛炔的产率分别为 22% 和 19% (表 2 中 Entries 9 和 18). 可见,  $4.49\% \text{ Au@ CP-Ni-NDC}$  和  $3.43\% \text{ Ag@ CP-Ni-NDC}$  对芳香醛和脂肪醛具有较好的适应性, 而对芳香炔和脂肪炔的适应性稍差。

分别用  $4.49\% \text{ Au@ CP-Ni-NDC}$  和  $3.43\% \text{ Ag@ CP-Ni-NDC}$  催化醛、炔和六氢吡啶的  $\text{A}^3$  偶联反应, 从产率和 TON 看, 大多情况下前者催化效果优于后者 (表 1 中 Entries 5, 7~9; 表 2 中 Entries 1~18). 催化剂  $4.6\% \text{ Au/IRMOF-3}$  和  $0.6\% \text{ Au/IRMOF-3}$  催化苯甲醛、苯乙炔和六氢吡啶的  $\text{A}^3$  反应时, TON 分别为 12 和 9<sup>[1]</sup>.  $4.6\% \text{ Au/IRMOF-3}$  和  $0.6\% \text{ Au/IRMOF-3}$  中  $\text{Au}^0$  纳米粒子的平均粒径分别为 3.3 和 1.7 nm, 且 H<sub>2</sub>-TPR 表征结果表明  $4.6\% \text{ Au/IRMOF-3}$  中含有  $\text{Au}^{3+}$  活性位 ( $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$  摩尔比为

0.2). 用 Au@MIL-101-ED-SA 和 Au@MIL-101 分别催化苯甲醛、苯乙炔和六氢吡啶的 A<sup>3</sup> 反应时, TON 分别为 14.3 和 9.8<sup>[27]</sup>. XPS 表征结果表明, Au/MIL-101-ED-SA 催化剂中含有混合活性位, 且 Au<sup>3+</sup>/Au<sup>0</sup> 摩尔比为 0.9, Au/MIL-101 中仅含有 Au<sup>0</sup> 纳米粒子. 采用 2.53% Au/MOF 和 4.23% Ag/MOF 作为催化剂时, TON 分别为 25.6 和 4.3<sup>[25]</sup>, TEM 结果表明催化剂中 Au<sup>0</sup> 和 Ag<sup>0</sup> 纳米粒子的平均粒径分别为 3.7 和 14.6 nm. 含有 Au<sup>3+</sup> 的催化剂活性高于只含有 Au<sup>0</sup> 纳米粒子的催化剂. 4.49% Au@CP-Ni-NDC 和 3.43% Ag@CP-Ni-NDC 的催化活性较低, 可能是由于催化剂中仅含有 Au<sup>0</sup> 或 Ag<sup>0</sup> 纳米粒子, 不含有阳离子 Au<sup>3+</sup> 或 Ag<sup>3+</sup> 所致. 另外, 由于纳米尺寸效应, 4.49% Au@CP-Ni-NDC 和 3.43% Ag@CP-Ni-NDC 催化剂中 Au<sup>0</sup> 和 Ag<sup>0</sup> 纳米粒子的平均粒径较大(分别为 13.1 和 10.0 nm) 也可能是其活性较低的原因.

**Table 2** A<sup>3</sup> coupling reactions of different aldehydes and alkynes catalyzed by 4.49% Au@CP-Ni-NDC and 3.43% Ag@CP-Ni-NDC<sup>a</sup>

Entry	Catalyst	Aldehyde	Alkyne	t/h	Yield(%)	TON <sup>b</sup>
1	4.49% Au@CP-Ni-NDC	4-Chlorobenzaldehyde	Phenylacetylene	10	44	6.9
2		4-Methylbenzaldehyde	Phenylacetylene	10	97	15.2
3		4-Methoxybenzaldehyde	Phenylacetylene	10	80	12.5
4		Cyclohexylaldehyde	Phenylacetylene	10	93	14.6
5		<i>n</i> -Octanaldehyde	Phenylacetylene	10	99	15.5
6		<i>n</i> -Heptaldehyde	Phenylacetylene	10	99	15.5
7		Benzaldehyde	4-Ethylphenylacetylene	10	36	5.6
8		Benzaldehyde	4-Butylphenylacetylene	10	32	5.0
9		Benzaldehyde	1-Octyne	10	22	3.4
10	3.43% Ag@CP-Ni-NDC	4-Chlorobenzaldehyde	Phenylacetylene	10	31	3.5
11		4-Methylbenzaldehyde	Phenylacetylene	10	75	8.4
12		4-Methoxybenzaldehyde	Phenylacetylene	10	71	8.0
13		Cyclohexylaldehyde	Phenylacetylene	10	70	7.9
14		<i>n</i> -Octanaldehyde	Phenylacetylene	10	81	9.1
15		<i>n</i> -Heptaldehyde	Phenylacetylene	10	99	11.1
16		Benzaldehyde	4-Ethylphenylacetylene	10	27	3.0
17		Benzaldehyde	4-Butylphenylacetylene	10	32	3.6
18		Benzaldehyde	1-Octyne	10	19	2.1



(0.300 mmol), alkyne(0.325 mmol), 1,4-dioxane(1.50 g), catalyst(0.07 g), 120 °C; b. the TON number was calculated based on total Au/Ag content.

考察了 4.49% Au@CP-Ni-NDC 和 3.43% Ag@CP-Ni-NDC 的稳定性, 结果列于表 3. 用新鲜制备的 4.49% Au@CP-Ni-NDC 作为催化剂, A<sup>3</sup> 反应的产率为 63%. 催化剂重复使用第 2~4 次时, 产率分别为 44%, 35% 和 30%. 催化剂 3.43% Ag@CP-Ni-NDC 重复使用 4 次的产率分别为 43%, 39%, 34% 和 30%. 可见, 这 2 个催化剂的稳定性不够好. 催化剂重复使用 4 次后, 纳米 Au 和 Ag 发生团聚, 平均粒径分别从 13.1 和 10.0 nm 增加到 21.6 和 26.6 nm, 这可能是活性降低的原因. 另外, 催化剂重复使用 4 次后, ICP-AES 分析表明纳米 Au 和 Ag 存在流失现象(使用 4 次后, 4.49% Au@CP-Ni-NDC 的 Au 含量为

**Table 3** Reusability of 4.49% Au@CP-Ni-NDC and 3.43% Ag@CP-Ni-NDC in A<sup>3</sup> coupling reaction of benzaldehyde, piperidine and phenylacetylene<sup>\*</sup>

Entry	Catalyst	Yield(%)	Entry	Catalyst	Yield(%)
Fresh	4.49% Au@CP-Ni-NDC	63	Fresh	3.43% Ag@CP-Ni-NDC	43
Run 1	4.49% Au@CP-Ni-NDC	44	Run 1	3.43% Ag@CP-Ni-NDC	39
Run 2	4.49% Au@CP-Ni-NDC	35	Run 2	3.43% Ag@CP-Ni-NDC	34
Run 3	4.49% Au@CP-Ni-NDC	30	Run 3	3.43% Ag@CP-Ni-NDC	30

\* Reaction conditions: aldehyde (0.250 mmol), piperidine (0.300 mmol), alkyne (0.325 mmol), 1,4-dioxane (1.50 g), catalyst (0.07 g), 120 °C, 10 h.

4.12%, 3.43% Ag@ CP-Ni-NDC 的 Ag 含量为 3.03%), 这可能也是其活性降低的原因。

### 2.3 反应机理探讨

在  $A^3$  偶联反应中, 通常认为存在 2 步主要反应: 第 1 步是醛与胺反应, 脱水生成亚胺; 第 2 步是亚胺与炔烃反应, 生成炔丙基胺类化合物. 反应重点是第 2 步, 如 Au 和 Ag 纳米粒子可以活化末端炔烃 C—H 键达到催化的目的<sup>[27,28]</sup>. Au@ CP-Ni-NDC 存在 Lewis 酸中心, 通过促进脱水反应, 催化亚胺的生成. 因此, 推测 Au@ CP-Ni-NDC 和 Ag@ CP-Ni-NDC 催化醛、炔和胺的  $A^3$  偶联反应的机理如图 10 所示. 醛和胺在 L 酸催化作用下发生加成反应形成亚胺 (II), 末端炔烃吸附到 Au 或 Ag 纳米粒子表面被活化, 形成炔烃-Au/Ag 键 (I). 亚胺与炔烃-Au/Ag 中间产物亲核加成得到相应的炔丙基胺 (III), 同时释放出 Au 和 Ag 纳米粒子. Au 和 Ag 与 O 原子具有较好的亲和力, Au 或 Ag 纳米粒子活性中心在配体 2,6-吡啶二甲酸的羧基附近. 在 CP-Ni-NDC 结构中, 2 个 Ni 原子通过 2,6-吡啶二甲酸羧基上的 2 个氧原子相连. 因此 L 酸中心和 Au 纳米粒子或 Ag 纳米粒子活性中心相互邻近, 生成的亚胺可以原位与炔烃-Au/Ag 中间产物亲核加成生成炔丙基胺.

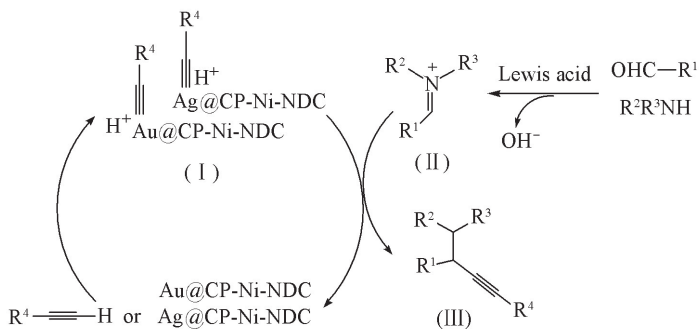


Fig.10 Probable mechanism of the  $A^3$  coupling reaction catalyzed by Au@CP-Ni-NDC and Ag@CP-Ni-NDC

## 3 结 论

制备了含有路易斯酸-Au (或 Ag) 双活性中心的催化剂 4.49% Au@ CP-Ni-NDC 和 3.43% Ag@ CP-Ni-NDC, 负载的金属以  $Au^0$  或  $Ag^0$  形式存在, 平均粒径分别为 13.1 和 10.0 nm. 这 2 种催化剂对醛、炔和胺反应一锅法制备炔丙基胺具有较好的催化活性, 且有一定的底物适应性.

### 参 考 文 献

- [1] Liu L. L., Zhang X., Gao J. S., Xu C. M., *Green Chem.*, **2012**, 14(6), 1710—1720
- [2] Li P., Wang L., *Tetrahedron*, **2007**, 38(40), 5455—5459
- [3] Liu L. L., Tai X. S., Zhou X. J., Xin C. L., Yan Y. M., *Scientific Reports*, **2017**, 7(1), 12709—12717
- [4] Cheng M., Li B. G., *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, **2012**, 20(1), 1—6 (成明, 李伯刚. 合成化学, **2012**, 20(1), 1—6)
- [5] Wei C. M., Li Z. G., Li C. J., *Synlett.*, **2004**, 35(9), 1472—1483
- [6] Xiao F. P., Chen Y. L., Liu Y., Wang J., *Tetrahedron*, **2008**, 64(12), 2755—2761
- [7] Liu L. L., Tai X. S., Zhang N. N., Meng Q. G., Xin C. L., *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, **2016**, 119(1), 335—348
- [8] Liu L. L., Tai X. S., Zhou X. J., Liu L. J., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2017**, 33(2), 231—238
- [9] Lo V. K., Liu Y., Wong M. K., Che C. M., *Org. Lett.*, **2006**, 8(8), 1529—1532
- [10] Wei C., Li Z., Li C. J., *Org. Lett.*, **2003**, 5(23), 4473—4475
- [11] Gholinejad M., Saadati F., Shaybanizade S., Pullithadathil B., *RSC Adv.*, **2016**, 6(6), 4983—4991
- [12] Gommermann N., Koradin C., Polborn K., Knochel P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42(46), 5763—5766
- [13] Chen W. W., Nguyen R. V., Li C. J., *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 50(24), 2895—2898
- [14] Zani L., Alesi S., Cozzi P. G., Bolm C., *J. Org. Chem.*, **2006**, 71(4), 1558—1562
- [15] Li P. H., Wang L., *Chin. J. Chem.*, **2010**, 36(50), 1076—1080
- [16] Zhang Y., Li P., Wang M., Wang L., *J. Org. Chem.*, **2009**, 74(11), 4364—4367
- [17] Wang X. X., Quan Z. J., Wang X. C., *Asian J. Org. Chem.*, **2015**, 4(1), 54—61
- [18] Berrichi A., Bachir R., Benabdallah M., Choukhou-Braham N., *Tetrahedron Lett.*, **2015**, 56(11), 1302—1306
- [19] Huang B., Yao X., Li C., *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348(12/13), 1528—1532
- [20] Li W., Zou H. Y., Wang N., Qi Y. J., *Journal of Changchun Normal University (Natural Science)*, **2013**, 32(1), 65—70 (李伟, 邹恒野, 王楠, 齐艳娟. 长春师范学院学报(自然科学版), **2013**, 32(1), 65—70)



- [21] Liu L. L., Zhang X., Rang S. M., Yang Y., Dai X. P., Gao J. S., Xu C. M., He J., *RSC Adv.*, **2014**, 4(25), 13093—13107
- [22] Liu L. L., Tai X. S., Liu M. F., Li Y. F., Feng Y. M., Sun X. R., *CIESC Journal*, **2015**, 66(5), 1738—1747 (刘丽丽, 台夕市, 刘美芳, 李玉峰, 冯一民, 孙晓日. 化工学报, **2015**, 66(5), 1738—1747)
- [23] Yong G. P., Tian D., Tong H. W., Liu S. M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2010**, 323(1/2), 40—44
- [24] Hareesh K., Joshi R. P., Dahiwalé S. S., Bhoraskar V. N., Dhole S. D., *Vacuum*, **2016**, 124, 40—45
- [25] Liu L. L., Tai X. S., Yu G. L., Guo H. M., Meng Q. G., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2016**, 32(3), 443—450
- [26] Zhang X., Shi H., Xu B. Q., *Catal. Today*, **2007**, 122(3/4), 330—337
- [27] Liu L. L., Tai X. S., Zhou X. J., *Materials*, **2017**, 10, 99—111
- [28] Kidwai M., Bansal V., Kumar A., Mozumdar S., *Green Chem.*, **2007**, 9, 742—745
- [29] Yan W. J., Wang R., Xu Z. Q., Xu J. K., Lin L., Shen Z. Q., Zhou Y. F., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 255(1/2), 81—85
- [30] Zhang X., Corma A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47(23), 4358—4361

## Preparation of Propargylamines Catalyzed by Heterogeneous Catalysts with Double Catalytic Sites<sup>†</sup>

LIU Lili<sup>1\*</sup>, TAI Xishi<sup>1\*</sup>, LIU Junbo<sup>2</sup>, LI Dan<sup>1</sup>, ZHOU Xiaojing<sup>1</sup>, ZHANG Lijun<sup>1</sup>, WEI Xiaofei<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry & Chemical Engineering and Environmental Engineering,

2. School of Mechanical-Electronic and Vehicle Engineering, Weifang University, Weifang 261061, China)

**Abstract** The supramolecular coordination polymer  $\text{Ni}_2(2,6\text{-NDC})_2(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (CP-Ni-NDC) was synthesized by hydrothermal method from 2,6-pyridinedicarboxylic acid and nickelous acetate. Then, Au@CP-Ni-NDC and Ag@CP-Ni-NDC catalysts with double catalytic sites were prepared with  $\text{HAuCl}_4$  and  $\text{AgNO}_3$  as precursors by impregnation method. The two catalysts were characterized by single crystal X-ray diffraction, powder X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), thermogravimetric analysis (TG), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), inductivity coupled plasma-atomic emissions spectrometry (ICP-AES) and temperature-programmed desorption ( $\text{NH}_3$ -TPD). X-Ray crystallographic results reveal that CP-Ni-NDC is a one-dimensional chain, which further assembles into a three-dimensional supramolecular network *via* the  $\pi$ - $\pi$  stacking interaction and hydrogen bonds. IR spectra,  $\text{NH}_3$ -TPD and XPS results indicated that 4.49% Au@CP-Ni-NDC and 3.43% Ag@CP-Ni-NDC contains Lewis acid-Au(Ag) double catalytic sites. The catalytic performance of the catalysts were examined in one-pot synthesis of structurally divergent propargylamines by three component coupling of aldehyde, alkyne and amine ( $\text{A}^3$ ) in 1,4-dioxane. The substrate scope, catalyst reusability and possible mechanism were investigated. The results indicated that 4.49% Au@CP-Ni-NDC and 3.43% Ag@CP-Ni-NDC displayed good catalytic activity. The yields of propargylamines were 63% and 43% over 4.49% Au@CP-Ni-NDC and 3.43% Ag@CP-Ni-NDC at 120 °C within 10 h, respectively. Taking into account the total metal content of the catalyst, the TON numbers calculated were 9.9 and 4.8, respectively. 4.49% Au@CP-Ni-NDC and 3.43% Ag@CP-Ni-NDC have good catalytic activities for aromatic aldehydes and aliphatic aldehydes. And the catalysts of 4.49% Au@CP-Ni-NDC and 3.43% Ag@CP-Ni-NDC could be recovered easily by centrifugation and reused four times.

**Keywords** Coordination polymer; Double catalytic sites; Catalyst; Propargylamine

(Ed.: V, Z, K)

<sup>†</sup> Supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province of China (Nos. ZR2017MB056, BS2014CL021, ZR2016BQ40), the Technology Research and Development Program of Weifang, China (No. 2014GX030) and the National Undergraduate Training Program for Innovation and Entrepreneurship, China (No. 20171106141).