

# D-A 型共价有机框架纳米棒用于 可见光催化苄胺偶联反应

张小会, 赵冬冬, 张俊杰, 庄金亮

(贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵州省功能材料化学重点实验室, 贵阳 550001)

**摘要** 共价有机框架(COFs)是一种新型的共价连接晶体材料, 具有结构可预测性和永久孔隙度, 被广泛应用于异相催化. 本文以光活性苊基团的有机单体(TFPPy)和含苯并噻二唑(BTz)的有机单体作为构筑单元, 通过溶剂热法合成了一种 Donor-acceptor(D-A)型 TFPPy-BTz-COF 纳米棒光催化剂. 利用扫描电子显微镜(SEM)、高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)、X射线衍射仪(XRD)、紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)和氮气吸附-脱附实验等手段表征了 TFPPy-BTz-COF 的形貌、结构和组成. 得益于 D-A 型 TFPPy-BTz-COF 纳米棒优异的光生电子分离性能, 在室温、氧气氛围及可见光照射条件下, TFPPy-BTz-COF 纳米棒可将各种苄胺高效、高选择性催化氧化成相应的偶联产物. 结合电子顺磁共振波谱(EPR)和活性物种捕获实验, 发现单线态氧( $^1O_2$ )和超氧自由基( $O_2^{\cdot-}$ )是关键活性氧物种, 并提出了 TFPPy-BTz-COF 可见光催化氧化苄胺偶联反应的催化机理.

**关键词** D-A 共价有机框架; 可见光催化; 纳米棒; 苄胺偶联

中图分类号 O643

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250020

## D-A Type Covalent Organic Framework Nanorods for Visible Light Catalyzed Benzylamine Coupling Reaction

ZHANG Xiaohui, ZHAO Dongdong, ZHANG Junjie, ZHUANG Jinliang\*

(School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University,

Key Laboratory of Functional Materials Chemistry of Guizhou Province, Guiyang 550001, China)

**Abstract** Covalent organic frameworks (COFs) are a new type of covalently bonded crystalline materials with predictable structures and permanent porosity. COFs have found extensive applications in heterogeneous catalysts. In this study, organic monomers containing photoactive pyrene groups (TFPPy) and benzothiadiazole (BTz) were used as building units for the construction of COFs. The donor-acceptor (D-A) type TFPPy-BTz-COF nanorods photocatalysts were successfully synthesized *via* a solvent-thermal method. The morphology, structure, and composition of TFPPy-BTz-COF were characterized by scanning electron microscopy (SEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), X-ray diffraction (XRD), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, and  $N_2$  adsorption-desorption measurements. The as-synthesized

收稿日期: 2025-01-20. 网络首发日期: 2025-03-26.

联系人简介: 庄金亮, 男, 博士, 教授, 主要从事功能性多孔材料合成及应用方面的研究. E-mail: jizhuang@xmu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22372045)、贵州省科技厅基础研究重点基金(批准号: 黔科合基础-ZK[2022]重点 034, KXJZ[2024]029)、新能源材料和绿色催化贵州省科技创新领军人才工作站(批准号: 黔科合平台 KXJZ[2024]029)和贵州省教育厅自然科学研究项目(青年科技人才成长项目)(批准号: 黔教教技[2022]141号)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 22372045), the Science and Technology Foundation of Guizhou Province, China(Nos. ZK[2022]corefund034, KXJZ[2024]029), the Guizhou Science and Technology Innovation Leading Talent Workstation of New Energy Materials and Green Catalysis, China(No. KXJZ[2024]029) and the Youth Scientific Research Project of Guizhou Provincial Education Department, China(No. Qian Jiao Ji [2022] No.141).

TFPPy-BTz-COF nanorods exhibit a rod-like morphology with a high degree of crystallinity, a specific surface area (BET) of 118.86 m<sup>2</sup>/g, and a band gap ( $E_g$ ) of 2.30 eV. Benefiting from their efficient photogenerated photo-electron pair ability, the TFPPy-BTz-COF nanorods enable the coupling reaction of various amines with high efficiency and selectivity under conditions of room temperature, oxygen atmosphere, and visible light irradiation. Electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR) and active species trapping experiments suggested that the singlet oxygen (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) and superoxide radical (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) are key intermediates, and a catalytic mechanism for the visible light mediated photocatalytic oxidation coupling of benzylamines catalyzed by TFPPy-BTz-COF was proposed.

**Keywords** D-A covalent organic frameworks; Visible light-mediated photocatalysis; Nanorods; Benzylamine coupling

可见光光催化有机合成具有反应条件温和、绿色、可持续等优点,已成为有机合成领域最为重要的合成手段之一<sup>[1]</sup>. 发展高效的可见光光催化反应体系的关键在于光催化剂的设计与合成<sup>[2]</sup>. 苄胺偶联反应是有机合成中构建C—N键的重要手段之一,是合成众多含N有机化合物的有效策略<sup>[3]</sup>. 传统的苄胺偶联反应往往需要使用贵金属催化剂和高温高压条件,不仅反应条件较苛刻、成本较高,还限制含有敏感基团的反应底物的广泛应用<sup>[4,5]</sup>. 近年来,依赖可见光光催化剂实现苄胺偶联得到了极大的发展<sup>[6]</sup>. 然而,设计高效、吸光范围广和选择性高的异相光催化剂仍面临挑战.

共价有机框架(Covalent organic frameworks, COFs)是一类由轻质元素(如碳、氢、氧、氮等)通过强共价键连接形成的多孔材料. COFs具有高度有序的晶态结构、可调节的孔隙大小和形状以及可设计的化学功能<sup>[7,8]</sup>. 被广泛应用于各个领域(如气体存储和分离<sup>[9]</sup>、质子传导<sup>[10]</sup>、催化<sup>[11]</sup>、传感<sup>[12]</sup>、电化学能量存储<sup>[13]</sup>、生物医学<sup>[14]</sup>、环境修复等<sup>[15]</sup>). 通常,二维COFs通过非共价键堆叠(如芳香族堆积、范德华键和氢键),其表面积、孔隙率、电子迁移率和稳定性等性质与晶体结晶度密切相关,进而影响其吸附、传感以及催化性能<sup>[16]</sup>.

近年来,COFs被广泛应用于芳香醇的选择性氧化、硫化物的选择性氧化、C—C偶联、C—N偶联、C—O偶联和胺的需氧氧化偶联等有机催化转化<sup>[17-20]</sup>. 在光催化领域,设计合成具有合适的带隙、较宽的可见光吸收范围以及高效的光生电子分离效率的COFs光催化剂是关键问题. 将具有光活性基团集成到COFs骨架是构筑高效COFs光催化剂的有效策略之一<sup>[21-24]</sup>. 此外,通过供体-受体方式构筑D-A (Donor-acceptor)型COFs也被证明是提高光生电子转移效率的有效手段,从而提升了COFs的光催化活性. 苯并噻二唑(BTz)基团不仅具有较宽的可见光吸收范围,还是常见的受体基团,被广泛应用于光电器件<sup>[25-27]</sup>. 茈及其衍生物是一类强电子供体,不仅具有较强的吸光能力,其大的 $\pi$ 共轭结构有助于提升二维COFs层间的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用,从而改善结晶度<sup>[28]</sup>.

苯并噻二唑和茈基衍生物作为光活性基团被广泛应用于光催化有机转化<sup>[17]</sup>. 如,Lang等<sup>[29]</sup>利用4,4'-(苯并-2,1,3-噻二唑-4,7-二烷基)二苯胺(BTD)和2,4,6-三甲酰基间苯三酚(Tp)构筑了TpBTD-COF. 该TpBTD-COF可作为可见光催化剂实现硫醚选择性氧化生成相应的亚砷产物. Ma等<sup>[30]</sup>利用4,4',4'',4'''-(茈-1,3,6,8-四基)四苯胺(Py)和2,5-二(甲基硫代)对苯二甲醛(BMT)缩聚反应制备了PyBMT-COF. 该PyBMT-COF在可见光照射下能够实现芳基硼酸羟基化. 此外,基于茈和苯并噻二唑功能化的COFs还被应用于光催化产过氧化氢<sup>[31,32]</sup>. 然而,目前基于茈和苯并噻二唑构筑的COFs应用于光催化有机转化的研究较少,有待进一步拓展该类COFs在有机官能团转化反应中的应用.

基于上述苯并噻二唑和茈基衍生物具有宽的光谱吸收范围、易于功能化等特点,本文提出以含茈基有机配体[1,3,6,8-四(对甲酰基苯基)茈,TFPPy]和苯并噻二唑有机配体作为合成光活性COFs材料的有机配体,以冰醋酸作为催化剂,利用溶剂热合成光活性TFPPy-BTz-COF. 利用扫描电子显微镜(SEM)、高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)和紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)等手段对TFPPy-BTz-COF的形貌、结构和光学特性进行分析,研究了TFPPy-BTz-COF可见光催化苄胺偶联反应的性能,并提出了TFPPy-BTz-COF可见光催化氧化苄胺偶联反应的机理.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

1,3,6,8-四溴苊(纯度98%)、4-甲基苯硼酸(纯度97%)、四(三苯基磷)钼(纯度99%)、无水硫酸钠(纯度99%)、4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(纯度98%)、4-氨基苯硼酸频哪醇酯(纯度98%)、 $K_2CO_3$ (纯度97%)、1,4-二氧六环(纯度99.9%,超干溶剂)、冰醋酸(分析纯)、邻二氯苯(*o*-DCB,纯度99%),正丁醇(*n*-BuOH,纯度99%)、苄胺及苄胺衍生物(纯度98%)、2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP,纯度98%)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO,纯度98%)、1,4-苯醌(BQ,纯度98%)、 $PhCF_3$ (分析纯)、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO,纯度98%)和碘化钾(纯度97%),购于北京伊诺凯公司;正己烷(分析纯)、二氯甲烷(DCM,分析纯)、乙腈( $CH_3CN$ ,分析纯)、四氢呋喃(THF,分析纯)和*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯),购于四面体公司;丙酮(分析纯)和盐酸(分析纯),购于重庆万盛川东化工有限公司;去离子水(电阻率 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ).

AVANCE400M III型核磁共振波谱仪(NMR)和NEO 400WB型固体核磁共振波谱仪(SSNMR),德国布鲁克公司;RigakuUltima IV型X射线衍射仪(XRD),日本理学公司;HITACHIS-4800型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司;GC-9160型气相色谱仪(GC),上海欧华分析仪器厂;IS5型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国赛默飞世尔科技有限公司;ASAP2460型比表面积测定仪(BET),美国麦克仪器公司;MS-5000型电子顺磁共振波谱仪(EPR),德国Thermo Scientific公司;JSM4800F型透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社;Shimadzu UV-2450型紫外-可见光谱仪(UV-Vis),日本Shimadzu公司;CHI660E型电化学工作站,上海辰华公司.

### 1.2 实验过程

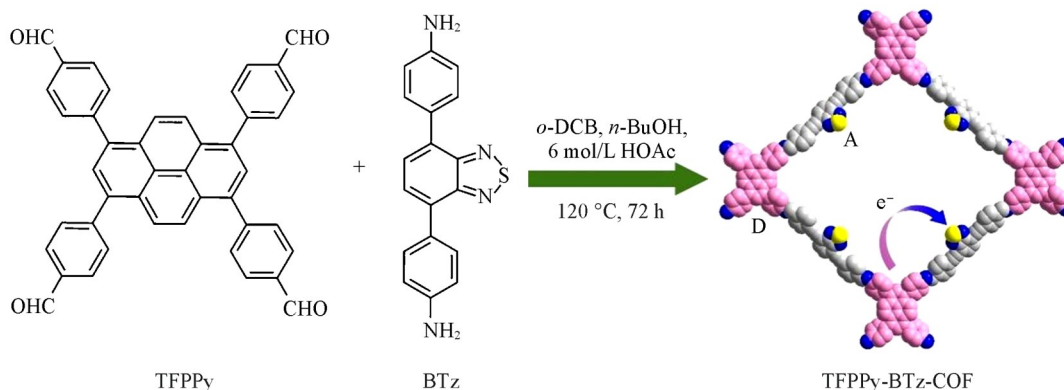
**1.2.1 BTz的合成** 在氮气保护下,将4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(0.5 mmol, 147 mg)、4-氨基苯硼酸频哪醇酯(1.1 mmol, 240.9 mg)、四(三苯基磷)钼(58 mg, 0.1 eq)和无水 $K_2CO_3$ (550 mg, 4 mmol)置于50 mL带支口的圆底烧瓶中,在 $N_2$ 气下加入1,4-二氧六环(20 mL)和4 mL去离子水.液氮冷冻后抽放气3次除氧,经过超声解冻,待反应液恢复至室温后,将其置于油浴加热回流24 h.反应液冷却至室温后,经过抽滤、DCM萃取和无水硫酸钠干燥,滤液重结晶( $V_{\text{正己烷}}/V_{\text{二氯甲烷}}=5:1$ ),将晶体抽滤洗涤后于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干,最终获得的目标产物为红棕色固体,产率88%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz,  $DMSO-d_6$ ):  $\delta$  7.77~7.75(d, 4H), 7.72(d, 2H), 6.72-6.70(d, 4H), 5.39(d, 4H).

**1.2.2 TFPPy的合成** 根据文献[33,34]方法合成TFPPy,具体步骤如下:分别将1,3,6,8-四溴苊(1.00 g, 1.93 mmol)、4-甲基苯硼酸(1.74 g, 11.6 mmol)、四(三苯基磷)钼(0.12 g, 0.10 mmol)和无水碳酸钾(2.10 g, 15 mmol)放于250 mL带支口的圆底烧瓶中,在 $N_2$ 气下加入1,4-二氧六环(30 mL),经液氮冷冻后,抽放气3次,再经超声解冻,待反应液恢复至室温后,置于油浴中加热回流反应3 d.反应结束冷却至室温,在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 下加入60 mL浓盐酸,静置3 h后抽滤,并用HCl(2 mol/L, 20 mL)、水和丙酮各洗涤3次,收集固体.所得固体用 $CHCl_3$ 重结晶,经抽滤获得亮黄色目标产物,产率96%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  10.16(s, 4H), 8.18(s, 4H), 8.10(d, 4H), 8.08(d, 4H), 8.04(s, 2H), 7.87(d, 4H), 7.85(d, 4H).

**1.2.3 TFPPy-BTz-COF的合成** 分别将TFPPy(0.026 mmol, 16.1 mg)和BTz(0.052 mmol, 16.6 mg)置于10 mL Pyrex管中,向管中依次加入正丁醇(1 mL)和邻二氯苯(1 mL),经超声混匀,继续加入0.2 mL冰醋酸(HOAc)溶液(6 mol/L),再经超声混匀.经液氮冷冻-抽真空-解冻循环3次后,利用火焰密封玻璃管.待密封玻璃管恢复至室温后,置于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中反应72 h.反应结束后,固体依次用*N,N*-二甲基甲酰胺、丙酮和四氢呋喃离心洗涤.烘干后的固体以四氢呋喃为溶剂经索氏提取2 d,并在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空中干燥过夜,得到橙黄色固体,产物命名为TFPPy-BTz-COFs,制备过程见Scheme 1.

**1.2.4 光催化实验** 在10 mL玻璃反应管中加入COF光催化剂(3 mg)、0.3 mmol苄胺和2 mL  $CH_3CN$ 中,经橡胶塞密封玻璃管后插入氧气球.将反应管置于蓝色LED灯(20 W, 425 nm)前,于室温下反应

2 h. 反应结束后, 收集溶液, 离心, 并通过的注射器过滤器(0.22  $\mu\text{m}$  滤头)过滤去除催化剂. 加入硝基苯作为内标, 通过GC和 $^1\text{H}$  NMR谱图分析反应转化率和选择性. 其它苄胺衍生物以相同浓度进行反应, 通过调控反应时间获得较高的转化率.



Scheme 1 Synthesis of donor-acceptor TFPPy-BTz-COF

## 2 结果与讨论

### 2.1 TFPPy-BTz-COF 的表征

TFPPy-BTz-COF 是亚胺键通过 AA 堆叠形成的二维 COFs, 其孔道尺寸可达 3.2 nm [图 1(A)]. 由 SEM 照片可发现, 所合成的 TFPPy-BTz-COF 呈现方形纳米棒形貌 [图 1(B)和(C)], 长度为 1~2  $\mu\text{m}$ , 宽度为 100~150 nm. 为了证实 TFPPy-BTz-COF 具有高度有序的晶体结构, 采用粉末 X 射线衍射 (PXRD) 研究了 TFPPy-BTz-COF 的结晶度. 如图 1(D)所示, TFPPy-BTz-COF 具有 6 个明显的衍射峰, 除了  $2\theta=2.69^\circ$  处的主衍射峰, 还可观察到  $2\theta=3.72^\circ$ ,  $5.40^\circ$ ,  $8.09^\circ$ ,  $10.78^\circ$  和  $23.14^\circ$  处的衍射峰, 上述衍射峰可分别归属于 (110), (200), (220), (330), (440) 和 (001) 晶面. TFPPy-BTz-COF 主要的衍射峰与文献 [31,32] 报道的 AA 堆叠的模拟衍射峰完全吻合. 但值得注意的是, 在  $2\theta=17^\circ\sim 30^\circ$  范围内出现多个衍射

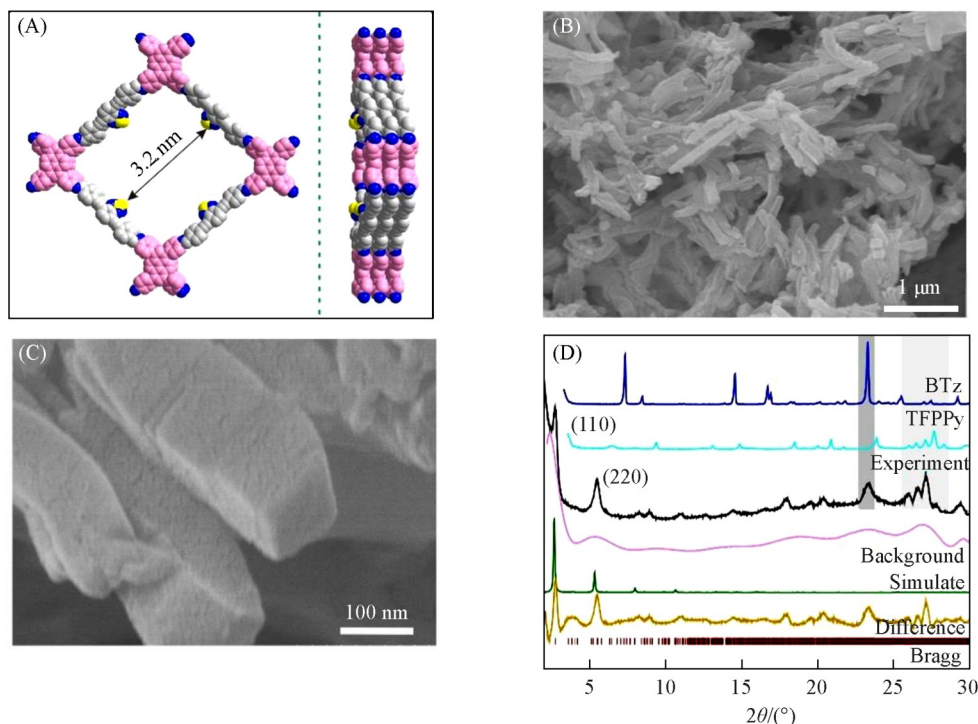


Fig. 1 Top view and side view of the AA stacked structure(A), SEM images(B, C) of TFPPy-BTz-COF, XRD patterns of synthesized COF, monomers and simulate pattern(D)

峰表明粉末存在杂质. 对比反应单体的PXRD谱可发现, 该处的衍射峰主要来源于未完全反应的有机单体. 由于TFPPy-BTz-COF的结晶度较低及存在杂相, 因此精修结果与单晶模拟结构有较大差异.

利用TEM和HRTEM进一步研究了TFPPy-BTz-COF的晶体结构[图2(A)和(B)], 从HRTEM图中可以观察到显著的晶格条纹, 插图中运用逆快速傅里叶变换(IFFT)可以得出其晶面间距为3.3 nm, 该数值与TFPPy-BTz-COF粉末XRD衍射结果的 $2\theta=2.69^\circ$ 处的衍射峰相对应( $d=3.2$  nm), 可归属于TFPPy-BTz-COF的(110)晶面. 此外, 在单根纳米棒边缘的选区电子衍射图(SAED)中观察到(110)晶面衍射亮斑, 表明TFPPy-BTz-COF具有单晶性质[图2(C)]. 能量色散(EDS)能谱分析结果表明, TFPPy-BTz-COFs纳米棒由C, N和S元素构成, 且三者均匀分布在整个纳米棒区域[图3(A)~(E)].

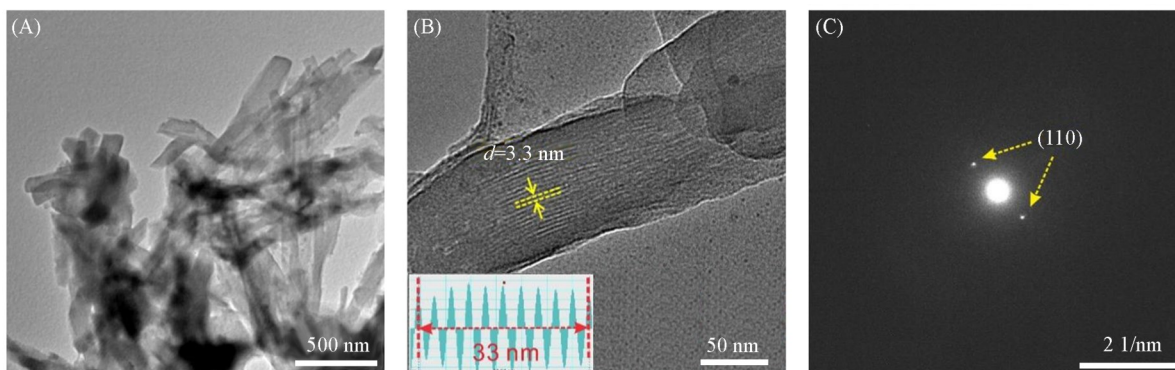


Fig. 2 TEM(A), HRTEM(B), IFFT(insert in B) images and SAED pattern(C) of TFPPy-BTz-COF

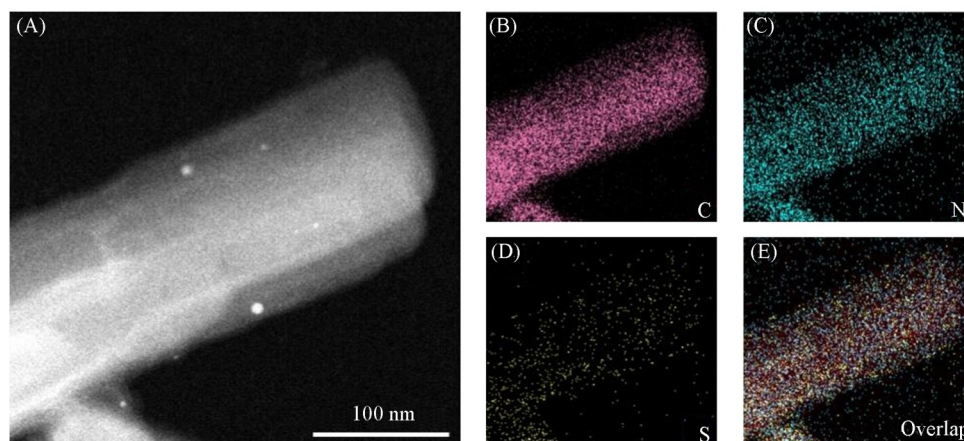
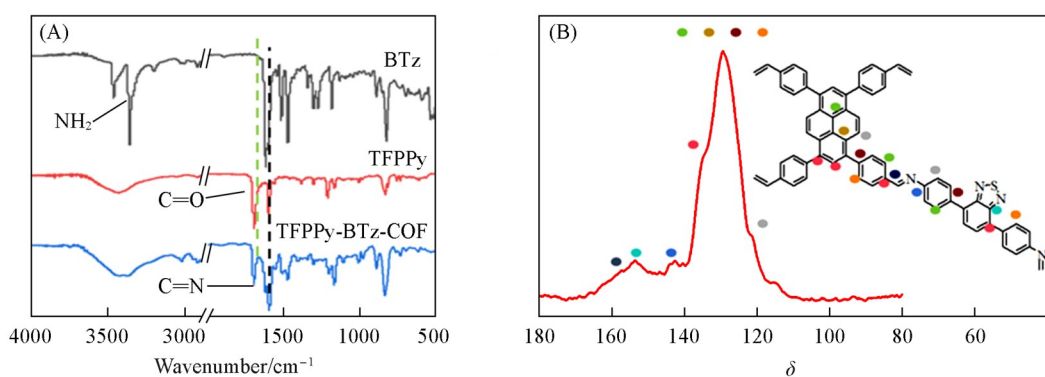


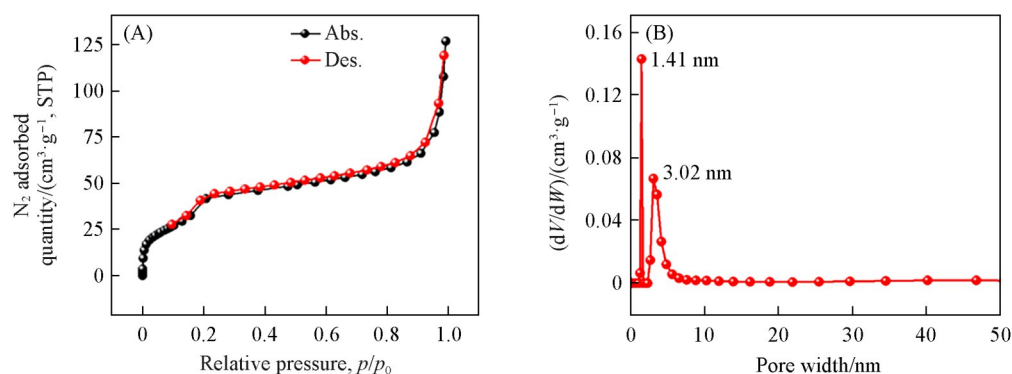
Fig. 3 STEM image(A) and EDS element mapping images(B—E) of TFPPy-BTz-COF

采用FTIR光谱和固体核磁共振谱(SSNMR)对COFs的化学组成进行了表征[图4(A)和(B)]. 在TFPPy和BTz有机单体的FTIR谱图中, 在 $1690$ 和 $3500$   $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰可分别归属于TFPPy的特征C=O伸缩振动以及BTz的特征 $-\text{NH}_2$ 振动. 然而, 在TFPPy-BTz-COF的FTIR谱图中, 在 $3500$   $\text{cm}^{-1}$ 处的 $-\text{NH}_2$ 振动峰完全消失, 在 $1690$   $\text{cm}^{-1}$ 处的C=O峰减弱, 且伴随着 $1623$   $\text{cm}^{-1}$ 处出现一个新的吸收峰, 该峰可归属于C=N伸缩振动. 该C=N峰是亚胺类COFs的特征峰之一<sup>[32,33]</sup>. TFPPy-BTz-COF的固态 $^{13}\text{C}$  NMR谱图在化学位移 $\delta$  110~170范围内有多个吸收峰, 对比文献<sup>[32,33]</sup>结果, 可将 $\delta$  120~140范围内的峰归属于芳香环碳原子,  $\delta$  155处的峰可属于苯并噻二唑C=N键的碳原子[图4(B)]. 此外,  $\delta$  158处的吸收峰是亚胺类COFs的亚胺键碳原子的特征峰<sup>[33]</sup>. 上述结果证明, TFPPy-BTz-COF是通过醛氨缩合反应形成亚胺类COF.

为了研究TFPPy-BTz-COF的孔结构和比表面, 在77 K下通过 $\text{N}_2$ 气吸附-脱吸实验测定了TFPPy-BTz-COF的吸附-脱附等温曲线[图5(A)]. 可见, TFPPy-BTz-COF具有I型吸附等温线, 其BET比表面积为 $118.86$   $\text{m}^2/\text{g}$ . 采用非局域密度泛函理论(NLDFT)模型计算孔径分布的结果表明, TFPPy-BTz-COF

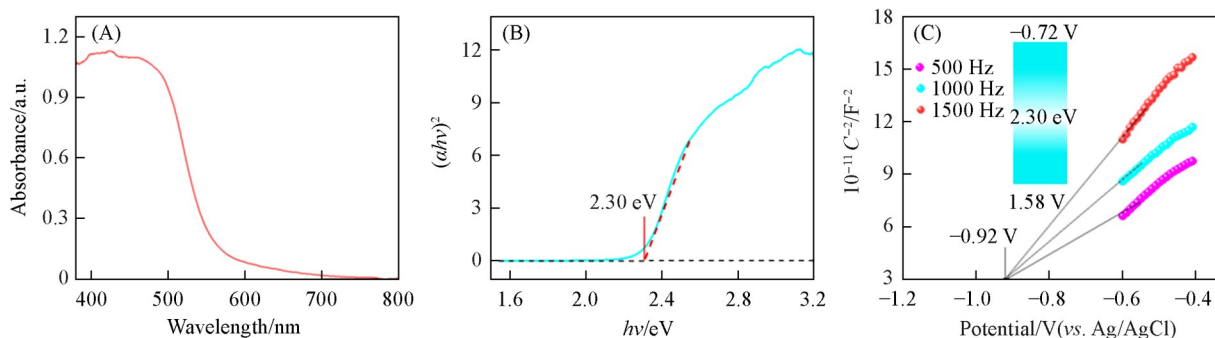

**Fig. 4** FTIR spectra(A) and solid-state NMR spectrum(B) of TFPPy-BTz-COF

Inset of (B): structure of TFPPy-BTz-COF.


**Fig. 5**  $N_2$  adsorption-desorption isotherms(A) and pore size distribution curve(B) of TFPPy-BTz-COF

同时具有微孔和介孔结构, 其中微孔孔径约为 1.41 nm, 介孔孔径为 3.02 nm [图 5(B)]. 鉴于 TFPPy-BTz-COF 单晶只含 3.2 nm 的介孔, 该微孔可能是由于孔道被未完全反应的底物堵塞或低结晶度所致, 进而导致其 BET 比表面积较小.

TFPPy-BTz-COF 是由具有光活性的有机单体构筑而成, 因此采用紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 和光电流响应实验研究了其光学性能. UV-Vis DRS 谱显示 TFPPy-BTz-COF 在 400~550 nm 可见光范围内具有较宽的吸收带, 其最大吸收峰在 478 nm 左右 [图 6(A)]. 通过 Tauc 图计算出 TFPPy-BTz-COF 的禁带宽度 ( $E_g$ ) 为 2.30 eV [图 6(B)]. 通过电化学莫特-肖特基 (Mott-Schottky) 实验可以得出, TFPPy-BTz-COF 为 n 型半导体, 且在 pH=7 时, 其费米能级 ( $E_f$ ) 为 -0.92 V (vs. Ag/AgCl) [图 6(C)]. 由此可知, 其导带能级 ( $E_{CB}$ ) 为 -0.72 V (vs. NHE), 结合 UV-Vis DRS 和 Mott-Schottky 结果, 可以计算 TFPPy-BTz-COF 的价带能级 ( $E_{VB}$ ) 为 1.58 V (vs. NHE). TFPPy-BTz-COF 较宽的可见光吸收范围和理想的带隙宽度, 使其有望成为理想的光催化剂.


**Fig. 6** UV-Vis diffuse reflectance spectrum(A), Tauc's plot(B) and Mott-Schottky plots and band structure(inset)(C) of TFPPy-BTz-COF

为了进一步研究 TFPPy-BTz-COF 光生电子分离性能, 采用瞬时光电流测量和电化学阻抗谱(EIS)分别研究了 TFPPy-BTz-COF 的光电流曲线和阻抗. 在开路电位下, TFPPy-BTz-COF 光电极在可见光照射下迅速产生光电流, 表明其具有优异的光生电子-空穴对转移能力[图 7(A)]. 电化学阻抗谱显示, TFPPy-BTz-COF 的界面电荷转移电阻较小, 有利于电荷传递[图 7(B)]. 此外, 还测试了 TFPPy-BTz-COF 的稳态光致发光光谱, 发现在 365 nm 激发光下, 该 COFs 在 620 nm 处具有荧光发射峰[图 7(C)].

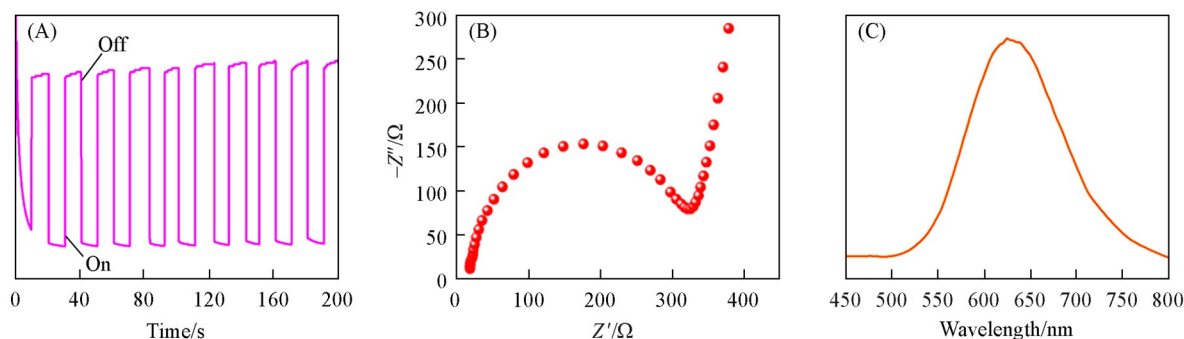


Fig. 7 Transient photocurrent response(A), EIS Nyquist plot(B) and photoluminescence emission spectrum(C) of TFPPy-BTz-COF

## 2.2 TFPPy-BTz-COF 可见光催化苄胺偶联的性能

选择苄胺氧化偶联反应作为模型反应, 以 TFPPy-BTz-COF 作为催化剂, 探究了催化苄胺偶联的最佳反应条件(表 1). 以苄胺为底物(0.3 mmol), TFPPy-BTz-COF 为光催化剂(3 mg), 用蓝光 LED 灯(425 nm, 20 W)照射, 在氧气氛围(氧气球)下, 研究了不同反应条件下苄胺偶联反应的转化率和选择性. 溶剂筛选实验结果表明, TFPPy-BTz-COF 催化苄胺氧化偶联反应在乙腈中的催化活性最高, 催化反应进行 2 h, 苄胺氧化偶联反应的转化率为 91%, 选择性达 99%(表 1 Entry 1); 延长反应时间至 3 h, 苄胺完全转化(表 1 Entry 2), 选择性略微降低(95%). 当溶剂为甲醇、乙醇、二氯甲烷和三氟甲苯时, TFPPy-BTz-COF 催化效率有所降低(表 1 Entries 3~6), 后续反应均以乙腈为溶剂. 不同溶剂对催化反应效率的影响主要与超氧自由基和单线态氧在不同溶剂中的稳定性和寿命有关<sup>[35]</sup>. 当使用空气(气球)作为氧化剂时, 反应也可顺利进行, 但在相同反应时间内苄胺转化率为 71%(表 1 Entry 8). 对照实验结果表明, TFPPy-BTz-COF 光催化剂、LED 蓝光灯和氧气是苄胺偶联高效转化为 *N*-苄基苄胺的必要条件(表 1 Entries 7~10).

Table 1 Experiments for the photocatalytic oxidative amine coupling of benzylamine under various conditions<sup>a</sup>

Entry	Cat.(3 mg)	Solvent	Time/h	Con.(%)	Sel.(%)
1	TFPPy-BTz-COF	CH <sub>3</sub> CN	2	91	≥99
2	TFPPy-BTz-COF	CH <sub>3</sub> CN	3	98	95
3	TFPPy-BTz-COF	CH <sub>3</sub> OH	2	13	≥99
4	TFPPy-BTz-COF	EtOH	2	29	≥99
5	TFPPy-BTz-COF	DCM	2	20	≥99
6	TFPPy-BTz-COF	PhCF <sub>3</sub>	2	65	≥99
7	—	CH <sub>3</sub> CN	2	—	—
8 <sup>b</sup>	TFPPy-BTz-COF	CH <sub>3</sub> CN	2	71	≥99
9 <sup>c</sup>	TFPPy-BTz-COF	CH <sub>3</sub> CN	2	—	—
10 <sup>d</sup>	TFPPy-BTz-COF	CH <sub>3</sub> CN	2	—	—

a. Reaction conditions: benzylamine(0.3 mmol), solvent(2 mL), 425 nm blue LED(20 W), room temperature; b. in an air atmosphere; c. in the dark; d. in the nitrogen atmosphere.

图 8(A)为在最优反应条件下, TFPPy-BTz-COF 光催化苄胺偶联的转化率与时间关系图. 结果表明, 反应 30 min 后, 苄胺偶联反应转化率为 38%; 延长反应时间至 3 h 后, 苄胺完全转化为亚胺产物. 为了证明 TFPPy-BTz-COF 为异相光催化剂, 反应 30 min 后, 将 TFPPy-BTz-COF 滤除, 滤液在相同条件

下继续反应 3 h. 在此过程中, 未发现苄胺偶联的转化率随时间延长而提高, 表明 TFPPy-BTz-COF 为异相催化剂. 为了评估 TFPPy-BTz-COF 的回收利用性, 在每次反应结束后, 通过离心回收催化剂, 用乙醇洗涤后, 在相同催化条件下进行下一轮反应. 如图 8(B) 所示, TFPPy-BTz-COF 可重复使用 4 次, 且苄胺的转化率和选择性均未发生明显下降. 上述结果表明, TFPPy-BTz-COF 是一种高效、高选择性、可重复使用的异相光催化剂.

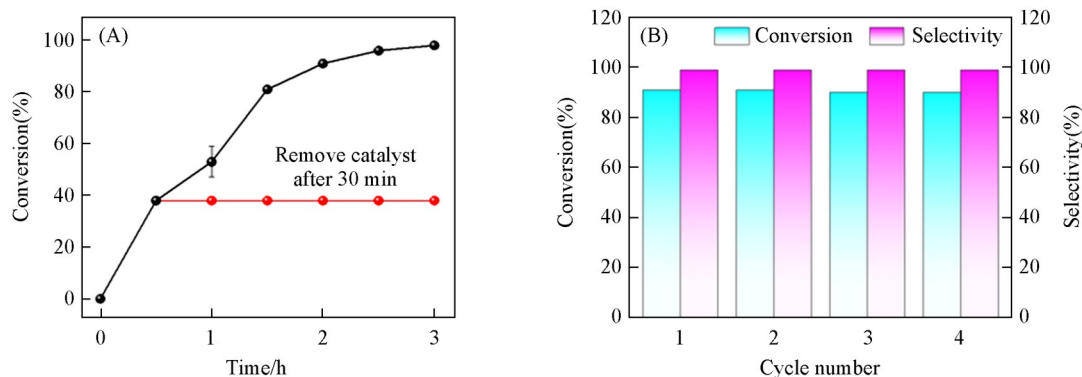


Fig. 8 Benzylamine conversion occurred at different times for TFPPy-BTz-COF(A) and recycling performance of TFPPy-BTz-COF(B)

为了考察 TFPPy-BTz-COF 作为光催化剂对各种取代苄胺氧化成相应偶联产物的催化性能, 在最优条件下进行了光催化反应, 结果列于表 2. TFPPy-BTz-COF 可以将各种苄基胺氧化为相应的

Table 2 Photocatalyzed aerobic oxidation of primary amines to imines by TFPPy-BTz-COF<sup>a</sup>

Entry	Primary amine	Time/h	Conversion (%)	Selectivity (%)
1		2	91 <sup>b</sup>	99
2		2	90	99
3		2	91	99
4		2	92	97
5		3	92	97
6		3	92	95
7		2	91	98
8		2	91	96
9		2	75	94
10		4	70	97
11		4	89	95
12		4	80	92

<sup>a</sup>. Reaction condition: benzylamine (0.3 mmol), photocatalysts (3 mg), 2 mL CH<sub>3</sub>CN, 1.013×10<sup>5</sup> Pa O<sub>2</sub>, and 20 W LED blue light;

<sup>b</sup>. the conversion was decided by GC and NMR spectra.

亚胺类产物。苄胺主要被氧化为*N*-苄基苄胺，2 h的转化率为91%(表2 Entry 1)。当苄胺对位取代基为卤素基团时(如—F, —Cl)，反应2 h后，底物的转化率都在90%以上(表2 Entries 2, 3)。对于对位含有吸电子基团的苄胺(如—CF<sub>3</sub>和—CN)，其氧化为亚胺的转化率分别为91%和75%(表2 Entries 8, 9)。4-氰基苄胺的反应活性较其它吸电子基团更低，这可能由于—CN基团强的吸电子效应降低了阳离子自由基中间体的稳定性，导致转化率降低(表2 Entry 9)。当苄胺对位取代基为给电子基团(如—CH<sub>3</sub>或—OCH<sub>3</sub>时)，反应2 h内，转化率分别为92%，91%(表2 Entries 4, 7)；相比于对甲基苄胺，当—CH<sub>3</sub>位于邻位和间位时，需延长反应时间至3 h才能实现较高的转化率(表2 Entries 4~6)，这可能是由于邻、对位取代基的空间位阻所致。对于杂环类苄胺化合物[如2-(胺甲基)吡啶、2-噻吩甲胺以及2-咪喃甲胺]，反应4 h后，底物转化为相应的亚胺产物的转化率分别为70%，89%和80%。上述实验结果表明，TFPPy-BTz-COF光催化剂能够高效、高选择性地催化各种苄胺化合物，是一种优异的异相光催化剂。

### 2.3 TFPPy-BTz-COF 可见光催化苄胺偶联的机理

为了进一步探究TFPPy-BTz-COF光催化反应的机理，设计了氧活性物种验证实验。通常，以氧气作为终端氧化剂，单线态氧(<sup>1</sup>O<sub>2</sub>)和超氧自由基(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)是两种常见的活性氧物种[图9(A)]。DABCO是捕获单线态氧常用的捕获剂，当反应体系加入DABCO时，苄胺偶联反应的转化率从91%降到40%，表明<sup>1</sup>O<sub>2</sub>是催化反应的重要中间体之一。与此同时，添加其它活性物种捕获剂，如苯醌(BQ，超氧化物清除剂)、KI(空穴清除剂)和AgNO<sub>3</sub>(电子清除剂)，苄胺转化率分别降至60%，17%和29%。上述结果表明，h<sup>+</sup>，e<sup>-</sup>，<sup>1</sup>O<sub>2</sub>和O<sub>2</sub><sup>-</sup>都是苄胺偶联反应的活性中间体。为了进一步验证上述结论，采用EPR表征了黑暗和光照条件下反应体系的自由基信号。如图9(B)和(C)所示，以DMPO作为O<sub>2</sub><sup>-</sup>捕获剂，在光照条件下可以明显观察到DMPO-O<sub>2</sub><sup>-</sup>加合物的特征EPR信号[图9(B)]，证明反应体系产生了超氧自由基。以TEMP作为<sup>1</sup>O<sub>2</sub>捕获剂，TFPPy-BTz-COF光催化体系经过LED照射后，EPR谱图可以观察到TEMP-<sup>1</sup>O<sub>2</sub>加合物的特征谱线[图9(C)]，证明反应体系产生了<sup>1</sup>O<sub>2</sub>。以上结果表明，O<sub>2</sub><sup>-</sup>和<sup>1</sup>O<sub>2</sub>是该光催化体系的主要活性氧物种，该结论与活性氧物种捕获实验结果一致。

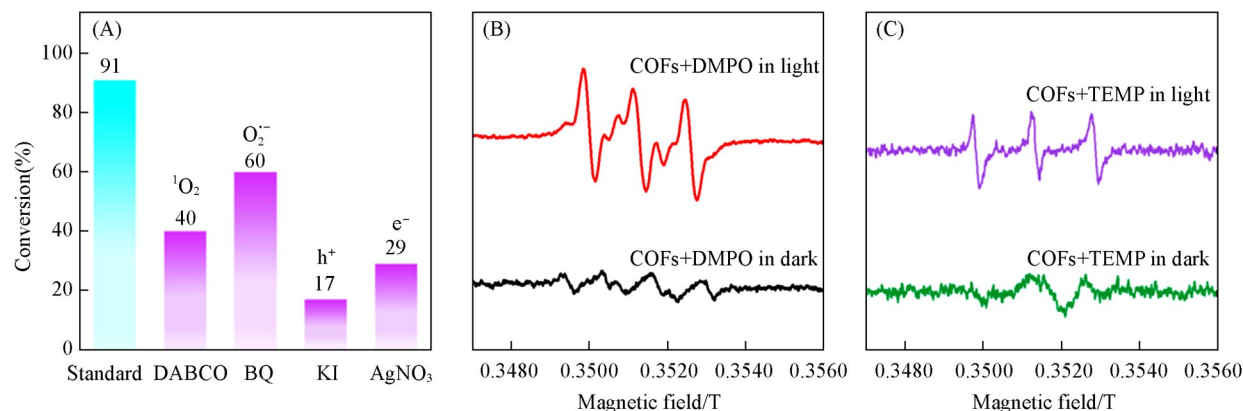
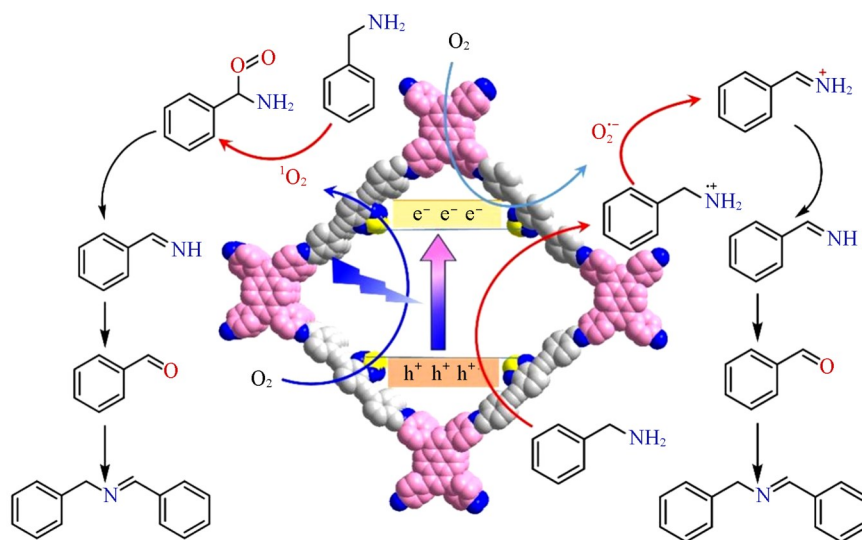


Fig. 9 Control experiments with additional of agents for various reactive species(A) and EPR spectra for the detection of O<sub>2</sub><sup>-</sup>(B) and <sup>1</sup>O<sub>2</sub>(C) generated by TFPPy-BTz-COF under light irradiation

基于上述实验结果和文献[36~38]报道，提出了TFPPy-BTz-COF光催化苄胺偶联可能的反应机理。如Scheme 2所示，在可见光照射下，两个光活性单元，即芘和N<sub>2</sub>S同时激发，光生电子转移到苯并噻二唑单元，此时O<sub>2</sub>与光生电子反应形成O<sub>2</sub><sup>-</sup>和<sup>1</sup>O<sub>2</sub>通过能量转移。同时，被吸附的苄胺分子被光生空穴氧化形成苄胺自由基阳离子。O<sub>2</sub><sup>-</sup>从苄胺自由基阳离子中提取质子，得到Ph—CH=NH和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。另一方面，<sup>1</sup>O<sub>2</sub>随后从苄胺中捕获两个质子生成Ph—CH=NH。同样，通过Ph—CH=NH和苄胺亲核加成反应，进一步生成苄胺作为最终产物。



Scheme 2 Proposed reaction mechanisms for the photocatalytic benzylamine oxidative coupling reaction

### 3 结 论

以含芘基有机配体[1,3,6,8-四(对甲酰基苯基)芘, TFPPy]和苯并噻二唑(BTz)有机配体作为合成光活性COFs材料的有机配体,构建了TFPPy-BTz-COF纳米材料,并表征了TFPPy-BTz-COF纳米材料的形貌、结构和组成. 所合成的TFPPy-BTz-COF呈棒状形貌,具有一定的结晶度, BET比表面积为118.86 m<sup>2</sup>/g, 禁带宽度为2.30 eV. 光电流响应实验和EIS阻抗谱结果表明, TFPPy-BTz-COF纳米棒具有优异的光生电子-空穴对分离性能. 在室温、氧气氛围及可见光照射条件下, TFPPy-BTz-COF纳米棒可将各种苄胺高效(2~4 h, 转化率高于70%)、高选择性(99%)催化氧化成相应的偶联产物. 结合EPR和活性物种捕获实验, 提出了TFPPy-BTz-COF可见光催化氧化苄胺偶联反应可能的催化机理. 该D-A策略构筑光活性共价有机框架纳米材料是合成高效、异相光催化剂的重要方法之一.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Li S. Q., Dong J., *Curr. Org. Chem.*, **2023**, 27(12), 1020—1035
- [ 2 ] Li L., Li P. F., Wang B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, 41(9), 1917—1932(李丽, 李鹏飞, 王博. 高等学校化学学报, **2020**, 41(9), 1917—1932)
- [ 3 ] Mahesh K. L., Prasanna K. V., *Chem. Sci.*, **2017**, 9(8), 5845—5888
- [ 4 ] Chern-Hooi L., Max K., Liu B., Garret M. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140(24), 7667—7673
- [ 5 ] Wu R., Wang S. K., Zhou Y., Long J. L., Dong F., Zhang W., *ACS Appl. Nano Mater.*, **2019**, 2(11), 6818—6827
- [ 6 ] Zhao Y., Xu X., Zhang K., *ACS Catal.*, **2024**, 14(5), 3556—3564
- [ 7 ] Wang K. X., Li Z. P., Chen X. Y., Cui Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, 43(10), 20220210(王凯旋, 黎子平, 陈先阳, 崔勇. 高等学校化学学报, **2022**, 43(10), 20220210)
- [ 8 ] Deng L. J., Ding Z. C., Ye X. Y., Jiang D. J., *Acc. Mater. Res.*, **2022**, 3(8), 879—893
- [ 9 ] Guan X. Y., Hui L., Ma Y. C., Xue M., Fang Q. R., Yan Y. S., Valentin V., Qiu S. L., *Nat. Chem.*, **2019**, 11(2), 587—594
- [ 10 ] Fu Y., Wu Y., Chen S. H., Zhang W. X., Zhang Y., Yan T., Yang B. L., Ma H. P., *ACS Nano*, **2021**, 1(5), 19743—19755
- [ 11 ] Meng Y., Luo Y., Ji-Long L. S., Ding H. M., Lang X. J., Chen W., Zheng A. M., Sun J. L., Wang C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 3624—3629
- [ 12 ] Meng Y., Luo Y., Ji-Long S., Ding H. M., Lang X. J., Chen W., Zheng A. M., Sun J. L., Wang C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(2), 783—791
- [ 13 ] Xie Z., Wang B., Yang Z. F., Yang X., Yu X., Xing G. L., Zhang Y. X., Chen L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 15742—15746
- [ 14 ] Zhang L., Wang S. B., Zhou Y., Wang C., Zhang X. Z., Deng H. X., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 14213—14218
- [ 15 ] Cui W. R., Zhang C. R., Jiang W., Li F. F., Liang R. P., Liu J. W., Qiu J. D., *Nat. Commun.*, **2020**, 11(2), 436—438
- [ 16 ] Li J., Jing X. C., Li Q. Q., Li S. W., Gao X., Feng X., Wang B., *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49(1), 35—45
- [ 17 ] Kong X. Y., Liao L., Lu C. Z., Fang Q. R., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, 44(12), 20230282(孔祥宇, 廖力, 卢灿忠, 方千荣. 高等学校化学学报, **2023**, 44(12), 20230282)

- [18] Rejali N. A., Dinari M., Wang Y., *Chem. Commun.*, **2023**, 59(78), 11631—11647
- [19] Nailwal Y., Addicoat M. A., Gaurav M., Pal S. K., *ACS Appl. Nano Mater.*, **2023**, 6(3), 1714—1723
- [20] Sharma R. K., Yadav P., Yadav M., Gupta R., Rana P., Srivastava A., Zbořil R., Varma R. S., Antonietti M., Gawande M. B., *Mater. Horiz.*, **2020**, 7(2), 411—454
- [21] Zhong X., Ling Q., Kuang P. L., Hu B. W., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 467(1), 143415
- [22] Yang Y. P., Kang J. X., Li Y., Liang J. J., Liang J. X., Jiang L., Chen D. M., He J., Chen Y. J., Wang J. Q., *New J. Chem.*, **2022**, 46(45), 21605—21614
- [23] Zhao C. X., Li Z. L., Wu X. Z., Su X. W., Bai F. Q., Ran X., Yang L. Q., Fang W. W., Yang X. F., *Small*, **2024**, 20(34), 2400541
- [24] Pang H. J., Huang D. K., Zhu Y. Q., Zhao X. D., Xiang Y. G., *Chem. Sci.*, **2023**, 14(6), 1543—1550
- [25] Xiao Y., Wei S., Wu X., Lu C., *Molecules*, **2024**, 29(21), 5071
- [26] Han C. Q., Guo J. X., Sun S., Wang Z. Y., Wang L., Liu X. Y., *Small*, **2024**, 20(49), 2405887
- [27] Yang S. L., Chen Z. A., Zou L., Cao R., *Adv. Sci.*, **2023**, 10(31), 2304697
- [28] Mohamed M. G., Lee C. C., EL-Mahdy A. F. M., Lüder J., Yu M. H., Li Z., Zhu Z. L., Chueh C. C., Kuo S. W., *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8(22), 11448—11459
- [29] Li X., Wang Y. X., Zhang F. L., Lang X. J., *J. Colloid Interface Sci.*, **2023**, 648, 683—692
- [30] Ma B. W., Hu F. J., Yang X., Huang Y. Y., Yang X. B., Qiao X. J., Wang Z., Yang D. H., Ai W. Y., Mi L. W., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2023**, 662, 119269
- [31] Cheng J., Wu Y. T., Zhang W., Zhang J., Wang L., Zhou M., Fan F. T., Wu X. J., Xu X. G., *Adv. Mat.*, **2024**, 36(6), 2305313
- [32] Chen W. B., Wang L., Mo D. Z., He F., Wen Z. L., Wu X. J., Xu H. X., Chen L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(39), 16902—16909
- [33] Cui W. R., Jiang W., Zhang C. R., Liang R. P., Liu J. W., Qiu J. D., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2020**, 8(1), 445—451
- [34] Gao C., Guan X. H., Zhang M. H., Hu H. R., Chen L., Sun C. G., Zhang C., Du Y., Hu B. C., *Macromol. Rapid Commun.*, **2023**, 44(19), 2300311
- [35] Wei H., Guo Z., Liang X., Chen P., Liu H., Xing H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(3), 3016—3023
- [36] Yang M. Y., Zhang S. B., Zhang M., Li Z. H., Liu Y. F., Liao X., Lu M., Li S. L., Lan Y. Q., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(5), 3396—3404
- [37] Kou J. F., Wang G. P., Guo H. Y., Li L., Fang J., Ma J. T., Dong Z. P., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2024**, 352, 124020
- [38] Wang L. Y., Chakraborty J., Deng M. J., Sun J. M., Van Der Voort P., *Chem. Cat. Chem.*, **2024**, 16(16), e202400200

(Ed.: F, K, S)