

Pd/Py-COF 催化喹啉加氢的性能研究

张永欣^{1,2}, 石中亮^{1*}, 郭淼^{2*}, 胡雁鸣²

(1. 沈阳化工大学 理学院 辽宁省工业排放重金属处理与资源化技术工程研究中心, 辽宁 沈阳 110142;

2. 中国科学院 大连化学物理研究所 能源材料研究部, 辽宁 大连 116023)

摘要: 为了提升喹啉加氢制备1,2,3,4-四氢喹啉的反应活性, 采用二维亚胺含芘共价有机骨架材料(Py-COF)为载体合成了Pd纳米颗粒催化剂(Pd/Py-COF), 结果显示其在喹啉加氢中的活性是商用Pd/C催化剂的2.1倍。高分辨电镜、X射线光电子能谱、CO溶出伏安及对比实验等研究结果表明Pd/Py-COF的高活性来自富电子的Pd表面增加底物吸脱附及喹啉与Py-COF之间的弱相互作用。此外, Pd/Py-COF显示出了良好的循环使用性和底物适用性。该工作强调了采用COF骨架调控金属纳米粒子催化性能的重要性。

关键词: 共价有机骨架材料; 钯纳米颗粒; 喹啉; 加氢

中图分类号: O643 文献标志码: A 文章编号: 0253-2395(2025)03-0596-11

The Promotion Effect of Pd/Py-COF in the Hydrogenation of Quinoline

ZHANG Yongxin^{1,2}, SHI Zhongliang^{1*}, GUO Miao^{2*}, HU Yanming²

(1. Liaoning Engineering Research Center for Treatment and Recycling of Industrially Discharged Heavy Metals, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;

2. Division of Energy Materials, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: In this paper, we report that pyrene-containing imine covalent organic framework material (Py-COF) supported Pd nanoparticles exhibit significantly high activity in the hydrogenation of quinoline to 1,2,3,4-tetrahydroquinoline, with a turnover frequency (TOF) value 2.1 times that of commercial Pd/C. Through techniques such as high-resolution electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, cyclic voltammetry of CO stripping, and control experiments, we have identified that the heightened activity of the Pd/Py-COF catalyst in quinoline hydrogenation stems from the electron-rich Pd surface, which facilitates substrate adsorption/desorption, and the weak interactions between quinoline and Py-COF. Furthermore, Pd/Py-COF demonstrates excellent recyclability and superior catalytic performance in the hydrogenation of various quinoline derivatives. This work underscores the significance of utilizing COFs to regulate the catalytic performance of metal catalysts.

Key words: covalent organic framework material; Pd nanoparticle; quinoline; hydrogenation

0 引言

环状杂环芳香族化合物(喹啉, 吡啶, 苯并吡喃, 苯并呋喃等)的加氢产物是许多药物、农

药和天然产物的重要结构单元, 因此其选择性加氢近年来备受研究者的广泛关注^[1-3]。例如, 通过喹啉选择性加氢制备的1,2,3,4-四氢喹啉是具有抗菌和拮抗剂等天然化合物中的关键

收稿日期: 2024-03-12; 接受日期: 2024-05-10

基金项目: 国家自然科学基金(22202200); 兴辽英才计划(XLYC2008022)

作者简介: 张永欣(1999-), 男, 辽宁辽阳人, 硕士研究生, 研究方向为多相催化加氢。E-mail: yxzh@dicp.ac.cn

* 通信作者: 石中亮(SHI Zhongliang), E-mail: shzhl2000@163.com; 郭淼(GUO Miao), E-mail: mguo@dicp.ac.cn

引文格式: 张永欣, 石中亮, 郭淼, 等. Pd/Py-COF 催化喹啉加氢的性能研究[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2025, 48(3): 596-606. DOI: 10.13451/j.sxu.ns.2024099.

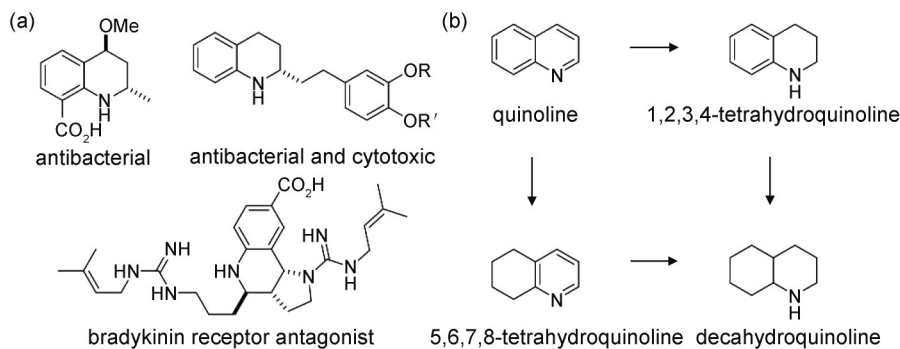
结构[流程图 1(a)]^[4]。与传统有机合成方法相比^[5],采用负载型金属纳米颗粒催化喹啉类化合物选择加氢制备 1,2,3,4-四氢喹啉类化合物过程更简单且符合绿色化学的要求。

喹啉分子中的苯环和吡啶环在金属表面竞争反应导致其加氢产物包括 1,2,3,4-四氢喹啉,5,6,7,8-四氢喹啉和十氢喹啉[流程图 1(b)]。相较苯环加氢,喹啉中的吡啶环加氢更易。Pd/Pt/Ir 等纳米颗粒在温和条件下催化喹啉到 1,2,3,4-四氢喹啉的选择性均较高。在较为苛刻的反应条件下,Ru/Rh 颗粒催化喹啉加氢主要为全加氢产物^[6]。尽管 Pt 族金属都显示出了较高的喹啉加氢活性和选择性,然而由于 Pd 独特的电子结构^[7]在温和条件下其催化喹啉加氢的活性和选择性均较高。到目前为止,喹啉中吡啶环加氢的机制并不明确,可以推测的是 N 原子的存在使其加氢机制与苯环不同,很可能采用顺序逐步加氢的方式进行^[8]。

研究者常采用调控金属与载体之间的相互作用,金属颗粒的尺寸及组成等来改变纳米颗粒表面电子与几何结构提升喹啉加氢的催化性能^[9]。有研究表明 Pt 纳米颗粒催化的喹啉加氢显示出了典型的尺寸效应,尺寸在 1.2 nm 的 Pt 对喹啉加氢的活性最高^[10]。此外,反应条件如溶剂、温度及氢气压力等也对喹啉加氢性能有显著影响。如 Li 等^[11]报道水能降低喹啉加氢反应的活化能,有效提升 Ir 催化喹啉加氢的活性。之前的研究发现在质子性溶剂和非质子性溶剂中 Pd 纳米颗粒催化喹啉加氢的活性明

显不同^[12],推测与反应中的氢键等弱相互作用有关。喹啉类化合物中的 N 原子与金属表面配位较强,增加金属表面电子密度是提升其催化性能的另一个有效策略。Gong 等^[5]报道 Pd/C₃N₄ 在喹啉加氢中显示出高效的催化活性和选择性。我们课题组^[12]采用富含氨基的 SiO₂ 负载的超小 Pd 纳米颗粒 (Pd/HS-NH₂) 使 Pd 表面富电子,得到的 Pd 纳米颗粒催化剂显示出了极高的喹啉加氢活性。尽管近年来研究者开发了许多负载型纳米颗粒催化剂用于喹啉加氢,然而他们的加氢活性仍不能满足大规模的工业生产需求,亟须开发高效的负载型多相催化剂用于喹啉选择性加氢反应。

共价有机骨架材料 (Covalent Organic Frameworks, COFs) 是一类由轻质元素如 H, B, C, N 和 O 等通过共价键构成的晶体材料,具有比表面积高和结构稳定等特点,并且能在分子水平上精确设计 COFs 的功能基团及孔结构。因此,其在气体吸附/分离及多相催化等领域应用广泛^[13]。亚胺连接的 COFs 具有丰富的共轭芳烃、亚胺键和含功能基团的侧链,是调控金属纳米粒子尺寸,表面电子结构及其周围弱相互作用的理想材料^[14]。我们课题组最近报道了利用亚胺 COFs 材料中的氨基及其骨架结构可以有效提升其封装的 Pd 纳米颗粒催化硝基苯和芳香醛/酮的加氢活性和选择性^[15-16]。调控 COFs 载体中的功能基团进而改变负载的 Pd 纳米颗粒的尺寸,表面电子结构以及微环境等将会使 Pd 显示出优异的喹啉加氢性能。



流程图 1 喹啉衍生物的生物活性及加氢路径

(a) 含有 1,2,3,4-四氢喹啉结构的代表性天然产物^[4]; (b) 喹啉加氢中可能的产物^[5]

Scheme 1 Biological activities and hydrogenation pathways of quinolines

(a) Representative natural products containing the 1,2,3,4-tetrahydroquinoline structure^[4] and (b) Summarized reaction pathways of quinoline hydrogenation^[5]

本文以 1, 3, 6, 8-四(4'-氨基苯基)吡 (Py) 和 2, 5-二甲氧基对苯二甲醛(DMTA) 合成的含吡 COF (Py-COF) 为载体, 采用传统浸渍法制备了 Py-COF 负载的 Pd 纳米颗粒催化剂 (Pd/Py-COF)。在喹啉加氢反应中 Pd/Py-COF 显示出了非常高的催化活性。我们对 Pd/Py-COF 催化喹啉加氢的高活性原因进行了系统研究。此外, Pd/Py-COF 还显示出了较好的底物适用性和催化稳定性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Na_2PdCl_4 , 分析纯, 北京伊诺凯公司; Pd/C (质量分数为 5%), 梯希爱(上海)化成工业发展有限公司; 1, 3, 6, 8-四(4'-氨基苯基)吡 (Py) 和 2, 5-二甲氧基对苯二甲醛(DMTA), 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 喹啉及其衍生物, 分析纯, 北京伊诺凯公司; 无水乙醇(EtOH)、邻二氯苯和 1-丁醇等反应溶剂, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司或国药集团化学试剂有限公司。

Agilent 7890B 型气相色谱仪, 美国 Agilent 公司; AVANCE III 400/700 型核磁共振谱仪(NMR), 瑞士 Bruker 公司; CHI Electrochemical Station (Model 730D), 上海辰华仪器有限公司; Escalab 250i 型 X 射线光电子能谱仪, 美国 Thermo Scientific 公司; 热重分析仪 TGA55, 美国 TA 公司; 高分辨扫描电镜系统 S5500 和场发射高分辨透射电子显微镜 JEM-F200, 日本电子株式会社; X 射线衍射仪(XRD), 马尔文帕纳科仪器有限公司; 红外光谱仪 IRTraceer-100, 日本岛津公司; Parr 反应釜 4760 系列, 美国 Parr 仪器公司。

1.2 实验过程

1.2.1 Py-COF 的制备

按照之前报道的方法合成 Py-COF^[15]。具体实验步骤如下: 在 25 mL Schlenk 反应管中用 10 mL 邻二氯苯和 5 mL 1-丁醇混合溶剂溶解 0.5 mmol Py 单体和 1 mmol DMTA 单体。随后向反应管中添加 1 mL 的 CH_3COOH (6 mol/L) 并超声 2 分钟。将反应管中空气置换为 N_2 后将混合物在 85 °C 下保持 120 h。反应结束后将得到的固体产物过滤并用大量甲醇洗涤, 采用索

氏提取在四氢呋喃中提取固体产物 24 h。最后将获得橙黄色固体在 60 °C 下真空干燥 6 h, 得到的材料标记为 Py-COF。

1.2.2 Pd/Py-COF 的制备

采用传统浸渍还原法制备金属负载量为 5% (质量分数) 的 Pd/Py-COF 催化剂。具体合成步骤为: 在 25 mL 单口烧瓶中将 95 mg Py-COF 载体分散于 4 mL 去离子水中, 加入 0.5 mL Na_2PdCl_4 水溶液 ($0.01 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)。室温搅拌 3 h 后过滤并用水洗涤得到橙红色粉末。将固体在 100 °C 下干燥 30 min 后在 200 °C, H_2 氛围下还原 2 h ($2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)。待降至室温后得到的暗红色固体催化剂并标记为 Pd/Py-COF。Pd/Py-COF 催化剂的详细表征参见文献[15]。

1.2.3 喹啉加氢反应

具体实验过程如下: 称取一定量的固体催化剂 (Pd 含量 $0.05 \text{ } \mu\text{mol}$) 于 5 mL 安瓿瓶中加入底物 1 mmol (底物与催化剂的物质的量之比 $n_s/n_c = 200$) 和 2 mL 溶剂。随后将安瓿瓶转移至 300 mL 带有热电偶的 Parr 反应釜中, 以氢气置换釜内空气 6 次后将氢气压力调整至 10^6 Pa , 最后将反应釜置于 50 °C 水域中开启搅拌, 为了确保得到的催化数据在动力学区间, 在不同的搅拌速率下进行了实验, 结果表明反应速率在 800 r/min~1 000 r/min 范围内几乎保持恒定, 表明外部扩散对催化反应没有影响。三相釜式反应的传质排除参见之前文章^[17]。反应结束后释放氢气, 滤液经乙醇稀释后利用色谱仪分析喹啉的转化率及产物的选择性, 所用色谱型号为 Agilent 7890B, 毛细管色谱柱型号为: Agilent J&W GC HP-5 ($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \text{ } \mu\text{m}$)。Pd 纳米颗粒催化剂催化喹啉加氢的转换频率 (Turnover Frequency, TOF) 在喹啉的低转化率下 (<30%) 计算得到。对于催化剂循环, 第一次反应后离心分离催化剂, 倾倒上层清液后将催化剂真空干燥, 所得催化剂粉末加入新鲜底物进行下一次的循环实验。

1.2.4 喹啉衍生物加氢

喹啉衍生物加氢过程与喹啉加氢基本相同, 不同的是通过改变底物的量来调变喹啉衍生物的加氢活性。反应后除去催化剂, 通过硅胶柱纯化产物后进行 NMR 表征。得到产物

的 ^1H NMR 结果如下:

1, 2, 3, 4-tetraquinoline. ^1H NMR (700 MHz, Chloroform- d): δ 7.16~6.79 (m, 4H), 4.69~4.66 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 4.08~4.06 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 3.72~3.69 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 3.57~3.51 (m, $J = 7.4$ Hz, 1H), 1.33~1.32 (d, $J = 7$ Hz, 3H).

1, 2, 3, 4-tetrahydroquinoline. ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d): δ 7.01 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 6.65 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 6.52 (d, $J = 9.7$ Hz, 1H), 3.44 (ddd, $J = 9.5, 6.3, 3.0$ Hz, 2H), 3.00~2.60 (m, 2H), 2.12~1.83 (m, 1H), 1.64 (q, $J = 13.1$ Hz, 1H), 1.25 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H).

1, 2, 3, 4-tetrahydro-8-hydroxyquinoline. ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d): δ 6.57 (d, $J = 32.8$ Hz, 3H), 4.36 (s, 2H), 3.31 (s, 1H), 2.78 (s, 1H), 1.95 (p, $J = 6.0$ Hz, 2H).

4-methyl-1, 2, 3, 4-tetrahydroquinoline. ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d): δ 7.12 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H), 7.05 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 6.71 (q, $J = 6.2, 4.7$ Hz, 1H), 6.54 (d, $J = 10.3$ Hz, 1H), 3.79 (s, 1H), 3.54~3.20 (m, 2H), 3.09~2.86 (m, 1H), 2.19~1.90 (m, 1H), 1.75 (m, 1H), 1.37 (d, $J = 11.4$ Hz, 3H).

1, 2, 3, 4-tetrahydroquinoxaline. ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d): δ 6.60~6.49 (m, 4H), 3.42 (s, 6H).

1, 2, 3, 4-tetrahydro-2-isoquinoline. ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d): δ 7.43~6.77 (m, 4H), 4.00 (s, 2H), 3.12 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 2.78 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 1.86 (s, 1H).

piperidine. ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d): δ 2.69~2.44 (m, 4H), 1.64~0.86 (m, 7H).

1.2.5 电化学测试

以铂丝和饱和甘汞电极分别作为对电极和参比电极构建三电极系统。电极制作过程如下:将分散有 $7.5 \mu\text{g}$ 催化剂的乙醇液滴在直径为 3 mm 的玻碳电极上,待乙醇挥发后,滴加 $3 \mu\text{L}$ 体积分数 2.5% 的 Nafion 溶液来固定电极上的催化剂。CO 溶出循环伏安实验过程如下:将制作

好的电极放入 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中,通入纯 CO 气体 (99.999%) 鼓泡吹扫电极表面 30 min,此过程保持电压 0.2 V (相对于饱和甘汞电极)。随后将电极放入新鲜的 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中,继续鼓氮气 15 min 后,CO 溶出实验在 0.2 V~1.2 V 之间扫描 (相对于饱和甘汞电极),扫描速率 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1.2.6 X 射线光电子能谱测试

X 射线光电子能谱 (XPS) 是在 Thermofisher ESCALAB 250Xi 仪器上测定的。X 射线源为 monochromated AlK_{α} , $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$, 15 kV, 10.8 mA, 分析仓工作压力 $7.1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 。谱图分析以 $\text{C}_{1s} = 284.6 \text{ eV}$ 进行校准。

1.2.7 其他测试

X 射线衍射 (XRD) 的测试角度为 $2^\circ \sim 40^\circ$, 扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$; 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 的测试范围为 $4000 \text{ cm}^{-1} \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 Pd/Py-COF 的合成和表征

图 1(a) 的 X 射线衍射 (XRD) 结果中的 3.8° , 5.8° , 7.6° 和 23.4° 可分别归属为 (110), (210), (300) 和 (001) 晶面, 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 中 1612 cm^{-1} 处明显的吸收峰表明形成了 C=N 亚胺键 [图 1(b)]。Py-COF 在空气中可稳定至 380°C [图 1(c)], Py-COF 的比表面积, 孔体积以及孔道尺寸分别为 $1183 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $1.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 1.6 nm。以上结果与之前报道的结果一致^[15]。透射电子显微镜 (Transmission electron microscopy, TEM) 照片中能明显看到 Py-COF 中尺寸约 2 nm 的孔道存在 [图 1(d)], 扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 照片和高分辨率扫描电子显微镜 (High-resolution Scanning Electron Microscopy, HRSEM) 照片显示 Py-COF 为无定型的块体材料 [图 1(e) 和图 1(f)]。

较高的比表面积和 N 含量使其成为负载超小纳米颗粒的优异载体。采用浸渍-还原方法将 Pd 纳米颗粒封装于 Py-COF 中。高分辨透射电镜 (High-resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) 照片以及高角环形暗场像 (High-angle Annular Dark-field Scanning Transmission Electron Microscopy, HAADF-STEM) 照

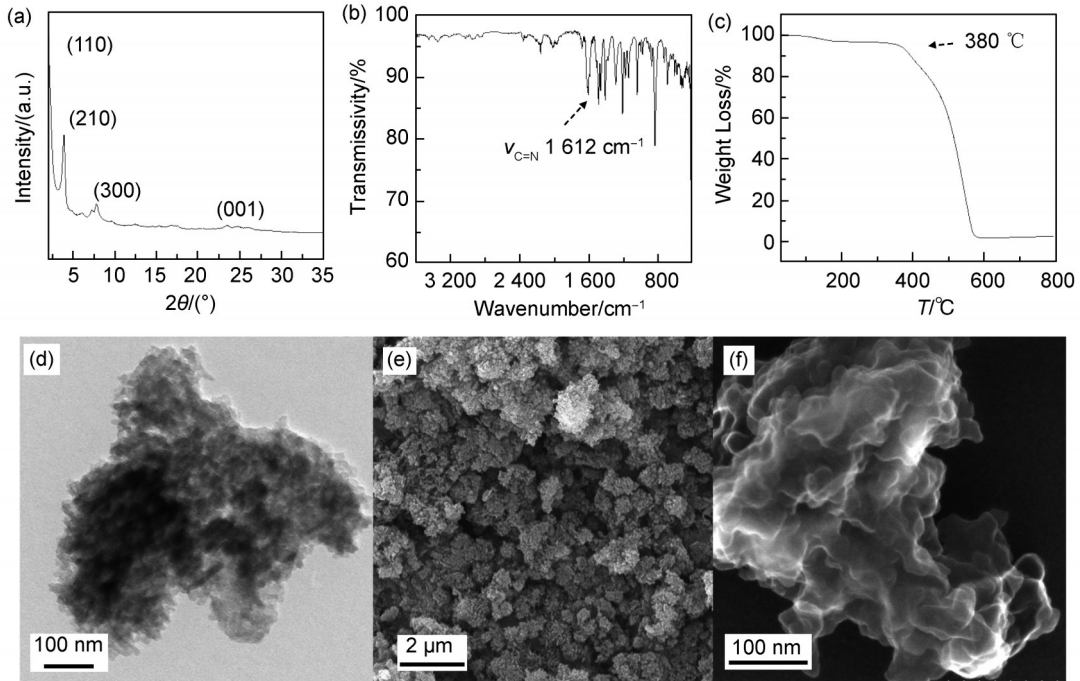


图1 Py-COF的XRD结果(a), FTIR结果(b), TGA结果(c), 透射电镜照片(d), 扫描电镜照片(e)以及高分辨扫描电镜照片(f)
Fig. 1 XRD patterns (a), FTIR spectrum (b), TG analysis results (c), TEM image (d), SEM image (e), and HRSEM image of Py-COF (f)

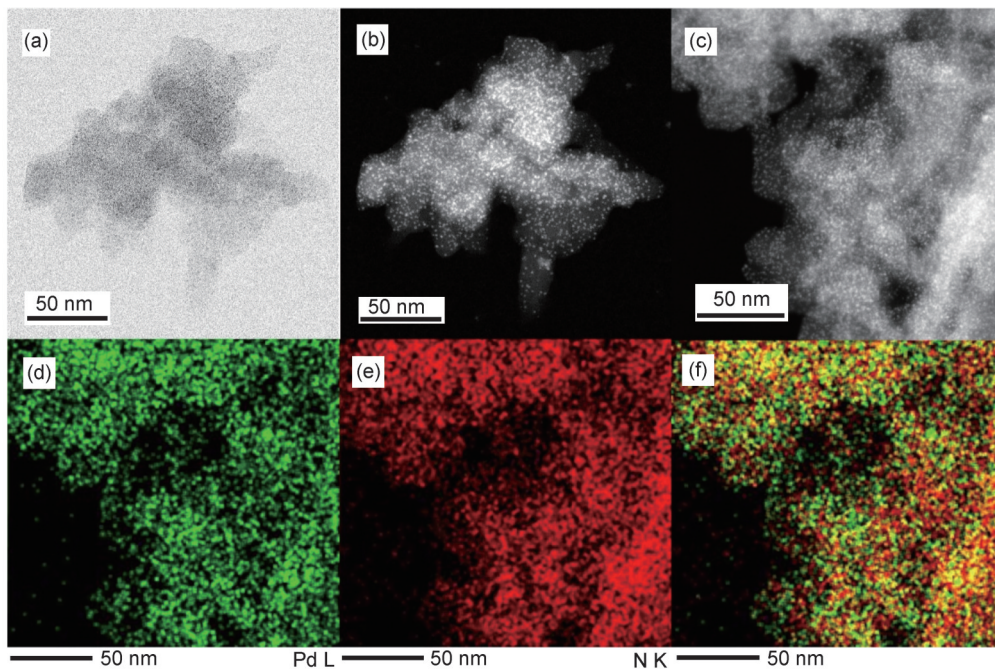


图2 Pd/Py-COF的高分辨透射电镜照片(a)和高角环形暗场像照片(b), Pd/Py-COF的高角环形暗场像照片(c)以及对应的元素扫描结果: Pd (绿色)(d), N (红色)(e), Pd和N元素的重建叠加图像(f)

Fig. 2 High resolution transmission electron microscope (HRTEM) image (a) and High angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) image of Pd/Py-COF (b). HAADF-STEM image (c) and the corresponding elemental map of Pd (green) (d), N (red) (e), and reconstructed overlay images of the maps for Pd/Py-COF (f)

片显示 Pd 纳米颗粒尺寸均一且均匀地分布在 Py-COF 载体中[图 2(a)和图 2(b)]。统计的 Pd 颗粒尺寸为 1.7 nm。元素扫描结果显示 Pd 和 N 元素分散均匀分布在 Py-COF 中且 Pd 元素分布

在 N 元素周围 [图 2(c)—图 2(f)], 这可能是 N 于 Pd 配位的原因。上述结果表明 Pd/Py-COF 中尺寸为 1.7 nm 的 Pd 均匀分布在 Py-COF 孔道中, 更多 Pd/Py-COF 的表征参见之前文章^[15]。

纳米粒子的表面电子结构对其催化性能有重要影响, 首先采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对 Pd 催化剂的表面电子结构进行了表征。如图 3(a), 3(b) 和表 1 所示, Pd 的 3d 轨道有两组轨道自旋峰, 分别为 $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$ 。以 $3d_{5/2}$ 为例, 拟合后 Pd/Py-COF 中 Pd^0 和 Pd^{2+} 的结合能分别在 335.2 eV 和 337.1 eV [图 3(a) 和表 1]。Pd/C 中 Pd^0 和 Pd^{2+} 结合能分别在 335.4 eV 和 337.0 eV [图 3(b) 和表 1]。和商品化 Pd/C 相比, Pd/Py-COF 中 Pd^0 的结合能向低结合能方向移动了 0.2 eV, 表明 Pd/Py-COF 中 Pd 表面富电子。这是由于 Py-COF 中 N 原子表面的孤对电子与 Pd 表面的空轨道配位的原因。Pd/Py-COF 和 Pd/C 催化剂中 Pd 表面 $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{2+}$ 的比例分别为 69/31 和 58/42 (表 1), 表明 Pd/Py-COF 中 Pd 的还原度更高。

CO 溶出伏安法是另一种检测贵金属表面

表 1 Pd/Py-COF 和 Pd/C 中 Pd 的 3d 结合能结果

Table 1 Pd 3d binding energies of Pd/Py-COF and Pd/C

Cat.	Pd $3d_{5/2}$ /eV		$\text{Pd}^0/\text{Pd}^{2+}$
	Pd^0	Pd^{2+}	
Pd/Py-COF	335.2	337.1	69/31
Pd/C	335.4	337.0	58/42

电子结构的有效方法^[12,18]。Pd/Py-COF 和 Pd/C 的 CO 溶出伏安氧化电势分别为 0.86 V 和 0.72 V [图 3(c) 和 3(d)]。Py-COF 中的亚胺基团作为给电子配体与 Pd 配位后会增加其表面电子密度, 通过 Pd 反馈给吸附在其表面 CO 的 $2\pi^*$ 反键轨道中的电子, 弱化 $\text{C}\equiv\text{O}$ 三键 (高电势氧化 CO)。因此, 较高的 CO 溶出氧化电势表明 Pd 纳米粒子表面有较高的电子密度。所以, Pd/Py-COF 中 Pd 纳米粒子表面比 Pd/C 表面更富电子, 这和 XPS 的结果一致。以上结果表明 Pd/Py-COF 中的超小 Pd 纳米颗粒表面富含电子, 这与我们之前报道的结果是一致的^[12,15]。

2.2 Pd/Py-COF 催化喹啉加氢性能

负载型金属纳米颗粒催化喹啉加氢可能的产物如图 4(a) 所示。考虑到溶剂对多相催化

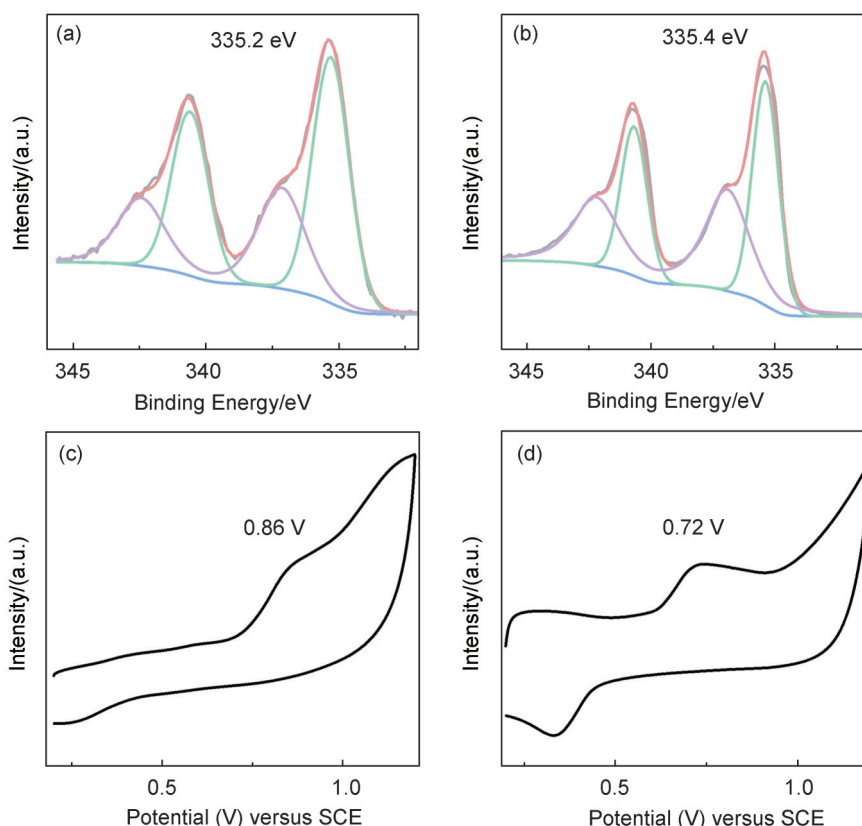


图 3 (a) Pd/Py-COF 和 (b) Pd/C 中 Pd 3d X 射线光电子能谱结果; (c) Pd/Py-COF 和 (d) Pd/C 的 CO 溶出伏安结果

Fig. 3 Pd 3d core levels of (a) Pd/Py-COF and (b) Pd/C. CO stripping results of (c) Pd/Py-COF and (d) Pd/C

加氢活性和选择性的影响,首先研究了Pd/Py-COF催化喹啉加氢的溶剂效应[图4(b)].在所考察的溶剂中,Pd/Py-COF催化喹啉加氢产物中1,2,3,4-四氢喹啉的选择性都为99%,然而溶剂的类型对Pd/Py-COF催化喹啉加氢的活性有显著的影响^[19].在50 °C,10⁶ Pa H₂和反应时间为30 min的条件下,在乙醇(EtOH),异丙醇(IPA),四氢呋喃(THF),乙酸乙酯(EtOAc),环己烷(cyclohexane)和甲苯(toluene)中喹啉的转化率分别为24.5%,23.1%,22.1%,17.6%,17.6%和8.2%.Pd/Py-COF在质子性溶剂中的转化率明显高于在非质子性溶剂中的转化率,这可能与质子性溶剂中的氢键等弱相互作用促进喹啉在Pd表面的活化有关.在以后的讨论中以活性最优的EtOH为喹

啉加氢的反应溶剂。

在50 °C,10⁶ Pa H₂和2 mL EtOH条件下,Pd/Py-COF和商品化Pd/C催化喹啉加氢的转换频率(TOF)分别为102 h⁻¹和48 h⁻¹[图4(c)].Pd/Py-COF的TOF值是Pd/C的2.1倍,表明Pd/Py-COF在喹啉加氢中的超高活性.图4(c)是两个Pd催化剂催化喹啉加氢相应的动力学曲线.图中结果显示在整个反应过程中两个Pd催化剂对1,2,3,4-四氢喹啉的选择性都非常高(99%),这与文献报道的结果一致^[20].随着反应的进行,喹啉的转化率与反应时间之间几乎成线性增加的关系,两个催化剂在转化率较低时(<80%)均显示出了典型的0级反应曲线,表明在反应初始阶段喹啉在Pd表面活性位上的饱和吸附.该结果同时也证明了喹啉与Pd之间的强

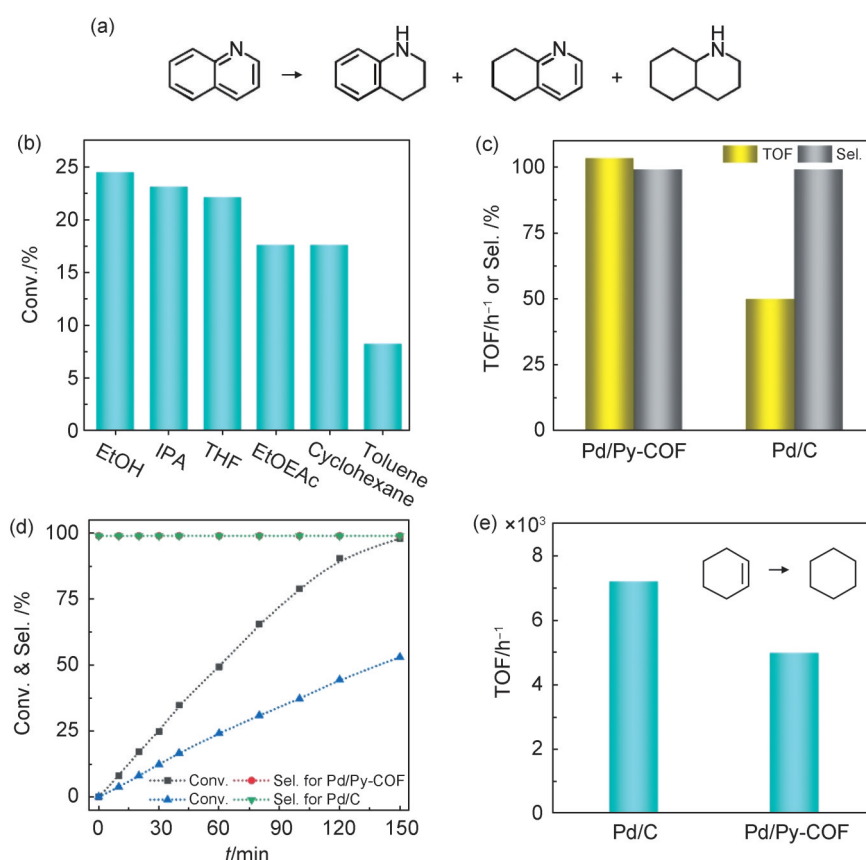


图4 Pd催化喹啉及环己烯氢化的结果

(a) Pd纳米颗粒催化喹啉加氢可能的产物;(b) Pd/Py-COF催化喹啉加氢的溶剂效应;(c)Pd/Py-COF和Pd/C催化喹啉加氢的TOF值和对1,2,3,4-四氢喹啉的选择性结果及相应的喹啉加氢动力学曲线(d);(e)Pd/Py-COF和Pd/C催化环己烯加氢结果。

Fig. 4 Results of Pd catalyzed hydrogenation of quinoline and cyclohexene

(a) Possible products distribution of Pd-catalyzed quinoline hydrogenation (b) Solvent effect of Pd/Py-COF in quinoline hydrogenation. (c) The catalytic performance and (d) corresponding kinetic curves of quinoline hydrogenation over Pd/Py-COF and Pd/C. (e)

Results of cyclohexene hydrogenation.

吸附作用。以上结果表明 Pd/Py-COF 在喹啉加氢中显示出了非常高的催化活性。

金属表面的氢解离是其催化加氢中的基元反应之一,在加氢反应中起着至关重要的作用。为了研究 Pd/Py-COF 催化喹啉加氢高活性的原因,首先对 Pd 纳米颗粒催化剂的氢解离能力进行了表征。当反应体系排除传质的情况下,简单烯烃反应的活性可以反映纳米颗粒的氢解离能力^[21]。以环己烯加氢为模型反应,如图 4(d)所示,其在 Pd/C 和 Pd/Py-COF 的加氢 TOF 值分别为 $7\ 191\ \text{h}^{-1}$ 和 $4\ 977\ \text{h}^{-1}$,表明 Pd/Py-COF 中 Pd 表面对氢气的解离能力下降。这可能是 Pd/Py-COF 中富含电子的 Pd 表面削弱了 Pd-H 键的缘故^[7]。Pd/Py-COF 对氢解离能力的降低与其催化喹啉加氢活性的增强不一致,说明 Pd 表面氢解离能力的改变不是其催化喹啉高活性的原因。

在多相催化剂表面,反应物的吸脱附性质影响催化反应的发生。富电子的金属表面常常会强烈吸附缺电子的底物同时排斥富含电子的产物,进而增强催化反应的活性或选择性。Chen 等^[18]发现富含电子的 Pt 表面可以极大提升硝基苯氢化反应中 N-苯基羟胺的选择性,进一步的研究表明富电子的 Pt 表面排斥富电子的中间产物 N-苯基羟胺,从而抑制了硝基苯深度加氢到苯胺。喹啉和 1,2,3,4-四氢喹啉中 N 原子的自然电荷分别为 -0.494 和 -0.681 ^[12]。因此, Pd/Py-COF 中富含电子的 Pd 颗粒表面更容易吸附底物喹啉而排斥相对富电子的 1,2,3,4-四氢喹啉,增强喹啉加氢催化活性。通过 Arrhenius 方程计算得到的喹啉加氢在 Pd/Py-COF 和 Pd/C 上的表观活化能分别为 63.0 和 $50.3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [图 5(a)]。该结果似乎与 Pd/Py-COF 催化喹啉加氢的高活性相矛盾,事实

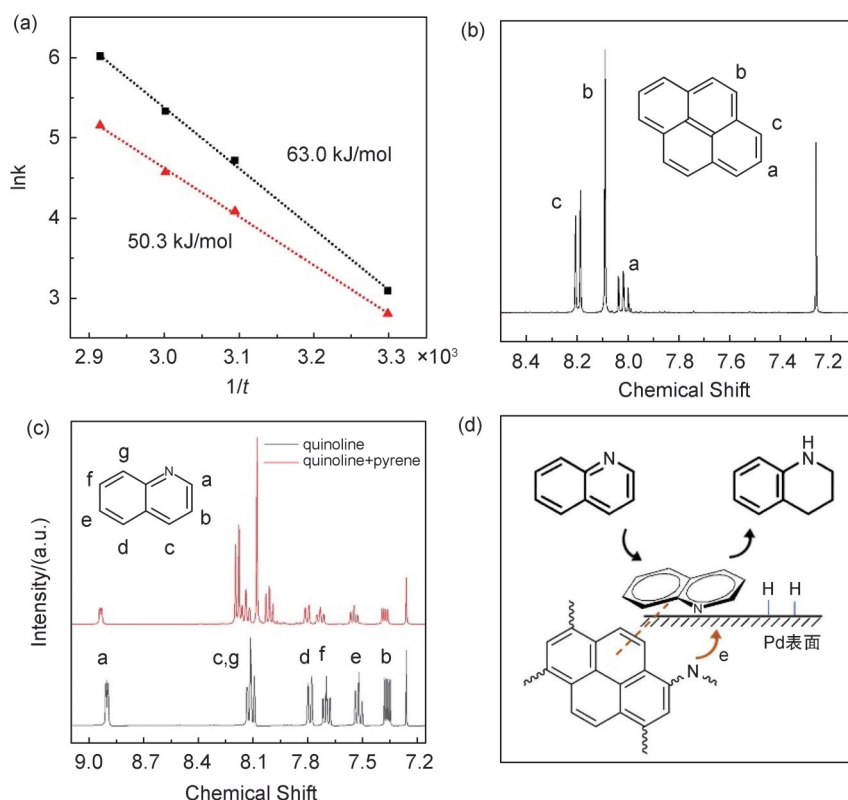


图5 机制研究

(a) Pd/Py-COF 和 Pd/C 催化喹啉加氢的表观活化能结果; (b) Pyrene 的 ^1H NMR 结果; (c) 喹啉, Pyrene 和喹啉混合物(摩尔比 2:1)的 ^1H NMR 结果; (d) 喹啉在 Pd/Py-COF 上的加氢反应可能机理示意图。

Fig. 5 Mechanism investigation

(a) Arrhenius plots showing apparent activation barriers for Pd/Py-COF and Pd/C. ^1H NMR spectra of (b) pyrene and (c) quinoline and pyrene + quinoline (molar ratio: 2 : 1); (d) Schematic diagram of the proposed reaction mechanism of quinoline hydrogenation on Pd/Py-COF.

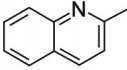
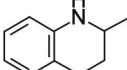
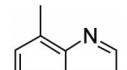
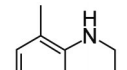
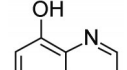
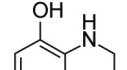
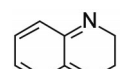
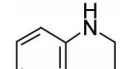
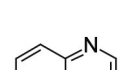
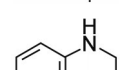
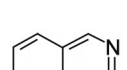
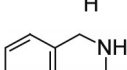
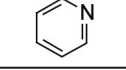
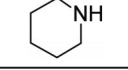
上,这也侧面反映了吸脱附在喹啉加氢中的重要性。Pd/Py-COF 催化剂催化喹啉加氢的活性随着温度的提升,其催化喹啉加氢活性的增加程度大于Pd/C的,表明改变反应温度能加快底物在富电子的Pd表面的吸脱附。推测Pd/Py-COF 催化喹啉加氢的活化能升高与其氢解离能力降低有关。基于以上讨论,Pd/Py-COF 中富电子的Pd表面增强喹啉底物吸脱附是其催化喹啉加氢高活性的原因之一。

除了表面电子结构对喹啉吸脱附的影响外,纳米颗粒周围特殊的微环境同样是影响其催化性能的重要因素^[22-23]。我们最近的研究结果表明Pd/Py-COF 中茈环与芳香醛/酮之间的 $\pi-\pi$ 相互作用能有效提升芳香醛/酮中羰基的加氢性能^[15]。由于喹啉分子含有较大的共轭体系,推测Pd/Py-COF 中Pd纳米颗粒周围的茈环与喹啉之间的相互作用也是影响其催化活性的原因之一。采用氢核磁进行了表征[图5(b)和图5(c)]。喹啉与茈的摩尔比为1:2,当喹啉与茈混合后,归属为喹啉环中的a-g上的氢信号都向低场方向有移动,表明茈与喹啉分子之间存在 $\pi-\pi$ 相互作用。此外,之前报道的Pd/HS-NH₂催化剂与Pd/Py-COF 具有相似的尺寸及表面电子结构。在相同条件下(50 °C, 10⁶ Pa H₂, 2 mL EtOH, $n_s/n_c=200$),Pd/HS-NH₂ 催化喹啉加氢的TOF 值为59 h⁻¹^[12],活性介于Pd/Py-COF 与Pd/C 之间。该对比实验表明Pd/Py-COF 中的Pd纳米颗粒周围的茈环对喹啉加氢有促进作用。综上,本文提出了Pd/Py-COF 催化喹啉加氢促进作用的机制图[图5(d)]。首先,喹啉采取最稳定的吸附模式吸附在Pd表面^[24],解离吸附的氢连续进攻喹啉中吡啶环发生加成生成1,2,3,4-四氢喹啉,生成的四氢喹啉被缺电子的喹啉取代继续发生反应。富电子的Pd表面与Pd周围的茈环共同促进喹啉加氢反应的发生,使Pd/Py-COF 显示出高加氢活性。

由于Pd/Py-COF 在喹啉加氢中的优异性能,我们对其进行了喹啉类衍生物的拓展,反应条件为50 °C, 10⁶ Pa H₂, 2 mL EtOH 和4 h。由于N原子与Pd表面的相互作用较强,通过改变喹啉类衍生物加氢反应中的 n_s/n_c 来提升底物的转化率。当 $n_s/n_c=100$ 时,2-甲基喹啉,8-甲基

表2 Pd/Py-COF 催化喹啉衍生物加氢结果

Table 2 Hydrogenation of quinoline derivatives over Pd/Py-COF

Entry	Substrates	Products	n_s/n_c	Conv. /%	Sel. /%
1			100	92	99
2			100	96	99
3			100	89	99
4			50	74	93
5			50	58	99
6			30	94	72
7			460	94	99

Note: Reaction conditions: 50 °C, 10⁶ Pa H₂, substrate 1 mmol, 2 mL EtOH, 4 h. ¹H NMR results of purified products see Experimental Section.

喹啉和8-羟基喹啉的转化率为89%~96%,相应的1,2,3,4-四氢喹啉产物的选择性为99%[表2(1—3)]。对于4-甲基喹啉和喹啉啉,将 n_s/n_c 降低至50后的转化率分别为74%和58%,对杂环加氢的选择性分别为93%和99%[表2(4—5)]。与2-甲基和8-甲基取代的甲基喹啉加氢相比,4-甲基喹啉加氢活性较差的原因可能与4-位取代的喹啉分子有较大的空间位阻有关。对于异喹啉,将 n_s/n_c 降至30时,转化率为94%,对1,2,3,4-四氢异喹啉的选择性为72%[表2(6)]。Pd/Py-COF 催化分子较小的吡啶加氢活性较高,将 n_s/n_c 提升至460后的转化率为94%,选择性99%[表2(7)]。分离得到的1,2,3,4-四氢喹啉产物的¹H NMR 结果见实验部分。以上结果表明Pd/Py-COF 催化喹啉类衍生物加氢具有优异的底物适用性。

图6(a)是Pd/Py-COF 催化剂在喹啉加氢反应中的循环稳定性结果。第一次加氢反应后,

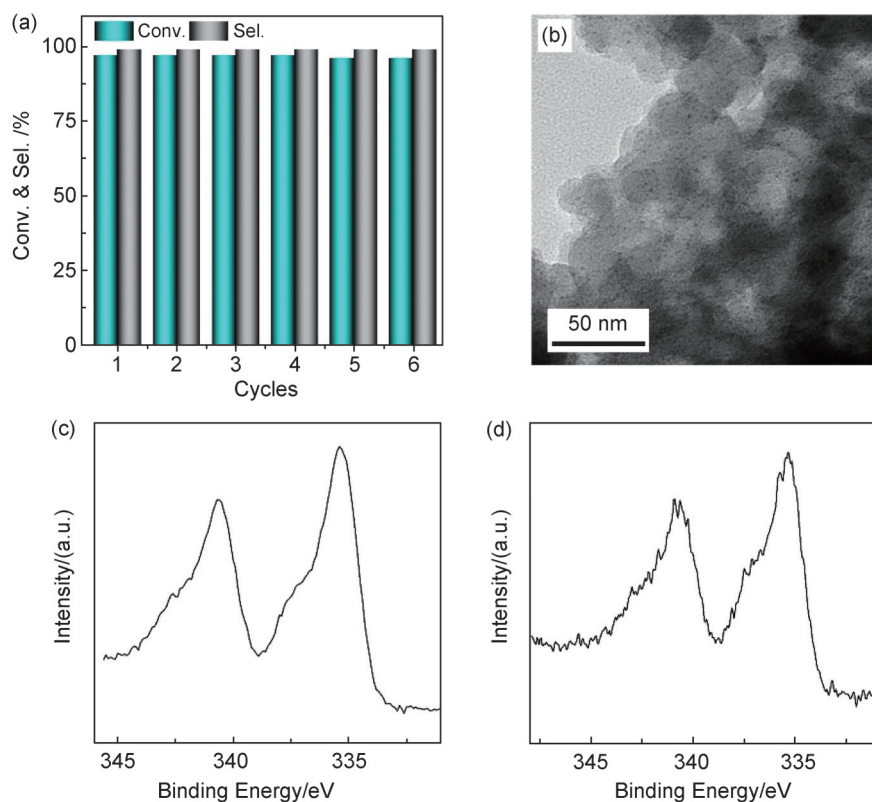


图6 循环稳定性结果

(a) Pd/Py-COF 催化喹啉加氢的循环稳定性结果; (b) 6次循环后 Pd/Py-COF 的透射电镜照片; 循环前(c)及循环后(d) Pd/Py-COF 催化剂的 XPS 结果。

Fig. 6 Recycling results

(a) Recycling stability of Pd/Py-COF in quinoline hydrogenation and (b) TEM image of Pd/Py-COF after the sixth cycle. Pd 3d core levels of Pd/Py-COF for (c) before and (d) after recycling experiment.

催化剂通过离心并用乙醇彻底洗干净,真空干燥后得到下一次反应的催化剂。结果表明 Pd/Py-COF 稳定循环使用 6 次后催化喹啉加氢的活性和选择性没有明显地降低,同时循环使用 6 次后的 TEM 照片显示 Pd 纳米颗粒没有明显长大[图 6(b)],循环后的 XPS 结果显示 Pd 的结合能与新鲜的催化剂基本一致[图 6(c)和 6(d)],以上结果证明了 Pd/Py-COF 催化剂的稳定性。

4 结论

采用二维亚胺含芘 COF 成功提升了 Pd 纳米颗粒在喹啉加氢反应中的活性。在 50 °C, 10⁶ Pa H₂ 和 2 mL EtOH 条件下, Pd/Py-COF 的喹啉加氢 TOF 值是商用 Pd/C 催化剂的 2.1 倍 (102 h⁻¹ vs. 48 h⁻¹)。高分辨电镜、XPS 和 CO 溶出伏安结果显示 Py-COF 负载的 Pd 纳米颗粒尺寸为 1.7 nm 且表面富含电子。核磁结果表明 Py-COF 与喹啉之间存在 π - π 相互作用。结合

动力学及对比实验结果,推测 Pd/Py-COF 的高活性来自富电子的 Pd 表面增加底物的吸脱附及喹啉与 COF 中芘环之间的弱相互作用。此外, Pd/Py-COF 在一系列喹啉衍生物的加氢中也显示出了优异的催化性能及循环使用稳定性。

参考文献:

- [1] KARAKULINA A, GOPAKUMAR A, AKÇOK İ, *et al.* A Rhodium Nanoparticle-lewis Acidic Ionic Liquid Catalyst for the Chemoselective Reduction of Heteroarenes [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, **55**(1): 292-296. DOI: 10.1002/anie.201507945.
- [2] LI S L, WANG L L, WU M M, *et al.* Measurable Surface Charge of Pd as a Descriptor for the Selective Hydrogenation Activity of Quinoline[J]. *Chin J Catal*, 2020, **41**(9): 1337-1347. DOI: 10.1016/s1872-2067(20)63580-x.
- [3] GUO M, DAI H C, YANG Q H. Promotion Effect of Pd in the Ru/C-catalyzed Hydrogenation of Benzofurans[J]. *ACS Catal*, 2024, **14**(4): 2719-2729. DOI: 10.1021/acs-

- catal.3c05429.
- [4] MUTHUKRISHNAN I, SRIDHARAN V, MENÉNDEZ J C. Progress in the Chemistry of Tetrahydroquinolines [J]. *Chem Rev*, 2019, **119**(8): 5057–5191. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00567.
- [5] GONG Y T, ZHANG P F, XU X, *et al.* A Novel Catalyst Pd@ompg-C₃N₄ for Highly Chemoselective Hydrogenation of Quinoline under Mild Conditions[J]. *J Catal*, 2013, **297**: 272–280. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.10.018.
- [6] SUN B, KHAN F A, VALLAT A, *et al.* NanoRu@hectorite: A Heterogeneous Catalyst with Switchable Selectivity for the Hydrogenation of Quinoline[J]. *Appl Catal A Gen*, 2013, **467**: 310–314. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.07.037.
- [7] GUO M, LI H, REN Y Q, *et al.* Improving Catalytic Hydrogenation Performance of Pd Nanoparticles by Electronic Modulation Using Phosphine Ligands[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(7): 6476–6485. DOI: 10.1021/acscatal.8b00872.
- [8] CHENG G H, JENTYS A, GUTIÉRREZ O Y, *et al.* Critical Role of Solvent-modulated Hydrogen-binding Strength in the Catalytic Hydrogenation of Benzaldehyde on Palladium[J]. *Nat Catal*, 2021, **4**: 976–985. DOI: 10.1038/s41929-021-00701-2.
- [9] WEI Z Z, SHAO F J, WANG J G. Recent Advances in Heterogeneous Catalytic Hydrogenation and Dehydrogenation of N-heterocycles[J]. *Chin J Catal*, 2019, **40**(7): 980–1002. DOI: 10.1016/s1872-2067(19)63336-x.
- [10] BAI L C, WANG X, CHEN Q, *et al.* Explaining the Size Dependence in Platinum-nanoparticle-catalyzed Hydrogenation Reactions[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, **55**(50): 15656–15661. DOI: 10.1002/anie.201609663.
- [11] LI S W, CAO R C, XU M Q, *et al.* Atomically Dispersed Ir/ α -MOC Catalyst with High Metal Loading and Thermal Stability for Water-promoted Hydrogenation Reaction[J]. *Natl Sci Rev*, 2021, **9**(1): nwab026. DOI: 10.1093/nsr/nwab026.
- [12] GUO M, LI C, YANG Q H. Accelerated Catalytic Activity of Pd NPs Supported on Amine-rich Silica Hollow Nanospheres for Quinoline Hydrogenation[J]. *Catal Sci Technol*, 2017, **7**(11): 2221–2227. DOI: 10.1039/C7CY00394C.
- [13] GUO J, JIANG D L. Covalent Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis: Principle, Current Status, and Challenges[J]. *ACS Cent Sci*, 2020, **6**(6): 869–879. DOI: 10.1021/acscentsci.0c00463.
- [14] YUSRAN Y, LI H, GUAN X Y, *et al.* Covalent Organic Frameworks for Catalysis[J]. *EnergyChem*, 2020, **2**(3): 100035. DOI: 10.1016/j.enchem.2020.100035.
- [15] GUO M, JAYAKUMAR S, LUO M F, *et al.* The Promotion Effect of Π - Π Interactions in Pd NPs Catalysed Selective Hydrogenation[J]. *Nat Commun*, 2022, **13**(1): 1770. DOI: 10.1038/s41467-022-29299-0.
- [16] LI C Z, REN X M, GUO M, *et al.* Highly Active Ultrafine Pd NPs Confined in Imine-linked COFs for Nitrobenzene Hydrogenation[J]. *Catal Sci Technol*, 2021, **11**(11): 3873–3879. DOI: 10.1039/D1CY00129A.
- [17] GUO M, KONG X T, LI C Z, *et al.* Hydrogenation of Benzoic Acid Derivatives over Pt/TiO₂ Under Mild Conditions[J]. *Commun Chem*, 2021, **4**(1): 54. DOI: 10.1038/s42004-021-00489-z.
- [18] CHEN G X, XU C F, HUANG X Q, *et al.* Interfacial Electronic Effects Control the Reaction Selectivity of Platinum Catalysts[J]. *Nat Mater*, 2016, **15**(5): 564–569. DOI: 10.1038/nmat4555.
- [19] HAN Z Y, LIU G, YANG X L, *et al.* Enantiodivergent Synthesis of Chiral Tetrahydroquinoline Derivatives via Ir-catalyzed Asymmetric Hydrogenation: Solvent-dependent Enantioselective Control and Mechanistic Investigations[J]. *ACS Catal*, 2021, **11**(12): 7281–7291. DOI: 10.1021/acscatal.1c01353.
- [20] DING X L, CHEN Y, NAN J P, *et al.* Ultrasmall Palladium Nanoparticles Anchored on N-doped Nestlike Carbon Nanosheets for Selective Hydrogenation of Quinolines[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2022, **10**(42): 14011–14023. DOI: 10.1021/acssuschemeng.2c04585.
- [21] WANG M D, GUO M, REN X M, *et al.* The Influence of Surface Structure of RhPt Bimetallic Nanoparticles on the Hydrogenation of Aromatic Compounds[J]. *J Phys Chem C*, 2021, **125**(28): 15275–15282. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c03624.
- [22] SHI S, YANG P P, DUN C C, *et al.* Selective Hydrogenation via Precise Hydrogen Bond Interactions on Catalytic Scaffolds[J]. *Nat Commun*, 2023, **14**(1): 429. DOI: 10.1038/s41467-023-36015-z.
- [23] REN X M, GUO M, LI H, *et al.* Microenvironment Engineering of Ruthenium Nanoparticles Incorporated into Silica Nanoreactors for Enhanced Hydrogenations [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, **58**(41): 14483–14488. DOI: 10.1002/anie.201908602.
- [24] SANTAROSSA G, IANNUZZI M, VARGAS A, *et al.* Adsorption of Naphthalene and Quinoline on Pt, Pd and Rh: A DFT Study[J]. *ChemPhysChem*, 2008, **9**(3): 401–413. DOI: 10.1002/cphc.200700534.