



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103124725 A

(43) 申请公布日 2013.05.29

(21) 申请号 201180034616.5

*B01J 23/52*(2006.01)

(22) 申请日 2011.05.13

(30) 优先权数据

61/334804 2010.05.14 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013.01.14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/CN2011/000835 2011.05.13

(87) PCT申请的公布数据

W02011/140829 EN 2011.11.17

(71) 申请人 香港大学

地址 中国香港薄扶林道

(72) 发明人 支志明 苏文浩

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 艾尼瓦尔 万雪松

(51) Int. Cl.

*C07D 215/12*(2006.01)

*B01J 21/08*(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图8页

按照条约第19条修改的权利要求书1页

(54) 发明名称

固体负载金纳米粒子、其使用方法及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供作为使用氧气作为氧化剂由苯胺和醛合成喹啉的催化剂使用的固体负载金纳米粒子。本发明还提供通过原位沉积金纳米粒子到硅胶上制备SiO<sub>2</sub>负载的金纳米粒子的方法和使用氧气作为氧化剂由苯胺和醛合成喹啉的方法。

1. 一种由苯胺和醛合成喹啉的方法,其包括:  
使氧化剂与所述苯胺和所述醛在催化量的包含负载在氧化硅上的金纳米粒子的催化剂存在下反应以提供所述喹啉。
2. 权利要求 1 的方法,其中所述苯胺具有结构  $R-NH_2$ ,且其中 R 为苯或被取代的苯环。
3. 权利要求 1 的方法,其中所述醛具有结构  $R_1-CHO$ ,且其中  $R_1$  可为烷基(烷基为 1-18 个碳原子的烃)且芳基为芳族环。
4. 权利要求 1 的方法,其中所述氧化剂为氧气。
5. 权利要求 4 的方法,其中将氧气鼓泡到所述反应混合物中。
6. 权利要求 1 的方法,其中所述反应在溶剂中发生且所述溶剂为甲苯。
7. 权利要求 1 的方法,其中所述反应在回流条件下发生。
8. 权利要求 1 的方法,其中所述金纳米粒子具有 1nm-100nm 的平均粒度。
9. 权利要求 1 的方法,其中所述金纳米粒子具有 5nm-75nm 的平均粒度。
10. 一种催化剂组合物,其包含在氧化硅载体上的金纳米粒子,其中在氧化硅上的金负载量为 0.001mmol/g-100mmol/g。
11. 权利要求 10 的催化剂组合物,其中所述金纳米粒子具有约 1nm-100nm 的平均粒度。
12. 权利要求 10 的催化剂组合物,其中所述金纳米粒子具有约 5nm-75nm 的平均粒度。
13. 权利要求 10 的催化剂组合物,其中在氧化硅上的金装载量为 0.01mmol/g-10mmol/g。
14. 权利要求 10 的催化剂组合物,其中所述金纳米粒子在所述氧化硅中具有 1%-40% 的单分散性。
15. 权利要求 10 的催化剂组合物,其中所述金纳米粒子在所述氧化硅中具有 2%-30% 的单分散性。
16. 权利要求 10 的催化剂组合物,其中所述金纳米粒子在所述氧化硅中具有 5%-20% 的单分散性。
17. 权利要求 10 的催化剂组合物,其具有 5 纳米 -1 微米的平均粒度。
18. 权利要求 10 的催化剂组合物,其具有 10 纳米 -0.5 微米的平均粒度。

## 固体负载金纳米粒子、其使用方法及其制备方法

### [0001] 相关申请的交叉引用

本申请要求 2010 年 5 月 14 日提交的临时申请 61/334,804 号的优先权,其全部内容通过引用结合到本文中来。

### 技术领域

[0002] 本发明描述改善的金纳米粒子催化剂、制备包含二氧化硅(氧化硅)负载的金纳米粒子的所述催化剂的方法、使用所述纳米粒子合成喹啉的方法和制备二氧化硅负载的金纳米粒子的方法。

### [0003] 背景

喹啉在天然产物化学中普遍且是有机合成、药物发现和材料科学中的重要构造单元。由于其重要性,使用了各种人名反应,包括库姆斯(Combes)喹啉合成、康拉德-利姆帕赫(Conrad-Limpach)合成、德布纳-米勒(Doebner-Miller)反应、弗里德兰德(Friedlander)合成、波瓦罗夫(Povarov)反应、凯姆珀斯(Camps)喹啉合成、克诺尔(Knorr)喹啉合成和古尔德-雅各布斯(Gould-Jacobs)反应。然而,这些反应中的大部分包括强酸、有毒化学品(硝基苯和碘)和高温反应,纵然它们带来低产率。虽然使用铱催化剂可以绕过该问题,但是该均相催化剂难以回收和再循环。铱金属的高成本也会有损于其使用。因此,迫切需要研发优选在合成反应中使用无毒试剂的可再循环的催化体系。

[0004] 美国专利 6,103,904 号(Eva)论述碘化物和碘盐(诸如碘化钠和碘化钾)来合成喹诺酮。这些催化剂似乎需要高压和高温且使用包括硝基芳族化合物和砷化合物的毒性氧化剂。美国专利 5,700,942 号(McAteer)论述使用包括非晶氧化硅-氧化铝或沸石的非金属催化剂制备喹啉碱的方法。这些反应在气相中发生且似乎需要高温(400-550°C)。美国专利 4,617,395 号(Dockner)涉及喹啉的制备,但需要高沸点矿物油(沸点高于 150°C)且使用非金属有机酸作为催化剂。在该方法中可使用的醛似乎限于  $\alpha$ ,  $\beta$ -单饱和醛且需要化学计量之量的氧化剂,该氧化剂可为毒性的,诸如硝基苯、五氧化二砷或氯化亚铁(II)。

[0005] 其他更新的喹啉合成方法已经包括铱络合物(T. Igarishi 等, *Chem. Lett.* 2005, 34, 106-07; T. Nakajima 等, *Bull. Chem. Soc.* Jan. 2006, 79, 1941-49)或苯胺与醛到喹啉的酸催化合成(S.-Y. Taualea, *J. Org. Chem.* 2006, 71, 800-03.)。对于喹啉合成的综述,参见 Li, J. J. (编),在杂环化学中的人名反应(Name Reactions in Heterocyclic Chemistry), Wiley-Interscience, Hoboken, N. J., 2005, 第 35-494 页; J. A. Joule K. Mills *Heterocyclic Chemistry*, Wiley-Blackwell Oxford, 2010, 第 188-198 页。上述参考文献通过引用结合到本文中来。M. Sainsbury, *Heterocyclic Chemistry*, Royal Soc. Chem., Cambridge 2001, 第 43-50; R. F. Manske, *Chem. Rev.* 1942, 30, 113-14。上述方法包括剧烈的反应条件、毒性反应物、低产率、不环保的方法、催化剂或反应物或上述的组合。

### [0006] 概述

现有技术的缺点由本文中的公开有力地解决。本发明旨在使用纳米技术研发环保的催

化体系来合成喹啉和应用金属纳米粒子作为有机转化的催化剂。由于其高表面积和高活性部位密度,与相应的松散材料相比较,金属纳米粒子显示出优异的催化活性。在各种所检验的金催化剂中,AuNPs/SiO<sub>2</sub>在由苯胺和醛合成喹啉方面是最有效的催化剂。用于该反应的氧化剂为氧气,其价格低廉且不产生废物。另外,AuNPs/SiO<sub>2</sub>可通过离心分离容易地再循环且重复使用7次而不使产率和选择性显著劣化。所述体系可用于合成含氮的多杂环化合物。

[0007] 本文描述作为使用氧气作为氧化剂由苯胺和醛合成喹啉的催化剂使用的固体负载金纳米粒子。本文还提供了通过原位沉积金纳米粒子到硅胶上来制备SiO<sub>2</sub>负载的金纳米粒子的新方法。本文还提供了使用氧气作为氧化剂由苯胺和醛合成喹啉的方法。

[0008] 简要地讲,提供作为由苯胺和醛合成喹啉的有效且可再循环的催化剂的氧化硅负载的金纳米粒子的组合物。所述催化剂组合物可通过在SiO<sub>2</sub>存在下在回流甲苯溶液中KAuCl<sub>4</sub>和4-甲氧基苄胺的反应来容易地制备。可再循环的氧化硅负载的金纳米粒子(27.9±3.0nm)有效地催化苯胺与醛到喹啉的需氧氧化,产率高达96%(30个实例)。

[0009] 由本申请提供的一些实施方案如下。

[0010] 在第一实施方案中,本申请教导由苯胺和醛合成喹啉的方法,其包括:使氧化剂和所述苯胺及所述醛在催化量的包含负载在氧化硅上的金纳米粒子的催化剂存在下反应以提供所述喹啉。

[0011] 在第二实施方案中,本申请教导根据第一实施方案的方法,其中所述苯胺具有结构R-NH<sub>2</sub>,且其中R为苯或被取代的苯环。

[0012] 在第三实施方案中,本申请教导根据第一实施方案的方法,其中所述醛具有结构R<sub>1</sub>-CHO,且其中R<sub>1</sub>可为烷基(烷基为1-18个碳原子的烃)且芳基为芳族环。

[0013] 在第四实施方案中,本申请教导根据第一实施方案的方法,其中所述氧化剂为氧气。

[0014] 在第五实施方案中,本申请教导根据第四实施方案的方法,其中将氧气鼓泡到反应混合物中。

[0015] 在第六实施方案中,本申请教导根据第一实施方案的方法,其中所述反应在溶剂中发生且所述溶剂为甲苯。

[0016] 在第七实施方案中,本申请教导根据第一实施方案的方法,其中所述反应在回流条件下发生。

[0017] 在第八实施方案中,本申请教导根据第一实施方案的方法,其中所述金纳米粒子具有1nm-100nm的平均粒度。

[0018] 在第九实施方案中,本申请教导根据第一实施方案的方法,其中所述金纳米粒子具有5nm-75nm的平均粒度。

[0019] 在第十实施方案中,本申请教导包含在氧化硅载体上的金纳米粒子的催化剂组合物,其中在氧化硅上的金装载量为0.001mmol/g-100mmol/g。

[0020] 在第十一实施方案中,本申请教导根据第十实施方案的催化剂组合物,其中所述金纳米粒子具有约1nm-100nm的平均粒度。

[0021] 在第十二实施方案中,本申请教导根据第十实施方案的催化剂组合物,其中所述金纳米粒子具有约5nm-75nm的平均粒度。

[0022] 在第十三实施方案中,本申请教导根据第十实施方案的催化剂组合物,其中在氧化硅上的金装载量为 0.01mmol/g-10mmol/g。

[0023] 在第十四实施方案中,本申请教导根据第十实施方案的催化剂组合物,其中所述金纳米粒子在所述氧化硅中具有 1%-40% 的单分散性。

[0024] 在第十五实施方案中,本申请教导根据第十实施方案的催化剂组合物,其中所述金纳米粒子在所述氧化硅中具有 2%-30% 的单分散性。

[0025] 在第十六实施方案中,本申请教导根据第十实施方案的催化剂组合物,其中所述金纳米粒子在所述氧化硅中具有 5%-20% 的单分散性。

[0026] 在第十七实施方案中,本申请教导具有 5 纳米-1 微米的平均粒度的根据第十实施方案的催化剂组合物。

[0027] 在第十八实施方案中,本申请教导具有 10 纳米-0.5 微米的平均粒度的根据第十实施方案的催化剂组合物。

[0028] 附图和表格简述

方案 1 说明对于由 AuNPs/SiO<sub>2</sub> 催化的氧化环化反应的提议机制。

[0029] 图 1 显示 (a) AuNPs/SiO<sub>2</sub> 的粉末 XRD 图和 (b) AuNPs/SiO<sub>2</sub> 的 TEM 图像。

[0030] 图 2 显示 Au(NHC)Cl、[Au(Salen)]PF<sub>6</sub>、[Au(TPP)]Cl 和 Au(PPh<sub>3</sub>)Cl 络合物的化学结构。

[0031] 图 3 显示在第七次循环操作之后 AuNPs/SiO<sub>2</sub> 的典型 TEM 图像。

[0032] 表 1 提供需氧氧化环化反应的代表性金属催化剂。

[0033] 表 2 说明 AuNPs/SiO<sub>2</sub> 对需氧氧化环化反应的可再循环性。

[0034] 表 3 说明通过使用“AuNPs/SiO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>”方案的喹啉的代表性实施例。

[0035] 表 4 说明通过使用“AuNPs/SiO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>”方案的含氮多杂环化合物的代表性实施例。

[0036] 发明详述

一般来讲,金纳米粒子 (AuNPs) 可通过还原氯金酸 (HAuCl<sub>4</sub>) 而在液体中制备,尽管存在其他方法。在溶解氯金酸之后,将溶液搅拌,同时加入还原剂。这引起 Au<sup>3+</sup> 离子还原以形成中性金原子。随着越来越多的这些金原子形成,溶液变得过饱和,且金逐渐开始以亚纳米粒子形式沉淀。其余的形成的金原子粘住现有的粒子,且随着搅拌程度增加,粒子具有相当均匀的尺寸,随着搅拌程度降低,提供一定范围的尺寸。

[0037] 为了防止粒子聚集,可加入任意的稳定剂。AuNPs 可用各种有机配体官能化以产生具有所要官能团的有机-无机杂合物。

[0038] 所述 AuNPs 具有促进喹啉合成的尺寸。在一个实施方案中,AuNPs 具有 1nm-100nm 的平均粒度。在另一实施方案中,AuNPs 具有 5nm-75nm 的平均粒度。在又一实施方案中,AuNPs 具有 10nm-50nm 的平均粒度。

[0039] 所述 AuNPs 在所述氧化硅中具有促进喹啉合成的单分散性。在一个实施方案中,所述 AuNPs 在所述氧化硅中具有 1%-40% 的单分散性。在另一实施方案中,所述 AuNPs 在所述氧化硅中具有 2%-30% 的单分散性。在又一实施方案中,所述 AuNPs 在所述氧化硅中具有 5%-20% 的单分散性。

[0040] 喹啉为具有化学式 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N 的杂环芳族有机化合物。然而,对于本文的目的来说,喹啉不仅涵盖喹啉,而且涵盖被取代和未被取代的喹啉、氢化喹啉、脱氢喹啉、喹啉类似物、聚

喹啉等。

[0041] 一般来讲,苯胺和醛在 AuNPs/SiO<sub>2</sub> 催化剂存在下反应以形成喹啉。所述苯胺具有结构 R-NH<sub>2</sub>,且其中 R 为苯或被取代的苯环。所述醛具有结构 R<sub>1</sub>-CHO,且其中 R<sub>1</sub> 可为烷基(烷基为 1-18 个碳原子的烃,诸如甲基、乙基、丙基等),且芳基为芳族环(诸如苯和被取代的苯)。以类似于解释喹啉的方式,苯胺和醛都涵盖被取代和未被取代的苯胺及被取代和未被取代的醛。对于喹啉、苯胺和 / 或醛中任一者的取代基包括烷基、烯基、芳族基团、芳基、含杂原子的基团,诸如羟基、烷氧基、羟基烷基、氨基、氨基烷基、烷基氨基、苯基等。

[0042] 所述取代基在含有碳时可含有 1-18 个碳原子。被取代的喹啉、苯胺和 / 或醛中的任一者可在其上具有一个或多个(诸如两个或更多个、三个或更多个)取代基。

[0043] 醛的实例包括乙醛、丙醛和丁醛,尽管存在许多其他醛。被取代的苯胺的实例包括 2-甲基苯胺和 N,N-二烷基苯胺,诸如 N,N-二甲基苯胺。

[0044] 提供诸如氧气(或产生氧气的物质)的氧化剂到苯胺-醛反应以促进喹啉形成。可将氧气简单地鼓泡穿过反应混合物。所述反应在诸如有机溶剂的任何合适的溶剂中发生。所述溶剂基于所述苯胺、所述醛和所得喹啉的具体溶解度的平衡选择。溶剂的实例包括芳族烃,诸如苯、甲苯和二甲苯;卤代烃,诸如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷、氯苯和二氯苯;醚,诸如乙醚、二异丙醚、四氢呋喃、二噁烷、二甲氧基乙烷和二乙二醇二甲醚;酰胺,诸如甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮和六甲基磷酰三胺;或可提到这些的溶剂混合物。

[0045] 在 SiO<sub>2</sub> 上的金装载量有效促进喹啉的合成。在一个实施方案中,在氧化硅上的金装载量为 0.001mmol/g-100mmol/g。在另一实施方案中,在氧化硅上的金装载量为 0.01mmol/g-10mmol/g。在另一实施方案中,在氧化硅上的金装载量为 0.05mmol/g-1mmol/g。在氧化硅上的金装载量可通过电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)测定。

[0046] 所述 AuNPs/SiO<sub>2</sub> 催化剂具有促进喹啉合成的任何尺寸。在一个实施方案中,所述 AuNPs/SiO<sub>2</sub> 催化剂具有 5 纳米-1 微米的平均粒度。在另一实施方案中,所述 AuNPs/SiO<sub>2</sub> 催化剂具有 10 纳米-0.5 微米的平均粒度。在又一实施方案中,所述 AuNPs/SiO<sub>2</sub> 催化剂具有 25 纳米-0.25 微米的平均粒度。

[0047] 本发明涉及 SiO<sub>2</sub> 负载的金纳米粒子(AuNPs/SiO<sub>2</sub>)用于喹啉的实用合成的用途。AuNPs/SiO<sub>2</sub> 催化剂如下制备:将 4-甲氧基苄胺(1mmol)加到含有 KAuCl<sub>4</sub>(0.1mmol)和 SiO<sub>2</sub>(1g)的回流甲苯溶液中且允许反应 6 小时。将所得固体用 piranha 溶液(30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1/3 v/v)洗涤以除去盖在 AuNPs 表面上的残留有机物质。在用水洗涤并离心分离之后,AuNPs/SiO<sub>2</sub> 粒子作为砖红色粉末获得。如由电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)所揭示,在 SiO<sub>2</sub> 上的金装载量为 0.1mmol/g。在 SiO<sub>2</sub> 上存在金属金通过粉末 X 射线衍射(XRD)证实(图 1a),且如自透射电子显微术(TEM)图像(图 1b)所描绘,AuNPs 的平均直径和单分散性分别为 27.7±2.9nm 和 11%。

[0048] 实施例 1. 催化活性筛选

我们对于使用氧气作为氧化剂的 1a 与 2a 氧化环化给出 3a 来筛选各种固体负载 AuNPs 和金盐的催化活性(表 1)。在各种金催化剂中,AuNPs/SiO<sub>2</sub> 是活性最大的催化剂(条目 1)。对于根据罗西(Rossi)法制备的 AuNPs/SiO<sub>2</sub>-1 催化剂发现了类似产物产率(条目 2)。<sup>3a</sup> 当使用其他固体负载 AuNPs 催化剂时,获得 3a 的低产物产率(条目 3-7)。值得注意的

是, 得自 World Gold Council 的参考催化剂 AuNPs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (样品号 104C) 和 AuNPs/TiO<sub>2</sub> (样品号 168A) 在该氧化环化反应中没有活性 (条目 5-6)。松散的金粉 (2-5 μm) 在所使用的反应条件下没有活性 (条目 8)。KAuCl<sub>4</sub> 和 AuCl 给出 3a 的中等产率 (条目 9-10), 但它们不能再循环。应注意到 SiO<sub>2</sub> 单独以 38% 的产率给出 3a, 伴有等摩尔量的 N-(3-苯基丙基) 苯胺 (通过还原亚胺形成) (条目 11), 表明 AuNPs 在催化需氧氧化方面起重要作用。在不存在金催化剂的情况下没有发现产物 (条目 12)。

[0049] 还检验了有机金属金络合物, 但它们对于该氧化环化反应没有显示出催化活性 (条目 13-16)。这些有机金属金络合物的化学结构示于图 2 中。发现诸如 AgNO<sub>3</sub> 和 CuI 的其他造币族金属盐没有催化活性 (条目 17-18)。

#### [0050] 实施例 2. 再循环实验

AuNPs/SiO<sub>2</sub> 可通过离心分离回收并再次用于七次连续操作而没有显著的反应性损失 (表 2)。在各次连续操作之后, 没有显示 AuNPs 的平均粒度和单分散性的显著改变。在第七次操作之后 AuNPs 在 SiO<sub>2</sub> 上的平均粒度和单分散性分别为 27.9 ± 3.0 nm 和 10.8% (图 3)。在各次再循环之前必须用 piranha 溶液漂洗回收的 AuNPs/SiO<sub>2</sub> 催化剂。推测起来, 酸处理可除去盖在 AuNPs 表面上的有机杂质且使活性 Au<sup>δ+</sup> 部位再生。实际上, X 射线光电子光谱 (XPS) 分析揭示在酸处理之后结合能从 83.9 eV 增加到 84.4 eV (Au 4f<sub>7/2</sub>), 表明较大部分的 Au<sup>δ+</sup> 物质在 AuNPs 表面上。

#### [0051] 实施例 3. 被取代的喹啉的合成

接着, 我们检验 “AuNPs/SiO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>” 方案的底物范围。如在表 3 中所示, 该方案可有效地催化多种被取代的苯胺 1a-n 与 2a 的环化, 从而以高达 95% 的产物产率给出 3a-n (条目 1-14)。当使用具有供电子取代基的苯胺时, 获得良好至优异的产物产率 (条目 1-13)。含有两个苯胺基团的邻联甲苯胺 1m 的环化以中等产率给出相应的二喹啉 3m (条目 13)。在间位具有供电子取代基 (CH<sub>3</sub> 或 OCH<sub>3</sub>) 的苯胺给出比邻或对位被取代的苯胺更好的产物产率 (比较条目 4 和 10 与条目 3、5 和 9)。含有贫电子基团的 1n 给出低产物产率 (条目 14)。1d 或 1j 与 2a 的氧化环化两者分别以 6:1 (3d-7:3d-5) 和 9:1 (3j-7:3j-5) 的比率给出 7- 异构体和 5- 异构体的混合物, 且在相关 Ir- 催化反应中已经报道了类似的选择性。<sup>13b</sup>

除了 2a 以外, 烷基醛 2b-d 也可用作底物 (表 3, 条目 15-20)。喹啉 3o-q 的相对低的产物产率归因于在该反应的过程期间低沸点丙醛 2b (46-50 °C) 在 110 °C 下蒸发 (条目 15-17)。在高沸点醛 (2c-d) 的情况下, 相应喹啉 3r-t 以较好的产率获得 (条目 18-20)。

#### [0052] 实施例 4. 含氮的多杂环化合物的合成

“AuNPs/SiO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>” 方案也适用于使用多环苯胺 4a-j 以良好至优异的产物产率合成含氮的多杂环化合物 5a-j (表 4)。该方案即使用庞大的苯胺 4j 也有效, 以 83% 的产率产生具有 5 个稠环的多杂环化合物 5j (条目 10)。所有这些结果表明 “AuNPs/SiO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>” 方案有能力制备含氮的多杂环化合物, 其可作为整合配体使用来设计具有新材料和发光性质的环状金属化过渡金属络合物。

#### [0053] 实施例 5. 机理研究

为了了解反应机制, 进行自由基捕获实验。向反应混合物中加入自由基清除剂 2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (相对于苯胺 1a, 5 当量) 不会显著影响 3a 的产率 (产率 73%)。我们认为该氧化环化的机制为经由初始亚胺缩合和曼尼奇反应的路易斯酸-催化反应, 类似于

Shimizu,<sup>13b</sup> 和 Baba,<sup>13c</sup> 使用  $[\text{IrCl}_2\text{H}(\text{cod})]_2$  和“HCl + DMSO”作为催化剂的先前报道（方案 1）。AuNPs/SiO<sub>2</sub> 对于该环化充当路易斯酸催化剂, 而 AuNPs 可催化 1, 2-二氢喹啉至 3 的需氧氧化。

[0054] 实施例 6. 仪器分析

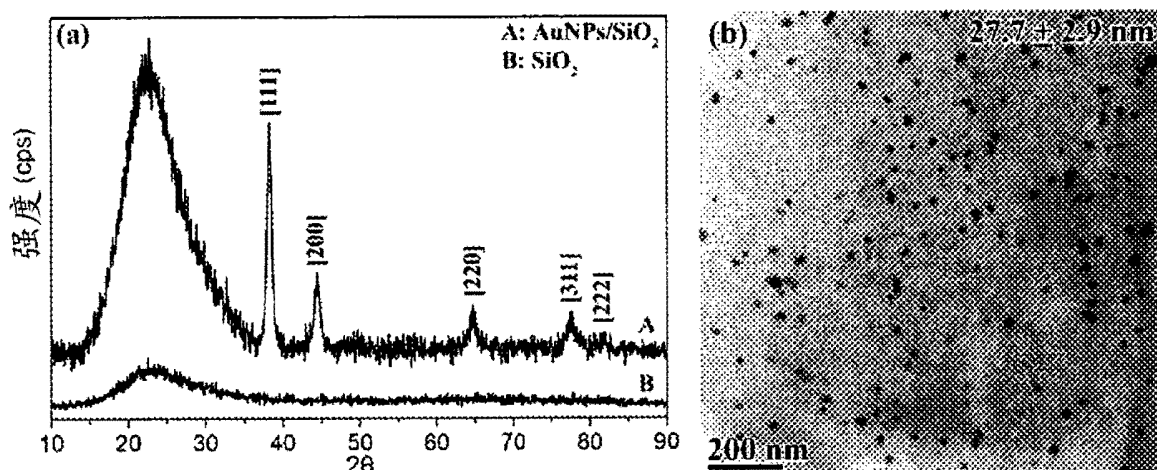
除了电子显微镜术和 X 射线衍射研究以外, 我们通过 X 射线光电子光谱学 (XPS)、选区电子衍射 (SAED) 和能散 X 射线微量分析表征 AuNPs/SiO<sub>2</sub>。特别地讲, AuNPs/SiO<sub>2</sub> 催化剂的 XPS 分析显示 84.4eV 的结合能, 揭示较大部分的 Au<sup>δ+</sup> 物质在 AuNPs 表面上。松散金金属的结合能为 84.0eV [*Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (编者: J. Chastain, R. C. King), Physical Electronic, Eden Prairie, MN (1995)。XRD 和 SEAD 分析都强烈指出金属金粒子接枝在 SiO<sub>2</sub> 表面上。如由电感耦合等离子体 - 质谱 (ICP-MS) 所测定, 在 SiO<sub>2</sub> 上的金装载量为 0.1mmol/g。

[0055] 对于给定特性的任何附图和数值范围, 一个范围的附图或参数可与同一特性的不同范围的另一附图或参数组合以产生数值范围。

[0056] 除了在操作实施例中或在另外指出的地方, 在本说明书和权利要求书中使用的所有涉及成分的量、反应条件等的数值、值和 / 或表达 在所有情况下都将被理解为由术语“约”修饰。

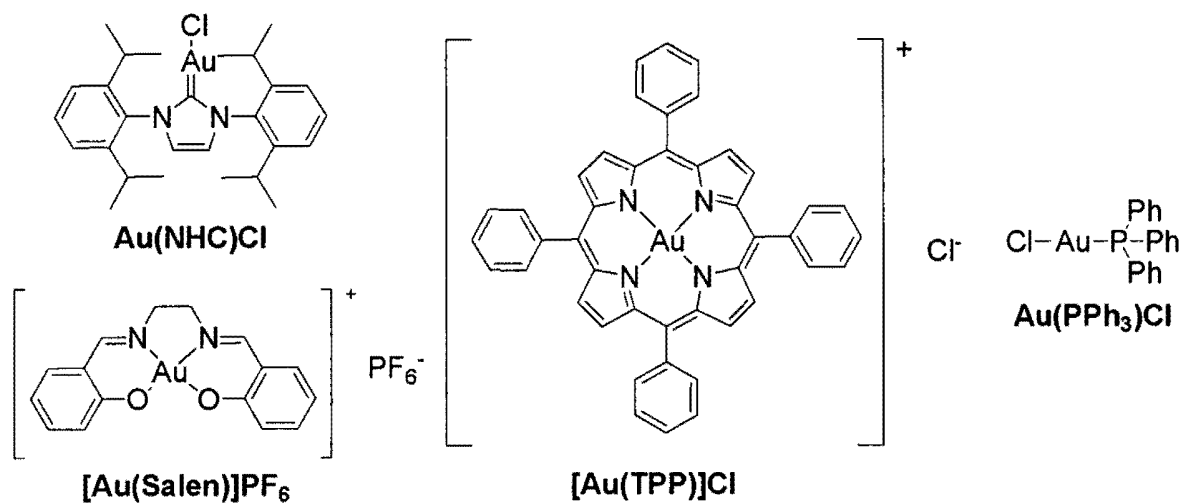
[0057] 在本申请中公开并描述的实施方案意欲为说明性和解释性的, 而不是限制性的。例如关于所使用 (或欲使用) 的方法和装置以及所使用 (或欲使用) 的组合物和处理的所公开的实施方案的改进和变化是可能的; 所有这些改进和变化都意欲在本申请的范围内。





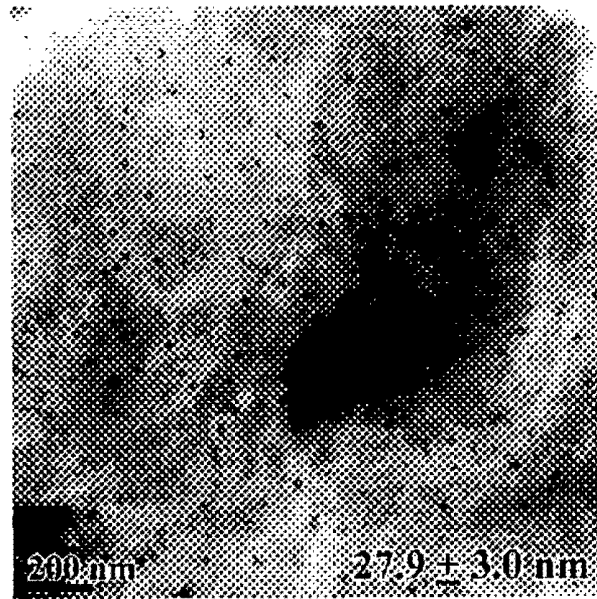
(a) AuNPs/SiO<sub>2</sub> 的粉末 XRD 图和(b) AuNPs/SiO<sub>2</sub> 的 TEM 图像

图 1



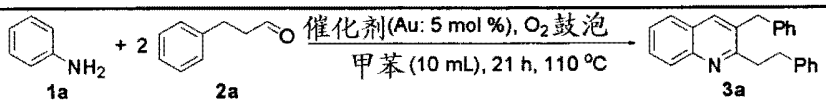
Au(NHC)Cl、[Au(Salen)]PF<sub>6</sub>、[Au(TPP)]Cl 和 Au(PPh<sub>3</sub>)Cl 络合物的化学结构

图 2



在第七次操作之后 AuNPs/SiO<sub>2</sub> 催化剂的 TEM 图像

图 3

表 1. 金属催化需氧氧化环化反应<sup>a</sup>


条目	催化剂	产率 (%) <sup>b</sup>
1	AuNPs/SiO <sub>2</sub>	75
2	AuNPs/SiO <sub>2</sub> -1	66
3	AuNPs/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38
4	AuNPs/C	35
5	AuNPs/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<5
6	AuNPs/TiO <sub>2</sub>	<5
7	AuNPs/HAP	<5
8 <sup>c</sup>	Au 粉末	<5
9	KAuCl <sub>4</sub>	60
10	AuCl	35
11 <sup>d</sup>	SiO <sub>2</sub>	38
12	-	Nil
13	Au <sup>III</sup> (NHC)Cl	<5
14	[Au <sup>III</sup> (Salen)]PF <sub>6</sub>	<5
15	[Au <sup>III</sup> (TPP)]Cl	<5
16	Au <sup>I</sup> (PPh <sub>3</sub> )Cl	<5
17 <sup>e</sup>	AgNO <sub>3</sub>	<5
18 <sup>f</sup>	CuI	<5

<sup>a</sup> 反应条件: **1a** (0.2 mmol), **2a** (0.5 mmol), 催化剂 (Au: 5 mol %), 甲苯 (10 mL), O<sub>2</sub> 鼓泡, 110 °C, *t* = 21 h, 除非另外指明。

<sup>b</sup> 产率通过使用 Ph<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> 作为内标物由 <sup>1</sup>H-NMR 测定并基于加入的 **1a** 的量计算。

<sup>c</sup> 使用 Au 粉末 (2.0 mg) . <sup>d</sup> 使用酸洗 SiO<sub>2</sub> (100 mg) .

<sup>e</sup> 使用 AgNO<sub>3</sub> (1.7 mg; Ag: 5 mol %) . <sup>f</sup> 使用 CuI (2.0 mg; Cu: 5 mol %) .

图 4

表 2. AuNPs/SiO<sub>2</sub> 催化剂再循环<sup>a</sup>

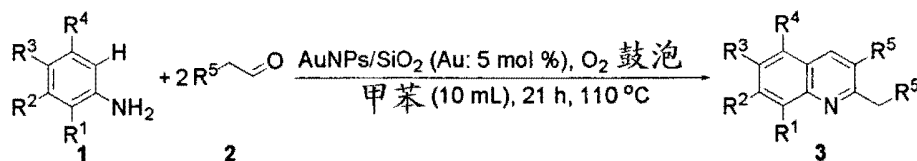
Nc1ccccc1 (1a) + 2 O=CCc1ccccc1 (2a)  $\xrightarrow[\text{甲苯 (10 mL), 21 h, 110 }^\circ\text{C}]{\text{AuNPs/SiO}_2 \text{ (Au: 5 mol \%), O}_2 \text{ 鼓泡}}$  c1ccc2c(c1)c(c3ccccc3n2)CCc4ccccc4 (3a)

条目	催化剂	操作	产率 (%) <sup>b</sup>
1	AuNPs/SiO <sub>2</sub>	1 <sup>st</sup>	75
2		2 <sup>nd</sup>	75
3		3 <sup>rd</sup>	78
4		4 <sup>th</sup>	75
5		5 <sup>th</sup>	71
6		6 <sup>th</sup>	73
7		7 <sup>th</sup>	73

<sup>a</sup> 反应条件: **1a** (0.2 mmol), **2a** (0.5 mmol), AuNPs/SiO<sub>2</sub> (Au: 5 mol %), 甲苯 (10 mL), O<sub>2</sub> 鼓泡, 110 °C, *t* = 21 h, 除非另外指明。

<sup>b</sup> 产率通过使用 Ph<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> 作为内标物由 <sup>1</sup>H-NMR 测定并基于加入的 **1a** 的量计算。

图 5

表 3. 使用“AuNPs/SiO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>”方案合成被取代喹啉<sup>a</sup>

条目	苯胺				醛	产物		产率 (%) <sup>b</sup>
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>			
1	H	H	H	H	1a PhCH <sub>2</sub>	2a	3a	75
2	H	H	<i>i</i> -Pr	H	1b PhCH <sub>2</sub>	2a	3b	72
3	H	H	Me	H	1c PhCH <sub>2</sub>	2a	3c	66
4	H	Me	H	H	1d PhCH <sub>2</sub>	2a	3d-7 & 3d-5	92 <sup>c</sup>
5	Me	H	H	H	1e PhCH <sub>2</sub>	2a	3e	66
6	Me	H	H	Me	1f PhCH <sub>2</sub>	2a	3f	65
7	Me	H	Me	H	1g PhCH <sub>2</sub>	2a	3g	70
8	Me	Me	H	H	1h PhCH <sub>2</sub>	2a	3h	82
9	H	H	OMe	H	1i PhCH <sub>2</sub>	2a	3i	45
10	H	OMe	H	H	1j PhCH <sub>2</sub>	2a	3j-7 & 3j-5	83 <sup>d</sup>
11	H	OMe	OMe	OMe	1k PhCH <sub>2</sub>	2a	3k	95
12	Ph	H	H	H	1l PhCH <sub>2</sub>	2a	3l	82
13 <sup>e</sup>					PhCH <sub>2</sub>	2a		60
14	H	H	Cl	H	1n PhCH <sub>2</sub>	2a	3n	17
15 <sup>f</sup>	H	H	H	H	1a CH <sub>3</sub>	2b	3o	54
16 <sup>f</sup>	Me	Me	H	H	1h CH <sub>3</sub>	2b	3p	64
17 <sup>f</sup>	H	OMe	OMe	OMe	1k CH <sub>3</sub>	2b	3q	81
18 <sup>f</sup>	H	OMe	OMe	OMe	1k CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	2c	3r	91
19	H	H	H	H	1a CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub>	2d	3s	71
20	H	OMe	OMe	OMe	1k CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub>	2d	3t	92

图 6

<sup>a</sup> 反应条件: **1** (0.2 mmol), **2** (0.5 mmol), AuNPs/SiO<sub>2</sub> (Au: 5 mol %), 甲苯 (10 mL), O<sub>2</sub> 鼓泡, 110 °C, *t* = 21 h; 除非另外指明。

<sup>b</sup> 产率通过使用 Ph<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> 作为内标物由 <sup>1</sup>H-NMR 测定并基于加入的 **1** 的量计算。

<sup>c</sup> 7-异构体(**3d-7**)和 5-异构体(**3d-5**)的比率为 6:1。

<sup>d</sup> 7-异构体(**3j-7**)和 5-异构体(**3j-5**)的比率为 9:1。

<sup>e</sup> 使用 **2a** (1 mmol) 和 AuNPs/SiO<sub>2</sub> (Au: 10 mol %)

<sup>f</sup> 使用 **2** (1 mmol). 反应在 O<sub>2</sub> 气氛(1 atm)而不是 O<sub>2</sub> 鼓泡下进行。

---

图 6(续)

表 4. 使用“AuNPs/SiO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>”方案合成含氮多杂环化合物.<sup>a</sup>

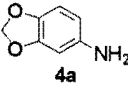
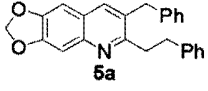
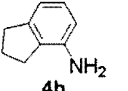
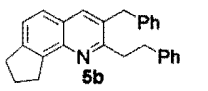
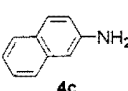
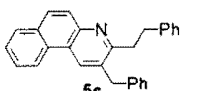
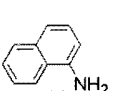
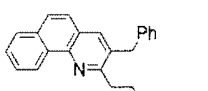
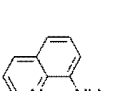
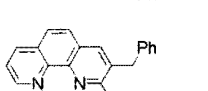
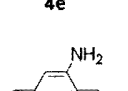
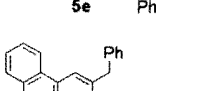
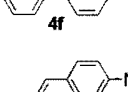
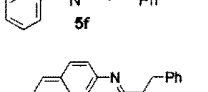
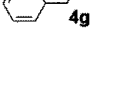
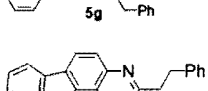
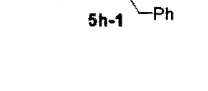

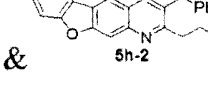
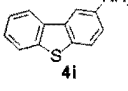
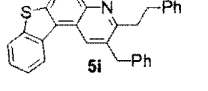
条目	多环苯胺	醛	产物	产率 (%) <sup>b</sup>
1		2a		85
2		2a		93
3		2a		96
4		2a		80
5		2a		82
6		2a		82
7		2a		65
8		2a		82 <sup>c</sup>
				
9		2a		62
10		2a		83

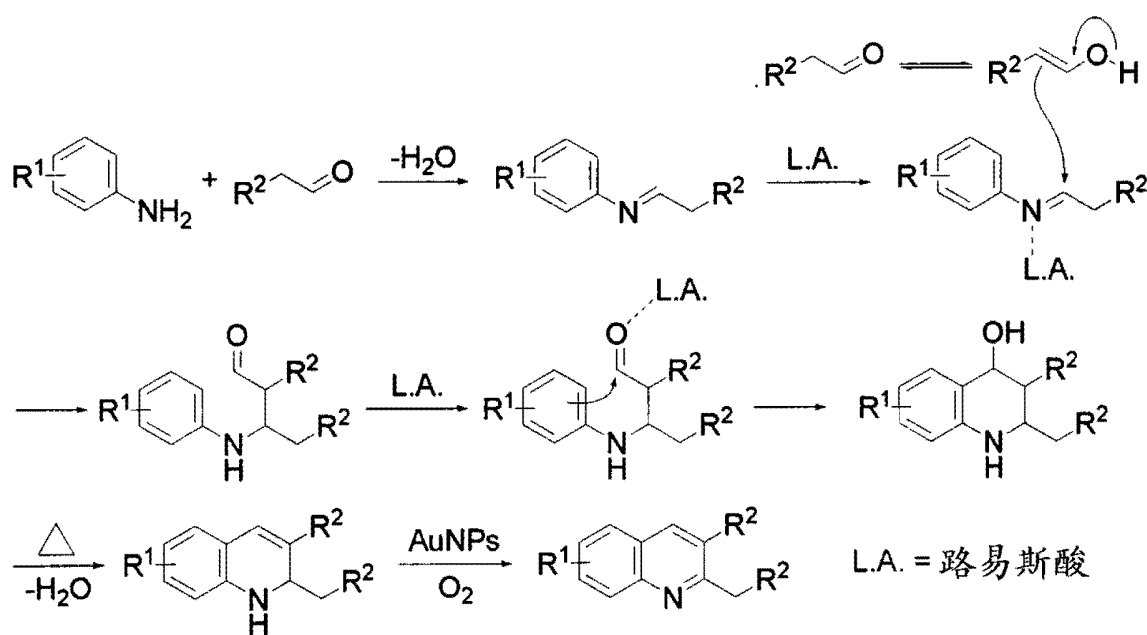
图 7

<sup>a</sup> 反应条件: **4** (0.2 mmol), **2a** (0.5 mmol), AuNPs/SiO<sub>2</sub> (Au: 5 mol %), 甲苯 (10 mL), O<sub>2</sub> 鼓泡, 110 °C, *t* = 21 h; 除非另外指明。

<sup>b</sup> 产率通过使用 Ph<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> 作为内标物由 <sup>1</sup>H-NMR 测定并基于加入的 **4** 的量计算。

<sup>c</sup> **5h-1** 和 **5h-2** 的比率为 2:1。

图 7(续)



方案 1. 建议机理

图 8



1. 一种由苯胺和醛合成喹啉的方法,其包括:  
使氧化剂与所述苯胺和所述醛在催化量的包含负载在氧化硅上的金纳米粒子的催化剂存在下反应以提供所述喹啉。
2. 权利要求 1 的方法,其中所述苯胺具有结构  $R-NH_2$ ,且其中 R 为苯或被取代的苯环。
3. 权利要求 1 的方法,其中所述醛具有结构  $R_1-CHO$ ,且其中  $R_1$  可为烷基(烷基为 1-18 个碳原子的烃)且芳基为芳族环。
4. 权利要求 1 的方法,其中所述氧化剂为氧气。
5. 权利要求 4 的方法,其中将氧气鼓泡到所述反应混合物中。
6. 权利要求 1 的方法,其中所述反应在溶剂中发生且所述溶剂为甲苯。
7. 权利要求 1 的方法,其中所述反应在回流条件下发生。
8. 权利要求 1 的方法,其中所述金纳米粒子具有 1nm-100nm 的平均粒度。
9. 权利要求 1 的方法,其中所述金纳米粒子具有 5nm-75nm 的平均粒度。