

Au 纳米粒子植入 Zr-金属有机框架化合物 (Zr-MOF) 用于催化水介质中的 A^3 -偶联反应

黄金萍, 凌红亚, 李和兴*

(教育部资源化学重点实验室, 上海市教委稀土功能材料重点实验室, 上海师范大学, 上海 200234)

摘要: 水热条件下, $ZrCl_4$ 与 2, 2'-联吡啶-5, 5'-二甲酸 (dipydc) 配位聚合形成 Zr 基金属-有机框架化合物 (Zr-MOF). 将 $HAuCl_4$ 乙醇溶液引入 Zr-MOF 中, Au^{3+} 离子被原位还原得到 Au/Zr-MOF 催化剂. 由于高度分散的极细的金纳米粒子以及底物在催化剂微孔孔道中的吸附和扩散, Au/Zr-MOF 催化剂在各种水介质的 A^3 -偶联反应中显示出较高的活性. 该催化剂便于回收和套用, 在重复使用 5 次后, 催化活性没有显著地降低.

关键词: Au/Zr-MOF 催化剂; A^3 -偶联反应; 水介质; 绿色有机合成

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

以水为介质的有机反应是绿色化学的一个重要分支. 因为以水替代有机溶剂, 能够很大程度地减轻化学生产对环境的危害^[1-2]. 尽管很多研究者专注于研究类似于生物体内酶催化的均相催化剂^[3], 但均相催化剂难以从反应体系中分离也不便于重复使用, 从而造成污染和浪费. 尽管非均相催化剂在循环套用方面具有很大优势, 但由于催化活性位的分散性和扩散限制等原因常常表现出很差的活性^[4]. 近年来, 金催化剂用于有机反应的研究被广泛地开展并取得很大成功^[5-6]. 无论是实验研究还是理论预测均发现 Au 纳米粒子的尺寸大小对其催化活性至关重要^[7]. 要取得高的催化活性, Au 纳米粒子的平均尺寸应该小于 5 nm^[8]. 然而, 这种尺寸的 Au 纳米粒子通常很难从反应体系中分离出来而且在反应中它们之间易发生团聚而使活性降低. 一般的设计思路是合成负载型的 Au 催化剂, 但由于 Au 活性位易于从载体上脱落, 持久性通常很差^[9,11]. 我们曾经报道过以介孔二氧化硅为载体, 通过将 Au 纳米粒子与载体上的巯基配体共价键合, 而使其原位嫁接到介孔二氧化硅中^[12]. 这种制备方法使得 Au 纳米粒子的流失得到很好的抑制, 但 Au 纳米粒子分布不均匀, 同时随着负载量的增加会带来介孔结构的逐渐破坏.

金属有机框架化合物 (MOFs) 作为一种新型的微孔金属-有机杂化材料^[13], 其所具有的高比表面积, 孔性以及可调的孔结构, 使得它在催化^[14-15], 吸附^[16], 化学分离^[17], 传感^[18-19], 药物转移^[20], 和光捕获^[21]等方面受到越来越多的关注. 尽管目前已经有大量的 MOF 材料被合成出来^[22], 但它们在催化方面的报道并不多, 主要是由于由金属和有机配体构建的 MOF 骨架通常在有机反应中表现出很低的活性^[23-24]. 此外, 相对于传统无机材料, MOF 的热稳定性和化学稳定性也限制了其在催化领域的应用. 由于其本身的孔性和孔功能化, MOF 特别适合作为载体植入高度均匀分散的金属纳米粒子^[25-27]. 最近, Lillerud 等^[28-29]报道了 Uio 系列以 $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ 为二级单元、以各种链长的二羧酸配体作为有机连接剂的金属有机框架化合物, 该材料具有很大的比表面积, 无论在水中、大多数有机溶剂中、甚至在强酸或者强碱溶液中都表现出很好的结构稳定性. 这里, 我们采用 2, 2'-联吡啶-5, 5'-二甲酸 (dipydc) 作为有机配体, 合成了具有 UiO-67 结构的 Zr 基 MOF 作为载体. 通过引入 $HAuCl_4$ 乙醇溶液, 期望将 Au^{3+} 离子被原位还原为 Au 纳米粒子, 而吡啶环上的 N 原子起到锚定 Au 纳米粒子的作用, 从而得到由极细的 Au 纳米

收稿日期: 2012-12-03; 修回日期: 2013-01-05.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20825724); 上海市自然科学基金项目 (10dj1400100).

作者简介: 黄金萍 (1964-), 女, 博士研究生.

* 通讯联系人, E-mail: hexing-li@shnu.edu.cn.

粒子高度均匀分散在载体上的 Au/Zr-MOF 催化剂. 并将合成的催化剂用于以水为介质的 A^3 -偶联反应以测试其催化活性.

1 实验部分

1.1 催化剂的合成

Zr-MOF 的合成: 将 $ZrCl_4$ 1.0 mmol, 2, 2'-联吡啶-5, 5'-二羧酸(bpydc) 1.0 mmol 溶解在 50 mL DMF 溶液中, 然后转入 100 mL 水热釜中 120 °C, 24 h. 再通过离心, DMF 洗涤, 浸入 50 mL 甲醇中活化 2 次, 最后在 80 °C 下真空干燥.

Au/Zr-MOF 的合成: 室温下将浓度为 0.068 mol/L 的 $HAuCl_4$ 乙醇溶液逐滴加入到含有 1.0 g Zr-MOF 的 40 mL 甲醇中, 搅拌 2 h, 离心分离保留沉淀, 并用甲醇洗涤 2 次, 60 °C 下真空干燥, 得到 Au/Zr-MOF 催化剂. 通过 ICP 分析 Zr 的含量, 元素分析可以得到 C、N、H 元素的含量(计算值: C 41.3%, H 1.73%, N 8.02%; 实验值: C 38.2%, H 3.89%, N 7.92%). 得到 Zr-MOF 的分子式为 $Zr_{24}O_{120}C_{288}N_{48}H_{144}$. 通过改变 $HAuCl_4$ 溶液的用量, 可以调节 Au 在 MOF 上的负载量, 并通过 ICP 确定. 作为比较, 我们采用四丁基溴化铵在油胺/四氢化萘溶液中还原 $HAuCl_4$ 的方法制得了平均粒径为 3.0 nm 的未固载的自由 Au 纳米粒子^[30-31].

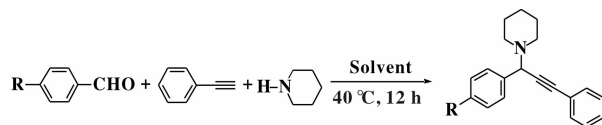
1.2 结构表征

傅里叶变换红外光谱(FT-IR)利用 Nicolet Magna 550 分光仪收集. 材料结构利用 Bragg-Brentano 粉末 X-射线衍射仪(Rigaku D/Max-2000)测试, 石墨单色仪, $Cu\ \lambda_{K\alpha} = 0.15418\ nm$. 形貌和粒子尺寸大小利用透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM-1200EX)观察. N_2 吸附-脱附等温线利用 Quantachrome NOVA 4000e 分析仪在 -196 °C 下测试所得. 比表面积(S_{BET}), 孔容(V_p), 和平均孔径(D_p)分别采用多点 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 分析仪和 Barrett-Joyner Halend (BJH) 模型计算得到. 热重分析和差热分析(TG-DTA)利用 Shimadzu DT-60 测试, 升温速度为 10 °C/min. 表面电子价态利用 X-射线光电子能谱分析仪(XPS, Perkin-Elmer PHI 5000C ESCA), 带能的计算以 C ($C_{1s} = 284.6\ eV$) 作为参考. 另外, Au, Zr 和 C, H, N 的含量分别由等离子体光发射光谱(ICP, Varian VISTA-MPX)和元素分析(Elementar Vario EL)测定.

1.3 活性测试

所有 A^3 -偶联反应均在 40 °C, 反应 12 h, 催化剂中 Au 量为 0.010 mmol, 苯甲醛 0.25 mmol, 苯乙炔 0.30 mmol, 哌啶 0.40 mmol, H_2O 3.0 mL. 产物利用乙酸乙酯萃取, 并用装有 JWDB-5, 95% 二甲基 1-(5%) -二苯基聚硅氧烷色谱柱和 FID 检测器 GC-17A 气相色谱仪 (SHIMADZU) 分析. 程序升温 80 ~ 250 °C, 升温速度 10 °C/min. N_2 为载气, n -癸烷作为内标物. 转化率以苯甲醛计, 因为另外两个反应物苯乙炔和哌啶均为过量. 以商业可得的炔丙基胺为标样, 目标产物的选择性通过计算 GC 测定的炔丙基胺的实测值和通过转化率计算的炔丙基胺的理论值的比例得到. 结果显示, 所有的 A^3 -偶联反应都表现出很好的选择性, 表明产率和转化率基本一致. 每个测试结果至少重复 3 次, 测试误差在可接受的范围内 ($\pm 5\%$).

A^3 -偶联反应方程式:



为了检测催化剂的重复性, 每次反应后将催化剂离心分离, 甲醇洗涤 3 次, 60 °C 真空干燥过夜. 并将催化剂按照与前述相同的条件进行重复使用.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 的 XPS 光谱表明 Au/Zr-MOF 中 Au 带能 BE 为 84.5 eV 对应于 $Au4f_{7/2}$ 能级的金属态 Au^[32]. 与未附载的自由 Au 纳米粒子相比, Au/Zr-MOF 的带能负移 0.6 eV, 而负载后联吡啶环上 N 的带能发生正移, 意味着金纳米粒子与 Zr-MOF 可能存在较强的相互作用, N 原子转移部分电子给 Au 形成 Au—N 键, 导致 N 缺电子.

图 2(a) 显示, 以 $ZrCl_4$ 与 2, 2'-联吡啶-5, 5'-二甲酸(dipydc) 配位聚合形成的载体材料 Zr-MOF 具有完好的结晶结构, 与 Schaate 等^[33-34] 报道的以 4, 4'-联苯二甲酸为有机配体合成的 UiO-67 结构完全相同. 随着 Au 负载量从 0 增加到 9.9%, Au/Zr-MOF 的 XRD 峰未发生明显改变, 说明 Au 纳米粒子的植入不会对骨架产生任何影响. 在 Au 负载量达到 9.9% 时, 并未发现 Au 金属的衍射峰, 可能

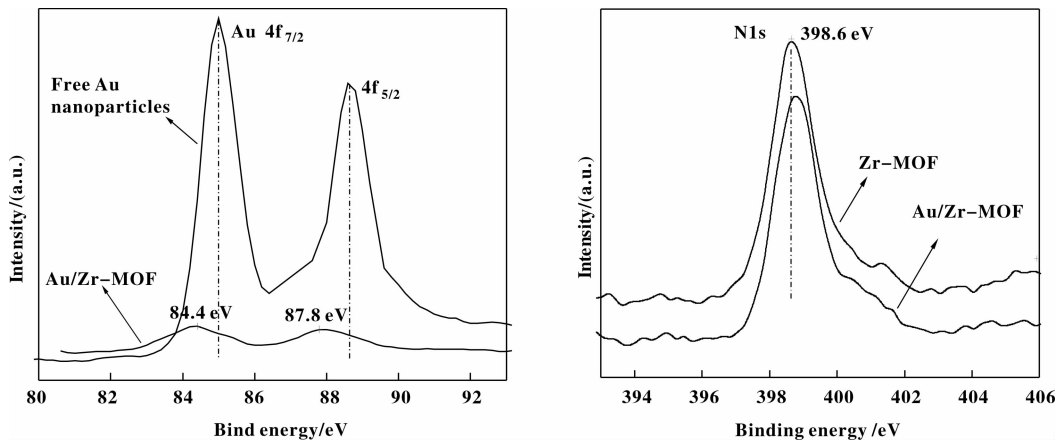


图 1 Au/Zr-MOF, Au 纳米粒子和 Zr-MOF 的 XPS 光谱
Fig.1 XPS spectra of Au/Zr-MOF, free Au nanoparticles and Zr-MOF

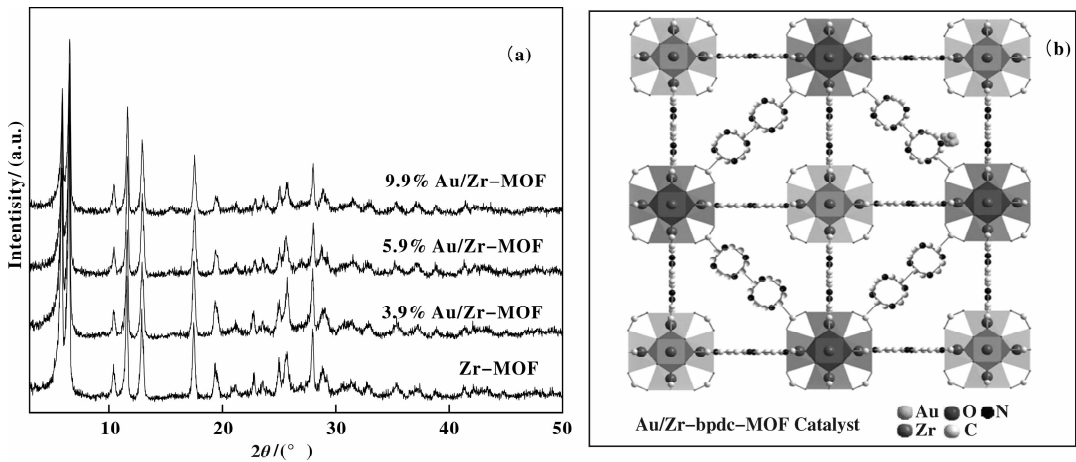


图 2(a) 不同 Au 负载量的 Au/Zr-MOF 的 XRD 图; (b) Au/Zr-MOF 结构示意图
Fig. 2 (a) XRD patterns of Au/Zr-MOF with different Au loadings; (b) Illustration of the structural model of the Au/Zr-MOF

是由于 Au 粒子极小的粒径(<2 nm)和高度的分散性. 图 2(b)为 Au 纳米粒子植入 MOF 孔道中的结构示意图. 图 3(a)的 HRTEM 图显示出均匀分散的

Au 纳米粒子, 图 3(b)显示其粒径分布在 1.5 nm 左右的极窄的范围内.

图 5 的 FT-IR 光谱显示, 与 bpydc 配体相比,

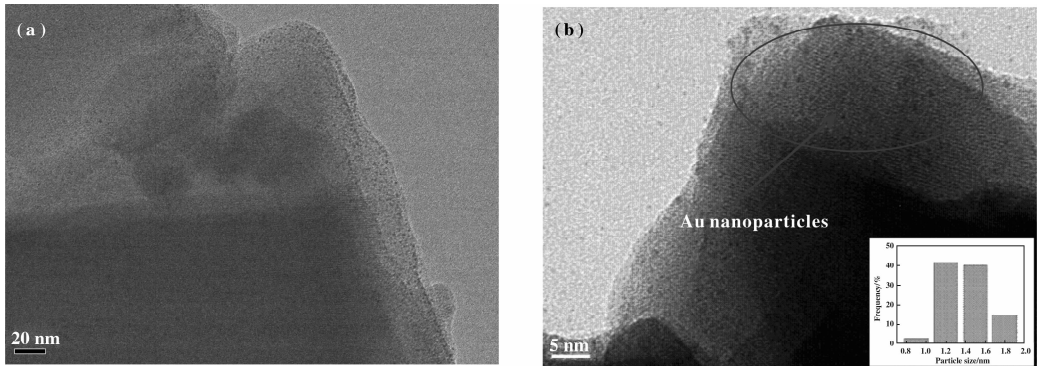


图 3 Au/Zr-MOF 的高分辨 TEM 图, 插图为 3.9% Au/Zr-MOF 的粒径分布
Fig.3 HRTEM image and Au particle size distribution (inset) of 3.9% Au/Zr-MOF

Au/Zr-MOF 和 Zr-MOF 中 $\nu(\text{C}=\text{O})$ $1\,690\text{ cm}^{-1}$ 强振动带和 $2\,560\sim3\,100\text{ cm}^{-1}$ 的缺失意味着由于 Zr 离子与 2, 2'-联吡啶-5, 5'-二甲酸(dipyc)配位后羧基的完全去质子化^[35-36]. Zr-MOF 和 Au/Zr-MOF 在 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 处的振动对应于酰胺中的 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 表明孔道中 DMF 溶剂分子的存在. 同时, 与 Zr-MOF 相比, Au/Zr-MOF 在 $1\,590$ 和 $1\,370\text{ cm}^{-1}$ 处的联吡啶特征吸收带表现出轻微的蓝移, 进一步证明金属 Au 和 bpydc 配体中 N 原子的配位^[37].

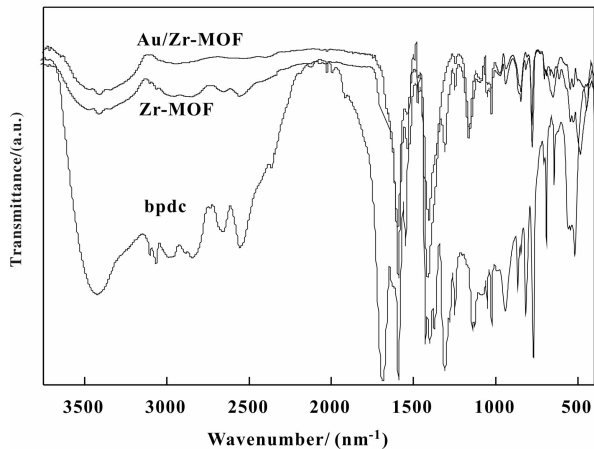


图 4 3.9% Au 负载量的 Au/Zr-MOF, Zr-MOF 和 bpydc 配体的 FT-IR 光谱
Fig. 4 FT-IR spectra of 3.9% Au/Zr-MOF, Zr-MOF and bpydc-ligand

图 5 显示的 I 型吸附-脱附等温线表明 Zr-MOF 和 Au/Zr-MOF 为典型的微孔结构^[38]. Zr-MOF 比表面积和孔体积分别为 $1\,689\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.75\text{ cm}^3/\text{g}$,

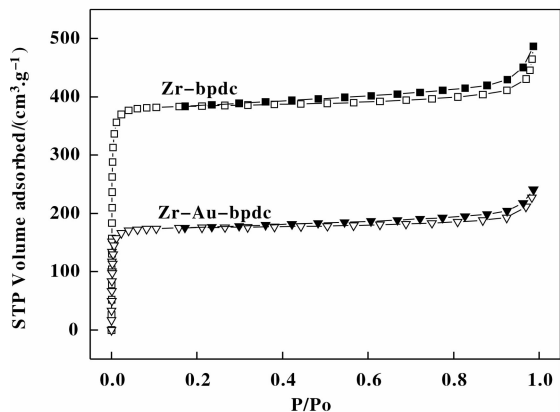


图 5 3.9% Au/Zr-MOF 和 Zr-MOF. N_2 吸附-脱附等温线
Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherms of 3.9% Au/Zr-MOF and Zr-MOF

与文献^[34]报道的 Uio-67 ($S_{\text{BET}} = 1877\text{ m}^2/\text{g}$, 微孔体积 $V_{\text{micro}} = 0.85\text{ cm}^3/\text{g}$) 基本一致. 而负载 Au 后, Au/Zr-MOF 比表面积和孔体积均急剧降低到 $246\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.10\text{ cm}^3/\text{g}$. 图 3 中 Au 纳米粒子的粒径分布在 $0.8\sim1.8\text{ nm}$ 左右, 而文献报道的 Uio-67 材料的孔径在 $1.2\sim1.6\text{ nm}$ ^[34], 这意味着 Au 纳米粒子可能占据了 Zr-MOF 的微孔孔道.

图 6 为 3.9% Au/Zr-MOF 的 TG-DTA 曲线. 第一个吸热峰出现在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 对应于 9% 的热失重, 为材料表面吸附的甲醇和水的失去. $300\sim400\text{ }^\circ\text{C}$ 出现的第二个吸热峰对应于 10% 的失重, 这是由于材料失去孔道中的溶剂分子 DMF 的缘故. 这一结果与以上 FT-IR 光谱分析相符合. 450 到 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 之间强烈的放热峰以及 46% 的失重归因于有机骨架的燃烧, 由此看出 Au/Zr-MOF 显示出较高的热稳定性.

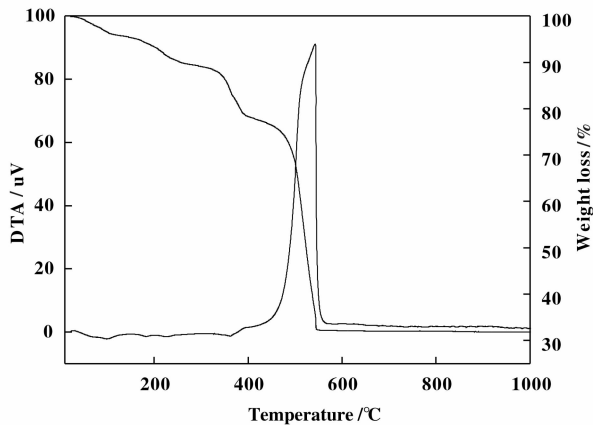


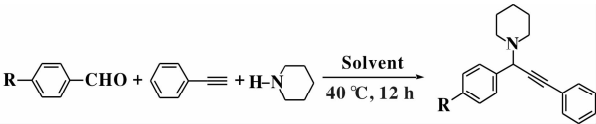
图 6 3.9% Au/Zr-MOF 的 TG-DTA 曲线
Fig. 6 TG-DTA curves of the 3.9% Au/Zr-MOF

2.2 催化活性

表 1 为不同溶剂条件下, 苯甲醛、苯乙炔和吡啶的 A^3 -偶联反应产率. 图 7 的反应进程图显示, 温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 12 h 为最佳反应时间. 提高反应温度, 并不能提高产物的得率, 这是由于温度提高, 加剧了 Au 纳米粒子的团聚, 导致其活性下降的缘故. 表 1 显示, 相同反应条件下, Au/Zr-MOF 的催化活性明显好于 HAuCl_4 均相催化剂. 水介质中的 A^3 -偶联反应显示出与最优的有机溶剂介质如氯仿和四氢呋喃等相当的活性, 因此选择水作为溶剂以避免有机溶剂的污染, 达到保护环境的目的.

表 1 3.9% Au/Zr-MOF 催化的 A³-偶联反应在不同溶剂中的得率

Table 1 Effect of solvent on A³-coupling reaction catalyzed by 3.9% Au/Zr-MOF^a



Solvent	Yield/%	Solvent	Yield/%
Toluene	64	1, 4-dioxane	15
DMF	35	H ₂ O	68
Chloroform	71	H ₂ O ^b	59
THF	68	Free of solvent	35

a. Reaction conditions: Au/Zr-MOF catalyst containing 0.010 mmol Au, 0.25 mmol benzaldehyde, 0.30 mmol phenylacetylene, 0.40 mmol piperidine and 3.0 mL solvent, reaction temperature = 80 °C, reaction period = 12 h
b. 0.010 mmol HAuCl₄ as catalyst.

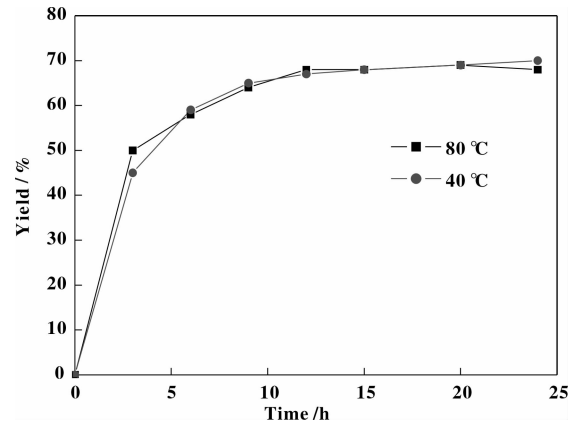


图 7 Au/Zr-MOF 催化的 A³-偶联反应, 温度为 40 和 80 °C 时的进程图

Fig. 7 Progress of A³-coupling reaction catalyzed by Au/Zr-MOF under 40 and 80 °C, respectively
The reaction conditions are given in Table 2

表 2 表明水介质中 3.9% Au/Zr-MOF 催化的芳醛、苯乙炔和哌啶的 A³-偶联反应中, 苯甲醛上 CH₃, -CH₃O, 或 -OH 基的存在降低了反应活性, 可能是由于带给电子基醛的亲电性较差, 导致该类底物的活性较低, 不利于反应的进行. 相反, 苯甲醛上 -NO₂ 的存在大大提高了反应效率, 从另一方面证实了吸电子基对活化 C—C 键的促进作用^[39]. 脂肪醛的反应活性(Entry 7、8)略低于芳香醛, 与该类反应的活化机理相一致. 为了证明 Au⁰ 活性位是否负载在 Zr-MOF 或者从载体上流失的催化剂是否是真正的活性位, 按照 Snelders 等^[40] 提出的程序

进行以下实验: 首先, 按照表 2 的实验条件, 在水介质中让反应进行 6 h, 使反应物转化率超过 35%, 然后将催化剂过滤除去, 使反应在没有催化剂的情况下继续进行 6 h. 在此情况下, 反应物的转化率和产物的得率均为零. 由此证明 Au/Zr-MOF 是真正的非均相催化剂.

Au/Zr-MOF 的循环套用. 图 8 显示, 该催化剂在 A³-反应中重复使用 5 次后, 活性未见严重的下降. ICP 分析显示, 反应 5 轮后, 仅有 0.30% Au 从载体 Zr-MOF 上流失. 同时图 9 的 XRD 图证实了

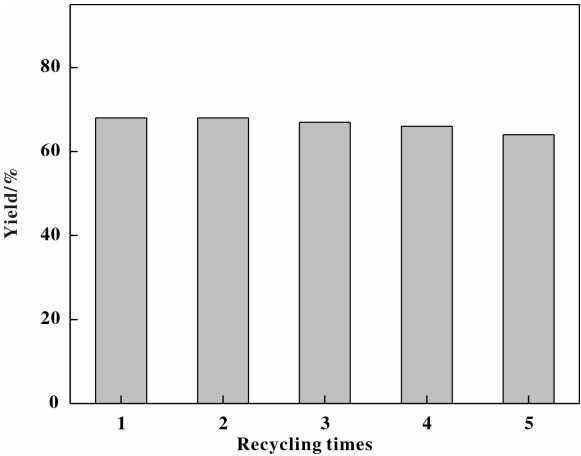
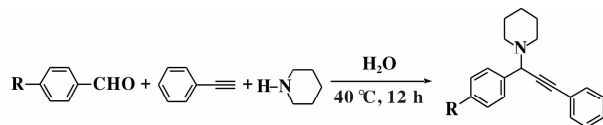
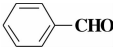
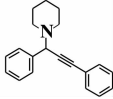
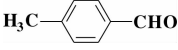
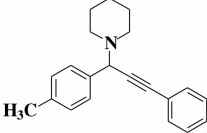
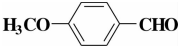
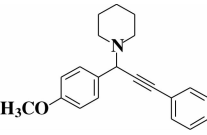
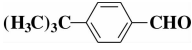
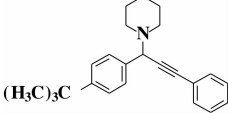
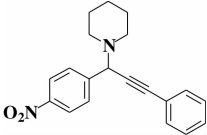
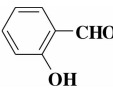
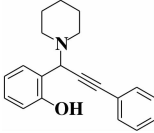
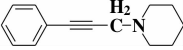
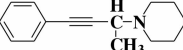


图 8 3.9% Au 负载量的 Au/Zr-MOF 催化剂在水介质中苯甲醛、苯乙炔和哌啶的 A³-偶联反应中的套用

Fig. 8 Durability test of the Au/Zr-MOF catalyst with 3.9% Au loading in water-medium A³-coupling reaction with benzaldehyde, phenylacetylene and piperidine.
Reaction conditions are given in Table 2

表 2 3.9% Au/Zr-MOF 催化的芳醛、苯乙炔和哌啶的 A³-偶联反应^aTable 2 A³-coupling reaction of aromatic aldehydes, phenylacetylene and piperidine on 3.9% Au/Zr-MOF catalyst^a

Entry	Aldehyde	Product	Yield/%
1			67
2			54
3			47
4			45
5			92
6			49
7			56
8			48

a. Reaction conditions: Au/Zr-MOF catalyst containing 0.010 mmol Au, 0.25 mmol benzaldehyde, 0.30 mmol phenylacetylene, 0.40 mmol piperidine and 3.0 mL H₂O, reaction temperature = 80 °C, reaction period = 12 h

Zr-MOF 晶体结构在 5 次反应后基本保持, 而图 10 中高分辨 TEM 显示, 使用 5 次后虽然 Au 纳米粒子有变大的趋势, 但并没出现严重的团聚, 表明 Zr-MOF 的微孔骨架对 Au 起到了很好的支撑和保护. 这些分析结果很好地解释了 Au/Zr-MOF 催化剂的持久耐用性.

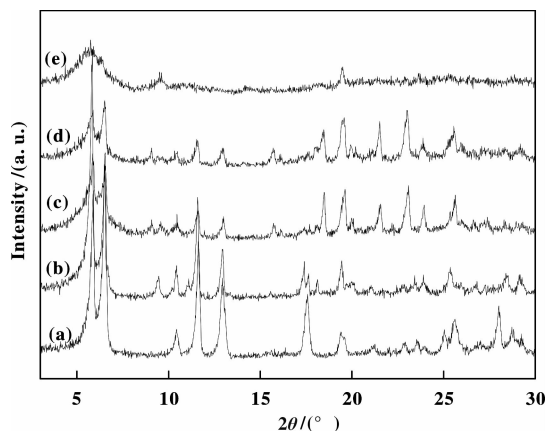


图 9 Au/Zr-MOF 催化剂在 A³-偶联反应中使用 (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, and (e) 5 次后的 XRD 图
Fig. 9 XRD patterns of Au/Zr-MOF catalyst after being used repetitively five times in A³-coupling reaction
Reaction conditions are given in Table 2

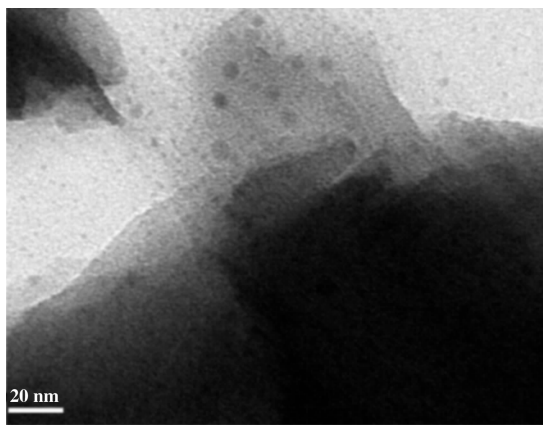


图 10 Au/Zr-MOF 催化剂在 A³-偶联反应中使用 5 次后的 TEM 图
Fig. 10 HRTEM image of Au/Zr-MOF catalyst after being used repetitively five times in A³-coupling reaction
Reaction conditions are given in Table 2

离子, 简便地制得了均匀分散的 Au/Zr-MOF 催化剂. 由于 Au 纳米粒子极细的粒径(0.8 ~ 1.8 nm) 以及反应物分子易于吸附和扩散到 MOF 微孔孔道中, 40 °C 时, Au/Zr-MOF 催化剂在以水为介质的各种 A³-偶联反应中表现出较高的活性和选择性. 同时, 由于载体 Zr-MOF 稳定的结构和 Au 纳米粒子与载体通过 Au-N 键形成的强相互作用有效地防止了 Au 活性位的流失, 表现出极好的循环套用性. 该催化剂的固载方法可为设计其它工业用催化剂所借鉴.

参考文献:

- [1] Lindström U M. Stereoselective organic reactions in water [J]. *Chem. Rev.*, 2002, **102**: 2751–2772.
- [2] Li C J, Chan T H. *Comprehensive Organic Reactions in Aqueous Media* 2nd ed [M]. Wiley: New York, 2007, 68.
- [3] Wang W, Hammond G B, Xu B. Ligand effects and ligand design in homogeneous gold(I) catalysis [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**: 5697–5705.
- [4] González-arellano C, Abad A, Corma A, *et al.* Catalysis by gold (I) and gold(III): a parallelism between homogeneous and heterogeneous catalysts for copper-free Sonogashira cross-coupling reactions [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**: 1536–1538.
- [5] Zhang G, Peng, Y, Cui L, *et al.* Gold-catalyzed homogeneous oxidative cross-coupling reactions [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**: 3112–3115.
- [6] Zhang X, Llabrés i Xamena F X, Corma A. Gold(III)-metal organic framework bridges the gap between homogeneous and heterogeneous gold catalysts [J]. *J. Catal.*, 2009, **265**: 155–160.
- [7] Hashmi A S, Hutchings G J. Gold catalysis [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**: 7896–7936.
- [8] Ishida T, Nagaoka M, Akita T H. Deposition of gold clusters on porous coordination polymers by solid grinding and their catalytic activity in aerobic oxidation of alcohols [J]. *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**: 8456–8460.
- [9] Chen L, Hu J, Richards R. Intercalation of aggregation-free and well-dispersed gold nanoparticles into the walls of mesoporous silica as a robust “green” catalyst for n-alkane oxidation [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **131**: 914–915.
- [10] Mitsudome T, Nougima A, Mizugaki T, *et al.* Supported gold nanoparticle catalyst for the selective oxidation of silanes to silanols in water [J]. *Chem. Commun.*,

3 结 论

我们以 Zr 基金属有机框架化合物(Zr-MOF)为载体, 通过引入 HAuCl₄ 乙醇溶液并原位还原 Au³⁺

- 2009, 5302–5304.
- [11] Jiang H L, Liu B, Akita T, *et al.* Au@ ZIF-8: CO oxidation over gold nanoparticles deposited to metal-organic framework [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**: 11302–11303.
- [12] Zhu F X, Wang W, Li H X. Water-medium and solvent-free organic reactions over a bifunctional catalyst with Au nanoparticles covalently bonded to HS/SO₃H functionalized periodic mesoporous organosilica [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**: 11632–11640.
- [13] Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, *et al.* A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area [J]. *Science*, 2005, **309**: 2040–2042.
- [14] Wang C, Zheng M, Lin W J. Asymmetric catalysis with chiral porous metal-organic frameworks: critical issues [J]. *Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**: 1701–1709.
- [15] Henschel A, Gedrich K, Kraehnert R, Kaskel S. Catalytic properties of MIL-101 [J]. *Chem. Commun.*, 2008, 4192–4194.
- [16] Li J R, Kuppler R J, Zhou H C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**: 1477–1504.
- [17] Banerjee R, Furukawa H, Britt D. Control of pore size and functionality in isoreticular zeolitic imidazolate frameworks and their carbon dioxide selective capture properties [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**: 3875–3877.
- [18] Kent C A, Liu D, Ma L, *et al.* Light harvesting in microscale metal-organic frameworks by energy migration and interfacial electron transfer quenching [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**: 12940–12943.
- [19] Kent C A, Liu D, Meyer T J, *et al.* Amplified luminescence quenching of phosphorescent metal-organic frameworks [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**: 3991–3994.
- [20] Della Rocca J, Liu D, Lin W. Nanoscale metal-organic frameworks for biomedical imaging and drug delivery [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2011, **44**: 957–968.
- [21] Cheng W, Zhigang X, Kathryn E, *et al.* Doping metal-organic frameworks for water oxidation, carbon dioxide reduction, and organic photocatalysis [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**: 13445–13454.
- [22] Sudik A C, Cote A P, Yaghi O M. Metal-organic frameworks based on trigonal prismatic building blocks and the new “acs” topology [J]. *Inorg. Chem.*, 2005, **44**: 2998–3000.
- [23] Corma A, García H, Llabrés i Xamena F X. Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis [J]. *Chem. Rev.*, 2010, **110**: 4606–4655.
- [24] Wang Z, Chen G, Ding K. Self-supported catalysts [J]. *Chem. Rev.*, 2008, **109**: 322–359.
- [25] Hwang Y K, Hong D Y, Chang J S, *et al.* Amine grafting on coordinatively unsaturated metal centers of MOFs: consequences for catalysis and metal encapsulation [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**: 4144–4148.
- [26] Llabrés i Xamen, F X, Abad A, Corma A. *et al.* MOFs as catalysts: Activity, reusability and shape-selectivity of a Pd-containing MOF [J]. *J. Catal.*, 2007, **250**: 294–298.
- [27] Pan Y, Yuan B, Li Y, *et al.* Multifunctional catalysis by Pd@ MIL-101: one-step synthesis of methyl isobutyl ketone over palladium nanoparticles deposited on a metal-organic framework [J]. *Chem. Commun.*, 2010, **46**: 2280–2282.
- [28] Cavka J H, Jakobsen S, Olsbye U, *et al.* A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**: 13850–13851.
- [29] Kandiah M, Nilsen M H, Usseglio S, *et al.* Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs [J]. *Chem. Mater.*, 2010, **22**: 6632–6640.
- [30] Kyriakou G, Beaumont S K, Humphrey S M, *et al.* Sonogashira coupling catalyzed by gold nanoparticles: does homogeneous or heterogeneous catalysis dominate? [J]. *Chem. Cat. Chem.*, 2012, **2**: 1444–1449.
- [31] Wu M L, Chen D H, Huang T C. Preparation of Au/Pt bimetallic nanoparticles in water-in-oil microemulsions [J]. *Chem. Mater.*, 2001, **13**: 599–606.
- [32] Casaletto M P, Longo A, Martorana A, *et al.* XPS study of supported gold catalysts: the role of Au⁰ and Au⁺⁶ species as active sites [J]. *Surf. Interface Anal.*, 2006, **38**: 215–218.
- [33] Schaate A, Roy P, Godt A, *et al.* Modulated synthesis of Zr-based metal-organic frameworks: from nano to single crystals [J]. *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**: 6643–6651.
- [34] Sachin C, Jenny G. V, Diego G, *et al.* H₂ storage in isostructural UiO-67 and UiO-66 MOFs [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**: 1614–1626.
- [35] Volkringer C, Leclerc H, Lavalley J C, *et al.* A infrared spectroscopy investigation of the acid sites in the metal-organic framework aluminum trimesate MIL-100 (Al) [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**: 5710–5719.
- [36] Serra-Crespo P, Ramos-Fernandez E V, Gascon J, *et al.* Synthesis and characterization of an amino functionalized

- MIL-101(Al): separation and catalytic properties [J]. *Chem. Mater.*, 2011, **23**: 2565–2572.
- [37] Wang D, Zhang Y, Cai R, *et al.* Triazole-Au(I) complex as chemoselective catalyst in promoting propargyl ester rearrangements [J]. *J. Org. Chem.*, 2011, **7**: 1014–1020.
- [38] Banerjee R, Phan A, Wang B, *et al.* High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture [J]. *Science*, 2008, **319**: 939–943.
- [39] Li P, Wang L, Zhang Y, Wang M. Highly efficient three-component (aldehyde-alkyne-amine) coupling reactions catalyzed by a reusable PS-supported NHC-Ag(I) under solvent-free reaction conditions [J]. *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**: 6650–6654.
- [40] Snelders D J M, Koten G V, Klein Gebbink, R J M. Hexacationic dendriphos ligands in the Pd-catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction: scope and mechanistic studies [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**: 11407–11416.

Au Nanoparticles Deposited on Zr-Based Metal-Organic Framework as an Active and Reusable Catalyst in Water-Medium A³-Coupling Reactions

HUANG Jin-ping, LING Hong-ya, LI He-xing*

(The Education Ministry Key Lab of Resource Chemistry, Shanghai Key Laboratory of Rare Earth Functional Rare Earth Functional Materials, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

Abstract: Zr-based metal-organic framework (Zr-MOF) was synthesized by coordinated polymerization between ZrCl₄ and 2, 2'-bipyridine-5, 5'-dicarboxylate acid under hydrothermal condition. The Au/Zr-MOF was then prepared by in situ reduction during impregnation of Zr-MOF with HAuCl₄ ethanol solution. The as-prepared catalyst exhibited high activity in various water-medium A³-coupling reactions owing to the uniform dispersion of Au nanoparticles with very small size and the facilitated diffusion and adsorption of reactant molecules in the micropores. Moreover, the catalyst could be easily recycled and used repetitively for at least 5 times without significant decrease in activity.

Key words: Au/Zr-MOF catalyst; A³-coupling reaction; water-medium; green organic synthesis