

氨水改性氧化石墨烯高效催化 Knoevenagel 缩合反应

薛冰, 刘香梅, 柳娜, 朱家贵, 李永昕

(常州大学 石油化工学院 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘要: 通过浸渍法制备了氨水改性氧化石墨烯, 考察了其在苯甲醛和丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应中的催化性能。通过 X 射线粉末衍射 (XRD)、拉曼光谱 (Raman)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、NH₃ 程序升温脱附 (NH₃-TPD)、元素分析等对催化剂进行了表征, 考察了工艺条件对其催化性能的影响。结果表明: 氨水改性氧化石墨烯可以有效地将 NH₄⁺ 固载于氧化石墨烯表面; 氧化石墨烯经氨水改性后在苯甲醛和丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应中表现出良好的催化性能, 随着改性实验中氨水质量分数的增加, 催化剂的活性不断增加。以质量分数 5% 的氨水为改性剂制备的催化剂 (AW-GO-5%) 在 60 °C、4 h 下催化苯甲醛和丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应, 苯甲醛的转化率达 93.6%, 产物苄亚基丙二腈的选择性为 94.8%, 该催化剂重复使用 4 次后催化活性仍较高。

关键词: 氧化石墨烯; 氨水; 改性; 羧酸铵; Knoevenagel 缩合; 催化技术

中图分类号: TQ241.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)09-1529-07

Highly Efficient Aqueous Ammonia Modified Graphene Oxide for Knoevenagel Condensation

XUE Bing, LIU Xiang-mei, LIU Na, ZHU Jia-gui, LI Yong-xin

(*Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China*)

Abstract: A series of aqueous ammonia modified graphene oxide samples were prepared by impregnation method and used to catalyze Knoevenagel condensation reaction between benzaldehyde and malononitrile. The prepared materials were characterized by X-ray diffraction, Raman spectra, Fourier transform infrared spectroscopy, NH₃-TPD and elemental analysis. Moreover, the influence of technological conditions on the performance of catalyst was investigated. The results indicated that NH₄⁺ was successfully immobilized on the surface of graphene oxide. The aqueous ammonia modified graphene oxide samples exhibited excellent catalytic performances in the Knoevenagel condensation reaction between benzaldehyde and malononitrile. The catalytic activity increased gradually with increasing the concentration of aqueous ammonia. 93.6% benzaldehyde conversion and 94.8% benzylidene malononitrile selectivity were obtained when the reaction was carried out at 60 °C for 4 h in the presence of aqueous ammonia (5% mass fraction) modified graphene oxide (AW-GO-5%). Catalytic activity was still excellent after the AW-GO-5% catalyst could be recycled four times.

Key words: graphene oxide; aqueous ammonia; modification; ammonium carboxylate; Knoevenagel condensation; catalysis technology

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (21376032, 21673024)

Knoevenagel 缩合是指在弱碱催化下, 含有活泼亚甲基的化合物与醛或酮发生失水缩合生成 α, β -不饱和羰基化合物的反应, 被广泛应用于有机合成中^[1-2]。在 Knoevenagel 缩合反应中, 传统的碱性催化剂大都为含氮化合物, 如吡咯、吡啶、氨、伯胺、仲胺等物质^[3-5], 虽然催化活性较高, 但催化剂与产物不易分离, 催化剂回收利用困难。随着绿色、环保理念的深入, 开发环境友好的催化剂体系越来越重要。相比传统的均相碱性催化体系, 以固体碱参与的多相催化体系具有选择性高、产物易于分离、催化剂可循环使用等优点, 尤其在精细化学品合成方面具有明显的优势, 有望成为新型的环保催化材料。

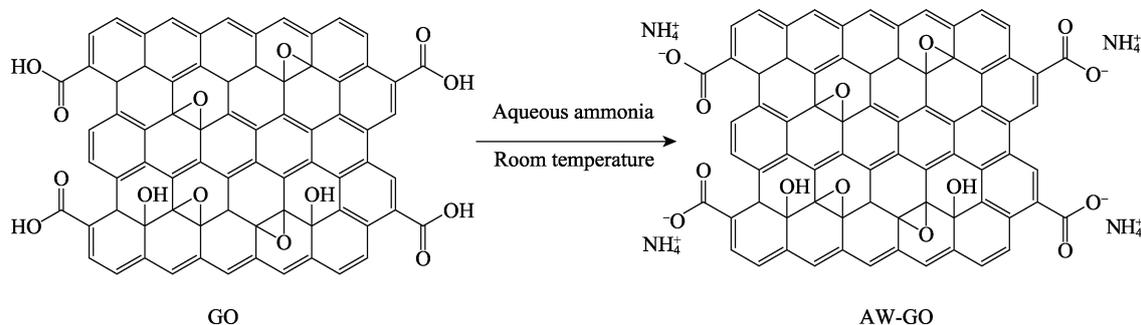
氧化石墨烯 (Graphene oxide, GO) 具有多种独特的物理化学性质, 能够代替传统的碳材料被广泛应用于各领域, 包括光催化、电化学、导电材料以及催化领域^[6-9]。考虑到 GO 表面含有丰富的含氧官能团, 如羟基、羧基和环氧基, 很多研究者都曾尝试将氮原子掺杂在氧化石墨烯中, 从而获得碱性催化剂^[10-12]。但氮掺杂过程往往需要经历长时间高温反应, 不仅能耗较高, 而且所使用的氮源多为有机胺, 毒性较大。

为此, 本文以氨水为氮源, 通过简单浸渍处理获得氨水改性氧化石墨烯催化剂, 并将其用于 Knoevenagel 缩合反应。在此基础上考察了工艺条件对其催化性能的影响。本文为制备用于 Knoevenagel 缩合反应的氨水改性氧化石墨烯固体催化剂提供了一种简易的方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

鳞片石墨 (平均粒径 44 μm), 青岛金日来石墨



1.3 性能评价

采用 Knoevenagel 缩合反应为探针反应评价催化剂的催化性能。称取 0.33 g (5 mmol) 丙二腈, 用 1 mL 移液枪量取 0.5 mL (5 mmol) 苯甲醛、5 mL 乙腈和 0.3 mL 正癸烷于 50 mL 的两口烧瓶中, 混合均匀后取样分析。然后, 在圆底烧瓶中加入 150 mg

有限公司; 硫酸 (质量分数 98%)、盐酸 (质量分数 36%)、NaNO₃ (AR)、KMnO₄ (AR)、质量分数 30% H₂O₂ (AR)、氨水 (质量分数 25%)、苯甲醛 (AR)、丙二腈 (AR)、乙腈 (AR)、正癸烷 (AR)、碳酸铵 (AR)、醋酸铵 (AR), 购于国药集团; 去离子水, 自制。

日本理学公司 D/Max 2500PC 型 X 射线衍射仪; 法国 HORIBA 公司的 LabRam HR Evolution 激光拉曼光谱仪; 德国 Bruker 光谱仪器公司生产的 TENSOR 27 型傅里叶红外光谱仪; 美国 Quantachrome 公司的 CHEMBET-3000 型化学吸附仪; 美国 Perkin Elmer 公司生产的 EA2400 II 型元素分析仪。

1.2 制备

1.2.1 氧化石墨烯的制备

石墨预处理: 将天然鳞片石墨置于烧杯中, 加入适量质量分数为 5% 的稀盐酸, 磁力搅拌 1 h 后用砂芯漏斗抽滤分离出黑色固体, 将其在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 24 h, 备用。

氧化石墨烯制备过程参照文献^[13-14]方法。

1.2.2 氨水改性氧化石墨烯的制备

分别向 10 mL 氨水 (质量分数 25%) 中加入 0、6.7、15、40、115、240 mL 去离子水, 分别得质量分数为 25%、15%、10%、5%、2%、1% 的氨水。分别称取 200 mg 氧化石墨烯置于 50 mL 烧杯中, 用滴管分别吸取上述不同质量分数的氨水 1 mL, 滴加到氧化石墨烯上, 将氧化石墨烯粉末与氨水混合均匀, 然后将其置于表面皿中敞口干燥后研磨成粉末, 即得到氨水改性氧化石墨烯样品, 记为 AW-GO- x (其中, x 代表所用氨水的质量分数)。改性原理^[15]如下所示。

催化剂, 将烧瓶置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 油浴锅中反应 4 h (烧瓶上方用冷凝水回流)。反应结束, 取出烧瓶冷却至室温, 将反应液离心分离, 取上清液, 采用 SP-6890 气相色谱仪对产物进行分析, 色谱柱为 FFAP 毛细管柱 (50 m \times 0.32 mm \times 25 μm), FID 检测器, 气化室温度和检测器温度均为 250 $^{\circ}\text{C}$ 。柱温为程序升温:

100 保持 5 min, 之后以 20 /min 的速率升至 180 , 并保持 5 min。分流比为 30 : 1, 进样量 0.3 μL 。以没有催化剂存在下的实验为空白实验。

采用内标法 (正癸烷作内标^[16]) 计算反应物苯甲醛的转化率和目标产物的选择性。副产物为苯甲酸。反应前, 正癸烷和苯甲醛的峰面积分别为 $S_{\text{C10-0h}}$ 和 $S_{\text{BA-0h}}$, 反应 t h 后, 正癸烷、苯甲醛和目标产物苄亚基丙二腈的峰面积分别为 $S_{\text{C10- t h}}$ 、 $S_{\text{BA- t h}}$ 和 $S_{\text{BDM- t h}}$ 。苯甲醛和苄亚基丙二腈的响应因子分别为 f_{BA} 和 f_{BDM} 。苯甲醛的转化率和目标产物的选择性计算公式如下:

$$\text{Conv.} / \% = \frac{\frac{S_{\text{BA-0h}} \cdot f_{\text{BA}} - S_{\text{BA- t h}} \cdot f_{\text{BA}}}{S_{\text{C10-0h}} \cdot f_{\text{BA}}}}{\frac{S_{\text{BA-0h}} \cdot f_{\text{BA}}}{S_{\text{C10-0h}}}} \times 100$$

$$\text{Sel.} / \% = \frac{\frac{S_{\text{BDM- t h}} \cdot f_{\text{BDM}}}{S_{\text{C10- t h}}}}{\frac{S_{\text{BA-0h}} \cdot f_{\text{BA}} - S_{\text{BA- t h}} \cdot f_{\text{BA}}}{S_{\text{C10-0h}}}} \times 100$$

1.4 催化剂重复使用性能测定

反应结束后, 将所得固液混合物进行抽滤, 并用 50 mL 无水乙醇充分淋洗, 得到黑色固体, 50 真空干燥 12 h 后循环使用。

1.5 表征与测试

采用 X 射线衍射仪对样品进行物相分析, 使用 $\text{Cu } K_{\alpha}$ 辐射作为射线源 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 在管电压 40 kV、管电流 40 mA 条件下扫描, 扫描速度为 $1^{\circ}/\text{min}$, 2θ 扫描范围为 $5^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。晶面间距可由 Bragg 方程 ($2d\sin\theta = n\lambda$) 计算得出。

采用激光拉曼光谱仪对样品进行 Raman 光谱测试, 激发源波长为 532 nm。

采用傅里叶变换红外光谱仪分析样品表面的特征基团, 分辨率为 4.00 cm^{-1} , 采用 KBr 压片法进行检测。KBr 和样品以 50 : 1 的质量比混合, 在红外灯的照射下研磨均匀并压制成圆片, 室温下扫描, 扫描范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

通过 NH_3 -TPD 对 GO 表面酸性进行表征, 具体操作步骤为: 首先, 在氦气气氛下将 GO 粉末从 150 以 10 /min 速率升温至 550 , 并在 550 $^{\circ}\text{C}$ 下继续吹扫 1 h, 然后降至 30 。随后, 将载气切换为氨氮混合气 (NH_3 体积分数 10%), 以 30 mL/min 的流量吸附 30 min 后, 将载气切换为氦气, 并在 30 下吹扫 1 h, 待基线稳定后升温, 以 10 /min 升到 550 , 记录信号。

采用 X 射线光电子能谱仪对样品进行元素分析。以 $\text{Mg } K_{\alpha}$ 射线为激发源, 结合能以 C 1s 的结合能 (284.6 eV) 进行校正。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

图 1 为 GO、AW-GO-1%、AW-GO-5%、AW-GO-25% 的 XRD 图。由图 1 可见, 氧化石墨烯在 $2\theta = 12.3^{\circ}$ 处有明显的尖锐衍射峰, 对应于 (001) 晶面^[17]。AW-GO-1% 和 AW-GO-5% 分别在 $2\theta = 11.8^{\circ}$ 和 11.1° 处有明显的衍射峰, 相比于氧化石墨烯 (001) 晶面峰的位置均向小角方向移动, 并且峰强度降低, 峰变宽, 说明样品的结晶度下降, 氧化石墨烯的结构有序性在氨水改性后降低。而 AW-GO-25% 的 (001) 晶面峰的位置与 AW-GO-5% 相比无较大变化。

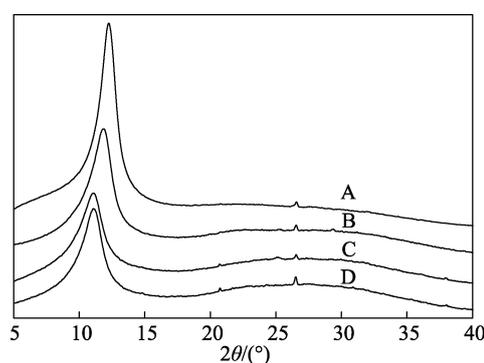


图 1 GO (A)、AW-GO-1% (B)、AW-GO-5% (C)、AW-GO-25% (D) 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of GO (A), AW-GO-1% (B), AW-GO-5% (C), AW-GO-25% (D) samples

图 2 为 GO、AW-GO-1%、AW-GO-5%、AW-GO-25% 的拉曼谱图。由图 2 可知, 样品在 1355 和 1593 cm^{-1} 处均有明显的振动峰, 对应氧化石墨烯的 D 峰和 G 峰^[18]。D 峰对应的强度 (I_{D}) 代表碳材料的结构不完整性和无序性; 而 G 峰对应的强度 (I_{G}) 代表碳材料的完整性和有序性。与 GO 的 Raman 谱图相比, AW-GO-1%、AW-GO-5%、AW-GO-25% 的两个特征峰位置均没有明显的改变, 只是峰强度降低。说明改性之后, 氧化石墨烯的结构没有发生很大改变。但 AW-GO-1%、AW-GO-5%、AW-GO-25% 的 D 峰与 G 峰的强度比值 ($I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$) 与 GO 相比有所增大, 说明氧化石墨烯的结构有序性在氨水改性后降低。随着改性过程中氨水质量的增加, $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 逐渐增大, 说明样品表面缺陷位逐渐增多。

图 3 为 GO 及 AW-GO- x 的红外光谱图。GO 在 3419 、 1752 、 1628 、 1230 和 1062 cm^{-1} 处有 5 个明显的特征峰^[19]。 3419 cm^{-1} 处是 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰, 1752 cm^{-1} 处是羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰, 1628 cm^{-1} 处是碳骨架的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰, 1230 和 1062 cm^{-1} 处的峰分别是环氧基、烷氧基中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰。AW-GO- x 的 FTIR 谱图中, 在 3100 cm^{-1}

处是—OH 和 NH₄⁺中 N—H 的伸缩振动峰。与纯 GO 相比, AW-GO-1%在 1752 cm⁻¹ 处的羧基振动峰减弱, 而在 1400 cm⁻¹ 处出现了一个新的 NH₄⁺振动峰^[20], 说明氨水与 GO 表面的羧基反应生成了羧酸铵, 并将氨根离子固定在氧化石墨烯的表面。通过比较不同质量分数氨水改性 GO 的样品 (AW-GO-1%、AW-GO-5%和 AW-GO-25%) 发现, 随着氨水质量分数的增加, 样品在 1752 cm⁻¹ 处的羧基峰强度逐渐减弱, 1400 cm⁻¹ 处的 NH₄⁺峰强度逐渐增大, 说明氨水固载在 GO 表面的量增大。

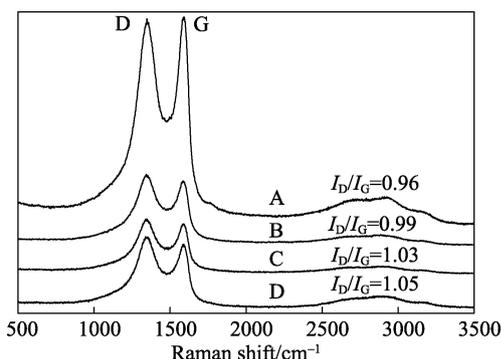


图 2 GO (A)、AW-GO-1% (B)、AW-GO-5% (C)、AW-GO-25% (D) 的 Raman 图
Fig. 2 Raman spectra of GO (A), AW-GO-1% (B), AW-GO-5% (C), AW-GO-25% (D) samples

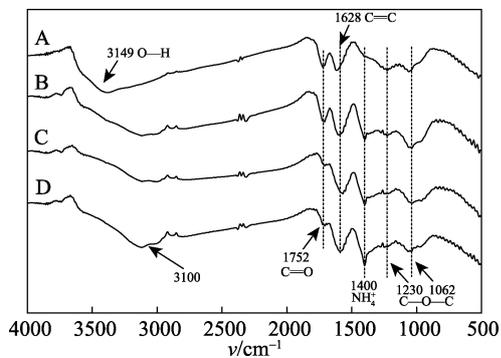


图 3 GO (A)、AW-GO-1% (B)、AW-GO-5% (C)、AW-GO-25% (D) 的 FTIR 谱图
Fig. 3 FTIR spectra of GO (A), AW-GO-1% (B), AW-GO-5% (C), AW-GO-25% (D) samples

图 4 为 GO 的 NH₃-TPD 谱图。如图 4 所示, 在 150~400 有 1 个明显的 NH₃脱附峰, 说明 GO 上有明显的酸性^[21]。通常, 在 NH₃-TPD 谱图中, 200 以上脱附的 NH₃归结为 NH₃与材料表面中强酸性位化学结合吸附的 NH₃。结合 FTIR 表征结果可知, GO 表面的酸性位主要源自于其表面大量的羧基。在与氨气接触过程中, GO 表面的羧基与氨气发生酸碱反应, 生成 NH₄⁺。

表 1 为 GO 及 AW-GO 样品的元素分析结果。与 GO 相比, AW-GO-5%样品中氮元素的质量分数高达

2.61%, 进一步说明 GO 经氨水改性后, NH₄⁺成功固载在 GO 上, 与红外表征结果一致。对比不同 AW-GO 样品, 随着氨水质量分数的增加, 氮元素质量分数增大。当氨水质量分数为 5%时, 氮元素的质量分数为 2.61%, 进一步增加氨水质量分数后, AW-GO-10%和 AW-GO-25%样品中氮元素质量分数分别为 2.69%和 2.84%, 氮质量分数增加均不明显。

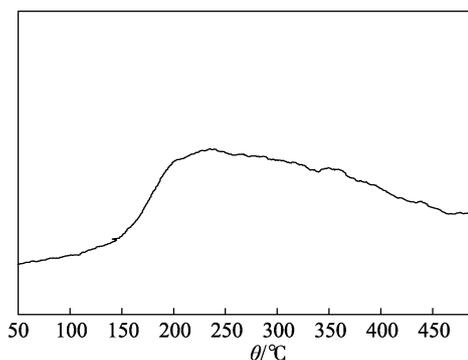


图 4 GO 的 NH₃-TPD 谱图
Fig. 4 NH₃-TPD spectrum of GO

表 1 GO 和 AW-GO 样品的元素分析
Table 1 Elemental analysis results of GO and AW-GO samples

	w(C)/%	w(N)/%	w(H)/%
GO	66.23	0	1.64
AW-GO-1%	67.15	0.39	1.71
AW-GO-2%	67.92	1.07	2.08
AW-GO-5%	69.20	2.61	2.63
AW-GO-10%	69.85	2.69	3.17
AW-GO-25%	70.41	2.84	4.01

2.2 催化剂性能评价

表 2 为 AW-GO 样品在苯甲醛与丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应中的催化性能评价结果。由表 2 可知, 在没有任何催化剂存在的条件下, 苯甲醛的转化率仅为 12.7%。空白实验中反应的转化率上升至 14.9%, 这可能是由于 GO 上的含氧官能团对反应有促进作用所致^[22]。与 GO 相比, 经氨水改性后的 GO 在 Knoevenagel 缩合反应中表现出显著的催化活性。以 AW-GO-1%为例, 苯甲醛转化率高达 52.3%, 已经远远高于纯 GO 样品的催化活性, 并且催化活性随着 AW-GO 样品制备过程中使用氨水质量分数的增加而增加。当氨水质量分数增加到 5%时, 苯甲醛转化率增加至 93.6%, 且反应目标产物 (苄亚基丙二腈) 选择性达 94.8%, 目标产物的收率达到 88.7%。与 AW-GO-5%相比, AW-GO-25%的苯甲醛转化率和目标产物选择性均略有提高, 这与催化剂表征结果一致。

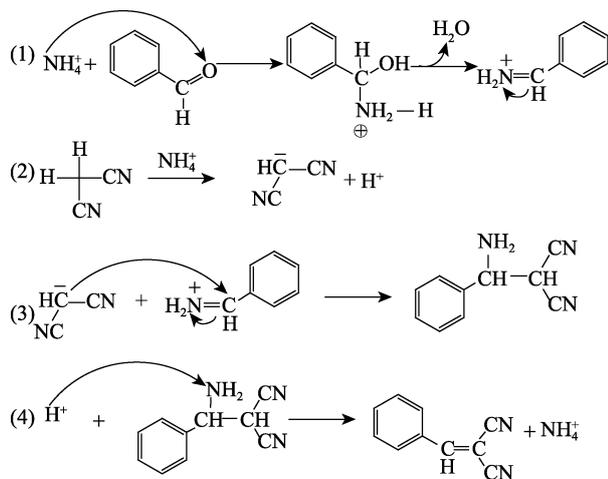
表 2 AW-GO 催化剂在 Knoevenagel 缩合反应中的催化活性

Table 2 Catalytic performances of AW-GO samples in Knoevenagel condensation

Entry	Catalyst	Conv./%	Sel./%	Yield/%
1	—	12.7	80.1	10.2
2	GO	14.9	83.7	12.5
3	AW-GO-1%	52.3	93.2	48.7
4	AW-GO-2%	73.4	94.4	69.3
5	AW-GO-5%	93.6	94.8	88.7
6	AW-GO-10%	93.8	94.9	89.0
7	AW-GO-15%	94.0	95.0	89.3
8	AW-GO-25%	94.5	95.2	89.9

注: —代表无。

结合 AW-GO 样品的表征结果, 尤其是元素分析结果可见, AW-GO 样品对苯甲醛与丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应的催化性能与样品中氮元素含量密切相关。由 FTIR 表征结果可知, 经氨水改性后, AW-GO 样品中的氮元素主要以 NH_4^+ 的形式存在。结合文献报道, AW-GO 样品对苯甲醛与丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应的催化机理如下所示。



反应过程中苯甲醛先与 AW-GO 样品中的 NH_4^+ 生成亚胺过渡态, 之后脱水缩合生成亚胺正离子, 如文献[23]所述; 同时, 丙二腈经 NH_4^+ 活化产生碳负离子和 H^+ ; 碳负离子和与亚胺正离子相连的碳发生亲核加成反应, 生成不稳定的中间产物^[24]; 之后, H^+ 进攻中间产物上的亚胺, 生成稳定的苄氨基丙二腈, 同时产生 NH_4^+ ^[25], 完成催化循环。

以 AW-GO-5% 为催化剂, 实验方法同 1.3 节, 考察了反应时间 (图 5a) 和反应温度 (图 5b) 对苯甲醛与丙二腈 Knoevenagel 缩合反应的影响。由图 5a 可知, 在反应开始后的 0.5 h, 苯甲醛转化率为 34.1%, 选择性也较低。这是由于反应时间较短所致。反应 1 h 之后, 苯甲醛的转化率达到 60.7%, 选择性达到 84.9%。随着反应时间的增加, 目标产物的收

率和选择性逐渐增大, 4 h 之后, 苯甲醛的转化率高 达 93.6%, 产物选择性为 94.8%, 均趋于稳定。继续增加反应时间, 苯甲醛转化率和产物选择性均增加不明显。因此, 选择 4 h 为适宜反应时间。

由图 5b 可知, 随着反应温度的升高, 目标产物的选择性呈上升趋势, 说明反应温度对催化剂活性影响很大。当反应温度达到 60 时, 苯甲醛转化率为 93.6%, 产物选择性为 94.8%。继续升高反应温度, 苯甲醛的转化率和产物选择性均增加不明显, 因此, 选择 60 为适宜反应温度。

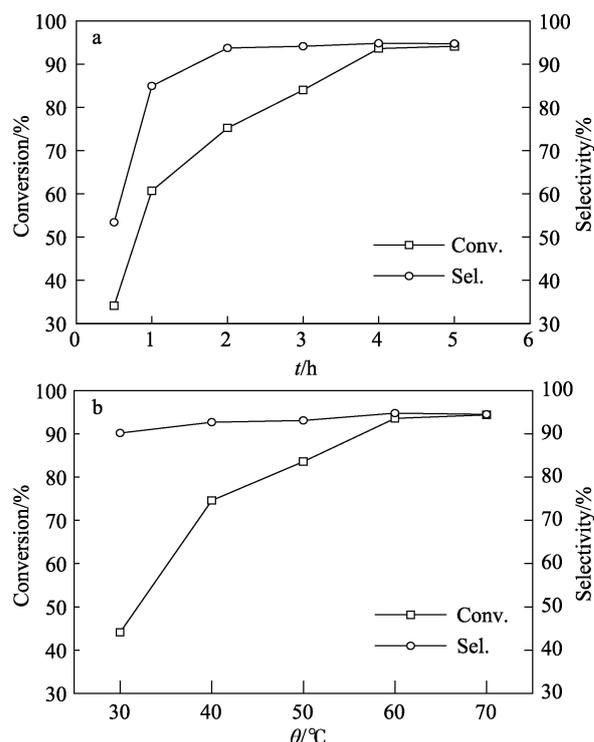


图 5 反应时间 (a) 和反应温度 (b) 对 Knoevenagel 反应的影响

Fig. 5 Effects of reaction time (a) and reaction temperature (b) on Knoevenagel condensation catalyzed by AW-GO-5% sample

2.3 催化剂的循环使用性能

AW-GO-5% 催化剂在苯甲醛与丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应中重复使用性能评价结果如图 6 所示, 实验方法同 1.3 节。由图 6 可知, 经 4 次循环使用后, 苯甲醛转化率没有出现明显下降, 说明 AW-GO-5% 作为非均相催化剂在 Knoevenagel 缩合反应中表现出优异的重复使用性能。

为了确定催化剂在循环使用后微观结构没有变化, 将催化剂 AW-GO-5% 循环使用 4 次后做了 XRD (图 7) 和红外光谱表征 (图 8)。图 7 显示, 与新鲜催化剂相比, 循环使用后催化剂的出峰位置和峰强度没有明显的变化, 说明其微观结构没有发生明显改变。由图 8 可以看出, 将循环使用 4 次后的

AW-GO-5%与新鲜 AW-GO-5%相比, 循环使用 4 次后的 AW-GO-5%在 1400 cm^{-1} 处 NH_4^+ 的振动峰依然存在, 而且峰强度没有明显降低。GO 典型的特征峰 (1752 cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 1628 cm^{-1} 处芳环中 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动, 1230 和 1062 cm^{-1} 处环氧基和烷氧基中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰) 的峰位置和峰强度均没有明显变化。可见, 循环使用后的催化剂化学组成没有变化, 结构保持良好。

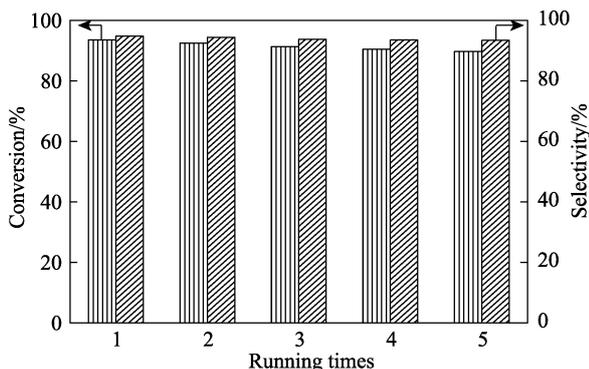


图 6 催化剂重复使用性能评价结果

Fig. 6 Reusability of AW-GO-5% in Knoevenagel condensation

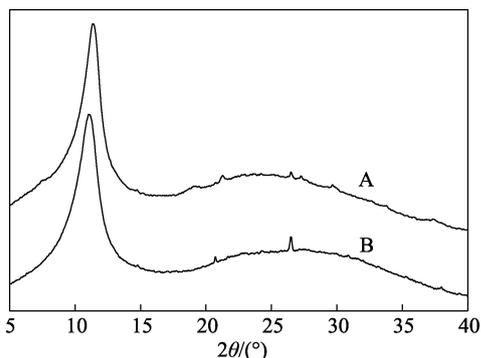


图 7 循环使用 4 次后的 AW-GO-5% (A) 和新鲜 AW-GO-5% (B) 的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD patterns of the spent AW-GO-5% sample after four catalytic tests (A) and the fresh AW-GO-5%(B)

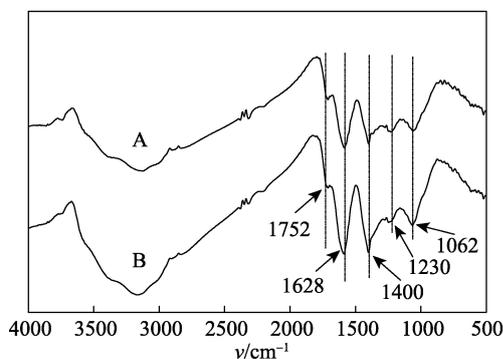


图 8 循环使用 4 次后的 AW-GO-5% (A) 和新鲜 AW-GO-5% (B) 的 FTIR 谱图

Fig. 8 FTIR spectra of the spent AW-GO-5% sample after four catalytic tests (A) and the fresh AW-GO-5% (B)

2.4 AW-GO 催化剂与铵盐催化活性对比

表 3 中对比了 AW-GO-5% 催化剂与不同铵盐对 Knoevenagel 缩合反应的催化活性, 实验方法同 1.3 节。由表 3 可知, AW-GO-5% 催化剂与碳酸铵、醋酸铵均表现出较高的转化率与选择性, 但 AW-GO-5% 作为非均相催化剂更有利于催化剂与产品的分离, 提高产品纯度, 并且有利于催化剂的循环使用。

表 3 AW-GO 催化剂与铵盐在 Knoevenagel 缩合反应中的催化活性对比

Table 3 Catalytic performances comparison of AW-GO and ammonium salts samples in Knoevenagel condensation

Entry	Catalyst	Conv./%	Sel./%	Yield/%
1	AW-GO-5%	93.6	94.8	88.7
2	碳酸铵	92.0	94.6	87.0
3	醋酸铵	91.9	94.2	86.5

3 结论

(1) 以氨水为氮源, 通过简单浸渍制备出不同氮含量的改性氧化石墨烯复合材料 AW-GO-x, 制备过程简单, 原料与传统的 N 源 (有机胺) 相比更加环保、价廉。

(2) 催化剂的表征结果显示, AW-GO-x 上的氮元素以 NH_4^+ 的形式存在, 是通过氨水中的氨与 GO 表面的羧基反应所得到的羧酸铵。AW-GO 样品在苯甲醛和丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应中表现出较高的催化活性和良好的循环使用性能。以 AW-GO-5% 为催化剂, 在反应温度 60°C , 反应 4 h 时, 苯甲醛转化率为 93.6%, 苯亚基丙二腈选择性为 94.8%。

参考文献:

- [1] Xu J, Chen T, Shang J K, *et al.* Facile preparation of SBA-15-supported carbon nitride materials for high-performance base catalysis[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 211: 105-112.
- [2] Bian Yanjiang (边延江), Qin Ying (秦英), Xiao Liwei (肖立伟), *et al.* New advances of Knoevenagel condensation reactions[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry (有机化学), 2006, 26(9): 1165-1172.
- [3] Xue B, Zhu J G, Li Y X, *et al.* Facile functionalization of graphene oxide with ethylenediamine as a solid base catalyst for Knoevenagel condensation reaction[J]. Catalysis Communications, 2015, 64: 105-109.
- [4] Su F, Antonietti M, Wang X. mpg- C_3N_4 as a solid base catalyst for Knoevenagel condensations and transesterification reactions [J]. Catalysis Science & Technology, 2012, 2(5): 1005-1009.
- [5] Nobuyuki M, Takuya H. Organocatalytic Knoevenagel condensations by means of carbamic acid ammonium salts[J]. Organic Letters, 2013, 15(8): 1854-1857.