废弃螃蟹壳粉负载 CuI 高效、绿色合成炔丙胺类化合物

毕 成 熊兴泉* 石 霖 肖上运

(华侨大学材料科学与工程学院 厦门 361021)

摘要 以端基炔、二氯甲烷以及有机胺为原料,以废弃螃蟹壳粉负载 CuI 制备的 CSPs-CuI 为催化剂,高效、绿色合成炔丙胺类化合物。以螃蟹壳粉为载体负载 CuI 不仅解决环境污染、资源浪费等问题,也实现了炔丙胺类化合物高效、绿色合成。催化剂通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射分析(XRD)、热重分析法(TG)以及原子吸收光谱法(AAS)等进行表征分析。通过考察催化剂载体种类、碱等因素对反应的影响,获得最优的反应条件,制得一系列炔丙胺类化合物。研究表明,CSPs-CuI 可以通过过滤、洗涤等简单操作即可进行回收再利用,可重复使用 4 次产率没有明显降低。

关键词 炔丙胺; 螃蟹壳粉; 铜催化; 异相催化剂; 绿色合成; 三组分反应

Highly Efficient and Green Synthesis of Propargylic Amines Catalyzed by Waste Crab Shell Powders-Supported CuI Catalyst

Bi, Cheng Xiong, Xingquan* Shi, Lin Xiao, Shangyun

(Key Laboratory for Functional Materials of Fujian Higher Education, College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021)

Abstract A series of propargylic amines were synthesized from terminal alkynes, dichloromethane and organic amines by using waste crab shell powders supported-CuI (CSPs-CuI) as catalyst. Using waste crab shell powders as catalyst support, not only resolve the problem of environment pollution and resources waste, but also produce propargylic amines through a highly efficient and green method. CSPs-CuI was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG) and atomic absorption spectroscopy (AAS). The reaction conditions were optimized by the investigation of catalyst support and base types. The propargylic amines were obtained readily in intermediate to excellent yields under the optimal reaction condition. CSPs-CuI showed good reusability and could be recovered easily through filtration and washing. It was reused at least 4 times without obvious loss of catalytic performance.

Keywords propargylic amines; crab shell powders; copper catalysis; heterogeneous catalyst; green synthesis; three-component reaction

炔丙胺类化合物是一类非常重要有机合成中间体,它们是许多重要含氮类药物中间体骨架。因此,炔丙胺类化合物的合成受到来自药物合成、有机化学领域中学者的高度重视^[1~8]。到目前为止,相关科研人员已经报道采用多种方法制备该类化合物。例如,传统的合成炔丙胺类化合物的方法当属采用乙炔锂或炔丙基衍生物

和金属炔基试剂、格氏试剂与胺类有机物合成炔丙胺类化合物^[9~12]。但该方法需在无水、无氧等苛刻条件下进行,操作繁琐、危险性高,该方法适合实验室小规模制备,但对于放大生产有着大的难度与高的生产成本,因此逐渐被工业界摒弃。近年来,又有多个课题组对其合成方法进行了改进与优化。其中比较典型的如采用芳基

* E-mail: xxqluli@hqu.edu.cn

Received January 18, 2016; Revised April 10, 2016; Accepted April 26, 2016.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21004024), the Natural Science Foundation of Fujian Province (No. 2016J01063), the Program for New Century Excellent Talents in Fujian Province (No. 2012FJ-NCET-ZR03), the University Distinguished Young Research Talent Training Program of Fujian Province (No. 11FJPY02) and the Promotion Program for Young and Middle-Aged Teacher in Science and Technology Research of Huaqiao University (No. ZQN-YX103).

国家自然科学基金(No. 21004024)、福建省自然科学基金(No. 2016J01063)、福建省高校新世纪优秀人才支持计划(No. 2012FJ-NCET-ZR03)、福建省高校杰出青年科研人才培育计划(No. 11FJPY02)和华侨大学中青年教师科研提升资助计划(No. ZQN-YX103)资助项目。

叠氮化合物、醛与炔为初始原料,或采用醛/酮、炔类衍生物与胺类化合物为原料制备炔丙胺类化合物^[13~16]. 这些方法的优点是原子经济性好,反应条件温和,但该反应需要用到芳基叠氮或醛/酮类有机原料,导致制备炔丙胺的成本较高. 另外,大多数制备炔丙胺的反应都在均相条件下使用金属催化剂,如含 Au^[17], Ag^[18], Co^[19], In^[20], Ni^[21]等金属催化剂,这就导致了金属催化剂的回收困难且流失严重,从而导致反应成本升高以及污染环境等问题. 另外,在该类反应中部分使用有机溶剂,特别是有毒的有机溶剂如 CH₃CN 等,从而导致反应过程不绿色以及处理麻烦等缺点.

研究表明,采用负载型 Cu 催化剂可有效解决以上均相金属催化体系的部分缺陷. 一方面,异相铜催化体系具有操作简便、价格低廉、反应条件温和且能重复利用等优点. 另外,这类异相催化体系可明显降低炔丙胺产品中重金属污染问题. 目前,成功利用固体材料作载体催化合成炔丙胺的反应已有系列报道,如 CeO₂^[22]、磁性纳米粒子^[23]、SiO₂^[24,25]、Al₂O₃^[26]等. 但这些催化剂载体或制备步骤较繁琐、成本较高,或很难进行生物降解而导致环境污染.

壳聚糖作为自然界广泛分布的生物质载体具有丰富的 NH₂, OH, 能更好地使金属负载在上面,因此壳聚糖已成为一个被广泛应用的异相催化剂的绿色载体材料^[27~29]. 例如, Qiu 等^[30]报道了以壳聚糖为载体负载硝酸锌催化合成炔丙胺类化合物. 然而,在壳聚糖的制备过程中,首先需要以甲壳素为原料进行脱乙酰化反应,整个过程要使用大量的强酸、强碱,一方面明显污染环境,另一方面,会严重腐蚀生产设备,从而导致壳聚糖载体的使用成本较高且对环境污染严重. 近年来,利用自然界废弃物作为催化剂载体得到广泛关注^[31,32]. 因此,从绿色与可持续化学的角度,本论文提出采用自然界广泛存在的天然废弃物螃蟹壳粉来替代壳聚糖等载体,通过螃蟹壳粉表面天然存在的有机质负载 CuI 制备出可回收异相催化剂 CSPs-CuI 来高效催化合成炔丙胺类化合物. 由于螃蟹壳是一种天然的多孔材料,含有丰富的有机质,来源广泛,价格低廉,不仅可以高效、绿色合成实现炔丙胺类化合物,而且可以很好的解决环境污染以及资源浪费等问题.

1 结果与讨论

1.1 催化剂中铜含量测定

催化剂中铜负载量可通过原子吸收光谱(AAS)测定. 操作步骤如下:称取适量的催化剂于 10 mL 试管中,用体积比为 1:3 的浓盐酸/浓硝酸配成的混合液过夜消解,直至溶液变得澄清. 按此方法称量三份不同质量的

催化剂配制三种不同浓度的样液,进行测量,所得结果取平均值得. 通过测试得出催化剂 CSPs-CuI 中铜含量为 6.19 wt%. 用同样方法测试 TiO₂-CuI, C-CuI 中铜含量分别为 4.25 wt%, 3.40 wt%. 以上结果表明,在相同的负载条件下,三种不同载体所负载 CuI 的量相差明显,其中螃蟹壳粉负载量最多,推测其原因可能是蟹壳中含有许多细小的微孔以及其表面所带有机物的作用所致.

1.2 催化剂的红外光谱分析

采用 FT-IR 对 CSPs 及 CSPs-CuI 进行表征,如图 1 所示. 在 CSPs 的红外光谱图中 3440 cm⁻¹ 为 CSPs 表面 OH 以及表面吸附的自由水的伸缩振动峰, 1417, 873 以及 715 cm⁻¹ 出现中强峰为 CSPs 中 CaCO₃ 特征吸收峰,可以归属为 CaCO₃ 中 CO₃²⁻ 的反对称伸缩振动等吸收峰. 与 CSPs 相比,负载金属盐后的异相催化剂 CSPs-CuI 红外谱图中, CSPs 表面 OH 的峰往低波数方向移动至 3437 cm⁻¹, CO₃²⁻ 的特征峰也分别移至 1419, 858 cm⁻¹, 但波数变化的程度都较小,可能是 CuI 在 CSPs 中分散非常均匀的原因导致.

图 1 (a) CSPs 和(b) CSPs-CuI 的红外谱图
Figure 1 FT-IR spectra of CSPs (a) and CSPs-CuI (b)

1.3 催化剂的热重分析

利用热失重分析对比 CSPs 和 CSPs-CuI 的热失重行为(图 2), 可以发现:样品在 100 °C 以下的失重可以归属为表面吸附水的脱附, 650 °C 以上的失重则归属于 CaCO₃ 的热分解生成 CaO 和 CO₂. 可以非常明显地观察到 CSPs 样品在 350 °C 附近出现较快的失重行为, 推测 CSPs 上有机生物物质在该温度附近分解得多, 整个在 100~600 °C 区间范围的失重量为 30.6 wt%, 这是由于 CSPs 中的有机成分蛋白质和甲壳素的分解造成的. 对比 a 和 b 的失重行为, 可以发现 CSPs 在负载上 CuI 后在 350 °C 附近失重较之前平缓很多, 热稳定性更好, 推测原因是 CuI 依附在 CSPs 的有机分子上, 在一定程度上缓解了有机物的分解. 但负载后的 CSPs-CuI 在 450 °C 附近出现明显的失重行为, 可能是依附有 CuI 的

有机物遭到破坏导致 CSPs 失重加速, 使其更加不稳定. 由于 CSPs-CuI 在 250 °C 以内除了失去吸附水外, 没有发生明显的失重行为, 因此该催化剂在 250 °C 范围内仍然具有较好的热稳定性, 可以满足所研究的反应的催化剂所需的使用温度.

图 2 (a) CSPs 和(b) CSPs-CuI 的热重分析
Figure 2 TGA of CSPs (a) and CSPs-CuI (b)

1.4 催化剂的 X 射线粉末衍射光谱分析

从 X 射线粉末衍射(XRD)谱图(图 3)中可看出(a) CSPs 在 $2\theta=23.1^\circ, 29.5^\circ, 36.1^\circ, 39.6^\circ, 43.3^\circ, 47.8^\circ, 48.8^\circ$. CaCO_3 的标准谱图中 CaCO_3 的主要的衍射峰出现 $2\theta=23.3^\circ, 29.7^\circ, 36.3^\circ, 39.7^\circ, 43.5^\circ, 47.8^\circ$ 和 48.8° , 对应的晶面指数($h k l$)分别为(012), (104), (110), (113), (202), (024) 和(116) (JCPDS card number: 72-1652). 因此, 可以断定 CSPs 的主要成分为 CaCO_3 , 而其中的有机成分对 CSPs 的晶型结构影响较小, 基本保持了主要成分 CaCO_3 原先的晶型结构. 通过进一步对比 a, b 两曲线后发现, b 曲线出现新的衍射峰: $2\theta=25.5^\circ, 42.2^\circ, 50.0^\circ, 52.4^\circ, 61.2^\circ, 67.3^\circ, 69.6^\circ, 77.1^\circ$. 通过对比发现与纯 CuI 的衍射峰 c 基本一致, 而其他衍射峰相较 a 几乎没有变化, 由此表明负载的 CuI 对 CSPs 的晶型没有变化, 因此可进一步

图 3 (a) CSPs, (b) CSPs-CuI 和(c) CuI 的 X 射线粉末衍射光谱
Figure 3 XRD spectra of CSPs (a), CSPs-CuI (b) and CuI (c)

证明 CSPs 是良好的载体.

2 催化剂催化性能的研究

2.1 反应条件优化

在采用“一锅法”反应策略时, 反应条件对产率的影响较大. 因此, 先对最佳反应条件进行探讨(表 1). 本实验以苯乙炔、二氯甲烷和二乙胺的三组分偶联反应为模型反应, 研究不同碱以及不同载体对产率的影响. 首先, 以 CSPs-CuI 为催化剂, 60 °C 下反应 24 h, 讨论不同碱的作用. 不加任何碱时, 产率仅为 40%, 可能是产生的 HCl 使反应体系中的原料有机胺成盐从而导致其失活引起的. 而后加入 Na_2CO_3 对其产物提升不是很明显, 可能是因其碱性不够造成的. 而加入 NaHCO_3 后, 产率进一步降低, 可能是因为 NaHCO_3 的碱性更弱的缘故. 通过加入 K_2CO_3 , Cs_2CO_3 增强反应体系的碱性, 其产率提升较为明显, 但 Cs_2CO_3 较 K_2CO_3 提升不是很明显, 证明无机碱对该反应产率的提升作用是有限的. 因此, 又尝试加入有机碱 DBU, 结果表明, 当使用 DBU 作为碱, 该反应产率可以明显提高至 95%. 在没有 CSPs-CuI 催化剂条件下, 当只用 DBU 作碱, 该三组分偶联反应几乎不反应. 对于其他载体负载的异相催化剂, 如 $\text{TiO}_2\text{-CuI}$, C-CuI 等, 均能够取得好的催化效果, 但就产率而言, 它们比 CSPs-CuI 稍微差些. 当用 DBU 作碱以 CuI 为催化剂, 在同样条件进行反应, 产率也可以达到 95%, 但由于 CuI 存在难回收、易被氧化等缺点, 基于成本以及操作等考虑, 采用负载型 CSPs-CuI 异相催化剂为最好的选择.

表 1 碱对三组分反应的影响^a

Table 1 Effect of bases on the three-component reaction

Entry	Catalyst	Base	Solvent	Yield ^b /%
1	CSPs-CuI	None	CH_2Cl_2	40
2	CSPs-CuI	Na_2CO_3	CH_2Cl_2	42
3	CSPs-CuI	NaHCO_3	CH_2Cl_2	20
4	CSPs-CuI	K_2CO_3	CH_2Cl_2	85
5	CSPs-CuI	Cs_2CO_3	CH_2Cl_2	89
6	CSPs-CuI	DBU	CH_2Cl_2	95
7	None	DBU	CH_2Cl_2	Trace
8	CuI	DBU	CH_2Cl_2	95
9	$\text{TiO}_2\text{-CuI}$	DBU	CH_2Cl_2	92
10	C-CuI	DBU	CH_2Cl_2	94

^a Phenylacetylene (2.0 mmol), diethylamine (2.4 mmol), CH_2Cl_2 (2.0 mL), base (2.4 mmol), catalyst (5 mol%), 60 °C, 24 h; ^b Isolated yields.

2.2 CSPs-CuI 催化合成炔丙胺类化合物

为了验证所得催化剂高效性以及普适性,在上述优化所得最佳反应条件下,通过“一锅法”的策略,采用不同活性的端基炔与胺进行三组分偶联反应合成一系列

炔丙胺类化合物,实验结果见表 2 所示.由实验结果可以看出,催化剂 CSPs-CuI 可高效催化多数炔丙胺类化合物的合成.但是芳香端炔和烷基端炔的反应活性不同,芳炔端炔的活性总体要比烷基炔的活性高(Entries

表 2 CSPs-CuI 催化合成炔丙胺类化合物^a

Table 2 Synthesis of propargylic amines catalyzed by CSPs-CuI

Entry	Alkyne	Amine	Product	Yield ^b /%
1				95
2				92
3				95
4				85
5				53
6				88
7				77
8				71
9			—	0
10			—	0

^a Alkyne (2.0 mmol), amine (2.4 mmol), CH₂Cl₂ (2.0 mL), DBU (2.4 mmol), CSPs-CuI (5mol%), 60 °C, 24 h; ^b Isolated yields.

1~10). 不同仲胺对反应活性影响也较大, 环状二级胺尤其是带有杂原子的环状二级胺对炔丙胺类化合物合成的活性较低(Entry 6), 而伯胺对该三组分偶联反应无活性(Entries 12,13).

2.3 催化剂循环使用性能研究

由于异相催化剂的可重复使用次数是一个重要的指标, 因此在使用可回收类异相催化剂的时候, 需要对其进行循环使用次数与产率的研究. 一般而言, 异相催化剂可重复使用的次数与催化效率与载体的种类与结构有着重要的关系. 因此, 在随后的深入研究中, 系统考察了采用不同载体负载 CuI 催化剂, 如 CSPs-CuI, TiO₂-CuI 和 C-CuI 的循环使用次数以及相对应的产率差异, 具体如下图 4 所示. 反应结束后, 用乙酸乙酯(8.0 mL×3)萃取, 反应体系中催化剂再经过滤, 洗涤, 干燥再回收使用. 由图 4 可得出, 不同载体在使用第一次时对反应的影响不是很大, 但在循环四次后, TiO₂-CuI 和 C-CuI 的催化活性明显降低, 而 CSPs-CuI 的催化活性降低不明显.

在催化剂循环反应四次后, 分别对以上三种不同负载型催化剂进行 AAS 测试. 结果表明, 循环使用四次后 CSPs-CuI, C-CuI 以及 TiO₂-CuI 中铜的剩余量分别为 71.4%, 52.1% 以及 67.7%. 可以看出, 当上述催化剂在循环四次后, 铜的流失量还是比较明显的, 尤其是 C-CuI 中铜的损失接近一半. 这进一步说明, 由于螃蟹壳粉表面的有机分子对 CuI 的负载与稳定起到关键的作用. 对于 CSPs-CuI, 在循环第五次时, 催化的体系活性明显下降, 产率下降约 10% 左右. 因此, 综合成本、收益以及原料节约来看, 建议该催化剂循环四次即可.

图 4 CSPs-CuI, TiO₂-CuI 和 C-CuI 的重复使用性能
Figure 4 Reusabilities of CSPs-CuI, TiO₂-CuI and C-CuI

3 结论

首次合成了以废弃物螃蟹壳粉作为 CuI 催化剂载体材料, 一方面解决了国内螃蟹壳的任意丢弃造成的环境污染问题, 另一方面采用廉价易得、可生物降解的绿色

材料螃蟹壳粉作为催化剂载体, 解决了异相催化剂载体制备成本的问题. 该催化剂的制备简单, 成本低, 循环四次无明显失活现象, 制备与使用过程不会造成环境污染等问题, 既环保又经济, 因此成功探索出一个高效简单的合成炔丙胺类化合物的方法. 该方法具有催化剂廉价易得, 反应条件温和, 产率优良, 后处理简单方便等优点.

4 实验部分

4.1 仪器与试剂

FT-IR 采用岛津公司生产的 FT-IR-84 型红外光谱仪; XRD 采用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪测定; TGA 用 Shimadzu DTG-60H 测定, 氮气保护下, 升温速率为 10 °C/min; AAS 采用 Varian AA275 原子吸收光谱仪测定, 以铜标准溶液为标样, 测定吸光度; ¹H NMR 采用 Bruker-500 MHz NMR 仪测定(CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标).

CuI 为分析纯, 上海晶纯试剂有限公司, 使用前经醋酸溶解洗去杂质, 再用乙醚洗涤, 真空干燥.

4.2 催化剂的制备

收集适量的螃蟹壳, 去除残留的蟹肉, 置于清水洗净. 用去离子水浸泡 2 h, 在超声震荡器中常温超声 1 h, 倒掉上层液体, 同上操作 3 遍, 直至螃蟹壳洗涤干净, 之后过滤、干燥过夜. 将上述干燥的螃蟹壳置于研钵中进行进一步粉碎, 过 100 目筛子得到螃蟹壳粉末(Crab shell powders 简称 CSPs).

称取一定量的上述 CSPs (5.0 g) 于两口烧瓶中, 加入二次水(30.0 mL). 在氮气氛围下, 加入 CuI (0.5 g), 在室温条件下搅拌 24 h, 体系变为淡蓝色, 然后停止反应, 过滤, 乙醇洗涤数遍, 得到淡蓝色负载型催化剂 CSPs-CuI, 在 50 °C 真空箱干燥备用. 同样方法制备 TiO₂, C 作载体的异相催化剂 TiO₂-CuI 和 C-CuI.

4.3 炔丙胺类化合物的合成

以端基炔、二氯甲烷和有机胺的三组分偶联反应为原料, 在氮气氛围保护下依次加入端基炔(2.0 mmol)、有机胺(2.4 mmol)以及二氯甲烷(2.0 mL), 再加入碱 DBU (2.4 mmol), 最后加入催化剂 CSPs-CuI (5.0 mol%), 将其放入 60 °C 的油浴中反应 24 h, 反应结束后冷却、过滤、分液, 所得萃取液经减压蒸馏的浓缩粗产物, 粗产品用硅胶色谱柱[V(乙酸乙酯): V(石油醚)=1:5]分离提纯得到纯品.

N,N-二乙基-*N*-(3-苯基-2-炔丙基)胺: 淡黄色液体. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.50~7.43 (m, 2H), 7.34~7.27 (m, 3H), 3.67 (s, 2H), 2.65 (q, *J*=7.2 Hz, 4H),

1.14 (t, $J=7.2$ Hz, 6H); FT-IR (KBr) ν : 3057, 2969, 2934, 2818, 1598, 1489, 1453, 1374, 1320, 1289, 1251, 1199, 1155, 1122, 1090, 1069, 1028, 979, 945, 912, 754, 689 cm^{-1} .

1-(3-苯基-2-炔丙基)-哌啶: 淡黄色液体. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.47~7.42 (m, 2H), 7.30~7.27 (m, 3H), 3.50~3.45 (m, 2H), 2.57 (s, 4H), 1.64 (d, $J=4.9$ Hz, 4H), 1.45 (s, 2H); FT-IR (KBr) ν : 3005, 2934, 2853, 2797, 2754, 1598, 1489, 1442, 1341, 1276, 1251, 1154, 1108, 1069, 1029, 995, 913, 859, 755, 691 cm^{-1} .

N,N-二丙基-*N*-(3-苯基-2-炔丙基)胺: 淡黄色液体. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.45~7.37 (m, 2H), 7.36~7.28 (m, 3H), 3.64 (s, 2H), 2.61~2.53 (m, 4H), 1.55~1.46 (m, 4H), 0.96 (t, $J=7.3$ Hz, 6H); FT-IR (KBr) ν : 618, 690, 755, 912, 946, 1028, 1093, 1147, 1177, 1250, 1320, 1376, 1441, 1457, 1489, 1598, 2816, 2861, 2929, 2955 cm^{-1} .

N,N-二异丙基-*N*-(3-苯基-2-炔丙基)胺: 淡黄色液体. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.43~7.40 (m, 2H), 7.32~7.29 (m, 3H), 3.70 (s, 2H), 3.31 (dt, $J=8.3, 4.6$ Hz, 2H), 1.19 (d, $J=6.5$ Hz, 12H); FT-IR (KBr) ν : 2964, 2930, 2873, 1641, 1598, 1489, 1463, 1442, 1381, 1363, 1324, 1250, 1203, 1176, 1138, 1118, 1069, 1028, 926, 912, 883, 826, 754, 715, 690, 632 cm^{-1} .

4-(3-苯基-2-炔丙基)-吗啡啉: 淡黄色液体. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.47~7.44 (m, 2H), 7.34~7.31 (m, 3H), 3.81~3.78 (m, 4H), 3.53 (s, 2H), 2.68~2.65 (m, 4H); FT-IR (KBr) ν : 2959, 2909, 2854, 2812, 1598, 1489, 1452, 1442, 1394, 1346, 1346, 1331, 1313, 1288, 1269, 1238, 1205, 1071, 1029, 1005, 947, 911, 890, 860, 797, 755, 691 cm^{-1} .

N,N-二乙基-*N*-(3-庚炔-2-炔丙基)胺: 淡黄色液体. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.40 (d, $J=2.0$ Hz, 2H), 2.55 (q, $J=7.2$ Hz, 4H), 1.52~1.47 (m, 2H), 1.43~1.39 (m, 2H), 1.35~1.27 (m, 6H), 1.08 (t, $J=7.2$ Hz, 6H), 0.91 (d, $J=7.0$ Hz, 3H); FT-IR (KBr) ν : 2967, 2930, 2872, 2857, 2819, 1598, 1489, 1460, 1374, 1352, 1321, 1290, 1261, 1199, 1155, 1121, 1091, 1068, 1028, 797, 894, 803, 754, 728, 722, 691 cm^{-1} .

N,N-二乙基-*N*-(3-戊炔-2-炔丙基)胺: 淡黄色液体. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.52 (s, 2H), 2.52 (q, $J=7.3$ Hz, 4H), 2.33 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 1.52~1.48 (m, 2H), 1.36~1.47 (m, 4H), 1.00 (t, $J=7.8$ Hz, 6H), 0.88~0.91 (t, $J=7.0$ Hz, 3H); FT-IR (KBr) ν : 2964, 2929, 2873, 2859,

2819, 1460, 1434, 1382, 1352, 1320, 1290, 1261, 1200, 1155, 1144, 1119, 1090, 1059, 979, 930, 895, 803, 768, 755, 725, 590 cm^{-1} .

1-(3-庚-2-炔丙基)-哌啶: 淡黄色液体. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.22 (d, $J=1.7$ Hz, 2H), 2.60~2.44 (m, 4H), 2.22~2.18 (m, 2H), 1.66~1.60 (m, 4H), 1.51~1.38 (m, 6H), 1.32~1.28 (m, 4H), 0.90 (dd, $J=7.5, 6.4$ Hz, 3H); FT-IR (KBr) ν : 2930, 2855, 2795, 2753, 2681, 1650, 1599, 1489, 1466, 1453, 1442, 1367, 1340, 1323, 1308, 1298, 1275, 1252, 1203, 1188, 1155, 1107, 1068, 1039, 994, 958, 910, 859, 781, 755, 723, 691 cm^{-1} .

辅助材料(Supporting Information) 相关产物的 FT-IR 以及 ^1H NMR 谱图. 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>) 上下载.

References

- [1] Naota, I.; Takaya, H.; Murahashi, S. I. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2599.
- [2] Wei, C. M.; Li, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9584.
- [3] Wei, C. M.; Mague, J. T.; Li, C. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 5749.
- [4] Li, C. J. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 581.
- [5] Zhang, X.; Corma, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4358.
- [6] Cao, K.; Zhang, F. M.; Tu, Y. Q.; Zhu, X. T.; Fan, C. A. *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15*, 6332.
- [7] Ohta, Y.; Oishi, S.; Fujii, N.; Ohno, H. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1979.
- [8] Sugiiishi, T.; Kimura, A.; Nakamura, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5332.
- [9] Murai, T.; Mutoh, Y.; Ohta, Y.; Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5968.
- [10] Jordan, S.; Starks, S. A.; Whatley, M. F.; Turlington, M. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4842.
- [11] Aubrecht, K. B.; Winemiller, M. D.; Collum, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11084.
- [12] Magueur, G.; Crousse B.; Bonnet-Delpon, D. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2219.
- [13] Zhang, K.; Huang, Y.; Chen, R. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5463.
- [14] Rubio-Perez, L.; Iglesias, M.; Munarriz, J.; Polo, V.; Torrente, J. J. P.; Oro, L. A. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17701.
- [15] Xiong, X. Q.; Chen, H. X.; Zhu, R. J. *Chin. J. Catal.* **2014**, *35*, 2006.
- [16] Xiong, X. Q.; Chen, H. X.; Zhu, R. J. *Catal. Commun.* **2014**, *54*, 94.
- [17] Aguilar, D.; Contel, M.; Urriolabeitia, E. P. *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 9287.
- [18] Chen, X.; Chen, T.; Zhou, Y.; Au, C. T.; Hana, L. B.; Yin, S. F. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 247.
- [19] Tang, Y.; Xiao, T.; Zhou, L. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 6199.
- [20] Rahman, M.; Bagdi, A. K.; Majee A.; Hajra A. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4437.
- [21] Lanke, S. R.; Bhanage, B. M. *Appl. Organomet. Chem.* **2013**, *27*, 729.
- [22] Berrichi, A.; Bachir, R.; Benabdallah, M.; Choukchou-Braham, N. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 1302.
- [23] Zeng, T.; Chen, W. W.; Cirtiu, C. M.; Moores, A.; Song, G.; Li, C. J. *Green Chem.* **2010**, *12*, 570.

- [24] Sharma, R. K.; Sharma, S.; Gaba, G. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 49198.
- [25] Karimi, B.; Gholinejad, M.; Khorasani, M. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8961.
- [26] Abahmane, L.; Kçhler, J. M.; Groß, G. A. *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 3005.
- [27] Movassagh, B.; Rezaei, N. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 7988.
- [28] Nasir Baig, R. B.; Varma, R. S. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1839.
- [29] Jiang, Y. B.; Wang, Y. L.; Han, Q.; Zhu R. J.; Xiong, X. Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 2068 (in Chinese).
(江云兵, 王彦龙, 韩骞, 朱荣俊, 熊兴泉, 有机化学, **2014**, *34*, 2068.)
- [30] Qiu, Y. F.; Qin, Y. Y.; Ma, Z.; Xia, W. J. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1284.
- [31] Xiong, X. Q.; Cai, L.; Jiang, Y. B.; Han, Q. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 765.
- [32] Xiong, X. Q.; Chen, H. X.; Zhu, R. J. *Chin. J. Catal.* **2014**, *35*, 2006.

(Lu, Y.)