

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 10 月 26 日 (26.10.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/181514 A1

(51) 国际专利分类号:

C07D 213/127 (2006.01) **B01J 23/52** (2006.01)
C07D 213/22 (2006.01) **B01J 23/06** (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01) **B01J 23/72** (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) **B01J 23/745** (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) **B01J 23/75** (2006.01)
B01J 23/50 (2006.01) **B01J 23/755** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/086353

(22) 国际申请日: 2016 年 6 月 20 日 (20.06.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201610261790.8 2016年4月22日 (22.04.2016) CN

(71) 申请人: 安徽国星生物化学有限公司 (ANHUI COSTAR BIOCHEMICAL CO., LTD.) [CN/CN]; 中国安徽省马鞍山市当涂经济开发区红太阳生命科学工业园, Anhui 243100 (CN)。合肥工业大学 (HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国安徽省合肥市包河区屯溪路193号, Anhui 230009 (CN)。

(72) 发明人: 冯乙巳 (FENG, Yisi); 中国安徽省合肥市包河区屯溪路193号, Anhui 230009 (CN)。刘善和 (LIU, Shanhe); 中国安徽省马鞍山市当涂经济开发区红太阳生命科学工业园, Anhui 243100 (CN)。韦永飞 (WEI, Yongfei); 中国安徽省马鞍山市当涂经济开发区红太阳生命科学工业园, Anhui 243100 (CN)。王红伟 (WANG, Hongwei); 中国安徽省马鞍山市当涂经济开发区红太阳生命科

学工业园, Anhui 243100 (CN)。方红新 (FANG, Hongxin); 中国安徽省马鞍山市当涂经济开发区红太阳生命科学工业园, Anhui 243100 (CN)。谷顺明 (GU, Shunming); 中国安徽省马鞍山市当涂经济开发区红太阳生命科学工业园, Anhui 243100 (CN)。胡玉兵 (HU, Yubing); 中国安徽省马鞍山市当涂经济开发区红太阳生命科学工业园, Anhui 243100 (CN)。杨红兵 (YANG, Hongbing); 中国安徽省马鞍山市当涂经济开发区红太阳生命科学工业园, Anhui 243100 (CN)。周浩 (ZHOU, Hao); 中国安徽省马鞍山市当涂经济开发区红太阳生命科学工业园, Anhui 243100 (CN)。吴德清 (WU, Deqing); 中国安徽省马鞍山市当涂经济开发区红太阳生命科学工业园, Anhui 243100 (CN)。王光宇 (WANG, Guangyu); 中国安徽省合肥市包河区屯溪路193号, Anhui 230009 (CN)。

(74) 代理人: 南京众联专利代理有限公司 (NANJING ZHONGLIAN PATENT AGENCY CO., LTD.); 中国江苏省南京市建邺区福园街129号万达商务楼7层, Jiangsu 210017 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,

(54) Title: SYNTHESIS METHOD FOR 2,2'-DIPYRIDINE USING SUPPORTED BIMETAL NANO CATALYST

(54) 发明名称: 采用负载型双金属纳米催化剂的2,2'-联吡啶的合成方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for synthesizing 2,2'-dipyridine using a supported bimetal nano catalyst. The supported bimetal nano catalyst $M_1-M_2@Al_2O_3$ is used as a catalyst to catalyse the direct coupling reaction of pyridine for synthesizing 2,2'-dipyridine. The supported bimetal nano catalyst $M_1-M_2@Al_2O_3$ therein is a catalyst with Al_2O_3 as a carrier and any two different metals M_1 and M_2 as active components, wherein M_1 and M_2 are each independently selected from noble metals Pd, Pt, Ru, Au, Ag and Rh, or non-noble metals Ni, Cu, Fe, Zn and Co. By applying the supported bimetal nano catalyst in the direct coupling production of 2,2'-dipyridine from pyridine, the production efficiency is high, and pollutants which are harmful to the environment are not produced.

(57) 摘要: 采用负载型双金属纳米催化剂合成2,2'-联吡啶的方法。以负载型双金属纳米催化剂 $M_1-M_2@Al_2O_3$ 为催化剂, 催化吡啶直接偶联反应合成2,2'-联吡啶。其中负载型双金属纳米催化剂 $M_1-M_2@Al_2O_3$ 是以 Al_2O_3 为载体, 以任意两种不同金属 M_1 和 M_2 为活性组分的催化剂; 其中 M_1 和 M_2 各自独立的选自贵金属 Pd、Pt、Ru、Au、Ag、Rh, 或非贵金属 Ni、Cu、Fe、Zn、Co。将负载型双金属纳米催化剂应用在吡啶直接偶联生产2,2'-联吡啶中, 生产效率高, 不产生对环境有害的污染。

TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

采用负载型双金属纳米催化剂的 2, 2'-联吡啶的合成方法

技术领域

本发明涉及一种 2, 2'-联吡啶的合成方法，具体涉及以负载型双金属纳米催化剂催化吡啶直接偶联合成 2, 2'-联吡啶的方法。

背景技术

2, 2'-联吡啶作为联吡啶的异构体之一，可以作为配体、光敏剂、检测金属离子的指示剂等；2, 2'-联吡啶还是有机化工生产中的重要中间体，如作为除草剂敌草快生产的关键中间体。现有被广泛应用的廉价除草剂百草枯由于其剧毒性，因在人畜中毒后无特效解毒药，使其应用受到限制。敌草快除草剂作为百草枯的最佳替代品种，其主要原料 2, 2'-联吡啶的生产决定了其生产成本。因此，研究开发高收率、低成本、安全性好和低污染的 2, 2'-联吡啶绿色生产技术，将具有重要的应用前景和 market 价值。

国内外报道有多种联吡啶合成路线，主要包括吡啶羰基化合物环化合成法、卤代吡啶 Ullmann 偶联合成法、雷尼镍催化吡啶直接氧化偶联合成法和贵金属配合物的催化法等。

联吡啶最早合成方法是以吡啶羰基化合物环化反应制备。Beschke 在试验中发现吡啶羰基化合物和 α - β -不饱和羰基化合物在催化剂的作用下可以环化合成 2, 2'-联吡啶。在 440℃ 下将摩尔比为 1:2:6 的 2-乙酰基吡啶、丙烯醛和氨水混合，在催化剂作用下生产了 2, 2'-联吡啶，以 2-乙酰基吡啶为基准转化率最高达到 69%。该方法虽然收率较高，但是反应温度过高，反应在气相条件下进行，存在生产安全隐患；该反应稳定性和催化效率不稳定；其次吡啶羰基化合物价格昂贵，比较难以得到，因此该方法不具备工业生产价值。

卤代吡啶 Ullmann 偶联合成 2, 2'-联吡啶已经有了较为成熟的

工业应用。其合成过程为：以吡啶为原料通过氯代转化为氯代吡啶，再偶联合成 2, 2'-联吡啶。该方法的技术和工艺已经比较成熟，但是其反应合成路线相对比较长，生产效率较低；吡啶环上氢原子首先被卤素原子取代，合成 2, 2'-联吡啶时再将卤素原子脱掉。ICI 公司曾应用雷尼镍催化的 Ullmann 偶联合成 2, 2'-联吡啶，在高压下加热反应，但是产率较低。Ullmann 偶联法生产过程中会造成很大污染，产品成本相对较高，与原子经济和现代绿色化工的生产要求不符合。

无水雷尼镍催化下吡啶直接偶联合成联吡啶研究和报道已有较长时间。Gerald L. Goe 在上世纪 90 年代曾用雷尼镍催化吡啶直接偶联合成 2, 2'-联吡啶，控制反应温度为 200-400 °C，优化条件后催化效率达到 0.174 g 2, 2'-联吡啶/ g 雷尼镍/小时。由于反应温度太高，雷尼镍很容易失活，但是温度太低产率就下降。雷尼镍催化吡啶直接偶联合成联吡啶虽然合成路线短、生产过程简单，但是反应转化率低，工业上生产的雷尼镍催化剂通常保存在水相体系中，而其催化吡啶直接偶联反应需要在无水条件下进行，制备和使用无水雷尼镍催化剂操作繁琐，存在一定安全风险。

2007 年 Takashi Kawashima 等在 JACS 上报道了 Ru 配合物催化吡啶直接偶联合成 2, 2'-联吡啶的方法 (Takashi Kawashima; Toshiro Takao; Hiroharu Suzuki*. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129(36), 11006-11007.), 经过条件优化单程转化率可达到 20%。但是该方法中金属配合物催化剂合成路线复杂，价格昂贵；所用的 Ru 配合物催化剂为均相催化剂，回收复杂，工业上重复利用难度大，所以生产应用价值有限。

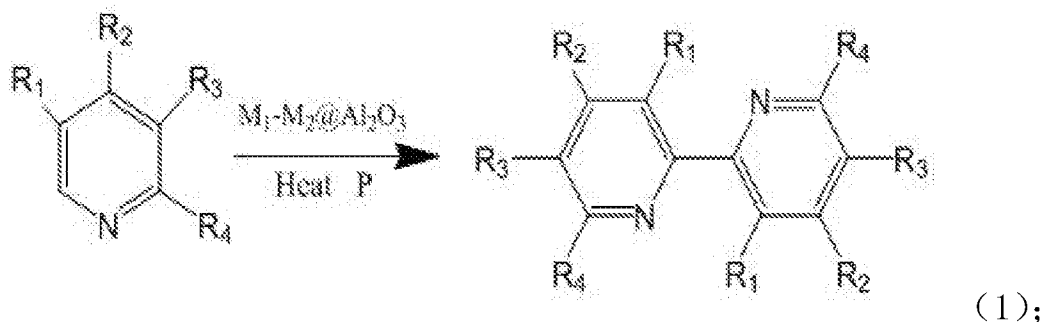
综上所述，虽然联吡啶有多种合成路线，但工业上仍然采用氯代

吡啶通过 Ullman 偶联反应生产, 该方法的本质污染性不符合现代绿色化工理念。设计和制备新型催化剂, 催化吡啶直接偶联合成 2, 2' - 联吡啶具有很广阔的应用前景。

发明内容

本发明是为避免现有技术所存在的不足之处, 提供一种以负载型双金属纳米催化剂 $M_1-M_2@Al_2O_3$ 高效催化吡啶直接合成 2, 2' - 联吡啶的方法, 旨在降低生产成本、提高操作安全性, 以适合大规模工业生产。

本发明采用负载型双金属纳米催化剂的 2, 2' - 联吡啶的合成方法, 其特点在于: 以负载型双金属纳米催化剂 $M_1-M_2@Al_2O_3$ 为催化剂, 催化吡啶直接偶联反应合成 2, 2' - 联吡啶, 反应方程式如式 (1) 所示:



式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立的选自 H、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基;

上述合成方法是按如下步骤进行:

将 $M_1-M_2@Al_2O_3$ 加入到高压反应釜中, 并加入吡啶, 用 N_2 置换高压反应釜中的 O_2 后, 密封反应釜; 加热到 $100\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$, 反应 $2\sim 48\text{ h}$, 停止加热并降至室温, 获得反应混合液;

对所得反应混合液进行固液分离, 所得固体即为催化剂, 将其循环使用; 所得滤液经减压分馏得到未反应的吡啶和目标产物 2, 2' - 联吡啶。

在上述合成方法中： $M_1-M_2@Al_2O_3$ 与吡啶的质量比为 1: 1-10000，优选为 1:4 - 50。

反应温度优选为 400℃，反应时间优选为 8 h。

所述负载型双金属纳米催化剂 $M_1-M_2@Al_2O_3$ 以 Al_2O_3 为载体，以任意两种不同金属 M_1 和 M_2 为活性组分；其中 M_1 和 M_2 各自独立的选自贵金属 Pd、Pt、Ru、Au、Ag、Rh，或非贵金属 Ni、Cu、Fe、Zn、Co。贵金属优选 Pd、Pt 或 Ru；非贵金属优选 Cu 或 Ni；

催化剂的载体可以使各种晶型的 Al_2O_3 ，如 $\alpha-Al_2O_3$ 、 $\beta-Al_2O_3$ 、 $\gamma-Al_2O_3$ 和无定型 Al_2O_3 ，优选 $\alpha-Al_2O_3$ 、 $\beta-Al_2O_3$ 、 $\gamma-Al_2O_3$ ；

所述活性组分 M_1 、 M_2 两种金属的摩尔比是 1: 0.01-100；所述活性组分质量占催化剂总质量的比例为 5- 60 %，优选 30 -50 %；

在本发明的催化剂 $M_1-M_2@Al_2O_3$ 中对应的贵金属活性组分是通过相应离子的无机酸或有机酸盐、或者金属有机化合物等作为前驱体而转化得到；如 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 、 RuO_2 、 $(NH_4)_2RuCl_6$ 、 $[(C_6H_5)_3P]_3RuCl_2$ 、乙酰丙酮钌、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 、 $PtCl_4$ 、 $PtCl_3$ 、 $PtCl_2$ 、 $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ 、 $(NH_4)_2PtCl_6$ 、 $Pt(NO_3)_2$ 、 $(NH_4)_2PtCl_4$ 、乙酰丙酮铂、 $Pd(NO_3)_2$ 、 $Pd(OAc)_2$ 、 $PdCl_2$ 、 $Pd(OH)_2$ 、 $PdSO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $Pd(NH_3)_2Cl_2$ 、 $Pd(NH_3)_4Cl_2$ 、乙酰丙酮钯、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 Rh_2O_3 、 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 、 $Rh(OAc)_3$ 、 $Rh(NO_3)_3$ 溶液、 $Ru_2(SO_4)_3$ 溶液、 $(NH_4)_3RhCl_6$ ；优选其醋酸盐和氯化物；

在本发明的 $M_1-M_2@Al_2O_3$ 催化剂中对应的非贵金属活性组分是通过相应离子的无机酸或有机酸盐、或者金属有机化合物等作为前驱体而转化得到；如 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 CuO 、 Cu_2O 、 $Cu(OAc)_2$ 、 $Cu_2(OH)_2CO_3$ 、乙酰丙酮铜、三甲氧基铜、 $C_4H_6O_4Co$ 、 $CoCO_3$ 、 $CoCl_2$ 、 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $Co(OH)_2$ 、 $Co(NO_3)_2$ 、 CoF_2 、 $CoCl_2(NH_3)_4$ 、环烷酸钴、乙酰丙酮钴、 $FeCl_3$ 、 FeS 、 $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、

二茂铁、三甲氧基铁、 $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、乙酰丙酮铁、 NiCl_2 、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiSO_4 、 Ni_2O_3 、 NiCO_3 、 $\text{Ni}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、乙酰丙酮镍；优选其盐酸盐、硝酸盐；

本发明负载型双金属纳米催化剂的制备方法，可以是纳米颗粒负载法或原位负载法。

纳米颗粒负载法的步骤是：购买市售或自制合金纳米颗粒 $\text{M}_1\text{-M}_2$ ，根据合金纳米颗粒外的包袱剂的种类和性质，选择合适的溶剂（如去离子水、醇、醚，优选水和醇），配制均匀而稳定分散的合金纳米颗粒分散溶液。按照所需比例取适量上述溶液，再加入一定质量分数的载体，并不断搅拌混合均匀后，在适当温度条件下干燥脱去溶剂，研磨后于高温下焙烧、还原、退火，得到负载型双金属纳米合金催化剂。

原位负载法制备催化剂的步骤为：按照活性组分的配比称取前躯体原料，用水或适当溶剂溶解、搅拌，再按照配比称取载体加入到上述溶液中，搅拌一段时间至均匀的粘稠状，随后在适当温度条件下干燥脱去溶剂，研磨后于高温下焙烧、还原、退火得到该负载型双金属纳米合金催化剂。

本发明的有益效果体现在：

1、本发明将负载型双金属纳米催化剂应用在吡啶直接偶联生产 2, 2'-联吡啶中，生产效率高，符合化工生产中原子经济原则，不产生对环境有害的污染，是绿色化工中间体生产技术。

2、本发明的合成方法中，经减压分馏回收吡啶，回收率可达 90-98%，吡啶纯度达到 98-99.5%，蒸馏后吡啶可以直接循环利用；同时催化剂回收后，根据具体情况，直接重复使用或简单烘干再生重复使用，仍保持较高的催化活性和产物选择性。

3、本发明的负载型双金属纳米催化剂中，双活性组分可有效调

节 C-H 键的断裂和 C-C 键的偶联，从而提高催化剂的活性；使用 α - Al_2O_3 、 β - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 为载体，比表面积大，与各个活性组分之间的相互作用强，使得活性组分在载体上稳定，更加便于回收和重复使用。

具体实施方式

通过以下实施例对本发明作进一步描述。

实施例 1：原位负载法 $\text{Pd}@\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 金属纳米催化剂的制备及催化反应

(1) 催化剂的制备

称取 2.00 g PdCl_2 放入容器中，加入去离子水 20 mL，搅拌至完全溶解；称取 4 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 加入到上述溶液中，搅拌 4 h 成糊状，在 75 °C 下干燥 12 h，取出上述固体后研磨均匀，将研磨后的颗粒在氮氢混合气氛中（氮气和氢气的体积比为 1：1）450 °C 活化处理 4 h，即得到 5.03 g 负载型金属纳米催化剂 $\text{Pd}@\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

(2) 催化合成 2, 2'-联吡啶

将步骤（1）制备的催化剂 4 g 和 40 g 吡啶加入高压反应釜中，用 N_2 置换其中的 O_2 后，密封反应釜；开启高压釜搅拌，加热至釜温 400 °C；反应 8 h 后停止加热，至釜温降到室温，打开高压反应釜阀门，安全排放反应生成的 H_2 。从高压反应釜中取出反应混合液，过滤分离并回收催化剂，催化剂可直接循环利用。滤液经减压分馏回收得到吡啶 34.8 g，回收率为 95 %，含量检测为 98.5 %，得到 2, 2'-联吡啶 3.4 g，收率 8.5 %。

实施例 2：原位负载法 $\text{Cu}@\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 金属纳米催化剂的制备及催化反应

(1) 催化剂的制备

称取 5.34 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 放入容器中，加入去离子水 20 mL，搅

拌至完全溶解；称取 5 g γ - Al_2O_3 加入到上述溶液中，搅拌 4 h 成糊状，在 75 °C 下干燥 12 h，取出上述固体后研磨均匀，将研磨后的颗粒在氮氢混合气氛中（氮气和氢气的体积比为 1：1）450 °C 活化处理 5 h，即得到 6.89 g 负载型金属纳米催化剂 $\text{Cu}@\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

（2）催化合成 2, 2'-联吡啶

将步骤（1）制备的催化剂 4 g 和 30 g 吡啶加入高压反应釜中，用 N_2 置换其中的 O_2 后，密封反应釜；开启高压釜搅拌，加热至釜温 400 °C；反应 10 h 后停止加热，至釜温降到室温，打开高压反应釜阀门，安全排放反应生成的 H_2 。从高压反应釜中取出反应混合液，过滤分离并回收催化剂，催化剂可直接循环利用。滤液经检测含有痕量 2, 2'-联吡啶。滤液经减压分馏滤液回收得到吡啶 28.2 g，回收率为 94%，含量检测为 97.5 %，没有得到 2, 2'-联吡啶产品。

实施例 3：原位负载法 $\text{Pd-Ni}@\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ （Pd 和 Ni 摩尔比是 2：1）双金属纳米催化剂的制备及催化反应

（1）催化剂的制备

称取 2.34 g PdCl_2 和 1.92 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 放入容器中，加入去离子水 30 mL，搅拌至完全溶解；称取 4 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，加入到上述溶液中搅拌 4 h 成糊状，在 75 °C 下干燥 12 h，取出上述固体后研磨均匀，将研磨后的颗粒在氮氢混合气氛中（氮气和氢气的体积比为 1：1）500 °C 活化处理 5.5 h，即得到 5.59 g 负载型双金属纳米催化剂 $\text{Pd-Ni}@\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

（2）催化合成 2, 2'-联吡啶

将步骤（1）制备的催化剂 5.0 g 和 50 g 吡啶加入高压反应釜中，用 N_2 置换其中的 O_2 后，密封反应釜；开启高压釜搅拌，加热至釜温

400 °C；反应 8 h 后停止加热，至釜温降到室温，打开高压反应釜阀门，安全排放反应生成的 H₂。从高压反应釜中取出反应混合液，过滤分离并回收催化剂，催化剂可直接循环利用。滤液经减压分馏回收得到吡啶 22.0 g，回收率为 92 %，含量检测为 95.7%；得到 2, 2' - 联吡啶 25.9 g，收率 52 %。

实施例 4：原位负载法 Pd-Ni@ γ -Al₂O₃ (Pd 和 Ni 摩尔比是 1 : 1) 双金属纳米催化剂的制备及催化反应：

(1) 催化剂的制备

称取 2.34 g PdCl₂和 3.84 g Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 放入容器中，加入去离子水 30 mL，搅拌至完全溶解；称取 4 g γ -Al₂O₃，加入到上述溶液中搅拌 4 h 成糊状，在 75 °C 下干燥 12 h，取出上述固体后研磨均匀，将研磨后的颗粒在氮氢混合气氛中（氮气和氢气的体积比为 1: 1）500 °C，活化处理 5.5 h，即得到 5.94 g 负载型双金属纳米催化剂 Pd-Ni@ γ -Al₂O₃。

(2) 催化合成 2, 2' - 联吡啶

将步骤 (1) 制备的催化剂 5.0 g 和 50 g 吡啶加入高压反应釜中，用 N₂ 置换其中的 O₂ 后，密封反应釜；开启高压釜搅拌，加热至釜温 400 °C；反应 8 h 后停止加热，至釜温降到室温，打开高压反应釜阀门，安全排放反应生成的 H₂。从高压反应釜中取出反应混合液，过滤分离并回收催化剂，催化剂可直接循环利用。滤液经减压分馏回收得到吡啶 34.1 g，回收率为 94 %，含量检测为 96.6%；得到 2, 2' - 联吡啶 13.5 g，收率 27 %。

实施例 5：原位负载法 Pd-Cu@ γ -Al₂O₃ (Pd 和 Cu 摩尔比是 3 : 1) 双

金属纳米催化剂的制备及催化反应：

(1) 催化剂的制备

称取 2.50 g PdCl_2 和 0.81 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 放入容器中，加入去离子水 30 mL，搅拌至完全溶解；称取 5 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，加入到上述溶液中搅拌 4 h 成糊状，在 75 °C 下干燥 12 h，取出上述固体后研磨均匀，将研磨后的颗粒在氮氢混合气氛中（氮气和氢气的体积比为 1：1）480 °C 活化处理 4.5 h，即得到 6.58 g 负载型双金属纳米催化剂 $\text{Pd-Cu@}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

(2) 催化合成 2, 2'-联吡啶

将步骤（1）制备的催化剂 5 g 和 40 g 吡啶加入高压反应釜中，用 N_2 置换其中的 O_2 后，密封反应釜；开启高压釜搅拌，加热至釜温 400 °C；反应 9 h 后停止加热，至釜温降到室温，打开高压反应釜阀门，安全排放反应生成的 H_2 。从高压反应釜中取出反应混合液，过滤分离并回收催化剂，催化剂可直接循环利用。滤液经减压分馏回收得到吡啶 25.2 g，回收率为 92 %，含量检测为 96.1 %；得到 2, 2'-联吡啶 12.1 g，收率 30 %。

实施例 6：原位负载法 $\text{Pd-Cu@}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ （Pd 和 Cu 摩尔比是 1：1）双金属纳米催化剂的制备及催化反应：

(1) 催化剂的制备

称取 2.50 g PdCl_2 和 2.41 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 放入容器中，加入去离子水 30 mL，搅拌至完全溶解；称取 5 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，加入到上述溶液中搅拌 4 h 成糊状，在 75 °C 下干燥 12 h，取出上述固体后研磨均匀，将研磨后的颗粒在氮氢混合气氛中（氮气和氢气的体积比为 1：1）480 °C 活化处理 4.5 h，即得到 7.12 g 负载型双金属纳米催化剂

Pd-Cu@ γ -Al₂O₃。

(2) 催化合成 2, 2'-联吡啶

将步骤(1)制备的催化剂 5 g 和 40 g 吡啶加入高压反应釜中, 用 N₂ 置换其中的 O₂ 后, 密封反应釜; 开启高压釜搅拌, 加热至釜温 400 °C; 反应 9 h 后停止加热, 至釜温降到室温, 打开高压反应釜阀门, 安全排放反应生成的 H₂。从高压反应釜中取出反应混合液, 过滤分离并回收催化剂, 催化剂可直接循环利用。滤液经减压分馏回收得到吡啶 29.6 g, 回收率为 95 %, 含量检测为 97.2 %; 得到 2, 2'-联吡啶 8.4 g, 收率 21 %。

实施例 7: 原位负载法 Ru-Cu@ γ -Al₂O₃ (Ru 和 Cu 摩尔比是 1 : 1) 双金属纳米催化剂的制备及催化反应:

(1) 催化剂的制备

称取 3.69 g RuCl₂ · 3H₂O 和 3.05 g CuCl₂ · 2H₂O 放入容器中, 加入去离子水 25 mL, 搅拌至完全溶解; 称取 4.5 g γ -Al₂O₃, 加入到上述溶液中搅拌 4 h 成糊状, 在 75°C 下干燥 12 h, 取出上述固体后研磨均匀, 将研磨后的颗粒在氮氢混合气氛中(氮气和氢气的体积比为 1: 1) 温度为 500 °C, 活化处理 4 h, 即得到 7.21 g 负载型双金属纳米催化剂 Ru-Cu@ γ -Al₂O₃。

(2) 催化合成 2, 2'-联吡啶

将步骤(1)制备的催化剂 5 g 和 50 g 吡啶加入高压反应釜中, 用 N₂ 置换其中的 O₂ 后, 密封反应釜; 开启高压釜搅拌, 加热至釜温 400 °C; 反应 10 h 后停止加热, 至釜温降到室温, 打开高压反应釜阀门, 安全排放反应生成的 H₂。从高压反应釜中取出反应混合液, 过滤分离并回收催化剂, 催化剂可直接循环利用。滤液经减压分馏回收

得到吡啶 33.38 g, 回收率为 92 %, 含量检测为 96.7 %; 得到 2, 2' - 联吡啶 13.4 g, 收率 26.7 %。

实施例 8: 原位负载法 Pt-Cu@ γ -Al₂O₃ (Pt 和 Cu 摩尔比是 1.5 : 1) 双金属纳米催化剂的制备及催化反应:

(1) 催化剂的制备: 称取 2.66 g 氯铂酸和 0.58 g CuCl₂ · 2H₂O 放入容器中, 加入去离子水 20 mL, 搅拌至完全溶解; 称取 4 g γ -Al₂O₃, 加入到上述溶液中搅拌 4 h 成糊状, 在 75 °C 下干燥 12 h, 取出上述固体后研磨均匀, 将研磨后的颗粒在氮氢混合气氛中 (氮气和氢气的体积比为 1: 1) 450 °C 活化处理 5 h, 即得到 5.08 g 负载型双金属纳米催化剂 Pt-Cu@ γ -Al₂O₃。

(2) 催化合成 2, 2' - 联吡啶:

将步骤 (1) 制备的催化剂 4.5 g 和 40 g 吡啶加入高压反应釜中, 用 N₂ 置换其中的 O₂ 后, 密封反应釜; 开启高压釜搅拌, 加热至釜温 400 °C; 反应 8 h 后停止加热, 至釜温降到室温, 打开高压反应釜阀门, 安全排放反应生成的 H₂。从高压反应釜中取出反应混合液, 过滤分离并回收催化剂, 催化剂可直接循环利用。滤液经减压分馏回收得到吡啶 31.2 g, 回收率为 90 %, 含量检测为 95.9%; 得到 2, 2' - 联吡啶 4.68 g, 收率 11.7 %。

实施例 9: 原位负载法 Ru-Ni@ γ -Al₂O₃ (Ru 和 Ni 的摩尔比是 2: 1) 双金属纳米催化剂的制备及催化反应:

(1) 催化剂的制备

称取 3.07 g RuCl₂ · 3H₂O 和 2.16 g Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 放入容器中, 加入去离子水 25 mL, 搅拌至完全溶解; 称取 5 g γ -Al₂O₃, 加入到

上述溶液中搅拌 4 h 成糊状，在 75 °C 下干燥 12 h，取出上述固体后研磨均匀，将研磨后的颗粒在氮氢混合气氛中（氮气和氢气的体积比为 1: 1）550 °C 活化处理 5 h，即得到 5.77 g 负载型双金属纳米催化剂 Ru-Ni@ γ -Al₂O₃。

（2）催化合成 2, 2'-联吡啶

将步骤（1）制备的催化剂 6 g 和 35 g 吡啶加入高压反应釜中，用 N₂ 置换其中的 O₂ 后，密封反应釜；开启高压釜搅拌，加热至釜温 400 °C；反应 8 h 后停止加热，至釜温降到室温，打开高压反应釜阀门，安全排放反应生成的 H₂。从高压反应釜中取出反应混合液，过滤分离并回收催化剂，催化剂可直接循环利用。滤液经减压分馏回收得到吡啶 26.2 g，回收率为 91 %，含量检测为 97.4 %；得到 2, 2'-联吡啶 5.34 g，收率 15.3%。

实施例 10：纳米颗粒负载法 Pd-Ni@ γ -Al₂O₃ (3: 1) 双金属纳米催化剂的制备及催化反应：

（1）催化剂的制备

按照参考文献 [Feng, Li; Chong, Hanbao; Li, Peng; Xiang, Ji; Fu, Fangyu; Yang, Sha; Yu, Hui; Sheng, Hongting; Zhu, Manzhou, Pd-Ni Alloy Nanoparticles as Effective Catalysts for Miyaura-Heck Coupling Reactions. Journal of Physical Chemistry C (2015), 119(21), 11511-11515.] 制备粒径约在 10 nm 的 Pd-Ni 合金纳米颗粒（Pd 和 Ni 摩尔比为 3:1）5 g，加入水中配成 Pd-Ni 的分散溶液 20 mL (Pd 含量 30%)。向分散溶液中加入 4 g γ -Al₂O₃ 搅拌 3 h 混合均匀。将混合溶液放入真空干燥箱中室温下脱去溶剂，研磨后于 550 °C 下焙烧、还原 4 h，退火得到负载型双金属合金催化

剂 Pd-Ni@ γ -Al₂O₃。

(2) 催化合成 2, 2'-联吡啶

将步骤 (1) 制备的催化剂 3 g 和 30 g 吡啶加入高压反应釜中, 用 N₂ 置换其中的 O₂ 后, 密封反应釜; 开启高压釜搅拌, 加热至釜温 400 °C; 反应 8 h 后停止加热, 至釜温降到室温, 打开高压反应釜阀门, 安全排放反应生成的 H₂。从高压反应釜中取出反应混合液, 过滤分离并回收催化剂, 催化剂可直接循环利用。滤液经减压分馏回收得到吡啶 15.7 g, 回收率为 93 %, 含量检测为 96.3 %; 得到 2, 2'-联吡啶 12.9 g, 收率 43.1%。

实施例 11: 纳米颗粒负载法 Pt-Cu@ γ -Al₂O₃ (2: 1) 双金属纳米催化剂的制备及催化反应:

(1) 催化剂的制备

按照参考文献[Lim, Taeho; Kim, Ok-Hee; Sung, Yung-Eun; Kim, Hyun-Jong; Lee, Ho-Nyun; Cho, Yong-Hun; Kwon, Oh Joong., Preparation of onion-like Pt-terminated Pt-Cu bimetallic nano-sized electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuelcells. Journal of Power Sources (2016), 316, 124-131.] 制备粒径约 6 nm 的 Pt-Cu 合金纳米颗粒 (Pt 和 Cu 摩尔比为 3:1) 5 g, 加入水中配成 Pt-Cu 的分散溶液 20 mL (Pt 含量 35%)。向分散溶液中加入 4 g γ -Al₂O₃ 搅拌 3 h 混合均匀。将混合溶液放入真空干燥箱中室温下脱去溶剂, 研磨后于 400 °C 下焙烧、还原 5 h, 退火得到负载型双纳米合金催化剂 Pt-Cu@ γ -Al₂O₃。

(2) 催化合成 2, 2'-联吡啶

将步骤 (1) 制备的催化剂 3 g 和 40 g 吡啶加入高压反应釜中,

用 N_2 置换其中的 O_2 后，密封反应釜；开启高压釜搅拌，加热至釜温 $400\text{ }^\circ\text{C}$ ；反应 10 h 后停止加热，至釜温降到室温，打开高压反应釜阀门，安全排放反应生成的 H_2 。从高压反应釜中取出反应混合液，过滤分离并回收催化剂，催化剂可直接循环利用。滤液经减压分馏回收得到吡啶 30.2 g，回收率为 94 %，含量检测为 95.9 %。得到 2, 2'-联吡啶 7.24 g，收率 18.1%。

实施例 12：原位负载法 $Pt-Pd@ \gamma -Al_2O_3$ (Pt 和 Pd 摩尔比是 1: 1) 双金属纳米催化剂的制备及催化反应：

(1) 催化剂的制备

称取 2.66 g 氯铂酸和 0.91 g $PdCl_2$ 放入容器中，加入去离子水 20 mL，搅拌至完全溶解；称取 5 g $\gamma -Al_2O_3$ ，加入到上述溶液中搅拌 4 h 成糊状，在 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h，取出上述固体后研磨均匀，将研磨后的颗粒在氮氢混合气氛中(氮气和氢气的体积比为 1: 1) $380\text{ }^\circ\text{C}$ 活化处理 3.5 h，即得到 6.41 g 负载型双金属纳米催化剂 $Pt-Pd@ \gamma -Al_2O_3$ 。

(2) 催化吡啶直接偶联合成 2, 2'-联吡啶

将步骤 (1) 制备的催化剂 5 g 和 40 g 吡啶加入高压反应釜中，用 N_2 置换其中的 O_2 后，密封反应釜；开启高压釜搅拌，加热至釜温 $400\text{ }^\circ\text{C}$ ；反应 8 h 后停止加热，至釜温降到室温，打开高压釜阀门，安全排放反应生成的 H_2 。从高压反应釜中取出反应混合液，过滤分离并回收催化剂，催化剂可直接循环利用。滤液经减压分馏回收得到吡啶 30.1 g，回收率为 94 %，含量检测为 93.7%；得到 2, 2'-联吡啶 7.32 g，收率 18.3 %。

实施例 13：原位负载法 Pt-Pd@ γ -Al₂O₃ (Pt 和 Pd 的摩尔比是 2: 1) 双金属纳米催化剂的制备及催化反应：

(1) 催化剂的制备

称取 5.32 g 氯铂酸和 0.91 g PdCl₂放入容器中，加入去离子水 25 mL，搅拌至完全溶解；称取 5 g γ -Al₂O₃，加入到上述溶液中搅拌 4 h 成糊状，在 75 °C 下干燥 12 h，取出上述固体后研磨均匀，将研磨后的颗粒在氮氢混合气氛中（氮气和氢气的体积比为 1: 1）温度为 380 °C，活化处理 3.5 h，即得到 7.31 g 负载型双金属纳米催化剂 Pt-Pd@ γ -Al₂O₃。

(2) 催化合成 2, 2'-联吡啶

将步骤 (1) 制备的催化剂 5 g 和 40 g 吡啶加入高压反应釜中，用 N₂ 置换其中的 O₂ 后，密封反应釜；开启高压釜搅拌，加热至釜温 400 °C；反应 8 h 后停止加热，至釜温降到室温，打开高压反应釜阀门，安全排放反应生成的 H₂。从高压反应釜中取出反应混合液，过滤分离并回收催化剂，催化剂可直接循环利用。滤液经减压分馏回收得到吡啶 28.3 g，回收率为 93 %，含量检测为 95.9%；得到 2, 2'-联吡啶 9.04g，收率 22.6 %。

实施例 14：原位负载法 Cu-Ni@ γ -Al₂O₃ (Cu 和 Ni 的摩尔比是 1: 1) 双金属纳米催化剂的制备及催化反应：

(1) 催化剂的制备

称取 3.21 g CuCl₂ · 3H₂O 和 5.45 g Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 放入容器中，加入去离子水 25 mL，搅拌至完全溶解；称取 4 g γ -Al₂O₃，加入到上述溶液中搅拌 4 h 成糊状，在 75 °C 下干燥 12 h，取出上述固体后研磨均匀，将研磨后的颗粒在氮氢混合气氛中（氮气和氢气的体积比

为 1: 1) 600 °C 活化处理 7 h, 即得到 6.18 g 负载型 Cu-Ni@ γ -Al₂O₃ 金属纳米催化剂。

(2) 催化合成 2, 2'-联吡啶

将步骤 (1) 制备的催化剂 3 g 和 60 g 吡啶加入高压反应釜中, 用 N₂ 置换其中的 O₂ 后, 密封反应釜; 开启高压釜搅拌, 加热至釜温 400 °C; 反应 8 h 后停止加热, 至釜温降到室温, 打开高压反应釜阀门, 安全排放反应生成的 H₂。从高压反应釜中取出反应混合液, 过滤分离并回收催化剂, 催化剂可直接循环利用。滤液经减压分馏回收得到吡啶 52.7 g, 回收率为 93 %, 含量检测为 95.0 %; 得到 2, 2'-联吡啶 3.48 g, 收率 5.8%。

实施例 15: 原位负载法 Pd-Ni@ α -Al₂O₃ (Pd 和 Ni 的摩尔比是 2: 1) 双金属纳米催化剂的制备及催化反应:

(1) 催化剂的制备

称取 2.34 g PdCl₂ 和 1.92 g Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 放入容器中, 加入去离子水 30 mL, 搅拌至完全溶解; 称取 4 g α -Al₂O₃, 加入到上述溶液中搅拌 4 h 成糊状, 在 75 °C 下干燥 12 h, 取出上述固体后研磨均匀, 将研磨后的颗粒在氮氢混合气氛中 (氮气和氢气的体积比为 1: 1) 500 °C 活化处理 5.5 h, 即得到 6.59 g 负载型双金属纳米催化剂 Pd-Ni@ α -Al₂O₃。

(2) 催化合成 2, 2'-联吡啶

将步骤 (1) 制备的催化剂 4 g 和 40 g 吡啶加入高压反应釜中, 用 N₂ 置换其中的 O₂ 后, 密封反应釜; 开启高压釜搅拌, 加热至釜温 400 °C; 反应 8 h 后停止加热, 至釜温降到室温, 打开高压釜阀门, 安全排放反应生成的 H₂。从高压釜中取出反应混合液, 过滤分离并回

收催化剂，催化剂可直接循环利用。滤液经减压分馏回收得到吡啶 24.3 g，回收率为 90%，含量检测为 94.8%；得到 2, 2'-联吡啶 12.4 g，收率 31.0 %。

实施例 16：原位负载法 Pd-Ni@ γ -Al₂O₃ (Pd 和 Ni 的摩尔比是 2: 1) 双金属纳米催化剂的制备及催化反应：

(1) 催化剂的制备同实施例 3

(2) 催化 4-甲基吡啶合成 4, 4'-二甲基-2, 2'-联吡啶

将步骤 (1) 制备的催化剂 5.0 g 和 4-甲基吡啶 50 g 加入高压反应釜中，用 N₂ 置换其中的 O₂ 后，密封反应釜；开启高压釜搅拌，加热至釜温 400 °C；反应 11 h 后停止加热，至釜温降到室温，打开高压釜阀门，安全排放反应生成的 H₂。从高压釜中取出反应混合液，过滤分离并回收催化剂，催化剂可直接循环利用。滤液经减压分馏回收得到 4-甲基吡啶 31.1 g，回收率为 90%，含量检测为 96.1%。4, 4'-二甲基-2, 2'-联吡啶 14.8 g，收率 29.6 %。

实施例 17、回收的吡啶合成 2, 2'-联吡啶

(1) 催化剂的制备同实施例 3；

(2) 催化合成 2, 2'-联吡啶

将步骤 (1) 制备的催化剂 2.5 g 和回收的吡啶 20 g (含量 $\geq$ 98.0 %) 加入高压反应釜中，用 N₂ 置换其中的 O₂ 后，密封反应釜；开启高压釜搅拌，加热至釜温 400 °C；反应 8 h 后停止加热，至釜温降到室温，打开高压釜阀门，安全排放反应生成的 H₂。从高压釜中取出反应混合液，过滤分离并回收催化剂，催化剂可直接循环利用。滤液经减压分馏回收得到吡啶 9.05 g，回收率为 91%，含量检测为 94.6%；

得到 2, 2' -联吡啶 10.02 g, 收率 50.1 %。

实施例 18、回收催化剂性能研究

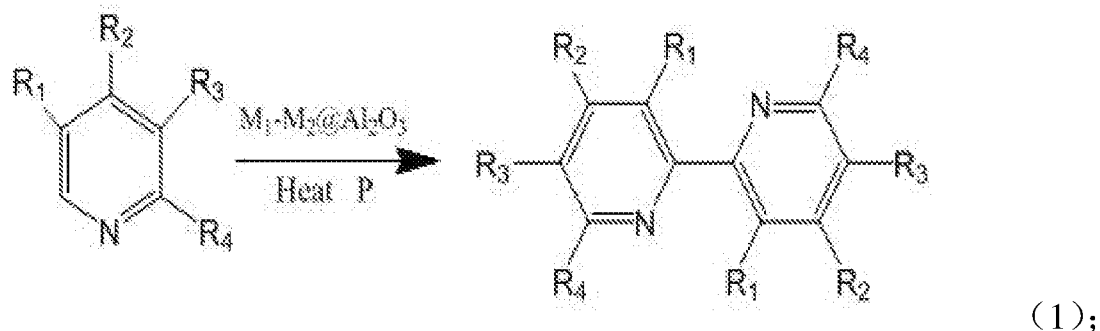
(1) 催化剂为实施例 3 回收的催化剂

(2) 催化合成 2, 2' -联吡啶

将吡啶 30 g 和实施例 3 中回收的催化剂 3 g, 加入高压反应釜中, 用 N₂ 置换其中的 O₂ 后, 密封反应釜; 开启高压釜搅拌, 加热至釜温到 400 °C; 反应 8 h 后停止加热, 至釜温降低到室温, 打开高压釜阀门, 安全排放反应生成的 H₂。从高压釜中取出反应混合液, 过滤分离并回收催化剂, 催化剂可直接循环利用。滤液经减压分馏回收得到吡啶 13.9 g, 回收率为 92 %, 含量检测为 95.8%; 得到 2, 2' -联吡啶 14.55g, 收率 48.2 %。

权 利 要 求

1、采用负载型双金属纳米催化剂的 2, 2'-联吡啶的合成方法，其特征在于：以负载型双金属纳米催化剂 $M_1-M_2@Al_2O_3$ 为催化剂，催化吡啶直接偶联反应合成 2, 2'-联吡啶，反应方程式如式（1）所示：



式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立的选自 H、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基；

所述负载型双金属纳米催化剂 $M_1-M_2@Al_2O_3$ 是以 Al_2O_3 为载体，以任意两种不同金属 M_1 和 M_2 为活性组分的催化剂；其中 M_1 和 M_2 各自独立的选自贵金属 Pd、Pt、Ru、Au、Ag、Rh，或非贵金属 Ni、Cu、Fe、Zn、Co。

2、根据权利要求 1 所述的合成方法，其特征在于是按如下步骤进行：

将 $M_1-M_2@Al_2O_3$ 加入到高压反应釜中，并加入吡啶，用 N_2 置换高压反应釜中的 O_2 后，密封反应釜；加热到 100~600 $^{\circ}C$ ，反应 2~48h，停止加热并降至室温，获得反应混合液；

对所得反应混合液进行过滤分离，所得固体即为催化剂，将其循环使用；所得滤液经减压分馏得到未反应的吡啶和目标产物 2, 2'-联吡啶。

3、根据权利要求 2 所述的合成方法，其特征在于： $M_1-M_2@Al_2O_3$ 与吡啶的质量比为 1：1-10000。

4、根据权利要求 3 所述的合成方法，其特征在于： $M_1-M_2@Al_2O_3$ 与

吡啶的质量比为 1:4 - 50。

5、根据权利要求 2 所述的合成方法，其特征在于：反应温度为 400℃，反应时间为 8 h。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/086353

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 213/127 (2006. 01) i; C07D 213/22 (2006. 01) i; B01J 23/42 (2006. 01) i; B01J 23/44 (2006. 01) i; B01J 23/46 (2006. 01) i; B01J 23/50 (2006. 01) i; B01J 23/52 (2006. 01) i; B01J 23/06 (2006. 01) i; B01J 23/72 (2006. 01) i; B01J 23/745 (2006. 01) i; B01J 23/75 (2006. 01) i; B01J 23/755 (2006. 01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D213/-; B01J23/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, EPODOC, WPI, ISI Wed of Knowledge: pyridine?, coupl+, bipyrid+, cataly+, nano+, Pd, Pt, Ru, Au, Ag, Rh, Ni, Cu, Fe, Zn, Co, support+, load+, carr+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101219988 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 16 July 2008 (16.07.2008) description, page 2, paragraph 1 to page 3, the last paragraph 1	1-5
A	GB 1377213 A (ICI LTD) 11 December 1974 (11.12.1974) the whole document	1-5
A	GB 981353 A (ICI LTD) 27 January 1965 (27.01.1965) the whole document	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17 January 2017	Date of mailing of the international search report 03 February 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer ZHANG, Xian Telephone No. (86-10) 62084095

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/086353

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101219988 A	16 July 2008	CN 101219988 B	15 December 2010
GB 1377213 A	11 December 1974	AU 4123572 A	25 October 1973
		AU 468153 B2	25 October 1973
GB 981353 A	27 January 1965	US 3173920 A	16 March 1965

A. 主题的分类 C07D 213/127(2006.01)i; C07D 213/22(2006.01)i; B01J 23/42(2006.01)i; B01J 23/44(2006.01)i; B01J 23/46(2006.01)i; B01J 23/50(2006.01)i; B01J 23/52(2006.01)i; B01J 23/06(2006.01)i; B01J 23/72(2006.01)i; B01J 23/745(2006.01)i; B01J 23/75(2006.01)i; B01J 23/755(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类														
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C07D213/-, B01J23/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNKI, EPODOC, WPI, ISI Web of Knowledge:吡啶, 偶联, 联吡啶, 催化, 纳米, 钯, 铂, 钌, 金, 银, 铑, 镍, 铜, 铁, 锌, 钴, 负载, 载体, pyridine?, coupl+, bipyrid+, cataly+, nano+, Pd, Pt, Ru, Au, Ag, Rh, Ni, Cu, Fe, Zn, Co, support+, load+, carr+,														
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 101219988 A (清华大学) 2008年 7月 16日 (2008 - 07 - 16) 说明书第2页第1段至第3页最后1段</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>GB 1377213 A (ICI LTD) 1974年 12月 11日 (1974 - 12 - 11) 全文</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>GB 981353 A (ICI LTD) 1965年 1月 27日 (1965 - 01 - 27) 全文</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 101219988 A (清华大学) 2008年 7月 16日 (2008 - 07 - 16) 说明书第2页第1段至第3页最后1段	1-5	A	GB 1377213 A (ICI LTD) 1974年 12月 11日 (1974 - 12 - 11) 全文	1-5	A	GB 981353 A (ICI LTD) 1965年 1月 27日 (1965 - 01 - 27) 全文	1-5
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
X	CN 101219988 A (清华大学) 2008年 7月 16日 (2008 - 07 - 16) 说明书第2页第1段至第3页最后1段	1-5												
A	GB 1377213 A (ICI LTD) 1974年 12月 11日 (1974 - 12 - 11) 全文	1-5												
A	GB 981353 A (ICI LTD) 1965年 1月 27日 (1965 - 01 - 27) 全文	1-5												
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。														
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件														
国际检索实际完成的日期 2017年 1月 17日		国际检索报告邮寄日期 2017年 2月 3日												
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 张娴 电话号码 (86-10)62084095												

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/086353

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	101219988	A	2008年 7月 16日	CN	101219988	B	2010年 12月 15日
GB	1377213	A	1974年 12月 11日	AU	4123572	A	1973年 10月 25日
				AU	468153	B2	1973年 10月 25日
GB	981353	A	1965年 1月 27日	US	3173920	A	1965年 3月 16日