

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2020.05.005



开放科学标识码  
(OSID)

## 酸性 Cu/ZSM-5-NA 催化剂提高 肉桂酸脱羧偶联反应活性

傅雯倩, 吴蒙雨, 陈中森, 王 辉

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:**以含有季铵基团的高分子聚合物为模板剂合成酸性的、纳米粒子组装的 ZSM-5 沸石(ZSM-5-NA), 并制备了 Cu/ZSM-5-NA 催化剂, 相比较于 ZSM-5-NA 及微孔 ZSM-5 沸石负载的 Cu 催化剂, 其在肉桂酸与四氢呋喃的脱羧偶联反应中表现出优异的催化性能。这是由于 Cu/ZSM-5-NA 催化剂上的酸性位点不仅能够促进四氢呋喃转变为对应的烷基自由基, 而且催化剂中的 Cu 物种可以与肉桂酸中的羧基氧原子配位, 进一步提高底物的反应活性。

**关键词:**纳米 ZSM-5 沸石; 酸性; 脱羧偶联; 肉桂酸

**中图分类号:** TQ 463.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 2095-0411(2020)05-0035-08

## Acidic Cu/ZSM-5-NA Catalyst Enhancement of Cinnamic Acid Decarboxylative Cross-Coupling Reaction Activity

FU Wenqian, WU Mengyu, CHEN Zhongmiao, WANG Hui

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** An acidic ZSM-5 zeolite composed by nanocrystals (ZSM-5-NA) was successfully synthesized using a polymer containing quaternary ammonium group as a soft template, and was used for preparation of Cu/ZSM-5-NA catalyst. Cu/ZSM-5-NA catalyst shows superior catalytic performance in the decarboxylative cross-coupling of the cinnamic acid with tetrahydrofuran, as compared to ZSM-5-NA and conventional ZSM-5 zeolite supported Cu catalyst. This feature should be due to the fact that the acidic sites in Cu/ZSM-5-NA catalyst can facilitate the tetrahydrofuran transformation into corresponding alkyl radical, and the Cu species in the catalyst could be coordinated with carboxyl in cinnamic acid, improving the reaction activity of the substrate.

**Key words:** nanosized ZSM-5 zeolite; acidity; decarboxylative cross-coupling; cinnamic acid

**收稿日期:** 2020-02-05。

**基金项目:** 国家自然科学基金石油化工联合基金资助项目(U1662139); 中国石油科技创新基金资助项目(2018D-5007-0401)。

**作者简介:** 傅雯倩(1987—), 女, 浙江金华人, 博士, 讲师。E-mail: fuwenqian@cczu.edu.cn

**引用本文:** 傅雯倩, 吴蒙雨, 陈中森, 等. 酸性 Cu/ZSM-5-NA 催化剂提高肉桂酸脱羧偶联反应活性[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2020, 32(5): 35-42, 66.

在有机合成化学中,脱羧偶联在灵活构建各类含 C—C 键化合物的制备合成过程中发挥着越来越重要的作用<sup>[1-3]</sup>。其中,苯乙烯基咪喃,作为一种重要的医药中间体,通常是以肉桂酸和四氢咪喃为反应底物通过脱羧偶联的合成路径制备得到<sup>[4-5]</sup>。该类型的反应一般都以过渡金属盐为催化剂在均相反应体系中进行<sup>[4-6]</sup>。在这些反应体系中,不仅需要各类添加剂,如氧化剂、有机碱或无机碱、络合剂等等,而且为了提高目标产物收率,有时需要苛刻的反应条件,如较长的反应时间和较高的反应温度,这些不但使反应体系变得更加复杂,而且使后期的产品提纯过程变得更加繁琐,催化剂更加难以回收利用,这些不足极大限制其在制药工业的实际应用<sup>[7]</sup>。为此,从可持续发展的角度出发,开发高效绿色的非均相催化剂对合成苯乙烯基咪喃类化合物具有重要意义。

众所周知,结晶型的硅铝沸石由于其独特的表面性质、规则的微孔孔道、特殊的骨架结构等特征,其作为催化剂或催化剂载体广泛应用于石油化工及精细化工等领域中<sup>[8]</sup>。其中强酸性的 ZSM-5 沸石是一种重要的硅铝沸石,具有三维十元环的孔道结构,广泛应用于油品的催化裂化、甲醇制烯烃、甲苯歧化等催化反应中<sup>[9]</sup>。最近,研究发现多孔 ZSM-5 沸石负载的金属催化剂在构建含 C—S, C—Se, C—C 等化合物的反应中表现优异的催化性能<sup>[10-11]</sup>,这是由于多孔 ZSM-5 沸石表面的酸性位点能与底物分子发生相互作用,其组装的过渡金属在沸石阴离子骨架特性的作用下电子特性发生改变。而且,多孔 ZSM-5 沸石中的存在大量介孔结构,有利于反应物分子的扩散。

为此,作为连续性研究,文章以含有季铵基团的高分子聚合物为模板剂合成酸性的、纳米粒子组装的 ZSM-5 沸石(ZSM-5-NA),并通过等体积浸渍的方法制备 Cu 催化剂(Cu/ZSM-5-NA)。相比于 ZSM-5-NA 和微孔 ZSM-5 沸石负载的 Cu 催化剂,Cu/ZSM-5-NA 催化剂在肉桂酸与四氢咪喃的脱羧偶联反应中具有优异的活性和目标产物选择性。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

水玻璃,浙江桐乡水玻璃厂;硫酸铝、铝酸钠和六水合硝酸铜,上海国药试剂有限公司;四丙基氢氧化铵(TPAOH),浙江肯特化工有限公司;肉桂酸,山东丰泰科技有限公司;叔丁基过氧化氢(TBHP)和四氢咪喃,上海迈瑞尔化学技术有限公司;2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO),阿法埃莎(中国)化学有限公司。

### 1.2 沸石合成

纳米粒子组装的 ZSM-5 沸石(ZSM-5-NA)是以含季铵基基团的高分子聚合物(RCC)为模板剂在水热条件下合成的,该聚合物是用二烯丙基铵和二甲基二烯丙基氯化铵为单体在 105 °C 反应 4 h 得到,具体合成方法参照文献<sup>[12]</sup>。ZSM-5-NA 沸石的合成过程:63 mL 水玻璃、50 mL 蒸馏水和 0.56 mL (0.25%,质量分数)TPAOH 依次加入烧杯中,搅拌 0.5 h 后加入 25 mL RCC 并继续搅拌 60 min,缓慢滴加酸性的 65 mL 硫酸铝(0.061 mol/L)水溶液,搅拌 2 h,将获得的硅铝凝胶转移到 300 mL 的 parr 釜中于 170 °C 动态晶化 3 d。样品经过过滤、洗涤、干燥,在 550 °C 煅烧 5 h 得到目标 ZSM-5-NA 沸石。在不使用高分子聚合物的条件下,用上述相同的制备方法合成微孔 ZSM-5 沸石。

### 1.3 催化剂制备

采用等体积浸渍法制备负载型 Cu 催化剂,具体方法如下:将一定量的六水合硝酸铜溶解于一定量的水中,获得的澄清溶液加入到沸石样品中,浸渍后的沸石样品在大气氛围下静置 12 h,然后在 100 °C

干燥 12 h,最后在 450 °C 下煅烧 4 h。ZSM-5-NA、微孔 ZSM-5 沸石负载的 Cu 催化剂分别标记为 Cu/ZSM-5-NA 和 Cu/ZSM-5,其中 Cu 的负载量为 2%。

## 1.4 催化剂表征

样品的 X-射线粉末衍射(XRD)在 Rigaku D/MAX 2500/PC 型衍射仪上获得。样品的氮吸附等温线在 Micromeritics TriStar II 3020 分析仪上测得。样品的扫描电镜照片(SEM)在德国 SUPRA55 仪器上获得。样品的透射电镜照片(TEM)在 JEM-2100F 型透射电镜显微镜仪器上获得。样品的 NH<sub>3</sub>-程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)按照先前文献中的方法分析<sup>[13]</sup>。吸附有肉桂酸的 Cu/ZSM-5-NA 样品(Cu/ZSM-5-NA-Cl)的红外光谱(IR)在 Nicolet iS50 型的红外光谱仪上测得,在测试前,样品先在 100 °C,10<sup>-3</sup> Pa 下脱气 12 h。

## 1.5 催化剂活性测试和吸附实验

脱羧偶联反应的实验步骤:将 10 mg 固体催化剂、0.3 mmol 肉桂酸、1.5 mL 四氢呋喃和 0.45 mmol 氧化剂加入到 10 mL 玻璃反应管中,然后往反应管内充入氮气。随后将反应管放入到高温油浴锅里反应一定的时间,反应结束后取出,待反应管内的温度降到室温后,用离心机分离反应液,获得的液相产品用安捷伦气相色谱(GC7890B)分析,并以石油醚和乙酸乙酯为洗脱剂利用柱层析法得到目标产物。

吸附实验过程:0.2 g 催化剂、7 mg 肉桂酸和 5 mL 二氯乙烷(DCE)依次加入到 25 mL 玻璃反应管中,然后,在 100 °C 下吸附 30 min。吸附结束后,离心分离反应液,得到液相产品用安捷伦 A1260 液相色谱分析,得到的固体样品用 DCE 充分洗涤,以除去物理吸附的肉桂酸,然后在 60 °C 干燥 24 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

图 1 是合成的沸石及其负载 Cu 后催化剂样品的 XRD 图,ZSM-5 和 ZSM-5-NA 沸石均在衍射角为 5°~50°具有明显的 MFI 结构(MFI 结构:特指骨架结构中含有 5 个八元环组成的十元环结构的一类沸石的统称)特征峰,但 ZSM-5-NA 的衍射峰强度略小于 ZSM-5 沸石。当沸石负载 Cu 之后,催化剂样品仍具有 MFI 结构特征衍射峰,且衍射峰强度没有发生明显变化。值得注意的是,在 Cu/ZSM-5-NA 样品的 XRD 图中检测不到 Cu 物种的特征衍射峰,这说明小颗粒的 Cu 物种良好分散在催化剂中。

从图 2 可知,ZSM-5-NA 和 Cu/ZSM-5-NA 样品的吸脱附等温线在相对压力  $P/P_0=0.5\sim 0.99$  均存在一个滞后环,说明 2 个样品均含有介孔结构<sup>[11]</sup>。ZSM-5-NA 和 Cu/ZSM-5-NA 的介孔孔径主要集中在 22 nm 和 21 nm。表 1 是样品的织构性质参数(①比表面积是指单位质量物质所具有的总面积,样品的比表面积是在 Micromeritics TriStar II 3020 设备上获得的,是按照 Brunauer Emmett Teller 方程计算得到的;②外表面积特指单位质量物质除去微孔孔道内表面积所剩余的表面积,样品的外表面积是在 Micromeritics TriStar II 3020 设备上获得的,是按照  $t$ -plot 方法计算得到的)。由表 1 可知,ZSM-5-NA 具有较高的外表面积(186 m<sup>2</sup>/g)和介孔容积(0.45 cm<sup>3</sup>/g),而 ZSM-5 沸石外表面积仅为 41 m<sup>2</sup>/g。当沸石负载 Cu 之后,Cu/ZSM-5-NA 样品仍保留较高的外表面积(182 m<sup>2</sup>/g)和介孔容积(0.44 cm<sup>3</sup>/g)。

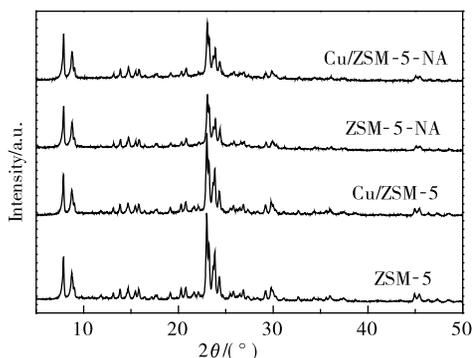


图1 合成的 ZSM-5, ZSM-5-NA 沸石及其负载 Cu 催化剂样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the synthesized ZSM-5, ZSM-5-NA and corresponding supported Cu catalysts

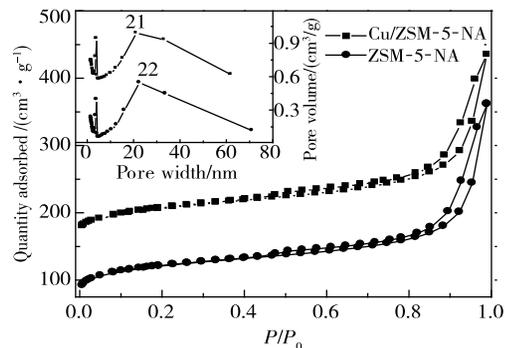


图2 ZSM-5-NA 和 Cu/ZSM-5-NA 的氮吸脱附等温曲线和孔径分布图

Fig.2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of ZSM-5-NA and Cu/ZSM-5-NA samples

表 1 样品的结构性质参数

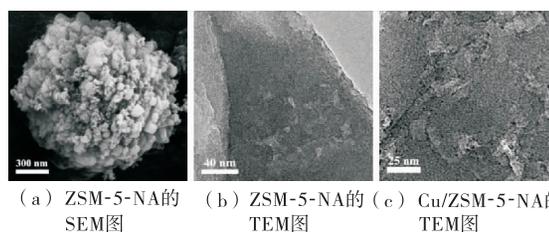
Table 1 Textural parameters of the supports and corresponding catalysts

样品	比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	外表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	微孔孔容/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	介孔孔容/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
ZSM-5	297	41	0.10	0.06
ZSM-5-NA	448	186	0.11	0.45
Cu/ZSM-5	337	57	0.10	0.06
Cu/ZSM-5-NA	384	182	0.08	0.44

ZSM-5-NA 和 Cu/ZSM-5-NA 催化剂的电镜图, 如图 3 所示, ZSM-5-NA 沸石颗粒大小为  $1.5 \mu\text{m}$  左右, 是由许多不规则、不同尺寸的纳米粒子 ( $50 \sim 300 \text{ nm}$ ) 堆叠而成(图 3(a)), 纳米粒子相互堆积会产生许多堆积孔, 有利于金属铜物种的分散, 也有利于大分子反应物更容易接触活性位点。ZSM-5-NA 沸石的 TEM 图表明纳米晶粒内还存在许多介孔(白色亮点区域)。通过图 3(c)可看出, 金属 Cu 物种具有较小的粒径( $< 2 \text{ nm}$ )并良好地分散在沸石的介孔孔道及表面。ZSM-5 和 ZSM-5-NA 的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线如图 4 所示, 可知, ZSM-5 沸石具有大量的弱酸和中强酸位点, 远高于 ZSM-5-NA 沸石。

## 2.2 反应条件筛选和底物扩展

以肉桂酸和四氢呋喃为反应底物, 考察催化剂、氧化剂、反应温度和反应时间对反应活性和产物选择性的影响(表 2), 以此确定最佳的反应条件。在氮气环境下, 使用 TBHP 为氧化剂,  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  反应  $2 \text{ h}$ , ZSM-5-NA 催化剂上肉桂酸的转化率为  $70\%$ , 目标



(a) ZSM-5-NA 的 SEM 图 (b) ZSM-5-NA 的 TEM 图 (c) Cu/ZSM-5-NA 的 TEM 图

图 3 ZSM-5-NA 和 Cu/ZSM-5-NA 的电镜图

Fig.3 SEM and TEM images of ZSM-5-NA zeolite and Cu/ZSM-5-NA catalyst

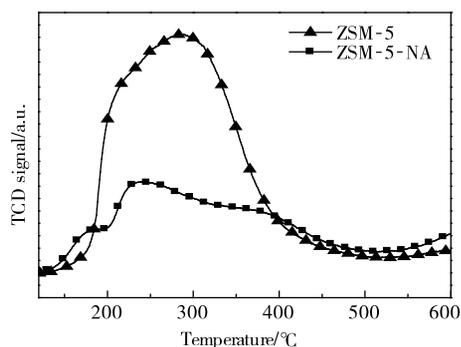


图 4 ZSM-5 和 ZSM-5-NA 沸石的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线

Fig.4  $\text{NH}_3$ -TPD curves of ZSM-5 and ZSM-5-NA zeolites

产物 **3a** 的选择性为 60%。而在相同反应条件下, Cu/ZSM-5-NA 催化剂上肉桂酸的转化率和产物选择性分别为 99% 和 87%, 这说明引入的铜物种有助于反应活性和选择性的提高。值得注意的是, ZSM-5 和 Cu/ZSM-5 催化剂上肉桂酸转化率和产物选择性均低于 Cu/ZSM-5-NA 催化剂。另外, 探索了不同氧化剂、不同反应温度和反应时间对该反应性能的影响, 发现 TBHP 为最优氧化剂, 100 °C 为最佳反应温度, 2 h 为最佳反应时间。因此, 该脱羧偶联反应条件为: 10 mg Cu/ZSM-5-NA, 1.5 mL 四氢呋喃, 0.45 mmol TBHP, 100 °C 反应 2 h。另外, 从表 3 可知, 在 Cu/ZSM-5-NA 催化剂上, 不同性质脂肪族醚与肉桂酸反应均能获得良好的目的产物收率。

表 2 肉桂酸和四氢呋喃的脱羧偶联反应条件筛选

Table 2 Screening the reaction conditions of the decarboxylative cross-coupling of the cinnamic acid with tetrahydrofuran

序号	催化剂	氧化剂	温度/°C	时间/h	转化率/%	选择性/%		
						3a	4a	其他
1	ZSM-5-NA	TBHP	100	2	70	60	22	18
2	ZSM-5	TBHP	100	2	58	55	27	18
3	Cu/ZSM-5-NA	TBHP	100	2	99	87	6	7
4	Cu/ZSM-5	TBHP	100	2	80	80	12	8
5	Cu/ZSM-5-NA	DCP	100	2	60	62	23	15
6	Cu/ZSM-5-NA	DTBP	100	2	40	66	20	14
7	Cu/ZSM-5-NA	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	2	70	80	5	15
8	Cu/ZSM-5-NA	<i>t</i> -BuOOBz	100	2	46	72	16	12
9	Cu/ZSM-5-NA	BPO	100	2	59	79	9	12
10	Cu/ZSM-5-NA	TBHP	80	2	82	73	16	11
11	Cu/ZSM-5-NA	TBHP	90	2	89	86	6	8
12	Cu/ZSM-5-NA	TBHP	110	2	99	83	7	10
13	Cu/ZSM-5-NA	TBHP	100	0.5	94	78	8	14
14	Cu/ZSM-5-NA	TBHP	100	1	96	88	6	6
15	Cu/ZSM-5-NA	TBHP	100	4	99	87	5	8

说明: 反应条件为 0.3 mmol **1a**, 1.5 mL **2a**, 10 mg 催化剂, 0.45 mmol 氧化剂, N<sub>2</sub>, DTBP 为二叔丁基过氧化物, DCP 为氧化二异丙苯, BPO 为过氧化苯甲酰, *t*-BuOOBz 为过氧化苯甲酸叔丁酯。

表 3 Cu/ZSM-5-NA 催化剂上脂肪族醚与肉桂酸反应

Table 3 Decarboxylative coupling of cinnamic acid with various ethers over Cu/ZSM-5-NA catalyst

 3a, 86%	 3b, 64%	 3c, 53%
 3d, 63%	 3e, 50%	 3f, 67%

说明: 反应条件为 0.3 mmol **1**, 1.5 mL **2**, 10 mg Cu/ZSM-5-NA, 0.45 mmol TBHP, N<sub>2</sub>。产物收率通过安捷伦气相色谱(GC7890B)分析得到。

### 2.3 产物表征

**3a** 无色液体<sup>[14]</sup>, <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.43~7.41 (m, 1H), 7.34 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.28~7.24 (m, 1H), 6.62 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 6.25 (dd, *J* = 16.0, 8.0 Hz, 1H), 4.54~4.49 (m, 1H), 4.04~3.98 (m, 1H), 3.91~3.85 (m, 1H), 2.19~2.13 (m, 1H), 2.05~1.96 (m, 2H), 1.80~1.73 (m, 1H)。

**3b** 无色液体<sup>[15]</sup>, <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.25 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.01 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 6.95 (s, 1H), 6.83~6.81 (m, 1H), 6.49 (d, *J* = 15.6 Hz, 1H), 6.24 (dd, *J* = 15.6, 6.4 Hz, 1H), 4.53~4.48 (m, 1H), 4.03~3.98 (m, 1H), 3.90~3.87 (m, 1H), 3.84 (s, 3H), 2.19~2.12 (m, 1H), 2.05~1.96 (m, 2H), 1.79~1.72 (m, 1H)。

**3c** 黄色液体<sup>[16]</sup>, <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.40 (s, 1H), 7.27~7.22 (m, 3H), 6.56 (d, *J* = 15.6 Hz, 1H), 6.25 (dd, *J* = 16.0, 6.4 Hz, 1H), 4.53~4.48 (m, 1H), 4.03~3.98 (m, 1H), 3.91~3.85 (m, 1H), 2.21~2.13 (m, 1H), 2.05~1.96 (m, 2H), 1.78~1.70 (m, 1H)。

**3d** 白色固体<sup>[14]</sup>, <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.47~7.45 (m, 2H), 7.29~7.26 (m, 2H), 6.56 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 6.23 (dd, *J* = 15.6, 6.4 Hz, 1H), 4.52~4.47 (m, 1H), 4.03~3.97 (m, 1H), 3.90~3.85 (m, 1H), 2.19~2.13 (m, 1H), 2.03~1.98 (m, 2H), 1.76~1.71 (m, 1H)。

**3e** 白色固体<sup>[14]</sup>, <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.42~7.40 (m, 2H), 7.37~7.33 (m, 2H), 7.29~7.26 (m, 1H), 6.72 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 6.12 (dd, *J* = 16.0, 6.4 Hz, 1H), 4.31~4.27 (m, 1H), 3.90~3.67 (m, 5H), 3.48~3.43 (m, 1H)。

**3f** 白色固体<sup>[14]</sup>, <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.42~7.40 (m, 2H), 7.3~7.31 (m, 2H), 7.27~7.23 (m, 1H), 6.62 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 6.23 (dd, *J* = 16.0, 5.6 Hz, 1H), 4.12~4.09 (m, 1H), 4.02~3.99 (m, 1H), 3.60~3.54 (m, 1H), 1.95~1.92 (m, 1H), 1.78~1.75 (m, 1H), 1.70~1.55 (m, 4H)。

### 2.4 活性讨论

现有大量的文献报道肉桂酸与四氢呋喃的反应是自由基反应<sup>[4-5]</sup>, 在自由基引发剂的作用下, 四氢呋喃转变为相应的烷基自由基并与肉桂酸分子发生加成-消除反应, 生成目的产物。因此, 为了验证在本实验条件下发生的偶联反应是否为自由基历程, 以 TEMPO 为自由基捕捉剂, 在优化的反应条件下进行自由基捕捉实验, 如图 5 所示。当在反应体系中添加 TEMPO 时, 没有检测到目标产物 **3a**, 但是有一个新产物 **5** 生成(74%), 该产物 **5** 是由 TEMPO 和四氢呋喃反应得到的。这说明反应体系中的烷基自由基被 TEMPO 捕获, 加入的 TEMPO 自由基抑制了该反应进行, 该脱羧偶联反应是自由基反应。

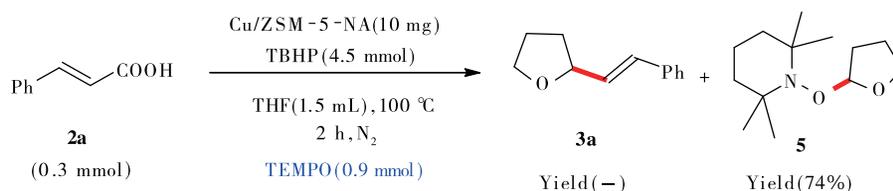


图 5 自由基捕捉实验

Fig.5 Investigation of radical restrains experiment

根据脱羧偶联反应的历程,Cu/ZSM-5-NA 催化剂在脱羧偶联反应中具有优异的催化性能,这可能是因为催化剂中含有酸性位点、Cu 物种以及介孔结构。一般地,TBHP 在高温下能均裂为叔丁基氧自由基和羟基自由基<sup>[17]</sup>,本实验条件下,沸石中的酸性位点可能有利于 TBHP 产生更多的烷氧自由基( $t\text{-BuO}\cdot$ ),烷氧自由基夺取四氢呋喃临近氧的  $\alpha$  位上的一个氢原子生成相应的烷基自由基,烷基自由基再与肉桂酸分子反应生成目的产物。为了确定催化剂上的酸性位点是否有利于促进 TBHP 转变为相应的烷氧自由基( $t\text{-BuO}\cdot$ ),进行了另外的自由基捕获实验,如图 6 所示。当体系中不含催化剂时,产物 **5** 的收率仅为 30%,而添加 ZSM-5-NA 后,产物 **5** 的收率增加至 54%,说明 ZSM-5-NA 催化剂上的酸性位点能够促进 TBHP 产生烷氧自由基。值得注意的是,当体系中添加 Cu/ZSM-5-NA,产物 **5** 的收率进一步增加至 86%,这进一步说明 Cu/ZSM-5-NA 上的酸性位点和 Cu 物种均能促进 TBHP 产生烷氧自由基( $t\text{-BuO}\cdot$ ),大大促进了四氢呋喃转变为相应的烷基自由基,生成的烷基自由基再与肉桂酸分子反应,提高了反应活性。因此,在酸性 ZSM-5 和 ZSM-5-NA 沸石催化剂上均能获得良好的催化性能。

值得注意的是,虽然 ZSM-5 沸石的酸量远高于 ZSM-5-NA 沸石,但是 ZSM-5 负载的 Cu 催化剂的活性低于 Cu/ZSM-5-NA 催化剂,这可能是由于两者的孔道结构差异引起的。相比较于 Cu/ZSM-5 催化剂,Cu/ZSM-5-NA 催化剂具有较高的外表面积和较大的介孔孔径,这使得反应物分子容易与活性位点接触,也有利于反应物和产物分子的扩散,提高了催化剂的活性。

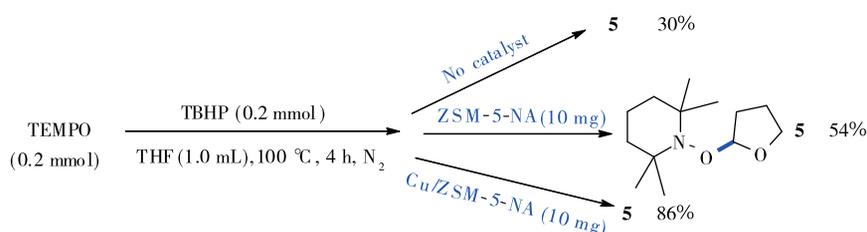


图 6 ZSM-5-NA 和 Cu/ZSM-5-NA 催化剂上促进烷氧自由基形成

Fig.6 Facilitation of the ZSM-5-NA and Cu/ZSM-5-NA catalysts on the formation of the alkyloxy radical

此外,催化剂上酸性位点可能有利于吸附肉桂酸分子并与其发生相互作用。为此,以肉桂酸为吸附分子,在 ZSM-5-NA 和 Cu/ZSM-5-NA 样品上分别进行了吸附实验,结果显示肉桂酸在 ZSM-5-NA 和 Cu/ZSM-5-NA 样品上均发生了吸附,且吸附量分别为 7,11.5 mg/g,这说明催化剂确实能够吸附肉桂酸分子。另外,为了确定被吸附的肉桂酸分子是否与催化剂发生相互作用,对吸附有肉桂酸的 Cu/ZSM-5-NA 样品 (Cu/ZSM-5-NA-CI) 进行了红外表征(图 7)。从图 7 可知,纯肉桂酸分子(CI)在  $1704\text{ cm}^{-1}$  处有一个明显的吸收峰,该吸收峰是由羧基基团中羰基伸缩振动引起的<sup>[18]</sup>。在 Cu/ZSM-5-NA-CI 的红外表征图中,观测不到羰基的特征吸收峰,而在  $1406,1609\text{ cm}^{-1}$  处出现新的吸收峰,其分别为羧酸盐的对称和非对称伸缩振动峰<sup>[18-19]</sup>,这说明被吸附的肉桂酸分子中的羧基基团发生了去质子化,形成的羧酸根离子可能与铜物种发生配位,配位后的肉桂酸分子更容易与烷基自由基反应并形成中间体,随后消除一分子  $\text{CO}_2$  生成目的产物<sup>[4-5]</sup>。

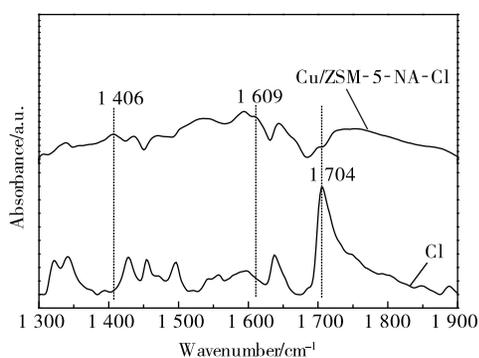


图 7 Cu/ZSM-5-NA-CI 和肉桂酸分子的红外图谱  
Fig.7 IR spectra of the Cu/ZSM-5-NA-CI and pure CI samples

### 3 结 论

相较于 Cu/ZSM-5 和 ZSM-5-NA 催化剂,含有介孔结构、酸性的由纳米粒子组装的 ZSM-5-NA 沸石负载 Cu 催化剂在脱羧偶联反应中呈现出较高的活性和目标产物选择性。这是由于 Cu/ZSM-5-NA 催化剂同时含有酸性位点和 Cu 物种,以及具有较高的外表面积和介孔孔容。催化剂上的酸性位点和 Cu 物种均有利于四氢呋喃形成更多的烷基自由基,催化剂上的 Cu 物种能够与肉桂酸分子中的羧基配位,进一步提高底物的反应活性;催化剂中大量的介孔孔道有利于反应物分子的扩散,使得反应物分子更容易与活性位点接触,提高了催化剂的活性。

### 参考文献:

- [1] NOBLE A, MCCARVER S J, MACMILLAN D W. Merging photoredox and nickel catalysis: decarboxylative cross-coupling of carboxylic acids with vinyl halides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(2): 624-627.
- [2] SANDFORT F, O'NEILL M J, CORNELLA J, et al. Alkyl-(hetero)aryl bond formation via decarboxylative cross-coupling: a systematic analysis[J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2017, 56(12): 3319-3323.
- [3] MOON P J, YIN S K, LUNDGREN R J. Ambient decarboxylative arylation of malonate half-esters via oxidative catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(42): 13826-13829.
- [4] CUI Z L, SHANG X J, SHAO X F, et al. Copper-catalyzed decarboxylative alkenylation of  $sp^3$  C—H bonds with cinnamic acids via a radical process[J]. *Chemical Science*, 2012, 3(9): 2853-2858.
- [5] ZHANG J X, WANG Y J, ZHANG W, et al. Selective nickel-and manganese-catalyzed decarboxylative cross coupling of some  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carboxylic acids with cyclic ethers[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 7446-7451.
- [6] 付拯江, 李兆杰, 熊起恒, 等. Pd 催化(杂环)芳基羧酸脱羧的偶联反应研究进展[J]. *有机化学*, 2015, 35(5): 984-996.
- [7] SUN C L, SHI Z J. Transition-metal-free coupling reactions[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(18): 9219-9280.
- [8] WECKHUUSEN B M, YU J H. Recent advances in zeolite chemistry and catalysis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(20): 7022-7024.
- [9] MOHAMMADPARAST F, HALLADJ R, ASKARI S. The crystal size effect of nano-sized ZSM-5 in the catalytic performance of petrochemical processes; a review [J]. *Chemical Engineering Communications*, 2015, 202(4): 542-556.
- [10] DONG H, ZHANG L, FANG Z X, et al. Acidic hierarchical zeolite ZSM-5 supported Ru catalyst with high activity and selectivity in the seleno-functionalization of alkenes[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(36): 22008-22016.
- [11] FU W Q, LIU T T, FANG Z X, et al. High activity and stability in the cross-coupling of aryl halides with disulfides over Cu-doped hierarchically porous zeolite ZSM-5[J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2015, 51(27): 5890-5893.
- [12] TANG T D, ZHANG L, FU W Q, et al. Design and synthesis of metal sulfide catalysts supported on zeolite nanofiber bundles with unprecedented hydrodesulfurization activities[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(31): 11437-11440.
- [13] FU W Q, ZHANG L, WU D F, et al. Mesoporous zeolite ZSM-5 supported  $Ni_2P$  catalysts with high activity in the hydrogenation of phenanthrene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(26): 7085-7095.
- [14] PAUL S, GUIN J. Radical  $C(sp^3)$ -H alkenylation, alkynylation and allylation of ethers and amides enabled by photocatalysis[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(11): 2530-2534.

- [24]白娜,梅自力,符征鸽,等. 三种秸秆在不同温度下发酵产气特性研究[J]. 中国沼气, 2011, 29(1): 16-21.
- [25]楚莉莉,杨改河,张翠丽,等. 不同温度条件下农作物秸秆产气效率研究[J]. 干旱地区农业研究, 2008, 26(2): 190-193, 199.
- [26]南艳艳,邹华,严群,等. 秸秆厌氧发酵产沼气的初步研究[J]. 食品与生物技术学报, 2007, 26(6): 64-68.
- [27]杨立,张婷,王永泽,等. 不同秸秆厌氧发酵产沼气效果的比较[J]. 可再生能源, 2008, 26(5): 46-48, 52.
- [28]张翠丽,杨改河,卜东升,等. 温度对秸秆厌氧消化产气量及发酵周期影响的研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(5): 2069-2074.
- [29]乔江涛,郭荣波,袁宪正,等. 玉米秸秆厌氧降解复合菌系的微生物群落结构[J]. 环境科学, 2013, 34(4): 1531-1539.
- [30]李家威,赵一全,王海鹏,等. 不同杂粮作物秸秆厌氧发酵产气特性研究[J]. 中国沼气, 2018, 36(5): 50-56.
- [31]李雪. 秸秆厌氧发酵产沼气潜力及微生物群落研究[D]. 延吉: 延边大学, 2018.
- [32]郑讯涛,王乐乐,张寓涵,等. 混合物料干湿厌氧发酵特性及菌群结构[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(8): 238-241.
- [33]张含. 棉花秸秆预处理及厌氧消化产甲烷研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- [34]樊婷婷,刘思颖,赵雪峰,等. 水稻与棉花秸秆不同预处理厌氧发酵产沼气[J]. 环境工程学报, 2012, 6(7): 2461-2464.
- [35]袁旭峰,高瑞芳,李培培,等. 复合菌系 MC1 预处理对玉米秸秆厌氧发酵产甲烷效率的提高[J]. 农业工程学报, 2011, 27(9): 266-270.
- [36]邹星星,郑正,陈广银,等. 添加蚓粪对玉米秸秆厌氧发酵产气特性的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2010, 26(2): 174-177.

(责任编辑:李艳,谭晓荷)

\*\*\*\*\*

【上接第 42 页】

- [15]ZHAO J C, ZHOU W, HAN J L, et al. Iron-catalyzed alkenylation of cyclic ethers via decarboxylative  $sp^3(C)-sp^2(C)$  coupling[J]. Tetrahedron Letters, 2013, 54(48): 6507-6510.
- [16]CHEN Z L, ZHANG Y X, AN Y, et al. Radical addition of ethers to terminal alkynes with high E-selectivity[J]. European Journal of Organic Chemistry, 2009, 2009(30): 5146-5152.
- [17]XIANG M, NI X J, YI X F, et al. Preparation of mesoporous zeolite ETS-10 catalysts for high-yield synthesis of  $\alpha, \beta$ -epoxy ketones[J]. ChemCatChem, 2015, 7(3): 521-525.
- [18]ZHANG Z H, ZHONG X H, LIU S H, et al. Aminolysis route to monodisperse titania nanorods with tunable aspect ratio[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(22): 3466-3470.
- [19]TSAY J D, FANG T T. Effects of molar ratio of citric acid to cations and of pH value on the formation and thermal-decomposition behavior of Barium titanium citrate[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 82(6): 1409-1415.

(责任编辑:李艳,谭晓荷)