

# 丝光沸石纳米片负载 Pd 催化剂实现 2-苯基吡啶的双酰基化

张 原<sup>1</sup>, 朱 芸<sup>2</sup>, 傅雯倩<sup>1\*</sup>, 唐天地<sup>1\*</sup>

(1. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164; 2. 德清鼎森质量技术检测中心, 浙江 德清 313200)

**摘要:** 以自制的含季铵基团的阳离子聚合物 (COPQA) 为模板剂, 合成了大比表面积、具有花状形貌的丝光沸石纳米片 (NS-MOR), 以 NS-MOR 为载体, 采用离子交换方法制备了负载 Pd 催化剂 (Pd/NS-MOR)。对 NS-MOR 及 Pd/NS-MOR 进行了 XRD、N<sub>2</sub> 吸附-脱附、SEM、TEM 及 XPS 测试。以 2-苯基吡啶和苯甲醛为反应原料, 评价了 Pd/NS-MOR 的催化性能。结果表明, 在 Pd/NS-MOR 催化剂中, 小粒径的 Pd<sup>0</sup> 和 Pd<sup>2+</sup> 物种高度分散在 NS-MOR 表面, 而在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载的 Pd 催化剂 (Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 中仅有 Pd<sup>2+</sup> 物种。Pd/NS-MOR 实现了 2-苯基吡啶的 C2—H 和 C6—H 键的同时活化, 其催化活性和双酰基化产物选择性 (92%) 远高于 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。而以 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Pd(OAc)<sub>2</sub>、Pd(PhCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 为催化剂的 2-苯基吡啶 C—H 键活化反应中均几乎无法得到双酰基化产物。此外, Pd/NS-MOR 不仅具有良好的底物兼容性, 而且循环使用 5 次后仍保持较高的 2-苯基吡啶的转化率 (95%) 和双酰基化产物的选择性 (85%)。

**关键词:** 丝光沸石纳米片; Pd 催化剂; 苯基吡啶; C—H 键活化; 双酰基化; 精细化工中间体

**中图分类号:** O643.36; O626.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 10-2312-09

## Mordenite zeolite nanosheets supported palladium catalyst for diacylation of 2-phenylpyridine

ZHANG Yuan<sup>1</sup>, ZHU Yun<sup>2</sup>, FU Wenqian<sup>1\*</sup>, TANG Tiandi<sup>1\*</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China; 2. Deqing Dingsen Quality and Technical Test Center, Deqing 313200, Zhejiang, China)

**Abstract:** Mordenite nanosheets (NS-MOR) with large specific surface area and flower-like morphology were synthesized from self-made cationic copolymer containing quaternary ammonium groups (COPQA), and then loaded with Pd to prepare catalyst Pd/NS-MOR via ion-exchange method. NS-MOR and Pd/NS-MOR obtained were characterized by XRD, N<sub>2</sub> adsorption-desorption, SEM, TEM and XPS, and the catalytic performance of Pd/NS-MOR was evaluated in the reaction of 2-phenylpyridine and benzaldehyde. The results showed that Pd<sup>0</sup> and Pd<sup>2+</sup> species with small particle size were highly dispersed on the surface of NS-MOR in the Pd/NS-MOR, while only Pd<sup>2+</sup> species were found in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Pd catalyst (Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Pd/NS-MOR achieved the simultaneous activation of C2—H and C6—H bonds of 2-phenylpyridine, and showed much higher catalytic activity and selectivity of diacylated product (92%) than Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the C—H bond activation of 2-phenylpyridine, while no diacylated product could be obtained when Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pd(OAc)<sub>2</sub> and Pd(PhCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> were used as catalyst. In addition, besides substrate compatibility, Pd/NS-MOR also exhibited good 2-phenylpyridine conversion (95%) and diacylated product selectivity (85%) after being recycled 5 times.

**Key words:** mordenite nanosheets; Pd catalysts; phenylpyridine; C—H bond activation; diacylation; fine chemical intermediates

收稿日期: 2023-01-03; 定用日期: 2023-04-14; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230008

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22178029, 22108016)

作者简介: 张 原 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: zhy19980430@163.com。联系人: 傅雯倩 (1987—), 女, 副教授, E-mail: fuwenqian@cczu.edu.cn; 唐天地 (1967—), 男, 教授, E-mail: tangtiandi@cczu.edu.cn。

含氮化合物、特别是具有独特生物和药理活性的氮杂环化合物的合成, 是化学合成中一个极其重要的方向<sup>[1-2]</sup>。迄今为止, 人们采用各种合成策略和方法制备氮杂环化合物及其衍生物<sup>[3-4]</sup>, 其中过渡金属催化杂环 C—H 键官能化反应是简单、有效的方

法之一。例如: 以廉价、易得的苯基吡啶为原料(图 1a), 利用吡啶环中的导向原子(N)与过渡金属〔M(II)〕配位, 活化苯环上的 C—H 键, 实现在苯环上引入需要的功能基团(图 1), 可以制备新颖的含氮杂环的医药和农药中间体<sup>[5-7]</sup>。

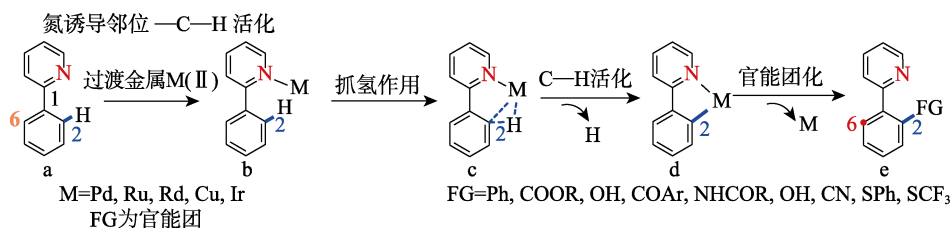


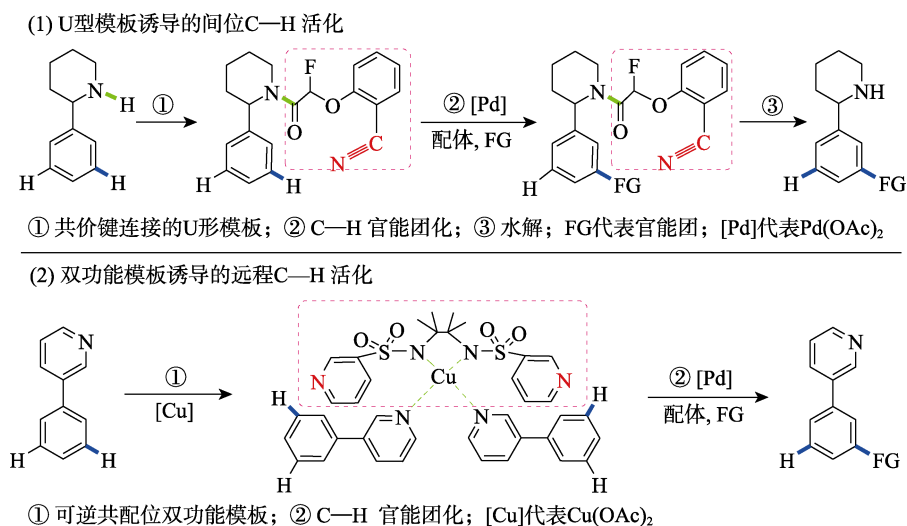
图 1 过渡金属催化 2-苯基吡啶分子中 C2—H 键活化示意图<sup>[5-7]</sup>

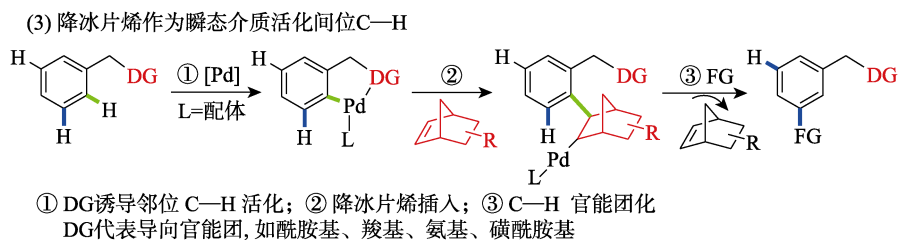
Fig. 1 Schematic diagram of transition-metal catalyzing C2—H bond activation of 2-phenylpyridine<sup>[5-7]</sup>

然而, 该法只能在苯基吡啶分子苯环的 C2 位引入功能基团, 无法在轴对称的 C6 位引入功能基团。这是因为, 在苯基吡啶的分子结构中, 苯环中 C2—H 键与吡啶环中起导向作用的 N 原子空间位阻极小, C2—H 键和 N 容易与金属中心形成一个具有“抓”氢结构的中间态(图 1c), 削弱了 C2—H 的键能, H 离去后形成一个环金属中间体(图 1d), 实现了 C2—H 键的活化<sup>[8-9]</sup>。与此对比, 苯环中 C6 与吡啶环中的 N 空间位阻较大, C6 难以与 N、金属发生共配位, 实现 C6—H 键的活化。因此, 活化苯基吡啶分子轴对称的 C6—H 键, 制备功能性氮杂环衍生物极具挑战。

这种远离导向基的惰性 C—H 键活化被称为远程 C—H 键活化, 化学工作者尝试解决这一问题的思路是在反应物分子中预先引入活性导向基团。例如: 于金泉课题组<sup>[10-11]</sup>提出, 在反应物的 2-苯基吡啶结构上以共价键方式“安装”一个末端含有导向基(如一CN)的长链分子, 使导向基团在空间上

接近预活化的目标 C—H 键, 与 Pd 配位实现活化〔图 2(1)〕。由于“安装”的长链分子的形状宛如“U”型, 称之为“U 型模板法”。进一步地, 于金泉课题组<sup>[12]</sup>采用结构复杂的、含有配位基团的双磺酰胺类分子作为导向模板, 实现导向模板和两分子 2-苯基吡啶分别与金属 Cu 进行可逆共配位, 使模板分子中的 N 接近反应物分子中特定位点的 C—H 键, 并引导金属 Pd 配位活化〔图 2(2)〕。再进一步, 于金泉和罗三中课题组<sup>[13-14]</sup>开发了一种如图 2(3)所示的瞬态配体导向法, 即苯衍生物分子中的导向基团(DG), 引导金属 Pd 配位活化邻位 C—H 键, 降冰片烯作为瞬态介质插入被活化的 C—H 键, 使 Pd 接近分子的间位 C—H 键, 并实现其活化。这些方法非常具有创新意义, 但是存在如下的短板: (1) 需要精准地设计、合成特定结构的导向基团<sup>[14-15]</sup>; (2) 需要进行大量的有机配体筛选<sup>[14-16]</sup>; (3) 只能实现与导向基同一侧的 C—H 键官能化。



图 2 芳烃远程 C—H 键活化的策略<sup>[10-14]</sup>Fig. 2 Strategies for remote C—H bond activation of aromatics<sup>[10-14]</sup>

因此, 这些方法不能同时实现苯基吡啶分子中苯环 C2—H 和 C6—H 键的活化, 并引入功能基团。而且, 在目前的研究报道中, 无论是在均相或非均相体系中采用何种催化剂或者何种策略(图 1), 都只能实现 2-苯基吡啶的 C2 位的 C—H 键活化。因此, 开发一种简单的催化反应体系, 在不需要复杂配体的反应条件下, 使用贵金属催化剂, 实现苯基吡啶分子中苯环 C2—H 位的邻位活化和 C6—H 键的远程活化, 并引入功能化基团, 对于远程 C—H 键活化制备新功能的化合物, 具有借鉴和指导意义。

酸性硅铝沸石具有独特的孔道结构、可调的表面性质和良好的水热稳定性, 作为催化剂或催化剂载体被广泛用于各类催化反应中, 并表现出优异的催化性能<sup>[17-20]</sup>。特别是硅酸盐沸石, 具有良好的吸附能力和独特的表面结构, 可以对吸附于沸石表面的过渡金属上的底物发生空间几何效应, 导致吸附分子的空间几何结构发生变化。因此, 本课题组以自制的含有季铵基团的高分子聚合物(COPQA)为模板剂<sup>[21]</sup>, 在水热条件下合成了具有花状形貌的酸性丝光沸石纳米片(NS-MOR), 并以其为载体, 采用离子交换法将活性金属 Pd 负载在其表面, 得到 Pd/NS-MOR 催化剂。利用沸石骨架对金属 Pd 物种的电子修饰和沸石表面微孔结构对底物分子的空间位阻效应, 以 2-苯基吡啶和苯甲醛为原料, 实现了 2-苯基吡啶的 C2—H 和 C6—H 键的同时活化, 并引入了苯甲酰基基团。合成的双酰基化产物是吡啶类衍生物, 具有较高的医药价值, 因此, 合成的双酰基化产物可能在医药领域具有潜在的应用价值。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

水玻璃, 工业级, 长岭水玻璃厂; 铝酸钠( $\text{NaAlO}_2$ )、十八水合硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ 、二烯丙基胺、二甲基二烯丙基氯化铵、乙酸、过硫酸铵、硝酸、无水乙醇、二氯甲烷, 分析纯,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 国药集团化学试剂有限公司; 硝酸钯 $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]$ 、醋酸钯 $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ 、二(氰基苯)二氯化钯

$[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$ , 分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司; 2-苯基吡啶、2-(对甲苯基)吡啶、2-(4-氯苯基)吡啶, 分析纯, 阿拉丁试剂(上海)股份有限公司; 苯甲醛、对甲基苯甲醛、邻甲基苯甲醛、4-乙基苯甲醛、3-甲氧基苯甲醛、4-氯苯甲醛, 分析纯, 萨恩化学技术有限公司; 叔丁基过氧化氢(TBHP)、氯苯、Pd/C(Pd 质量分数为 10%), 分析纯, 安耐吉化学试剂; 蒸馏水、去离子水, 自制; 氨氮混合气(其中  $\text{NH}_3$  体积分数 10%)、氦气(He)、氮气( $\text{N}_2$ ), 高纯气体, 常州市武进华阳气体有限公司。

D/max2200PC 型 X 射线衍射仪(XRD), 日本理学公司; TriStar II 3020 型全自动物理吸附仪、AutoChem ASAP 2920 化学吸附仪, 美国 Micromeritics 仪器公司; SUPRA-55 型场发射扫描电子显微镜(SEM), 德国 Zeiss 公司; JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM), 日本电子株式会社; ESCALAB-MK II 250 X 射线光电子能谱仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; PLASMA-SPEC I 型电感耦合等离子体光谱仪, 美国 Perkin-Elmer Optima 公司; Agilent 7890B 气相色谱仪(配有氢火焰离子检测器), 美国 Agilent 公司。

### 1.2 催化剂的制备

#### 1.2.1 高分子聚合物模板剂(COPQA)的制备

参考文献[21]合成 COPQA。将 4.9 g (0.05 mol) 二烯丙基胺加到 35 g 质量分数为 50%的二甲基二烯丙基氯化铵水溶液中, 搅拌至澄清后, 再加入 20 g 蒸馏水和 4.5 g (0.07 mol) 乙酸, 室温下搅拌 30 min 后, 缓慢地滴加 10 g 质量分数为 5%的过硫酸铵水溶液, 滴完后升温至 100 °C 并反应 4 h, 冷却到室温后, 反应液为含有季铵基团的高分子聚合物水溶液, 标记为 COPQA, 其中聚合物质量分数为 30%。

#### 1.2.2 NS-MOR 的制备

以含季铵基团的高分子聚合物(COPQA)为模板剂在水热条件下合成花状形貌的丝光沸石。将 0.2696 g (0.003 mol)  $\text{NaAlO}_2$  溶解于 10 mL 蒸馏水中, 待溶液澄清后加入到 18.75 mL 水玻璃中, 体系搅拌 1 h 后, 加入 8 mL 质量分数为 25%的含季铵基团的高分子聚合物水溶液(制备的 COPQA 加水稀

释), 室温下快速搅拌 2 h, 最后缓慢滴加 21.6 mL 质量分数为 7.2% 的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  水溶液并搅拌 2 h, 将所得的硅铝凝胶直接转移至反应釜中于 170 °C 晶化 48 h。晶化后的产物经蒸馏水洗涤、过滤、100 °C 烘箱干燥 12 h 后, 在马弗炉中 550 °C 煅烧 4 h, 去除模板剂, 得到白色粉末产物, 标记为 NS-MOR, 同时将其研磨成粉末, 过 100 目筛后备用。

### 1.2.3 负载 Pd 催化剂的制备

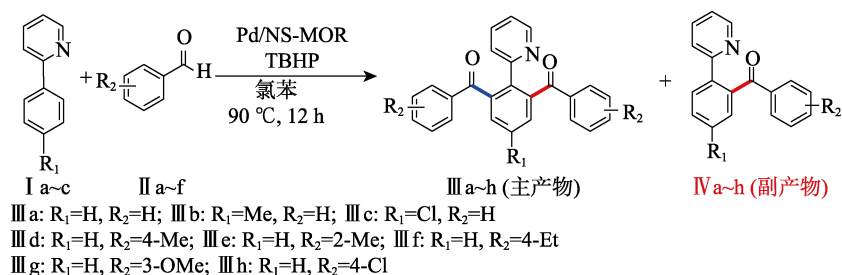
采用离子交换法制备 Pd/NS-MOR 催化剂。将 100 mg (0.6 mmol)  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  加入到 100 mL 去离子水中, 再加入 1 g 100 目的 NS-MOR 沸石, 然后在

75 °C 下交换 3 d, 将沸石中的平衡阳离子交换为  $\text{Pd}^{2+}$ , 过滤、蒸馏水洗涤, 75 °C 干燥 12 h, 得到负载 Pd 的催化剂, 标记为 Pd/NS-MOR。

采用等体积浸渍法制备  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  负载 Pd (Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 催化剂。将 0.54 g (0.003 mol)  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  溶解于 1.25 g 质量分数为 10% 的稀硝酸水溶液中, 然后倒入 1 g 粉末状  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体中, 室温放置 12 h 后, 于 100 °C 烘箱干燥 12 h, 得到的催化剂标记为 Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

### 1.3 催化性能评价实验

反应路线如下所示:



以 2-苯基吡啶 (I a) 和苯甲醛 (II a) 为起始原料合成 2-(2,6-二苯甲酰基-苯基)吡啶 (III a) 的实验来评价催化剂的反应性能。将 30 mg 固体催化剂、15.5 mg (0.1 mmol) 2-苯基吡啶、106.1 mg (1.0 mmol) 苯甲醛、2 mL 氯苯、45.1 mg (0.5 mmol) TBHP 加入到 10 mL 玻璃反应管中, 待反应器温度升到 90 °C 后, 将玻璃反应管放到反应器中, 于 90 °C 下搅拌反应 12 h。反应结束后, 对反应液进行离心分离得到上层清液。将上层清液转移至分液漏斗中, 随后加入 50~80 mL 饱和碳酸氢钠水溶液, 以除去副产物苯甲酸及多余的 TBHP, 然后加入乙酸乙酯多次萃取, 合并有机相, 在旋转蒸发器中除去乙酸乙酯和反应溶剂。再通过硅胶柱层析分离提纯 (淋洗液为石油醚和乙酸乙酯的混合物, 体积比为 5 : 1), 得到黄色固体产物 2-(2,6-二苯甲酰基-苯基)吡啶 (III a)。其熔点为 128~132 °C,  $^1\text{H}$ NMR 和  $^{13}\text{C}$ NMR 测试溶剂均为含四甲基硅烷 (TMS) 内标物的  $\text{CDCl}_3$ 。 $^1\text{H}$ NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.12 (d,  $J=4.6$  Hz, 1H), 7.64 (d,  $J=7.1$  Hz, 2H), 7.57 (d, 4H), 7.30 (t,  $J=7.4$  Hz, 2H), 7.19 (d,  $J=3.7$  Hz, 2H), 7.16 (d,  $J=7.7$  Hz, 4H), 7.10 (d,  $J=7.8$  Hz, 1H), 6.69 (dd,  $J=7.0, 5.2$  Hz, 1H)。 $^{13}\text{C}$ NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 196.75 (s), 154.33 (s), 148.10 (s), 139.28 (s), 137.73 (s), 136.13 (s), 134.54 (s), 131.80 (s), 129.53 (s), 128.72 (s), 127.17 (s), 127.09 (s), 124.33 (s), 120.92 (s)。

2-(2,6-二苯甲酰基-4-甲基-苯基)吡啶 (III b): 黄色固体, 熔点 139~144 °C,  $^1\text{H}$ NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.08 (d,  $J=4.8$  Hz, 1H), 7.54 (d, 4H),

7.44 (s, 2H), 7.30~7.25 (m, 2H), 7.16 (d,  $J=4.2$  Hz, 1H), 7.12 (d,  $J=12.7, 4.7$  Hz, 4H), 7.05 (d,  $J=7.8$  Hz, 1H), 6.64 (t, 1H), 2.42 (s, 3H)。 $^{13}\text{C}$ NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 198.06, 155.36 (s), 149.06 (s), 140.26 (s), 138.61 (s), 137.22 (s), 136.03 (s), 135.52 (s), 132.75 (s), 131.11 (s), 129.77 (s,  $J=15.4$  Hz), 128.07 (s), 125.34 (s), 121.73 (s), 21.13 (s)。

2-(2,6-二苯甲酰基-4-氯-苯基)吡啶 (III c): 黄色固体, 熔点 124~130 °C,  $^1\text{H}$ NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.18 (d,  $J=4.8$  Hz, 1H), 7.68 (s, 2H), 7.63 (d,  $J=7.2$  Hz, 4H), 7.40 (t,  $J=7.4$  Hz, 2H), 7.26 (t,  $J=7.9$  Hz, 5H), 7.14 (d,  $J=7.9$  Hz, 1H), 6.77 (t, 1H)。 $^{13}\text{C}$ NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 196.23 (s), 154.29 (s), 149.25 (s), 141.79 (s), 137.08 (s), 136.54 (s), 135.72 (s), 134.68 (s), 133.18 (s), 130.25 (s), 129.72 (s), 128.25 (s), 125.23 (s), 122.20 (s)。

2-[2,6-二(4-甲基-苯甲酰基)-苯基]吡啶 (III d): 黄色固体, 熔点 120~125 °C,  $^1\text{H}$ NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.21 (d,  $J=4.4$  Hz, 1H), 7.66 (d, 2H), 7.60 (m, 1H), 7.56 (d,  $J=8.0$  Hz, 4H), 7.27 (d,  $J=7.1$  Hz, 1H), 7.19 (d,  $J=7.8$  Hz, 1H), 7.06 (d,  $J=8.0$  Hz, 4H), 6.80 (m, 1H), 2.30 (s, 6H)。 $^{13}\text{C}$ NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 197.44 (s), 149.04 (s), 149.04 (s), 143.72 (s), 140.57 (s), 135.53 (s), 134.66 (s), 130.18 (s), 129.99 (s), 128.86 (s), 128.34 (s), 127.97 (s), 125.23 (s), 121.90 (s), 21.61 (s)。

2-[2,6-二(2-甲基-苯甲酰基)-苯基]吡啶 (III e): 黄色固体, 熔点为 120~123 °C,  $^1\text{H}$ NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.20 (d,  $J=4.8$  Hz, 1H), 7.75 (d,  $J=7.6$  Hz,

2H), 7.66~7.59 (m, 1H), 7.19 (t,  $J=7.7$  Hz, 1H), 7.13 (t,  $J=6.9$  Hz, 4H), 7.01 (d,  $J=7.8$  Hz, 1H), 6.99 (d,  $J=7.7$  Hz, 2H), 6.94 (t,  $J=7.6$  Hz, 2H), 6.75~6.68 (m, 1H), 2.41 (s, 6H)。 $^{13}\text{C}$ NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 199.42 (s), 155.95 (s), 148.82 (s), 141.50 (s), 139.22 (s), 138.87 (s), 137.32 (s), 134.96 (s), 131.36 (s), 131.23 (s), 131.02 (s), 128.28 (s), 125.00 (s), 124.73 (s), 121.64 (s), 20.88 (s)。

2-[2,6-二(4-乙基-苯甲酰基)-苯基]吡啶 (III f): 黄色固体, 熔点为 121~124 °C,  $^1\text{H}$ NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.13 (d,  $J=4.8$ 、1.6、0.9 Hz, 1H), 7.58 (d,  $J=4.7$ 、1.6 Hz, 2H), 7.55~7.49 (m, 5H), 7.19 (t, 1H), 7.14~7.09 (m, 1H), 7.01 (d, 4H), 6.71 (t,  $J=7.5$ 、4.9、1.1 Hz, 1H), 2.51 (q,  $J=7.6$  Hz, 4H), 1.09 (t,  $J=8.8$ 、6.4 Hz, 6H)。 $^{13}\text{C}$ NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 196.40 (s), 154.55 (s), 148.82 (s), 148.03 (s), 139.54 (s), 137.75 (s), 134.47 (s), 133.83 (s), 129.14 (d,  $J=13.4$  Hz), 126.87 (s), 126.63 (s), 124.21 (s), 120.81 (s), 27.87 (s), 14.05 (s)。

2-[2,6-二(3-甲氧基-苯甲酰基)-苯基]吡啶 (III g): 黄色固体, 熔点为 118~122 °C,  $^1\text{H}$ NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.23 (d,  $J=4.4$  Hz, 1H), 7.69 (d,  $J=7.1$  Hz, 2H), 7.63 (t, 1H), 7.29 (t,  $J=7.7$  Hz, 1H), 7.26~7.25 (m, 2H), 7.20~7.11 (m, 5H), 6.94 (dt,  $J=6.5$ 、2.6 Hz, 2H), 6.84~6.80 (m, 1H), 3.76 (s, 6H)。 $^{13}\text{C}$ NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 197.44 (s), 159.36 (s), 155.47 (s), 149.15 (s), 140.34 (s), 138.96 (s), 138.48 (s), 135.57 (s), 130.52 (s), 129.13 (s), 128.01 (s), 125.23 (s), 123.15 (s), 122.00 (s), 119.75 (s), 113.22 (s), 55.40 (s)。

2-[2,6-二(4-氯-苯甲酰基)-苯基]吡啶 (III h): 黄色固体, 熔点为 116~120 °C,  $^1\text{H}$ NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.21 (d,  $J=4.5$  Hz, 1H), 7.73~7.69 (m, 2H), 7.69~7.66 (m, 1H), 7.56 (d,  $J=8.6$  Hz, 4H), 7.38~7.25 (m, 1H), 7.21 (d, 4H), 7.15 (d,  $J=7.8$  Hz, 1H), 6.86~6.81 (m, 1H)。 $^{13}\text{C}$ NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 196.21 (s), 154.96 (s), 149.30 (s), 139.87 (s), 139.35 (s), 138.56 (s), 135.82 (s), 135.41 (s), 131.02 (s), 130.64 (s), 128.50 (s), 125.31 (s)。

#### 1.4 转化率和选择性的测定

对反应结束后离心分离得到的上层清液进行气相色谱 (GC) 分析。测试条件为: 进样口温度为 250 °C, 检测器温度为 250 °C, 载体为  $\text{N}_2$ , 色谱柱为 HP-5, 柱温箱的升温程序为: 初温 50 °C, 以 20 °C/min 的速率升温到 190 °C, 再以 10 °C/min 的速率升温到 300 °C, 保持 6 min。按照归一化法计算苯基吡啶类化合物的转化率 ( $x$ ) 和产物的选择性 ( $y$ ), 分别见式 (1) 和式 (2)。

$$x/\% = \left(1 - \frac{n}{n_0}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{m}{n_0}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{f'A}{n_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

$$y/\% = \frac{n_i}{n_0 - n} \times 100 = \frac{f'_i A_i / M_i}{n_0 - n} \times 100 \quad (2)$$

式中:  $n_0$  和  $n$  分别为反应起始和未反应的苯基吡啶类化合物的物质的量, mmol;  $n_i$  为反应后产物  $i$  的物质的量, mmol;  $m$  为未反应的苯基吡啶类化合物的质量, g;  $M$  和  $M_i$  分别为苯基吡啶类化合物和产物  $i$  的相对分子质量;  $f'$  和  $f'_i$  分别为苯基吡啶类化合物和产物  $i$  的定量校对因子, 以合成 III a 为例, 2-苯基吡啶 (I a) 的校对因子为 0.0231; 2-(2-苯甲酰基苯基)吡啶 (IV a) 的校对因子为 0.0284; 2-(2,6-二苯甲酰基苯基)吡啶 (III a) 的校对因子为 0.0458;  $A$  和  $A_i$  分别为苯基吡啶类化合物和产物  $i$  的峰面积。

#### 1.5 催化剂表征

采用 X 射线衍射仪对丝光沸石纳米片及催化剂样品进行物相结构分析, 测试条件: 光源为 Cu 靶  $K_\alpha$  射线 ( $\lambda=0.15406$  nm), 管电压 40 kV, 管电流 40  $\mu\text{A}$ , 步长为 0.02 ( $^\circ$ )/s, 扫描范围为  $5^\circ\sim 50^\circ$ ; 采用全自动物理吸附仪测定样品的织构性质参数, 样品在 200 °C 下抽真空处理 8 h, 然后在 -196 °C 进行  $\text{N}_2$  吸脱附实验; 在化学吸附仪上对 NS-MOR 和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  进行  $\text{NH}_3$ -程序升温脱附 ( $\text{NH}_3$ -TPD) 测定已获得样品的酸量, 条件: 将 200 mg 样品置于石英管中, 并在 He 中 500 °C 处理 1 h, 待样品冷却至 120 °C 后, 在  $\text{NH}_3/\text{He}$  混合气体 (体积分数 10%  $\text{NH}_3$ ) 中静置 30 min, 保持该温度在 He 中吹扫 2 h, 而后在 He 中以 10 °C/min 的速率加热到 600 °C, 并且通过热导检测器 (TCD) 测量解吸信号; 在化学吸附仪上对催化剂进行 CO-动态化学吸附测试来评价 Pd 的分散度; 用场发射扫描电子显微镜观测样品的微观形貌, 加速电压为 5 kV; 用透射电子显微镜观测沸石的孔结构和催化剂上金属颗粒分散情况, 操作电压为 200 kV; 用 X 射线光电子能谱仪对催化剂中的 Pd 物种进行分析; 用电感耦合等离子体光谱仪检测催化剂中 Pd 含量, 经测定, Pd/NS-MOR 和 Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂中 Pd 质量分数分别为 2.50% 和 2.52%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 载体和催化剂表征

图 3 为 NS-MOR 载体和 Pd/NS-MOR 催化剂的 XRD 谱图。由图 3 可以看出, NS-MOR 样品在  $2\theta=6.5^\circ$ 、 $9.7^\circ$ 、 $13.5^\circ$ 、 $19.7^\circ$ 、 $22.4^\circ$ 、 $25.7^\circ$ 、 $26.4^\circ$ 、 $27.6^\circ$ 、 $31.0^\circ$  处有典型的丝光沸石 (MOR) 型特征衍

射峰 (PDF#43-0171), 说明合成的样品为丝光沸石。Pd/NS-MOR 催化剂的衍射峰位置与 NS-MOR 沸石的衍射峰位置完全吻合, 说明催化剂仍然保留完整的 MOR 结构; 但在 Pd/NS-MOR 的 XRD 谱图中观测不到明显的与 Pd 物种相关的衍射峰, 说明 Pd 高度分散在丝光沸石纳米片表面, 这可能与 Pd 较低的负载量及 NS-MOR 较高的外表面积有关<sup>[19]</sup>。

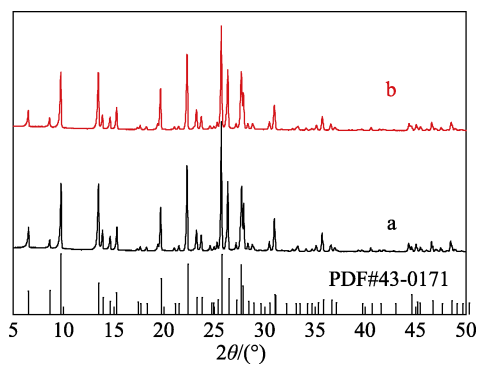
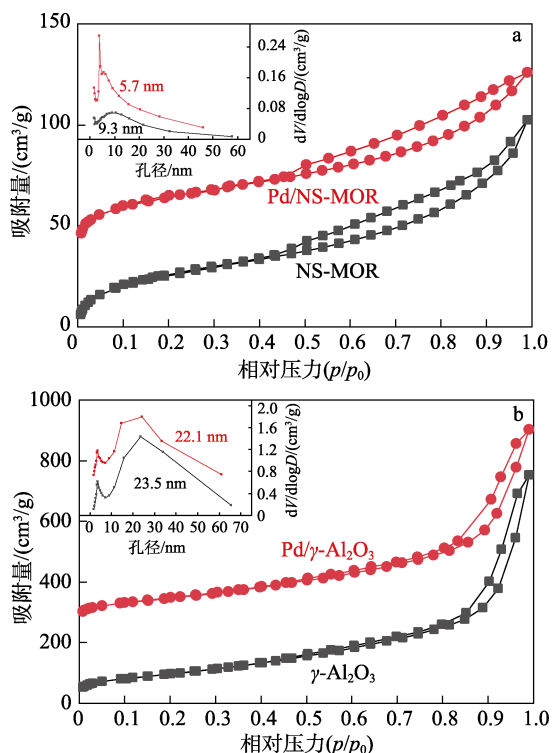


图 3 NS-MOR (a) 和 Pd/NS-MOR (b) 的 XRD 谱图  
Fig. 3 XRD patterns of NS-MOR (a) and Pd/NS-MOR (b)

图 4 为载体和催化剂的 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线和孔径分布。



a—NS-MOR 和 Pd/NS-MOR; b— $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 4 载体和催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线和孔径分布图 (插图)

Fig. 4 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of supports and catalysts (inset)

由图 4 可以看出, 样品的 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线在相

对压力  $p/p_0$  为 0.45~0.90 处均出现明显的滞后环<sup>[21]</sup>, 说明样品中存在介孔结构。值得注意的是, 负载金属前后 NS-MOR 的孔径变化较大, 由负载前的 9.3 nm 减小到负载后的 5.7 nm, 而  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体负载金属前后孔径变化不大。催化剂的孔径均大于双酰基化产物 III a 的分子尺寸 (1.53 nm), 反应物和产物在催化剂上均较易扩散。表 1 为载体及催化剂的织构性质参数。结果显示, NS-MOR 具有较高的外表面积 (110 m<sup>2</sup>/g) 和介孔孔容 (0.15 cm<sup>3</sup>/g), 但仍低于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (352 m<sup>2</sup>/g 和 1.08 cm<sup>3</sup>/g)。说明 NS-MOR 和  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 均具有较高的外表面积, 有利于金属的分散。

表 1 载体及催化剂的织构性质参数

Table 1 Textural parameters of supports and catalysts

样品	比表面积/ (m <sup>2</sup> /g)	外表面积/ (m <sup>2</sup> /g)	微孔孔容/ (cm <sup>3</sup> /g)	介孔孔容/ (cm <sup>3</sup> /g)
NS-MOR	441	110	0.14	0.15
Pd/NS-MOR	355	102	0.10	0.14
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	352	350	—	1.08
Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	323	323	—	1.02

注: “—”代表该材料没有微孔孔容。

NS-MOR 载体的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线如图 5 所示。由图 5 可以看出, NS-MOR 载体上 NH<sub>3</sub> 脱附峰出现在 253 °C, 为中强酸和少量的强酸位点。 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上 NH<sub>3</sub> 脱附峰出现在 200~400 °C, 且为宽峰, 说明其同时存在弱酸、中强酸和强酸。对比 NH<sub>3</sub> 脱附峰强度, 并在化学吸附仪上进行 NH<sub>3</sub> 定量校正<sup>[22]</sup>, NS-MOR 的酸量 (844.4  $\mu$ mol/g) 远大于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (487.9  $\mu$ mol/g)。

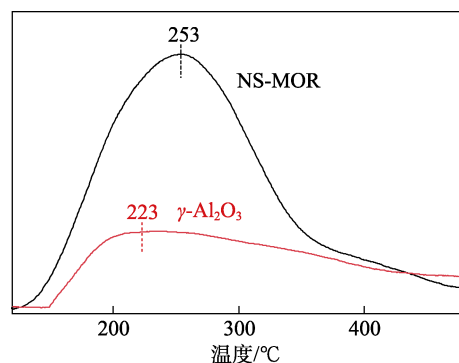


图 5 载体的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线

Fig. 5 NH<sub>3</sub>-TPD curves of supports

NS-MOR 载体的 SEM 图如图 6a、b 所示。由图 6a、b 可以看出, 其呈现出花状形貌, 由 5 nm 薄片组装而成, 纳米片相互交叉堆叠形成了大量堆积孔, 有利于反应物分子的扩散。NS-MOR 载体的 TEM 图

(图 6c) 中能够观察到清晰的微孔孔道, 说明 NS-MOR 沸石片是高度结晶的。小尺寸金属 Pd 颗粒均匀地分散在丝光沸石纳米片的表面。催化剂的 CO 化学吸附实验结果表明, Pd/NS-MOR 催化剂上 Pd 的分散度为 65.9%, Pd 颗粒平均尺寸为 1.7 nm, Pd 高度分散在丝光沸石纳米片的表面; 而 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 Pd 的分散度为 26.7%, Pd 颗粒平均尺寸为 4.2 nm。

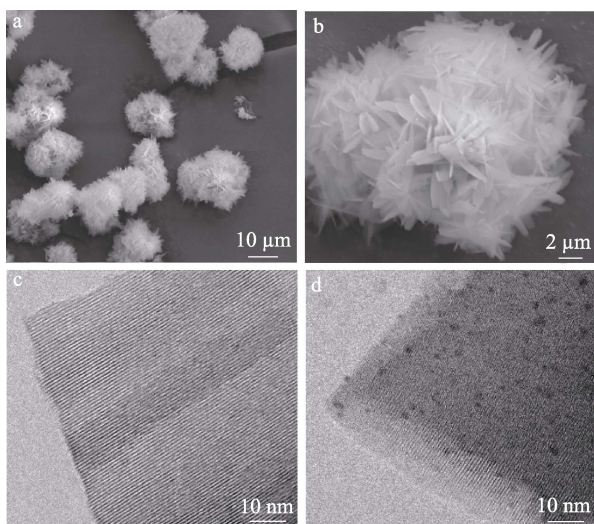


图 6 NS-MOR 的 SEM 图(a,b)和 TEM 图(c), Pd/NS-MOR 催化剂的 TEM 图(d)

Fig. 6 SEM images (a, b) and TEM image (c) of NS-MOR, TEM image (d) of Pd/NS-MOR catalyst

为了研究催化剂表面 Pd 物种的电子状态, 对 Pd/NS-MOR 和 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 进行了 XPS 表征, 结果如图 7 所示。

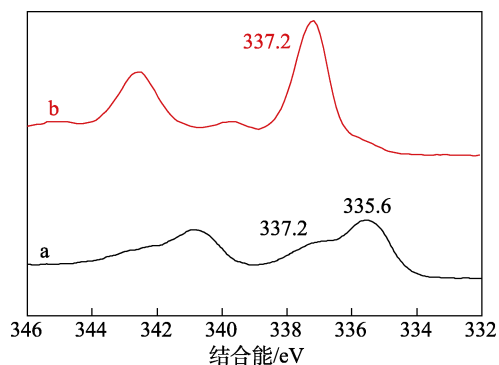


图 7 Pd/NS-MOR(a)和 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b)催化剂的 Pd 3d<sub>5/2</sub> XPS 谱图

Fig. 7 Pd 3d<sub>5/2</sub> XPS spectra Pd/NS-MOR (a) and Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) catalysts

Pd/NS-MOR 催化剂的 Pd 3d<sub>5/2</sub> XPS 光谱中, 在 335.6 和 337.2 eV 处出现信号峰, 分别归属于 Pd<sup>0</sup> 和 Pd<sup>2+</sup> 的特征峰<sup>[23]</sup>, 且前者信号峰强于后者, 说明

Pd/NS-MOR 催化剂上 Pd 物种主要是以 Pd<sup>0</sup> 的形式存在, 同时存在少量的 Pd<sup>2+</sup> 物种。作为对比, Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中 Pd 物种主要是以 Pd<sup>2+</sup> (337.2 eV) 的形式存在。Pd/NS-MOR 催化剂中含有 Pd<sup>0</sup>, 可能是因为 NS-MOR 中的酸性位点和特殊的骨架性质引起的。NS-MOR 含有大量的酸性位点, 与负载的 Pd 物种存在强相互作用<sup>[22]</sup>, 导致丝光沸石纳米片富含电荷的骨架阳离子中的电荷转移到 Pd 中, 使 Pd/NS-MOR 催化剂中含有大量的 Pd<sup>0</sup> 物种, 其具有较高的反应活性。

## 2.2 催化性能评价

在 1.3 节条件下, 以 2-苯基吡啶 (I a) 和苯甲醛 (II a) 为反应底物, 考察不同均相 Pd 盐和非均相 Pd 催化剂的催化活性, 结果如表 2 所示。

表 2 不同 Pd 催化剂上 2-苯基吡啶和苯甲醛 C—H 键功能化反应的性能

Table 2 Performance of C—H bond activation of 2-phenylpyridine with benzaldehyde over different Pd catalysts

序号	催化剂 <sup>①</sup>	I a 转化率/%	选择性/%	
			III a	IV a
1	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100	—	100
2	Pd(OAc) <sub>2</sub>	100	—	98
3	Pd(PhCN) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	100	4	96
4	Pd/NS-MOR	100	92	8
5	Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	46	52
6	Pd/C	85	10	90

注: 反应条件为 I a (0.1 mmol), II a (1.0 mmol), TBHP (0.5 mmol), 氯苯 (2 mL), 90 °C, 12 h; ①均相 Pd 催化剂中 Pd 质量为 0.78 mg。“—”代表未生成。

由表 2 可见, 虽然以 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Pd(OAc)<sub>2</sub> 和 Pd(PhCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 为催化剂时, 2-苯基吡啶的转化率为 100% (序号 1~3), 但是 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Pd(OAc)<sub>2</sub> 催化剂上只生成了单酰基化产物 IV a, 而无法得到双酰基化产物 III a, 在 Pd(PhCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 催化剂上仅生成少量的双酰基化产物 III a (4%)。作为对比, Pd/NS-MOR 催化剂不仅具有很高的 2-苯基吡啶转化率 (100%), 而且具有较高的双酰基化产物 III a 选择性, 为 92% (序号 4)。虽然在 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pd/C 催化剂上也能够得到双酰基化产物 III a, 但是其反应活性和目标产物选择性均远远低于 Pd/NS-MOR 催化剂 (序号 5 和 6)。

## 2.3 底物的扩展和催化剂的稳定性

在 1.3 节条件下, 考察 Pd/NS-MOR 催化剂在 C—H 键功能化反应中的普适性, 结果如表 3 所示。

表 3 Pd/NS-MOR 催化苯基吡啶和芳香醛的 C—H 键功能化反应的底物扩展范围

Table 3 Scope of Pd/NS-MOR catalyzing C—H bond activation of 2-arylpiperidines with aldehydes

编号	底物 Ia~c <sup>①</sup>	醛 <sup>②</sup>	产物	底物转化率/%	产物选择性/% <sup>②</sup>
III a				100	92 (92)
III b				98	91 (89)
III c				96	90 (86)
III d				98	90 (88)
III e				94	85 (80)
III f				100	92 (92)
III g				96	86 (82)
III h				90	79 (71)

注: 苯基吡啶类化合物 I (0.1 mmol), 醛类化合物 II (1.0 mmol), TBHP (0.5 mmol), 氯苯 (2 mL), 90 °C, 12 h, Pd/NS-MOR (30 mg); ①未给出底物结构的均与合成 III a 的底物相同, 未给出醛结构的均与合成 III a 的醛相同; ②括号内的数据为产物的产率。

首先, 考察了 2-芳基吡啶的对位芳环上取代基的性质对反应的影响。分别以 2-(对甲苯基)吡啶和 2-(4-氯苯基)吡啶为反应底物与苯甲醛反应时, 均能得到较好产率的双酰基化产物 (III b 产率 89%, III c 产率 86%)。其次, 以 2-苯基吡啶为反应原料, 改变取代苯甲醛中取代基的性质。结果表明, 含有给电子基的芳香醛为反应底物时, 如对甲基苯甲醛、间甲氧基苯甲醛和对乙基苯甲醛, 均有较高的转化率和双酰基化产物的选择性 (III d~III g 产率为 80%~92%), 但含有拉电子基团 (如—Cl) 的芳香醛为反应底物时, 得到较低的转化率和双酰基化产物选择性 (III h 产率 71%)。因此, 在 Pd/NS-MOR 催化剂上更适合给电子基团的芳香醛与 2-芳基吡啶的反应。

催化剂的重复使用性能是衡量非均相催化剂稳定性的一个重要指标, 为此, 考察了 Pd/NS-MOR

催化剂在 2-苯基吡啶 C—H 键双功能化反应中的重复使用性能。每次反应结束后, 将反应液进行离心分离, 小心收集固体催化剂, 并用无水乙醇和二氯甲烷多次洗涤回收的固体催化剂, 并在 70 °C 烘箱干燥 24 h 后重新投入到反应中, 重复使用 5 次, 结果如图 8 所示。

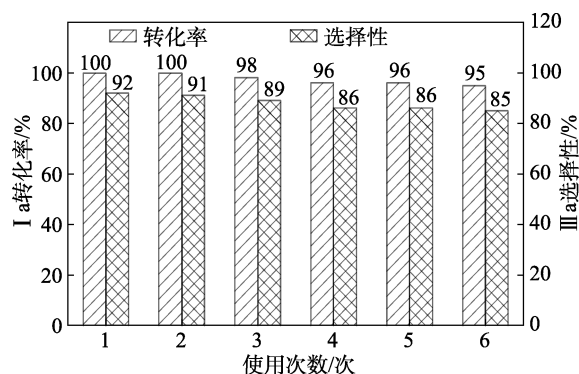


图 8 Pd/NS-MOR 催化剂的循环使用性  
Fig. 8 Recycling ability of Pd/NS-MOR catalyst

由图 8 可见, Pd/NS-MOR 重复使用 5 次后, 其催化活性 (转化率 95%) 和双酰基化产物的选择性 (85%) 与第 1 次使用相比分别降低 5% 和 7%, 可能是由催化剂在回收过程中不可避免地产生了损失所致。结果表明, Pd/NS-MOR 催化剂具有良好的循环使用稳定性, 这对于扩宽其在有机合成领域的应用非常重要。

## 2.4 反应机理分析

虽然  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体具有较高的外表面积和介孔孔容, 但负载后 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的催化活性低于 Pd/NS-MOR, 这是由于 Pd/NS-MOR 催化剂同时存在高度分散的 Pd<sup>0</sup> 和 Pd<sup>2+</sup> 物种。根据图 1 的 C—H 键活化的反应机理可知, 图 1b 中的 C2—H 键中的 H 原子显正电荷<sup>[8]</sup>, 易于与富含电荷的 Pd<sup>0</sup> 形成“抓氢”结构, 使 H 容易离去, 形成一个金属环钯中间体 (图 1d)。因此, Pd/NS-MOR 沸石催化剂中存在的 Pd<sup>0</sup> 物种提高了反应活性。在 Pd/NS-MOR 催化剂上能够形成双酰基化产物, 可能是由于 Pd 物种与骨架氧原子存在静电作用, 限制了 Pd 的自由转动, 使吸附于沸石表面 Pd 物种上的底物分子受到空间位阻作用, 从而发生了空间几何构型的变化, 促使 C2—H 和 C6—H 键活化生成双酰基化产物。虽然 Pd/C 催化剂上的 Pd 主要是金属态的形式存在的, 但是只能得到少量的双酰基化产物, 其原因可能是 Pd/C 催化剂上金属 Pd 与 C 的作用力比较弱, Pd 容易团聚<sup>[24]</sup>, 也有可能吸附于 C 表面 Pd 物种上的底物分子受到空间位阻作用较弱, 底物分子难以发生空间几何构型的变化。



### 3 结论

本文在硅铝凝胶体系中加入高分子聚合物, 成功合成了具有较高外表面积 ( $110 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 的丝光沸石纳米片, 其负载的 Pd 催化剂在 2-苯基吡啶 C—H 键活化的双酰基化反应中具有优异的催化活性 (转化率 90%~100%) 和双酰基化产物的选择性 (79%~92%), 这归因于 NS-MOR 沸石表面含有高度分散的小粒径的  $\text{Pd}^0$  和  $\text{Pd}^{2+}$  物种以及沸石的空间位阻作用。作为对比, 均相 Pd 盐催化体系中只能实现 2-苯基吡啶分子中 C2—H 键的活化, 得到单一的单酰基化产物。而且, Pd/NS-MOR 催化剂具有良好的官能团容忍度, 重复使用 5 次后仍保持较高的催化活性 (转化率 95%) 和目标产物的选择性 (85%)。

#### 参考文献:

- [1] ALTAF A A, SHAHZAD A, GUL Z, *et al.* A review on the medicinal importance of pyridine derivatives[J]. *Journal of Drug Design and Medicinal Chemistry*, 2015, 1(1): 1-11.
- [2] AFZAL O, KUMAR S, HAIDER M R, *et al.* A review on anticancer potential of bioactive heterocycle quinolone[J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2015, 97: 871-910.
- [3] CORMA A, NAVAS J, SABATER M. Advances in one-pot synthesis through borrowing hydrogen catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(4): 1410-1459.
- [4] LOUILLAT M L, PATUREAU F W. Oxidative C—H amination reactions[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43: 901-910.
- [5] CHEN Z, WANG B, ZHANG J, *et al.* Transition metal-catalyzed C—H bond functionalizations by the use of diverse directing groups[J]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2015, 2: 1107-1295.
- [6] HUMMEL J R, BOERTH J A, ELLMAN J A. Transition-metal-catalyzed C—H bond addition to carbonyls, imines, and related polarized  $\pi$  bonds[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(13): 9163-9227.
- [7] LIANG Y F, WANG X, TANG C, *et al.* NHPI and palladium cocatalyzed aerobic oxidative acylation of arenes through a radical process[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52: 1416-1419.
- [8] DAVIES D L, DONALD S M A, MACGREGOR S A. Computational study of the mechanism of cyclometalation by palladium acetate[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(40): 13754-13755.
- [9] BALCELLS D, CLOT E, EISENSTEIN O. C—H bond activation in transition metal species from a computational perspective[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(2): 749-823.
- [10] TANG R Y, LI G, YU J Q. Conformation-induced remote *meta*-C—H activation of amines[J]. *Nature*, 2015, 507: 215-220.
- [11] WANG B, ZHOU Y, XU N, *et al.* Palladium (II)-catalyzed remote *meta*-C—H functionalization of aromatic tertiary amines[J]. *Organic Letters*, 2019, 21(6): 1885-1889.
- [12] ZHANG Z, TANAKA K, YU J Q. Remote site-selective C—H activation directed by a catalytic bifunctional template[J]. *Nature*, 2017, 543: 538-542.
- [13] SHI H, HERRON A N, SHAO Y, *et al.* Enantioselective remote *meta*-C—H arylation and alkylation *via* a chiral transient mediator[J]. *Nature*, 2018, 558: 581-585.
- [14] QIN Y, ZHU L H, LUO S Z. Organocatalysis in inert C—H bond functionalization[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(13): 9433-9520.
- [15] SHARMA R, SHARMA U. Remote C—H bond activation/transformations: A continuous growing synthetic tool; Part II[J]. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 2018, 60: 1-69.
- [16] GOLDING W A, PHIPPS R J. Electrostatically-directed Pd-catalysis in combination with C—H activation: Site-selective coupling of remote chlorides with fluoroarenes and fluoroheteroarenes[J]. *Chemical Science*, 2020, 11: 3022-3027.
- [17] HUANG Y J (黄瑛婕), ZHU C J (朱超杰), TANG T D (唐天地). Acidic zeolite HBeta catalysis for hydration of aryl alkynes to aryl ketones[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(7): 1495-1512.
- [18] TAO T Y (陶庭雨), FU W Q (傅雯倩). Preparation of a  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{HZSM}-5$  catalyst and its catalytic performance for phenylacetylene selective hydrogenation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(5): 1-6.
- [19] GUO L (郭亮), ZHANG L (张磊), ZHANG W (张伟), *et al.* Hydroisomerization performance of acid-treated nanosized ZSM-22 zeolite supported Pt catalyst on *n*-dodecane[J]. *Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section (石油学报: 石油加工)*, 2021, 37(6): 1321-1328.
- [20] FU W, YIN C, FENG Y, *et al.* Synergistic catalysis of the Brønsted acid and highly dispersed Cu on the mesoporous beta zeolite in the intermolecular aminoazidation of styrene[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 609: 117907-117918.
- [21] DING Y L, KE Q P, LIU T T, *et al.* An ultra-low-cost route to mesostructured TS-1 zeolite for efficient catalytic conversion of bulk molecules[J]. *Industry Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 13903-13909.
- [22] ZHANG L, BAI X R, FU W Q, *et al.* Superior activity and isomerization selectivity in *n*-dodecane hydroisomerization over Ni clusters on ZSM-22 zeolite with structural defects[J]. *Fuel*, 2023, 332: 126204-126216.
- [23] FU W Q, FENG Y, FANG Z X, *et al.* Zeolite Y nanosheet assembled palladium catalysts with high catalytic activity and selectivity in the vinylation of thiophenes[J]. *Chemical Communication*, 2016, 52: 3115-3118.
- [24] YUAN G, KEANE M A. Liquid phase hydrodechlorination of chlorophenols over Pd/C and Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ : A consideration of HCl/catalyst interactions and solution pH effects[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 52: 301-314.