

HBeta 沸石高效催化芳醇/酚酯化

孟从玮, 张原, 唐天地*

(常州大学 石油化工学院 江苏 常州 213164)

摘要: 将自制的 HBeta 用于催化 4-甲基苯甲醇与乙酸酐的酯化反应, 确定了其最优条件为: 以 10 mg 酸性 HBeta 沸石为催化剂、0.5 mmol 4-甲基苯甲醇、0.5 mmol 乙酸酐、1.0 mL 环己烷, N₂ 氛围下室温反应 1 h, 在该条件下以 >99% 的产率合成了乙酸 4-甲基苯酯。探索了底物的普适性, 并以较广的底物范围合成了 32 种芳香族酯化反应产物。在沸石中掺入不同质量分数的磷 (0.2%~1.0%), 通过 XRD、N₂ 吸附-脱附、NH₃-TPD、Py-IR 对催化剂的织构参数和酸性特征进行了表征。结果表明, 随着 HBeta 强 Brønsted 酸性位点 (SBAS) 酸量的降低, 芳醇/酚酯化反应产率从 >99% 逐渐降至 57%, 说明催化剂上的 SBAS 是芳醇/酚反应的活性中心。此外, HBeta 沸石在芳醇/酚的酯化反应中表现出良好的结构稳定性, 循环 4 次而没有明显失活。提出了 4-甲基苯甲醇在催化剂的 SBAS 上首先转化成对应的碳正离子中间体, 随后与乙酸酐发生亲核加成反应, 从而生成目标产物的反应机理。

关键词: HBeta 沸石; 酯化反应; 芳醇/酚; 碳正离子; 精细化工中间体

中图分类号: TQ245.2; TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 01-0222-11

Efficient catalysis of alcohol/phenol esterification by HBeta zeolite

MENG Congwei, ZHANG Yuan, TANG Tiandi*

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

Abstract: The self-made HBeta was used to catalyze the esterification of 4-methylbenzyl alcohol with acetic anhydride. Under the optimal conditions of catalyst acid HBeta zeolite 10 mg, 4-methylbenzyl alcohol 0.5 mmol, acetic anhydride 0.5 mmol, cyclohexane 1.0 mL, reaction time 1 h in nitrogen atmosphere at room temperature, the yield of 4-methylbenzyl acetate reached >99%. The universality of substrates was explored and 32 kinds of aromatic esterification products were synthesized with a wide range of substrates. The zeolite was mixed with different mass fractions of phosphorus (0.2%~1.0%), and the texture parameters and acidity characteristics of the catalysts were characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption, NH₃-TPD and Py-IR. The results showed that the esterification rate of aryl alcohol and phenol gradually decreased from >99% to 57% as the acid content of strong Brønsted acid sites (SBAS) in HBeta zeolite decreased, indicating that the SBAS were the active sites for converting aryl alcohols and phenols. Moreover, the catalyst exhibited excellent structural stability with no significant activity loss observed after being recycled 4 times. The proposed reaction mechanism was that 4-methylbenzyl alcohol first underwent transformation into the corresponding carbocation intermediates on the SBAS of HBeta zeolite, followed by a nucleophilic addition reaction with acetic anhydride to yield the target product.

Key words: HBeta zeolite; esterification reaction; aryl alcohols/phenols; carbocation; fine chemical intermediates

酯类化合物作为一类重要的有机物, 广泛应用于有机合成、生物医药和材料科学等领域^[1-3]。酯基

是酯类化合物的结构特征, 已被证明是多种临床药物, 如丙酸氟替卡松、替莫贝松、地匹福林、匹氨

收稿日期: 2023-01-18; 定用日期: 2023-05-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230034

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21776022、22178029)

作者简介: 孟从玮 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: 20085600335@smail.cczu.edu.cn. 联系人: 唐天地 (1966—), 男, 教授, E-mail: tangtiandi@cczu.edu.cn.

西林等的功能性结构单元^[4-5]。因此, 酯的绿色合成一直是有机合成领域的研究热点。

过去几十年, 已经开发了多种有效制备酯类化合物的方法^[6-8], 如 Pinner 反应^[6]、Johnson-Claisen 反应^[7]及 Tishchenko 反应^[8]等。其中, 使用酰氯或酸酐作为酰化试剂取代醇/酚的氢原子进行偶联反应是合成酯较为有效的途径。在这些策略中, 常用的催化剂包括 Brønsted 碱^[9-12]、无机 Lewis 酸金属盐^[13-25]、有机 Lewis 酸金属(如拓普洛盐)等催化剂^[26]。但上述催化体系存在明显的缺点, 如需要使用大量的无机胺和可溶性金属盐来活化底物, 导致反应体系复杂、产物提纯困难; 更重要的是, 胺或 Lewis 酸金属会诱发醇或酚的分子间聚合反应, 生成副产物, 从而导致低的产物产率和原子经济性。近几年, 考虑到酸性催化剂能促进醇/酚脱水生成高活性的碳正离子中间体^[27], 固体酸催化剂(如蒙脱石^[28]、磷酸^[29]等)逐渐被用来实现醇/酚的酯化反应。但天然矿石和杂多酸类催化剂的比表面积小、稳定性差, 不能满足高效、可持续的现代合成化学的要求。因此, 寻找一种高效的非均相催化剂, 在不添加无机胺、金属盐的温和条件下, 高选择性地制备酯类化合物至关重要。

酸性硅铝沸石是一类理想的非均相催化剂, 具有优异的化学稳定性、大的比表面积及丰富的酸性位点(SBAS)^[30-31], 已实现了多种化学品的绿色合成^[32-34]。值得注意的是, 酸性硅铝沸石上的 Brønsted 酸性位点具有高的反应活性, 能促进多种羟基化合物脱水生成高活性的碳正离子中间体^[27]。作为硅铝沸石的一种, HBeta 沸石具有典型的酸性沸石的性质, 此外, 其独有的相互交错结构能够暴露更多的适宜客体分子进入的孔口结构。向沸石中引入磷, 磷与沸石表面 Al—OH 的键合会形成新的弱酸位点, 导致强酸位点的数量降低^[35-36]。

基于此, 本文拟利用绿色清洁的非均相酸性 HBeta 沸石为催化剂、环己烷为溶剂, 在惰性氛围的条件下通过醇/酚与酸酐的酯化反应来合成一系列酯化反应产物, 在 HBeta 沸石中引入不同质量分数的磷修饰催化剂的 SBAS, 探索酸性 HBeta 沸石催化酯化反应的活性中心, 为 Brønsted 酸催化酯化反应机理的验证提供一定的理论指导。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所有醇和酚类物质(AR)、丙酸酐(AR)、丁酸酐(AR)、戊酸酐(AR), 萨恩化学技术有限公司; 四乙基氢氧化铵水溶液(TPAOH, 质量分数为 25%), 硅溶胶(质量分数为 52%), 上海裕纳化工

有限公司; 季铵盐阳离子聚合物(RCC, 质量分数 30%, 密度 0.99 g/cm³)自制^[37]; 乙酸酐、NaOH、NaAlO₂、硝酸铵, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 磷酸二氢铵, AR, 西陇科学股份有限公司; 石油醚(PE, 60~90 °C, AR)、乙酸乙酯(EA, AR), 硅胶(200~300 目), 上海泰坦科技股份有限公司; 去离子水, 自制; ZSM-5^[38]、NaY^[39]和 MOR^[40]型多孔沸石, 自制。其中, H 型多孔 ZSM-5、NaY 和 MOR 沸石通过与 1 mol/L 的硝酸铵溶液在 80 °C 交换 4 h 后, 在 100 °C 电热鼓风干燥箱中干燥 12 h、置于 550 °C 的空气氛围煅烧 5 h 获得, 分别标记为 HZSM-5、HY 和 HMOR。

C-MAGHS 10 恒温加热磁力搅拌器, 德国 IKA 公司; R1001-VN 旋转蒸发仪, 郑州长城科工贸有限公司; DHG-9140 电热鼓风干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司; 5977B-7820A 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS), 美国 Agilent 公司; D/Max 2500 型 X 射线粉末衍射仪(XRD), 日本理学株式会社; Avance III 300 MHz 核磁共振波谱仪、Avance III 400 MHz 核磁共振波谱仪、Avance III 500 MHz 核磁共振波谱仪、Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; TriStar II 3020 全自动物理吸附仪、AutoChem II 2920 全自动化学吸附仪, 美国 Micromeritics 仪器公司。

1.2 实验方法

1.2.1 Beta 催化剂的合成

首先, 将 0.34 g (0.47 mol) NaOH 溶解在 19.00 mL (1.05 mol) 去离子水中并搅拌 30 min。待 NaOH 完全溶解后, 加入 0.73 g (9 mmol) NaAlO₂ 和 6 mL (0.01 mmol) TPAOH, 搅拌 1 h。然后加入 8.50 g (0.14 mol) 硅溶胶并搅拌 1 h。之后, 加入 4.5 mL RCC, 搅拌 2 h, 得到浅黄色凝胶, 将凝胶转移到 50 mL 带有聚四氟乙烯内衬的结晶反应器中。在 140 °C 下放置 72 h, 然后冷却至室温, 经过滤、干燥得到白色粉末, 最后在 550 °C 下空气氛围中煅烧 4 h, 得到 5 g 白色粉末, 即为 Beta 沸石。

1.2.2 Beta 沸石催化剂后处理

将 10.00 g Beta 沸石与 100 mL 1 mol/L 的硝酸铵水溶液加入 250 mL 圆底烧瓶中, 然后在 80 °C 水浴中搅拌 4 h。冷却至室温, 经过滤、在 100 °C 电热鼓风干燥箱中干燥 12 h 后, 置于 550 °C 的空气氛围煅烧 5 h。上述铵交换过程重复两次, 得到 8.10 g 固体粉末, 即为酸性 HBeta 沸石。

参照文献[41-44]方法, 使用磷酸二氢铵水溶液通过等体积浸渍法制备不同磷掺入质量分数的 HBeta 样品(PHBeta-x), 其中, x 为磷掺入质量分数。以磷掺入质量分数为 0.2% 的 HBeta 沸石合成步骤为例: 首先, 与 0.0074 g 磷酸二氢铵溶于 1.0000 g

去离子水中，配制成质量分数为 0.735% 的水溶液，将 1.0000 g 酸性 HBeta 沸石与上述磷酸二氢铵溶液搅拌均匀后在室温下静置 12 h；然后，在 100 °C 下干燥 12 h。将上述磷修饰的 HBeta 沸石在 550 °C 下用氧气以 100 mL/min 的流速煅烧 4 h，即得磷掺入质量分数为 0.2% 的 HBeta 沸石，记为 PHBeta-0.2%。

其余 HBeta-*x* 制备方法同上，只需改变磷酸二氢铵的用量，将磷酸二氢铵质量为 0.0148、0.0222、0.0296、0.0370 g，即磷掺入质量分数分别为 0.4%、0.6%、0.8%、1.0% 的 HBeta 沸石分别记为 PHBeta-0.4%、PHBeta-0.6%、PHBeta-0.8%、PHBeta-1.0%。

1.2.3 乙酸苄酯、酚酯及硫醇（酚）酯化合物的合成

在反应开始之前，固体粉末催化剂放置在马弗炉中于 550 °C 下煅烧 3 h。煅烧结束后，催化剂放置在氮气中干燥保存。以乙酸 4-甲基苄酯（III aa）合成为例，具体实验步骤如下：将 10 mg（0.0025 mmol）固体催化剂、51 mg（0.5 mmol）乙酸酐（II a）、56 mg（0.5 mmol）4-甲基苄醇（I a）、1.0 mL 环己烷依次装入放有磁转子的 10 mL 反应封管中，在室温下氮气氛围中反应 1 h。反应结束后，将催化剂和有机相通过离心分离。利用旋转蒸发器除去溶剂，痕量的反应物和产物通过柱层析分离技术进行分离，展开剂为 *V*（石油醚）：*V*（乙酸乙酯）=10：1 混合液，得到产物。其余产物合成方法同上。

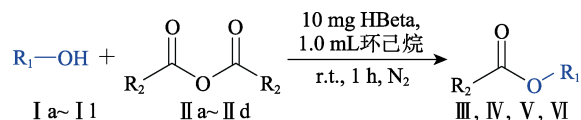
产物通过 GC-MS 分析，其中产物的选择性（*S*）为 100%，利用峰面积归一化法按照式（1）~（2）计算转化率（*C*，%）和产率（*Y*，%）：

$$C/\% = \frac{A_i}{A_i + A_{r1} + A_{r2}} \times 100 \quad (1)$$

$$Y/\% = C \times S \times 100 \quad (2)$$

式中： A_i 为酯化反应产物的峰面积； A_{r1} 为醇/酚的峰面积； A_{r2} 为酸酐的峰面积。

芳醇（酚）酯类化合物合成如下所示：



III aa: $\text{R}_1=4\text{-CH}_3\text{Bn}$; $\text{R}_2=\text{Me}$

III ba: $\text{R}_1=\text{Ph}$; $\text{R}_2=\text{Me}$

III ca: $\text{R}_1=\text{Bn}$; $\text{R}_2=\text{Me}$

III da: $\text{R}_1=4\text{-CH}_3\text{Ph}$; $\text{R}_2=\text{Me}$

III ea: $\text{R}_1=4\text{-ClBn}$; $\text{R}_2=\text{Me}$

III fa: $\text{R}_1=4\text{-ClPh}$; $\text{R}_2=\text{Me}$

III ga: $\text{R}_1=2\text{-CH}_2\text{Py}$; $\text{R}_2=\text{Me}$

III ha: $\text{R}_1=(1\text{-Naphthyl})\text{CH}_2$; $\text{R}_2=\text{Me}$

III ia: $\text{R}_1=(2\text{-Naphthyl})\text{CH}_2$; $\text{R}_2=\text{Me}$

III ja: $\text{R}_1=\alpha\text{-CH}_2\text{Bn}$; $\text{R}_2=\text{Me}$

III ka: $\text{R}_1=1\text{-Ph-2-propyne}$; $\text{R}_2=\text{Me}$

III la: $\text{R}_1=\text{Diphenyl}$; $\text{R}_2=\text{Me}$

III ma: $\text{R}_1=4\text{-Cl-diphenyl}$; $\text{R}_2=\text{Me}$

IV ab: $\text{R}_1=4\text{-CH}_3\text{Bn}$; $\text{R}_2=\text{Et}$

IV cb: $\text{R}_1=\text{Bn}$; $\text{R}_2=\text{Et}$

IV db: $\text{R}_1=4\text{-CH}_3\text{Ph}$; $\text{R}_2=\text{Et}$

IV eb: $\text{R}_1=4\text{-ClBn}$; $\text{R}_2=\text{Et}$

IV lb: $\text{R}_1=\text{Diphenyl}$; $\text{R}_2=\text{Et}$

V ac: $\text{R}_1=4\text{-CH}_3\text{Ph}$; $\text{R}_2=n\text{-Pr}$

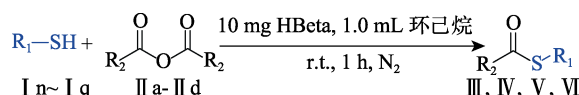
V cc: $\text{R}_1=\text{Bn}$; $\text{R}_2=n\text{-Pr}$

V ec: $\text{R}_1=4\text{-ClBn}$; $\text{R}_2=n\text{-Pr}$

V lc: $\text{R}_1=\text{Diphenyl}$; $\text{R}_2=n\text{-Pr}$

V ld: $\text{R}_1=\text{Diphenyl}$; $\text{R}_2=n\text{-Bu}$

芳硫醇（酚）酯类化合物合成如下所示：



III na: $\text{R}_1=\text{Bn}$; $\text{R}_2=\text{Me}$

III oa: $\text{R}_1=4\text{-CH}_3\text{OBn}$; $\text{R}_2=\text{Me}$

III qa: $\text{R}_1=4\text{-ClBn}$; $\text{R}_2=\text{Me}$

IV nb: $\text{R}_1=\text{Bn}$; $\text{R}_2=\text{Et}$

IV pb: $\text{R}_1=4\text{-CH}_3\text{OPh}$; $\text{R}_2=\text{Et}$

V nc: $\text{R}_1=\text{Bn}$; $\text{R}_2=n\text{-Pr}$

V oc: $\text{R}_1=4\text{-CH}_3\text{OBn}$; $\text{R}_2=n\text{-Pr}$

V pc: $\text{R}_1=4\text{-CH}_3\text{OPh}$; $\text{R}_2=n\text{-Pr}$

V qc: $\text{R}_1=4\text{-ClBn}$; $\text{R}_2=n\text{-Pr}$

乙酸 4-甲基苄酯（III aa）：81 mg 无色油状物，产率 >99%。¹HNMR (CDCl₃, 500 MHz), δ : 7.17 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 6.96 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.29 (s, 3H); ¹³CNMR (CDCl₃, 125 MHz), δ : 169.79, 148.44, 135.50, 129.96, 121.25, 29.72, 21.13, 20.87。ESI-MS, *m/z*: [M]⁺理论值 164.1，实际值 164.0。

丙酸 4-甲基苄酯（IV ab）：87 mg 淡黄色油状物，产率 98%。¹HNMR (CDCl₃, 400 MHz), δ : 7.30~7.16 (m, 4H), 5.09 (s, 2H), 2.42~2.35 (m, 5H), 1.17 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H); ¹³CNMR (CDCl₃, 101 MHz), δ : 174.46, 138.13, 133.21, 129.34, 128.47, 128.00, 66.20, 27.72, 21.30, 9.21。ESI-MS, *m/z*: [M]⁺理论值 178.1，实际值 178.1。

正丁酸 4-甲基苄酯（V ac）：92 mg 淡黄色油状物，产率 96%。¹HNMR (CDCl₃, 500 MHz), δ : 7.29~7.18 (m, 4H), 5.11 (s, 2H), 2.35 (t, *J* = 7.4 Hz, 5H), 1.70 (q, *J* = 7.4 Hz, 2H), 0.98 (d, *J* = 7.4 Hz, 3H); ¹³CNMR (CDCl₃, 125 MHz), δ : 173.38, 134.68, 134.04, 129.57, 128.73, 65.20, 36.14, 18.43, 13.67。ESI-MS, *m/z*: [M]⁺理论值 192.1，实际值 192.1。

乙酸苄酯（III ba）：45 mg 无色油状物，产率 66%。¹HNMR (CDCl₃, 500 MHz), δ : 7.42~7.36 (m, 2H), 7.24 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.12~7.08 (m, 2H), 2.30 (s, 3H); ¹³CNMR (CDCl₃, 125 MHz), δ : 169.62, 150.78, 129.53, 125.94, 121.68, 29.81, 21.23。ESI-MS, *m/z*: [M]⁺理论值 136.1，实际值 136.0。

乙酸苄酯（III ca）：75 mg 无色油状物，产率 90%。¹HNMR (CDCl₃, 500 MHz), δ : 7.36 (s, 5H), 5.11 (s, 2H), 2.11 (s, 3H); ¹³CNMR (CDCl₃, 125 MHz), δ : 171.08, 136.06, 128.72, 128.41, 66.47, 21.17。ESI-MS, *m/z*: [M]⁺理论值 150.1，实际值 150.0。

丙酸苄酯（IV cb）：73 mg 无色油状物，产率 89%。¹HNMR (CDCl₃, 500 MHz), δ : 7.26 (s, 5H), 5.03 (s, 2H), 2.29 (q, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.07 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H); ¹³CNMR (CDCl₃, 125 MHz), δ : 174.32, 136.17, 128.58, 128.21, 66.16, 27.62, 9.14。ESI-MS, *m/z*: [M]⁺理论值 164.1，实际值 164.0。

正丁酸苄酯（V cc）：77 mg 无色油状物，产率 86%。¹HNMR (CDCl₃, 500 MHz), δ : 7.28~7.19 (m, 5H), 5.02 (s, 2H), 2.24 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.58 (q, *J* = 7.4 Hz, 2H), 0.85 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H); ¹³CNMR (CDCl₃, 125 MHz), δ : 173.56, 136.23, 128.61, 128.48, 128.23, 66.11, 36.26, 18.52, 13.75。ESI-MS, *m/z*: [M]⁺理论值 178.1，

其中，Bn 为苄基；Me 为甲基；Ph 为苯基；Et 为乙基；*n*-Pr 为正丙基；Py 为吡啶基，下同

实际值 178.1。

乙酸对甲苯酯 (III da): 58 mg 无色油状物, 产率 77%。¹HNMR (CDCl₃, 500 MHz), δ : 7.27~7.16 (m, 4H), 5.07 (s, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.09 (s, 3H); ¹³CNMR (CDCl₃, 125 MHz), δ : 171.10, 138.26, 129.38, 128.58, 66.41, 21.33, 21.19。ESI-MS, m/z : [M]⁺理论值 150.1, 实际值 150.0。

丙酸-4-甲基苯酯 (IV db): 66 mg 淡黄色油状物, 产率 80%。¹HNMR (CDCl₃, 400 MHz), δ : 7.17 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 6.96 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 2.58 (q, J = 7.6 Hz, 2H), 2.34 (s, 3H), 1.26 (t, J = 7.5 Hz, 3H); ¹³CNMR (CDCl₃, 101 MHz), δ : 172.17, 147.50, 134.29, 128.88, 120.19, 26.71, 19.83, 8.08。ESI-MS, m/z : [M]⁺理论值 164.1, 实际值 164.0。

乙酸 4-氯苄酯 (III ea): 91 mg 淡黄色液体, 产率 >99%。¹HNMR (CDCl₃, 500 MHz), δ : 7.35~7.27 (m, 4H), 5.06 (s, 2H), 2.10 (s, 3H); ¹³CNMR (CDCl₃, 125 MHz), δ : 170.79, 134.44, 134.15, 129.65, 128.76, 65.47, 20.98。ESI-MS, m/z : [M]⁺理论值 184.0, 实际值 184.0。

丙酸 4-氯苄酯 (IV eb): 95 mg 淡黄色液体, 产率 96%。¹HNMR (CDCl₃, 400 MHz), δ : 7.22 (q, J = 8.6 Hz, 4H), 4.99 (s, 2H), 2.29 (q, J = 7.6 Hz, 2H), 1.07 (t, J = 7.5 Hz, 3H); ¹³CNMR (CDCl₃, 101 MHz), δ : 173.15, 133.59, 133.02, 128.53, 127.70, 64.25, 26.51, 8.03。ESI-MS, m/z : [M]⁺理论值 198.0, 实际值 198.0。

正丁酸 4-氯苄酯 (V ec): 100 mg 淡黄色油状物, 产率 97%。¹HNMR (CDCl₃, 500 MHz), δ : 7.35~7.25 (m, 4H), 5.07 (s, 2H), 2.33 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 1.67 (h, J = 7.4 Hz, 2H), 0.94 (t, J = 7.4 Hz, 3H); ¹³CNMR (CDCl₃, 125 MHz), δ : 173.54, 138.00, 133.20, 129.25, 128.38, 66.02, 36.25, 21.22, 18.49, 13.71。ESI-MS, m/z : [M]⁺理论值 212.1, 实际值 212.1。

乙酸 4-氯苄酯 (III fa): 84 mg 无色油状物, 产率 >99%。¹HNMR (CDCl₃, 500 MHz), δ : 7.34 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.03 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 2.30 (s, 3H); ¹³CNMR (CDCl₃, 125 MHz), δ : 169.25, 149.12, 129.49, 122.95, 29.71, 21.07。ESI-MS, m/z : [M]⁺理论值 170.0, 实际值 170.0。

2-吡啶乙酸甲酯 (III ga): 64 mg 淡黄色油状物, 产率 85%。¹HNMR (CDCl₃, 500 MHz), δ : 8.42 (d, J = 4.7 Hz, 1H), 7.54 (td, J = 7.7、1.8 Hz, 1H), 7.19 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.06 (dd, J = 7.6、5.0 Hz, 1H), 5.05 (s, 2H), 1.97 (s, 3H); ¹³CNMR (CDCl₃, 125 MHz), δ : 173.70, 170.44, 155.47, 149.03, 136.94, 122.87, 121.78, 77.51, 66.36, 20.93, 20.67。ESI-MS, m/z : [M]⁺理论值 151.1, 实际值 151.1。

乙酸(1-萘基)甲酯 (III ha): 99 mg 白色固体, m.p. 57.5~58.5 °C, 产率 >99%。¹HNMR (CDCl₃, 500 MHz), δ : 7.91~7.85 (m, 4H), 7.56~7.48 (m, 3H), 5.32 (s, 2H), 2.18 (d, J = 0.9 Hz, 3H); ¹³CNMR (CDCl₃, 101 MHz), δ :

171.08, 133.82, 131.71, 131.52, 129.41, 128.83, 127.61, 126.68, 126.06, 125.38, 123.63, 64.67, 21.13。ESI-MS, m/z : [M]⁺理论值 200.1, 实际值 200.1。

乙酸(2-萘基)甲酯 (III ia): 98 mg 黄色固体, m.p. 51~53 °C, 产率 98%。¹HNMR (CDCl₃, 500 MHz), δ : 8.07~7.88 (m, 3H), 7.64~7.48 (m, 4H), 5.62 (s, 2H), 2.15 (s, 3H); ¹³CNMR (CDCl₃, 101 MHz), δ : 169.88, 132.28, 132.13, 132.05, 127.33, 126.92, 126.66, 126.32, 125.24 (d, J = 3.7 Hz), 124.85, 65.39, 20.00。ESI-MS, m/z : [M]⁺理论值 200.1, 实际值 200.1。

乙酸 α -甲基苄酯 (III ja): 72 mg 无色油状物, 产率 88%。¹HNMR (CDCl₃, 500 MHz), δ : 7.39~7.28 (m, 5H), 5.90 (q, J = 6.6 Hz, 1H), 2.08 (s, 3H), 1.55 (d, J = 6.6 Hz, 3H); ¹³CNMR (CDCl₃, 125 MHz), δ : 170.34, 141.70, 128.52, 127.89, 126.11, 72.33, 22.23, 21.37。ESI-MS, m/z : [M]⁺理论值 164.1, 实际值 164.0。

1-苯基-2-丙炔乙酸酯 (III ka): 77 mg 黄色油状物, 产率 88%。¹HNMR (CDCl₃, 500 MHz), δ : 7.54 (dd, J = 7.8, 1.8 Hz, 2H), 7.43~7.34 (m, 3H), 6.45 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 2.66 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 2.12 (s, 3H); ¹³CNMR (CDCl₃, 125 MHz), δ : 169.85, 136.57, 129.24, 128.85, 127.83, 80.38, 75.51, 65.43, 21.17。ESI-MS, m/z : [M]⁺理论值 174.1, 实际值 174.0。

二苯基乙酸甲酯 (III la): 102 mg 白色晶体, m.p. 40 °C, 产率 90%。¹HNMR (CDCl₃, 500 MHz), δ : 7.31~7.19 (m, 10H), 6.83 (s, 1H), 2.10 (s, 3H); ¹³CNMR (CDCl₃, 125 MHz), δ : 170.15, 140.32, 128.62, 128.02, 127.21, 76.98, 21.40, 1.16。ESI-MS, m/z : [M]⁺理论值 226.1, 实际值 226.0。

二苯基丙酸甲酯 (IV lb): 106 mg 白色晶体, m.p. 51 °C, 产率 88%。¹HNMR (CDCl₃, 500 MHz), δ : 7.27~7.08 (m, 10H), 6.81 (s, 1H), 2.33 (q, J = 7.5 Hz, 2H), 1.06 (t, J = 7.5 Hz, 3H); ¹³CNMR (CDCl₃, 125 MHz), δ : 173.43, 140.47, 130.14, 128.58, 128.37, 127.94, 127.16, 76.72, 27.94, 9.18。ESI-MS, m/z : [M]⁺理论值 240.1, 实际值 240.0。

二苯基正丁酸甲酯 (V lc): 114 mg 白色晶体, m.p. 60 °C, 产率 89%。¹HNMR (CDCl₃, 500 MHz), δ : 7.44~7.31 (m, 10H), 6.99 (s, 1H), 2.47 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 1.77 (h, J = 7.4 Hz, 2H), 1.00 (t, J = 7.4 Hz, 3H); ¹³CNMR (CDCl₃, 125 MHz), δ : 172.61, 140.44, 128.53, 127.89, 127.13, 76.64, 36.50, 18.51, 13.72。ESI-MS, m/z : [M]⁺理论值 254.1, 实际值 254.1。

二苯基戊酸甲酯 (VI ld): 120 mg 白色晶体, m.p. 66 °C, 产率 87%。¹HNMR (CDCl₃, 400 MHz), δ : 7.34~7.10 (m, 10H), 6.80 (s, 1H), 2.32 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 1.55 (p, J = 7.6 Hz, 2H), 1.22 (dt, J = 14.7、7.5 Hz, 2H), 0.79 (t, J = 7.4 Hz, 3H); ¹³CNMR (CDCl₃, 101 MHz), δ : 172.80, 140.43, 128.54, 127.89, 127.12,

76.64, 34.34, 27.04, 22.28, 13.78。ESI-MS, m/Z : $[M]^+$ 理论值 268.1, 实际值 268.0。

[(4-氯苄基)-苯甲基]乙酸酯 (III ma): 122 mg 白色晶体, m.p. 80.5 °C, 产率 82%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz), δ : 7.42~7.31 (m, 9H), 6.90 (s, 1H), 2.21 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz), δ : 169.94, 139.77, 138.83, 133.82, 128.74, 128.66, 128.56, 128.17, 127.08, 76.21, 21.27。ESI-MS, m/Z : $[M]^+$ 理论值 260.1, 实际值 260.0。

乙酸苄硫醇酯 (III na): 66 mg 淡黄色油状物, 产率 80%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz), δ : 7.25 (s, 5H), 4.09 (s, 2H), 2.31 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz), δ : 194.12, 136.55, 127.77, 127.60, 126.24, 32.41, 29.30。ESI-MS, m/Z : $[M]^+$ 理论值 166.0, 实际值 166.0。

丙酸苄硫醇酯 (IV nb): 76 mg 淡黄色油状物, 产率 84%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz), δ : 7.35~7.18 (m, 5H), 4.10 (s, 2H), 2.56 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.16 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz), δ : 198.44, 136.70, 127.76, 127.56, 126.16, 36.09, 32.00, 8.57。ESI-MS, m/Z : $[M]^+$ 理论值 180.1, 实际值 180.0。

正丁酸苄硫醇酯 (V nc): 79 mg 淡黄色油状物, 产率 82%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz), δ : 7.27~7.13 (m, 5H), 4.06 (s, 2H), 2.48 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.71~1.56 (m, 2H), 0.89 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz), δ : 198.90, 137.87, 128.90, 128.71, 127.31, 45.77, 33.20, 19.25, 13.61。ESI-MS, m/Z : $[M]^+$ 理论值 194.1, 实际值 194.1。

S-(4-甲氧基苄基)乙酸酯 (III oa): 85 mg 淡黄色油状物, 产率 87%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz), δ : 7.27~7.17 (m, 1H), 6.90~6.84 (m, 1H), 3.79 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.34 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz), δ : 194.92, 159.01, 128.31, 127.34, 127.31, 114.35, 114.32, 55.82, 33.11, 30.50。ESI-MS, m/Z : $[M]^+$ 理论值 196.1, 实际值 196.0。

S-(4-甲氧基苄基)正丁酸酯 (V oc): 91 mg 淡黄色油状物, 产率 87%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz), δ : 7.28~7.23 (m, 3H), 6.92~6.84 (m, 3H), 4.13 (s, 2H), 3.82 (s, 3H), 2.58 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.75 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz), δ : 197.93, 157.70, 129.00, 128.88, 128.70, 112.95, 112.79, 54.19, 44.63, 33.84, 31.54, 18.10, 12.47。ESI-MS, m/Z : $[M]^+$ 理论值 224.1, 实际值 224.1。

S-(4-甲氧基苄基)丙酸酯 (IV pb): 95 mg 淡黄色油状物, 产率 85%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz), δ : 7.41~7.29 (m, 2H), 6.96~6.82 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 2.65 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.21 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz), δ : 199.34, 160.60, 136.16, 132.69, 118.57, 114.85, 77.31, 55.36, 36.86, 9.66。ESI-MS, m/Z : $[M]^+$ 理论值 196.1, 实际值 196.1。

S-(4-甲氧基苄基)正丁酸酯 (V pc): 100 mg 淡黄

色油状物, 产率 84%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz), δ : 7.32~7.25 (m, 2H), 6.90 (dd, $J = 8.5$ 、1.6 Hz, 2H), 3.78 (d, $J = 1.3$ Hz, 3H), 2.62~2.54 (m, 2H), 1.77~1.63 (m, 2H), 0.95 (td, $J = 7.5$ 、1.3 Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz), δ : 197.49, 159.53, 135.06, 117.61, 113.79, 54.30, 44.23, 18.11, 12.50。ESI-MS, m/Z : $[M]^+$ 理论值 210.1, 实际值 210.0。

S-(4-氯苄基)乙酸酯 (III qa): 91 mg 淡黄色油状物, 产率 91%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz), δ : 7.31~7.17 (m, 4H), 4.07 (s, 2H), 2.35 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz), δ : 193.82, 135.25, 132.04, 129.14, 127.70, 31.69, 29.29。ESI-MS, m/Z : $[M]^+$ 理论值 200.0, 实际值 200.0。

S-(4-氯苄基)正丁酸酯 (V qc): 109 mg 淡黄色油状物, 产率 90%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz), δ : 7.28~7.09 (m, 4H), 4.04 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H), 2.52 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.76~1.57 (m, 2H), 0.92 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz), δ : 197.50, 135.45, 131.97, 129.12, 127.69, 44.62, 31.35, 18.08, 12.45。ESI-MS, m/Z : $[M]^+$ 理论值 228.0, 实际值 228.0。

1.3 表征方法与性能测试

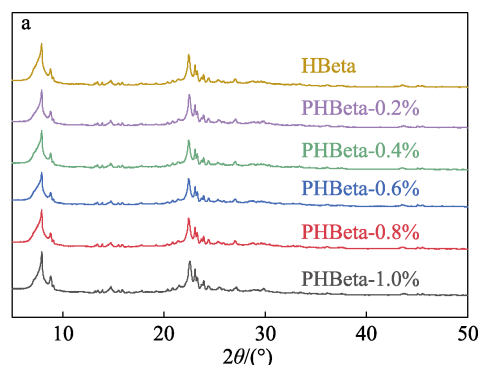
采用核磁共振波谱仪进行 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 测试, 使用 CDCl_3 为溶剂, 四甲基硅烷为内标物。

在 XRD 上采用 40 kV, 100 mA 的 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源, 对催化剂进行 XRD 测试, 扫描步长为 0.2 ($^\circ$)/min。使用全自动物理吸附仪, 在液氮温度 (-196 °C) 下对样品进行氮的物理吸附分析。在测试之前, 样品置于真空环境中在 200 °C 脱气 8 h。样品的织构参数由 BJH 模型^[45] 计算获得。氨程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 在全自动化学吸附仪上分析样品的酸性位点。在傅里叶变换红外光谱仪上, 对样品的 Brønsted 酸酸量和 Lewis 酸酸量进行吡啶红外测试 (Py-IR)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

对不同磷掺入质量分数的 PHBeta-x 样品进行了 XRD、 N_2 吸附、 NH_3 -TPD 表征, 结果如图 1 所示。



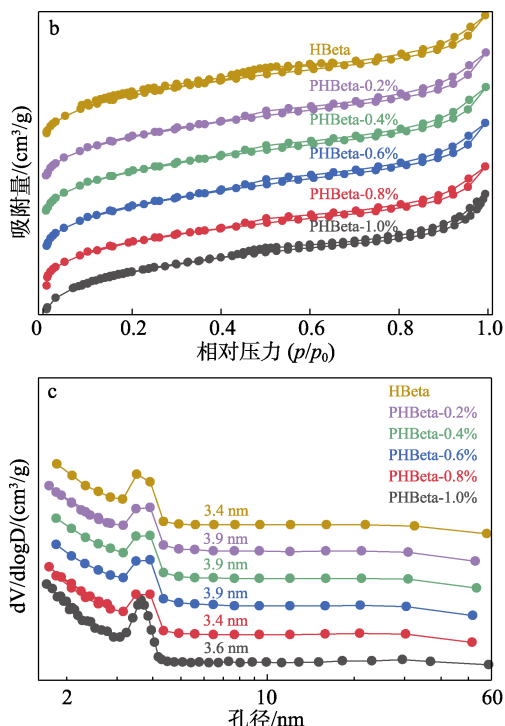


图 1 酸性 HBeta 沸石和 PHBeta-x 样品的 XRD 谱图 (a); N_2 吸附-脱附等温线 (b) 和介孔尺寸分布 (c)
Fig. 1 XRD patterns (a) and N_2 adsorption-desorption isotherms (b) and mesoporous size distribution (c) of acid HBeta zeolite and PHBeta-x samples

由图 1a 可知, 酸性 HBeta 沸石和 PHBeta-x 样品均具有 BEA 拓扑结构典型的衍射峰, 且 P 的掺入 (质量分数为 0.2%~1.0%) 对沸石特征衍射峰强度基本没有影响, 并且后续的煅烧过程也没有影响 HBeta 的结晶度。由图 1b 可知, 不同样品表现出相似的吸附-脱附等温曲线, 且在相对压力 0.45~0.99 范围内出现了明显的回滞环, 证明样品中存在介孔结构^[44], 详细的织构参数见表 1。通过 XRD 和 N_2 吸附-脱附等温线表征可知, 当 P 的掺入质量分数在 0.2%~1.0% 时, 对酸性 HBeta 沸石的结构影响较小, 且样品均存在介孔结构。

表 1 催化剂的织构参数

Table 1 Textural parameters of various catalysts

样品	$S_{BET}/(m^2/g)$	$S_{EXT}/(m^2/g)$	$V_{micro}/(cm^3/g)$	$V_{meso}/(cm^3/g)$
HBeta	552	162	0.16	0.18
PHBeta-0.2%	555	162	0.16	0.17
PHBeta-0.4%	558	164	0.16	0.17
PHBeta-0.6%	561	166	0.16	0.16
PHBeta-0.8%	555	158	0.16	0.15
PHBeta-1.0%	572	169	0.16	0.15

注: S_{BET} 为 BET 比表面积; S_{EXT} 为外表面积; V_{micro} 为微孔孔径; V_{meso} 为介孔孔径。

不同样品的 NH_3 -TPD 曲线及其高斯拟合曲线如图 2 所示。

由图 2a 可见, 与酸性 HBeta 沸石相比, 随着 P 掺入质量分数的增加, PHBeta-x 样品总酸量逐渐降低, 且酸性 HBeta 沸石的 NH_3 -TPD 曲线的高温脱附峰强度均高于 PHBeta-x 样品高温脱附峰强度。根据文献[35-36,46-47]报道和图 2b 可知, P 修饰能够显著降低 PHBeta-x 样品的强酸浓度, 这是因为, 在浸渍过程中引入的磷源与骨架中的 Al—OH 桥接形成磷酸铝物种, 在烧结后形成新的 Al—O—P 物种, 从而降低了 SBAS 强度。通过以上表征可知, P 的掺入更多影响酸性 HBeta 沸石的 SBAS 强度, 对酸性 HBeta 沸石的结构影响较小。未掺入 P 的酸性 HBeta 沸石具有更多的 SBAS, 对酯化反应的进行更有利。

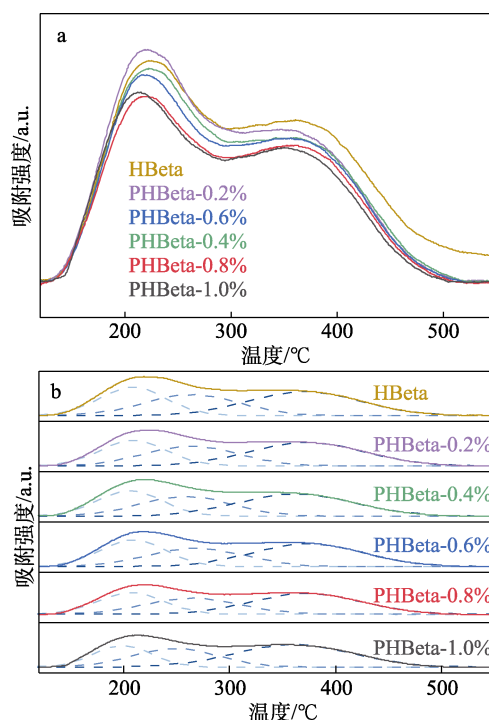


图 2 酸性 HBeta 沸石和 PHBeta-x 样品的 NH_3 -TPD 曲线 (a) 及其高斯拟合曲线 (b)
Fig. 2 NH_3 -TPD profiles (a) and their Gaussian fitting curves (b) of acid HBeta zeolite and PHBeta-x samples

不同样品在测试温度为 350 °C 下的 Py-IR 谱图如图 3 所示。由图 3 可知, 1546 cm^{-1} 处的吸收峰为吡啶分子和强 Brönsted 酸相互作用形成的离子化合物特征峰, 1456 cm^{-1} 处的吸收峰为吡啶分子和强 Lewis 酸形成的络合物特征峰。随着 P 的掺入质量分数的增加, 与酸性 HBeta 沸石相比, PHBeta-x 样品的强 Brönsted 酸酸量和强 Lewis 酸酸量的浓度逐渐降低, 但强 Brönsted 酸酸量的降低程度高于强 Lewis 酸酸量的降低程度。其具体数据见表 2。由表 2 可知, 与 HBeta 相比, PHBeta-1.0% 的强 Brönsted 酸酸量减少 0.1280 mmol/g, 而强 Lewis 酸酸量减少 0.0729 mmol/g, 说明 P 的掺入更多影响强 Brönsted 酸酸量, 从而导致酯

化反应活性降低。因此,未掺入 P 的酸性 HBeta 沸石在该催化体系下更有利于酯化反应进行。

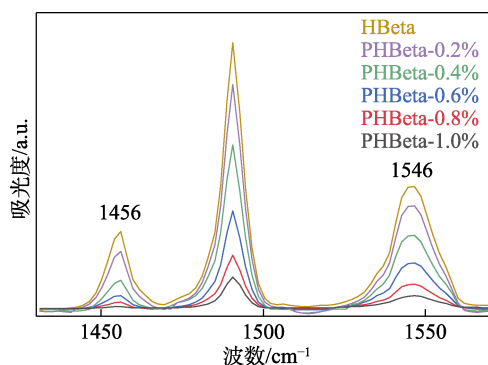


图 3 酸性 HBeta 沸石和 PHBeta-x 样品的 Py-IR 谱图
Fig. 3 Py-IR spectra of acid HBeta zeolite and PHBeta-x samples

表 2 催化剂的酸量
Table 2 Acid properties of various catalysts

样品	总 Brønsted 酸酸量/ (mmol/g)	总 Lewis 酸酸量/ (mmol/g)	强 Brønsted 酸酸量/ (mmol/g)	强 Lewis 酸酸量/ (mmol/g)
HBeta	0.1755	0.0645	0.1996	0.0786
PHBeta-0.2%	0.1158	0.1664	0.1146	0.0515
PHBeta-0.4%	0.0927	0.1036	0.1102	0.0245
PHBeta-0.6%	0.0868	0.0747	0.0896	0.0122
PHBeta-0.8%	0.0854	0.0582	0.0855	0.0108
PHBeta-1.0%	0.0840	0.0234	0.0716	0.0057

注:通过 Py-IR 测试计算催化剂的 Brønsted 酸酸量和 Lewis 酸酸量^[48]。

2.2 反应条件的考察

以合成 III aa 为例,考察不同类型酸性沸石的催化酯化反应性能,结果如表 3 所示。

表 3 不同类型酸性沸石的催化酯化性能

Table 3 Catalytic esterification properties on different acid zeolites

序号	催化剂	转化率/%	产率/%
1	无	痕量	痕量
2	HBeta	>99%	>99%
3	PHBeta-0.2%	93	93
4	PHBeta-0.4%	81	81
5	PHBeta-0.6%	65	65
6	PHBeta-0.8%	60	60
7	PHBeta-1.0%	57	57
8	HZSM-5	34	34
9	HY	22	22
10	HMOR	9	9

注:反应条件为 I a (0.5 mmol)、II a (0.5 mmol)、沸石催化剂 10 mg、环己烷 1.0 mL、N₂ 条件下室温反应 1 h。转化率和产率由 GC-MS 计算获得,下同。

由表 3 可知,室温下,无催化剂时反应不能发生(序号 1)。不同类型酸性沸石表现出不同的催化酯化性能(序号 2~10)。其中,HBeta 对 III aa 的产率(序号 2, >99%)均高于其他酸性沸石 HZSM-5(序号 8, 34%)、HY(序号 9, 22%)以及 HMOR(序号 10, 9%),表现了更高的催化活性。这可能是由于 HBeta 沸石独特的相交错结构导致暴露更多适宜客体分子进入的孔口导致的。

此外,随着 HBeta 样品的强酸酸量逐渐降低,其催化活性也呈现出一致的趋势,产物 III aa 的产率从 >99% 逐渐降低到 57% (序号 2~7)。结合图 2 和表 2 可知,催化活性的降低最有可能是由于催化剂的强酸酸量降低引起的,并且强 Brønsted 酸酸量降低的程度远高于强 Lewis 酸酸量降低的程度。因此,HBeta 的 SBAS 是催化酯化反应的活性中心。

为了探索 HBeta 催化酯化反应的基元反应步骤,设计了如图 4 所示的对照实验。

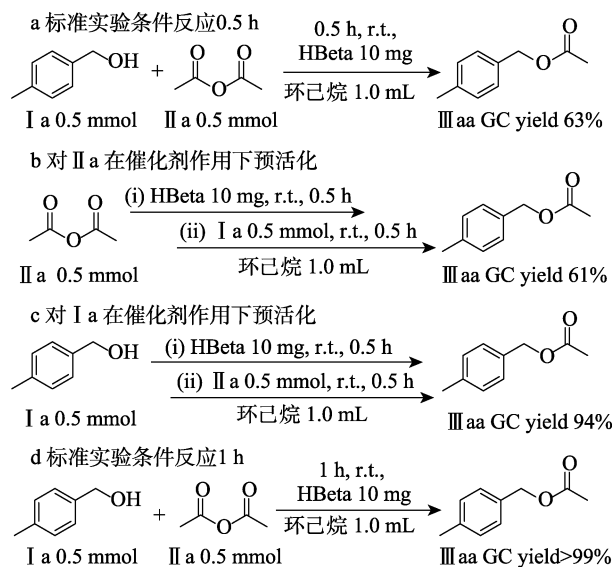


图 4 酯化反应的对比实验

Fig. 4 Control experiments of esterification reaction

由图 4 可见,反应 0.5 h 后,产物的产率为 63% (图 4a)。随后,将乙酸酐和催化剂在室温下预活化 0.5 h 后,加入 4-甲基苯甲醇和溶剂继续反应 0.5 h,得到了相似的产物产率(61%,图 4b)。当改变 4-甲基苯甲醇和乙酸酐的加入顺序后,产物产率明显提高(94%,图 4c)。当乙酸酐和 4-甲基苯甲醇持续反应 1 h 后,产物的产率与图 4c 的产率基本保持一致(>99%,图 4d)。结合以上实验结果和文献报道[27]可知,HBeta 上的 SBAS 能够将 4-甲基苯甲醇转化成高活性的苄基碳正离子中间体,随后和亲核试剂乙酸酐通过亲核加成生成了目标产物。

接着,以酸性 HBeta 沸石为催化剂,芳醇 I a

0.5 mmol, 酸酐 II a 0.5 mmol, 在环己烷 (1.0 mL)、 N_2 氛围下室温反应 1 h, 考察了未掺入 P 的酸性 HBeta 催化剂在催化酯化反应中的可重复性, 结果如图 5 所示。

由图 5 可知, 酸性 HBeta 沸石在催化 4-甲基苯甲醇与乙酸酐的酯化反应中, 具有良好的可重复性。随着循环次数的增加, 催化活性几乎不变。在催化剂循环 4 次后, 仍然得到了较高的 I a 转化率 (98%) 和 III aa 选择性 (100%)。这一结果说明, 在该酯化体系中, HBeta 催化剂具有良好的可重复性。

2.3 底物拓展实验

以酸性 HBeta 沸石为催化剂, 芳醇 I a~I q (0.5 mmol), 酸酐 II a~II d (0.5 mmol) 在环己烷

(1.0 mL) 中, 氮气氛围下室温反应 1 h 的底物范围进行了考察, 结果见表 4。

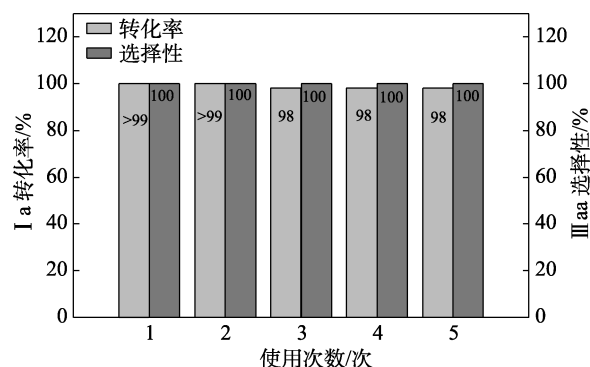


图 5 催化剂的循环性能

Fig. 5 Cycle performance of catalyst

表 4 底物的拓展

Table 4 Scope of substrates

芳醇				
III aa >99%	III ba 66%	III ca 90%	III da 77%	III ea >99%
III fa >99%	III ga 85%	III ha >99%	III ia 98%	III ja 88%
III ka 88%	III la 90%	III ma 82%		
硫醇				
III na 80%	III oa 87%	III qa 91%	IV pb 85%	
脂肪酸酐				
IV ab 98%	IV cb 89%	IV db 80%	IV eb 96%	IV lb 88%
IV nb 84%	V ac 96%	V cc 86%	V ec 97%	V lc 89%
V nc 82%	V oc 87%	V pc 84%	V qc 90%	VI ld 87%

注: 表中的百分数为产率。

由表 4 可知, 在 HBeta 的催化下, 各种活性的芳醇和酚与脂肪族酸酐反应均形成相应的酯。苯环上连有吸电基的芳醇, 其产物的产率高于给电基的芳醇; 苯位上取代基的空间位阻和电子效应对反应的影响不大, 如给电子基的甲基 (III ja) 和吸电子基的乙炔基 (III ka), 其产物的产率均为 88%; 另外, 当酚和甲基酚与乙酸酐反应时, 产物 (III ba, III da) 的产率均小于相应的芳醇与乙酸酐生成的产物 (III aa, III ca) 的产率; 对于杂环类的醇, 如 2-吡啶甲醇, 也能以 85% 的产率生成 III ga; 即使空间位阻较大的醇 (如二苯基甲醇、4-氯二苯基甲醇) 也会与酸酐以良好的产率生成酯 (III la, III ma); 特别是芳香族硫醇, 包括含给电子基团 (OMe) 和吸电子基团 (Cl) 的芳香族硫醇, 都可以与脂肪族酸酐 (乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、戊酸酐), 以 >80% 的产率合成相应的酯 (III na~III qa、IV nb 和 IV pb、V nc~V qc)。

2.4 反应机理研究

根据以上实验结果和文献[10,27]报道, 初步提出了酸性 HBeta 沸石催化的芳醇酯化反应机理, 见图 6。

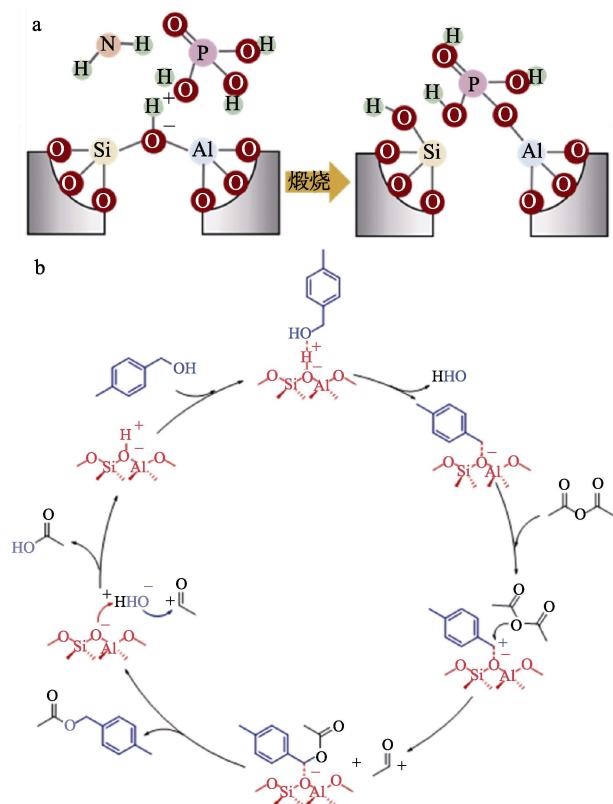


图 6 磷与 Brønsted 酸性位点相互作用机理 (a); HBeta 分子筛催化的酯化反应机理 (b)

Fig. 6 Mechanism of interaction between phosphorus and Brønsted acidic sites (a); Reaction mechanism of esterification catalyzed by HBeta zeolite (b)

由图 6a 可知, 引入的磷与 SBAS 相互作用, 形成 Al—O—P 物种, 导致 SBAS 减少。因而, 与 PHBeta-x 相比, 酸性 HBeta 沸石的反应活性最好, 表明酸性 HBeta 沸石的 SBAS 是酯化反应的活性中心。由图 6b 可知, 4-甲基苯甲醇首先吸附到酸性 HBeta 沸石的 SBAS 上, 在 H⁺ 的诱导作用下发生脱水反应, 生成氧负离子稳定的碳正离子中间体。在这个过程中, SBAS 的强度强烈影响 4-甲基苯甲醇的脱水反应。随后, 乙酸酐作为亲核试剂进攻碳正离子, 生成目的产物, 同时释放一个羧基正离子。随后, 4-甲基苯甲醇脱除的水和羧基正离子发生亲核加成反应, 生成乙酸; 释放的 H⁺ 补偿 HBeta 催化剂上的 SBAS, 使 HBeta 催化剂的 SBAS 得以重生。

3 结论

以具有 SBAS 的 HBeta 沸石作为催化剂, 在清洁、绿色的反应条件下实现了芳 (硫) 醇 / (硫) 酚与脂肪族酸酐反应合成酯。考察了不同拓扑结构的酸性沸石对合成乙酸 4-甲基苯酯的影响, 得出的最优反应条件为: 10 mg 酸性 HBeta 沸石、0.5 mmol 4-甲基苯甲醇、0.5 mmol 乙酸酐、1.0 mL 环己烷, 氮气氛围中室温反应 1 h, 产率 >99%。扩展了 23 种芳醇 (酚) 酯和 9 种芳硫醇 (酚) 酯。其次, 通过引入不同掺入量的磷 (磷掺入质量分数为 0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%) 调控 HBeta 沸石的 SBAS, 发现随着磷掺入质量分数的增加, 酯化反应的产率从 99% 逐渐降至 57%, 说明酯化反应主要发生在催化剂的 SBAS 上。该方法以可循环使用的酸性 HBeta 沸石催化剂, 在温和的反应条件下为芳醇 (酚) 酯和硫醇 (酚) 酯的合成提供了一种可行的方法, 并为 Brønsted 酸催化剂催化的酯化反应机理探索提供了一种新的思路。

参考文献:

- [1] EFTEKHARI-SIS B, ZIRAK M. α -Imino esters in organic synthesis: Recent advances[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(12): 8326-8419.
- [2] TSAKOS M, SCHAFFERT E S, CLEMENT L L, *et al.* Ester coupling reactions—An enduring challenge in the chemical synthesis of bioactive natural products[J]. Natural Products Reports, 2015, 32(4): 605-632.
- [3] LIU C, WANG J, MENG L K, *et al.* Palladium-catalyzed aerobic oxidative direct esterification of alcohols[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(22): 5144-5148.
- [4] OHSHIMA T, IWASAKI T, MAEGAWA Y, *et al.* Enzyme-like chemoselective acylation of alcohols in the presence of amines catalyzed by a tetranuclear zinc cluster[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(10): 2944-2945.
- [5] CAREY J S, LAFFAN D, THOMSON C, *et al.* Analysis of the reactions used for the preparation of drug candidate molecules[J].

- Organic & Biomolecular Chemistry, 2006, 4(12): 2337-2347.
- [6] CHUN Y S, KIM J H, CHOI S Y, *et al.* Cu(OAc)₂-catalyzed tandem Blaise/Pinner-type reaction for one-pot synthesis of pyrimidin-4-ones[J]. Organic Letters, 2012, 14(24): 6358-6361.
- [7] SEIDENSTICKER T, MOLLER D, VORHOLT A J. Merger of Johnson-Claisen rearrangement and alkoxyacylation for atom efficient diester synthesis[J]. Tetrahedron Letters, 2016, 57(3): 371-374.
- [8] SEKI T, KABASHIMA H, AKUTSU K, *et al.* Mixed Tishchenko reaction over solid base catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2001, 204(2): 393-401.
- [9] SCRIVEN E F V. 4-Dialkylaminopyridines: Super acylation and alkylation catalysts[J]. Chemical Society Reviews, 1983, 12(2): 129-161.
- [10] HÖFLE G, STEGLICH W, VORBRÜGGEN H. 4-Dialkylaminopyridines as highly active acylation catalysts[J]. Angewandte Chemie, International Edition in English, 1978, 17(8): 569-583.
- [11] VEDEJS E, BENNETT N S, CONN L M, *et al.* Tributylphosphine-catalyzed acylations of alcohols: Scope and related reactions[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1993, 58(25): 7286-7288.
- [12] VEDEJS E, DIVER S T. Tributylphosphine-A remarkable acylation catalyst[J]. Journal of the American Chemical Society, 1993, 115(8): 3358-3359.
- [13] CHAKRABORTI A K, SHARMA L, GULHANE R, *et al.* Electrostatic catalysis by ionic aggregates: Scope and limitations of Mg(ClO₄)₂ as acylation catalyst[J]. Tetrahedron, 2003, 59(39): 7661-7668.
- [14] CHAKRABORTI A K, GULHANE R, SHIVANI. Bismuth oxide perchlorate as a highly efficient catalyst for heteroatom acylation under solvent-free conditions[J]. Synlett, 2003, 2003(12): 1805-1808.
- [15] BARTOLI G, BOSCO M, DALPOZZO R, *et al.* Zn(ClO₄)₂·6H₂O as a powerful catalyst for a practical acylation of alcohols with acid anhydrides[J]. European Journal of Organic Chemistry, 2003, 2003(23): 4611-4617.
- [16] BARTOLI G, BOSCO M, DALPOZZO R, *et al.* Mg(ClO₄)₂ as a powerful catalyst for the acylation of alcohols under solvent-free conditions[J]. Synlett, 2003, 34(1): 39-42.
- [17] NAKAE Y, KUSAKI I, SATO T. Lithium perchlorate catalyzed acetylation of alcohols under mild reaction conditions[J]. Synlett, 2001, (10): 1584-1586.
- [18] VEDEJS E, BENNETT N S, CONN L M, *et al.* Tributylphosphine-catalyzed acylations of alcohols: Scope and related reactions[J]. The Journal of Organic Chemistry, 2002, 58(25): 7286-7288.
- [19] ORITA A, TANAHASHI C, KAKUDA A, *et al.* Highly powerful and practical acylation of alcohols with acid anhydride catalyzed by Bi(OTf)₃[J]. Journal of Organic Chemistry, 2001, 66(26): 8926-8934.
- [20] ORITA A, TANAHASHI C, KAKUDA A, *et al.* Highly efficient and versatile acylation of alcohols with Bi(OTf)₃ as catalyst[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2000, 39(16): 2877-2879.
- [21] ISHIHARA K, OHARA S, YAMAMOTO H. Direct condensation of carboxylic acids with alcohols catalyzed by Hafnium(IV) salts[J]. Science, 2000, 290(5494): 1140-1142.
- [22] CHAUHAN K K, FROST C G, LOVE I, *et al.* Indium triflate: An efficient catalyst for acylation reactions[J]. Synlett, 1999, (11): 1743-1744.
- [23] DAMEN E W P, BRAAMER L, SCHEEREN H W. Lanthanide trifluoromethanesulfonate catalyzed selective acylation of 10-deacetylbaconin III[J]. Tetrahedron Letters, 1998, 39(33): 6081-6082.
- [24] BARRETT A G M, BRADDOCK D C. Scandium(III) or lanthanide(III) triflates as recyclable catalysts for the direct acetylation of alcohols with acetic acid[J]. Chemical Communications, 1997, (4): 351-352.
- [25] MITSUTOMO M, ISAMU S, SO M, *et al.* A new and efficient esterification reaction *via* mixed anhydrides by the promotion of a catalytic amount of Lewis acid[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1993, 66(5): 1516-1527.
- [26] LYONS D J M, EMPEL C, PACE D P, *et al.* Tropolonate salts as acyl-transfer catalysts under thermal and photochemical conditions: Reaction scope and mechanistic insights[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(21): 12596-12606.
- [27] FU W Q, SHEN R S, BAI E H, *et al.* Reaction route and mechanism of the direct *N*-alkylation of sulfonamides on acidic mesoporous zeolite β -catalyst[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(10): 9043-9055.
- [28] LI A X, LI T S, DING T H. Montmorillonite K-10 and KSF as remarkable acetylation catalysts[J]. Chemical Communications, 1997(15): 1389-1390.
- [29] KOZHEVNIKOV I V. Heteropoly acids and related compounds as catalysts for fine chemical synthesis[J]. Catalysis Reviews, 1995, 37(2): 311-352.
- [30] ESCOLA J M, SERRANO D P, SANZ R, *et al.* Synthesis of hierarchical beta zeolite with uniform mesopores: Effect on its catalytic activity for veratrole acylation[J]. Catalysis Today, 2018, 304: 89-96.
- [31] DEROUANE E G, VÉDRINE J C, PINTO R R, *et al.* The acidity of zeolites: Concepts, measurements and relation to catalysis: A review on experimental and theoretical methods for the study of zeolite acidity[J]. Catalysis Reviews, 2013, 55(4): 454-515.
- [32] CHEN Z M, CHEN W, ZHANG L, *et al.* Acidic hierarchical porous ZSM-5 assembled palladium catalyst: A green substitute to transform primary amides to nitriles[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 302: 120835-120845.
- [33] BOOSA M, YENNAMANENI D R, CHEVELLA D, *et al.* HY and H β zeolites mediated C—C bond formation *via* addition/substitution reaction of 1,3-dicarbonyl compounds to alcohols and alkenes[J]. Catalysis Letters, 2022, 153(3): 1349-1358.
- [34] WANG X Z, WANG H L, ZHAO K, *et al.* Zeolite catalyzed hydroarylation of alkenes with aromatic amines under organic ligand-free conditions[J]. Journal of Catalysis, 2021, 394: 18-29.
- [35] LIU J, ZHANG C X, SHEN Z H, *et al.* Methanol to propylene: Effect of phosphorus on a high silica HZSM-5 catalyst[J]. Catalysis Communications, 2009, 10(11): 1506-1509.
- [36] LISCHKE G, ECKELT R, JERSCHKEWITZ H G, *et al.* Spectroscopic and physicochemical characterization of P-modified HZSM-5[J]. Journal of Catalysis, 1991, 132(1): 229-243.
- [37] HUANG Y J (黄瑛婕), ZHU C J (朱超杰), TANG T D (唐天地). HBeta zeolite catalyzed the phenylacetylene hydration for synthesis of acetophenone derivatives[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(7): 1495-1500.
- [38] FU W Q, ZHANG L, WU D, *et al.* Mesoporous zeolite-supported metal sulfide catalysts with high activities in the deep hydrogenation of phenanthrene[J]. Journal of Catalysis, 2015, 330: 423-433.
- [39] FU W Q, ZHANG L, TANG T D, *et al.* Extraordinarily high activity in the hydrodesulfurization of 4,6-dimethylidibenzothiophene over Pd supported on mesoporous zeolite Y[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(39): 15346-15349.
- [40] ZHANG L, FU W Q, YU Q Y, *et al.* Ni₂P clusters on zeolite nanosheet assemblies with high activity and good stability in the hydrodesulfurization of 4,6-dimethylidibenzothiophene[J]. Journal of Catalysis, 2016, 338: 210-221.
- [41] JANARDHAN H L, SHANBHAG G V, HALGERI A B. Shape-selective catalysis by phosphate modified ZSM-5: Generation of new acid sites with pore narrowing[J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 471: 12-18.
- [42] CORMA A, MENGUAL J, MIGUEL P J. Stabilization of ZSM-5 zeolite catalysts for steam catalytic cracking of naphtha for production of propene and ethene[J]. Applied Catalysis A: General, 2012, 421: 121-134.

- [43] BLASCO T, CORMA A, MARTÍNEZ-TRIGUERO J. Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition[J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 237(2): 267-277.
- [44] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87(9/10): 1051-1069.
- [45] SMITH M A, ILASI M G, ZOELLE A. A novel approach to calibrate mesopore size from nitrogen adsorption using X ray diffraction: An SBA-15 case study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(34): 17493-17502.
- [46] ZHAO G L, TENG J W, XIE Z K, *et al.* Effect of phosphorus on HZSM-5 catalyst for C4-olefin cracking reactions to produce propylene[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 248(1): 29-37.
- [47] JENTYS A, RUMPLMAYR G, LERCHER J A. Hydroxyl groups in phosphorus-modified HZSM-5[J]. *Applied Catalysis*, 1989, 53(2/3): 299-312.
- [48] LIU M (刘萌), WU Z J (吴志杰), PAN T (潘涛). Recent advance in the characterization of acidic properties of zeolites[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学)*, 2020, 37(1): 1-15.

(上接第 106 页)

- [12] SALUNKHE P H, PATIL Y S, KADAMA V N, *et al.* Synthesis, characterization, wettability study and thermal behaviour of aromatic polyimides containing tetraphenylthiophene-quinoxaline unit[J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2020, 5(59): 95-105.
- [13] YIN L M, YANG M W, LIU Q, *et al.* Electrospun polyimide ultrafine non-woven fibrous membranes containing phenyl-substituted quinoxaline units with improved hydrolysis resistance for potential applications in high-temperature water environments[J]. *Fibers and Polymers*, 2021, 8(23): 37-47.
- [14] YI L, LI C Y, HUANG W, *et al.* Soluble and transparent polyimides with high T_g from a new diamine containing *tert*-butyl and fluorene units[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2016, 3(54): 976-984.
- [15] HU Z Q (胡志强), ZHANG C H (张春华), LI S J (李善君). Synthesis and properties of YS-30 typed copolyetherimides containing fluorenyl Cardo structure[J]. *Insulating Materials (绝缘材料)*, 2016, 49(11): 45-50.
- [16] TIMOTHY P B, WANG Z Y. Soluble alternating copolyimides containing the tetrahydro-[5]helicene unit[J]. *Polymer Chemistry*, 1998, 7(36): 1349-1353.
- [17] WANG Z Y, QI Y, TIMOTHY P B, *et al.* Condensation polyimides from AB-type amino anhydride monomers[J]. *Macromolecules*, 1997, 30: 764-769.
- [18] DING M X (丁孟贤). Polyimide: The relationship between chemistry, structure and performance and materials[M]. Beijing: Science Press (科学出版社), 2006.

(上接第 158 页)

- [35] TIWARI V K, KAMAI N, KAPUR M. Ruthenium-catalyzed heteroatom-directed regioselective C—H arylation of indoles using a removable tether[J]. *Organic Letters*, 2015, 46(33): 1766-1769.
- [36] ZHU X J, SU J H, DU C, *et al.* Cobalt(II)-catalyzed oxidative C—H arylation of indoles and boronic acids[J]. *Organic Letters*, 2017, 19(3): 596-599.
- [37] SONG M X, LI S H, PENG J Y, *et al.* Synthesis and bioactivity evaluation of *N*-arylsulfonylindole analogs bearing a rhodanine moiety as antibacterial agents[J]. *Molecules*, 2017, 22(6): 970.
- [38] GONZALO V, CARLOS L, ALMENDRAS S, *et al.* Extended *N*-arylsulfonylindoles as 5-HT6 receptor antagonists: Design, synthesis & biological evaluation[J]. *Molecules*, 2016, 21(8): 1070.
- [39] CHE Z, TIAN Y, LIU S, *et al.* Discovery of *N*-arylsulfonyl-3-acylindole benzoyl hydrazone derivatives as anti-HIV-1 agents[J]. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2018, 54(4): e17543.
- [40] SHUICHI Y, KENICHIRO I. Palladium/2,2'-bipyridyl/Ag₂CO₃ catalyst for C—H bond arylation of heteroarenes with haloarenes[J]. *Tetrahedron*, 2011, 67(24): 4425-4430.
- [41] MOTA A J, DEDIEU A, BOUR C, *et al.* Cyclocarbopalladation involving an unusual 1,5-palladium vinyl to aryl shift as termination step: Theoretical study of the mechanism[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127: 7171.
- [42] GARCIA-CUADRADO D, BRAGA A A C, MASERAS F, *et al.* Proton abstraction mechanism for the palladium-catalyzed intramolecular arylation echavarren[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128: 1066.

(上接第 165 页)

- [14] ZHANG Z X (张志雄), LI L (李莉), OUYANG X P (欧阳新平). Preparation and properties of Al₂O₃/PVA coating modified polypropylene membrane[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(8): 925-929.
- [15] WANG Y (王阳). Preparation and performance study of durable flame retardant polyvinyl alcohol[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University (天津工业大学), 2021.
- [16] LI Y D (李云东), LIU C X (刘晨曦), WANG R C (王汝春), *et al.* Application of ammonium polyphosphate intumescent flame retardant in PE cable sheath material[J]. *Yunnan Chemical Industry (云南化工)*, 2009, (3): 8-12.
- [17] VOTHI H, NGUYEN C, HOANG D Q, *et al.* Novel phosphonate-based phosphorus-nitrogen flame retardants and their use as synergists when applied with OP1240 in glass fiber-reinforced poly (butylene terephthalate)[J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 77: 1503-1518.
- [18] LI J, JIANG W, LIU M. Durable phosphorus/nitrogen flame retardant for cotton fabric[J]. *Cellulose*, 2022, 29(8): 4725-4751.