

N-对甲苯基丙烯酰胺和乙醇在多孔硅铝沸石上的高效迈克尔加成反应研究

吴蒙雨,唐天地,傅雯倩*
(常州大学石油化工学院,江苏常州 213164)

摘要:以不同类型的酸性多孔沸石分子筛(ZSM-5、Beta、USY和MOR)为催化剂,在没有强碱添加剂的条件下实现N-对甲苯基丙烯酰胺和乙醇的迈克尔加成反应。利用X射线衍射、N₂-物理吸附和NH₃-程序升温脱附技术对沸石催化剂进行表征,并考察了不同类型的多孔沸石对反应活性和选择性的影响。结果表明,酸性多孔Beta沸石分子筛具有更好的催化活性。

关键词:多孔沸石;迈克尔加成反应;酰胺;乙醇

中图分类号:TQ246

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)02-0151-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.02.029

High efficient Michael addition between N-p-tolyl acrylamide and ethanol over porous silicate-alumina zeolite

WU Meng-yu, TANG Tian-di, FU Wen-qian*

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

Abstract: Michael addition reaction between N-p-tolyl acrylamide and ethanol is achieved over different acidic porous silicate-alumina zeolites (ZSM-5, Beta, USY and MOR) in the absence of any alkaline additives. These zeolite catalysts are characterized by X-ray diffraction, N₂-physical absorption and temperature programmed desorption of ammonia, and the influences of different zeolite catalysts on the reaction activity and product selectivity are investigated. Results show that acidic porous Beta zeolite has the highest catalytic activity among those.

Key words: porous zeolite; Michael addition reaction; amide; ethanol

碳氧键广泛存在于各种药物和生物活性分子中,通常通过使用具有较强亲核试剂的醇盐与各种卤代化合物进行亲核取代反应实现碳氧键的构建^[1]。与此相比,通过迈克尔加成反应途径构建碳氧键则更为简单、有效。近年来,酰胺与醇的迈克尔加成反应备受关注^[2-3]。该反应可以在多种催化剂(酸、碱、金属等)的作用下进行^[4-6]。早期,研究者采用布朗斯特碱(如磷化氢、磷氮烷杂环等)为催化剂^[7-8],并应用到烯炔的迈克尔加成反应。结果表明,布朗斯特碱在该反应中活性较低、反应时间较长(24 h),并且得到的目标产物选择性也不理想。随后,研究者开发了布朗斯特酸如手性磷酸化合物催化剂^[9],并应用到环己二酮与各种不饱和烯炔的迈克尔加成反应中,表现出较高的反应活性和目标产物选择性。但是反应体系中需要引入4 Å沸石分子筛协助布朗斯特酸实现该催化反应。Habib等^[10]开发了路易斯酸(ZrOCl₂·8H₂O、HgCl₂和SmI₃等)

催化的胺与不饱和酮的迈克尔加成反应。在该类迈克尔反应中,路易斯酸催化剂表现出优异的催化活性和产物选择性。但是,金属盐催化剂在反应体系中分离困难、污染产品,造成的环境危害限制了该类催化剂在工业上的应用。随后,Takaaki和Yujiro发现手性吡咯烷-吡啶^[11]、甲氧基脯氨酸^[12]等有机催化剂,可以实现醛、酮与硝基烯炔的迈克尔加成反应,但是需要过长的反应时间(20~48 h)和苛刻的反应条件(0℃)。近年来,以Ru、Pd、Ir等金属为代表的金属络合物和铜盐(CuCl₂或CuSO₄)等催化剂可在温和的条件下实现迈克尔加成反应^[13-16]。但是,需要向反应体系中添加碱性化合物(K₂CO₃、t-BuOK、CsCO₃等),才能使反应顺利进行并获得更高的目标产物收率。如Pei等^[16]以CuCl₂为催化剂、强碱CsCO₃为添加剂,实现了高效催化丙烯酸衍生物与伯醇的迈克尔加成反应。

多孔沸石分子筛不但具有均匀的微孔孔道结

收稿日期:2020-03-15;修回日期:2020-12-15

基金项目:国家自然科学基金石油化工联合基金培育项目(U1662139)

作者简介:吴蒙雨(1993-),女,硕士研究生,研究方向为非均相催化,594945280@qq.com;傅雯倩(1987-),女,博士,讲师,研究方向为多孔催化新材料的合成、开发与利用,通讯联系人,fuwenqian@cczu.edu.cn。

构,而且沸石晶体内存在的介孔结构有利于反应物和产物分子的扩散^[17],在催化领域具有广阔地应用前景^[18]。相较于均相催化剂,固体多孔沸石催化剂容易从产物中分离出来,避免对产物的污染,并且催化剂通常可以重复使用^[19-22]。鉴于此,笔者以硅铝沸石为催化剂,首次实现在没有有机配体和无机碱-有机碱添加剂的情况下 *N*-对甲苯基丙烯酰胺与醇的迈克尔加成反应。通过对比不同种类的硅铝沸石对该反应的影响,结果表明酸性的多孔 Beta 沸石具有更好的催化活性。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

N-甲基苯胺、氟化钾,阿拉丁生化科技股份有限公司生产;二氯甲烷、乙醚和乙醇,国药集团化学试剂有限公司生产;三乙胺、石油醚,上海泰坦科技股份有限公司生产;丙烯酰氯,安耐吉化学生产;ZSM-5、Beta、USY 和 MOR 型多孔沸石来自本课题组,其合成方法参考已发表文献^[23-25]。其中 H 型的多孔 ZSM-5、Beta 和 MOR 沸石通过与 1 mol/L 的硝酸铵溶液在 80℃ 交换 4 h 后,经干燥、煅烧获得,分别标记为 HZSM-5、HBeta 和 HMOR。

1.2 仪器

具有 FID 检测器的 Agilent 7890B 气相色谱仪;ZF-7 型(254 nm)紫外分析仪;Bruker Avance 400 MHz 核磁共振仪;TGL-16 C 型离心机;IKA 磁力加热搅拌器;旋转蒸发器。

利用 RIGAKU Smart Lab 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析,Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$),管电压为 40 kV,管电流为 40 μA ,步长为 $0.02^\circ/\text{s}$ 。

利用 Micromeritics TriStar II 3020 全自动物理吸附仪获得样品的结构性质参数。首先将样品在 200℃ 脱气 8 h,然后在 -196℃ 进行氮气吸附脱附实验。利用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 公式并根据吸附数据计算比表面积。根据 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型计算孔径分布。

利用 Micromeritics ASAP 2920 型化学吸附仪进行 NH_3 -程序升温脱附(NH_3 -TPD)测试。将 200 mg 样品放入石英样品管中,并在 450℃ 的氮气流中预处理 2 h。将样品冷却至 120℃ 后,用 NH_3 -He 气体混合物(体积分数为 10% NH_3)处理样品 30 min。在 120℃ 下通入氮气 2 h 以除去物理吸附的 NH_3

后,以 10℃/min 的升温速率将样品从 120℃ 加热至 700℃,通过热导检测器(TCD)检测脱附的 NH_3 信号。

2 实验方法

2.1 *N*-对甲苯基丙烯酰胺底物的制备

在室温条件下,将 *N*-甲基苯胺(15 mmol)溶于二氯甲烷(50 mL),搅拌 45 min 至完全溶解。在搅拌条件下逐滴加入丙烯酰氯(18 mmol),室温反应 4 h 后,向反应体系中滴加三乙胺至无白烟冒出。之后加入适量蒸馏水萃取产物 3 次,蒸发结晶得到黄色固体产物。用石油醚洗涤黄色固体产物,再加入乙醚在室温下进行重结晶,得白色固体 *N*-对甲苯基丙烯酰胺。

2.2 *N*-对甲苯基丙烯酰胺与乙醇的迈克尔加成反应

将 0.1 mmol *N*-对甲苯基丙烯酰胺、15 mg 催化剂和 0.3 mmol 氟化钾及 3 mL 乙醇加入 10 mL 反应管中,密封后置于带有磁力搅拌的 90℃ 油浴中开始反应并计时。反应结束后,反应混合物经离心分离,取上层清液用 Agilent 7890B 气相色谱分析计算反应物的转化率和产物选择性(采用 FID 检测器)。将得到的上层清液通过旋转蒸发去除溶剂,以石油醚和乙酸乙酯的混合溶液为洗脱剂,通过硅胶柱层析获得目标产物 3-乙氧基-*N*-(对甲苯基)丙酰胺,通过核磁数据确定目标产物的结构。

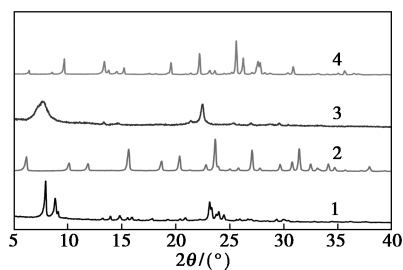
3-乙氧基-*N*-(对甲苯基)丙酰胺:¹H NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 8.47 (s, 1H), 7.41 (d, $J = 8.0\ \text{Hz}$, 2H), 7.13 (d, $J = 7.9\ \text{Hz}$, 2H), 3.77 (t, $J = 5.6\ \text{Hz}$, 2H), 3.61 (q, $J = 6.9\ \text{Hz}$, 2H), 2.64 (t, $J = 5.5\ \text{Hz}$, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.29 (t, $J = 7.0\ \text{Hz}$, 4H)。

3 结果与讨论

3.1 催化剂表征

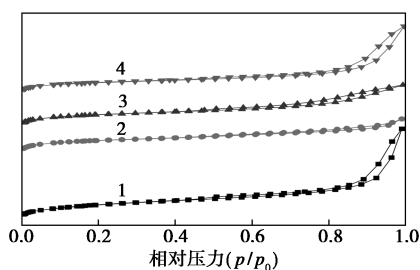
HZSM-5、USY、HBeta 和 HMOR 沸石的 X 射线衍射图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,所有沸石均具有相对应特征峰且呈现良好的结晶度。HZSM-5、USY、HBeta 和 HMOR 沸石的 N_2 -物理吸附和孔径分布曲线分别如图 2 和图 3 所示。由图 2、图 3 中可以看出,4 种沸石分子筛均具有介孔的结构,其介孔孔径分别集中于 31、4、15 nm 和 31 nm。介孔的存在为反应物分子提供了反应的空间,同时也有利于反应物分子和产物分子的扩散。

4种沸石催化剂的织构性质参数如表1所示,其 NH_3 -TPD曲线如图4所示。由表1、图4中可以看出,所选的HBeta沸石分子筛具有更强的酸性和更大的酸量。



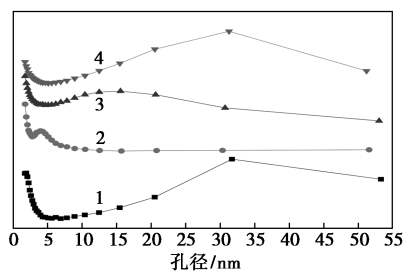
1—HZSM-5; 2—USY; 3—HBeta; 4—HMOR

图1 HZSM-5、USY、HBeta和HMOR的XRD图



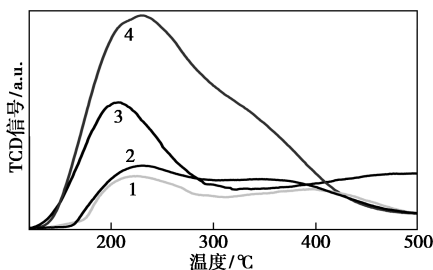
1—HZSM-5; 2—USY; 3—HBeta; 4—HMOR

图2 HZSM-5、USY、HBeta和HMOR载体的氮气吸附脱附等温线



1—HZSM-5; 2—USY; 3—HBeta; 4—HMOR

图3 HZSM-5、USY、HBeta和HMOR载体的孔径分布图



1—HMOR; 2—USY; 3—HZSM-5; 4—HBeta

图4 HZSM-5、USY、HBeta和HMOR的 NH_3 -TPD图

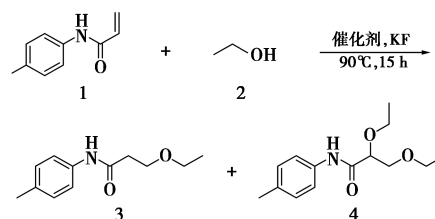
表1 不同样品的织构性质

样品	BET/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	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/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
HBeta	500	137	0.15	0.22
HZSM-5	421	214	0.09	0.48
USY	748	126	0.25	0.17
HMOR	414	114	0.12	0.34

3.2 催化剂的活性测试结果

3.2.1 KF物质的量对麦克反应的影响

以HZSM-5为催化剂, *N*-对甲苯基丙烯酰胺与醇迈克尔加成反应式如下:



反应体系中KF物质的量对*N*-对甲苯基丙烯酰胺与醇迈克尔加成反应的影响如表2所示。由表2中可以看出,当反应体系中KF物质的量从0.5 mmol减少到0.2 mmol,则反应物*N*-对甲苯基丙烯酰胺的转化率由100%降到88.6%,选择性由100%降到90.5%。当KF物质的量在0.3~0.5 mmol之间时,目标产物的选择性均达到100%。可见,过低的KF不利于催化剂活性的提高并容易生成副产物4。因此选择KF物质的量为0.3 mmol继续考察反应时间对麦克反应的影响。

表2 氟化钾物质的量对反应的影响

序号	氟化钾物质的量/ mmol	催化剂	转化率/ %	选择性/%	
				产物3	副产物4
1	0.5	HZSM-5	100	100	—
2	0.4	HZSM-5	100	100	—
3	0.3	HZSM-5	100	100	—
4	0.2	HZSM-5	88.6	90.5	9.5

注:实验条件:物质1为0.1 mmol,物质2为3 mL,催化剂(HZSM-5)为15 mg,温度为90°C,反应时间为15 h。

3.2.2 反应时间对麦克反应的影响

不同反应时间下底物的转化率和目标产物的选择性如表3所示。由表3中可以看出,反应需要15 h才能反应完全。对不同反应时间下获得的产物进行分析发现,目标产物的选择性均为100%。

表 3 反应时间对反应的影响

序号	反应时间/ h	催化剂	转化率/ %	选择性/%	
				产物 3	副产物 4
1	15	HZSM-5	100	100	—
2	10	HZSM-5	89.6	100	—
3	5	HZSM-5	76.5	100	—

注:实验条件:物质 1 为 0.1 mmol,物质 2 为 3 mL,催化剂 (HZSM-5) 为 15 mg,氟化钾物质的量为 0.3 mmol,温度为 90℃。

3.2.3 不同催化剂对麦克反应的影响

在固定 KF 物质的量、反应温度和反应时间的条件下,考察不同沸石分子筛催化剂的活性,结果如表 4 所示。由表 4 可以看出,以酸性多孔 HBeta 沸石为催化剂时,反应物的转化率最高(81.6%),而用 HMOR 催化剂时反应物的转化率最低(53.2%)。

表 4 不同催化剂对反应的影响

序号	氟化钾物质的量/ mmol	催化剂	转化率/ %	选择性/%	
				产物 3	副产物 4
1	0.3	HBeta	81.6	100	—
2	0.3	HZSM-5	76.5	100	—
3	0.3	USY	74.6	100	—
4	0.3	HMOR	53.2	100	—

注:实验条件:物质 1 为 0.1 mmol,物质 2 为 3 mL,催化剂质量为 15 mg,氟化钾物质的量为 0.3 mmol,温度为 90℃,反应时间为 5 h。

根据参考文献[3]中的报道结果,在酸性多孔硅铝沸石催化剂上,*N*-对甲苯基丙烯酰胺与醇迈克尔加成反应的机理应为:首先乙醇分子中的羟基在催化剂的酸中心作用下夺去氢形成氧负离子;然后氧负离子对 *N*-对甲苯基丙烯酰胺上的 β -碳原子进行亲核进攻生成中间体;最后,中间体吸收 1 个酸性质子生成产物。从沸石催化剂的 NH_3 -TPD 分析结果可知,多孔 HBeta 沸石具有更强的酸强度和更大的酸量,将有利于亲核试剂乙醇分子的去质子化形成氧负离子,进而加速了反应的进行。并且硅铝沸石分子筛不同的骨架结构对该反应也具有较大的影响。

4 结论

采用酸性多孔沸石分子筛催化剂,在没有强碱性添加剂的温和反应条件下实现了 *N*-对甲苯基丙烯酰胺与乙醇的迈克尔加成反应。考察了不同类型的多孔沸石对该反应性能的影响,结果表明,多孔

Beta 沸石分子筛具有更好的活性。反应的转化率达到了 81.6%,选择性也高达 100%。这与多孔 Beta 沸石分子筛具有大量的强酸中心位点有关。

参考文献

- [1] Nising C F, Brase S. The oxa-Michael reaction; From recent developments to applications in natural product synthesis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37(6): 1218-1228.
- [2] Hintermann L. Recent developments in metal-catalyzed additions of oxygen nucleophiles to alkenes and alkynes[M]. Berlin: Cx bond formation Springer, 2010: 123-155.
- [3] Nising C F, Brase S. Recent developments in the field of oxa-Michael reactions[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(3): 988-999.
- [4] Liu Y, Lai Z, Yang P, et al. Thio-Michael addition of α, β -unsaturated amides catalyzed by Nmm-based ionic liquids[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(68): 43104-43113.
- [5] Guo S H, Xing S Z, Mao S, et al. Oxa-Michael addition promoted by the aqueous sodium carbonate[J]. *Tetrahedron Letters*, 2014, 55(49): 6718-6720.
- [6] Firouzabadi H, Iranpoor N, Nowrouzi F. The facile and efficient Michael addition of indoles and pyrrole to α, β -unsaturated electron-deficient compounds catalyzed by aluminium dodecyl sulfate trihydrate $[\text{Al}(\text{DS})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in water[J]. *Chemical Communications*, 2005, (6): 789-791.
- [7] Kisanga P B, Ilankumaran P, Fetterly B M, et al. P(RNCH₂CH₂)₃N: Efficient 1,4-addition catalysts[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2002, 67(11): 3555-3560.
- [8] Stewart I C, Bergman R G, Toste F D. Phosphine-catalyzed hydration and hydroalkoxylation of activated olefins: Use of a strong nucleophile to generate a strong base[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(29): 8696-8697.
- [9] Gu Q, Rong Z Q, Zheng C, et al. Desymmetrization of cyclohexadienones via Brønsted acid-catalyzed enantioselective oxo-Michael reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(12): 4056-4057.
- [10] Firouzabadi H, Iranpoor N, Jafarpour M, et al. $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ as a highly efficient and the moisture tolerant Lewis acid catalyst for Michael addition of amines and indoles to α, β -unsaturated ketones under solvent-free conditions[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 252(1-2): 150-155.
- [11] Ishii T, Fujioka S, Sekiguchi Y, et al. A new class of chiral pyrrolidine-pyridine conjugate base catalysts for use in asymmetric Michael addition reactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(31): 9558-9559.
- [12] Hayashi Y, Gotoh H, Hayashi T, et al. Diphenylprolinol silyl ethers as efficient organocatalysts for the asymmetric Michael reaction of aldehydes and nitroalkenes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(27): 4212-4215.

(下转第 160 页)

- on non-noble metal nickel-molybdenum nitride nanosheets [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2012, 51: 6131–6135.
- [9] Jin Jia, Tanli Xiong, *et al.* Ultrathin N-doped Mo₂C nanosheets with exposed active sites as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reactions [J]. *ACS Nano*, 2017, 11: 12509–12518.
- [10] Xiong K, Li L, Zhang L, *et al.* Ni-doped Mo₂C nanowires supported on Ni foam as a binder-free electrode for enhancing the hydrogen evolution performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 1863–1867.
- [11] Gupta S, Patel N, Miotello A, *et al.* Cobalt-Boride: An efficient and robust electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 279: 620–625.
- [12] Mishra IK, Zhou H, Sun J, *et al.* Highly efficient hydrogen evolution by self-standing nickel phosphide-based hybrid nanosheet arrays electrocatalyst [J]. *Materials Today Physics*, 2018, 4: 1–6.
- [13] Wang X, Ma W, Xu Z, *et al.* Metal phosphide catalysts anchored on metal-caged graphitic carbon towards efficient and durable hydrogen evolution electrocatalysis [J]. *Nano Energy*, 2018, 48: 500–509.
- [14] Tian J, Chen J, Liu J, *et al.* Graphene quantum dot engineered nickel-cobalt phosphide as highly efficient bifunctional catalyst for overall water splitting [J]. *Nano Energy*, 2018, 48: 284–291.
- [15] Huang Z, Chen Z, Chen Z, *et al.* Cobalt phosphide nanorods as an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. *Nano Energy*, 2014, 9: 373–382.
- [16] Li Y, Jiang Z, Huang J, *et al.* Template-synthesis and electrochemical properties of urchin-like NiCoP electrocatalyst for hydrogen evolution reaction [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 249: 301–307.
- [17] Lin Y, Pan Y, Zhang J, *et al.* Graphene oxide co-doped with nitrogen and sulfur and decorated with cobalt phosphide nanorods: An efficient hybrid catalyst for electrochemical hydrogen evolution [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 222: 246–256.
- [18] Li H, Wang W, Gong Z, *et al.* Shape-controlled synthesis of nickel phosphide nanocrystals and their application as hydrogen evolution reaction catalyst [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2015, 80: 22–25.
- [19] Wu Z, Wang J, Zhu J, *et al.* Highly efficient and stable MoP-RGO nanoparticles as electrocatalysts for hydrogen evolution [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 232: 254–261.
- [20] Zhang Y, Zhang H, Feng Y, *et al.* Unique Fe₂P nanoparticles enveloped in sandwichlike graphited carbon sheets as excellent hydrogen evolution reaction catalyst and lithium-ion battery anode [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7: 26684–26690.
- [21] Wang D, Zhang X, Zhang D, *et al.* Influence of Mo/P Ratio on Co-MoP nanoparticles as highly efficient HER catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 511: 11–15.
- [22] Rensel D J, Kim J, Bonita Y, *et al.* Investigating the multifunctional nature of bimetallic FeMoP catalysts using dehydration and hydrolysis reactions [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 524: 85–93.
- [23] Okamoto Y, Hioka K, Arakawa K, *et al.* Effect of sulfidation atmosphere on the hydrodesulfurization activity of SiO₂-supported Co-Mo sulfide catalysts: Local structure and intrinsic activity of the active sites [J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 268: 49–59.
- [24] Lin Y, Zhang J, Pan Y, *et al.* Nickel phosphide nanoparticles decorated nitrogen and phosphorus co-doped porous carbon as efficient hybrid catalyst for hydrogen evolution [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 422: 828–837.
- [25] Ma X, Ning G, Qi C, *et al.* Phosphorus and nitrogen dual-doped few-layered porous graphene: A high-performance anode material for lithium-ion batteries [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 14415–14422. ■
- (上接第 154 页)
- [13] Christoffers J, Baro A. Construction of quaternary stereocenters: New perspectives through enantioselective Michael reactions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42(15): 1688–1690.
- [14] Fuwa H, Noto K, Sasaki M. Stereoselective synthesis of substituted tetrahydropyrans via domino olefin cross-metathesis/intramolecular oxa-conjugate cyclization [J]. *Organic Letters*, 2010, 12(7): 1636–1639.
- [15] Xie J H, Guo L C, Yang X H, *et al.* Enantioselective synthesis of 2, 6-cis-disubstituted tetrahydropyrans via a tandem catalytic asymmetric hydrogenation/oxa-Michael cyclization: An efficient approach to (–)-centrolobine [J]. *Organic Letters*, 2012, 14(18): 4758–4761.
- [16] Wang F, Yang H, Fu H, *et al.* Efficient copper-catalyzed Michael addition of acrylic derivatives with primary alcohols in the presence of base [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(5): 517–519.
- [17] 王春蓉. 沸石分子筛的性能与应用研究 [J]. *化学与粘合*, 2010, 32(4): 76–78.
- [18] 李昆, 程宏飞. 沸石分子筛的合成及应用研究进展 [J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2019, 136(3): 1–6.
- [19] 邢攸燕. 新型固体酸催化剂的制备研究及其应用 [D]. 济南: 山东科技大学, 2013.
- [20] Stijn V, Jan G, Jacobs P A, *et al.* Recent advances in the catalytic conversion of cellulose [J]. *ChemCatChem*, 2011, 3(1): 82–94.
- [21] Zhou C H, Xia X, Lin C X, *et al.* Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 43(6): 5588–5617.
- [22] Huang Y B, Fu Y. Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts [J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(5): 1095–1111.
- [23] 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.
- [24] Fu W Q, Zhang L, Tang T 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.
- [25] Zhang L, Fu W Q, Tang T D, *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. ■