

不同形貌纳米/亚微米 Cu_2O 催化 1-萘甲酸脱羧质子化反应研究

漆文菁¹, 冯 军², 曹雪萍¹, 赵光任², 单贤根¹, 黎 松², 倪中海², 赵云鹏^{2*}

(1. 国能基石化工科技(上海)有限公司, 煤炭直接液化国家工程研究中心, 上海 201315;

2. 中国矿业大学, 炼焦煤资源绿色开发全国重点实验室, 江苏 徐州 221116)

摘要: 控制合成了4种不同形貌的 Cu_2O 催化剂, 采用X射线衍射(XRD)、比表面积测试法(BET)和扫描电子显微镜(SEM)等表征方法对 Cu_2O 的结构进行分析, 探究了其在不同条件下对1-萘甲酸脱羧质子化反应的影响规律。不同形貌的 Cu_2O 催化剂均能高选择性催化1-萘甲酸脱羧质子化制备萘, 球状纳米簇 Cu_2O 在180℃的温和条件下获得92.09%的1-萘甲酸转化率和100%的萘选择性。为富电子难以脱除的稠环芳羧酸的温和脱羧提供了新思路, 也为煤焦油和煤直接液化油稠环芳烃组分中芳烷基氧化脱羧, 富集稠环芳烃提供了借鉴。

关键词: 1-萘甲酸; Cu_2O ; 质子化反应; 脱羧; 稠环芳烃

中图分类号: TQ53

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)09-0143-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.09.025

Study on the decarboxylation protonation reaction of 1-naphthoic acid catalyzed by nano/submicron Cu_2O with different morphologies

QI Wen-jing¹, FENG Jun², CAO Xue-ping¹, ZHAO Guang-ren², SHAN Xian-gen¹,
LI Song², NI Zhong-hai², ZHAO Yun-peng^{2*}

(1. National Engineering Research Center for Direct Coal Liquefaction, National Energy Base Chemical Technology (Shanghai) Co., Ltd., Shanghai 201315, China; 2. State Key Laboratory of Coking Coal Resources Green Exploitation, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Four Cu_2O catalysts with different morphologies were controllably synthesized. The structure of Cu_2O was studied using analytical methods such as X-ray diffraction (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis, and scanning electron microscopy (SEM). The influence rules of Cu_2O on the decarboxylation protonation reaction of 1-naphthoic acid under different conditions were investigated. Catalysts of different morphologies of Cu_2O can selectively catalyze the directed decarboxylation and protonation of 1-naphthoic acid to produce naphthalene with high selectivity. Spherical nanocluster Cu_2O catalysts achieved a 92.09% conversion rate of 1-naphthoic acid and 100% naphthalene selectivity under mild conditions at 180℃. This provides a new approach for the mild decarboxylation of electron-rich polycyclic aromatic carboxylic acids, and also offers insights for the efficient enrichment and separation of parent aromatic rings through oxidative decarboxylation of aromatic alkyl groups in polycyclic aromatic hydrocarbon fractions of coal tar and directly liquefied coal oil.

Key words: 1-naphthoic acid; Cu_2O ; protonation reaction; decarboxylation; polycyclic aromatic hydrocarbons

有机酸类化合物的脱羧反应是有机合成领域中的重要反应^[1]。羧酸原料具有价廉易得、化学稳定性高、官能团兼容性好等优点,且反应过程中释放的副产物二氧化碳无毒无害,符合绿色合成与原子经济性理念,因此有机酸催化脱羧质子化及其偶联反应已广泛应用于药物分子、天然产物及功能材料的制备^[2-5]。有机酸脱羧反应的核心在于有机羧酸或其衍生物脱去二氧化碳生成活性的中间体^[6],该中间体可进一步与各类试剂发生偶联或质子化反应,生成烃类、联芳基化合物以及含杂原子的有机化合

物,为构建碳-碳(C—C)和碳-杂原子(C—X, X=O、N或S等)键提供了高效的合成策略^[7]。

传统碱性条件下的有机酸热脱羧存在反应温度高、反应效率低、底物适用范围窄等问题,催化脱羧因条件温和、环境兼容性好及选择性高等优点,近年来成为国内外研究的热点^[8-12]。在有机酸催化脱羧反应中,贵金属催化剂一直发挥着重要作用,特别是Pd、Au、Rh、Ru和Ag等贵金属催化剂凭借其优异的催化性能,被广泛应用于脱羧偶联和脱羧质子化反应中。研究表明,贵金属催化剂通常表现出卓越的

收稿日期: 2026-05-07; 修回日期: 2026-07-03

基金项目: 国家科技重大专项(2025ZD1701500)

作者简介: 漆文菁(1998-),女,硕士,助理工程师,研究方向为煤直接液化油制备化学品; 20104384@ceic.com; 赵云鹏(1981-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为煤炭清洁低碳转化,通讯联系人, zhaoy@cumt.edu.cn。

催化偶联或质子化活性,能够在温和条件下实现优异的目标产物收率和广泛的底物普适性^[13-18]。然而,贵金属催化剂因储量稀缺、价格高昂,导致反应成本高,严重制约了其在实际生产中的规模化应用。因此,开发廉价、高效且适用于温和条件下有机酸脱羧催化剂,已成为近年来该领域的重要研究方向。

铜因其储量丰富、成本低廉、绿色环保以及优异的催化活性,被认为是替代贵金属用于脱羧的理想催化剂^[19]。GooBen等^[20]报道了铜基催化剂在有机配体邻菲罗啉助剂作用下能够有效的催化有机酸脱羧质子化反应。随着机理研究的不断深入,该催化体系在复杂底物的兼容性方面取得了重要进展,已成功应用于苯羧酸、取代苯羧酸及杂芳羧酸的高效脱羧质子化和偶联反应^[21-26]。然而,与苯羧酸、含吸电子基团的苯羧酸或缺电子杂芳酸相比,富电子的稠环芳羧酸脱羧反应难度更大。迄今为止,未见通过调控铜基催化剂的微观形貌以实现催化稠环芳羧酸脱羧质子化反应的相关报道。

煤焦油和煤直接液化油的稠环芳烃中烷基侧链的存在导致其组分复杂、性质相近,难以实现精细分离和高附加值利用。由于芳环与烷基侧链之间的C—C键为强共价键,极难直接断裂脱除。首先将稠环芳烃芳烷基侧链定向氧化为稠环芳甲酸,进而定向脱羧质子化得到母核芳烃,有望能在温和条件下实现稠环芳烃芳烷基的脱除,从而可从煤焦油和煤直接液化油中获取高附加值的稠环芳烃。稠环芳甲酸脱羧质子化是上述路线的关键步骤。本文制备了4种不同形貌的Cu₂O纳米/亚微米晶体,系统考察了其在1-萘甲酸脱羧制萘反应中的催化性能。该研究不仅为稠环芳羧酸的脱羧提供了新的思路,也为煤基液体稠环芳烷基的脱除和精细分离提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

本文所用试剂均为市售分析纯或以上纯度。其中CuCl₂·2H₂O、Cu(NO₃)₂·3H₂O、Cu(CH₃COO)₂·H₂O、NaBH₄、无水乙醇及色谱纯乙腈购自国药集团化学试剂有限公司;抗坏血酸、1-萘甲酸、氢氧化钠、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)购自安耐吉化学;四甲基乙二胺(TMEDA)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和N-甲基吡咯烷酮(NMP)购自西陇化工有限公司。采用高效液相色谱仪(HPLC,LC20A,日本岛津)对反应过程进行跟踪分析;催化剂的晶相结构通过

Bruker D8 Advance X-射线衍射仪(德国布鲁克AXS公司)进行表征;比表面积分析采用Autosorb iQ2物理吸附仪(美国康塔公司);催化剂形貌采用ZEISS Gemini SEM 500场发射扫描电子显微镜(德国卡尔蔡司公司)进行表征。

1.2 不同形貌Cu₂O催化剂的制备

立方体Cu₂O的制备流程如下:量取90 mL去离子水作为反应溶剂,加入0.1 g的PVP,搅拌至完全溶解后,滴加10 mL 0.1 mol/L的CuCl₂·2H₂O溶液,随后将混合溶液转移至55℃水浴中加热。待温度稳定后,滴加10 mL 2.0 mol/L的NaOH水溶液,搅拌30 min,再缓慢滴入10 mL 0.6 mol/L的抗坏血酸溶液,于55℃下继续搅拌3 h。反应结束后,产物经离心分离,依次用去离子水和乙醇交替洗涤至少3次,最后在60℃真空干燥箱中干燥4 h,得到目标粉体。

无角立方体Cu₂O的制备流程如下:量取30 mL DMF作为反应溶剂,加入2.0 mmol的Cu(NO₃)₂·3H₂O,搅拌5 min使其充分溶解;随后向体系中加入1.06 mmol NaBH₄和0.37 g的PVP,转移至120℃油浴中加热搅拌。反应约25 min后,体系中生成黄色Cu₂O颗粒,停止反应。后续步骤同立方体Cu₂O的制备过程。

无角八面体Cu₂O的制备流程如下:量取90 mL去离子水作为反应溶剂,加入4.0 g的PVP,搅拌至完全溶解后,加入10 mL 0.1 mol/L的CuCl₂·2H₂O溶液,随后将混合溶液转移至55℃水浴中加热。待温度稳定后,滴加10 mL 2.0 mol/L的NaOH水溶液,搅拌30 min,再缓慢滴入10 mL 0.6 mol/L的抗坏血酸溶液,于55℃下继续搅拌3 h。后续步骤同立方体Cu₂O的制备过程。

球状纳米簇Cu₂O的制备步骤如下:量取30 mL的DMF作反应溶剂,加入2.0 mmol的Cu(CH₃COO)₂·H₂O,搅拌5 min使其充分溶解;随后向体系中加入1.06 mmol的NaBH₄和0.4 g的PVP,转移至120℃油浴中加热搅拌。反应约18 min后,体系中生成黄色Cu₂O颗粒。后续步骤同立方体Cu₂O的制备过程。

1.3 催化脱羧性能评价

不同形貌Cu₂O催化1-萘甲酸脱羧的活性评价方法如下:称取0.516 g的1-萘甲酸,按反应所需当量将相应形貌的Cu₂O催化剂、四甲基乙二胺(TMEDA)以及30 mL的N-甲基吡咯烷酮(NMP)加入到三颈圆底烧瓶中,密封体系。随后将反应装置与真空泵及N₂管路连接,并进行3次N₂置换,确保反应体系

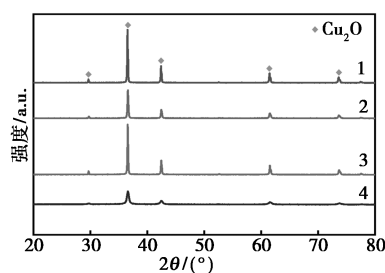
处于无氧环境。将烧瓶置于油浴锅中,安装冷凝管,设置搅拌转速为 500 r/min,并设定脱羧反应温度。反应结束后,称量反应后体系的总质量,并取样品进行 HPLC 分析。反应完成后,回收 Cu_2O 催化剂,经洗涤和干燥处理,以备后续循环使用。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 晶相结构

如图 1 所示,将不同形貌 Cu_2O 催化剂 X 射线衍射(XRD)图与标准卡片(JCPDS No.05—0667)进行对比,发现样品在 29.72、36.58、42.47、61.55°和 73.70°处出现明显的衍射峰,分别对应于立方晶系 Cu_2O 的(110)、(111)、(200)、(220)和(311)晶面。衍射峰尖锐且对称,表明制备的 Cu_2O 样品具有良好的结晶度^[27]。进一步观察 XRD 图谱可知,所有样品均未检测到氧化铜(CuO)或单质铜(Cu)等杂质相的特征衍射峰,说明所制备的 Cu_2O 样品物相纯净,无杂质生成。此外,随着样品形貌从立方体、无角立方体、无角八面体到球状纳米簇逐步转变,其(111)/(200)晶面衍射峰的强度比呈逐渐增大的趋势,结合晶体结构分析推测,该变化可能与表面(110)和(111)晶面比例的相对降低有关,进而引起不同晶面衍射信号相对强度的变化。



1—无角八面体;2—无角立方体;3—球状纳米簇;4—立方体

图 1 不同形貌 Cu_2O 催化剂的 XRD 图谱

2.1.2 比表面积

利用 N_2 吸附-脱附测试对催化剂的比表面积进行表征。整体来看,所制备的 4 种 Cu_2O 催化剂比表面积均较小,立方体 Cu_2O 、无角立方体 Cu_2O 、无角八面体 Cu_2O 的比表面积分别为 4.27、2.83 m^2/g 和 2.96 m^2/g ,而球状纳米簇 Cu_2O 的比表面积达到 12.20 m^2/g ,显著高于其他 3 种形貌的 Cu_2O 样品。

2.1.3 形貌分析

使用扫描电子显微镜(SEM)对制备的 4 种 Cu_2O 催化剂进行表面形貌与微观结构表征,结果如图 2 所示。可以看出,不同方法合成催化剂的微观

形貌存在明显差异。图 2(a)、(b)显示立方体 Cu_2O 的颗粒尺寸均一性较差,表面呈现轻微的粗糙特征,该立方体的 6 个晶面均为 $\text{Cu}(111)$ 面。图 2(c)、(d)显示无角立方体 Cu_2O 为失去顶角的立方体,整体由 12 个小平面组成。其中新暴露的缺角面为 $\text{Cu}(111)$ 界面。从图 2(e)、(f)可以看出,无角八面体 Cu_2O 由 14 个晶面组成,包括 8 个三角形(111)面和 6 个正方形的(110)面。在此结构中,共形成了 24 个 $\text{Cu}(110)/\text{Cu}(111)$ 晶面间的界面结构。图 2(g)、(h)表明球状纳米簇 Cu_2O 主体为不规则 Cu_2O 颗粒,其整体单分散性较差,存在明显的团聚现象,团聚单元尺寸分布在 30~100 nm 之间。进一步分析发现,这些纳米球状颗粒由大量小尺寸团聚单元聚集而成,最终形成了表面粗糙的大尺寸晶体颗粒,这种独特的多级团聚结构有效增加了材料的表面粗糙度与孔隙率,使其比表面积相较于立方体、无角立

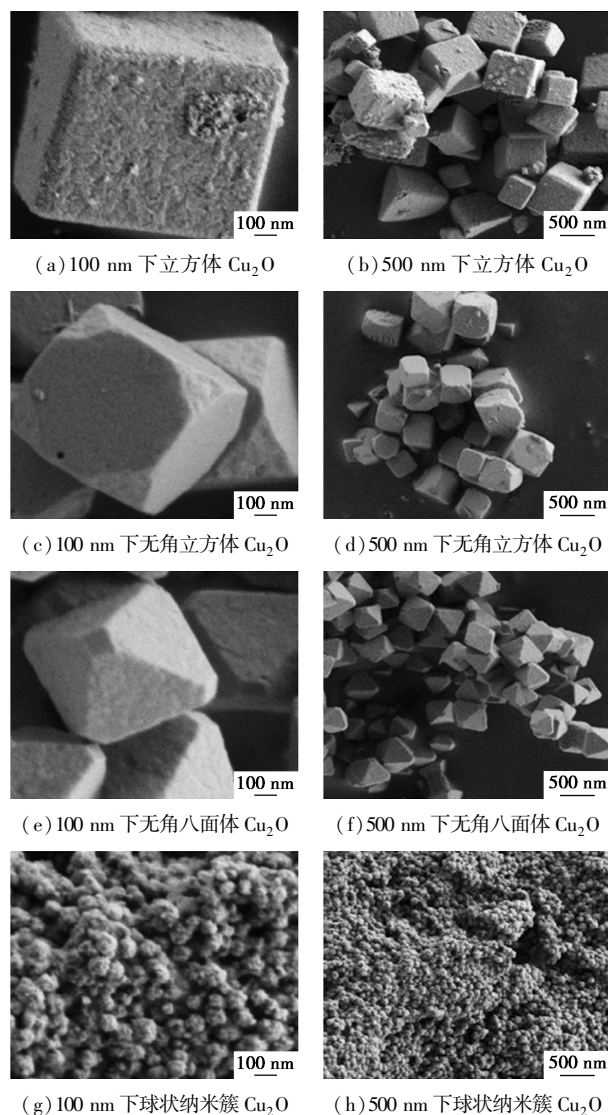


图 2 不同形貌 Cu_2O 的 SEM 图

方体、无角八面体等规则形貌的 Cu_2O 晶体显著提升。结合制备过程分析,其形成原因在于:溶剂 DMF 沸腾时产生的大量气泡破坏了初始的球状结构,促使体系形成类球状的不规则团聚单元,其根本原因是高温条件下分散剂 PVP 的分散性能减弱,导致其对颗粒团聚的抑制能力显著下降。

2.2 Cu_2O 催化 1-萘甲酸脱羧反应

为探究所合成的 4 种 Cu_2O 催化剂在芳甲酸脱羧反应中的催化性能,本研究以 TMEDA 为反应助剂, NMP 为溶剂,选取 1-萘甲酸的脱羧反应为模型反应对催化剂的活性进行评价。以 1-萘甲酸的转化率为主要评价指标,系统考察了反应温度、反应时间、助剂 TMEDA 用量、催化剂用量以及催化剂循环次数等因素对该系列催化剂催化 1-萘甲酸脱羧质子化反应的影响规律。此外,在优化的条件下考察了催化剂的循环稳定性。

2.2.1 反应条件的影响

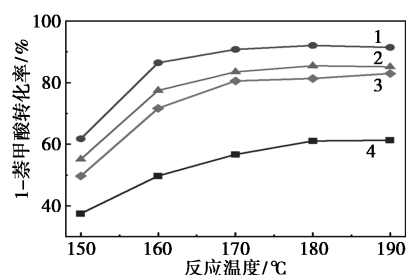
在反应时间为 6 h,催化剂用量为反应物摩尔量的 5 mol%,助剂用量为反应物摩尔量的 10 mol% 的条件下对不同形貌的 Cu_2O 催化剂在 150~190℃ 范围内进行性能测试,结果如图 3(a) 所示。温度对 4 种 Cu_2O 催化剂的催化性能均有显著影响,且总体变化趋势基本一致。以球状纳米簇 Cu_2O 为催化剂为例,在 150℃ 时 1-萘甲酸的转化率为 61.79%;随着反应温度升高,其转化率逐步提高,180℃ 时达最大值 92.09%;进一步升高温度,转化率趋于稳定。其他 3 种形貌 Cu_2O 催化剂也表现出类似的温度响应趋势,立方体 Cu_2O 、无角立方体 Cu_2O 和无角八面体 Cu_2O 在 190℃ 时转化率分别为 61.32%、82.96% 和 85.49%。

在反应温度 180℃、催化剂用量为反应物的 5 mol% 当量,助剂用量为反应物的 10 mol% 当量的条件下,考察了反应时间对不同形貌 Cu_2O 催化 1-萘甲酸脱羧质子化反应的影响。如图 3(b) 所示,在 4 种不同形貌的 Cu_2O 催化剂作用下,1-萘甲酸的转化率随反应时间的延长而逐渐上升;当反应进行至 6 h 时,转化率达到最高值,表明 6 h 为最佳反应时间。此后,反应进入平稳阶段,1-萘甲酸转化率趋于稳定或仅略有增加。

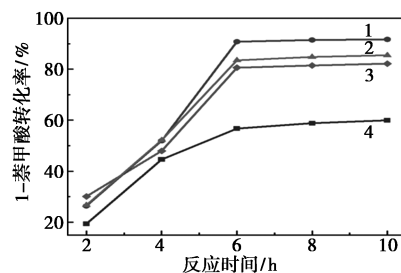
在反应温度 180℃、反应时间为 6 h 的条件下,以反应物用量的 5 mol% 为催化剂当量,考察了助剂 TMEDA 添加量对 Cu_2O 催化 1-萘甲酸脱羧质子化反应的影响。如图 3(c) 所示,当 TMEDA 添加量为反应物的 4 mol% 时,球状纳米簇 Cu_2O 催化 1-萘甲

酸转化率达到 71.05%;随着 TMEDA 添加量逐步增加,4 种形貌 Cu_2O 催化剂均表现出 1-萘甲酸转化率缓慢上升的响应趋势,当添加量达到 10 mol% 时,1-萘甲酸的转化率达到最高值。此后继续增加 TMEDA 添加量,转化率基本不再变化。

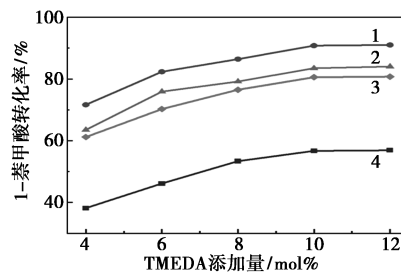
反应温度为 180℃,反应时间为 6 h,助剂用量为反应物的 10 mol%,在此条件下考察催化剂用量对催化 1-萘甲酸脱羧质子化反应的影响。如图 3(d) 所示,在不同形貌的 Cu_2O 催化剂中,球状纳米簇 Cu_2O 表现出最高的催化活性。当催化剂用量为反应物的 2 mol% 时,该体系催化 1-萘甲酸的转化



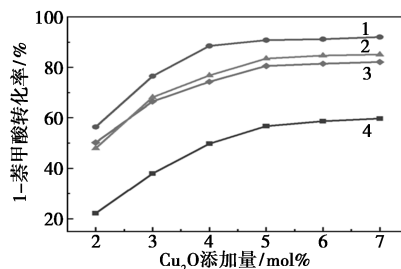
(a) 反应温度对 1-萘甲酸脱羧的影响



(b) 反应时间对 1-萘甲酸脱羧的影响



(c) TMEDA 添加量对 1-萘甲酸脱羧的影响



(d) Cu_2O 添加量对 1-萘甲酸脱羧的影响

1—球状纳米簇 Cu_2O ; 2—无角八面体 Cu_2O ;
3—无角立方体 Cu_2O ; 4—立方体 Cu_2O

图 3 反应条件对 1-萘甲酸脱羧的影响

率为 53.52%;随着催化剂用量的增加,转化率快速增加;当催化剂用量增至 5 mol%时,转化率增加趋于稳定。综合考虑催化效率与经济性,确定催化剂的最佳用量为反应物的 5 mol%。

在 4 种不同形貌的 Cu_2O 催化剂中,球状纳米簇表现出最佳的催化 1-萘甲酸脱羧质子化的反应活性,这可能是归因于其粗糙的表面结构、更小的颗粒尺寸以及由此带来的更大暴露比表面积。相比之下,尽管其他 3 种 Cu_2O 催化剂尺寸接近,但立方体 Cu_2O 的活性明显低于无角八面体和无角立方体 Cu_2O 。结合 XRD 表征结果,这可能是由于不同的合成条件导致了催化剂界面结构以及 Cu_2O 晶面暴露程度的不同,进而影响了其催化 1-萘甲酸脱羧质子化的性能。

根据上述实验结果,确定该反应的最优工艺条件为:反应温度 180°C 、反应时间 6 h、催化剂用量为反应物的 5 mol%、助剂添加量为反应物的 10 mol%。在最优条件下,采用球状纳米簇 Cu_2O 催化 1-萘甲酸脱羧质子化反应可高选择性生成萘。反应产物的高效液相色谱 (HPLC) 分析结果如图 4 所示。在该工艺条件下,1-萘甲酸的转化率可达 92.09%。

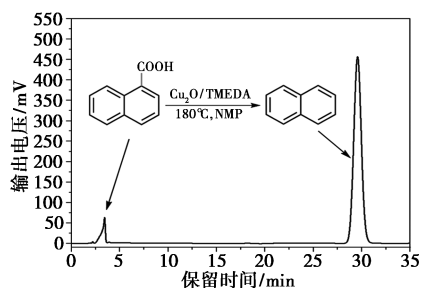
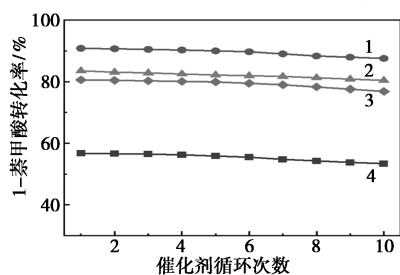


图 4 球状纳米簇 Cu_2O 催化 1-萘甲酸脱羧产物的 HPLC 色谱图

2.2.2 催化剂循环稳定性

在上述优化的反应温度、反应时间、助剂添加量和催化剂用量的条件下,进一步考察了循环次数对催化 1-萘甲酸脱羧影响。如图 5 所示,不同形貌的



1—球状纳米簇 Cu_2O ; 2—无角八面体 Cu_2O ;
3—无角立方体 Cu_2O ; 4—立方体 Cu_2O

图 5 催化剂循环次数对 1-萘甲酸脱羧的影响

Cu_2O 催化剂在循环使用过程中表现出相似的变化趋势,整体呈现良好的循环稳定性。即使在循环使用 10 次后,催化剂仍保持较高的催化活性。随着循环次数的增加, Cu_2O 催化剂在反应后处理及循环使用过程中发生的微量损失,从而导致 1-萘甲酸转化率出现一定程度的降低。

2.3 Cu_2O 催化 1-萘甲酸脱羧反应路径

Cu_2O 催化 1-萘甲酸脱羧质子化生成萘的反应路径如图 6 所示。在双齿有机配体 TMEDA 存在下, Cu_2O 催化剂表面的 $\text{Cu}(\text{I})$ 活性位点与 TMEDA 发生螯合,形成一价铜活性物种 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TMEDA}$ 。首先,1-萘甲酸在该催化活性中心作用下,羧基上的活性氢被脱除,生成活性中间体—1-萘羧酸铜盐 a。随后,该中间体中缺电子的铜中心与萘环的 π 电子云发生配位作用,通过 π -金属配位活化,使萘羧酸铜盐 a 异构化为活性过渡态 b,初步活化 $\text{C}_{\text{aryl}}-\text{COO}$ 键。在 TMEDA 的 σ -供体作用下,中间体 b 发生 $\text{C}_{\text{aryl}}-\text{COO}$ 氧化加成,此时 $\text{Cu}(\text{I})$ 被氧化为 $\text{Cu}(\text{III})$,形成芳基参与铜配位的关键活性中间体 c^[22]。随后,中间体 c 快速发生还原消除,脱除羧酸根并以 CO_2 形式释放。同时铜的价态恢复至 1 价,生成萘的芳基铜中间体 d。最后,芳基铜中间体 d 与活性中心解离,同时获得先前脱除的活性氢,生成最终的脱羧质子化产物—萘,并使催化剂恢复到起始活性状态 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TMEDA}$,从而完成催化循环。该反应路径在整个过程中表现出 100% 的选择性,实现了 1-萘甲酸向萘的定向转化。

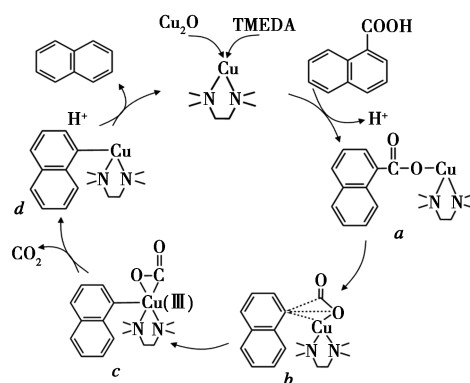


图 6 Cu_2O 催化 1-萘甲酸脱羧反应路径

3 结论

通过引入不同的阴离子并调控反应条件,成功合成了立方体、无角立方体、无角八面体和球状纳米簇等 4 种不同形貌的 Cu_2O 纳米/亚微米催化剂,系统研究了这 4 种 Cu_2O 催化剂对 1-萘甲酸脱羧质子

化反应的影响规律。结果表明,不同形貌的 Cu_2O 催化剂均可高选择性地催化 1-萘甲酸定向脱羧质子化生成萘,但催化活性受形貌影响显著。其中,具有较小尺寸、较高比表面积及表面粗糙的球状纳米簇表现出最优的催化性能。在最佳反应条件下(温度 180°C 、时间 6 h、球状纳米簇 Cu_2O 量 5 mol%、TMEDA 添加量 10 mol%),1-萘甲酸的转化率达到 92.09%。此外,该催化剂还展示出良好的循环稳定性。基于实验结果,提出了催化 1-萘甲酸脱羧质子化的反应路径。本研究实现了富电子、难以脱除的稠环芳羧酸的温和脱羧,为煤焦油和煤直接液化油中富含的稠环芳烃高效富集与精细分离提供了重要的理论依据和技术支撑。

参考文献

- [1] Bi H P, Chen W W, Liang Y M, *et al.* A novel iron-catalyzed decarboxylative Csp³-Csp² coupling of proline derivatives and naphthol [J]. *Organic Letters*, 2009, 11(15): 3246–3249.
- [2] 周明东, 覃丕涛, 经理珂, 等. 可见光诱导烷基羧酸及其衍生物的脱羧偶联反应研究进展 [J]. *有机化学*, 2020, 40(3): 598–613.
- [3] Rodríguez N, Manjolinho F, Grünberg M F, *et al.* Synthesis of α,β -unsaturated ketones by Pd-catalyzed decarboxylative allylation of α -oxocarboxylates [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17(49): 13688–13691.
- [4] Voutchkova A, Coplin A, Leadbeater N E, *et al.* Palladium-catalyzed decarboxylative coupling of aromatic acids with aryl halides or unactivated arenes using microwave heating [J]. *Chemical Communications*, 2008, (47): 6312–6314.
- [5] 龚艳, 林鹿, 孙勇, 等. 脱羧反应途径及其机制的研究进展 [J]. *化学与生物工程*, 2008, 25(4): 1–6.
- [6] 戴建军, 王光祖, 徐小岚, 等. 过渡金属催化烷基羧酸的脱羧偶联反应研究进展 [J]. *有机化学*, 2013, 33(12): 2460–2468.
- [7] Hoover J M. Fundamental principles in catalysis from mechanistic studies of oxidative decarboxylative coupling reactions [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2025, 58(10): 1670–1682.
- [8] Shang R, Yang Z W, Wang Y, *et al.* Palladium-catalyzed decarboxylative couplings of 2-(2-azaaryl) acetates with aryl halides and triflates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(41): 14391–14393.
- [9] Moon J, Jang M, Lee S. Palladium-catalyzed decarboxylative coupling of alkynyl carboxylic acids and aryl halides [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2009, 74(3): 1403–1406.
- [10] Zhang J, Huo X, Li Y, *et al.* Catalytic hydrothermal decarboxylation and cracking of fatty acids and lipids over Ru/C [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(17): 14400–14410.
- [11] Inoue T, Tomiya D, Fuki M, *et al.* Azaanthraquinone PCET catalysis enables chemoselective decarboxylative functionalization of diverse carboxylic acids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(44): 40272–40281.
- [12] Gooßen L J, Linder C, Rodríguez N, *et al.* Silver-catalysed protodecarboxylation of carboxylic acids [J]. *Chemical Communications*, 2009, (46): 7173–7175.
- [13] 王珉鑫, 石祥, 姜国平. Pt 负载分层纳米结构氧化铝催化油酸脱羧的研究 [J]. *现代化工*, 2024, 44(5): 187–193.
- [14] Sun Z M, Zhao P. Rhodium-mediated decarboxylative conjugate addition of fluorinated benzoic acids: Stoichiometric and catalytic transformations [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(36): 6726–6730.
- [15] Fang P, Li M, Ge H. Room temperature palladium-catalyzed decarboxylative ortho-acylation of acetanilides with α -oxocarboxylic acids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(34): 11898–11899.
- [16] Zhou J, Wu G, Zhang M, *et al.* Pd-catalyzed cross-coupling of aryl carboxylic acids with propiophenones through a combination of decarboxylation and dehydrogenation [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18(26): 8032–8036.
- [17] Pan F, Lei Z Q, Wang H, *et al.* Rhodium (I)-catalyzed redox-economic cross-coupling of carboxylic acids with arenes directed by N-containing groups [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(7): 2063–2067.
- [18] Yang Y, Zhou B, Zhu X, *et al.* Palladium-synthesis of triphenylenes via sequential C—H activation and decarboxylation [J]. *Organic Letters*, 2018, 20(17): 5402–5405.
- [19] Kolarovič A, Fáberová Z. Catalytic decarboxylation of 2-alkynoic acids [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2009, 74(18): 7199–7202.
- [20] Gooßen L J, Thiel W R, Rodríguez N, *et al.* Copper-catalyzed protodecarboxylation of aromatic carboxylic acids [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2007, 349(14/15): 2241–2246.
- [21] Zhao D, Gao C, Su X, *et al.* Copper-catalyzed decarboxylative cross-coupling of alkynyl carboxylic acids with aryl halides [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(47): 9049.
- [22] Cahiez G, Moyeux A, Gager O, *et al.* Copper-catalyzed decarboxylation of aromatic carboxylic acids: En route to milder reaction conditions [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2013, 355(4): 790–796.
- [23] Baruah D, Konwar D. Cellulose supported copper nanoparticles as a versatile and efficient catalyst for the protodecarboxylation and oxidative decarboxylation of aromatic acids under microwave heating [J]. *Catalysis Communications*, 2015, 69: 68–71.
- [24] Stanton M P, Hoover J M. Copper-catalyzed decarboxylative elimination of carboxylic acids to styrenes [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2023, 88(3): 1713–1719.
- [25] Pu W, Wan S, Zhou Q, *et al.* Copper-catalyzed intramolecular decarboxylative C(sp²)-heteroatom cross-couplings: Mechanism insights and synthetic applications [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2024, 89(17): 11939–11949.
- [26] Quintard A. Copper catalyzed decarboxylative functionalization of ketoacids [J]. *The Chemical Record*, 2021, 21(12): 3382–3393.
- [27] Zhang L, Ying P, Yu B, *et al.* Controllable synthesis of Cu_2O hierarchical nanoclusters with high photocatalytic activity [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(81): 42892–42898. ■