

文章编号: 1001-3555(2023)03-0213-12

1,10-菲啰啉修饰 Cu/Al₂O₃ 催化肉桂醛羰基高效选择性加氢

何东城^{1,2}, 李 腾¹, 柳淑娟¹, 仇勃文^{1,2}, 崔新江^{1*}, 石 峰^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 肉桂醛作为 α,β -不饱和醛的代表性物质, 其羰基选择性加氢的高效催化剂设计还存在一定挑战. 经过 1,10-菲啰啉(L₁) 修饰制备的 Cu 催化剂(Cu/Al₂O₃-L₁), 可以在肉桂醛几乎完全转化的情况下实现>95% 的肉桂醇选择性. 表征和 DFT 结果表明, 1,10-菲啰啉的空间位阻限制了肉桂醛的平面吸附, 提高了肉桂醇的选择性, 同时其与 Cu 的相互作用降低了 H₂ 的解离能, 提高了催化剂的活性. 这项工作强调了含 N-配体在催化剂表面修饰中的重要性, 并为进一步合理设计高选择性加氢催化剂提供了一些借鉴.

关键词: 多相铜; 配体调控; 选择性加氢; 肉桂醛

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.03.001

α,β -不饱和醛的选择性加氢是催化领域的一个重要反应, 由于其内部同时存在 C=C 双键和羰基两个不饱和官能团, 使得开发出羰基选择性加氢的高效催化剂具有一定挑战性^[1]. 肉桂醛(CAL) 是 α,β -不饱和醛的代表物质, 其羰基加氢产物作为具有较高经济价值的重要中间体, 广泛应用于精细化工、医药、涂料、香水等领域^[2-3]. 然而, 肉桂醛含有 C=C 双键、羰基和苯环 3 种不饱和键, 由于 C=C 双键(键能为 615 kJ·mol⁻¹) 在热力学上更容易加氢, 在与羰基(键能 715 kJ·mol⁻¹) 共存时更容易得到 C=C 双键加氢产物, 导致肉桂醇(COL) 的选择性较低^[4-5]. 因此, 如何有效地实现羰基的活化, 降低其加氢反应的能垒, 减少 C=C 双键的加氢产物, 是解决肉桂醛高效选择性加氢制肉桂醇的一个重要问题.

近年来研究人员已报道了多种策略来提高肉桂醇的选择性^[6]. 事实上, 为了便于不饱和键的加氢, 共轭乙烯基通常只能通过平面构型在催化剂表面进行吸附^[7-9]. 针对这一吸附特点, 研究人员采用有机分子表面修饰的方法来提高肉桂醇的选择性^[10-14]. 例如, 通过螯合有机配体^[15-16] 或用金属有机框架(MOFs) 包裹催化活性位点^[17-18], 在催化剂表面形成

空间位阻屏障来调节 CAL 的空间取向, 使得反应物分子端位的羰基相比于在分子内部的 C=C 双键更容易接近催化活性位点, 从而提高选择性. 然而, 表面修饰形成的空间位阻在促进肉桂醇选择性提高的同时, 也不可避免地抑制了表面分子的迁移, 导致肉桂醛的转化率降低. 另一类策略是使用贵金属/过渡金属的双金属催化剂来产生协同电子效应, 在热力学上降低羰基的加氢能垒, 从而提高肉桂醇的选择性^[19-23]. 理论上, 该策略可以在不影响 CAL 转化率的情况下提高肉桂醇的选择性, 但是, 使用稀缺和昂贵的贵金属是不可持续的. 近年来, 已有学者报道在氮掺杂碳载体上应用 Fe-Co 合金纳米颗粒(NPs), 可有效地将肉桂醛选择性氢化为肉桂醇^[24], 该催化剂中 Fe-Co 合金的协同作用是同时实现肉桂醇高选择性和肉桂醛高转化率的关键. 近期亦有研究表明, 催化剂表面的 L 酸与 B 酸比例也会较大程度地影响肉桂醛加氢的性能. 当 ZrO₂/SiO₂-Al₂O₃ 复合氧化物催化剂中 Si/Al 比为 2 时, 肉桂醇的收率可以达到 86.4%^[25]. 然而, 双金属合金和复合氧化物的配比优化是一个复杂而困难的过程, 缺乏普适性. 因此, 如何使用成本低廉、制备简单的高效肉桂醛选择性加氢催化剂, 仍然是该领域的一大挑战.

收稿日期: 2023-02-20; 修回日期: 2023-03-17.

基金项目: 国家自然科学基金(21925207); 甘肃省重大项目(21ZD4WA021)(The National Nature Science Foundation of China(21925207); The Major Project of Gansu Province, China(21ZD4WA021)).

作者简介: 何东城(1994-), 男, 博士研究生, 主要从事多相催化研究, E-mail: dche17@licp.cas.cn(He Dong-cheng(1994-), male, doctor degree, engaged in heterogeneous catalysis, E-mail: dche17@licp.cas.cn).

* 通信联系人, E-mail: xinjiangcui@licp.cas.cn; E-mail: fshi@licp.cas.cn.

受到构建优先吸附位点可以提高硝基芳烃加氢活性的启发^[26], 我们设想用含 N 杂环配体 (L) 对负载型铜催化剂进行特定的功能修饰, 可能为肉桂醛的选择性加氢提供一种有效的催化剂制备方法. 配体的引入会导致催化剂表面空间位阻的变化, 也可能在活性金属与配体之间形成新的相互作用, 这些都为调节肉桂醛的吸附构型提供了可能, 在提高催化剂性能方面有一定潜力.

我们报道了一种由 1,10-菲啰啉 (L_1) 修饰的负载型纳米 Cu 催化剂 ($\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}L_1$) 用于肉桂醛的选

择性加氢. 相比于未修饰的纳米 Cu 催化剂 ($\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$), 该催化剂可将肉桂醛加氢活性提高到 99%, 同时可以实现高达 95% 的肉桂醇选择性 (图 1). 实验和 DFT 计算结果表明, 活性金属 Cu 与配体 L_1 之间存在相互作用, 降低了 H_2 在 Cu 表面的解离能, 提高了催化剂的活性. 此外, 由于配体的空间位阻限制了肉桂醛的平面吸附, 肉桂醇的选择性也显著提升. 该方法打破了不饱和醛加氢活性和选择性之间的限制, 为包含多种还原性基团化学品的选择性加氢提供了借鉴意义.



图 1 肉桂醛在 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}L_1$ 催化剂上的反应对比示意图

Fig.1 Diagram of CAL reacting on $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}L$ and $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}L_1$

1 实验部分

1.1 实验材料

实验所用的药品包括硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、无水碳酸钠 (Na_2CO_3)、硼氢化钠 (NaBH_4)、1,10-菲啰啉 (1,10-Phenanthroline)、1,7-菲啰啉 (1,7-Phenanthroline)、4,7-菲啰啉 (4,7-Phenanthroline)、吡啶 (Pyridine)、2,2'-联吡啶 (2,2'-Bipyridine)、2,3'-联吡啶 (2,3'-Bipyridine)、2,4'-联吡啶 (2,4'-Bipyridine)、乙二胺 (Ethylenediamine); 所用溶剂包括甲苯、乙二醇二甲醚、正己烷、二氧六环均为分析纯, 全部购买自国药集团化学试剂有限公司; 所用去离子水为实验室自制. 以上所有试剂及溶剂均直接使用, 未经进一步纯化.

1.2 催化剂制备

Al_2O_3 载体制备. 采用化学沉淀法制备了 Al_2O_3 载体. 将 4.28 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入到 250 mL 烧瓶中, 加入 100 mL 去离子水并在室温下搅拌. 在搅拌过程中, 使用恒压漏斗滴入 30 mL Na_2CO_3 (2.71 g) 溶液, 混合物在室温下继续搅拌 5 h 后, 将反应混合物离心、去离子水洗涤, 直至上清液 $\text{pH} \approx 7$. 然后,

将白色固体在 100 °C 鼓风干燥箱中干燥 12 h, 在马弗炉中以 5 °C/min 的速率升温至 350 °C 并保持该温度煅烧 5 h, 随后得到白色粉末, 记为 Al_2O_3 .

$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 制备. 采用化学还原沉积法制备了 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂. 将 0.15 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 0.60 g 自制 Al_2O_3 载体加入 250 mL 烧瓶中, 加入 100 mL 去离子水. 接着, 滴入 10 mL 的 NaBH_4 溶液 (0.023 g). 搅拌 10 min 后, 使用恒压漏斗滴入 20 mL Na_2CO_3 (0.076 g) 溶液, 继续搅拌 5 h. 将反应混合物离心、去离子水洗涤, 直至上清液 pH 值 ≈ 7 . 然后在 100 °C 普通鼓风干燥箱中干燥 12 h, 在马弗炉中以 5 °C/min 速率升温到 350 °C 并保持该温度煅烧 5 h, 随后以 5 °C/min 速率升温到 350 °C 并保持该温度, 使用纯 H_2 还原 3 h, 得到黑色粉末, 记为 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}L$ 制备. 将 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (40 mg)、配体 (0.1 mmol) 和甲苯 (3 mL) 的混合物加入玻璃管, 置于 100 mL 的高压反应釜中, 密封后用 H_2 交换气体 3 次, 在 140 °C、1.0 MPa H_2 下反应 12 h. 反应结束后冷却至室温, 将催化剂从反应混合物中分离出来, 用甲苯洗涤 3 次. 最后将催化剂在 80 °C 真空干燥

箱中干燥 6 h, 记为 Cu/Al₂O₃-L.

1.3 催化剂表征

XRD 测量采用 STADIP-X 射线粉晶衍射仪 (STOE), 该仪器配备了入射光束弧形单色仪, Cu K α 1 靶射线, 电压和电流分别为 40 kV 和 150 mA, 扫描范围为 10°~90°, 扫描速度为 6(°)/min. 数据解析采用 WinXpov (STOE) 软件和国际衍射数据中心 (ICDD) 粉末衍射文件 (PDF) 数据库.

X 射线光电子能谱 (XPS) 测量由 VG ES-CALAB 210 仪器进行, 该仪器配备了双镁/铝阳极 X 射线源、半球形电容分析器和 5 keV Ar⁺ 离子枪, 电子结合能以 284.8 eV 的 C 1s 峰为基准校正, 实验背景压力小于 10⁻⁷ Pa. 采用线性背景减法后的高斯-洛伦兹曲线拟合峰值, 定量分析时, 峰面积由元素特异性斯科菲尔德因子和分析仪的传输函数划分.

在 METTLER TOLEDO 同步热分析仪上进行热重分析 (TGA). 经 100 °C 干燥 10 h 后的样品, 在空气气氛中, 以 10 °C/min 速率升温到 450 °C, 获得 TGA 曲线.

采用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES), 利用 Iris 优势 Thermo Jarrel Ash 装置测定了催化剂中 Cu 的含量.

采用 Bruker VERTEX 70 FTIR 光谱仪对样品进行红外漫反射光谱 (IR) 分析.

催化剂的比表面积和孔隙体积采用美国 Qantachrome iQ2 全自动气体吸附分析仪在 -196 °C 下测定氮的吸附-脱附等温线. 在氮气吸附之前, 将样品以 10 °C·min⁻¹ 速率升到 100 °C 并保持该温度脱气预处理 12 h, 随后在 -196 °C 下测试氮气吸附. 使用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程计算比表面积, 孔径分布采用 Barrett、Joyner 和 Halenda (BJH) 解吸等温线法计算, 微孔尺寸分布使用 DFT 方法确定.

高分辨率透射电子显微镜测试 (HR-TEM) 采用 Tecnai G2 F30 S-Twin 透射电镜, 工作电压 300 kV, 采用 Tecnai G2 F30 S-Twin Field Emission TEM 在 STEM 模式下进行单粒子 EDX 分析. 催化剂样品通过超声波分散在乙醇中, 并沉积在碳涂层的铜栅格上.

H₂-TPR 在配备热导率检测器 (TCD) 的天津先权贸易有限公司 TP-5080D 上进行. 样品 (30 mg) 在 100 °C、25 mL/min He 预处理 3 h, 在 25 mL/min H₂ 保持 100 °C, 直到 TCD 的信号恢复到基线后以

10 °C/min 从 100 加热到 800 °C, 获得 H₂-TPR 曲线.

1.4 催化剂性能测试

催化剂性能测试. 将肉桂醛 (1 mmol)、甲苯 (3 mL) 和催化剂 (40 mg) 的混合物加入玻璃管, 置于 100 mL 的高压反应釜中, 将高压反应釜密封后, 使用 H₂ 交换气体 3 次, 以 Cu/Al₂O₃-L 为催化剂, 在 140 °C、1.0 MPa H₂ 下反应 8 h. 反应结束后, 将高压反应釜冷却至室温, 并小心地释放压力. 然后用加入 40 mg 联苯作为内标, 再用 5 mL 甲苯稀释反应混合物, 离心后上清液用 GC-FID (Agilent 7890B-5977A) 进行定量分析. 其他反应和对照实验也采用同样的方法进行测试.

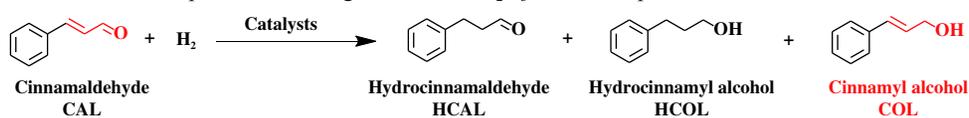
催化循环实验. 催化循环所用催化剂通过离心从反应混合物中分离出来, 用甲苯洗涤 3 次, 在 80 °C 的真空干燥箱中干燥 6 h 后回收, 并直接与肉桂醛和溶剂一起加入高压反应釜内进行下一次催化循环.

2 结果与讨论

2.1 催化剂组成的影响

首先, 以肉桂醛选择性加氢为模型反应, 研究了有机配体对负载型 Cu 催化剂 (Cu/Al₂O₃) 催化性能的影响 (表 1). 将有机配体和 Cu/Al₂O₃ 催化剂在 140 °C、1.0 MPa H₂ 高压反应釜中原位反应 8 h, 混合物经离心、溶剂洗涤后所得催化剂标记为 Cu/Al₂O₃-L, 其中 L 表示添加的有机配体.

如表 1 所示, 我们可以看到不含配体的 Cu/Al₂O₃ 催化剂仅获得了 20% 的肉桂醛转化率, 并且没有发现目标产物肉桂醇 (表 1, Entry 1). 其中一些配体, 尤其是 1,10-菲咯啉 (L₁), 可以显著提高催化性能, CAL 的转化率达到 91%, COL 的选择性为 85% (表 1, Entry 2). Cu/Al₂O₃ 经过 1,7-菲咯啉 (L₂)、2,2-联吡啶 (L₄) 和吡啶 (L₇) 等配体修饰后, 所得 Cu/Al₂O₃-L 催化剂可以获得更高的肉桂醛转化率, 但未观察到令人满意的肉桂醇选择性 (表 1, Entry 3、5 和 8). 另外, 也有部分配体对催化性能的提升作用有限, 如 4,7-菲咯啉 (L₃)、2,3-联吡啶 (L₅) 和乙二胺 (L₈) (表 1, Entry 4、6 和 7). 从上述结果中我们可以推测, Cu/Al₂O₃-L 的催化性能可能与有机配体中两个 N 原子的位置或距离有关. 值得注意的是, 通过相同的制备方法得到的不同金属 M/Al₂O₃-L₁ 催化剂, 如 Fe/Al₂O₃-L₁、Co/Al₂O₃-L₁ 和 Ni/Al₂O₃-L₁ 并没有表现出比 Cu/Al₂O₃-L₁ 更好的结果 (表 1, Entry 10-12). 其他反应条件的优化结果展示在表 2 中, 包

表 1 Cu/Al₂O₃-L 催化剂的配体优化及不同金属对比Table 1 Optimization of ligands for Cu/Al₂O₃-L and comparison of different metals

Entry	Catalysts	Ligands	Conversion/% ^a	Selectivity/% ^a		
				HCAL	HCOL	COL
1	Cu/Al ₂ O ₃	—	20	94	6	0
2	Cu/Al ₂ O ₃	1,10-Phenanthroline (L ₁)	91	6	9	85
3	Cu/Al ₂ O ₃	1,7-Phenanthroline (L ₂)	93	27	50	23
4	Cu/Al ₂ O ₃	4,7-Phenanthroline (L ₃)	14	75	3	22
5	Cu/Al ₂ O ₃	2,2'-Bipyridine (L ₄)	63	10	7	83
6	Cu/Al ₂ O ₃	2,3'-Bipyridine (L ₅)	23	66	4	30
7	Cu/Al ₂ O ₃	2,4'-Bipyridine (L ₆)	25	40	4	56
8	Cu/Al ₂ O ₃	Pyridine (L ₇)	74	21	28	51
9	Cu/Al ₂ O ₃	Ethylenediamine (L ₈)	22	26	4	70
10	Fe/Al ₂ O ₃	1,10-Phenanthroline (L ₁)	22	3	2	95
11	Co/Al ₂ O ₃	1,10-phenanthroline (L ₁)	79	11	7	83
12	Ni/Al ₂ O ₃	1,10-Phenanthroline (L ₁)	55	38	62	0

a: The conversion of cinnamaldehyde was determined using a calibrated GC-FID using biphenyl as the internal standard, and the product selectivity was determined by GCMS. Reaction conditions: cinnamaldehyde (1 mmol), catalysts (40 mg, 4.2% Cu), toluene (3 mL), 1.0 MPa H₂, 140 °C, 8 h

表 2 肉桂醛选择性加氢反应条件优化

Table 2 Optimization of reaction condition for selective hydrogenation of CAL

Entry	Catalysts	Solvent	Temperature/°C	Mass of L ₁ /mg	Conversion ^[a] /%	Selectivity/% ^[a]		
						2a	2b	2c
1	Cu/Al ₂ O ₃ -L ₁	Toluene	100	20	0			
2	Cu/Al ₂ O ₃ -L ₁	Toluene	120	20	3			
3	Cu/Al ₂ O ₃ -L ₁	Toluene	140	20	91	6	9	85
4	Cu/Al ₂ O ₃ -L ₁	Toluene	160	20	97	5	13	81
5	Cu/Al ₂ O ₃ -L ₁	Toluene	180	20	96	6	14	81
6	Cu/Al ₂ O ₃ -L ₁	Water	140	20	95	12	30	58
7	Cu/Al ₂ O ₃ -L ₁	DME	140	20	16	89	3	8
8	Cu/Al ₂ O ₃ -L ₁	Hexane	140	20	13	99	1	
9	Cu/Al ₂ O ₃ -L ₁	1,4-Dioxane	140	20	42	95	4	
10	Cu/Al ₂ O ₃ -L ₁ ^[b]	Toluene	140	20	>99	2	91	7
11	Cu/Al ₂ O ₃ -L ₁ ^[c]	Toluene	140	20	5	87	13	
12	Cu/Al ₂ O ₃ -L ₁ ^[d]	Toluene	140	20	7	96	4	
13	Cu/Al ₂ O ₃ -L ₁ ^[e]	Toluene	140	20	12	95	5	

[a]: All conversions of cinnamaldehyde were determined by calibrated GC-FID using diphenyl as standard and selectivity was determined by GCMS. Reaction condition: cinnamaldehyde (1 mmol), catalyst (40 mg, 4.2% Cu), toluene (3 mL), 1.0 MPa H₂, 8 h; [b]: 2.0 MPa H₂, 8 h; [c]–[e]: Catalysts of 2%, 7% and 10% Cu, toluene (3 mL), 1.0 MPa H₂, 4 h

括反应温度、预处理时间、反应溶剂等. 其中预处理时间对催化性能的影响很大.

如图 2(a) 所示, 随着预处理时间的增加, 肉桂

醛的转化率逐渐增加, 肉桂醇的选择性没有明显下降. 当使用经过 12 h 预处理的催化剂时, 肉桂醇的收率达到最大值 (86%), 继续延长预处理时间到

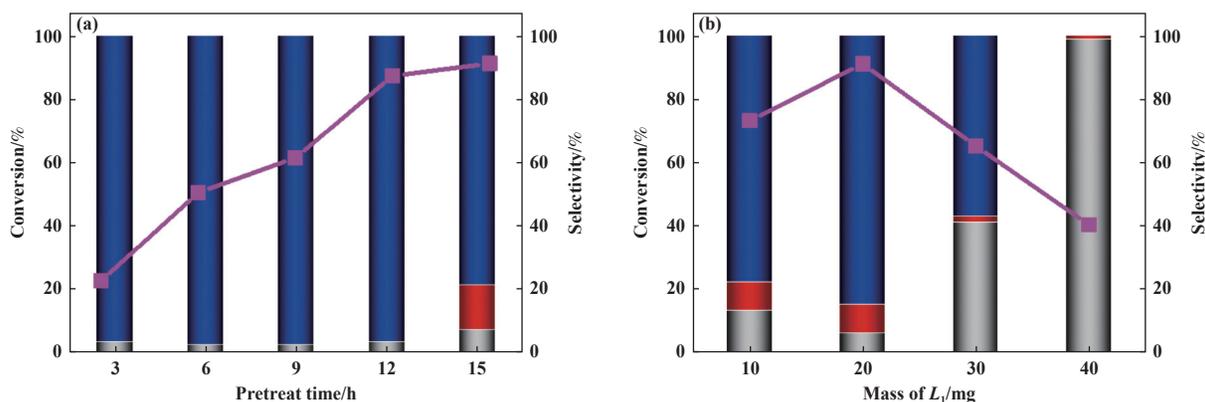


图 2 Cu/Al₂O₃-L₁ 预处理条件的优化 (a) Cu/Al₂O₃-L₁ 的预处理时间; (b) L₁ 的添加量 (折线图代表肉桂醛转化率, 柱状图代表各加氢产物的选择性, 蓝色代表肉桂醇, 红色代表苯丙醇, 灰色代表苯丙醛)

Fig.2 Optimization of pretreating conditions for Cu/Al₂O₃-L₁(a) pretreating time of Cu/Al₂O₃-L₁; (b) mass of L₁ (The broken line chart for the conversion of CAL, and the bar chart for selectivity: cinnamylalcohol in blue, phenylpropanol in red, and phenylpropanal in gray)

15 h, 肉桂醇的选择性开始下降. L₁ 的添加量对预处理的结果也有较大影响, 在相同反应条件下, 当 L₁ 的添加量在 20 mg (催化剂与配体的质量比为 2 : 1) 时, 肉桂醛的转化率和肉桂醇的选择性都达到最大值 (图 2(b)).

2.2 催化剂表征

根据上述实验分析, Cu/Al₂O₃-L₁ 具有优异的肉桂醛加氢催化活性并显著提高了肉桂醇的加氢选择性. 为了研究 L₁ 预处理后 Cu/Al₂O₃-L₁ 催化剂结构与活性之间的关系, 采用 X 射线光电子能谱 (XPS)、

X 射线衍射光谱 (XRD)、漫反射红外-傅里叶变换光谱 (DRIFTS)、透射电子显微镜 (TEM)、电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES)、热重分析 (TGA)、N₂ 吸附-脱附仪、H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR) 等一系列手段来表征 Cu/Al₂O₃、Cu/Al₂O₃-L₁ 和 Cu/Al₂O₃-L₁-used 催化剂.

首先, 我们使用 Qantachrome iQ2 全自动气体吸附分析仪测定了催化剂的物理特性, 其中 N₂ 吸附脱附等温线表现出具有回滞环的 IV 型等温线, 证明了其介孔特性 (图 3). 有趣的是, 与 Cu/Al₂O₃ 相

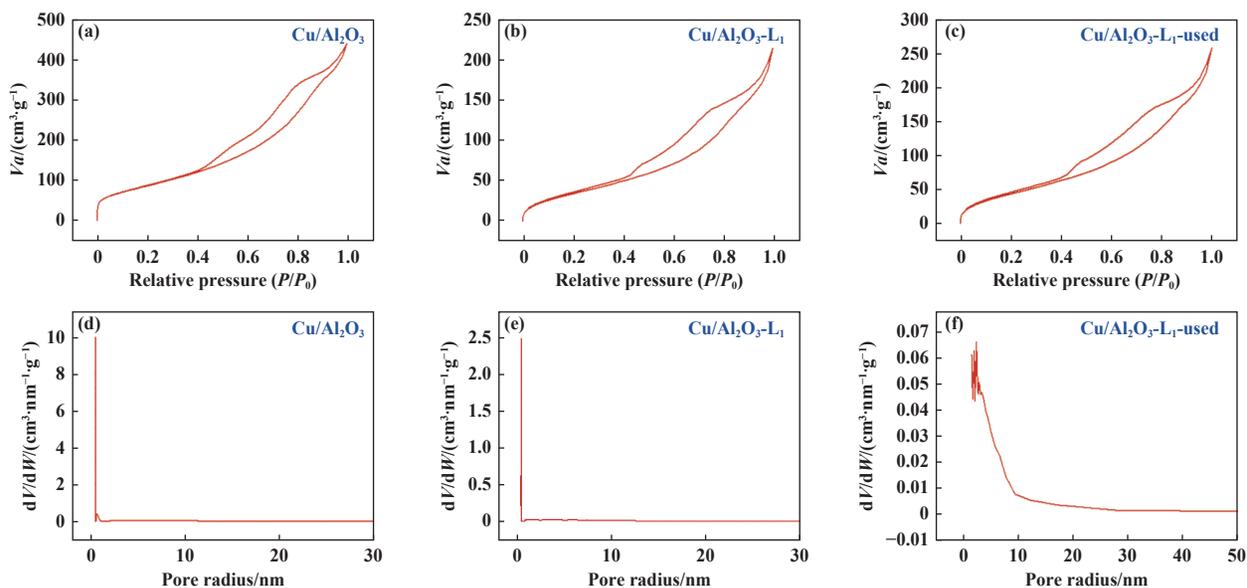


图 3 催化剂的 N₂ 吸附脱附曲线及孔径分布

Fig.3 N₂ adsorption-desorption analysis and pore size distribution of catalysts

比, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-L}_1$ 在吸附 L_1 后比表面积从 $325.071 \text{ m}^2/\text{g}$ 减少到了 $137.580 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔体积也从 $0.684 \text{ m}^3/\text{g}$ 降低到了 $0.332 \text{ m}^3/\text{g}$, 表明 L_1 处理后部分配体吸附在催化剂表面, 导致其比表面积和平均孔体积减小^[27].

随后, 通过热重分析 (TGA) 证明了 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-L}_1$ 表面有机物的存在 (图 4(a)), $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-L}_1$ 和 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-L}_1\text{-used}$ 的失重率分别为 4.8%、21.5% 和 19.7%. 其中, 由于催化剂在空气中会吸附部分水蒸气和 CO_2 , 导致 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 本身存在一定的

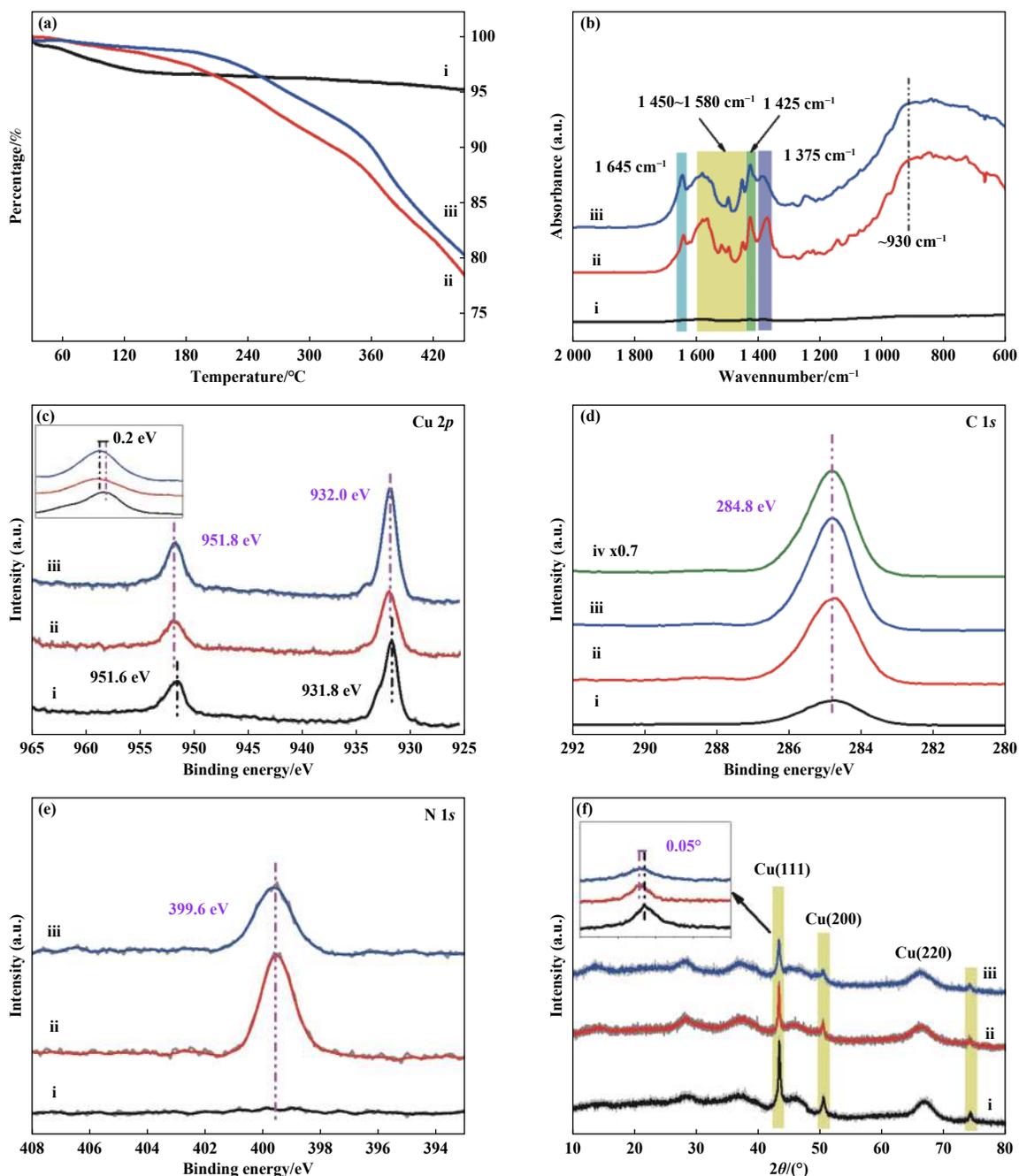


图 4 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-L}_1$ 、 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-L}_1\text{-used}$ 的催化剂表征

(a) TGA; (b) IR-DRS; (c) XPS $\text{Cu } 2p$; (d) XPS $\text{C } 1s$;

(e) XPS $\text{N } 1s$; (f) XRD (i, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, ii, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-L}_1$, iii, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-L}_1\text{-used}$, iv, L_1)

Fig.4 Series of characteristic of $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-L}_1$, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-L}_1\text{-used}$

(a) TGA; (b) IR-diffuse reflectance spectrum; (c) XPS of $\text{Cu } 2p$; (d) XPS of $\text{C } 1s$; (e) XPS of $\text{N } 1s$;

(f) XRD (i, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, ii, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-L}_1$, iii, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-L}_1\text{-used}$, iv, L_1)

质量损失(图4(a), 曲线 i)。因此, Cu/Al₂O₃-L₁ 和 Cu/Al₂O₃-L₁-used 的实际失重率分别为 16.7% 和 14.9%, 两者失重率的差异较小, 也表明 Cu/Al₂O₃-L₁ 具有一定的稳定性(图4(a), 曲线 ii 和 iii)。

在红外漫反射测试中, 与 Cu/Al₂O₃ 催化剂(图4(b), 曲线 i) 相比, L₁ 对 Cu/Al₂O₃ 进行预处理后(图4(b), 曲线 ii) 在 1 645 和 1 425 cm⁻¹ 处分别出现了 C=N 和 C-N 的伸缩振动吸附峰。此外, Cu/Al₂O₃-L₁ 在 1 450~1 580 cm⁻¹ 范围内观察到一系列吸收峰归属于 L₁ 的苯环骨架振动, 1 375 cm⁻¹ 处的吸附峰来自于 L₁ 的 C-H 面内弯曲振动。随后, 对 Cu/Al₂O₃-L₁-used 催化剂的红外漫反射表征中也能观察到上述所有特征峰(图4(b), 曲线 iii), 这也证明了 Cu/Al₂O₃-L₁ 催化剂的稳定性。

采用 X 射线光电子能谱(XPS) 研究了催化剂表面组成及其化学状态的变化。在 Cu/Al₂O₃ 中存在较弱 C 1s 信号峰, 该信号是由环境中的污染碳引起的(图4(d), 曲线 i), 同时在 Cu/Al₂O₃ 中几乎没有 N 1s 的信号峰(图4(e), 曲线 i)。与之相比, Cu/Al₂O₃-L₁ 在 284.8 eV 处出现与 L₁ 中 C 1s 相同的特征峰(图4(d), 曲线 iv), 同时也观察到在 399.6 eV 处的 N 1s 信号峰, 这两个信号峰主要来自于配体 L₁, 由此推测 L₁ 可以稳定存在于 Cu/Al₂O₃ 表面(图4(d) 和 (e))^[26]。在 Cu 2p 的 XPS 结合能也可以发现, Cu/Al₂O₃-L₁ 的 Cu 2p 结合能位于 932.0 eV, 比 Cu/Al₂O₃ 的结合能向高能方向偏移了 0.2 eV(图4(c)), 表明 Cu/Al₂O₃-L₁ 中的 Cu 处于缺电子状态, 由此进一步推测 Cu 与 L₁ 之间存在相互作用且电子从 Cu 流向 L₁^[28]。此外, Cu/Al₂O₃-L₁-used 的 Cu 2p 和 N 1s 的结合能与 Cu/Al₂O₃-L₁ 相比差异不大, 也证明了 Cu/Al₂O₃-L₁ 在加氢反应中催化剂的状态没有发生明显变化。

通过 X 射线衍射光谱(XRD) 对催化剂进行了表征。如图4(f) 所示, 未预处理的 Cu/Al₂O₃ 催化剂在 43.3° 和 50.4° 处出现了两个明显的衍射峰, 分别对应于 Cu(111) 和 Cu(200) 的衍射峰(PDF#85-1326)。由于 Cu/Al₂O₃ 和 L₁ 之间存在相互作用, L₁ 也会覆盖在 Cu/Al₂O₃ 表面, 使得 Cu/Al₂O₃-L₁ 和 Cu/Al₂O₃-L₁-used 催化剂在上述角度的衍射峰仍然存在但略微减弱(图3(f), 曲线 ii 和 iii)。有趣的是, 预处理后的催化剂在 43.3° 处的衍射峰与 Cu/Al₂O₃ 相比略有左移(图4(f), 左上角小图), 表明预处理后催化剂的 Cu(111) 出现了微小的晶格膨胀。由于预处理 L₁ 的

存在已被 TGA、IR-DRS 和 XPS 证实, 我们认为 Cu(111) 的晶格膨胀可以归因于表面 Cu 位点与 L₁ 的相互作用。

高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM) 图像显示 Cu/Al₂O₃ 中存在金属 Cu 纳米颗粒, Cu(111) 的晶格间距为 0.207 nm(图5(a)-(c))。经 L₁ 预处理后, Cu/Al₂O₃-L₁ 中 Cu(111) 的晶格间距略微增大(为 0.209 nm, 图5(e)-(g)), 这与 XRD 观察到的结果相符合。同时, EDXS 图像也揭示了 Cu 纳米颗粒的存在, 并且 C 和 N 均匀地分散在催化剂表面, 证明了 L₁ 稳定存在于 Cu 表面(图5(h))。Cu/Al₂O₃-L₁-used 的 TEM 显示其 Cu(111) 的晶格间距也为 0.209 nm, 与 Cu/Al₂O₃-L₁ 相同, 表明催化剂在反应前后差异不大(图5(i)-(k)), 也由此可以推测 Cu(111) 的晶格膨胀是由于 Cu 位点与 L₁ 的相互作用导致的。

2.3 催化机制研究

为了研究 Cu/Al₂O₃-L₁ 催化剂优异性能的原因, 利用对照实验、H₂-TPR 试验和 DFT 计算对其结构-性能的关系作了进一步分析。使用含有醛基和 C=C 键的不同底物进行选择性的加氢的对照实验(表3)。实验结果显示, 具有末端醛基和末端 C=C 双键的底物加氢效果良好, 如苯乙烯、苯乙醛、糠醛等(表3, Entry 1-3)。然而, 具有内烯的底物几乎没有发生加氢反应, 如 2-丁烯、2-辛烯(表3, Entry 4-5)。当同一分子中同时存在末端醛基和末端 C=C 双键时, 两者都能发生加氢反应(表3, Entry 6)。根据表征结果可以推断, 随着 L₁ 在 Cu/Al₂O₃ 表面的吸附并与 Cu 发生相互作用, Cu 周围的电子环境受到影响, 引起催化剂加氢活性显著提高。此外, 由于 Cu/Al₂O₃-L₁ 表面 L₁ 的存在, 肉桂醛等分子只能以直立或倾斜方式靠近 Cu 位点, 从而分子内部的 C=C 键加氢因远离 Cu 活性位点而受到抑制, 从而提高了肉桂醇的选择性(图6)。

利用 H₂-TPR 试验, 研究了 Cu/Al₂O₃ 和 Cu/Al₂O₃-L₁ 催化剂在 H₂ 活化能力方面的差异。Cu/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃-L₁ 催化剂的 H₂-TPR 曲线均在 100~800 °C 范围内出现 3 个吸收峰, 表明催化剂上存在 3 种不同的 H₂ 化学吸附位点(图7(a))。其中 Cu/Al₂O₃-L₁ 的最低还原温度为 210 °C, 低于 Cu/Al₂O₃ 的 273 °C, 表明 Cu/Al₂O₃-L₁ 具有更强的还原能力, 这可能是 Cu/Al₂O₃-L₁ 高活性的原因之一。

为了证明上述猜想的合理性, 我们构建了 L₁

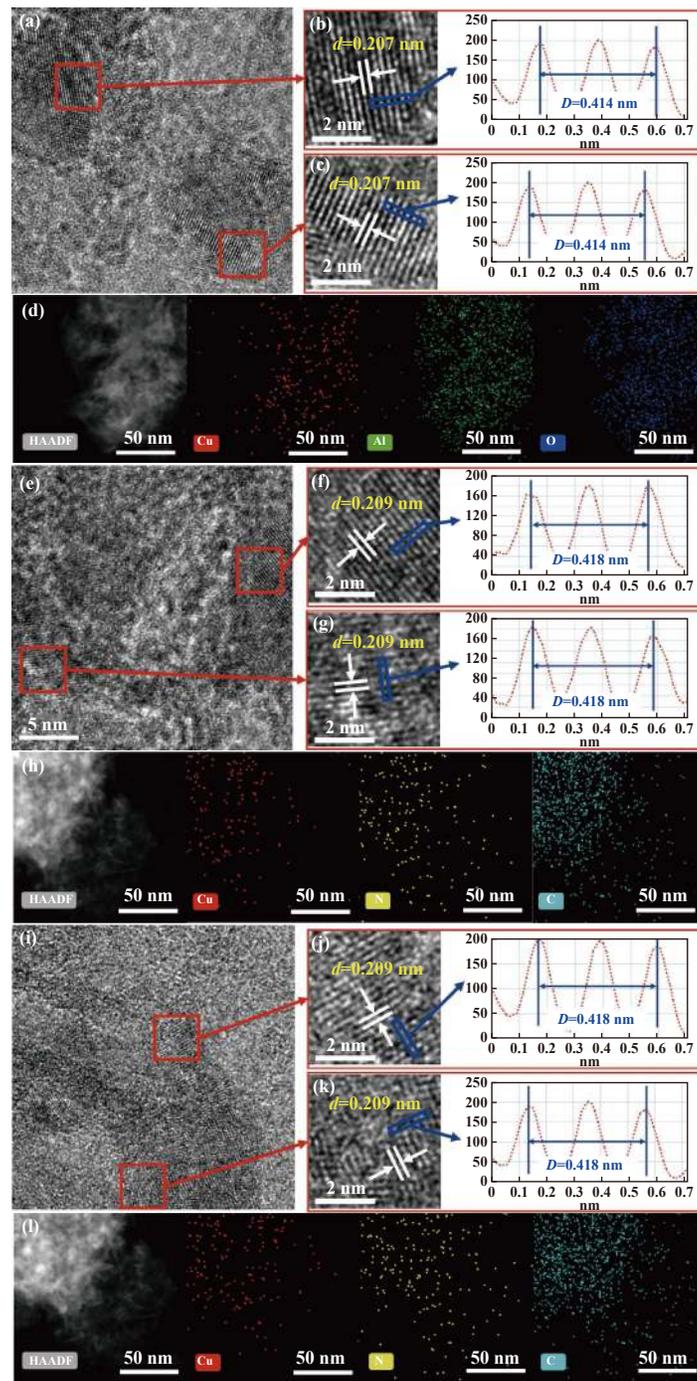


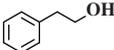
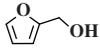
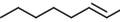
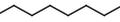
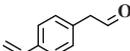
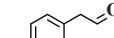
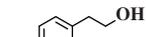
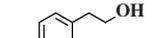
图 5 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-L}_1$ 和 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-L}_1\text{-used}$ 的 TEM 结果

(a) $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 HR-TEM 图像; (b) 和 (c) 为 (a) 中红色区域的放大图像和蓝色矩形区域的晶格间距; (d) $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的元素 EDXS 图像; (e) $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-L}_1$ 的 HR-TEM 图像; (f) 和 (g) 为 (e) 中红色区域的放大图像和蓝色矩形区域的晶格间距; (h) $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-L}_1$ 的元素 EDXS 图像; (i) $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-L}_1\text{-used}$ 的 HR-TEM 图像; (j) 和 (k) 为 (i) 中红色区域的放大图像和蓝色矩形区域的晶格间距; (l) $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-L}_1\text{-used}$ 的元素 EDXS 图像

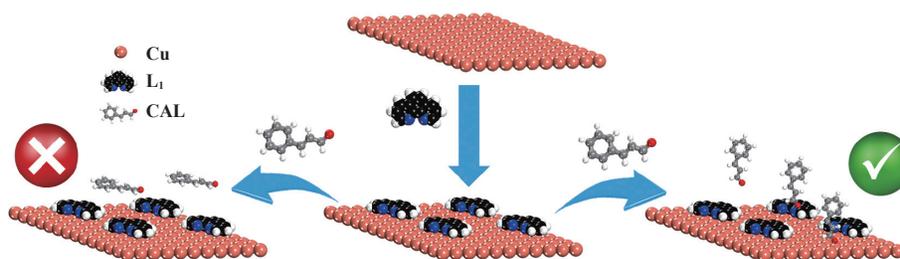
Fig.5 The TEM results for $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-L}_1$ and $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-L}_1\text{-used}$

(a) HR-TEM images of $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (b) and (c) magnified pictures of red region from (a) and lattice distance of blue region; (d) elemental EDXS mapping of $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (e) HR-TEM images of $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-L}_1$; (f) and (g) magnified pictures of red region from (a) and lattice distance of blue region; (h) elemental EDXS mapping of $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-L}_1$; (i) HR-TEM images of $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-L}_1\text{-used}$; (j) and (k) magnified pictures of red region from (i) and lattice distance of blue region; (l) elemental EDXS mapping of $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-L}_1$

表3 Cu/Al₂O₃-L₁ 催化机制对照试验Table 3 Control experiment for selective source of Cu/Al₂O₃-L₁

Entry	Catalysts	Substances	Conversion/% ^a	Hydrogenation products	Selectivity/% ^a
1	Cu/Al ₂ O ₃ -L ₁		15		99
2	Cu/Al ₂ O ₃ -L ₁		73		99
3	Cu/Al ₂ O ₃ -L ₁		26		99
4	Cu/Al ₂ O ₃ -L ₁		0		—
5	Cu/Al ₂ O ₃ -L ₁		0		—
6	Cu/Al ₂ O ₃ -L ₁		89		56
					32
					14

a: The conversion of cinnamaldehyde was determined using a calibrated GC-FID using biphenyl as the internal standard, and the product selectivity was determined by GCMS. Reaction conditions: substrate (1 mmol), catalyst (40 mg, 4.2% Cu), toluene (3 mL), 1.0 MPa H₂, 140 °C, 8 h

图6 Cu/Al₂O₃-L₁ 催化机制示意图Fig.6 The schematic diagram of catalytic mechanism of Cu/Al₂O₃-L₁

在 Cu/Al₂O₃ 表面的吸附模型, 对上述猜测结构进行建模分析. 首先, 我们研究了 Cu/Al₂O₃ 和 Cu/Al₂O₃-L₁ 表面上 H₂ 活化能力的差异. 在纯 Cu 表面, H₂ 的吸附能为 -0.06 eV, H₂ 活化的解离能垒为 0.45 eV (图 7, TS-A). 相比之下, 当 L₁ 存在时, H₂ 在 Cu 表面的吸附能为 -0.10 eV, H₂ 的活化解离能垒仅为 0.34 eV (图 7(b), TS-B), 明显低于纯 Cu 表面, 表明 H₂ 在 Cu/Al₂O₃-L₁ 上更容易发生解离, 这为解释 L₁ 处理后 Cu/Al₂O₃-L₁ 催化剂的高活性提供了新的证据.

使用 Cu/Al₂O₃-L₁ 催化剂研究了其反应时间与催化性能之间的关系, 转化率-时间曲线显示, 随着反应时间的增加, 肉桂醛的转化速度先慢后快, 在 10 h 左右转化率达到 98%, 肉桂醇的选择性也保持在 95% 附近. 继续延长反应时间至 12 h, 肉桂醛完全转化, 但对肉桂醇的选择性降低, 副产物增加

(图 7(c)). 为了测试活性铜物种是否在反应过程中从体相中浸出, 对 Cu/Al₂O₃-L₁ 进行了热过滤实验. 从反应后的混合物中过滤得到滤液, 通过 ICP-AES 分析, 仅有 0.11 mg·L⁻¹ 的 Cu 元素被检出, 这一结果接近仪器的最低检测限 (0.1 mg·L⁻¹). 此外, 将热过滤后的滤液再继续反应 2~6 h, 发现肉桂醛没有进一步转化, 证实了 Cu/Al₂O₃-L₁ 催化剂的多相性, 其催化活性物种不是来自浸出的金属 Cu (图 7(c)). 随后我们也对 Cu/Al₂O₃-L₁ 和 Cu/Al₂O₃-L₁-used 的催化剂固体进行了 ICP-AES 分析, 发现两者 Cu 元素的含量在 4.1%~4.2% 之间, 说明 Cu/Al₂O₃-L₁ 催化剂中 Cu 元素没有明显流失. 然后, 我们通过催化循环实验进一步研究了 Cu/Al₂O₃-L₁ 催化剂的可重复使用性和稳定性, 结果显示, 该催化剂可以在反应条件下至少重复使用 5 次, 同时催化剂的活性和肉

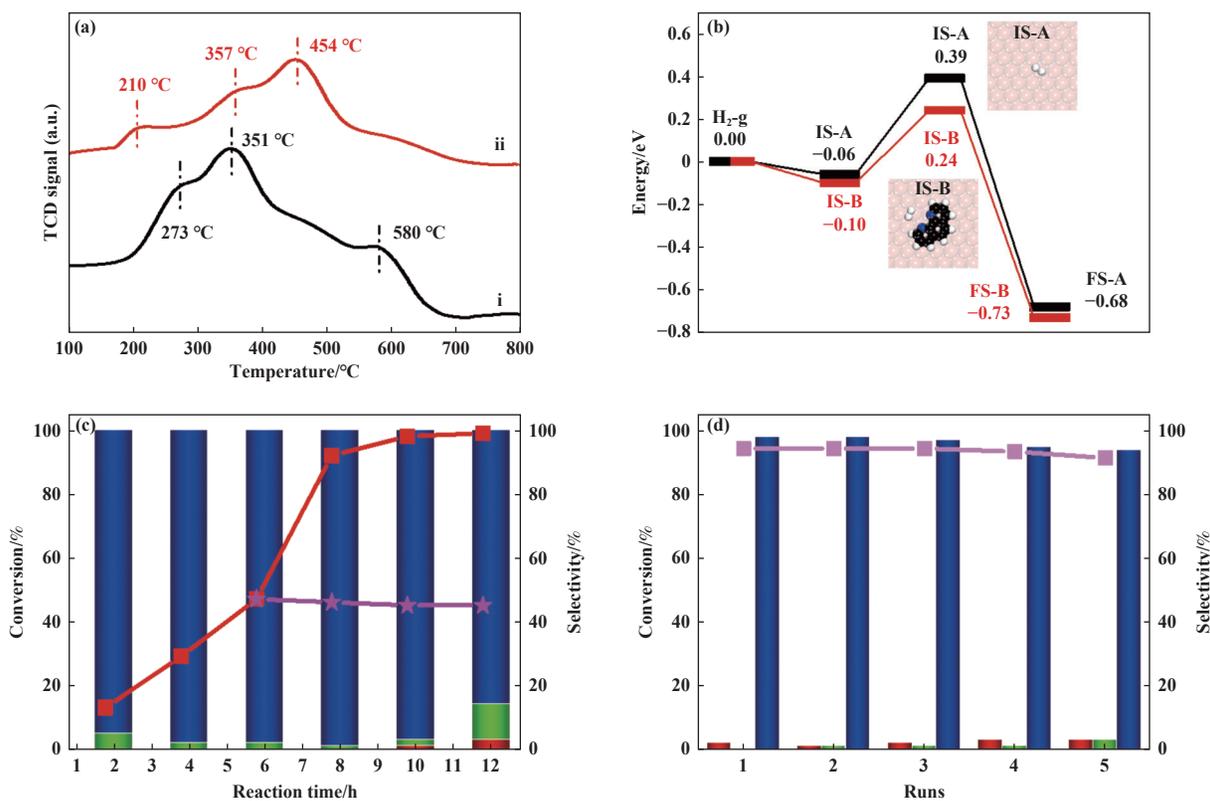


图 7 H₂ 还原、活化能力对比以及 Cu/Al₂O₃-L₁ 的催化性能

(a) H₂-TPR (i, Cu/Al₂O₃, ii, Cu/Al₂O₃-L₁); (b) H₂ 在不同催化剂上活化的能量分布图 (黑色, Cu/Al₂O₃; 红色, Cu/Al₂O₃-L₁; TS-A 表示 H₂ 在纯 Cu(111) 上的过渡态, TS-B 表示 H₂ 在吸附了 L₁ 后 Cu(111) 上的过渡态, 其中白色为 H 原子, 黑色为 C 原子, 蓝色为 N 原子, 橙色为 Cu 原子); (c) Cu/Al₂O₃-L₁ 在不同反应时间下的实验结果和热过滤实验; (d) Cu/Al₂O₃-L₁ 的重复使用及其实验结果 (粉色折线表示热过滤后反应转化率, 红色折线图表示转化率, 柱状图表示选择性: 蓝色代表肉桂醇, 绿色代表苯丙醇, 红色代表苯丙醛)

Fig.7 Comparison of reducing and activation capacity of H₂ on different catalysts and catalyst performance of Cu/Al₂O₃-L₁

(a) H₂-TPR (i, Cu/Al₂O₃, ii, Cu/Al₂O₃-L₁); (b) Energy profiles of H₂ activation on Cu/Al₂O₃ and Cu/Al₂O₃-L₁ catalyst (black and TS-A, H₂ on bare Cu(111) of Cu/Al₂O₃, red and TS-B, H₂ on Cu(111) with L₁ of Cu/Al₂O₃-L₁, H atom in white, C in black, O in red, N in blue and Cu in pink); (c), different reaction time of Cu/Al₂O₃-L₁ and hot filtration; (d) catalytic runs of Cu/Al₂O₃-L₁ (Cinnamylalcohol in blue, phenylpropanol in green, and phenylpropanal in red)

桂醇选择性没有出现明显下降, 具有实际应用的潜力 (图 7(d)).

3 结论

我们通过表面配体修饰的策略, 制备了 1,10-菲啉 (L₁) 修饰的负载型纳米 Cu 催化剂 (Cu/Al₂O₃-L₁), 与纳米 Cu 催化剂 (Cu/Al₂O₃) 相比, 该催化剂可以同时实现选择性和活性的显著提升, 在肉桂醛几乎完全转化的情况下肉桂醇 (COL) 选择性高达 95%. 表征和 DFT 结果表明, Cu 与表面 L₁ 之间存在电子转移, 有利于 L₁ 的吸附, 同时 L₁ 的空间位阻效应也抑制了肉桂醛的平面吸附, 导致肉桂醛只能

以直立或倾斜方式靠近活性金属表面, 从而提高了肉桂醇的选择性. 另外, L₁ 的存在增强了 H₂ 与催化剂表面 Cu 的相互作用, 降低了 H₂ 的解离能, 提高了催化活性. 该工作揭示了通过含 N-配体的表面修饰作用提升催化性能的可行性, 为其他还原性基团的选择性加氢提供了一定的借鉴意义.

参考文献:

- [1] Bai S, Bu L, Shao Q, *et al.* Multicomponent Pt-based zigzag nanowires as selectivity controllers for selective hydrogenation reactions[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, **140**(27): 8384–8387.

- [2] Yuan K, Song T, Wang D, *et al.* Effective and selective catalysts for cinnamaldehyde hydrogenation: Hydrophobic hybrids of metal-organic frameworks, metal nanoparticles, and micro- and mesoporous polymers[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, **57**(20): 5708–5713.
- [3] Zhao M, Yuan K, Wang Y, *et al.* Metal-organic frameworks as selectivity regulators for hydrogenation reactions[J]. *Nature*, 2016, **539**(7627): 76–80.
- [4] Ide M S, Hao B, Neurock M, *et al.* Mechanistic insights on the hydrogenation of α,β -unsaturated ketones and aldehydes to unsaturated alcohols over metal catalysts[J]. *ACS Catal*, 2012, **2**(4): 671–683.
- [5] Loffreda D, Delbecq F, Vigné F, *et al.* Chemo-regioselectivity in heterogeneous catalysis: Competitive routes for CO and CC hydrogenations from a theoretical approach[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**(4): 1316–1323.
- [6] Xu Li-yong(许莉勇), Zhang Xin-bo(张新波), Zhang Bin(张斌), *et al.* Recent progress in heterogeneous catalytic selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamylalcohol(肉桂醛多相催化选择性加氢制肉桂醇的研究进展)[J]. *Chin J Mod Appl Pharm*(中国现代应用药学), 2010, **27**(7): 599–603.
- [7] Wei W, Huang W X, White J M. Adsorption of styrene on Ag(111)[J]. *Surf Sci*, 2004, **572**(2): 401–408.
- [8] Wu B, Huang H, Yang J, *et al.* Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes catalyzed by amine-capped platinum-cobalt nanocrystals[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, **51**(14): 3440–3443.
- [9] Wühn M, Joseph Y, Bagus P S, *et al.* The Electronic structure and orientation of styrene adsorbed on FeO(111) and Fe₃O₄(111)A spectroscopic investigation[J]. *J Phys Chem B*, 2000, **104**(32): 7694–7701.
- [10] Gavia D J, Shon Y S. Controlling surface ligand density and core size of alkanethiolate-capped Pd nanoparticles and their effects on catalysis[J]. *Langmuir*, 2012, **28**(40): 14502–14508.
- [11] Makosch M, Lin W I, Bumbálek V, *et al.* Organic thiol modified Pt/TiO₂ catalysts to control chemoselective hydrogenation of substituted nitroarenes[J]. *ACS Catal*, 2012, **2**(10): 2079–2081.
- [12] Pang S H, Schoenbaum C A, Schwartz D K, *et al.* Directing reaction pathways by catalyst active-site selection using self-assembled monolayers[J]. *Nat Commun*, 2013, **4**(1): 2448.
- [13] Schoenbaum C A, Schwartz D K, Medlin J W. Controlling surface crowding on a Pd catalyst with thiolate self-assembled monolayers[J]. *J Catal*, 2013, **303**: 92–99.
- [14] Kahsar K R, Schwartz D K, Medlin J W. Control of metal catalyst selectivity through specific noncovalent molecular interactions[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(1): 520–526.
- [15] Zhu Y, Qian H, Drake B A, *et al.* Atomically precise Au₂₅(SR)₁₈ nanoparticles as catalysts for the selective hydrogenation of α,β -unsaturated ketones and aldehydes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, **122**: 1317–1320.
- [16] Gao R, Pan L, Wang H, *et al.* Breaking trade-off between selectivity and activity of nickel-based hydrogenation catalysts by tuning both steric effect and d-band center[J]. *Adv Sci*, 2019, **6**(10): 1900054–1900064.
- [17] Liu H, Chang L, Chen L, *et al.* Nanocomposites of platinum/metal-organic frameworks coated with metal-organic frameworks with remarkably enhanced chemoselectivity for cinnamaldehyde hydrogenation[J]. *ChemCatChem*, 2016, **8**(5): 946–951.
- [18] Shen Hai-yu(申海玉), Zhao Hua-hua(赵华华), Yang Jian(杨建), *et al.* Progresses in the application of MOFs in selective hydrogenation of unsaturated aldehydes(MOFs在不饱和醛选择加氢中的应用研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(6): 571–582.
- [19] Mahata N, Gonçalves F, Pereira M F R, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol over mesoporous carbon supported Fe and Zn promoted Pt catalyst[J]. *Appl Catal, A:Chem*, 2008, **339**(2): 159–168.
- [20] Dai Y, Gao X, Chu X, *et al.* On the role of water in selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol on PtFe catalysts[J]. *J Catal*, 2018, **364**: 192–203.
- [21] Wang H, Bai S, Pi Y, *et al.* A strongly coupled ultra-small Pt₃Co nanoparticle-ultrathin Co(OH)₂ nanosheet architecture enhances selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes[J]. *ACS Catal*, 2019, **9**(1): 154–159.
- [22] Wang G, Xin H, Wang Q, *et al.* Efficient liquid-phase hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol with a robust PtFe/HPZSM-5 catalyst[J]. *J Catal*, 2020, **382**: 1–12.
- [23] Li Meng-nan(李梦楠), Xin Hui-yue(信惠跃), Wu Peng(吴鹏), *et al.* Progress in supported Pt-based catalysts for the liquid-phase selective hydrogenation of cinnamaldehyde(负载型铂基催化剂在肉桂醛选择加氢中的研究进展)[J]. *J East China Normal Univ(Nat*

- Sci*(华东师范大学学报(自然科学版)), 2023; **227**(1): 114–128.
- [24] Lv Y, Han M, Gong W, *et al.* Fe-Co Alloyed nanoparticles catalyzing efficient hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol in water[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, **59**(52): 23521–23526.
- [25] Ge Yuan-yuan(盖媛媛), Li Hai-tao(李海涛), Li Jian-fa(李建法), *et al.* Catalytic MPV transfer hydrogenation performance of cinnamaldehyde over ZrO₄/SiO₂-Al₂O₃ (ZrO₄/SiO₂-Al₂O₃催化肉桂醛MPV转移加氢性能)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2018, **32**(6): 511–519.
- [26] He D, Wang T, Li T, *et al.* Efficient hydrogenation catalyst designing via preferential adsorption sites construction towards active copper[J]. *J Catal*, 2021, **400**: 397–406.
- [27] Wu Y, Wang T, Wang H, *et al.* Active catalyst construction for CO₂ recycling via catalytic synthesis of N-doped carbon on supported Cu[J]. *Nat Commun*, 2019, **10**: 2599–2605.
- [28] Tait S L, Langner A, Lin N, *et al.* One-dimensional self-assembled molecular chains on Cu(100): Interplay between surface-assisted coordination chemistry and substrate commensurability[J]. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(29): 10982–10987.

N-Ligand Regulated Heterogenous Copper Catalyst for Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde

HE Dong-cheng^{1,2}, LI Teng¹, LIU Shu-juan¹, QIU Bo-wen^{1,2}, CUI Xin-jiang^{1*}, SHI Feng^{1*}

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Cinnamaldehyde (CAL) as a representative substance of α,β -unsaturated aldehydes, its selective hydrogenation is an extremely important transformation, while developing efficient catalysts with desirable selectivity to highly value-added products is challenging. Herein, we report a supported nano-Cu catalyst modified by 1,10-phenanthroline (Cu/Al₂O₃-L₁), which achieved an extraordinary cinnamylalcohol (COL) selectivity (95%) with almost complete transformation of CAL. The characterization and DFT showed that the excellent results were attributed to the interaction between Cu and 1,10-phenanthroline and steric hindrance of L₁ which constrained the flat adsorption configuration of CAL and improves the selectivity of COL. In addition, the new surface of catalyst strengthens the interaction between Cu and H₂, which reduced the dissociation energy of H₂, benefits to improve the activity of catalyst. This work highlighting the importance of precisely controlled catalyst surface with N-Ligand and provides the possibility to break the trade-off between activity and selectivity for hydrogenation of chemicals containing variety of reducing groups.

Key words: copper catalyst; selective hydrogenation; catalyst surface modification; cinnamaldehyde