

铜(I)催化生物质基平台化合物糠醛与直链醇的氧化-缩合反应

师 静 郭鹏飞 李 蔚* 孙海静 孟令武 全新利*

(天津理工大学化学化工学院 天津 300384)

摘要 作为已实现工业化生产的生物质平台化合物, 糠醛的高质化应用研究是当前能源化工领域的热点之一. 本工作以廉价易得的铜盐作为催化剂, 使用氧气为氧源, 实现了糠醛与直链醇的氧化-缩合反应过程. 其中, 在糠醛与正丙醇进行反应时, 糠醛的转化率和主产物 3-(2-呋喃基)-2-甲基-2-丙烯醛选择性分别达 94% 和 99% 以上. 该方法具有反应温度较低、可操作性强和普适性好等优点, 通过“一锅法”串联过程实现了糠醛绿色、高效利用.

关键词 糠醛; 氧化-缩合; 卤代铜盐; 氧气

Copper(I)-Catalyzed Aerobic Oxidative Condensation of Biomass-Based Platform Compound Furfurals with Straight-Chain Alcohols

Shi, Jing Guo, Pengfei Li, Wei* Sun, Haijing Meng, Lingwu Tong, Xinli*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384)

Abstract In the face of the continuous consumption of fossil energy and the increasingly serious ecological damage, the synthesis of liquid fuels and high value-added fine chemicals from biomass-derived furfural has become one of the research hotspots in the field of energy and chemical industry. In this work, a highly efficient and selective aerobic oxidative condensation of furfural with straight-chain alcohol is achieved with simple copper(I) chloride as the catalyst. Therein, 3-(2-furanyl)-2-methyl-2-acrolein was synthesized by the oxidative condensation reaction of furfural with *n*-propanol under the mild conditions. As a result, it is found that the conversion of furfural and the selectivity of main product reached 94% and more than 99.9% in the presence of molecular oxygen, respectively. Moreover, the effects of basic additive, reaction time and temperature were further investigated in detail. In addition, oxidative condensation of different substrates was also successfully performed. This catalytic method provides a promising, green and sustainable technology for the valorization of biomass and biomass-based platform compounds.

Keywords furfural; oxidative condensation; halogenated copper salt; oxygen

随着化石资源的不断消耗和人们对环境气候问题的日益重视, 寻找能够转化为高价值化工产品或能源替代品的可再生资源逐渐受到科学家们的青睐. 生物质是最丰富的可再生资源之一, 在整个能源体系中有着重重要的地位^[1-2]. 糠醛, 又称 2-呋喃甲醛(Furfural, FUR), 是一种常见的生物质基平台化合物, 由半纤维素或戊聚糖在酸的作用下脱水制得. 糠醛作为呋喃环系最重要的衍生物, 化学结构独特, 分子中含有呋喃环和醛基, 形成的多电子共轭体系使 α -位上的氢活泼, 易发生加氢还原、氧化、还原胺化、酯化和缩合等反应, 从而生成高附加值化学品^[3-8]. 其中糠醛与丙酮经缩合后能够实现

碳链增长, 常被用作合成第二代生物燃料中间体. Sádaba 等^[9]考察了 MgO-ZrO_2 作催化剂时糠醛和丙酮的缩合反应, 糠醛的转化率达 65%, 缩合产物的选择性为 40%. Kikhtyanin 等^[10]通过离子交换法或离子交换结合浸渍法, 制备了含钾沸石作为糠醛与丙酮缩合反应的催化剂, 浸渍法得到的含钾 BEA(具有 β 型结构)沸石催化剂含有很强的碱性位点, 并表现出非常好的活性. Deepak 等^[11]研究表明, La-Mg 混合氧化物为催化剂, 实现了糠醛与丙酮的高选择性羟醛缩合反应, 该方法采用了无溶剂的方法, 避免了生成不希望的副产物和使用危险溶剂.

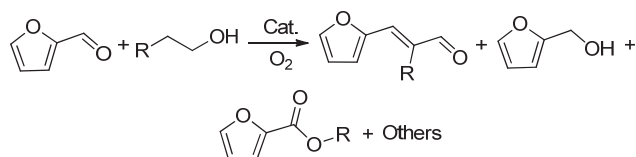
* Corresponding authors. E-mail: weil1024@163.com; tongxinli@tju.edu.cn or tongxli@sohu.com

Received July 18, 2021; revised September 15, 2021; published online November 3, 2021.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21878235), and the Research Innovation Program of Graduate Students in Tianjin (No. 2019YJSS058).

国家自然科学基金(No. 21878235)和天津市研究生科研创新(No. 2019YJSS058)资助项目.

糠醛和丙酮的缩合反应由于碳链的延长深受人们的关注;此外,氧化-缩合反应也是一种有效增长碳链的方式,从绿色化学和可持续化学的角度出发,在糠醛-醇-氧气的三元体系中进行醇的氧化和羟醛缩合串联转化,在糠醛高效利用方面具有广阔的应用前景.然而,糠醛在这个三元体系下会有多个反应发生,例如,糠醛可以直接和醇分子发生半缩醛或缩醛化反应过程,另外,糠醛能通过氧化酯化反应生产糠酸烷基酯,糠酸烷基酯在精细化学工业中经常被用作香料和香料成分^[12]. Liu 等^[13]研究了以 $\text{Au}/\text{Fe}_x\text{O}_y\text{-HAP}$ 为催化剂, K_2CO_3 为助剂,在“糠醛-甲醇- O_2 ”体系中发生糠醛氧化酯化反应,在最优的条件下糠醛转化率和糠酸甲酯的选择性分别为 93% 和 99%. 霍娜等^[14]研究了 Co-N-C/MgO 催化分子氧催化糠醛高效氧化酯化制糠酸甲酯的反应,糠醛对糠酸甲酯的转化率为 93.0%,选择性为 98.5%. 另一方面,糠醛与脂肪醇在氧气存在下也会发生氧化-缩合串联反应(Scheme 1). 呋喃基丙烯醛作为糠醛和直链醇经过氧化缩合形成的直接产物,它使碳链进一步增长,可以作为液体燃料的重要中间体,在能源领域有着很广阔的应用前景^[15-16].



图式 1 糠醛与直链醇的氧化缩合反应

Scheme 1 Oxidative condensation reaction of the furfural and straight-chain alcohols

在之前的研究中,我们课题组^[13,15,17-23]已经报道了用 Pt, Pd 和 Au 纳米粒子作为糠醛和乙醇缩合的催化剂体系. 不过由于贵金属的使用成本高,工业应用受限;本工作以糠醛和正丙醇为原料,以氯化亚铜作催化剂,氢氧化锂作助剂,在氧气氛围下, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 2 h, 可实现该反应的高效进行,其中, 3-(2-呋喃基)-2-甲基-2-丙烯醛作为糠醛和正丙醇经过氧化缩合形成的直接产物,它的碳链进一步增长达到 8 个碳原子,可以作为液体燃料的重要中间体,具有广阔的应用前景.

1 结果与讨论

1.1 氧气氛围下糠醛与正丙醇的氧化缩合反应

1.1.1 催化剂的筛选

首先,选用生物质基糠醛与正丙醇的氧化缩合反应为模型进行研究,分别对金属催化剂、助剂、反应溶剂等条件进行优化(表 1). 结果发现不同金属盐与氢氧化锂组成催化体系差别较大,铜盐比铁盐和锰盐催化效果

好,然后通过对铜盐催化剂进行详细研究, CuCl 为最佳选择,在 CuCl 的催化下糠醛的转化率达 94%,目标产物选择性接近 100% (Entry 1). 铜盐可以调控目标产物的选择性,在无铜催化剂时目标产物的选择性仅为 36% (Entry 9);在没有碱性助剂的情况下反应效果不佳 (Entry 10). 另外空白实验表明,在无催化剂和助剂的条件下,反应几乎无法自动发生 (Entry 11),这表明铜催化剂和碱性助剂协同促进反应进行.

表 1 糠醛与正丙醇氧化缩合反应的初步研究

Table 1 Preliminary study on the oxidation condensation reaction of the furfural with *n*-propanol

Entry ^a	Catalysis	Conv. ^b /%	Product ^b /%		
			3	4	Others
1	$\text{CuCl} + \text{LiOH}$	94	99.7	—	—
2	$\text{CuCl}_2 + \text{LiOH}$	61	74	26	—
3	$\text{FeCl}_3 + \text{LiOH}$	25	14	6	80
4	$\text{MnCl}_2 + \text{LiOH}$	11	92	8	—
5	$\text{CuBr} + \text{LiOH}$	94	96	4	—
6	$\text{CuBr}_2 + \text{LiOH}$	84	67	33	—
7	$\text{CuI} + \text{LiOH}$	95	87	13	—
8	$\text{CrCl}_3 + \text{LiOH}$	23	62	34	4
9	LiOH	76	36	64	—
10	CuCl	32	—	—	100
11	None	20	—	—	100

^a Reaction conditions: 0.1 g of FUR, 5 mol% catalyst, 0.01 g of additive, 10 mL of *n*-propanol, 0.3 MPa of O_2 , $80\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h. ^b The conversion and selectivity were obtained from GC analysis with internal standard technique.

1.1.2 不同助剂对氧化缩合反应的影响

另外,研究了碱性助剂对反应的影响. 从表 2 的数据可以看出,在较温和的条件下(0.3 MPa O_2 , $80\text{ }^\circ\text{C}$, 4

表 2 不同助剂对氧化缩合反应的影响

Table 2 The impact of various additives on the oxidation condensation reaction

Entry ^a	Basic additive	Conversion ^b /%	Selectivity of 3 ^b /%
1	LiOH	94	99.7
2	NaOH	95	90
3	KOH	65	62
4	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0	—
5	Na_2CO_3	8	—
6	K_2CO_3	7	—
7	CaCO_3	23	—
8	Li_2CO_3	15	—

^a Reaction conditions: 0.1 g of FUR, 5.1 mg of CuCl , 0.01 g of additive, 10 mL of *n*-propanol, 0.3 MPa of O_2 , $80\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h. ^b The conversion and selectivity were obtained from GC analysis with internal standard technique.

h)进行糠醛与正丙醇的氧化缩合反应,添加碱性强的助剂反应的效率更高,在强碱 LiOH, NaOH, KOH 的作用下,糠醛转化较完全,转化率呈递减趋势,然而使用碱性较弱的碳酸盐对反应促进作用非常有限.因此, LiOH 被认为是糠醛与正丙醇氧化-缩合反应体系中最佳的碱性助剂.

1.1.3 时间、温度对氧化缩合反应的影响

接下来,还研究了反应时间和反应温度对糠醛与正丙醇氧化缩合的影响(表3).结果表明,最佳反应温度为 60 °C,适宜反应时间为 2 h.因此,优化后的反应条件为:使用 CuCl (5 mol%)作为催化剂, LiOH 作为助剂, 60 °C下在 10 mL 的正丙醇溶液中进行糠醛的氧化缩合反应.

表3 反应条件优化
Table 3 Optimization of reaction conditions

Entry ^a	Temp./°C	Time/h	Conversion ^b /%	Selectivity of 3 ^b /%
1	100	4	94	99.1
2	80	4	94	99.7
3	60	4	94	99
4	40	4	58	92
5	20	4	35	69
6	60	0.5	68	86
7	60	1	69	>99.9
8	60	2	94	>99.9
9	60	6	95	99

^a Reaction conditions: 0.1 g of FUR, 5 mol% catalyst, 7.5 mg of LiOH, 10 mL of *n*-propanol, 0.3 MPa of O₂. ^b The conversion and selectivity were obtained from GC analysis with internal standard technique.

1.2 底物普适性研究

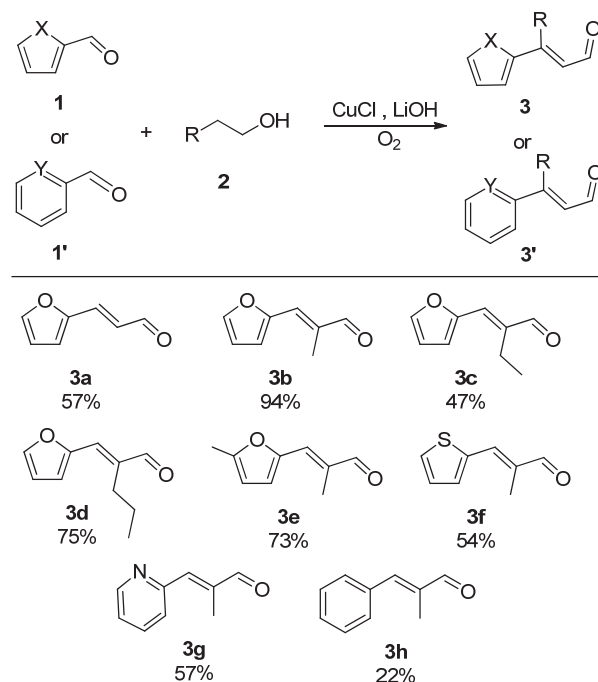
1.2.1 不同脂肪醇与糠醛的缩合反应

鉴于醇在反应中既是反应物又是溶剂,考察了不同碳链长度脂肪醇中的反应情况(Scheme 2).首先,以甲醇为溶剂时,由于甲醇不含 α -H,不能形成缩合产物,主要生成缩醛.当使用碳数增多的乙醇进行氧化缩合反应时,糠醛转化率仅为 66%,生成的缩合产物选择性为 86% (Scheme 2, 3a).另一方面,以异丙醇为溶剂时,糠醛的转化率为 65%,但是未检测到目标产物,不过副产物糠醇的选择性显著提高,这可能是因为异丙醇和糠醛间很容易发生氢转移反应,使得还原反应速率远大于原位的缩合过程,从而使得糠醛的氧化缩合反应产物较难生成.并且随着碳链的增长,糠醛的转化率持续下降,反应效果不佳,可能是因为糠醛与长链醇进行氢转移的速度较短链醇慢.不同碳数脂肪醇的缩合产物如下:乙醇(3a, 57%)、正丙醇(3b, 94%)、正丁醇(3c, 47%)、正戊醇(3d, 75%).

1.2.2 不同醛类与正丙醇的缩合反应

为了验证该催化体系对芳香醛的普适性,还考察了

不同醛与正丙醇的氧化缩合反应,结果如 Scheme 2 中所示.首先尝试了带有甲基的呋喃醛,发现 5-甲基糠醛为底物时氧化-缩合产物的收率为 73%左右(Scheme 2, 3e).随后,尝试了不同的杂环吡咯-2-甲醛、2-噻吩甲醛、吡啶-2-甲醛,通过实验发现,在五元杂环中吡咯-2-甲醛反应完全,但是并无目标缩合产物,而 2-噻吩甲醛反应效果明显低于糠醛和 5-甲基糠醛,这可能是因为这些底物分子中含不同杂原子和醛基,形成的多电子共轭体系使 α -位上氢活泼程度有区别,进而影响了氧化缩合反应过程,底物包含呋喃环时反应较好.此外,当尝试无杂原子芳香醛中的苯甲醛时,产率较低.不过当使用六元杂环吡啶-2-甲醛为底物时,取得了较高的收率.



图式2 底物普适性研究
Scheme 2 Universal research of substrate

1.3 糠醛与正丙醇的氧化缩合反应机理研究

为探究糠醛与正丙醇氧化缩合的反应机理,通过控制实验进行了研究.如表4所示,催化剂 CuCl 在反应中的作用主要是将正丙醇氧化成正丙醛,助剂 LiOH 则在糠醛与正丙醛缩合过程中起重要作用,最终反应生成目标产物丙烯醛.当反应在 Ar 氛围下进行,糠醛转化率有所下降,同时 3-(2-呋喃基)-2-甲基-2-丙烯醛的选择性显著下降至 55%,伴随着大量副产物糠醇的生成.根据控制实验结果以及催化原理,提出糠醛与正丙醇间的氧化-缩合反应可能有两种途径:首先,糠醛与正丙醇之间发生氢转移生成部分糠醇与正丙醛;接着,未发生氢转移的糠醛与少量正丙醛进行缩合;同时,产生的糠醇又重新氧化为糠醛.或者是正丙醇在分子氧下生成正丙

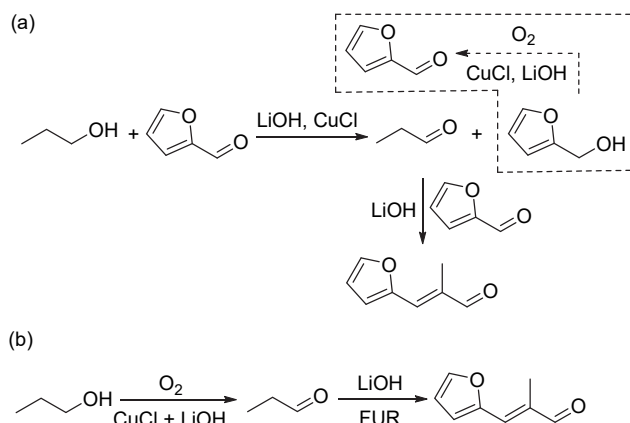
醛,糠醛与原位产生的正丙醛缩合(Scheme 3). 这里,根据表 4 中控制实验的结果(Entries 3~5)充分表明,糠醛可以与正丙醛发生缩合反应. 结合副产物中能检测到糠醇的产生,表明发生了氢转移反应过程,因此可以推断,反应中原位产生少量的正丙醛通过与糠醛发生缩合,进而生成目标产物 3-(2-呋喃基)-2-甲基-2-丙烯醛.

表 4 糠醛和正丙醇间氧化-缩合反应的机理研究^a

Table 4 Investigations on reaction mechanism of the oxidative condensation of furfural with *n*-propanol

Entry	Catalytic systems	Reactants	Conversion ^b /%	Selectivity of 3 ^b /%
1	CuCl+LiOH	FUR+ <i>n</i> -propanol	94	99.7
2 ^c	CuCl+LiOH	FUR+ <i>n</i> -propanol	68	55
3 ^d	CuCl+LiOH	FUR+ propanal	89	>99.9
4 ^d	LiOH	FUR+ propanal	86	>99.9
5 ^d	CuCl	FUR+ propanal	50	—

^a Reaction conditions: 0.1 g of FUR, 5 mol% catalyst, 7.5 mg of additive, 10 mL of *n*-propanol, 0.3 MPa of O₂, 80 °C, 4 h. ^b The conversion and selectivity were obtained from GC analysis with internal standard technique. ^c The reaction was performed under an Ar atmosphere. ^d The reaction was carried out in methanol where the molar ratio of FUR and *n*-propanol is 1 : 2.



图式 3 铜盐催化糠醛与正丙醇的氧化-缩合反应机理示意图
Scheme 3 Schematic diagram of oxidation condensation reaction mechanism between furfural and *n*-propanol catalyzed by copper salt

2 结论

该研究中,以直链醇作为溶剂,借助氯化亚铜和氢氧化锂组成均相催化体系,实现了糠醛与直链醇的高效氧化-缩合反应过程. 结果表明,最佳反应条件为: 0.3 MPa 氧气压力下, 60 °C 下反应 2 h, 糠醛的转化率达到 94%, 主要产物 3-(2-呋喃基)-2-甲基丙烯醛的选择性可

达 99.9% 以上. 实现了生物质基平台化合物碳链的选择增长, 有助于合成高品质的航空液体燃料, 同时还将为生物质主要成分半纤维素催化高效转化利用提供一种有前景的方法.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

不锈钢压力反应釜(大连市睿博实验设备经销处); 智能温度控制器(厦门宇电自动化科技有限公司); 磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司). 产物分析主要是通过 HP-5 毛细管柱 30 m×0.25 mm×1.0 μm 和氢离子火焰检测器; 使用气相色谱-质谱联用仪(Agilent 6890/5973, GC-MS)和核磁共振仪(Bruker 400 MHz, NMR)进行判断确定物质结构. 所用原料、溶剂和金属盐均为分析纯的产品, 除特别说明外都是从阿拉丁试剂公司购买无需进一步净化. 分离纯化产品化合物采用规格为 200 mm×200 mm 的硅胶板, 溶剂石油醚(大茂)与乙酸乙酯(大茂). NMR 内标为 TMS, 溶剂为氘代二甲基亚砷(DMSO).

3.2 实验方法

在糠醛与正丙醇的氧化缩合反应中, 在高压反应釜内衬中依次加入底物糠醛 0.1 g, 催化剂 CuCl (5.1 mg, 5 mol%), 助剂 LiOH (7.5 mg), 溶剂正丙醇(10 mL). 混合物在 60 °C, 0.3 MPa O₂ 的密闭反应釜内磁力搅拌 2 h, 反应完成后, 高压釜冷却至室温, 取少量反应液并加乙腈稀释后, 使用内标间二氯苯进行气相色谱分析(操作提醒: 反应是在持续搅拌下, 由热电偶精确控温. 需确认热电偶和搅拌器是否正常工作, 如果操作不当可能存在一定风险).

3.3 分析方法

在 Thermo Fisher 公司的 Trace 1300 型气相色谱仪上使用 FID 检测器分析, 对反应产物进行定量分析; 产品的结构通过 GC/MS 谱图和 NMR 技术进行检测. 糠醛的转化率(*x*), 糠醇和 3-(2-呋喃基)-2-甲基丙烯醛的产率(*Y*)以及 3-(2-呋喃基)-2-甲基丙烯醛的选择性(*S*)通过以下公式计算:

$$x = \frac{\text{反应前糠醛加入量} - \text{反应后糠醛的量}}{\text{反应前糠醛加入量}} \times 100\%$$

$$Y = \frac{\text{产物[3-(2-呋喃基)-2-甲基丙烯醛]的量}}{\text{反应前糠醛加入量}} \times 100\%$$

$$S = \frac{\text{产物[3-(2-呋喃基)-2-甲基丙烯醛]产率}}{\text{糠醛转化率}} \times 100\%$$

3.4 产物的分离提纯

反应混合物在减压蒸馏下除去溶剂, 产物用水和乙

酸乙酯萃取, 合并的有机相经减压浓缩后以石油醚/乙酸乙酯为洗脱剂, 经硅胶柱层析, 得到最终产物 **3b**。

3-(2-呋喃基)-2-甲基丙烯醛(**3b**): 淡黄色油状液体。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.47 (s, 1H), 7.96 (s, 1H), 7.26 (s, 1H), 6.99 (s, 1H), 6.72~6.69 (m, 1H), 1.97 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 194.9, 151.5, 146.9, 135.8, 135.4, 134.3, 117.9, 113.5, 10.7; HRMS calcd for C₈H₉O₂ [M+H]⁺ 137.0564, found 137.0597.

3-(2-呋喃基)丙烯醛(**3a**): 淡黄色油状液体。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.60 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.63~7.55 (m, 1H), 7.11 (d, *J*=3.5 Hz, 1H), 6.74~6.68 (m, 1H), 6.63 (dd, *J*=15.5, 8 Hz, 1H), 6.50~6.40 (m, 1H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 192.8, 150.5, 145.8, 137.7, 125.9, 116.6, 112.8。表征结果与文献[24]中基本一致; HRMS calcd for C₇H₇O₂ [M+H]⁺ 123.0414, found 123.0441.

2-(2-呋喃基亚甲基)丁醛(**3c**): 黄色油状液体。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.46 (s, 1H), 8.01 (d, *J*=1.3 Hz, 1H), 7.24 (s, 1H), 7.05 (d, *J*=3.5 Hz, 1H), 6.74 (dd, *J*=3.4, 1.7 Hz, 1H), 2.65~2.44 (m, 2H), 0.98 (t, *J*=7.5 Hz, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 194.8, 151.1, 147.2, 140.1, 135.3, 118.1, 113.5, 17.9, 13.2; HRMS calcd for C₉H₁₁O₂ [M+H]⁺ 151.0726, found 151.0754.

2-(2-呋喃基亚甲基)戊醛(**3d**): 黄色油状液体。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.47 (s, 1H), 8.03~7.97 (m, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.02 (d, *J*=3.5 Hz, 1H), 6.73 (dd, *J*=3.5, 1.8 Hz, 1H), 2.56~2.47 (m, 2H), 1.38 (h, *J*=7.4 Hz, 2H), 0.88 (t, *J*=7.4 Hz, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 195.0, 151.2, 147.1, 138.6, 135.8, 118.1, 113.4, 26.4, 21.7, 14.3; HRMS calcd for C₁₀H₁₃O₂ [M+H]⁺ 165.0878, found 165.0910.

2-甲基-3-(5-甲基-2-呋喃基)丙烯醛(**3e**): 黄色油状液体。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.45 (s, 1H), 7.22 (s, 1H), 6.94 (d, *J*=3.2 Hz, 1H), 6.38 (d, *J*=3.1 Hz, 1H), 2.37 (s, 3H), 1.97 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 194.6, 156.6, 150.2, 135.9, 132.9, 119.5, 110.2, 14.0, 10.7; HRMS calcd for C₉H₁₁O₂ [M+H]⁺ 151.0720, found 151.0754.

3-(2-噻吩基)-2-甲基丙烯醛(**3f**): ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.51 (s, 1H), 7.97 (d, *J*=5.1 Hz, 1H), 7.74 (s, 1H), 7.60 (d, *J*=3.6 Hz, 1H), 7.28 (dd, *J*=5.0, 3.7 Hz, 1H), 1.97 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 194.8, 142.5, 138.8, 134.4, 134.1, 132.8, 128.7, 10.8; HRMS calcd for C₈H₉OS [M+H]⁺ 153.0337, found 153.0369.

3-(2-吡啶基)-2-甲基丙烯醛(**3g**): 棕色液体。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.59 (s, 1H), 7.95 (d, *J*=4.9 Hz, 1H), 7.61 (d, *J*=1.6 Hz, 1H), 7.57 (d, *J*=15.7 Hz, 1H), 7.10 (s, 1H), 6.71 (dd, *J*=3.5, 1.8 Hz, 1H), 2.51 (s, 3H); HRMS calcd for C₉H₁₀NO [M+H]⁺ 148.0720, found 148.0757.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **3a**~**3h** 氧化缩合产物的 GC/MS 谱图; 糠醛与正丙醇氧化缩合产物的 ¹H NMR 和 ¹³C 的 NMR 图谱; 糠醛与正丙醇反应液的紫外吸收谱图; 氧化缩合反应的气相色谱图和气质联用谱图的具体数据。这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>) 上下载。

References

- [1] Szuromi, P.; Jasny, B.; Clery, D.; Austin, J.; Hanson, B. *Science* **2007**, 315, 781.
- [2] Centi, G.; Van Santen, R. A. *Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production*, Wiley-VCH, Chichester, UK, **2007**.
- [3] Herbert, O. H. *Modern Synthetic Reactions*, Peking University Press, **1985** (in Chinese). (Herbert, O. H., 现代合成反应, 北京大学出版社, **1985**.)
- [4] Peleteiro, S.; Rivas, S.; Alonso, J. L.; Santos, V.; Parajó, J. C. *Bioresour. Technol.* **2016**, 202, 181.
- [5] Dutta, S.; De, S.; Saha, B. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 2025.
- [6] Mariscal, R.; Maireles-Torres, P.; Ojeda, M.; Sádaba, I.; Granados, M. *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 1144.
- [7] Guo, H.; Yin, G. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 17516.
- [8] Li, J. *Chem. Eng. J.* **2001**, 81, 338.
- [9] Sádaba, I.; Ojeda, M.; Mariscal, R. J.; Fierro, L.; Granados, M. *Appl. Catal., B* **2011**, 101, 638.
- [10] Kikhtyanin, O.; Bulanek, R.; Frolich, K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2016**, 424, 358.
- [11] Desai, D. S.; Yadav, G. D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, 58, 16096.
- [12] Ning, L.; Liao, S.; Cui, H.; Tong, X. *Petrochem. Technol.* **2017**, 46, 130 (in Chinese). (宁良民, 廖圣云, 崔红格, 全新利, 石油化工, **2017**, 46, 130.)
- [13] Tong, X.; Liu, Z.; Yu, L.; Li, Y. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 3674.
- [14] Huo, N.; Ma, H.; Wang, X.; Wang, T.; Wang, G.; Wang, T.; Hou, L.; Gao, J.; Xu, J. *Chin. J. Catal.* **2017**, 38, 1148 (in Chinese). (霍娜, 马红, 王新红, 王天龙, 王刚, 王婷, 候磊磊, 高进, 徐杰, 催化学报, **2017**, 38, 1148.)
- [15] Ning, L.; Liao, S.; Liu, X.; Yu, L.; Zhuang, X.; Tong, X. *J. Catal.* **2017**, 352, 480.
- [16] Thanh, D. N.; Kikhtyanin, O.; Ramos, R.; Kothari, M.; Ulbrich, P.; Munshi, T.; Kubička, D. *Catal. Today* **2016**, 277, 97.
- [17] Liu, X.; Tong, X.; Liu, J.; Xue, S. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 1214.
- [18] Ning, L.; Liao, S.; Cui, H.; Yu, L.; Tong, X. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6, 135.
- [19] Tong, X.; Liu, Z.; Liao, S. *Appl. Catal., A* **2016**, 510, 196.
- [20] Yu, L.; Liao, S.; Ning, L.; Xue, S.; Liu, Z.; Tong, X. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, 4, 1894.
- [21] Tong, X.; Zhang, Z.; Gao, Y.; Zhang, Y.; Yu, L.; Li, Y. *Mol. Catal.* **2019**, 477, 110545.
- [22] Ning, L.; Liao, S.; Liu, X.; Guo, P.; Zhang, Z.; Zhang, H.; Tong, X. *J. Catal.* **2018**, 364, 1.
- [23] Gao, Y.; Tong, X.; Zhang, H. *Catal. Today* **2020**, 355, 238.
- [24] Huang, H.; Yu, C.; Li, X.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Chen, X.; Mariano, P. S.; Xie, H.; Wang, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 8201.

(Cheng, F.)