

EPR 法研究对氯四苯基锰卟啉对异丙苯过氧化氢的催化分解作用

阳卫军, 尹碧军, 郭灿城, 谭 泽, 张 磊

湖南大学化学化工学院, 湖南长沙 410082

摘要: 以 5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物 (DMPO) 为自旋捕捉剂, 采用电子顺磁共振波谱 (EPR) 法研究了对氯四苯基锰卟啉 ($T(p\text{-Cl})PPMn^{III}Cl$) 催化分解异丙苯过氧化氢 (CHP) 的反应过程. 结果表明, 在 25 °C 下的初始反应阶段, 在 $T(p\text{-Cl})PPMn^{III}Cl$ 与 CHP 的反应体系中仅检测到有异丙苯氧自由基的 DMPO 自旋加合物. 随着 CHP 浓度的增大, 还检测到有异丙苯过氧自由基自旋加合物的重排产物信号. 这说明在 $T(p\text{-Cl})PPMn^{III}Cl$ 的催化作用下, 初始阶段 CHP 是以 O—O 键均裂的方式产生异丙苯氧自由基引发分解反应, 并主要生成 2-苯基-2-丙醇. 在较大的初始 CHP 浓度下, 异丙苯氧自由基进一步与 CHP 反应, 产生异丙苯过氧自由基. 提出了 CHP 分解反应的主要自由基历程.

关键词: 对氯四苯基锰卟啉; 异丙苯过氧化氢; 烷氧自由基; 电子顺磁共振; 催化分解

中图分类号: O643

文献标识码: A

EPR Study of Cumene Hydroperoxide Decomposition Catalyzed by Tetra-(*p*-chlorophenyl)porphyrinatomanganese Chloride

YANG Weijun*, YIN Bijun, GUO Cancheng, TAN Ze, ZHANG Lei

College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, Hunan, China

Abstract: The decomposition of hydroperoxide in the presence of a metalloporphyrin is an important metalloporphyrin-catalyzed hydrocarbon aerobic oxidation reaction. This process affects the oxidation product selectivity, the formation rate of oxidation products, and also the life of the metalloporphyrin catalysts. The decomposition of cumene hydroperoxide (CHP) catalyzed by tetra-(*p*-chlorophenyl)porphyrinatomanganese chloride ($T(p\text{-Cl})PPMn^{III}Cl$) was studied by EPR, and 5,5-dimethyl-1-pyrroline *N*-oxide (DMPO) was used as an EPR spin trap. Experiments revealed that only the cumoxyl radical adduct was present during the initial reaction time at 25 °C. Another kind of radical adduct, a rearrangement product of the cumylperoxyl radical spin adduct, was also detected by EPR when the concentration of CHP was increased. Results further show that CHP decomposition started by homolytic O—O bond cleavage because of the $T(p\text{-Cl})PPMn^{III}Cl$ catalyst generating cumoxyl radicals in the initial part of the reaction and this led to 2-phenyl-2-propanol. The cumylperoxyl radicals were formed from the subsequent reaction of cumoxyl radicals with CHP when the initial CHP concentration increased. A free radical route for this decomposition reaction was also proposed.

Key words: tetra-(*p*-chlorophenyl)porphyrinatomanganese chloride; cumene hydroperoxide; alkoxyl radical; electron paramagnetic resonance; catalytic decomposition

自二十世纪八十年代以来, 金属卟啉一直被作为细胞色素 P450 酶的模型化合物, 用来模拟研究生物体内 P450 酶在温和条件下定向催化烃类化合物羟基化的功能. 研究表明, 金属卟啉具有很好的模拟酶功能, 具有仿生催化空气氧化烃类化合物的功能^[1~7]. 近年来还发展了金属卟啉仿生催化技术并

成功应用于工业生产中 (如中国石化相关企业已应用该技术生产环己酮^[8,9]).

在金属卟啉催化空气氧化烃类化合物的反应中, 氢过氧化物是非常重要的中间产物. 一方面, 反应过程中生成的氢过氧化物可能被金属卟啉催化循环裂解生成各种自由基氧化中间体, 使体系维持高

收稿日期: 2009-10-09.

联系人: 阳卫军. Tel: (0731)88821449; Fax: (0731)88713642; E-mail: wjyang@hnu.edu.cn, wjyangcsu@yahoo.com.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20606008).

本文的英文电子版 (国际版) 由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

浓度自由基, 加速氧化反应, 从而影响反应的转化率、选择性和目的产物的生成速率^[10]; 另一方面, 反应体系中氢过氧化物的生成与积累是导致金属卟啉催化剂失活的主要因素。因此, 研究氢过氧化物与金属卟啉的相互作用, 对于深入了解金属卟啉催化氧化作用的本质和调控该反应体系具有非常重要的意义。

金属卟啉催化空气氧化烃类化合物反应被普遍认为是自由基反应, 但该体系中的自由基、金属卟啉及中间产物氢过氧化物的相互作用却研究得很少, 且缺乏相关的直接证据。为了深入理解金属卟啉与中间产物氢过氧化物的相互作用机理, 本文采用电子顺磁共振波谱 (EPR) 法, 以 5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物 (DMPO) 为自旋捕捉剂, 对金属卟啉催化的异丙苯过氧化氢 (CHP) 分解过程进行了研究, 并提出了 CHP 分解反应的自由基历程。

1 实验部分

1.1 CHP 分解反应

在 50 ml 三颈烧瓶中加入异丙苯 (分析纯) 和一定量金属卟啉 (按文献[11~13]方法合成, 并通过红外光谱 (IR), 紫外-可见光谱 (UV-Vis), 质谱 (MS) 和核磁共振氢谱 (¹H NMR) 进行表征), 在氮气保护下磁力搅拌至全部溶解。当水浴温度达到设定温度时加入一定浓度的 CHP 溶液, 每隔一定时间取样, 用碘量法分析过氧化物浓度。同时用气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 仪和气相色谱 (GC) 仪对反应产物进行定性和定量分析。除特殊说明外, 所有分解反应实验均在氮气气氛下进行; 所用不同浓度的 CHP 均为其异丙苯溶液。

1.2 金属卟啉浓度的定量

首先配制一系列对氯四苯基锰卟啉 (T(p-Cl)PPMn^{III}Cl) 的异丙苯标准溶液, 用 UV-Vis 测得不同浓度溶液中对氯四苯基锰卟啉 Soret 带吸收

峰的吸光度, 用吸光度对相应浓度作图, 得到标准工作曲线。

1.3 EPR 自旋捕捉实验

EPR 是目前研究自由基的主要方法。由于反应体系中产生的含氧自由基寿命很短, 常规的 EPR 法很难检测到。本文采用自由基自旋捕捉法检测金属卟啉催化分解有机过氧化物生成的自由基。DMPO 是一种性能优异的自由基捕捉剂, 根据其与自由基形成的稳定自旋加合物的 EPR 谱, 可对体系中所形成的自由基进行定性分析。实际工业过程中, 烃类的氧化反应和过氧化物的分解反应均是在 100 °C 以上的高温下进行。但由于 DMPO 等自由基捕捉剂及其自旋加合物在 100 °C 以上高温下均不稳定, 而且目前还没有其他合适的高温自由基捕捉剂, 所以本文仅进行常温反应体系下的自由基捕捉研究。

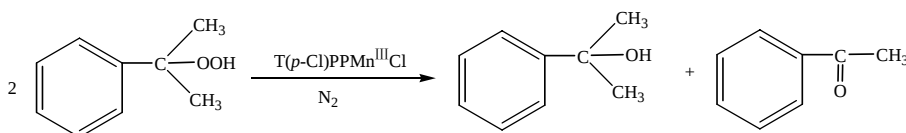
常温下于 N₂ 气氛中向玻璃反应器里加入一定体积除氧后的金属卟啉异丙苯溶液, 再用微量注射器滴加一定量的 CHP, 8 s 后立即加入 DMPO (纯度 ≥ 99%, Aldrich) 进行振荡。5 min 时用移液枪移取 50 μl 反应液装入 EPR 样品管进行检测。EPR 谱在 Bruker ER-070-EMX 型波谱仪上测定, 微波功率 20 mW, 微波频率 9.86 GHz, 调制频率 100 kHz, 调制幅度 0.5 GHz, 扫描时间 167.77 s, 中心磁场 3 512 G, 扫描宽度 80 G。

利用 EPR Winsim 软件^[14]模拟 DMPO 自由基自旋加合物的 EPR 谱, 所得模拟图谱与实验图谱叠加对比, 分析自由基自旋加合物的超精细耦合常数。

2 结果与讨论

2.1 金属卟啉催化分解较高浓度的 CHP

为了得到 EPR 实验适宜的 CHP 浓度, 首先进行了较高浓度条件下 CHP 的分解反应。在氮气气氛中, 金属卟啉催化分解 CHP 的产物如图式 1 所示。



图式 1 金属卟啉催化 CHP 的分解反应

Scheme 1. Decomposition of cumene hydroperoxide (CHP) catalyzed by metalloporphyrin. T(p-Cl)PPMn^{III}Cl—tetra-(p-chlorophenyl)porphyrinatomanganese chloride.

将 1.25 mol/L 的 CHP 与 2.85×10^{-4} mol/L 的 $T(p\text{-Cl})PPMn^{III}Cl$ 在 70 °C 反应 3 h, 通过 GC-MS 及 GC 对产物进行定性和定量分析, 得到主要产物为 2-苯基-2-丙醇和苯乙酮, 没有检测到苯酚和丙酮等其他产物. 反应体系中 CHP, 2-苯基-2-丙醇和苯乙酮的含量随时间的变化示于图 1. 可以看出, 反应在前 5 min 时, CHP 的浓度下降很快; 5 min 后 CHP 的浓度下降速率变慢. 这一方面是由于催化剂 $T(p\text{-Cl})PPMn^{III}Cl$ 浓度降低; 另一方面, 体系中迅速生成的大量 2-苯基-2-丙醇抑制了 $T(p\text{-Cl})PPMn^{III}Cl$ 催化作用, 从而使 CHP 分解反应速率变慢. 后者可从图中得到验证, 以 2-苯基-2-丙醇为溶剂时, CHP 的分解率很低, 说明 2-苯基-2-丙醇对 CHP 分解有强烈的抑制作用.

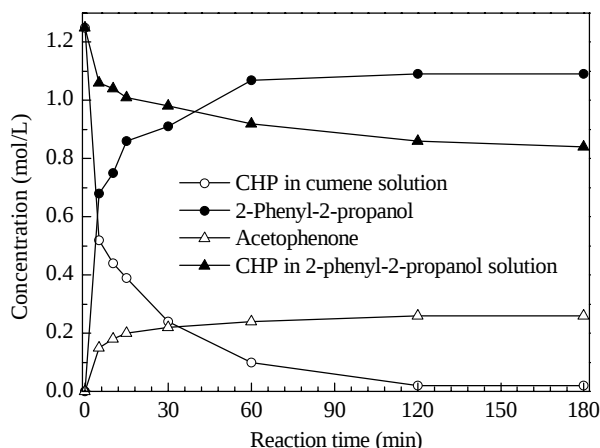


图 1 CHP 及其分解产物的浓度随时间的变化

Fig. 1. Changes of CHP and product concentrations with reaction time. Reaction conditions: $c_0(\text{CHP}) = 1.25$ mol/L, $c_0(T(p\text{-Cl})PPMn^{III}Cl) = 2.85 \times 10^{-4}$ mol/L, 70 °C, in N_2 .

图 2 为不同 CHP 浓度下 $T(p\text{-Cl})PPMn^{III}Cl$ 的浓度随时间的变化. 可以看出, $T(p\text{-Cl})PPMn^{III}Cl$ 的浓度在反应在前 5 min 时迅速降低, 5 min 后降低很慢. CHP 的浓度越高, 剩余的 $T(p\text{-Cl})PPMn^{III}Cl$ 的浓度就越低. 这是由于高浓度的 CHP 及其产生的烷氧自由基对金属卟啉的破坏所致^[15]. CHP 的浓度越低, $T(p\text{-Cl})PPMn^{III}Cl$ 被破坏得越少. 结合图 1 可以看出, 反应在前 5 min 时体系中生成的大量 2-苯基-2-丙醇虽然限制了 $T(p\text{-Cl})PPMn^{III}Cl$ 催化作用的发挥, 但在一定程度上也保护了 $T(p\text{-Cl})PPMn^{III}Cl$, 使之免遭 CHP 的破坏. 从图 2 可知, 0.32 mol/L 的 CHP 对 $T(p\text{-Cl})PPMn^{III}Cl$ 的影响最小. 因此, 考察

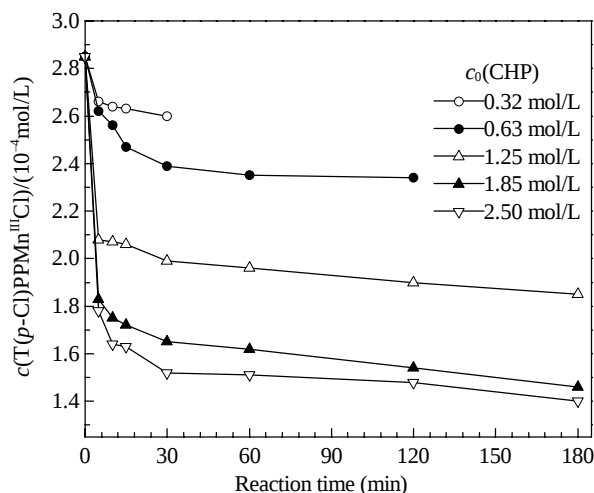


图 2 不同 CHP 浓度下 $T(p\text{-Cl})PPMn^{III}Cl$ 的浓度随时间的变化

Fig. 2. Changes of $T(p\text{-Cl})PPMn^{III}Cl$ concentration with reaction time at different CHP concentrations. Reaction conditions: 70 °C, in N_2 , $c_0(T(p\text{-Cl})PPMn^{III}Cl) = 2.85 \times 10^{-4}$ mol/L.

CHP 与 $T(p\text{-Cl})PPMn^{III}Cl$ 反应体系中自由基时选择 CHP 的浓度为 0.32 mol/L 以下.

2.2 低 CHP 浓度体系的 EPR 研究

2.2.1 CHP 浓度对反应的影响

不同浓度的 CHP 与 $T(p\text{-Cl})PPMn^{III}Cl$ 反应体系 (捕捉剂 DMPO 浓度为 0.088 mol/L) 的 EPR 谱示于图 3. 可以看出, 在反应起始阶段, 各体系都只得到

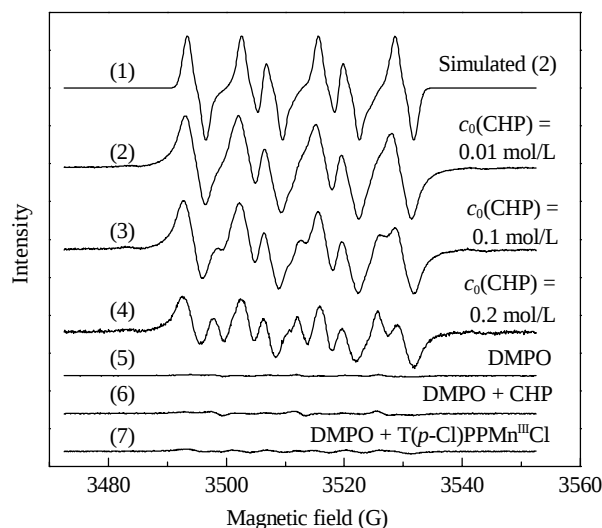


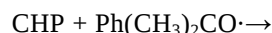
图 3 不同浓度的 CHP 与 $T(p\text{-Cl})PPMn^{III}Cl$ 反应体系的 EPR 谱及对对比实验的 EPR 谱

Fig. 3. EPR spectra of $T(p\text{-Cl})PPMn^{III}Cl$ -CHP reaction systems and contrast experiments. Reaction conditions: $c_0(T(p\text{-Cl})PPMn^{III}Cl) = 2 \times 10^{-5}$ mol/L, $c(\text{DMPO}) = 0.088$ mol/L, 25 °C, 5 min.

一个自旋捕捉物的 EPR 谱峰. 其超精细耦合常数为: $\alpha^N = 13.00$ G, $\alpha^H_\beta = 9.20$ G, $\alpha^H_\gamma = 1.70$ G. 经过与文献[16]值比对及利用 Winsim 软件进行谱图模拟(图 3(1)), 确定是 DMPO 与异丙苯氧自由基($\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdot$)络合的自旋加合物. 捕捉反应式如图式 2 所示.

实验中发现, 当 CHP 浓度高于 0.1 mol/L 时, EPR 谱又出现一个新的吸收峰, 其超精细耦合常数为: $\alpha^N = 13.20$ G. 经过与文献[17]中的相关数据进行比较分析, 确定这一吸收峰应归属为 DMPOX. 由 Rosen 等^[18]的研究可知, DMPOX 的生成有两条可能的途径: DMPO 直接被过氧化物氧化; DMPO 捕捉过氧自由基形成自旋加合物(DMPO-OOR)进而发生裂解(如图式 3 所示).

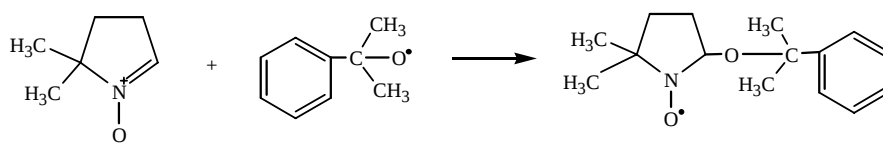
为了得到本实验中 DMPOX 的生成途径, 我们对 EPR 谱进行了深入分析. 比较实验中得到的 DMPO 分别与 CHP 或 $\text{T}(p\text{-Cl})\text{PPMn}^{\text{III}}\text{Cl}$ 单独反应的 EPR 谱(图 3(6)和(7)), 发现两体系均没有捕捉到自由基. 这一方面说明在低浓度的常温体系中, CHP 不能氧化 DMPO 生成 DMPOX; 另一方面也说明在低浓度的常温体系中, 只有在金属卟啉的催化作用下 CHP 才会分解产生自由基. 因此, 在图 3(3)和(4)中检测到的 DMPOX, 应该是由 DMPO 捕捉异丙苯过氧自由基($\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{COO}\cdot$)形成的自旋加合物进一步裂解产生的^[18,19](图式 3). 这是由于随着 CHP 浓度的增加, 反应体系中生成的 $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdot$ 浓度也随之增加, 导致体系中还可能存在下述两个反应:



反应(1)和(2)都要消耗 $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdot$ 自由基, 导致 DMPO 捕捉 $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdot$ 而生成的自由基自旋加合物浓度降低, 其峰强度减弱. 然而, 体系中并没有检测到甲基自由基($\text{CH}_3\cdot$)和 $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{COO}\cdot$ 的自旋加合物. 后者是因为 DMPO 与 $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{COO}\cdot$ 的自旋加合物很容易分解, 会快速裂解成 DMPOX^[20]. 因此, 只检测到自旋加合物的裂解产物(图 3(3)和(4)); 没有出现甲基自由基的自旋加合物(这与文献[16]的结果类似), 是因为在反应初期, $\text{CH}_3\cdot$ 的浓度非常低或者没有产生. 也就是说, 随着 CHP 浓度的增加, 反应体系中生成的较高浓度的 $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdot$ 主要发生反应(2), 消耗了一部分 $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdot$ 自由基. 这说明反应(2)比反应(1)更容易发生; 这也解释了在金属卟啉催化分解体系中, 产物中醇的含量比酮高许多(见图 1)的原因.

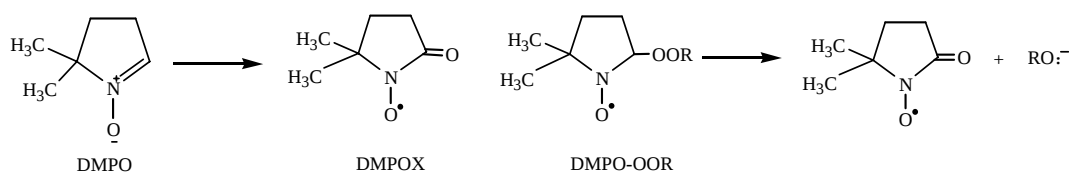
2.2.2 不同 DMPO 浓度对反应的影响

2×10^{-5} mol/L 的 $\text{T}(p\text{-Cl})\text{PPMn}^{\text{III}}\text{Cl}$ 与 0.01 mol/L 的 CHP 反应时, 使用不同浓度的 DMPO 测得的 EPR 谱如图 4 所示. 当 DMPO 浓度从 0.022 mol/L 增加到 0.088 mol/L 时, $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdot$ 自旋加合物的峰强度增强. 这是由于随着捕捉剂浓度的增加, 反应体系中生成的 $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdot$ 被捕捉的几率增大, 被捕捉后生成的加合物浓度也增加, 因而峰强度增强. 继续增加 DMPO 浓度到 0.176 mol/L 时, DMPO 烷氧自由基加合物的峰强度没有继续增强, 这是因



图式 2 DMPO 对异丙苯氧自由基的捕捉反应

Scheme 2. DMPO trapped cumoxyl radical.



图式 3 DMPO 氧化为 DMPOX 和 DMPO-OOR 分解为 DMPOX

Scheme 3. Oxidation of DMPO to DMPOX and decomposition of DMPO-OOR to DMPOX.

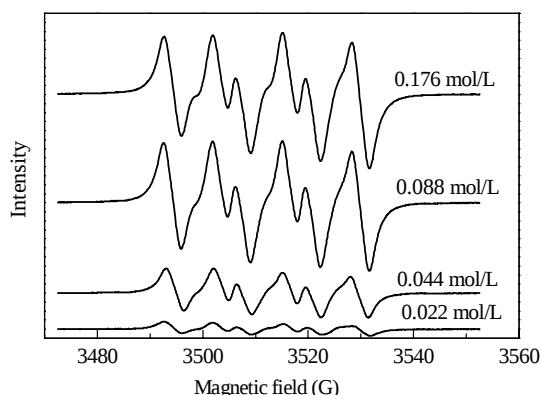


图 4 不同浓度的 DMPO 捕捉 $T(p\text{-Cl})\text{PPMn}^{\text{III}}\text{Cl}$ 与 CHP 反应体系中自由基的 EPR 谱

Fig. 4. EPR spectra of $T(p\text{-Cl})\text{PPMn}^{\text{III}}\text{Cl}$ -CHP reaction system with different DMPO concentrations. Reaction conditions: $c_0(\text{CHP}) = 0.01 \text{ mol/L}$, $c_0(T(p\text{-Cl})\text{PPMn}^{\text{III}}\text{Cl}) = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 25°C , 5 min.

为当 DMPO 浓度为 0.088 mol/L 时, 体系中生成的 $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdot$ 已被充分捕捉. 因此, 本文选用 DMPO 的浓度为 0.088 mol/L .

2.2.3 金属卟啉催化分解不同有机过氧化物

浓度为 0.01 mol/L CHP、叔丁基过氧化氢 (TBHP) 和对孟烷过氧化氢 (PMHP) 分别与 $2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 $T(p\text{-Cl})\text{PPMn}^{\text{III}}\text{Cl}$ 反应, 捕捉剂 DMPO 浓度为 0.088 mol/L , 得到的 EPR 谱如图 5 所示. 各反应中均只出现一个烷氧基自由基加合物的 EPR 峰. 反应 5 min 时 DMPO 烷氧基加合物的峰强度不同:

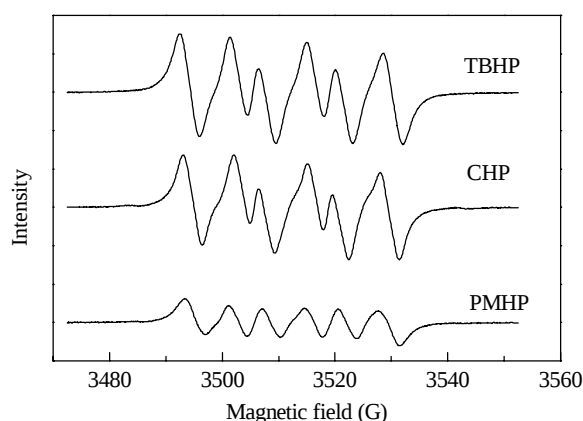


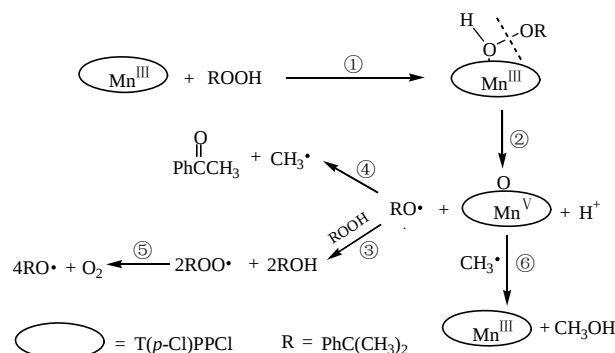
图 5 $T(p\text{-Cl})\text{PPMn}^{\text{III}}\text{Cl}$ 催化分解不同有机过氧化物反应体系的 EPR 谱

Fig. 5. EPR spectra of decomposition of different organic peroxides catalyzed by $T(p\text{-Cl})\text{PPMn}^{\text{III}}\text{Cl}$. Reaction conditions: $n(\text{peroxide}) = 0.01 \text{ mol}$, $c_0(T(p\text{-Cl})\text{PPMn}^{\text{III}}\text{Cl}) = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{DMPO}) = 0.088 \text{ mol/L}$, 25°C , 5 min. TBHP—*tert*-Butyl hydroperoxide; PMHP—*p*-Methane hydroperoxide, 1-methyl-(4-menthylcyclohexyl)ethyl hydroperoxide.

$\text{TBHP} \approx \text{CHP} > \text{PMHP}$. 这是由于三种有机过氧化氢的反应活性不同, TBHP 与 CHP 的反应活性较高, 较容易被 $T(p\text{-Cl})\text{PPMn}^{\text{III}}\text{Cl}$ 催化分解而产生自由基, 而 PMHP 相对比较稳定.

2.2.4 金属卟啉催化分解 CHP 的自由基历程分析

根据上述实验结果及相关的文献[21~24]报道, 推测出金属锰卟啉 $T(p\text{-Cl})\text{PPMn}^{\text{III}}\text{Cl}$ 催化分解 CHP 的自由基历程如图式 5 所示. CHP 首先与 $T(p\text{-Cl})\text{PPMn}^{\text{III}}\text{Cl}$ 络合生成过渡态配合物^[21~23], 此过渡态配合物迅速在 CHP 的过氧键 O—O 处均裂, 生成异丙苯氧自由基 $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdot$, 同时生成高价锰卟啉氧中间体 $T(p\text{-Cl})\text{PPMn}^{\text{V}}(\text{O})$ (反应步骤 ① 和 ②). 生成高价金属卟啉氧中间体是金属卟啉催化作用的一种特征^[24]. 生成的 $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdot$ 再与 CHP 反应生成 2-苯基-2-丙醇 ($\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{COH}$) 和 $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{COO}\cdot$, 或者自分解成苯乙酮和甲基自由基 (反应步骤 ③ 和 ④), 或者与其他分子进行自由基的传递反应. 相对于快速反应步骤 ④ 来说, $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdot$ 在有机溶剂中的分解速率非常慢, 因此, 体系中最终生成的醇产物比酮产物多. $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{COO}\cdot$ 也能通过反应 ⑤ 转变成 $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdot$. 高价锰卟啉氧中间体 $T(p\text{-Cl})\text{PPMn}^{\text{V}}(\text{O})$ 可与甲基自由基等物质反应而恢复到原来的低价态 (反应步骤 ⑥).



图式 5 $T(p\text{-Cl})\text{PPMn}^{\text{III}}\text{Cl}$ 催化分解 CHP 的自由基历程

Scheme 5. Free radical formation routes for CHP decomposition catalyzed by $T(p\text{-Cl})\text{PPMn}^{\text{III}}\text{Cl}$.

3 结论

利用 EPR 自旋捕捉技术研究了常温下锰卟啉 $T(p\text{-Cl})\text{PPMn}^{\text{III}}\text{Cl}$ 对 CHP 的催化分解作用. 在 $T(p\text{-Cl})\text{PPMn}^{\text{III}}\text{Cl}$ 的催化下, CHP 的分解是从其结构中的 O—O 键均裂开始的. 均裂产生的异丙苯氧自由基最终主要生成了 2-苯基-2-丙醇. 当提高 CHP

浓度时, 异丙苯氧自由基可继续反应生成异丙苯过氧自由基.

参 考 文 献

- 1 Grinstaff M W, Hill M G, Labinger J A, Gray H B. *Science*, 1994, **264**: 1311
- 2 Traylor T G, Hill K W, Fann W P, Tsuchiya S, Dunlap B E. *J Am Chem Soc*, 1992, **114**: 1308
- 3 Guo C C, Yang W J, Mao Y L. *J Mol Catal A*, 2005, 226: 279
- 4 Machado G S, de Freitas Castro K A D, Wypych F, Nakagaki S. *J Mol Catal A*, 2008, **283**: 99.
- 5 Yan Y, Kang E H, Yang K E, Tong S L, Fang C G, Liu S J, Xiao F S. *Catal Commun*, 2004, **5**: 387
- 6 任奇志, 丁晓健, 原鲜霞, 王爱琴. 高等学校化学学报 (Ren Q Zh, Ding X J, Yuan X X, W A Q. *Chem J Chin Univ*), 2007, **28**: 2128
- 7 阳卫军, 曹军, 尹碧军, 郭灿城. 催化学报 (Yang W J, Cao J, Yin B J, Guo C Ch. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 741
- 8 郭灿城, 刘强, 刘洋, 张晓兵 (Guo C Ch, Liu Q, Liu Y, Zhang X B). CN 1 405 131. 2002
- 9 Guo C C, Chu M F, Liu Q, Liu Y, Guo D C, Liu X Q. *Appl Catal A*, 2003, **246**: 303
- 10 Sheldon R A, Kochi J K. *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*. New York: Academic Press, 1981. 112
- 11 郭灿城, 何兴涛, 邹纲要. 有机化学 (Guo C Ch, He X T, Zou G Y. *Chin J Org Chem*), 1991, **11**: 416
- 12 Adler A D, Longo F R, Finarelli J D, Goldmacher J, Assour J, Korsakoff L. *J Org Chem*, 1967, **32**: 476
- 13 Adler A D, Longo F R, Kampas F, Kim J. *J Inorg Nucl Chem*, 1970, **32**: 2443
- 14 Duling D R. *J Magn Reson B*, 1994, **104**: 105
- 15 Evans S, Smith J R L. *J Chem Soc, Perkin Trans 2*, 2000: 1541
- 16 Davies M J, Slater T F. *Biochem J*, 1986, **240**: 789
- 17 Hamilton D E, Drago R S, Telser J. *J Am Chem Soc*, 1984, **106**: 5353
- 18 Rosen G M, Rauckman E J. *J Mol Pharmacol*, 1980, **17**: 233
- 19 Bors M, Tait D, Michel C, Saran M, Erbenruss M. *Isr J Chem*, 1984, **24**: 17
- 20 Yuan L C, Bruice T C. *Inorg Chem*, 1985, **24**: 986
- 21 Murata K, Panicucci R, Gopinath E, Brujce T C. *J Am Chem Soc*, 1990, **112**: 6072
- 22 Nam W, Choi H J, Han H J, Cho S H, Lee H J, Han S Y. *Chem Commun*, 1999, **21**: 387
- 23 Wadhvani P, Mukherjee M, Bandyopadhyay D. *J Am Chem Soc*, 2001, **123**: 12430
- 24 Lyons J E, Ellis P E, Myers H K. *J Catal*, 1995, **155**: 59