

反应控制相转移催化研究的进展

李 军, 高 爽, 奚祖威

中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023

摘要: 反应控制相转移催化是近年来发展起来的一类新的催化体系. 该催化体系在反应过程中具有均相催化的本征, 当反应结束后, 催化剂发生相的变化而从反应介质中析出, 从而可实现催化剂的分离和循环使用. 本文就反应控制相转移催化原理及其在烯烃环氧化、醇氧化、烯烃断键氧化、苯羟基化、硒催化羰基化和酯化反应等方面应用的最新进展进行了综述.

关键词: 反应控制相转移催化; 氧化; 过氧化氢; 羰基化; 酯化

中图分类号: O643

文献标识码: A

Progress in Reaction-Controlled Phase-Transfer Catalysis

LI Jun, GAO Shuang*, XI Zuwei

Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

Abstract: Reaction-controlled phase-transfer catalysis is a new catalytic system. This catalytic system is homogeneous during the reaction. After the reaction the catalyst becomes insoluble solid and precipitates from the reaction medium, so that the catalyst can be easily separated and reused. This paper presents recent progress made in reaction-controlled phase transfer catalysis for the epoxidation of olefins, oxidation of alcohols, hydroxylation, reductive carbonylation of nitroaromatics, esterification, and other reactions by us and other groups.

Key words: reaction-controlled phase-transfer catalysis; oxidation; hydrogen peroxide; carbonylation; esterification

均相催化剂活性较高, 选择性好, 但分离回收再利用一直不易解决, 从而使其在大吨位的石化产品的生产中应用较少. 催化剂的负载化是解决均相催化剂回收的重要途径之一, 但不能从根本上解决均相催化剂的流失, 并且显著地降低了均相催化剂活性, 从而限制了其工业应用.

2001 年 Xi 等^[1]设计并发明了一种新的催化体系, 该催化剂本身不溶于反应介质中, 但在反应物 A 的作用下, 催化剂会形成溶于反应介质的活性组分, 均相地与反应物 B 进行反应, 高选择性地生成产物 C. 当反应物 A 消耗完后, 催化剂又形成沉淀, 从而得以分离和回收, 因此将该体系称为反应控制相转移催化体系, 它解决了均相催化剂难以分离的问题, 兼具均相催化剂和多相催化剂的优点.

近年来, 本课题组对磷钨杂多酸盐类反应控制相转移催化体系在烯烃环氧化中的应用进行了系统

的研究^[2], 同时, 也相继研究发展了一些其它具有该特点的催化体系. 本文就不同催化剂的反应控制相转移催化原理及其在烯烃环氧化、醇氧化、烯烃的双键断裂、苯羟基化、硒催化羰基化和酯的合成等方面的最新研究进展做一综述.

1 反应控制相转移催化的原理

1.1 磷钨、磷钼杂多酸盐催化氧化反应

Xi 等^[1]研究了催化剂 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\text{[PO}_4(\text{WO}_3)_4]$ (催化剂 A) 在丙烯环氧化反应过程中的变化, 提出了磷钨杂多酸盐反应控制相转移催化剂催化烯烃环氧化制环氧丙烷的反应机理. 图 1 为各催化剂的 IR 谱. 可以看出, 新鲜催化剂 (catalyst A) 和回收催化剂的 IR 谱非常接近. 均在 890 cm^{-1} 处出现吸收峰, 对应于 $\gamma_{\text{as}}(\text{W-O-W})$ 的振动吸收, 而在 840 cm^{-1} 处没有吸收峰. 相反化合物 II (催化剂

收稿日期: 2010-04-28.

联系人: 高 爽. Tel/Fax: (0411)84379248; E-mail: sgao@dicp.ac.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20233050, 20643006); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2003CB615805, 2009CB623505).

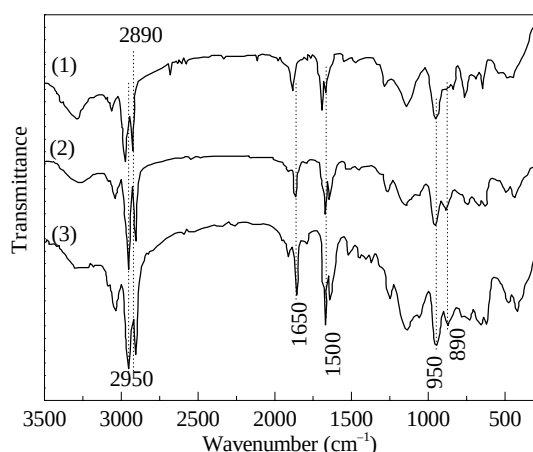


图 1 化合物 II、催化剂 A 和回收催化剂的 IR 谱

Fig. 1. IR spectra of the compound II, catalyst A, and recovered catalyst^[1]. (1) $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\{\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})_2(\text{O}_2)]_4\}$ (compound II); (2) $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PO}_4(\text{WO}_3)_4]$ (catalyst A); (3) Recovered catalyst of A.

A 与 H_2O_2 作用的产物) 在 890 cm^{-1} 处无明显吸收峰, 但在 840 cm^{-1} 处出现吸收峰, 对应于 $\gamma(\text{O}-\text{O})$, 即过氧键振动吸收. Venturello 等^[3]合成的催化剂 $[(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N}^+]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]\}^{3-}$ 中阴离子部分的结构见图 2, 其分子中 W 与 O 原子的配位数是 7, 可溶于一般的有机溶剂中. 不含活性氧的催化剂 A 和回收催化剂不溶于一般有机溶剂中, 而化合物 II 能溶于卤代烃等有机溶剂中. 催化剂 A 及其回收催化剂

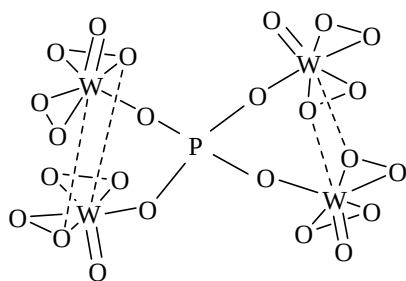


图 2 $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]\}^{3-}$ 结构示意图

Fig. 2. Structure of $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]\}^{3-}$.

中含有 W-O-W 键, 说明催化剂 A 中的同一分子中 O 原子数不足以满足 W 原子配位的要求, 所以 W 原子需与另一分子中的 O 配位, 形成 W-O-W 键, 从而生成不溶于有机溶剂的复杂分子聚合体. 当催化剂 A 与 H_2O_2 作用形成过氧键, 同一分子中与 W 配位的 O 个数增加, 削弱了 W 与其它分子中 O 作用的能力, 使大分子化合物变成小分子化合物而溶于有机溶剂中并进行催化反应. 可能的反应机理见图式 1.

催化剂 A 在反应前不溶于反应体系中, 在 H_2O_2 的作用下形成的化合物 II $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\{\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})_2(\text{O}_2)]_4\}$ 可溶于反应体系中, 是环氧化活性物种. 当 H_2O_2 随着烯烃环氧化反应的进行而耗尽时, $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\{\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})_2(\text{O}_2)]_4\}$ 又恢复到没有活性氧的起始状态, 而从反应体系中析出, 催化剂 A 通过反应控制完成了固-液-固相转移, 即反应控制相转移催化.

催化剂 A 的 ^{31}P MAS NMR 谱 (见图 3) 表明它是由不同磷钨杂多酸盐组成的混合物^[4], 其总包组成是 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PO}_4(\text{WO}_3)_4]$.

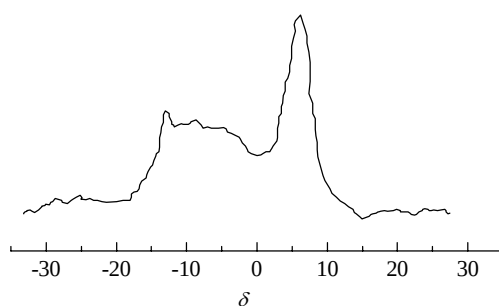
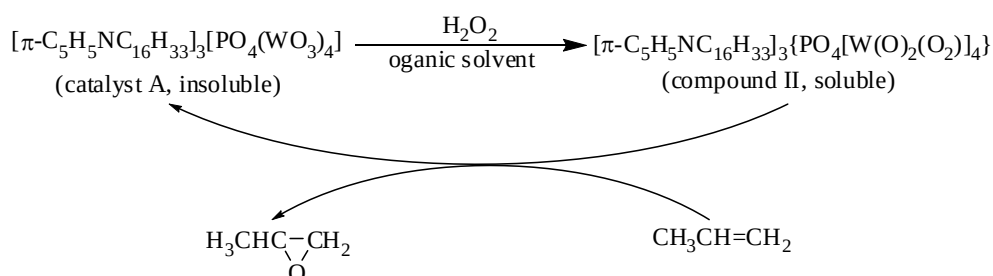


图 3 催化剂 A 的 ^{31}P MAS NMR 谱

Fig. 3. ^{31}P MAS NMR spectrum of catalyst A^[4].

Weng 等^[5]也研究了磷钨杂多酸盐在催化氧化苯甲醇制苯甲醛反应中的变化过程. 发现在反应开



图式 1 催化剂 A 催化丙烯环氧化制环氧丙烷

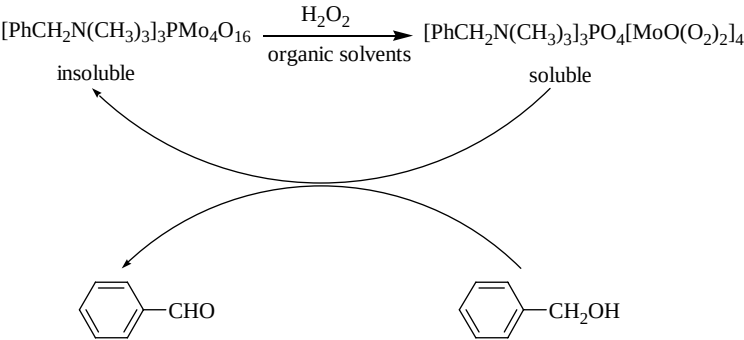
Scheme 1. Epoxidation of propylene catalyzed by catalyst A.

始时, 不溶的催化剂 $[\text{PhCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{PMo}_4\text{O}_{16}$ 在 H_2O_2 的作用下生成可溶的活性组分 $[\text{PhCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{PO}_4\{\text{MoO}(\text{O}_2)_2\}_4$ 催化醇氧化生成醛或酮, 当 H_2O_2 消耗完后, 又转化成 $[\text{PhCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{PMo}_4\text{O}_{16}$, 从体系中析出 (见图示 2).

杂多酸季铵盐类反应控制相转移催化剂的特点是它在反应过程中具有独特的溶解性, 而季铵盐阳离子对这种独特的溶解性影响很大^[1,5~8].

不同季铵盐取代的 $\text{Q}_3[\text{PO}_4(\text{WO}_3)_4]$ 催化剂上环

己烯环氧化反应结果见表 1^[1,8]. 由表可见, 催化剂 I 含有短链的四丙基季铵盐 ($\text{Q}^+ = [(\text{n-Pr})_4\text{N}]^+$), 在反应过程中不溶于反应介质, 所以转化率和选择性都较低, 分别为 60.6% 和 60.2%. 催化剂 A ($\text{Q}^+ = [\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]^+$) 是反应控制相转移催化剂, 具有很好的催化活性和选择性, 转化率和选择性分别为 90.6% 和 96.7%. 催化剂 II ($\text{Q}^+ = [(\text{C}_{18}\text{H}_{37})(\text{CH}_3)_2\text{N-CH}_2\text{Ph}]^+$), 虽然也具有很好的催化活性, 但它在反应前后都溶于反应介质中, 而难以分离.



图式 2 催化苯甲醇氧化过程
Scheme 2. The process of benzyl alcohol oxidation.

表 1 催化剂 $\text{Q}_3[\text{PO}_4(\text{WO}_3)_4]$ 中不同 Q^+ 对环己烯环氧化的影响
Table 1 Effect of Q^+ in $\text{Q}_3[\text{PO}_4(\text{WO}_3)_4]$ on cyclohexene epoxidation

Catalyst	Q^+	During epoxidation	After epoxidation	Conversion ^a (%)	Selectivity ^b (%)
I	$[(\text{n-Pr})_4\text{N}]^+$	insoluble	insoluble	60.6	60.2
A	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]^+$	soluble	insoluble	90.6	96.7
II	$[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{Ph}]^+$	soluble	soluble	96.5	85.8

Reaction conditions: cyclohexene: H_2O_2 molar ratio = 2:1, $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ 16 ml, 35 °C, 1.5 h.
^aConversion of cyclohexene based on H_2O_2 .
^bSelectivity for cyclohexene oxide based on cyclohexene.

翁志焕等^[5,7]也研究了磷钼杂多酸盐催化剂 $\text{Q}_3\text{PMo}_4\text{O}_{16}$ 中季铵盐对其催化的苯甲醇氧化制苯甲醛反应的影响 (见表 2). 结果表明, 当阳离子 Q^+ 是 $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ 或 $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$ 时, 催化剂不溶于反应体系, 所以转化率很低, 分别为 30.1% 和

27.8%, 但当以 $[\text{PhCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$ 为阳离子时, 催化剂具有反应时溶解和反应后析出的特点, 因而具有较高的催化活性, 转化率为 92.8%.

在反应控制相转移催化体系中, 催化剂在溶剂中经历了溶解-沉淀过程, 因此溶剂的选择也很重要^[9]. 在以 $[\text{PhCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{PMo}_4\text{O}_{16}$ 为催化剂的苯甲醇氧化反应中, 甲苯、二氯乙烷、和磷酸三丁酯不适宜作溶剂, 因为它们的极性不够大, 催化剂在整个反应过程中都是不溶的, 因此苯甲醇转化率都很低. 适当提高溶剂的极性, 如在乙腈, N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 或 N,N -二甲基乙酰胺 (DMA) 中催化剂表现出反应控制相转移催化特征, 并有良好的催化活性. 溶剂极性的变化也影响了催化剂回收率, 例如在乙

表 2 $\text{Q}_3\text{PMo}_4\text{O}_{16}$ 中不同的 Q^+ 对苯甲醇氧化的影响
Table 2 Effect of Q^+ in $\text{Q}_3\text{PMo}_4\text{O}_{16}$ on benzyl alcohol oxidation

Entry	Q^+	During reaction	After reaction	Conversion ^a (%)
1	$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$	insoluble	insoluble	30.1
2	$[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$	insoluble	insoluble	27.8
3	$[\text{PhCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$	soluble	insoluble	92.8

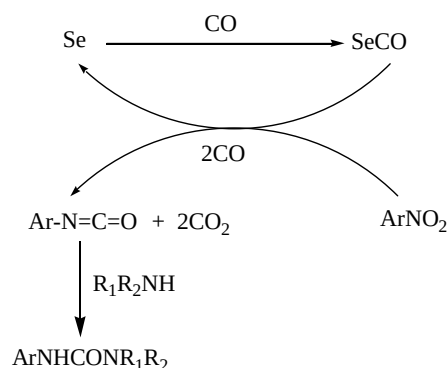
Reaction conditions: BzOH 20 mmol, H_2O_2 15 mmol, $\text{Q}_3\text{PMo}_4\text{O}_{16}$ 0.1 mmol, CH_3CN 10 ml, 80 °C, 3.5 h.
^aConversion of BzOH based on H_2O_2 .

腈中催化剂回收率为 87.6%, 而在 DMF 和 DMA 中时分别为 53.5% 和 43.8%. 因此催化剂只有在适合的溶剂中才能表现出反应控制相转移催化作用.

综上所述, 在甲苯、二氯乙烷或甲苯/磷酸三丁酯等中等极性溶剂的反应体系中, 季铵盐阳离子中 C 原子数目对形成反应控制相转移催化剂及其催化活性影响很大. 而当在乙腈、DMF 和 DMA 等强极性溶剂的反应体系中, 季铵盐阳离子中苄基对反应控制相转移催化剂的形成及其催化性能影响很大.

1.2 硒催化羰基化反应原理

张晓鹏等^[10]在研究 Se/CO 体系时发现, 催化剂 Se 具有反应控制相转移催化特征. Se 在反应前为固体, 与反应体系是不相溶的. 当在碱性环境中, 通入 CO 进行反应时, Se 和 CO 相互作用生成的 SeCO 溶于反应物中, 从而形成均相催化体系. SeCO 可以看作是被活化了的 CO, 容易接受亲核试剂的进攻而发生羰基化反应, 从而生成相应的羰基化合物, 后者再与胺反应得到脲类化合物. 生成的 Se 单质又以固态形式析出, 接着再参与下一次循环, 从而使催化反应能顺利地进行. 因此实现了均相催化中产物与催化剂的分离 (见图式 3).



图式 3 硒催化芳香族硝基化合物的羰基化反应中的反应控制相转移催化过程

Scheme 3. Reaction-controlled phase-transfer catalysis in the selenium-catalyzed carbonylation of nitroaromatics.

1.3 杂多酸催化酯化反应原理

Leng 等^[11]将含磺酸基的离子液与磷钨杂多酸结合, 合成了一种新型的用于酯化反应并具有反应控制相转移特性的催化剂 $[\text{MIMPS}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $[\text{PyPS}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $[\text{TEAPS}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. 该类催化剂在开始时完全溶解在反应原料中, 当原料完全反应转化成产物后, 由于催化剂在产物中的溶解度很小

而析出, 从而形成反应控制相转移催化.

1.4 反应控制相转移催化的定义

综上所述, 与传统的相转移催化不同, 此处的反应控制相转移催化是指催化剂形态在反应过程中发生变化, 即固态→液态→固态的过程, 而这种变化是由反应来控制的. 例如: 在磷钨杂多酸和磷钼杂多酸催化的氧化反应过程中, 催化剂在 H_2O_2 作用下, 由原来的不溶状态变为可溶状态, 从而发生均相催化氧化反应, 当 H_2O_2 消耗完后, 催化剂又由可溶状态变成不溶状态而从体系中分离出来. 在酯的反应中, 带有磺酸基离子液的磷钨杂多酸催化剂开始溶于多羟基的醇或多羧基化合物中, 发生催化酯化反应, 当酸和醇消耗完后, 由于催化剂不溶于产物酯中而以固态的形式析出而分离.

2 反应控制相转移催化的应用

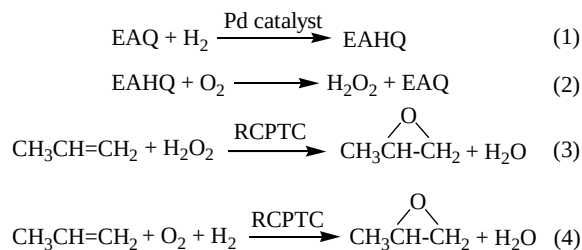
2.1 烯烃环氧化反应

烯烃环氧化是有机合成中一类重要的化学反应. 环氧化合物广泛用于石油化工、精细化工和有机合成等领域. 其中环氧丙烷 (PO) 就是一类重要的基础化工原料, 大量用于聚氨酯塑料、不饱和树脂及表面活性剂等生产. 2006 年全球环氧丙烷生产能力为 6.75×10^6 t/a, 其中我国为 1×10^6 t/a. 目前, 我国环氧丙烷需求年增长率为 4%. 氯醇法和共氧化法 (Halcon 法) 是目前工业生产 PO 的主要方法, 占世界总生产能力的 99% 以上, 其中 Halcon 法超过 60% 左右. 但我国 90% 企业采用氯醇法. 氯醇法生产过程中产生大量的含氯废水, 对环境造成严重污染; 而 Halcon 法以乙苯或异丁烷自动氧化产生的烷基过氧化氢为氧源, 使丙烯环氧化得到环氧丙烷, 同时产生大量的联产品苯乙烯或叔丁醇, 此法相对于氯醇法在环境保护和经济性等方面有一定优势, 但整个生产过程易受联产品市场的影响, 且投资大, 工艺复杂. 此外, 过酸法也可用于合成环氧化合物. 它常采用过乙酸, 仅限于小吨位、高附加值的环氧化合物的生产, 且不能用于一些对酸性敏感的环氧化合物的生产. 由于日益严格的环保要求, 研究环境友好的单独制备环氧化合物的催化氧化法已经越来越引起人们的重视, 近年来取得了突飞猛进的发展.

由日本住友公司开发的异丙苯共氧化法 (CHP 法), 解决了共氧化法中的联产品问题. 1983 年 Taramasso 等^[12]首次合成了钛硅分子筛 TS-1, 它在以 H_2O_2 水溶液为氧化剂的低温氧化反应中具有特殊的催化性能, 反应条件温和, 反应选择性高, 副产品为水, 对环境无害. 目前该过程的工业化已由 BASF-Dow 化学联合开发成功, Degussa 也宣布成功建成工业化生产装置. 国内该过程的工业化开发仍在进行中.

2.1.1 以原位 H_2O_2 为氧源的丙烯环氧化

以丙烯为原料, H_2O_2 水溶液为氧源, $\text{WO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ 为催化剂进行环氧化反应时, 由于环氧丙烷易溶于水且水解, 产率只有 30%^[13]. 为了解决这个问题, Xi 等^[1]提出了反应控制相转移催化原位 H_2O_2 氧化丙烯制备环氧丙烷的绿色路线 (见图式 4).



图式 4 原位 H_2O_2 与丙烯环氧化偶合过程

Scheme 4. The couple process of epoxidation of propylene with in situ H_2O_2 by reaction-controlled phase transfer catalysis (RCPTC).

通过将反应控制相转移催化剂 (RCPTC) $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\text{PW}_4\text{O}_{16}$ (催化剂 A) 对丙烯的环氧化反应, 与工业上生产 H_2O_2 的 2-乙基蒽醌 (EAQ)/2-乙基蒽氢醌 (EAHQ) 可逆循环过程相耦合, 将 2-乙基蒽氢醌被分子氧氧化产生的 H_2O_2 直接用于丙烯环氧化. 通过 2-乙基蒽醌/2-乙基蒽氢醌可逆循环体系, 分子氧被用做烯烃环氧化的氧源, 不同的是该过程中以三甲苯与磷酸三丁酯为混合溶剂^[14], 而工业上为重芳烃与磷酸三辛酯. 表 3 为催化剂 A 的循环使用性能. 由表可见, 当使用新鲜催化剂时, 环氧丙烷相对于 EAHQ 的产率为 86%, 丙烯生成环氧丙烷的选择性为 94%, 催化剂 A 的回收率为 90%; 每次不补加新鲜催化剂, 在循环使用第三次时, 环氧丙烷相对于 EAHQ 的产率为 83%, 略有下降; 而丙烯生成环氧丙烷的选择性仍为 94%. 可见, 催化剂稳

表 3 催化剂 A 的循环使用

Table 3 Results of recycle of catalyst A

Entry	$\text{C}_3\text{H}_6:\text{EAHQ}$ molar ratio	Yield ^a (%)	Selectivity ^b (%)
Fresh	2.5:1	86	94
Cycle 1	2.7:1	84	96
Cycle 2	2.4:1	83	92
Cycle 3	2.4:1	83	94

Reaction conditions: 75.0 ml of 0.42 mol/L EAHQ solution was oxidized with O_2 , and 31.5 mmol H_2O_2 is formed. EAHQ:fresh catalyst = 200:1 (molar ratio). At the end of the reactions, the catalyst was separated by centrifugation, washed with toluene, and used in the next reaction without addition of fresh catalyst.

^aYield of PO based on EAHQ.

^bSelectivity for PO based on propylene.

定性较高.

在催化剂 A 的基础上李坤兰^[15]和李健等^[16,17]又制备了四种组成不同的磷钨杂多酸盐催化剂 B, C, D 和 E, 并用 IR 对它们进行了表征, 结果见图 4. 由图可见, 由于制备方法不同, 这些催化剂与 Venturello 等^[3]的催化剂不同, 均不含活性氧, 在 842 cm^{-1} 处没有出现过氧键的吸收峰. 其中催化剂 A, C, D 和 E 中的活性氧在脱溶剂的过程中分解, 而催化剂 B 本身就没有活性氧.

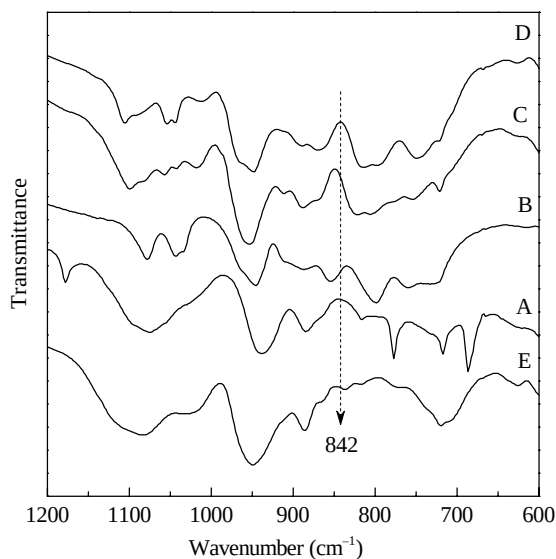


图 4 催化剂 A, B, C, D 和 E 的 IR 谱

Fig. 4. FT-IR spectra of the catalysts A, B, C, D and E.

ICP 分析表明, 催化剂 A, C, D 和 E 的 W/P 比在 3.3~4.8, 而催化剂 B 的 W/P 比相对较高, 为 7.5 (见表 4).

表 4 ICP 测试的结果

Table 4 Results of ICP characterization

Catalyst	Content (%)		Molar ratio of W/P
	P	W	
A	1.53	38.1	4.3:1
B	0.83	37.1	7.5:1
C	1.36	38.9	4.8:1
D	1.46	35.7	4.1:1
E	1.91	37.0	3.3:1

图 5 为上述催化剂的 ^{31}P MAS NMR 谱. 可以看出, 这些催化剂都是由不同 W/P 比物种组成的混合物. Salles 等^[18]报道 PW4, PW3 和 PW2 的 ^{31}P NMR 化学位移分别为 -3.5 , -1.6 和 -0.5 , 而 Duncan 等^[19]发现 PW4 和 PW12 的分别是 0.6 和 -18.5 . 尽管由于使用了不同的氘代溶剂和参照物, 他们得到的 PW4 的化学位移不同, 但可证明, 相对于低 W/P 的物种具有高 W/P 比的物种一般位于高场. 由图 5 可见, 催化剂 A, C, D 和 E 在 $\delta = 5$ 左右的谱峰都很明显, 具有低 W/P 比; 而催化剂 B 中则没有此谱峰, 因此 W/P 也较高.

综上所述可以判断, 位移在 $\delta = 5$ 左右的结构体可能就是丙烯环氧化活性中心 $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ 的前体. 在丙烯环氧化反应中, 该结构体丰度较高的催化剂 A, C, D 和 E 的活性均较高, 而催化剂 B 活性相对较低.

同时丙烯环氧化反应结果也证实了上述推断

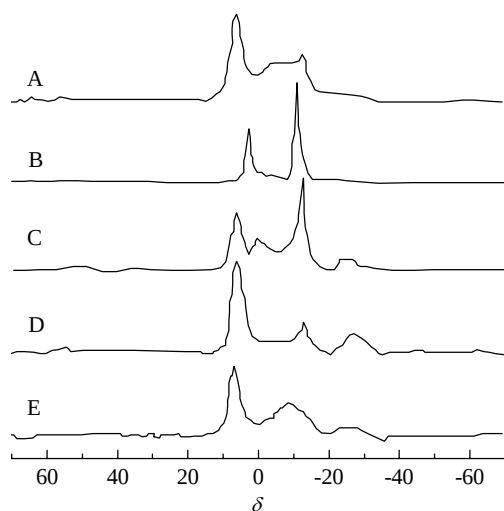
图 5 催化剂 A, B, C, D 和 E 的 ^{31}P MAS NMR 谱Fig. 5. ^{31}P MAS NMR spectra of the catalysts A, B, C, D, and E^[2].

表 5 不同催化剂催化丙烯环氧化

Table 5 Different catalysts for propylene epoxidation

Catalyst	Molar ratio of W/P	Yield ^a (%)
A	4.3:1	84.6
C	4.8:1	81.8
D	4.1:1	80.7
B	7.5:1	55.0
E	3.3:1	84.3

Reaction conditions: 50 ml in situ H_2O_2 solution, H_2O_2 :catalyst = 0.015 mol : 0.1 g, propylene 2.65 g, 65°C , 5 h.

^aYield of PO based on H_2O_2 .

(见表 5)^[4]. 催化剂 A, C, D 和 E 上环氧丙烷收率均在 80% 以上, 而 B 只有 55%.

近年来, 在该技术产业化研究过程中, 催化剂 D 已大批量稳定生产, 其循环稳定性也得到了详细的研究^[2], 结果见表 6. 由表可见, 7 次循环后催化剂 D 保持了良好的活性.

表 6 催化剂 D 在丙烯环氧化中的循环使用

Table 6 Recycle of catalyst D for propylene epoxidation

Catalyst	Yield ^a (%)	Catalyst recovery (%)
Fresh	82.6	95.3
Cycle 1	84.6	96.1
Cycle 2	83.3	95.8
Cycle 3	82.0	97.5
Cycle 4	81.7	96.6
Cycle 5	82.7	96.5
Cycle 6	82.5	94.5
Cycle 7	81.5	98.2

Reaction conditions: 70 ml of 0.32 mol/L EAHQ solution produced in a fixed-bed reactor with a $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst was oxidized with O_2 , and 20 mmol H_2O_2 was formed; EAHQ:fresh catalyst = 300:1 (molar ratio). At the end of each cycle, the catalyst was separated by centrifugation, washed with toluene, and used in the next reaction with addition of fresh catalyst to makeup for loss.

^aYield of PO based on EAHQ.

同时采用 IR 与 NMR 对回收催化剂进行了表征, 结果分别见图 6 和图 7. 图 6 比较了新鲜催化剂与第 7 次循环后回收催化剂的 FT-IR 谱. 可以看出, 这两个催化剂的谱图有所差异, 但均未出现过氧键的吸收峰 (842 cm^{-1}), 回收催化剂中 887 cm^{-1} 的峰可以归属为 $\gamma(\text{W-Ob-W})$ (共角) 振动.

由图 7 可见, 第一次循环后回收的催化剂结构有所变化, 但经几次循环后, 逐渐形成低 W/P 的单一物种, 并保持稳定. 可见, 催化剂 D 具有良好的稳定性.

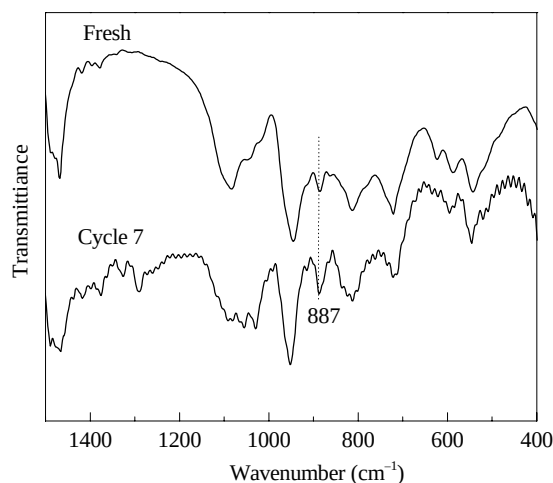


图 6 丙烯环氧化反应中的新鲜催化剂和回收催化剂 D 的 FT-IR 谱

Fig. 6. FT-IR spectra of the fresh and recovered catalyst D in propylene epoxidation.

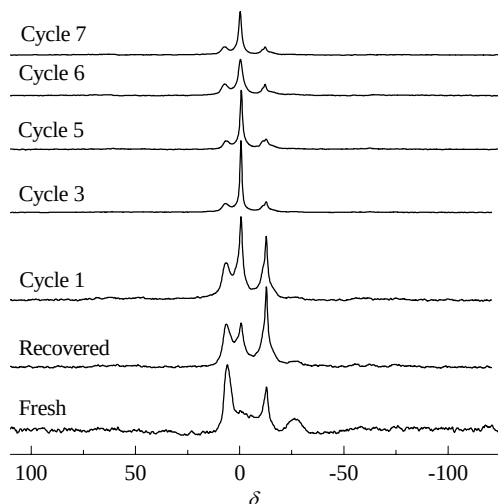


图 7 丙烯环氧化反应中的新鲜催化剂 D 及其回收催化剂的 ^{31}P MAS NMR 谱

Fig. 7. ^{31}P MAS NMR spectra of the recovered catalyst D and fresh one in propylene epoxidation.

2.1.2 以 H_2O_2 水溶液为氧源的烯烃环氧化反应

2.1.2.1 丙烯环氧化制环氧丙烷

由于环氧丙烷的水溶性且易水解, 以 H_2O_2 水溶液为氧源的杂多酸催化丙烯环氧化的研究甚少^[20], 而原位 H_2O_2 受蒽醌法自身工艺的限制, 直接用于丙烯环氧化的工作液中 H_2O_2 的浓度很低 (约 0.250 mol/kg), 使得环氧化效率降低. 另外, 将蒽醌、重芳烃 (或甲苯)、磷酸三辛酯 (或磷酸三丁酯) 等与产物一起进入环氧化分离工段, 也会给精馏分离带来许多

不便. 因此, 为了提高生产效率和降低分离成本, 对有 H_2O_2 生产装置的工厂来说, 直接用 H_2O_2 水溶液作氧化剂仍是一个值得考虑的工艺路线.

Gao 等^[21]首先以 52% H_2O_2 水溶液为氧源, 磷酸三丁酯/甲苯为溶剂, 在催化剂 A 的作用下进行丙烯环氧化反应. 催化剂回收率为 94%, 环氧丙烷选择性为 92%, 产率 91%, 其中双溶剂体系的两种溶剂比对环氧化反应的影响见表 7. 可以看出, 环氧丙烷收率和选择性以及催化剂回收率都先随磷酸三丁酯: 甲苯比的增加而增加, 至 3:4 时最佳, 随后开始下降. 由于环氧丙烷易水解生成二醇, 因此水的存在不利于环氧化反应, 而当磷酸三丁酯: 甲苯的比到 3:4 时, 磷酸三丁酯的极性使水油两相成为一相, 因此由 H_2O_2 水溶液带的水对环氧化反应的影响就很小了. 有趣的是, 过量的磷酸三丁酯却起到相反的作用, 这可能是由于催化剂本身是由两部分组成, 阴阳离子有着相反的溶解性, 当磷酸三丁酯过量时, 即使在 H_2O_2 的作用下, 催化剂也不能很好地溶解在反应体系中, 因此催化活性降低.

表 7 不同 TBP/甲苯的体积比对环氧丙烷产率的影响

Table 7 Effect of different volume ratios of TBP/toluene on PO yield

TBP/toluene volume ratio	Yield ^a (%)	Conversion ^b (%)	Selectivity ^c (%)	Catalyst recovery (%)
Toluene	18.1	66.9	27.0	70.4
1:3	68.6	84.5	80.9	86.8
1:2	82.0	98.4	83.3	86.2
3:4	90.4	98.2	92.0	94.0
1:1	85.8	97.2	87.8	85.8
2:1	56.3	72.2	78.0	27.7
3:1	33.5	46.4	72.2	59.1
TBP	31.5	39.8	79.6	66.0

Reaction conditions: solvent volume 70 ml, reaction time 4.5 h, reaction temperature 65 °C. TBP—Tributyl phosphate.

^aYield of PO based on H_2O_2 .

^bConversion of propylene based on H_2O_2 .

^cSelectivity for PO based on propylene.

在以 H_2O_2 水溶液为氧化剂时, 由于水含量较高, 容易导致环氧丙烷水解生成丙二醇, 因此抑制环氧丙烷的水解是提高环氧丙烷收率的一个重要手段. 金国杰等^[22]以 H_2O_2 水溶液为氧化剂, 考察了添加剂磷酸氢盐或磷酸二氢盐对反应控制相转移催化剂 ($\{[\text{C}_{16}\text{H}_{33}(70\%)+\text{C}_{18}\text{H}_{37}(30\%)](\text{CH}_3)_3\text{N}\}[\text{PW}_4\text{O}_{16}]\})$ 催化丙烯环氧化反应性能的影响, 结果见表 8. 结果表明, 当不加添加剂时, 环氧丙烷水解较为剧烈; 而

表 8 添加剂对丙烯环氧化催化剂性能的影响

Table 8 Effect of additives on catalytic performance of the catalyst for PO epoxidation

Additive (n/mmol)	Solvent	Conversion of H ₂ O ₂ (%)	Selectivity for H ₂ O ₂ (%)	
			PO	PG
—	PhCH ₃ -TPB	83.9	17.6	56.3
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O ₂ /0.057	PhCH ₃ -TPB	83.3	26.9	41.5
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O ₂ /0.114	PhCH ₃ -TPB	87.9	39.2	30.4
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O ₂ /0.228	PhCH ₃ -TPB	92.0	65.0	9.3
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O ₂ /0.285	PhCH ₃ -TPB	93.3	64.0	4.4
—	chloroform	91.0	26.9	41.2
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O ₂ /0.285	chloroform	96.8	63.1	2.7
NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O ₂ /0.282	PhCH ₃ -TPB	88.7	40.7	29.6
NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O ₂ /0.423	PhCH ₃ -TPB	88.7	44.6	30.7
NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O ₂ /0.481	PhCH ₃ -TPB	92.4	45.5	30.6
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O ₂ /0.168	PhCH ₃ -TPB	89.8	58.2	15.5
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O ₂ /0.229	PhCH ₃ -TPB	92.8	60.5	8.5
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O ₂ /0.279	PhCH ₃ -TPB	91.0	53.4	4.3

Reaction conditions: 31.8% H₂O₂ 5 ml, catalyst 0.3 g, 500 r/min, 1.1 MPa, 60 °C, 5 h. PO: propylene oxide; PG: propylene glycol; TPB: tributyl phosphate.

加入适量的添加剂则可有效抑制环氧丙烷的水解。其中磷酸氢盐比磷酸二氢盐的抑制效果更优,磷酸氢钾比磷酸氢钠更佳。当添加剂存在时,氯仿是一种较好的溶剂。

He 等^[23]以乙腈为溶剂, H₂O₂ 水溶液为氧源, 研究了反应控制相转移催化剂 {[C₁₆H₃₃(70%) + C₁₈H₃₇(30%)](CH₃)₃N}[PW₄O₁₆]催化丙烯环氧化反应性能。结果表明, 在适宜的反应条件下, H₂O₂ 的转化率为 98.6%, 环氧丙烷选择性为 97.2%, 催化剂可循环使用。

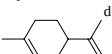
2.1.2.2 多种非官能团烯烃环氧化

磷钨杂多酸盐反应控制相转移催化剂对多种烯烃环氧化反应都具有较高的催化活性, 表 9 为以 H₂O₂ 水溶液为氧源时催化剂 B 催化多种烯烃环氧化反应结果^[15]。

由表可见, 环己烯环氧化活性最高, 在最短的时间内转化率最高。对于直链端烯而言, 它们的反应活性与其 C 数有关, C 数越多, 反应活性越低。例如, 在相近的反应条件下, 1-辛烯反应 4 h 后的转化率为 90.6%, 而 1-十二烯反应 5 h 转化率仅为 81.9%。苯乙烯分子中由于存在苯环, 导致烯键电子云密度下降, 因此不利于亲电性氧的进攻。在添加剂 Na₂HPO₄-NaH₂PO₄ 存在下, 反应 6 h 环氧苯乙烷

表 9 催化剂 B 催化多种烯烃环氧化

Table 9 Epoxidation of olefins catalyzed by catalyst B

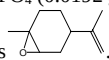
Olefin	Reaction temperature (°C)	Reaction time (h)	Conversion ^a (%)	Selectivity ^b (%)
Cyclohexene	60	1	99.3	99.5
1-Octene	60	4	90.6	94.4
1-Dodecene	60	5	81.9	96.8
Styrene ^c	60	6	81.3	—
	35	1.5	83.7	98.5

Reaction conditions: olefins 15 mmol, catalyst B 0.05 g, olefins:H₂O₂: catalyst B = 600:200:1 (molar ratio).

^aConversion based on H₂O₂.

^bSelectivity based on cyclohexene.

^cNa₂HPO₄-NaH₂PO₄ (0.0192 g) was added.

^dThe product was .

收率为 81.3% (相对于 H₂O₂)。烯烃的环氧化反应结果表明, 当底物中同时存在环内烯键和端位烯键时, 环内烯键的活性大于端位烯键的。可见, 烯烃环氧化反应活性次序为: 内烯 > 端烯 > 苯乙烯。

研究还发现, 如果用 30% H₂O₂ 水溶液为氧源, 在没有添加剂的条件下, 环己烯经环氧化反应后, 部分回收的催化剂结构将向具有 Keggin 结构的磷钨杂多酸盐转化^[24,25], 因此回收催化剂的活性也势必降低。

在 H₂O₂ 存在条件下, [PhCH₂N(CH₃)₃]PMo₄O₁₆ 可催化烯烃环氧化反应^[26]。在 70 °C 时环己烯、1-辛烯和 1-十二烯转化率 (67%~72%, 相对烯烃理论转化率为 75%) 和选择性 (94%~99%) 均较高。催化剂可循环使用, 在环己烯和 1-辛烯环氧化反应中催化剂回收率为 87%。3 次循环实验结果表明, 回收催化剂的活性和选择性与新鲜催化剂的一样, 说明该催化剂具有好的稳定性。

有研究表明^[18], 在 H₂O₂ 水溶液氧化柠檬烯的两相反应体系中, 磷钨杂多酸盐催化活性是磷钼杂多酸盐的 30 倍。同样现象也出现在反应控制相转移催化氯丙烯环氧化反应中, 如采用催化剂 [PhCH₂N(CH₃)₃]PMo₄O₁₆ 于 70 °C 反应 18 h, 没有环氧氯丙烷生成, 而以前面提及的磷钨杂多酸盐催化剂 D 为催化剂, 在 65 °C 反应 4 h, 环氧氯丙烷生成收率大于 85%。

Ding 等^[27,28]和 Zhao 等^[29]设计并合成了一类结

构为 $\text{Q}_3\text{PW}_4\text{O}_{32}$ 的反应控制相转移催化剂, 当 $\text{Q} = [\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3]$ 和 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3]$ 时, 在乙酸乙酯为溶剂的条件下, 该催化剂具有反应控制相转移特性, 可以催化烯烃环氧化反应, 而 $\text{Q} = [(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 的催化剂在二氧六环溶剂中具有反应控制相转移特性, 可以催化烯烃环氧化反应, 结果见表 10. 由表可见, 三种催化剂均可回收循环使用, 并保持较高的催化活性.

表 10 $\text{Q}_3\text{PW}_4\text{O}_{32}$ 催化烯烃环氧化反应Table 10 Epoxidation of olefins catalyzed by $\text{Q}_3\text{PW}_4\text{O}_{32}$

Substrate	Product	Selectivity (%)			Yield (%)		
		A	B	C	A	B	C
Cyclohexene	cyclohexene oxide	94	92	98	88	83	97
Styrene	styrene oxide	96	97	97	95	96	96
1-Heptene	heptene oxide	99	97	97	91	94	83
1-Octene	octene oxide	99	99	99	89	98	97
1-Dodecene	dodecene oxide	97	97	97	96	96	87

A = $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3]_3\text{PW}_4\text{O}_{32}$, B = $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3]_3\text{PW}_4\text{O}_{32}$, C = $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{PW}_4\text{O}_{32}$.

表 11 为催化剂 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3]_3\text{PW}_4\text{O}_{32}$ 催化辛烯环氧化反应的循环使用结果. 由表可见, 反应 5 次后, 1-辛烯转化率由 90% 降到 88%, 选择性均为 99%, 说明催化剂具有很好的稳定性. 由新鲜催化剂和回收催化剂及反应过程中溶液中 P 物种的 ^{31}P MAS NMR 谱 (见图 8 和 9) 可知, $\text{Q}_3\text{PW}_4\text{O}_{32}$ 是一种含有不同 W/P 比的磷钨杂多酸盐的混合物, 在反应过程中与 H_2O_2 作用之后生成活性物种 PW4 和 PW3, 当 H_2O_2 耗尽时, 溶解在反应体系中的杂多阴离子又聚合成分子量大小的含 PW12 和含低 W/P 比物质的混合物, 而由反应体系中析出.

环氧环己烷是一类重要的精细化工中间体, 主要用于制备杀虫剂克螨特. 2003 年, 反应控制相转

表 11 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3]_3\text{PW}_4\text{O}_{32}$ 在 1-辛烯环氧化反应中的循环结果Table 11 Epoxidation of 1-octene on $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3]_3\text{PW}_4\text{O}_{32}$ catalyst for different cycles

Cycle times	Conversion (%)	Selectivity (%)
1	90	99
2	91	99
3	92	99
4	89	99
5	88	99

Reaction conditions: 3 mmol 1-octene, 0.75 mmol H_2O_2 , 30 mg catalyst, 3 ml ethyl acetate, reaction temperature 65°C , 2 h

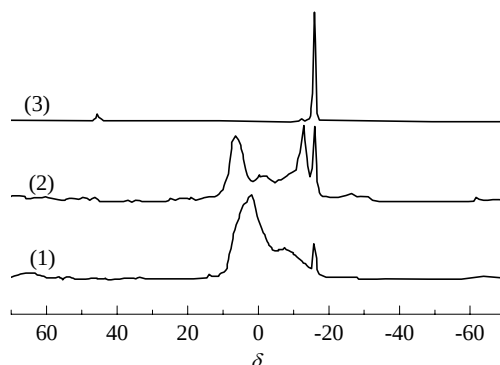
图 8 新鲜催化剂 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3]_3\text{PW}_4\text{O}_{32}$ 及其循环 1 次后和催化剂 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 的 ^{31}P MAS NMR 谱

Fig. 8. ^{31}P MAS NMR spectra of the fresh catalyst of $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3]_3\text{PW}_4\text{O}_{32}$ (1), the above catalyst of cycle 1 (2) and the catalyst of $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (3) [29].

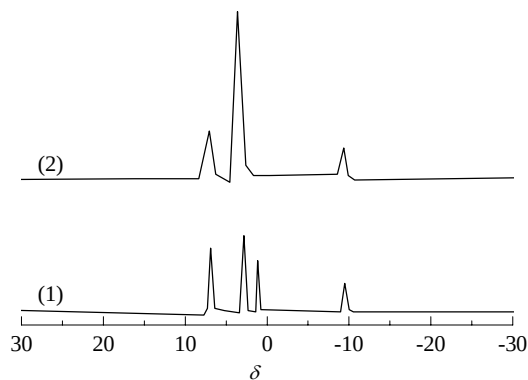
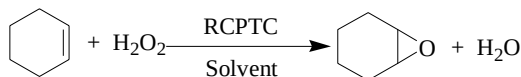
图 9 H_2O_2 处理过的新鲜催化剂 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3]_3\text{PW}_4\text{O}_{32}$ 和 H_2O_2 处理过的循环 1 次的催化剂 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3]_3\text{PW}_4\text{O}_{32}$ 的 ^{31}P NMR 谱

Fig. 9. ^{31}P NMR spectra of the fresh catalyst $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3]_3\text{PW}_4\text{O}_{32}$ treated with H_2O_2 (1) and the above catalyst of cycle 1 treated with H_2O_2 (2) [29].

移催化环己烯制环氧环己烷工艺产业化试车成功 (见图式 5), 两条年产 1000 t 环氧环己烷的生产线已建成投产. 在循环使用过程中该工业催化剂保持了与新鲜催化剂相似的组成和活性, 是一种环境友好的生产环氧环己烷的绿色新工艺 [2].

Li 等 [30] 将反应控制相转移催化剂 $[\text{PhCH}_2\text{N-}$



图式 5 环己烯环氧化

Scheme 5. Epoxidation of cyclohexene.

$(\text{CH}_3)_3\text{PW}_9\text{O}_{34}$ 用于环己烯的环氧化反应. 在该反应体系中, H_2O_2 的转化率为 100%, 环氧环己烷收率为 87.1%. 并且 IR 结果表明, 新鲜催化剂和回收催化剂具有相同的吸收峰, 说明催化剂结构非常稳定, 可循环使用.

研究表明以氯仿为溶剂, H_2O_2 水溶液为氧源, 催化剂 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ 催化环己烯环氧化反应的活性不如 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$ 催化剂^[24,31], 也就是说, PW11 的催化活性低于 PW4.

2.1.2.3 氯丙烯环氧化制环氧氯丙烷

环氧氯丙烷 (ECH) 是一种重要的有机化工原料和中间体, 广泛应用于环氧树脂、氯醇橡胶的生产.

李健等^[16,17]以常用的约 30% H_2O_2 水溶液为氧源, 以二氯乙烷为溶剂, 系统研究了磷钨杂多酸盐反应控制相转移催化剂对氯丙烯环氧化两相反应的催化活性. 结果表明, 该催化剂具有很高的活性, 环氧氯丙烷产率可达 88.3%, 且催化剂可回收. 在水-油两相反应条件下, 催化剂对氯丙烯的环氧化活性与溶剂种类有关, 二氯乙烷比甲苯好, 而溶剂二氯乙烷用量也直接影响环氧氯丙烷的产率.

反应机理研究表明, $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\text{PW}_4\text{O}_{16}$ 催化剂经 H_2O_2 作用后, 由不同磷钨杂多酸盐物种的混合物转化成一种或两种结构比较单一的活性物种 (见图 10), 可能为 PW3 或 PW4 物种.

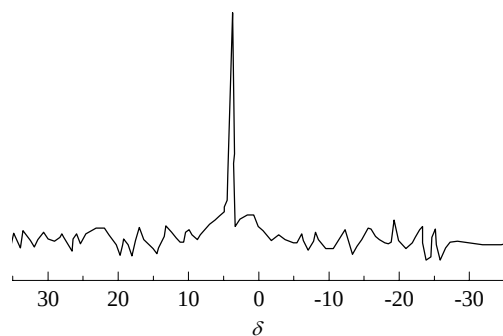


图 10 氯丙烯环氧化反应过程中的有机相的 ^{31}P NMR 谱
Fig. 10. ^{31}P NMR spectrum of organic phase during epoxidation of allyl chloride^[17].

杨洪云等^[32]也对该体系进行了研究, 他们以 H_2O_2 水溶液为氧化剂, 采用反应控制相转移催化剂 $\{[\text{C}_{16}\text{H}_{33}(70\%)+\text{C}_{18}\text{H}_{37}(30\%)](\text{CH}_3)_3\text{N}\}[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$ 催化氯丙烯进行环氧化反应合成环氧氯丙烷, 考察了反

应条件对环氧化反应的影响. 结果表明, 在乙腈溶剂中, 催化剂回收困难, 而在氯仿溶剂中, 催化剂容易回收, 但环氧氯丙烷选择性低, 加入适量的助剂 K_2HPO_4 可抑制环氧氯丙烷的水解, 从而提高了环氧氯丙烷选择性. 氯丙烯环氧化反应适宜条件为: 以氯仿为溶剂, K_2HPO_4 用量 (相对于总反应物质量分数) 0.04%, $m(\text{氯丙烯}):m(\text{H}_2\text{O}_2) = 5.0$, $m(\text{催化剂}):m(\text{H}_2\text{O}_2) = 1.0$, 50 °C 反应 4 h. 在此反应条件下, H_2O_2 转化率为 96.4%, 环氧氯丙烷选择性和收率分别为 89.4% 和 86.2%, 该催化剂的稳定性好, 回收催化剂的性能接近新鲜催化剂 (见表 12).

表 12 $\{[\text{C}_{16}\text{H}_{33}(70\%)+\text{C}_{18}\text{H}_{37}(30\%)](\text{CH}_3)_3\text{N}\}[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$ 催化剂的循环使用性能

Table 12 Recycling of catalyst $\{[\text{C}_{16}\text{H}_{33}(70\%)+\text{C}_{18}\text{H}_{37}(30\%)](\text{CH}_3)_3\text{N}\}[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$

Catalyst recycled time	Conversion of H_2O_2 (%)	Selectivity for ECH (%)	Yield of ECH (%)	Recovery of catalyst (%)
Fresh	96.4	89.4	86.2	96.1
1	96.5	90.1	86.9	95.4
2	94.9	90.3	85.7	94.0
3	95.2	87.2	83.0	92.1
4	96.4	85.1	82.0	90.0

Reaction conditions: allyl chloride 10.0 g, 50% H_2O_2 solution 4.0 g, catalyst 2.0 g, chloroform 60 ml, K_2HPO_4 mass fraction 0.04%, 50 °C, 4 h.

然而上述方法中要使用大量有机溶剂, 这与绿色化学的要求不相符^[33]. 因此, Li 等^[34]以 H_2O_2 水溶液为氧源, 在无溶剂条件下研究了氯丙烯氧化制备环氧氯丙烷 (见图式 6). 结果表明, 在无溶剂条件下, 添加 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 或 NaHCO_3 , 反应控制相转移催化剂 $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\text{PW}_4\text{O}_{16}$ 表现很高的催化活性和稳定性. 当氯丙烯: H_2O_2 :催化剂 (摩尔比) 为 800:100:1 的条件下, 65 °C 反应 2 h 环氧氯丙烷的收率达 88.7%, 催化剂循环 2 次后环氧氯丙烷收率仍可达 85.0%. 通过对氯丙烯无溶剂条件下环氧化的动力学研究, 确定了在氯丙烯环氧化反应中, 当氯丙烯: H_2O_2 为 8:1 时, H_2O_2 反应级数为 0 级, 反应活化能为 52 kJ/mol.



图式 6 氯丙烯环氧化

Scheme 6. Epoxidation of allyl chloride.

在此研究基础上, 张生军^[35]对催化剂的循环反应进行了深入研究, 发现适当添加剂的加入可有效地稳定磷钨杂多酸盐催化剂的组成 (见图 11)。

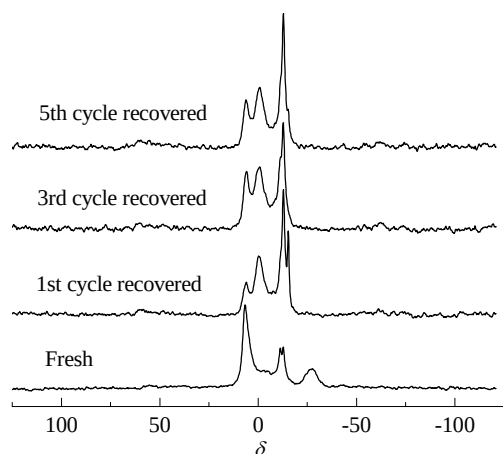


图 11 氯丙烯环氧化反应的新鲜催化剂 D 和回收催化剂的 ^{31}P MAS NMR 谱

Fig. 11. ^{31}P MAS NMR spectra of the fresh and recovered catalyst D in the epoxidation of allyl chloride.

由图可见, 当同时补加新鲜催化剂和添加剂于氯丙烯环氧化循环中时, 催化剂结构趋于稳定, 经一次循环后催化剂结构发生了较大变化, 但 3 次循环与 5 次循环后催化剂结构则变化很小. 在氯丙烯: H_2O_2 :催化剂摩尔比为 400:100:1 条件下, 考察了催化剂的循环使用性能, 结果见表 13, 可以看出, 催化剂重复使用 5 次, 环氧氯丙烷收率保持在 83% 以上。

2.2 醇氧化

醇选择氧化生成相对应的羰基化合物是重要的有机合成反应. Li 等^[36]、张生军和 Zhang 等^[37~39]将反应控制相转移体系用于醇的选择性氧化反应中, 取得了很好的结果. 在无溶剂条件下反应控制相转移催化剂 $[(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{PW}_4\text{O}_{16})]$ 催化醇的氧化反

表 13 催化剂 D 的循环使用性能

Table 13 Recycling of catalyst D

Catalyst	Yield (%)
Fresh	87.8
Cycle 1	86.5
Cycle 2	85.8
Cycle 3	85.0
Cycle 4	83.5
Cycle 5	83.6

Reaction conditions: allyl chloride 10 g, allyl chloride: H_2O_2 :catalyst D (molar ratio) = 400:100:1, 50 °C, 4 h.

应中, 底物: H_2O_2 :催化剂摩尔比为 300:200:1, 90 °C 下反应, 2-辛醇氧化反应循环 4 次, 平均产率为 86%, 选择性为 99%, 催化剂平均回收率为 97% (见表 14)。

表 14 2-辛醇的氧化循环

Table 14 The oxidation cycle of octan-2-ol

Cycle	Time (h)	Yield of octan-2-one (%)	Selectivity for octan-2-one (%)	Catalyst recovery efficiency ^a (%)
Fresh	5	92.0	99.4	93.2
1st	5	90.0	98.6	98.0
2nd	4.3	86.2	99.9	100
3rd	4	83.6	99.3	96.6
4th	4.3	82.0	99.3	100

Reaction conditions: octan-2-ol 15 mmol, H_2O_2 10 mmol, catalyst 0.05 mmol, 90 °C. The fresh catalyst was supplied if the amount of recovered catalyst was not equal to the initial amount after reaction.

^aThe weight ratio of the recovered catalyst to the initial catalyst added.

由表 15 可知, 当伯醇和仲醇同时存在时, 该催化剂可以选择性地催化仲醇氧化而伯醇很少被氧化, 特别是在同一分子内若同时存在伯羟基和仲羟基时, 可选择性地催化仲羟基的氧化而不影响伯羟基, 例如 2-乙基-1,3-己二醇氧化时仲醇氧化产物酮的产率与选择性分别为 88% 和 84%, 主要氧化产物为 3 位的羟基氧化产物酮, 而无端位羟基氧化产物。

表 15 伯仲醇的无溶剂氧化对比

Table 15 The comparison between primary and secondary alcohol oxidation

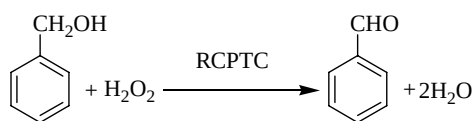
Entry	Substrate	Product	Time (h)	Yield ^a (%)	Selectivity ^b (%)
1	octan-1-ol	octaldehyde	4	8.3	13.7
2	octan-2-ol	2-octanone	4	74.3	93.5
3 ^c	octan-1-ol + octan-2-ol	octaldehyde	4	9.7	32.0
		2-octanone	4	61.0	99.0
4	2-ethyl-1,3-hexanediol	3-methoxyl-4-heptanone	5	88.0	84.0

Reaction conditions: alcohol 10 mmol, H_2O_2 10 mmol, catalyst 0.05 mmol, 90 °C. ^aYield of ketone or aldehyde. ^bSelectivity for ketone or aldehyde.

^cOctan-1-ol 10 mmol, octan-2-ol 10 mmol, H_2O_2 10 mmol, catalyst 0.05 mmol.

结果表明,经多次循环后催化剂结构与组成发生了一定的变化.新鲜催化剂 $[(C_{16}H_{33}N(CH_3)_3-PW_4O_{16})]$ 主要为PW4, PW11及其他一些磷钨高聚物组成.随着循环反应的进行,其组成逐渐变为以PW11为主、PW11单一组成和PW11与PW12混合组成,最后基本完全变为PW12.可见,由多组分的混合催化剂逐渐变为单一组分具有稳定结构的催化剂.

Weng等^[6]采用一系列磷钨杂多酸盐为反应控制相转移催化剂,进行苯甲醇氧化生成苯甲醛的反应(见图式7),结果见表16.



图式7 苯甲醇氧化制苯甲醛

Scheme 7. Oxidation of benzyl alcohol for benzaldehyde.

当 $PW_{11}O_{39}^{7-}$, $PW_9O_{34}^{9-}$, $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$, $SiW_{11}O_{39}^{8-}$ 为阴离子, $[PhCH_2N(CH_3)_3]^+$ 为反荷阳离子,所生成的催化剂具有溶解-析出现象.由表16可见,除了 $Q_6P_2W_{18}O_{62}$,其他催化剂对苯甲醇的氧化反应都表

现出很高的活性和选择性,其中 $Q_7PW_{11}O_{39}$ 和 $Q_9PW_9O_{34}$ 的活性最高,表明具有Lacunary结构的催化剂($Q_7PW_{11}O_{39}$, $Q_9PW_9O_{34}$)的活性高于具有Keggin结构的催化剂,而后者又高于具有Dawson结构的催化剂($Q_6P_2W_{18}O_{62}$, $Q_{10}P_2W_{17}O_{60}$).另外,磷钨杂多酸催化剂的活性高于硅钨杂多酸.反应完成后,催化剂可方便地回收,直接用于下次反应.

Guo^[40]发现 $[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]_4W_{10}O_{32}$ 十钨酸季铵盐也具有反应控制相转移催化特性,于90℃反应12~17 h, 1-己醇和1-辛醇分别被氧化成1-己酸和1-辛酸,产率为86.2%~93.7%,选择性为93.5%~98.8%,当 H_2O_2 消耗完后,催化剂可从水相中析出,过滤循环使用.

磷酸盐也是一种用于醇氧化制醛酮的反应控制相转移催化剂^[5,7,41,42].在以 $[PhCH_2N(CH_3)_3]_3-PMo_4O_{16}$ 为催化剂的氧化反应体系中,伯醇可以高选择性地氧化生成醛,结果见表17.由表可见,在相同反应条件下,环状的脂肪仲醇比典型的芳香醇活性高,而后的活性又高于脂肪链醇.在直链脂肪醇中,1-辛醇的氧化活性低于1-己醇,表明随着醇中C数的增加,其反应活性降低.催化剂循环使用3

表16 磷钨杂多酸催化苯甲醇氧化反应

Table 16 Oxidation of BzOH by heteropolytungstates

Anion	Q^+	Solvent	Time (h)	Solubility of catalyst		Conversion (%)
				During reaction	After reaction	
$PW_{12}O_{40}^{3-}$	BTMA	DMAc	1.8	Soluble	Soluble	14.3
$PW_{11}O_{39}^{7-}$	BTMA	DMAc	0.5	Soluble	Insoluble	86.2
$PW_9O_{34}^{9-}$	BTMA	DMAc	0.5	Soluble	Insoluble	85.5
$P_2W_{18}O_{62}^{6-}$	BTMA	acetonitrile	0.4	Soluble	Insoluble	3.6
$P_2W_{17}O_{60}^{10-}$	CPC	DMAc	3.0	Soluble	Soluble	35.6
$SiW_{11}O_{39}^{8-}$	BTMA	acetonitrile	3.5	Soluble	Insoluble	72.6
$SiW_{10}O_{36}^{8-}$	CPC	DMAc	3.0	Soluble	Soluble	85.6

BTMA: $[PhCH_2N(CH_3)_3]^+$; CPC: $[CH_3(C_{15}H_{30})C_5H_5N]^+$.

表17 $[PhCH_2N(CH_3)_3]_3PMo_4O_{16}$ 对醇的催化氧化性能

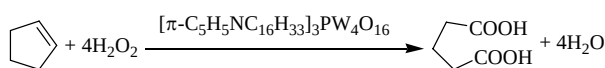
Table 17 Oxidation of alcohols catalyzed by $[PhCH_2N(CH_3)_3]_3PMo_4O_{16}$

Substrate	Product	Time (h)	Conversion (%)	Catalyst recovery ratio (%)
		3.5	92.8	87.6
		4.0	95.2	85.4
		5.0	81.9	84.3
		4.0	76.4	87.4
		4.5	42.0	79.5
		5.0	72.8	86.5
		3.5	67.7	89.6

次, 苯甲醇转化率分别为 86.8%, 89.3% 和 87.2%, 催化剂回收率分别为 91.1%, 89.4% 和 87.5%, 可见, 催化剂表现出较高的稳定性。

2.3 烯烃的双键断裂

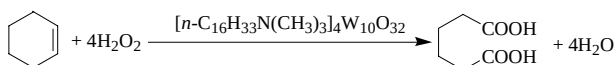
戊二酸、己二酸和三甲基己二酸等二羧酸是合成聚酰胺、聚酯、塑料制品和润滑油的重要原料^[43]。Chen 等^[44]以 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\text{PW}_4\text{O}_{16}$ 为催化剂, 采用 50% H_2O_2 水溶液氧化环戊烯断链生成戊二酸 (见图式 8)。在该体系中戊二酸收率为 83.1%, 催化剂具有反应控制相转移特性。



图式 8 环戊烯氧化制戊二酸

Scheme 8. Oxidation of cyclopentene for glutaric acid.

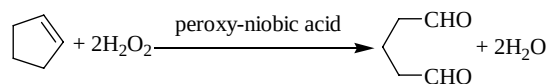
2003 年郭明林^[45]以十钨酸季铵盐或十二钨酸季铵盐为催化剂 (催化剂 I, II, IV 分别为 $[n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$, $[n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), 30% H_2O_2 水溶液直接氧化环己烯制己二酸 (见图式 9), 在催化剂 I, II, IV 作用下, 己二酸产率分别为 78.8%, 66.0% 和 75.4%, 其中 I 和 II 在反应过程中具有反应控制相转移特性, 回收催化剂 I 的活性与新鲜的一样。



图式 9 环己烯氧化制己二酸

Scheme 9. Cyclohexene oxidation for adipic acid.

戊二醛 (GA) 是一种重要的精细化工原料, 目前工业上主要采用丙烯醛路线生产, 反应路线复杂, 原料昂贵且不易得, 因此人们一直致力于新路线的开发^[46]。Chen 等^[47,48]开发了一种新的催化体系, 由环戊烯直接氧化断链一步生成戊二醛 (见图式 10)。在以 H_2O_2 水溶液为氧源, 乙醇为溶剂, 过氧铌酸 ($\text{Nb}_2(\text{O}_2)_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 为反应控制相转移催化剂的条件下, 环戊烯转化率为 100%, 戊二醛收率为 72%, 每次反应后催化剂的回收率 > 95%。10 次反应后回收催化剂中铌的含量 (为 ~45.1%) 与新鲜催化剂中的 (~45.3%) 一致。IR 结果表明, 新鲜催化剂和回收催化剂在 860 cm^{-1} 处都有吸收峰, 这是 $\gamma(\text{O}-\text{O})$ 的特征峰, 表明催化剂中含有过氧铌酸。10 次回收催化剂



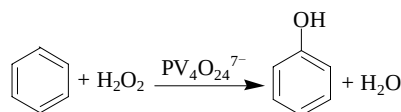
图式 10 环戊烯氧化制戊二醛

Scheme 10. Cyclopentene oxidation for glutaraldehyde.

活性与新鲜的一样, 但催化剂在反应过程中的变化还不清楚。

2.4 苯氧化制苯酚

苯酚是一种重要的化工原料, 主要用来制备酚醛树脂和双酚 A, 以及药物中间体。它的合成方法大都存在反应步骤多和总转化率低的不足, 因此苯直接氧化制苯酚引起人们广泛的关注。 $\text{PV}_4\text{O}_{24}^{7-}$ 被用来催化苯直接氧化制苯酚 (见图式 11)^[49]。在该反应体系中, 红色的杂多酸溶解在反应介质中, 当 H_2O_2 耗尽时, 红色的杂多酸盐变成蓝色的杂多蓝由反应体系中析出而分离。苯转化率为 48%, 苯酚选择性为 99%, 并且催化剂循环使用 3 次, 苯转化率和苯酚选择性保持不变, 表明催化剂具有很好的稳定性。



图式 11 苯氧化制苯酚

Scheme 11. Benzene oxidation for phenol.

2.5 硒催化羰基化反应和硝基化合物的还原反应

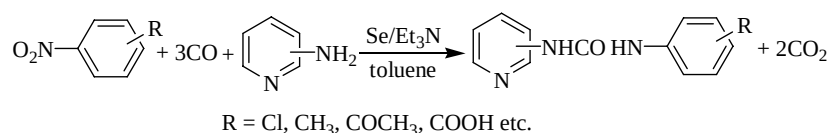
2.5.1 硒催化羰基化合成

2.5.1.1 脲类化合物的合成

脲类化合物是一类用途广泛的化合物, 不仅可用作汽油中的抗氧化剂、防腐剂等, 而且还用作除草剂、杀虫剂、植物生长调节剂和杀菌剂等。梅建庭等^[50~52]采用硒粉作催化剂, 三乙胺作助催化剂, 硝基化合物经羰基化反应再和有机胺作用合成了一系列非对称脲 (见图式 12)。在 $135\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 4 h 产物收率为 33.5%~90.7%, 选择性为 99%。

2.5.1.2 硫代氨基甲酸酯类化合物合成

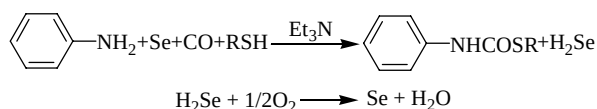
硫代氨基甲酸酯是一类重要的精细化学品, 硫代氨基甲酸酯类化合物分子内既含有 N, O 和 S 等杂原子, 又含有肽键, 因而大多具有生物活性, 在医学方面可用作杀菌剂和抗病毒剂; 在生物学方面可用作生物调节剂和酶抑制剂; 在农药方面可用作杀



图式 12 脲类化合物的合成

Scheme 12. Synthesis of ureas.

虫剂, 尤其是被广泛用作除草剂。张晓鹏等^[53~55]报道了一种新颖的合成硫代氨基甲酸酯的方法 (见图式 13)。在化学计量 Se 的作用下, 苯胺和硫醇在三乙胺的存在下可发生羰基化反应生成硫代氨基甲酸酯。该反应在室温常压条件下可顺利进行。反应结束后, Se 可经氧化反应而回收, 并能循环使用, 其活性基本保持不变。该方法起始原料简单, 原子经济性高, 操作方便, 大部分产物收率从中等到较高。



图式 13 硫代氨基甲酸酯类化合物的合成

Scheme 13. Synthesis of thiocarbamates.

以苯胺和正丙硫醇的羰基化反应为例, 考察了 Se 粉的循环使用效果, 结果见表 18。由表可见, 以新鲜的 Se 进行羰基化反应时, 目标产物收率为 86%。用回收的 Se 进行循环实验, 随着循环次数的增多, 目标产物硫代氨基甲酸酯收率相应地略有降低, 循环至第 4 次时, 目标产物收率为 77.8%。作者认为这主要是由于在过滤回收过程中 Se 的沾染损失所致, 随着循环次数的增多, 实际参与反应的 Se 的量逐渐减少, 从而导致目标产物收率也相应下降。若不考虑损失因素, 可以认为, 回收 Se 的催化活性与新鲜的相同。

表 18 硒的循环效果

Table 18 recycling of selenium

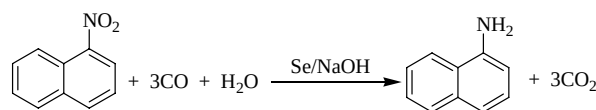
Cycle	Recovery rate (%)	Isolated yield (%)
Fresh	—	86.0
1	93.7	84.0
2	88.6	83.0
3	78.5	80.9
4	70.9	77.8

Reaction conditions: aniline 5 mmol, selenium 5 mmol, propanethiol 5 mmol, Et₃N 10 mmol, atmospheric pressure of CO, ambient temperature, 10 h.

2.5.2 硒催化 CO/H₂O 还原硝基芳烃制苯胺及其衍生物的反应

2.5.2.1 硒催化单硝基化合物的还原反应

由芳烃硝基化合物还原制芳胺及其衍生物是重要的有机合成过程。1-萘胺是工业上合成染料和农业化学品的重要中间体。刘晓智等^[56]用 CO/H₂O 作为氢源, Se 为催化剂, NaOH 为助催化剂, 在常压下由 1-硝基萘还原制备 1-萘胺 (见图式 14), 目标产物收率高达 100%。



图式 14 1-硝基萘的还原

Scheme 14. Reduction of 1-nitronaphthalene.

反应完成后, 向反应瓶中通入空气, 催化剂则沉淀析出而回收。回收催化剂性能和新鲜催化剂的相同。

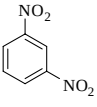
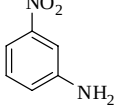
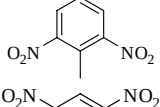
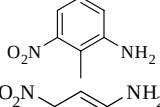
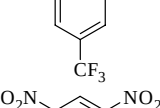
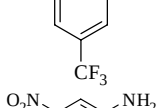
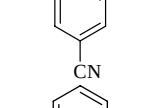
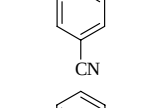
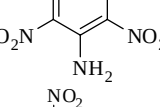
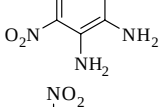
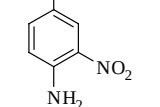
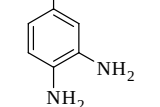
2.5.2.2 硒催化二硝基芳香化合物的选择性还原反应

硝基芳胺广泛用作合成染料、医药与农药的中间体, 因此通过二硝基芳香化合物部分还原制备硝基芳胺具有重要的工业意义。刘晓智等^[57,58]发现, 以乙酸钠为助催化剂时, 硒催化 CO/H₂O 选择还原二硝基苯得到硝基苯胺。由于间硝基苯胺是精细化工生产中重要的中间体, 他们又深入研究了间二硝基苯还原制间硝基苯胺, 结果在常压下就能实现还原反应, 结果见表 19。

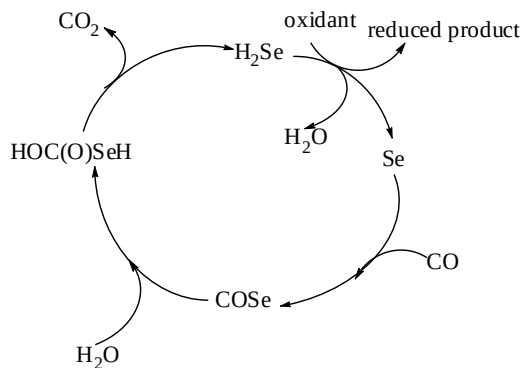
Se 催化剂的这种反应控制相转移特性使其兼具均相催化的高效性和多相催化的易分离性, 并且保证了有毒的 Se 不进入产物中 (见图式 15)。由表 20 可见, 重复利用后催化剂活性与原催化剂的基本相同, 由于 Se 催化剂可很好地循环使用, 从而可弥补催化剂活性不高的缺陷。

表 19 硒催化选择还原二硝基苯得到对应的硝基苯胺

Table 19 The selenium-catalyzed monoreduction of dinitrobenzene derivatives to the corresponding nitroanilines

Substrate	Product	t/min	X/%	S/%
		65	100	87.7
		60	100	78.4
		325	50	84
		120	100	92
		100	100	79.0
		140	100	83.7

Reaction conditions: 10 mmol substrate, 0.4 mmol selenium, 40 ml DMF, 2 ml H₂O, 5 mmol NaAc, CO, bubble, 95 °C.

图式 15 硒催化 CO/H₂O 还原机理Scheme 15. The mechanism of selenium catalyzed reduction by CO/H₂O.

2.6 杂多酸盐催化酯化反应

2009 年, Leng 等^[11]合成了一种新型的用于酯化反应的具有反应控制相转移特性的催化剂 [MIMPS]₃PW₁₂O₄₀. 在柠檬酸与正丁醇的酯化反应过程中可以清楚地观察到该催化剂由溶解变为析出的过程 (见图式 16). 在反应的初始阶段, 催化剂完全溶解在反应原料中, 当反应结束后它又从反应产

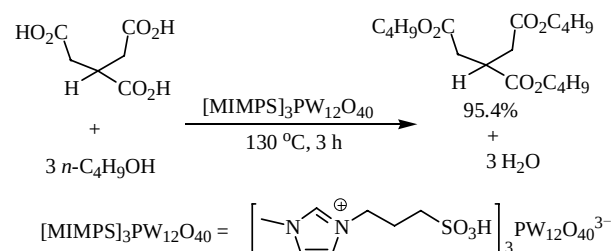
表 20 硒催化剂在间二硝基苯还原反应中的稳定性

Table 20 Recycling of selenium catalyst for the reduction of *m*-dinitrobenzene to *m*-nitroaniline

Catalyst	Reaction time (min)	Conversion (%)	Isolated yield ^a (%)
Fresh	65	100.0	87.7
Recycle 1	70	100.0	90.6
Recycle 2	65	100.0	88.4

Reaction conditions: *m*-dinitrobenzene 10 mmol, selenium 0.4 mmol, DMF 40 ml, H₂O 2 ml, NaAc 5 mmol, 95 °C.

^aIsolated yield based on *m*-nitroaniline.



图式 16 酯化反应过程

Scheme 16. The process of esterification.

物中析出. 这是因为催化剂 [MIMPS]₃PW₁₂O₄₀ 在反应温度下能完全溶于多羧基化合物或室温下溶于多羟基化合物中, 但是不溶于产物酯中而析出.

催化剂的循环使用结果见表 21. 由表可见, 一次反应时收率为 95.4%, 之后催化剂活性慢慢下降, 4 次反应后收率为 84.5%, 催化剂回收率为 80.2%.

表 21 催化剂 [MIMPS]₃PW₁₂O₄₀ 在柠檬酸与正丁醇的酯化反应中循环使用Table 21 Catalytic recycling of the [MIMPS]₃PW₁₂O₄₀ catalyst for the esterification of citric acid with *n*-butanol

Run	Conversion (%)	Selectivity (%)
1	95.4	98
2	91.6	98
3	86.5	98
4	84.5	98

Reaction conditions: catalyst 0.20 g (0.06 mmol), citric acid 30 mmol, molar ratio of citric acid to *n*-butanol 1:5, 130 °C, 3 h. Yield or selectivity of tributyl citrate was based on citric acid.

3 结论和展望

总结了近十年来反应控制相转移催化体系的建立和发展过程, 及其在烯烃环氧化、醇氧化、烯烃双键氧化断裂、苯氧化制苯酚、硒催化羰基化反应和酯合成等方面的研究现状. 反应控制相转移催化剂

所具有的独特性质(反应时为均相催化剂,反应后又可像多相催化剂一样分离)为均相催化剂的分离和循环使用开辟了新途径。尽管反应控制相转移催化体系的研究已经取得了很大进展,但尚有许多问题有待解决,例如,对反应控制相转移催化剂的机理研究得还不充分,如何拓展反应控制相转移催化体系的应用范围,如何根据不同的反应来设计具有反应相转移特性催化剂等一系列问题。

参 考 文 献

- 1 Xi Z W, Zhou N, Sun Y, Li K L. *Science*, 2001, **292**: 1139
- 2 Gao S, Xi Z W. In: Oyama S T ed. *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 2007. 429
- 3 Venturello C, D'aloisio R, Bart J C J, Ricci M. *J Mol Catal*, 1985, **32**: 107
- 4 Li J, Gao Sh, Li M, Zhang R H, Xi Z W. *J Mol Catal A*, 2004, **218**: 247
- 5 Weng Zh H, Liao G X, Wang J Y, Jian X G. *Catal Commun*, 2007, **8**: 1493
- 6 Weng Zh H, Wang J Y, Jian X G. *Chin Chem Lett*, 2007, **18**: 936
- 7 翁志焕, 王锦艳, 刘志勇, 蹇锡高. 化学学报 (Weng Zh H, Wang J Y, Liu Zh Y, Jian X G. *Acta Chim Sin*), 2007, **65**: 1081
- 8 李坤兰, 周宁, 奚祖威. 催化学报 (Li K L, Zhou N, Xi Z W. *Chin J Catal*), 2002, **23**: 125
- 9 Yang X G, Gao Sh, Xi Z W. *Org Proc Res Dev*, 2005, **9**: 294
- 10 张晓鹏, 荆唤芝, 苗江欢, 陆世维. 化学进展 (Zhang X P, Jing H Zh, Miao J H, Lu Sh W. *Progr Chem*), 2008, **20**: 1102
- 11 Leng Y, Wang J, Zhu D R, Ren X Q, Ge H Q, Shen L. *Angew Chem, Int Ed*, 2009, **48**: 168
- 12 Taramasso M, Perego G, Notari B. US 4 410 501. 1983
- 13 Venturello C, Alneri E, Ricci M. *J Org Chem*, 1983, **48**: 3831
- 14 Zhou N, Xi Z W, Cao G Y, Guo Sh. *Appl Catal A*, 2003, **250**: 239
- 15 李坤兰. [博士学位论文]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所 (Li K L. [PhD Dissertation]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, CAS), 2001
- 16 李健, 奚祖威, 高爽. 分子催化 (Li J, Xi Z W, Gao Sh. *J Mol Catal (China)*), 2006, **20**: 395
- 17 李健. [博士学位论文]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所 (Li J. [PhD Dissertation]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, CAS), 2006
- 18 Salles L, Aubry C, Thouvenot R, Robert F, Doremieux-Morin C, Chottard G, Ledon H, Jeannin Y, Bregeault J M. *Inorg Chem*, 1994, **33**: 871
- 19 Duncan D C, Chambers R C, Hecht E, Hill C L. *J Am Chem Soc*, 1995, **117**: 681
- 20 Kamata K, Yonehara K, Sumida Y, Yamaguchi K, Hikichi S, Mizuno N. *Science*, 2003, **300**: 964
- 21 Gao Sh, Li M, Lv Y, Zhou N, Xi Z W. *Org Proc Res Dev*, 2004, **8**: 131
- 22 金国杰, 杨红云, 陈皓, 高焕新, 谢在库. 催化学报 (Jin G J, Yang H Y, Chen H, Gao H X, Xie Z K. *Chin J Catal*), 2005, **26**: 1105
- 23 He X, Gao H X, Jin G J, Kang C J, Chen L, Ding L, Yang H Y. *React Kinet Catal Lett*, 2008, **94**: 55
- 24 Chen Y Y, Zhuang J Q, Liu X M, Gao J B, Han X W, Bao X H, Zhou N, Gao Sh, Xi Z W. *Catal Lett*, 2004, **93**: 41
- 25 Gao J B, Chen Y Y, Han B, Feng Z C, Li C, Gao Sh, Zhou N, Xi Z W. *J Mol Catal A*, 2004, **210**: 197
- 26 Li M Q, Jian X G. *Bull Chem Soc Jpn*, 2005, **78**: 1575
- 27 Ding Y, Ma B C, Tong D J, Han H, Zhao W. *Aust J Chem*, 2009, **62**: 739
- 28 Ding Y, Zhao W, Hua H, Ma B C. *Green Chem*, 2008, **10**: 910
- 29 Zhao W, Ma B C, Hua H, Zhang Y S, Ding Y. *Catal Commun*, 2008, **9**: 2455
- 30 Li M Q, Jian X G, Wang G M, Yu Y. *Chin Chem Lett*, 2004, **15**: 350
- 31 Weng Z H, Wang J Y, Jian X G. *Catal Commun*, 2008, **9**: 1688
- 32 杨洪云, 陈璐, 高焕新, 金国杰, 丁琳. 石油化工 (Yang H Y, Chen L, Gao H X, Jin G J, Ding L. *Petrochem Technol*), 2008, **37**: 1172
- 33 Sheldon R A. *Green Chem*, 2005, **7**: 267
- 34 Li J, Xi Z W, Gao Sh. *Res Chem Intermed*, 2007, **33**: 523
- 35 张生军. [博士学位论文]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所 (Zhang Sh J. [PhD Dissertation]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, CAS), 2008
- 36 Li K L, Zhou N, Gao Sh, Cao G Y, Xi Z W. *Oxid Commun*, 2004, **27**: 827
- 37 Zhang Sh J, Gao Sh, Xi Z W, Xu J. *Catal Commun*, 2007, **8**: 531
- 38 张生军, 赵公大, 高爽, 奚祖威, 徐杰. 分子催化 (Zhang Sh J, Zhao G D, Gao Sh, Xi Z W, Xu J. *J Mol Catal (China)*), 2007, **21**: 499
- 39 Zhang Sh J, Zhao G D, Gao Sh, Xi Z W, Xu J. *J Mol Catal A*, 2008, **289**: 22
- 40 Guo M L. *Green Chem*, 2004, **6**: 271
- 41 李明强, 蹇锡高, 韩铁民, 安悦. 化学学报 (Li M Q, Jian X G, Han T M, An Y. *Acta Chim Sin*), 2004, **62**: 540
- 42 Weng Zh H, Wang J Y, Jian X G. *Chin Chem Lett*, 2006, **17**: 848
- 43 Besson M, Ganthard F, Horvath B, Gallezot P. *J Phys Chem B*, 2005, **109**: 2461
- 44 Chen H, Dai W L, Yang X L, Gao R H, Cao Y, Li H X, Fan K N. *Appl Catal A*, 2006, **309**: 62
- 45 郭明林. 催化学报 (Guo M L. *Chin J Catal*), 2003, **24**: 483
- 46 Gorman S P, Scott E M, Russell A D. *J Appl Bacteriology*, 1980, **48**: 161

- 47 Chen H, Dai W L, Jiang A R, Deng J F. *Chem Lett*, 2002: 220
- 48 陈浩, 邓景发, 蒋安仁, 戴维林, 范康年. 复旦学报 (自然科学版)(Chen H, Deng J F, Jiang A R, Dai W L, Fan K N. *J Fudan Univ (Nat Sci)*), 2002, **41**: 31
- 49 李明强, 蹇锡高, 韩铁民, 刘炼, 史云龙. 催化学报 (Li M Q, Jian X G, Han T M, Liu L, Shi Y L. *Chin J Catal*), 2004, **25**: 681
- 50 Mei J T, Yang Y, Xue Y, Lu Sh W. *J Mol Catal A*, 2003, **191**: 135
- 51 梅建庭, 陆世维. 催化学报 (Mei J T, Lu Sh W. *Chin J Catal*), 2002, **23**: 1
- 52 梅建庭, 陆世维. 催化学报 (Mei J T, Lu Sh W. *Chin J Catal*), 2003, **24**: 321
- 53 张晓鹏, 陆世维. 催化学报 (Zhang X P, Lu Sh W. *Chin J Catal*), 2005, **26**: 453
- 54 张晓鹏, 陆世维. 高等学校化学学报 (Zhang X P, Lu Sh W. *Chem J Chin Univ*), 2008, **29**: 1137
- 55 张晓鹏. [博士学位论文]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所 (Zhang X P. [PhD Dissertation]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, CAS), 2005
- 56 刘晓智, 刘泉, 陆世维. 催化学报 (Liu X Zh, Liu Q, Lu Sh W. *Chin J Catal*), 2004, **25**: 597
- 57 刘晓智, 彭爱东, 陆世维. 催化学报 (Liu X Zh, Peng A D, Lu Sh W. *Chin J Catal*), 2003, **24**: 731
- 58 Liu X Zh, Lu Sh W. *J Mol Catal A*, 2009, **300**: 36