

聚乙二醇-水反应介质中长链烯烃的氢甲酰化反应

李 诚, 付海燕, 张瑞敏, 刘雯静, 杨朝芬, 陈 华, 李贤均

(四川大学化学学院有机金属络合催化研究所, 绿色化学与技术教育部重点实验室, 四川成都 610064)

摘要:以聚乙二醇(PEG)为反应介质,考察了水溶性铑膦络合物 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2$ (TPPTS 为间-三苯基膦三磺酸钠)对长链烯烃氢甲酰化反应的催化性能。结果表明,添加适量的水于 PEG 中对催化剂活性有重要影响。以 PEG-400-H₂O 为溶剂的催化体系对 1-十二烯氢甲酰化反应的催化活性较高,在 100 °C, 5.0 MPa 的优化条件下,1-十二烯的转化率可达到 92.6%,生成醛的选择性为 95.8%。反应完成后,含水溶性铑膦络合物的 PEG-水溶液与含产物的有机相分离方便,易于实现催化剂的循环使用,催化剂重复使用 8 次,未观察到活性和选择性下降。

关键词:长链烯烃;氢甲酰化;水溶性铑膦络合物;聚乙二醇;绿色反应介质

中图分类号:O643 文献标识码:A

Higher Olefin Hydroformylation in Polyethylene Glycol-H₂O Media

LI Cheng, FU Haiyan, ZHANG Ruimin, LIU Wenjing, YANG Chaofen, CHEN Hua*, LI Xianjun

(Key Laboratory of Green Chemistry and Technology of the Ministry of Education, Institute of Homogeneous Catalysis, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, Sichuan, China)

Abstract: 1-Dodecene hydroformylation catalyzed by a water-soluble rhodium complex, $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2$ (TPPTS = $\text{P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$), using PEG (polyethylene glycol)-water as the solvent was investigated. The effects of various reaction parameters, such as reaction temperature, pressure, molar ratio of the phosphine ligand to rhodium, volume ratio of PEG to water, molecular weight of PEG, and alkenes with different chain lengths, on the hydroformylation were studied. High activity and selectivity for the linear aldehyde were achieved under relatively mild conditions (100 °C, 5.0 MPa). The conversion of 1-dodecene and the selectivity for aldehydes reached 92.6% and 95.8%, respectively. The catalyst immobilized in PEG-water was easily separated from the aldehyde and olefin and can be efficiently recovered and reused eight times without a decrease in reactivity and regioselectivity.

Key words: higher olefin; hydroformylation; water-soluble rhodium phosphine complex; polyethylene glycol; green reaction medium

由长链烯烃氢甲酰化产物醛加氢生成的醇是生产增塑剂、表面活性剂和洗涤剂的重要原料^[1]。在工业上,长链烯烃氢甲酰化至今仍采用高压钴催化剂体系,其缺点是反应条件苛刻。工业化的低压铑法则催化剂和产物分离困难,且分离所采用的蒸馏方法易使催化剂失活,因而难于实现催化剂的循环

使用。Rhône-Poulenc/Ruhr Chemmie 公司将水溶性铑膦络合物成功应用于丙烯氢甲酰化反应的水/有机两相催化工艺^[2],为催化剂与产物的分离和催化剂循环使用提供了一种简便的方法。但由于高碳烯烃在水中的溶解度较差,当采用水/有机两相催化工艺进行氢甲酰化反应时,两相间的传质速率慢,限制

收稿日期:2008-01-24.

联系人:陈 华. Tel/Fax:(028)85412904;E-mail:scuhchen@163.com.

基金来源:国家重大基础研究发展计划(973 计划,G2000048008).

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

了反应的进行. 为了提高反应速率, 研究者进行了多种尝试, 如在反应体系中添加助溶剂^[3,4]、改性环糊精^[5,6]、两亲膦配体^[7,8]、温控相转移催化剂^[9-11]和表面活性剂^[12-17]等, 均可有效地提高水/有机两相中的长链烯烃氢甲酰化反应速率.

近年来, 用聚乙二醇(PEG)作为新的绿色反应介质以及作为催化剂的“流动”载体已开始引起人们的关注^[18]. PEG 是一种廉价易得、可生物降解、挥发性小、热稳定性高和安全无毒的环境友好介质. 低分子量 PEG 是一种液态低聚物, 对大多数有机及金属有机化合物溶解性能良好, 而且在酸、碱及较强的氧化剂和还原剂体系中都很稳定. 周海峰等^[19]综述了 PEG 作为常规有机溶剂的一种绿色替代介质在有机催化反应中的应用. Ritter 等^[20]将 PEG 两相体系用于 1-己烯的氢甲酰化反应, 反应结束后, 只需通过简单的相分离即可回收催化剂, 催化剂可循环使用多次, 但催化活性逐步降低. 金子林研究组^[21-26]将含有与 PEG 结构类似的乙氧基链的温控膦配体引入温控 PEG 两相体系, 应用于铑催化的高碳烯烃氢甲酰化反应中, 有效降低了催化剂在有机相中的流失. Bogdanovic 等^[27]以 $\text{Rh}(\text{OAc})_3/\text{TPPTS}$ ($\text{TPPTS} : \text{P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$) 为催化剂, PEG 与水为溶剂, 研究了低碳烯烃的氢甲酰化反应, 取得了较好的结果.

本文报道了在 PEG-水体系中加入水溶性膦配体 TPPTS 后, 铑催化的长链烯烃氢甲酰化反应性能. 该催化体系对 1-十二烯氢甲酰化反应具有较好的催化活性, 且催化剂可重复使用.

1 实验部分

TPPTS 和 $\text{RhCl}(\text{CO})_2\text{TPPTS}_2$ 按文献^[28]方法制备. 1-己烯 (Acros, 95%), 1-辛烯 (Acros, 97%), 1-癸烯 (Acros, 97%), 1-十二烯 (Acros, 95%), 1-十四烯 (Sigma, 99%) 和 1-十六烯 (Fluka, 99%) 均经过减压蒸馏后使用, 反应中所有有机溶剂使用前均用标准方法进行脱氧处理, 去离子水经脱氧处理. 合成气按 CO (99.9%) 和 H_2 (99.96%) 所需比例于钢瓶中混合. PEG 系列和其它化学试剂均为分析纯.

将一定量的催化剂 $\text{RhCl}(\text{CO})_2\text{TPPTS}_2$ 、配体 TPPTS、去离子水和 PEG 加入到带电磁搅拌的 60 ml 不锈钢高压釜中, 抽真空除去空气, 用合成气 (CO/H_2) 置换 3 次后, 压入计量的烯烃, 充入合成气

至预定压力, 当升至反应温度后, 开始搅拌计时. 反应完成后, 用水快速冷却至室温, 缓慢排出釜内气体, 取上层有机物进行气相色谱分析, 采用 GC-920 型气相色谱仪 (上海海欣), 毛细管色谱柱 VO-101 (φ 0.25 mm \times 30 m), 氢火焰离子化检测器. 有机相中 PEG 的流失用 Agilent 6890N 型气相色谱仪分析, 毛细管色谱柱 SE-30 (φ 0.25 mm \times 30 m \times 0.25 μm), 柱温 240 $^\circ\text{C}$, 氢火焰离子化检测器, 标样对照. 有机相中 Rh 流失量通过 IRTS Advantage 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) 测定. 产物组成采用面积归一化法计算.

2 结果与讨论

2.1 不同分子量的 PEG 对反应的影响

在 100 $^\circ\text{C}$, 5.0 MPa, PEG 与 H_2O 的体积比为 8:2 的条件下, 以 $\text{RhCl}(\text{CO})_2\text{TPPTS}_2/\text{TPPTS}$ 为催化剂, 考察了不同分子量的 PEG 对 1-十二烯氢甲酰化反应的影响, 结果如表 1 所示. 产物分析表明, 副产物主要为烯烃加氢生成的烷烃和双键异构化生成的内烯烃, 两者摩尔比约为 1. 当 PEG 分子量由 106 增加到 400 时, 1-十二烯氢甲酰化反应的转化率和生成醛的选择性均增加, 当继续增加 PEG 分子量时, 转化率和选择性下降. 这是由于 PEG 分子量较小 (如 DEG) 时, 粘度小, 亲水性更强, 与水能更好地混溶, 但对烯烃的溶解能力较差, 因而不利于烯烃与催化剂配位反应, 烯烃构成的有机相与 PEG- H_2O

表 1 不同分子量的 PEG 对 1-十二烯氢甲酰化反应的影响
Table 1 Effect of polyethylene glycol (PEG) with different molecular weights on the hydroformylation of 1-dodecene

PEG	X ^a /%	S ^b /%	L/B ^c
DEG ^d	48.3	86.8	2.8
TEG ^e	54.8	88.5	3.1
PEG-200	73.6	90.4	3.3
PEG-400	92.6	95.8	3.5
PEG-600	88.4	83.7	3.6
PEG-800	75.3	78.2	3.9
PEG-1200	61.2	75.9	3.9
PEG-2000	43.8	73.8	4.1

Reaction conditions: PEG, 8 ml; H_2O , 2 ml; 1-dodecene, 2 ml; substrate/Rh = 1000 (molar ratio); TPPTS/ $\text{RhCl}(\text{CO})_2$ (TPPTS)₂ (P/Rh) = 20 (molar ratio); 100 $^\circ\text{C}$; 5.0 MPa ($\text{H}_2/\text{CO} = 1:1$); 2 h.

^a Conversion of 1-dodecene.

^b Selectivity for aldehydes.

^c Molar ratio of linear to branched aldehydes.

^d Diethylene glycol.

^e Triethylene glycol.

相之间的传质速度限制了反应的进行,从而导致 1-十二烯的转化率较低;随着 PEG 分子量增加,其对烯烃的溶解能力增强,有利于烯烃与催化剂的配位反应,反应活性增加;当 PEG 分子量大于 400 时,虽然对烯烃的溶解能力增大,但对 Rh-TPPTS 的溶解不利,因此催化活性下降,且生成醛的选择性也降低。

2.2 PEG 与 H₂O 的比例对反应的影响

选择效果较好的 PEG-400 为溶剂,保持溶液总体积不变,考察了 PEG 与 H₂O 比例对 1-十二烯氢甲酰化反应的影响,结果见表 2。

表 2 PEG-400 与水的体积比对 1-十二烯氢甲酰化反应的影响

Table 2 Effect of the PEG-400 to H₂O volume ratio on the hydroformylation of 1-dodecene

V(PEG)/ml	V(H ₂ O)/ml	X/%	S/%	L/B
10	0	47.8	90.4	3.4
8	2	92.6	95.8	3.5
5	5	49.2	91.3	3.6
2	8	26.9	86.8	3.2
0	10	2.3	78.5	3.1

Reaction conditions are the same as in Table 1 except the volume of PEG and H₂O.

当用纯的 PEG-400 作溶剂时,反应底物在溶剂中有一定的溶解度,烯烃转化率为 47.8%。考虑到 TPPTS 的高水溶性,在 PEG 中加入一定量的水,以增加水溶性催化剂的溶解度,有利于催化剂分子在溶液中的分散,提高催化活性。结果表明,当 PEG 与 H₂O 的体积比为 8:2 时,1-十二烯的转化率增加了近一倍,达到 92.6%,生成醛的选择性也从纯 PEG-400 作溶剂时的 90.4% 增加到 95.8%,表明在 PEG-H₂O 中 RhCl(CO)(TPPTS)₂-TPPTS 能更好地发挥催化活性。继续增加水的用量,虽能增加 RhCl(CO)(TPPTS)₂-TPPTS 的溶解度,但 PEG-H₂O 对烯烃的溶解能力下降,不利于烯烃与溶解在 PEG-H₂O 中的 RhCl(CO)(TPPTS)₂-TPPTS 催化剂配位,转化率和选择性都快速下降。当只用水作溶剂时,由于 1-十二烯几乎不溶于水,反应底物难以与溶于水的催化活性物种接触配位,反应难以发

生,因此烯烃转化率仅为 2.3%,生成醛的选择性也降到 78.5%。由此可见,当 PEG 与 H₂O 的体积比为 8:2 时,催化剂的活性和选择性最佳。

2.3 磷/铑比对反应的影响

磷/铑比是影响烯烃氢甲酰化反应活性和区域选择性的重要因素之一。因此本文在 100 °C, 5.0 MPa 的条件下,考察了磷/铑比对 1-十二烯氢甲酰化反应的影响,结果如表 3 所示。由表可见,随着磷/铑比的增加,烯烃转化率和醛的选择性升高,生成醛的正/异比增加。但当磷/铑比超过一定值后,催化活性和醛转化率呈下降趋势,生成醛的正/异比继续增加。

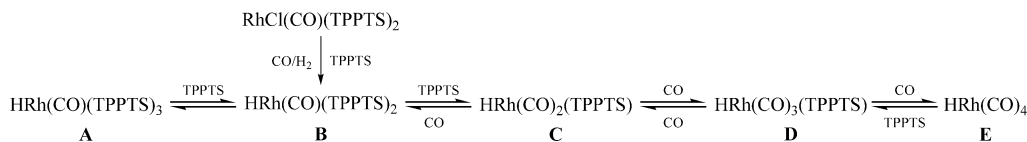
表 3 磷/铑比对 1-十二烯氢甲酰化反应的影响

Table 3 Effect of the P/Rh molar ratio on the hydroformylation of 1-dodecene in PEG-400-H₂O medium

P/Rh molar ratio	X/%	S/%	L/B
5	70.2	73.2	2.6
10	83.1	84.5	2.8
15	88.4	89.7	2.9
20	92.6	95.8	3.5
30	85.9	90.1	3.8

Reaction conditions are the same as in Table 1 except the P/Rh molar ratio.

前期研究表明^[29-31],在水/有机两相体系中,RhCl(CO)(TPPTS)₂-TPPTS 在氢甲酰化反应条件下很快形成催化活性物种 HRh(CO)_m(TPPTS)_n,且存在如图式 1 中所示的平衡,烯烃氢甲酰化反应主要以 Wilkinson 机理中的解离机理进行^[32],活性物种 B 对正构醛的生成有利,活性物种 C 对异构醛的生成有利。可以认为,在 PEG-水催化体系存在着类似的络合平衡。在低磷/铑比范围内,随着磷/铑比增加,有利于体系中催化活性物种的稳定,使催化活性增加,但磷/铑比超过 20 以后,不利于磷配体的解离,导致图式 1 中所示的平衡向左移动,配位饱和的铑络合物 A 比例增加,催化活性物种 B 和 C 的浓度相对减少,因而催化活性下降;另一方面,磷/铑比的增加将使空间位阻大的催化活性物种 B 相对于空间位阻小的催化活性物种 C 的比例增加,从



图式 1 1-十二烯氢甲酰化反应催化物种平衡

Scheme 1 Equilibrium of catalytic species in the hydroformylation of 1-dodecene

而有利于正构醛的生成,因而生成正构醛的选择性增加.

2.4 温度对反应的影响

反应温度对 1-十二烯氢甲酰化反应的影响如表 4 所示. 反应在 PEG-400 与 H₂O 的体积比为 8:2 的溶剂中, 5.0 MPa, 磷/铑比为 20 的条件下进行. 由表 4 可以看出, 当温度从 60 升到 100 °C 时, 烯烃转化率和醛选择性上升, 但当温度高于 100 °C 后, 活性和选择性下降, 而生成醛的正/异比随温度的升高而单调下降. 一方面, 反应温度升高可以增加催化剂和反应物分子的活性, 加快反应速度, 使转化率增加; 另一方面, 反应温度升高导致合成气在溶液中的溶解度降低, 导致反应速度下降. 这两方面因素相互作用的结果表现为: 温度较低时, 前一因素占优势, 转化率随温度升高而增加; 温度超过 100 °C 时, 后一因素占优势, 转化率和选择性都下降. 当反应温度上升时, 反应过程中生成正/异构醛的活化能之差变小^[29], 因此, 生成醛的正/异比从 4.2 下降至 2.6.

表 4 反应温度对 1-十二烯氢甲酰化反应的影响

Table 4 Effect of reaction temperature on the hydroformylation of 1-dodecene in PEG-400-H₂O medium

<i>t</i> /°C	<i>X</i> /%	<i>S</i> /%	L/B
60	34.2	76.8	4.2
80	69.3	83.4	3.8
100	92.6	95.8	3.5
120	90.3	91.4	2.9
140	88.7	89.8	2.6

Reaction conditions are the same as in Table 1 except reaction temperature.

2.5 合成气压力对反应的影响

表 5 为在不同合成气压力下 1-十二烯氢甲酰化反应性能. 当压力从 2.0 MPa 增加到 5.0 MPa 时, 烯烃转化率和醛选择性逐渐升高至最高值. 当合成气压力继续增加到 6.0 MPa 时, 反应性能下

表 5 合成气压力对 1-十二烯氢甲酰化反应的影响

Table 5 Effect of total pressure of syngas on the hydroformylation of 1-dodecene in PEG-400-H₂O medium

<i>p</i> /MPa	<i>X</i> /%	<i>S</i> /%	L/B
2	24.5	79.6	4.0
3	49.8	88.7	3.7
4	73.3	91.2	3.6
5	92.6	95.8	3.5
6	87.4	90.6	2.8

Reaction conditions are the same as in Table 1 except the pressure of syngas.

降, 生成醛的正/异比随压力的增加而单调减小. 当反应压力升高时, 反应液中 H₂ 和 CO 的浓度都升高, 从而有利于 H₂ 和 CO 分子与催化活性物种的配位, 使反应速率加快, 活性和选择性上升. 当压力高至一定值时, CO 压力也增大, 导致图式中所示的平衡向右移动, 也可能使催化活性物种 B 和 C 进一步转化为活性较低的多羰基铑配合物 E, 从而导致催化活性下降. 同时由于反应体系中空间位阻较小的催化活性中间体的含量增加, 因而正/异比下降.

2.6 不同链长烯烃的氢甲酰化反应

在 100 °C, 5.0 MPa, 磷/铑比为 20 的反应条件下, 考察了不同链长烯烃的氢甲酰化反应, 结果见表 6. 由表可见, 在 PEG-H₂O 溶液中, RhCl(CO)(TPPTS)₂-TPPTS 催化剂对不同链长烯烃的氢甲酰化反应都具有良好的催化活性和选择性. 即使对于 1-十四烯和 1-十六烯, 其转化率也可分别达到 87.3% 和 84.8%, 表明以适当比例的 PEG-H₂O 作为溶剂时, 可较好地解决水/有机两相体系中由于长链烯烃的水溶性差而导致的反应不易进行的难题. 由于 PEG-H₂O 体系中水溶性配体 TPPTS 修饰的铑催化剂具有较好的溶解性, 同时 PEG 分子中的长链醚基有利于长链烯烃的溶解, 可有效地克服水/有机两相体系中的传质问题, 加快反应的进行. 从表 6 可以看出, 随着底物链长的增加, 活性和选择性下降, 这与均相体系中观察到的现象一致. 但正/异比随着烯烃链长的增加而有所增加, 这可能是因为随着烯烃链长的增加, 空间位阻增大, 因而更加有利于正构醛的生成.

表 6 不同链长的烯烃的氢甲酰化反应

Table 6 Hydroformylation of olefins with different chain lengths in PEG-400-H₂O medium

Olefin	<i>X</i> /%	<i>S</i> /%	L/B
1-Hexene	98.5	97.3	1.8
1-Octene	97.6	98.2	2.1
1-Decene	96.2	97.1	2.5
1-Dodecene	92.6	95.8	3.5
1-Tetradecene	87.3	93.6	3.8
1-Hexadecene	84.8	90.9	4.2

Reaction conditions are the same as in Table 1 except the olefins.

2.7 PEG-H₂O 体系中催化剂的循环使用

本文对 1-十二烯氢甲酰化反应中所采用的 RhCl(CO)(TPPTS)₂ 催化剂进行了重复使用, 所得结果列于表 7. 在催化剂重复使用实验中, 每次反应结束后, 有机层(上层)与含催化剂的 PEG-H₂O 层

静置分离,取出有机层进行分析,含催化剂的 PEG-H₂O 层中添加新的烯烃进行下一次反应。由表 7 可见,该催化体系具有良好的稳定性。虽然产物和催化剂分离的操作在空气中进行,未作刻意的保护,但随着催化剂重复使用次数的增加,催化剂性能并未受到明显的影响,这表明催化剂具有很好的稳定性,

具有较好的应用前景。同时,在循环实验中,1-十二烯氢甲酰化反应的区域选择性基本保持不变。ICP-AES 分析表明,1-十二烯氢甲酰化反应催化剂循环过程中铑在醛中的平均流失量小于 0.08 mg/kg,而 PEG-400 在有机相产品中的平均流失率小于 1.0%。

表 7 1-十二烯氢甲酰化反应中 Rh(CO)₂(TPPTS)₂ 催化剂的循环使用

Table 7 Recycling efficiency of the Rh(CO)₂(TPPTS)₂ catalyst in the hydroformylation of 1-dodecene in PEG-400-H₂O medium

Recycling time	X/%	S/%	L/B	Rh loss ^a (mg/kg)	PEG loss ^b (%)
1	92.6	95.8	3.5	0.082	1.1
2	92.0	95.0	3.4	0.081	1.0
3	91.1	94.8	3.5	0.076	0.92
4	91.6	94.4	3.5	0.078	0.85
5	92.0	94.1	3.4	0.075	0.84
6	92.5	95.2	3.4	0.072	0.85
7	91.4	95.3	3.4	0.068	0.83
8	92.1	93.7	3.3	0.071	0.82

Reaction conditions are the same as in Table 1.

^a Rhodium content in the organic phase.

^b PEG loss in product defined as total PEG in organic phase/total PEG in the system.

3 结论

在 PEG-H₂O 反应介质中,水溶性铑磷催化剂 Rh(CO)₂(TPPTS)₂-TPPTS 对长链烯烃氢甲酰化反应表现出良好的催化活性和选择性。在 100 ℃, 5.0 MPa, PEG-400 与 H₂O 体积比为 8:2 的条件下,1-十二烯的转化率和生成醛的选择性可分别达到 92.6% 和 95.8%。反应完成后,催化剂与产物的分离通过静置分层即可实现,且循环使用 8 次后催化剂性能仍保持不变,显示了良好的应用前景。

参 考 文 献

- Chalk A J, Rylander P N, Greenfield H, Augustine R L eds. *Catalysis of Organic Reactions*. Vol. 22. New York: Marcel Dekker, 1988. 43
- Kuntz E G. *CHEMTECH*, 1987, **17**(9): 570
- Nair V S, Bhanage B M, Deshpande R M, Chaudhair R V. *Stud Surf Sci Catal*, 1998, **113**: 529
- Paganelli S, Zanchet M, Marchetti M, Mangano G. *J Mol Catal A*, 2000, **57**(1-2): 1
- Monflier E, Frency G, Castanet Y, Mortreux A. *Angew Chem, Int Ed Engl*, 1995, **34**(20): 2269
- Mathivet T, Meliet C, Castanet Y, Mortreux A, Caron L, Tilloy S, Monflier E. *J Mol Catal A*, 2001, **176**(1-2): 105
- Goedheijt M S, Hanson B E, Reek J N H, Kamer P C J, Van Leeuwen P W N M. *J Am Chem Soc*, 2000, **122**(8):

- 1650
- Ding H, Kang J, Hanson B E, Kohlpaintner C W. *J Mol Catal A*, 1997, **124**(1): 21
- Jin Z L, Zheng X L, Fell B. *J Mol Catal A*, 1997, **116**(1-2): 55
- Wang Y H, Jiang J Y, Zhang R, Liu X H, Jin Z L. *J Mol Catal A*, 2000, **157**(1-2): 111
- Jin Z L, Wang Y H, Zheng X L. In: Cornils B, Herrmann W A eds. *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*. 2nd Ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. 201
- Russel M J H. *Platinum Met Rev*, 1988, **32**(4): 179
- Chen H, Li Y Z, Chen J R, Cheng P M, He Y E, Li X J. *J Mol Catal A*, 1999, **149**(1-2): 1
- Zhang Y, Mao Z S, Chen J. *Ind Eng Chem, Res*, 2001, **40**(21): 4496
- Haumann M, Koch H, Hugo P, Schomacher. *Appl Catal A*, 2002, **225**(1-2): 239
- Riisager A, Hanson B E. *J Mol Catal A*, 2002, **189**(2): 195
- Liu C, Jiang J Y, Wang Y H, Cheng F, Jin Z L. *J Mol Catal A*, 2003, **198**(1-2): 23
- Chen J, Spear S K, Huddleston J G, Rogers R D. *Green Chem*, 2005, **7**(2): 64
- 周海峰, 范青华, 何艳梅, 古练权, 陈新滋. 化学进展 (Zhou H F, Fan Q H, He Y M, Gu L Q, Chan A S C. *Progr Chem*), 2007, **10**(19): 1517
- Ritter V, Winkhofer N, Schmidt H G. *Angew Chem, Int Ed Engl*, 1996, **35**: 524
- Feng C L, Wang Y H, Jiang J Y, Yang Y Ch, Yu F L,

- Jin Z L. *J Mol Catal A*, 2006, **248**(1-2):159
- 22 Yang Y Ch, Jiang J Y, Wang Y H, Liu Ch, Jin Z L. *J Mol Catal A*, 2007, **261**(2):288
- 23 Feng C L, Wang Y H, Jiang J Y, Yang Y Ch, Jin Z L. *J Mol Catal A*, 2007, **268**(1-2):201
- 24 杨玉川, 蒋景阳, 王艳华, 刘春, 金子林. 催化学报 (Yang Y Ch, Jiang J Y, Wang Y H, Liu Ch, Jin Z L. *Chin J Catal*), 2007, **28**(6):557
- 25 吴小伟, 王艳华, 赵玉亮, 金子林. 催化学报 (Wu X W, Wang Y H, Zhao Y L, Jin Z L. *Chin J Catal*), 2002, **23**(4):388
- 26 金子林, 赵玉亮, 王艳华. 催化学报 (Jin Z L, Zhao Y L, Wang Y H. *Chin J Catal*), 2003, **24**(5):391
- 27 Bogdanovic S, Bahrmann H, Frohning C D, Wiebus E. US 6 211 414 B1. 2001
- 28 陈华, 刘海超, 黎耀忠, 程溥明, 李贤均. 分子催化 (Chen H, Liu H Ch, Li Y Zh, Cheng P M, Li X J. *J Mol Catal (China)*), 1994, **8**(2):124
- 29 Chen H, Li Y Z, Li R X, Cheng P M, Li X J. *J Mol Catal A*, 2003, **198**(1-2):1
- 30 吴己丑, 袁刚, 周启昭. 石油化工 (Wu J Ch, Yuan G, Zhou Q Zh. *Petrochem Technol*), 1990, **20**(2):79
- 31 Horvath I T, Kastrup R V, Oswald A A, Mozeleski E J. *Catal Lett*, 1989, **2**(2):85
- 32 Evan D, Osborn J A, Wilkinson G. *J Chem Soc (A)*, 1968, (12):3133