催化学报
2011 Chinese Journal of Catalysis Vol. 32 No. 4

文章编号: 0253-9837(2011)04-0682-06 DOI: 10.3724/SP.J.1088.2011.01161 研究论文: 682~687

MgO催化剂上以H_2O_2为氧源的苯乙烯环氧化反应

边晓连, 谷庆明, 石 雷, 孙 琪*

辽宁师范大学化学化工学院功能材料化学研究所, 辽宁大连 116029

摘要: 采用直接焙烧$Mg(NO_3)_2·6H_2O$制备了固体MgO催化剂, 并以H_2O_2为氧源, 乙腈为溶剂, 考察了其对苯乙烯环氧化反应的催化性能. 运用X射线衍射、N_2吸附-脱附、热重和CO_2程序升温脱附对催化剂进行了表征. 结果表明, MgO表面碱的强度在苯乙烯环氧化反应中起主导作用, 而其表面的碱量、比表面积及孔体积等的影响较小. 经750 °C焙烧制得MgO-750样品的碱性最强, 其催化性能最佳. 在H_2O_2/苯乙烯摩尔比=6, 于60 °C反应10 h时, 苯乙烯转化率为97.0%, 环氧苯乙烷选择性为88.4%.

关键词: 氧化镁; 苯乙烯; 环氧化反应; 环氧苯乙烷; 乙腈; 过氧化氢

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

收稿日期: 2010-11-24. 接受日期: 2011-02-14.

*通讯联系人. Tel: (0411)82159069; Fax: (0411) 82156989; E-mail: sunqils@dl.cn

基金来源: 辽宁省高校创新团队资助项目(2008T106).

Epoxidation of Styrene with Hydrogen Peroxide over MgO Catalyst

BIAN Xiaolian, GU Qingming, SHI Lei, SUN Qi*

Institute of Chemistry for Functionalized Materials, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029, Liaoning, China

Abstract: A solid MgO catalyst was prepared by direct thermal decomposition of the $Mg(NO_3)_2·6H_2O$ precursor. The epoxidation of styrene was studied over the MgO using H_2O_2 as an oxidant in the presence of acetonitrile as solvent. The catalyst samples were characterized by X-ray diffraction, N_2 adsorption-desorption, thermogravimetry, and CO_2 temperature-programmed desorption. The results indicated that the strength of basic sites on the MgO catalyst is the key factor for the excellent performance of the catalyst. Enhancement of the strength of basic sites can increase the styrene conversion. In contrast, the number of basic sites, surface area, and pore volume of MgO have a relatively minor effect on catalytic activity. The MgO sample prepared by calcining $Mg(NO_3)_2·6H_2O$ at 750 °C showed the most strength of basic sites and the highest catalytic activity among the MgO samples calcined at 450–850 °C. Under the optimized reaction conditions, H_2O_2/styrene molar ratio = 6, acetonitrile as solvent, 60 °C, and 10 h, the conversion of styrene and the selectivity to epoxyethylbenzene were 97.0% and 88.4%, respectively.

Key words: magnesium oxide; styrene; epoxidation; epoxyethylbenzene; acetonitrile; hydrogen peroxide

Received 24 November 2010. Accepted 14 February 2011.

**Corresponding author. Tel: +86-411-82159069; Fax: +86-411-82156989; E-mail: sunqils@dl.cn*

This work was supported by College Innovation Team Support Program of Liaoning Province (2008T106).

烯烃环氧化是有机合成的重要过程之一, 其产物环氧化物通过开环可直接转化成多种化合物[1~4]. 在各种氧化剂中, H_2O_2反应最终产物只有H_2O, 与经典氧化剂有机过氧化物[5]和过氧酸[6]相比, 无环境污染、成本较低、相对惰性、易处理. 通常以H_2O_2为氧源, 多种催化剂可催化烯烃环氧化, 例如杂多化合物[7], TS-1分子筛[8], Mn-Ti-Al-MCM-41分子筛[9]等. Payne等[10,11]发现, 将H_2O_2与腈类化合物联用作共氧化剂, 在NaOH, Na_2CO_3或KOH等强碱性催化剂作用下, 腈类化合物被转化为供氧体(过氧亚胺酸活性中间体)对烯烃进行环氧化. 但使用强碱会产生大量工业废物, 造成环境污染, 且催化剂不能再利用.

Ueno 等[12]发现, 用水滑石 $Mg_{10}Al_2(OH)_{24}CO_3$ 取代强碱, 可高效地催化多种烯烃环氧化. Pillai 等[13]以 H_2O_2 和乙腈作为共氧化剂, 以水滑石为催化剂, 利用微波辐射代替常规加热, 几分钟便可完成反应. Kirm 等[14]以 H_2O_2 和乙腈为共氧化剂, 以丙酮和 H_2O 作溶剂, 详细研究不同 Mg/Al 比的水滑石及高温焙烧的水滑石作为催化剂, 发现 Mg/Al 比和 H_2O 等因素在苯乙烯选择环氧化反应中起重要作用. Ionescu 等[15]以 Co 修饰的水滑石为催化剂, 用于环己烯环氧化反应, 发现环己烯转化率与催化剂碱强度密切相关.

MgO 作为一种固体碱性催化剂, 反应后易分离, 正逐步取代传统液碱催化剂而应用于实际反应过程[16,17]. 本文以 H_2O_2 为氧源, 以乙腈作溶剂, 以高温焙烧 $Mg(NO_3)_2·6H_2O$ 得到的 MgO 为催化剂, 用于苯乙烯环氧化反应中.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

取一定量的 $Mg(NO_3)_2·6H_2O$, 置于马弗炉中, 以 2 °C/min 的速率分别升至 450, 550, 650, 750 和 850 °C 下焙烧 6 h, 即用焙烧法制得一系列 MgO 样品, 分别记为 MgO-450, MgO-550, MgO-650, MgO-750 和 MgO-850.

取 96.15 g 的 $Mg(NO_3)_2·6H_2O$ 溶于 375 ml 蒸馏水中形成溶液, 另取 39.75 g 的 Na_2CO_3 溶于 375 ml 蒸馏水中. 将 $Mg(NO_3)_2$ 溶液缓慢滴入 Na_2CO_3 溶液中, 不断搅拌, 并在滴加过程中调节 pH≈10, 在此条件下生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀, 继续搅拌 40 min, 过滤, 用 40 °C 的蒸馏水洗涤数次. 所得固体在 110 °C 干燥 24 h, 在 450 °C 焙烧 8 h, 即用溶胶-凝胶法制得 MgO, 记为 MgO(S-G). 详见文献[18].

1.2 催化剂的表征

样品的 X 射线粉末衍射 (XRD) 谱采用 Bruker 公司 D8 Advance 型 XRD 仪测得. Cu K_α 射线 (λ = 0.15406 nm), 管电流 40 mA, 扫描范围 2θ = 30°~80°, 扫描速率 0.5°/min. 样品的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布测定采用 Quantachrome 公司 ATUOSORB-JMP 型全自动化比表面和微孔分析仪. 由 BET 方法计算比表面积. 样品的热重分析 (TG) 在 TGA/SDAT851E 型热重分析仪上进行. 样品预先在空气流 (20 ml/min) 中处理 10 min, 然后以 10 °C/min 从室温升至 1000 °C, 记录样品重量随温度的变化. 样品 CO_2 程序升温脱附 (CO_2-TPD) 在自制的装置上进行. 实验时筛选 60~80 目的样品 100 mg 装入石英玻璃管中, 在高纯 He 气流 (35 ml/min) 中于 500 °C 预处理 1 h, 降温至 35 °C, 改用高纯 CO_2 吸附 2 h, 最后用 He 气吹扫至基线平稳, 进行程序升温脱附, 脱附气用 TCD 检测.

1.3 催化剂的评价

在 50 ml 玻璃反应瓶中加入催化剂 50 mg, 乙腈 4 ml, 苯乙烯 3.9 mmol (0.46 ml) 和 30% H_2O_2 23.4 mmol (2.4 ml), 恒温水浴加热, 磁力搅拌, 冷凝回流 10 h. 反应后将混合物离心分离, 回收催化剂. 产物采用 Agilent-6890N 型气相色谱仪进行定量分析, FID 检测, HP-5 型毛细管色谱柱, N_2 为载气. 色谱柱程序升温为 90 °C→120 °C→150 °C (20 °C/min), 在 150 °C 恒温 0.5 min. 进样室温度 200 °C, 检测器温度 250 °C, 进样量 0.1 μl, 载气流量 2.0 ml/min, 用内标定法定量 (硝基苯为内标物). 反应液中 H_2O_2 含量用碘量法测定.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

2.1.1 XRD 结果

图 1 为不同 MgO 样品的 XRD 谱. 由图可见, 采用焙烧法制得的 MgO 样品, 均在 2θ = 36.9°, 42.9°, 62.3°, 74.6° 和 78.6° 附近出现典型的 MgO 特征衍射峰, 属于面心立方晶型[19]. 采用溶胶-凝胶法制备的 MgO 样品特征衍射峰略宽, 说明其晶粒更小, 只有 6 nm (见表 1). 焙烧法样品中以 MgO-450 样品晶粒略

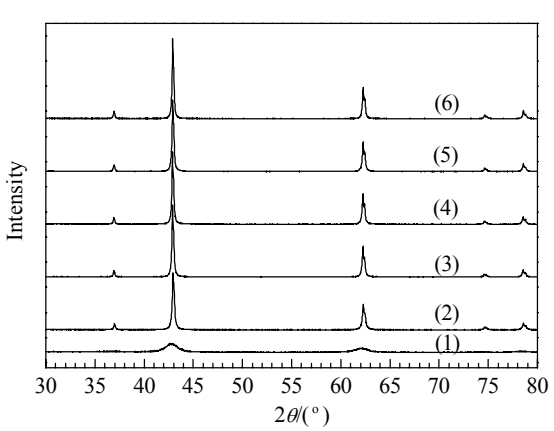


图 1 不同 MgO 样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of different MgO samples. (1) MgO(S-G); (2) MgO-450; (3) MgO-550; (4) MgO-650; (5) MgO-750; (6) MgO-850. The number in the sample refers to the calcination temperature (°C). MgO(S-G) was prepared by the sol-gel method.

小, 为 34.3 nm, 其余样品的平均晶粒大小相近, 为 39.1~41.6 nm.

2.1.2 N_2 吸附-脱附结果

表 1 为不同 MgO 样品的 N_2 吸附-脱附分析结果. 可以看出, 随着焙烧温度由 450 °C 逐渐升至 850 °C, 所得 MgO 的比表面积从 6.7 m^2/g 逐渐减小到 1.3 m^2/g; 而溶胶-凝胶法得到的 MgO 样品比表面积达 265.3 m^2/g, 其孔体积也远大于焙烧法制得的 MgO 样品. $Mg(NO_3)_2·6H_2O$ 的 TG 结果表明 (未给出), 450 °C 接近 $Mg(NO_3)_2$ 的完全分解温度, 分解生成的气体促使 MgO-450 的孔体积增大; 继续升温, 因样品已经完全分解而质量基本不变, 故 MgO (550~850) 样品的孔体积差别不大. 但是, 更高焙烧温度可能会引起 MgO 表面离子重构, 使得比表面积进一步减小.

表 1 不同 MgO 样品的 N_2 吸附-脱附分析结果

Table 1 The results of N_2 adsorption-desorption analysis for different MgO samples

Sample	A_{BET}/(m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Crystalline size (nm)
MgO(S-G)	265.3	0.5260	6.0
MgO-450	6.7	0.0516	34.3
MgO-550	4.5	0.0361	40.4
MgO-650	2.8	0.0347	41.0
MgO-750	1.7	0.0393	39.1
MgO-850	1.3	0.0385	41.6

2.1.3 CO_2-TPD 结果

图 2 为不同 MgO 样品的 CO_2-TPD 谱. 由图可见, 直接焙烧法制得的 MgO 样品在 100~150, 250~350 和 750~800 °C 处出现脱附峰, 分别对应于弱碱位、中强碱位和强碱位上吸附 CO_2 的脱附. 可以发现, 随着焙烧温度的升高, 样品中强碱位逐渐减少. 至 650 °C 时, 相应样品已没有明显中强碱位. 同时, 样品的 CO_2 脱附峰逐渐向高温移动, 即碱性逐渐增强; 至 750 °C 时, 所得样品碱性最强, 而 MgO-850 样品的强碱位上 CO_2 脱附峰稍向前移, 即碱性稍变弱. 另外, MgO(S-G) 样品有 4 个 CO_2 脱附峰, 分别位于 100~150, 250~350, 500~550 和 700~750 °C. 与直接焙烧法样品相比, MgO(S-G) 样品的碱量明显增高, 但碱性减弱.

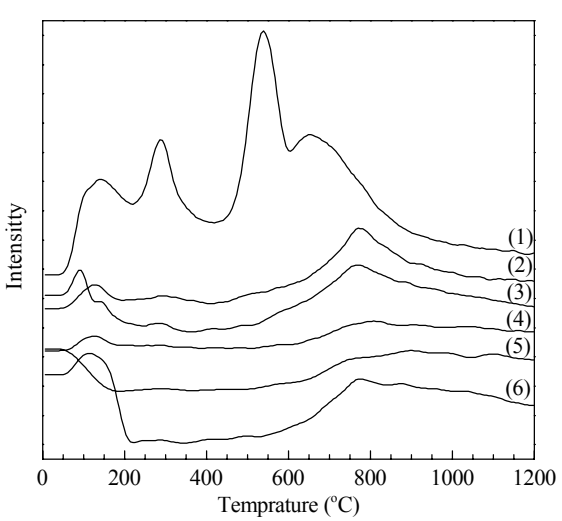


图 2 不同 MgO 样品的 CO_2-TPD 谱

Fig. 2. CO_2-TPD profiles of different MgO samples. (1) MgO(S-G); (2) MgO-450; (3) MgO-550; (4) MgO-650; (5) MgO-750; (6) MgO-850.

2.2 催化剂的催化性能

2.2.1 焙烧温度的影响

图 3 为焙烧温度对 MgO 催化性能的影响. 可以看出, 当以 MgO-450 为催化剂时, 苯乙烯转化率为 91.3%, 环氧化物选择性是 89.3%; 随着焙烧温度的升高, 相应样品上苯乙烯转化率先升高后降低, 环氧化物选择性变化不大; 至 750 °C 时, 苯乙烯转化率达最高, 为 97.0%; 当焙烧温度为 850 °C 时, 相应样品催化活性有所下降, 苯乙烯转化率为 94.8%, 环氧化物选择性基本不变. 可见, MgO-750 样品催化性能最佳.

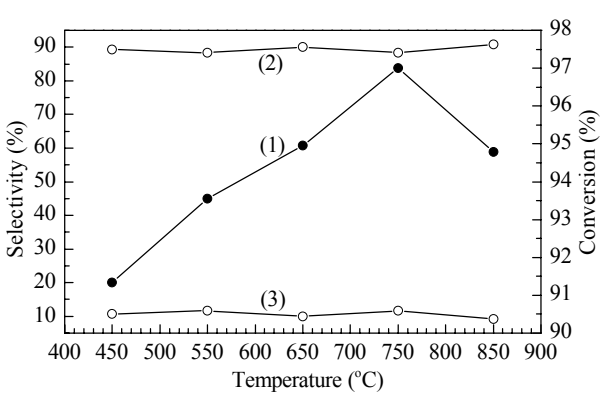


图 3 焙烧温度对 MgO 催化性能的影响

Fig. 3. Effect of calcination temperature on catalytic performance of MgO catalyst. (1) Styrene conversion; (2) Epoxyethylbenzene selectivity; (3) Benzaldehyde selectivity. Reaction conditions: catalyst 50 mg, acetonitrile 4 ml, styrene 3.9 mmol (0.46 ml), 30% H_2O_2 23.4 mmol (2.4 ml), temperature 60 °C, time 10 h.

为了研究碱性对苯乙烯环氧化选择性影响, 本文在酸性氧化物 SiO_2 上负载碱性 MgO, 经 450 °C 焙烧后, 用于该反应体系. 结果发现, 当 MgO 负载量从 0 增加到 20% 时, 苯甲醛选择性从 89.0% 下降到

15.8%, 环氧苯乙烷选择性从 11.0% 升至 84.2%. 这说明在该反应体系中, 催化剂的碱性是生成环氧化物的关键. 结合图 3 可知, 在保证一定的碱强度范围内, 很可能需改变其它条件, 如催化剂的表面结构等, 才能进一步提高环氧化物选择性.

2.2.2 制备方法的影响

表 2 为制备方法对 MgO 催化性能的影响. 由表可见, 以 MgO-450 为催化剂时, 苯乙烯转化率和环氧化物选择性分别为 91.3% 和 89.3%; 以 MgO(S-G) 为催化剂时, 苯乙烯转化率和环氧化物选择性分别为 73.0% 和 88.7%. 由图 2 可知, MgO-450 的碱性强于 MgO(S-G), 但其碱量明显更小; 另一方面, MgO(S-G) 晶粒更小, 比表面积和孔体积更大. 由此可见, 在该反应体系中, MgO 的碱性是影响催化活性的关键因素, 而其比表面积和孔体积等的影响相对较小[20].

表 2 制备方法对 MgO 催化性能的影响

Table 2 Effect of preparation methods on the catalytic performance of MgO samples

Sample	Styrene conversion (%)	Selectivity (%)	
		Benzaldehyde	Epoxyethylbenzene
MgO(S-G)	73.0	11.3	88.7
MgO-450	91.3	10.7	89.3

Reaction conditions: catalyst 50 mg, acetonitrile 4 ml, styrene 3.9 mmol (0.46 ml), 30% H_2O_2 23.4 mmol (2.4 ml), 60 °C, 10 h.

2.2.3 反应温度的影响

图 4 为反应温度对 MgO-750 催化性能的影响. 可以看出, 随着反应温度由 50 °C 升至 80 °C, 苯甲醛选择性由 5.1% 升至 92.9%, 环氧苯乙烷选择性则由 94.9% 降到 7.1%; 苯乙烯转化率先升高后下降, 至 60 °C 时, 达最高 (97.0%). 这可能是由于随着反应温度的升高 H_2O_2 的分解速率加快, 同时环氧苯乙烷更易转化为苯甲醛. 可见, 于 60 °C 反应较为适宜. 值得指出的是, 在不同 pH 条件下, H_2O_2 的氧化能力不同, 即它在碱性介质中的氧化能力低于其在酸性介质中的. 由于在本反应中使用碱性 MgO (经测该反应体系的 pH 约 9.5), 因此 H_2O_2 氧化能力相对较弱, 不能将苯甲醛进一步氧化成苯甲酸.

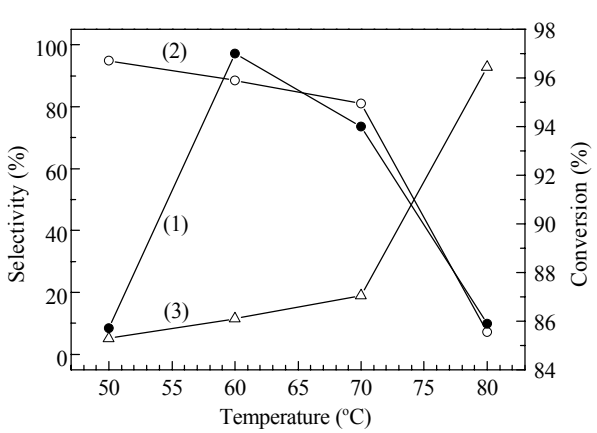


图 4 反应温度对 MgO-750 催化性能的影响

Fig. 4. Influence of reaction temperature on the catalytic performance of MgO-750. (1) Styrene conversion; (2) Epoxyethylbenzene selectivity; (3) Benzaldehyde selectivity. Reaction conditions: catalyst 50 mg, acetonitrile 4 ml, styrene 3.9 mmol (0.46 ml), 30% H_2O_2 23.4 mmol (2.4 ml), 10 h.

2.2.4 反应时间的影响

图 5 为反应时间对 MgO-750 催化性能的影响. 由图可见, 随着反应时间延长, 苯乙烯转化率逐渐升高, 至 6 h 时, 苯乙烯转化率升至 88.6%, 环氧苯乙烷选择性由反应 10 min 时的 100% 逐渐降为 93.1%. 当反应时间继续延长至 10 h 时, 苯乙烯转化率的增速明显减慢. 至 10 h 时, 苯乙烯转化率为 97.0%, 环氧苯乙烷选择性降为 88.4%, 苯甲醛选择性则增为 11.6%; 至 13 h 时, 苯乙烯转化率增速趋于平缓 (达 98.8%), 环氧苯乙烷选择性降为 83.0%, 苯甲醛选择性增至 17.0%. 可见, 随着反应时间的延长, 更多的环氧苯乙烷转化为苯甲醛. 综合考虑, 适宜反应时间为 10 h.

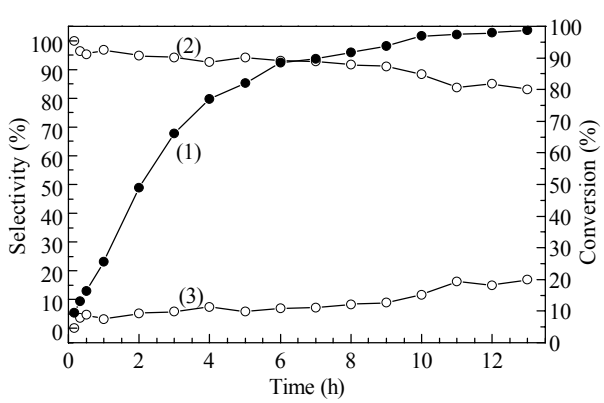


图 5 反应时间对 MgO-750 催化性能的影响

Fig. 5. Effect of reaction time on the catalytic performance of MgO-750. (1) Styrene conversion; (2) Epoxyethylbenzene selectivity; (3) Benzaldehyde selectivity. Reaction conditions: catalyst 50 mg, acetonitrile 4 ml, styrene 3.9 mmol (0.46 ml), 30% H_2O_2 23.4 mmol (2.4 ml), 60 °C.

2.2.5 MgO 催化剂的重复使用性能

将回收的 MgO-750 催化剂在 750 °C 活化 2 h, 再在相同的反应条件下重复使用. 表 3 为重复使用 3 次的反应结果. 由表可见, 随着使用次数的增加, 苯乙

表 3 MgO 催化剂的重复使用性能

Table 3 The reusability of MgO-750 catalyst

Reused number	Styrene conversion (%)	Selectivity (%)	
		Benzaldehyde	Epoxyethylbenzene
1	97.0	11.6	88.4
2	87.1	9.9	91.1
3	73.0	10.4	89.6

Reaction conditions: reused catalyst 50 mg, acetonitrile 4 ml, styrene 3.9 mmol (0.46 ml), 30% H_2O_2 23.4 mmol (2.4 ml), 60 °C, 10 h.

表 4 溶剂对 MgO-750 催化性能的影响

Table 4 Effect of solvents on the catalytic performance of MgO-750

Solvent	Styrene conversion (%)	Selectivity (%)	
		Benzaldehyde	Epoxyethylbenzene
Acetonitrile	97.0	11.6	88.4
Methanol	12.3	85.0	15.0
Acetone	3.6	100.0	0

Reaction conditions: catalyst 50 mg, solvent 4 ml, styrene 3.9 mmol (0.46 ml), 30% H_2O_2 23.4 mmol (2.4 ml), 60 °C, 10 h.

烯转化率逐渐降低, 而环氧化物选择性基本不变. 采用其他回收方法, 如将回收的催化剂在 120 °C 烘干, 或用乙腈直接洗涤数次未经烘干和焙烧重复使用, 苯乙烯转化率大幅度下降, 第二次时分别为 46.7% 和 50.1%, 环氧化物选择性分别下降至 83.5% 和 81.8%. 可见, 采用高温活化法, 催化剂活性虽有所降低, 但仍较高. 这可能是高温可将催化剂表面吸附的的杂质 (如有机物和 H_2O 等) 除掉, 使其表面的碱位重新暴露出来[21].

2.2.6 溶剂的影响

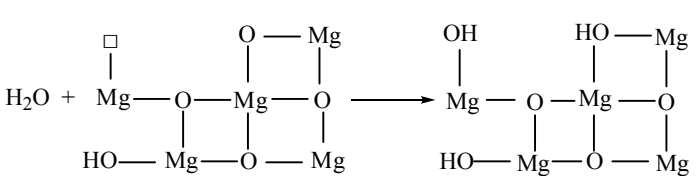
在相同条件下, 考察了溶剂对 MgO-750 催化性能的影响, 结果列于表 4. 由表可见, 以乙腈为溶剂时, 苯乙烯转化率为 97.0%, 环氧化物选择性为 88.4%; 以甲醇为溶剂时, 苯乙烯转化率只有 12.3%, 主要产物是苯甲醛 (85.0%), 环氧化物选择性仅为 15.0%; 以丙酮为溶剂时, 产物只有苯甲醛, 苯乙烯转化率仅为 3.6%. 这说明溶剂很可能参与了苯乙烯环氧化反应, 改变了反应途径, 进而改变了产物选择性.

综上可见, 乙腈的存在可大大提高苯乙烯环氧化活性. 由于 MgO 极易与体系中的 H_2O 作用, 在其表面形成羟基[21]. 这说明以 H_2O_2 为氧源, 以乙腈为溶剂, MgO 催化苯乙烯环氧化的反应机理应与在 H_2O_2/乙腈体系中水滑石催化苯乙烯环氧化的相似[14]. 首先 H_2O 和 MgO 作用生成表面羟基 (见图式 1). 经高温焙烧或具有更强碱性的 MgO, 会产生更多的氧缺位, 更易与 H_2O 作用生成羟基. 该表面羟基再与 H_2O_2 作用生成过氧化氢根离子 (HOO^-), 后者与乙腈作用产生一种过氧化亚胺酸活性中间体, 此中间体把氧转给烯烃, 生成环氧苯乙烷和酰胺 (见图式 2).

为证明 MgO 表面形成羟基的作用, 在相同的反应条件下, 采用 MgO(S-G) 的前体 $Mg(OH)_2$ 与 MgO(S-G) 为催化剂进行苯乙烯环氧化反应, 将反应结果对照, 发现两者活性几乎相同. 这说明 MgO 表面的羟基在该反应中起关键作用. 另外, 采用高温焙烧 $Ca(OH)_2$ 或 $La(NO_3)_3$ 而制得的 CaO 或 La_2O_3, 及 K_2CO_3/C 等强碱性化合物为催化剂, 苯乙烯环氧化反应的活性相对较低. 说明在该体系中不仅是 MgO 的碱性强度在环氧化反应中起作用, 其化学性质或表面结构也可起一定作用.

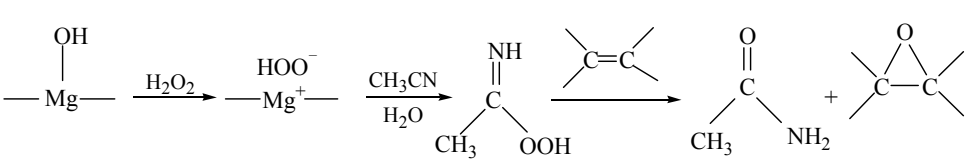
3 结论

以硝酸镁为前驱体, 在不同温度下焙烧可以得



图式 1 MgO 到 $Mg(OH)_2$ 的转变

Scheme 1. Transformation from MgO to $Mg(OH)_2$. □ stands for an oxygen defect site.



图式 2 MgO催化剂上苯乙烯环氧化可能的反应途径

Scheme 2. Possible reaction pathway for epoxidation of styrene over the MgO catalyst.

到纳米级面心立方晶型的MgO. 该MgO样品对苯乙烯环氧化反应具有很好的催化性能. 催化剂表面碱位是该反应的活性位, 且随着焙烧温度的升高, 其碱性增强, 苯乙烯转化率也随着相应的升高. MgO的碱性在苯乙烯的环氧化反应中起主要作用, 而其表面碱量、比表面积和孔体积等的影响较小. 将MgO催化剂回收后, 经高温活化处理, 仍表现出较高的催化活性.

参 考 文 献

1 Wang X L, Wu G D, Wei W, Sun Y H. *Catal Lett*, 2010, **136**: 96
2 Pardeshi S K, Pawar R Y. *Mater Res Bull*, 2010, **45**: 609
3 Gago S, Balula S S, Figueiredo S, Lopes A D, Valente A A, Pillinger M, Goncalves I S. *Appl Catal A*, 2010, **372**: 67
4 Qi B, Lu X H, Zhou D, Xia Q H, Tang Z R, Fang S Y, Pang T, Dong Y L. *J Mol Catal A*, 2010, **322**: 73
5 Fujita M, Que L Jr. *Adv Synth Catal*, 2004, **346**: 190
6 Patil N S, Uphade B S, Jana P, Bharagava S K, Choudhary V R. *J Catal*, 2004, **223**: 236
7 Maksimchuk N V, Kovalenko K A, Arzumanov S S, Chesalov Y A, Melgunov M S, Stepanov A G, Fedin V P, Kholdeeva O A. *Inorg Chem*, 2010, **49**: 2920
8 Jin H L, Jiang N Z, Oh S M, Park S E. *Top Catal*, 2009, **52**: 169
9 王广建, 刘正旺, 刘义武, 刘广卿, 徐明霞, 王磊. 催化学报 (Wang G J, Liu Zh W, Liu Y W, Liu G Q, Xu M X, Wang L. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 1159
10 Payne G B, Williams P H. *J Org Chem*, 1961, **26**: 651
11 Payne G B. *Tetrahedron*, 1962, **18**: 763
12 Ueno S, Yoshida K, Ebitani K, Kaneda K. *Chem Commun*, 1998: 295
13 Pillai U R, Sahle-Demessie E, Varma R S. *Tetrahedron Lett*, 2002, **43**: 2909
14 Kirm I, Medina F, Rodríguez X, Cesteros Y, Salagre P, Sueiras J. *Appl Catal A*, 2004, **272**: 175
15 Ionescu R, Pavel O D, Bîrjega R, Zăvoianu R, Angelescu E. *Catal Lett*, 2010, **134**: 309
16 Seifi M, Sheibani H. *Catal Lett*, 2008, **126**: 275
17 Matsuda T, Sagimoto M. *React Kinet Catal Lett*, 1991, **44**: 69
18 Ballarini N, Cavani F, Maselli L, Montaletti A, Passeri S, Scagliarini D, Flego C, Perego C. *J Catal*, 2007, **251**: 423
19 Duan G R, Yang X J, Chen J, Huang G H, Lu L D, Wang X. *Powder Technol*, 2007, **172**: 27
20 Palomeque J, Loseph J, Figueras F. *J Catal*, 2002, **211**: 150
21 Hattori H. *Chem Rev*, 1995, **95**: 537