

ZnO 或 K₂O 助剂对 Cu/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂上丙三醇和苯胺气相催化合成 3-甲基吲哚反应的促进作用

张跃, 孙薇, 石雷*, 孙琪

辽宁师范大学功能材料化学研究所, 辽宁大连 116029

摘要: 研究了 ZnO 或 K₂O 助剂对 Cu/SiO₂-Al₂O₃ 上丙三醇和苯胺气相催化合成 3-甲基吲哚反应的促进作用, 采用 X 射线衍射、透射电子显微镜、H₂ 程序升温还原、NH₃ 程序升温脱附以及热重-差热分析等技术对催化剂进行了表征。结果表明, 适量 ZnO 或 K₂O 的加入可明显提高催化剂的活性、选择性和稳定性, 其中以 ZnO 的促进作用更强。ZnO 不仅能增强活性组分 Cu 与 SiO₂-Al₂O₃ 载体之间的相互作用、提高 Cu 在载体表面的分散度, 而且可有效抑制反应过程中 Cu 粒子的烧结; 而 K₂O 的加入却降低了 Cu 分散度, 但也对反应过程中 Cu 粒子的烧结有所抑制。ZnO 或 K₂O 的加入均不同程度地增加了 Cu/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂的弱酸中心数量, 从而促进 3-甲基吲哚的生成。

关键词: 铜; 二氧化硅; 氧化铝; 氧化锌; 氧化钾; 3-甲基吲哚; 丙三醇; 苯胺

中图分类号: O643 文献标识码: A

收稿日期: 2011-12-27. 接受日期: 2012-03-15.

*通讯联系人. 电话: (0411)82158329; 传真: (0411)84258309; 电子信箱: shilei515@dl.cn

基金来源: 辽宁省教育厅基金 (2009A421).

Promoting Effect of ZnO or K₂O on Cu/SiO₂-Al₂O₃ Catalyst for Vapor-Phase Synthesis of 3-Methylindole from Glycerol and Aniline

ZHANG Yue, SUN Wei, SHI Lei*, SUN Qi

Institute of Chemistry for Functionalized Materials, Liaoning Normal University, Dalian 116029, Liaoning, China

Abstract: The promoting effect of ZnO or K₂O promoter on Cu/SiO₂-Al₂O₃ catalyst for the vapor-phase synthesis of 3-methylindole from glycerol and aniline was studied. The catalyst samples were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, H₂ temperature-programmed reduction, NH₃ temperature-programmed desorption, and thermogravimetric and differential thermal analysis. The results indicated that the addition of an appropriate amount ZnO or K₂O to Cu/SiO₂-Al₂O₃ increased the activity and selectivity as well as the stability of the catalyst remarkably, and ZnO exhibited better efficiency than K₂O. ZnO not only reinforced the interaction between the active component and the support, promoted the dispersion of copper particles on the support, but also inhibited the sintering of copper particles during the reaction. K₂O could suppress the sintering of copper particles during the reaction to some extent although it did not improve the dispersion of copper particles on the support. The addition of ZnO or K₂O to Cu/SiO₂-Al₂O₃ increased the number of weak acid sites in different degrees, which promoted the synthesis of 3-methylindole.

Key words: copper; silica; alumina; zinc oxide; potassium oxide; 3-methylindole; glycerol; aniline

Received 27 December 2011. Accepted 15 March 2012.

*Corresponding author. Tel: +86-411-82158329; Fax: +86-411-84258309; E-mail: shilei515@dl.cn

This work was supported by the Education Department of Liaoning Province (2009A421).

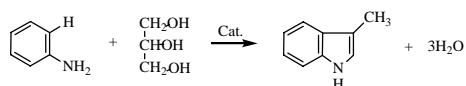
3-甲基吲哚作为一种重要的吲哚衍生物, 由于其 3 位的活泼性, 可以合成一系列有重要用途的含氮杂环化合物, 广泛应用于工业、农业及医药等领

域^[1-5]. 在工业上, 3-甲基吲哚可以用作香料、合成染料^[6]; 在农业方面, 3-甲基吲哚可以合成饲料添加剂、植物生长剂、杀虫剂、除草剂、杀菌剂以及解

毒剂等^[7]; 在医药领域, 可以合成消炎药、兴奋药、降压药、血管扩张药以及抗阻胺、抗伤寒、抗辐射和抗癌症的药物^[8–13]. 因此, 3-甲基吲哚的合成具有重要价值.

目前, 合成 3-甲基吲哚的方法很多. 如传统的 Fischer 方法, 用丙醛、苯肼与硫酸共热, 3-甲基吲哚收率可达 85%^[14]; 苯胺和环氧丙烷在 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 催化剂的作用下, 可以得到 69% 的 3-甲基吲哚^[15]; 以甲苯为溶剂, 2-氨基醇经过亚甲基链的取代、环化, 可以得到 73% 的目标产物^[16]. 这些液相反应虽然产物收率较高, 但存在着一些不足: 反应原料价格昂贵, 催化剂制备复杂, 反应中使用大量有毒溶剂, 环境污染严重^[17–19]. 因此, 限制了其工业应用. 气相法合成 3-甲基吲哚可弥补液相法的不足, 但到目前为止, 相关报道很少. Gopal 等^[20]以吲哚和甲醇 (摩尔比为 1:6) 为原料, 在 3% Ce/HY 沸石催化剂作用下, 得到了 30% 的 3-甲基吲哚. Campanati 等^[21]以 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 为催化剂, 苯胺和 1,2-丙二醇为原料, 所得 3-甲基吲哚收率为 12%; 我们的研究发现, Ag/SiO_2 催化剂初活性较高, 反应 1 h 时 3-甲基吲哚收率可达 35%, 但催化剂失活快^[22]. 为了进一步改进 Ag/SiO_2 催化剂的性能, 通过加入 Zn 或 Fe 等助剂可显著提高催化剂的初活性, 但仍存在催化剂失活快的问题^[23,24].

近年来, 以生物质基资源为原料合成大宗化学品的研究已在全球范围内形成热潮^[26–29]. 作为重要的生物质基化合物, 丙三醇的有效利用具有重要的研究意义和工业应用价值. 最近, 本课题组以丙三醇代替 1,2-丙二醇, 与苯胺在 $\text{Cu}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上进行反应, 3-甲基吲哚收率可达 40%, 而且稳定性也明显提高^[25]. 由于该过程成本低廉, 绿色环保, 满足化学反应的“原子经济性”原则, 因此是目前合成 3-甲基吲哚的理想方法. 反应方程式如下:



基于此, 本文通过添加 ZnO 或 K_2O 作助剂, 以改善 $\text{Cu}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的性能, 并采用 X 射线衍射、透射电子显微镜、 H_2 程序升温还原、 NH_3 程序升温脱附以及热重-差热等手段以揭示催化剂的构效关系.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将一定量的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (青岛海洋化工集团有限公司, 20~40 目, 硅铝摩尔比为 10:1) 载体浸入一定浓度的硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 水溶液中, 经室温浸渍 15 h, 在 120 °C 干燥 4 h, 并于 500 °C 焙烧 4 h 后, 得到催化剂前体. 反应前取 3 ml 催化剂前体装入内径为 12 mm 的玻璃管反应器中, 用 N_2 (30 ml/min)- H_2 (30 ml/min) 混合气于 250 °C 原位还原 2 h 即得 $\text{Cu}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂. 助剂促进的 $\text{Cu}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂采用分步浸渍法制备. 即先在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上担载助剂, 同上经干燥和焙烧后, 再担载铜, 最后再经干燥、焙烧和还原即得所需催化剂. 催化剂中 Cu 担载量均为 0.900 mmol/g.

1.2 催化剂的表征

催化剂的 XRD 测试在 Bruker D8 Advance 型粉末衍射仪上进行. $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 管电流 40 mA, 管电压 40 kV, 扫描速率 0.5°/min, 扫描范围 $2\theta = 30^\circ\sim 80^\circ$. 透射电镜 (TEM) 测试在 JEM-2000EX 型透射电镜上进行, 工作电压 50 kV. 样品颗粒经研磨后悬浮在乙醇溶液中, 并经超声波震荡分散在铜网上. $\text{H}_2\text{-TPR}$ 实验在内径 6 mm, 长 350 mm 的石英反应器中进行. 将 100 mg 样品于 200 °C 用 50 ml/min 的高纯 N_2 吹扫 1 h 后, 冷却至 50 °C, 再在 30 ml/min 的 10% H_2 -90%Ar 还原气中以 10 °C/min 升至 600 °C, TCD 记录耗 H_2 量. $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 实验装置同 $\text{H}_2\text{-TPR}$. 将 150 mg 样品于 500 °C 用 30 ml/min 的高纯 He 吹扫 1 h, 除去表面吸附的物质后, 降至 100 °C, 通入 NH_3 吸附至饱和, 再用 He 吹扫 1 h, 以除去物理吸附的 NH_3 , 然后以 10 °C/min 升至 700 °C. TG-DTA 分析在 Perkin Elmer 公司 Diamond TG-DTA 型热重分析仪上进行. 将 7 mg 样品在 20 ml/min 的高纯 N_2 中以 10 °C/min 由室温升至 300 °C, 吹扫除去表面吸附的物质后, 降至 60 °C, 再在 20 ml/min 的空气流中以 10 °C/min 升至 800 °C, 记录样品质量随温度的变化.

1.3 催化剂的评价

丙三醇与苯胺气相反应在常压固定床反应装置上进行. 反应条件为: 常压, 240 °C, 苯胺与丙三醇摩尔比为 3:1, 苯胺和丙三醇混合液的空速 (LHSV)

为 0.4 h⁻¹, 总空速 1700 h⁻¹. 其中 H₂ 10 ml/min, 水蒸气 12 ml/min, N₂ 58 ml/min. 反应物和产物的定量分析采用山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司 SP-6890 型气相色谱仪, 色谱柱为 SE-54 (0.32 mm, 30 m), 以正己醇为内标进行定量分析. 反应副产物的分析在日本岛津 GC-MS QP2010 型色谱-质谱联机上, DB-5MS (0.25 mm, 30 m) 色谱柱.

2 结果与讨论

2.1 ZnO 或 K₂O 助剂对 Cu/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂性能的影响

作为助剂, ZnO 或 K₂O 对很多催化剂性能有很好的促进作用^[30-32]. 表 1 和表 2 分别为 ZnO 和 K₂O 促进的 Cu/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂上丙三醇和苯胺气相合成 3-甲基吲哚反应结果. 可以看出, 随着助剂的加入及其含量的增加, 催化剂活性和选择性均呈现先升高、后降低的趋势. 当 ZnO 和 K₂O 含量分别为 0.100 mmol/g 和 0.300 mmol/g 时, 3-甲基吲哚的收率达到 47% 和 44%. 其中以 ZnO 的促进作用

表 1 ZnO 含量对 Cu-ZnO/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂活性和选择性的影响

Table 1 Effect of ZnO amount on the activity and selectivity of Cu-ZnO/SiO₂-Al₂O₃ catalyst

ZnO amount (mmol/g)	Glycerol conversion (%)	3-Methylindole selectivity (%)	3-Methylindole yield (%)
0.000	68	59	40
0.050	69	60	41
0.075	71	60	43
0.100	73	64	47
0.200	70	63	44
0.300	68	58	40

Reaction conditions: aniline/glycerol = 3, SV = 1700 h⁻¹, LHSV = 0.4 h⁻¹, H₂ = 10 ml/min, steam = 12 ml/h, N₂ = 58 ml/min, 3rd h.

表 2 K₂O 含量对 Cu-K₂O/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂活性和选择性的影响

Table 2 Effect of K₂O amount on the activity and selectivity of Cu-K₂O/SiO₂-Al₂O₃ catalyst

K ₂ O Amount (mmol/g)	Glycerol conversion (%)	3-Methylindole selectivity (%)	3-Methylindole yield (%)
0.000	68	59	40
0.100	68	60	41
0.200	69	62	42
0.300	70	62	44
0.400	67	60	40
0.500	65	58	38

Reaction conditions: aniline/glycerol = 3, SV = 1700 h⁻¹, LHSV = 0.4 h⁻¹, H₂ = 10 ml/min, steam = 12 ml/h, N₂ = 58 ml/min, 3rd h.

较大.

图 1 为 ZnO 和 K₂O 含量分别为 0.100 及 0.300 mmol/g 时铜基催化剂的活性和稳定性. 可以看到, 随着反应时间的延长, Cu/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂上丙三醇转化率逐渐降低, 至 8 h 时降到 54%; 而 3-甲基吲哚收率则呈先升高后降低的趋势, 至 3 h 时达最高 (40%), 8 h 时降到 26%. ZnO 或 K₂O 的加入使得催化剂稳定性有所提高, 至 8 h 时, 丙三醇转化率分别为 64% 和 57%, 3-甲基吲哚的收率则分别达到 36% 和 28%. 其中以 ZnO 助剂的促进效果较佳.

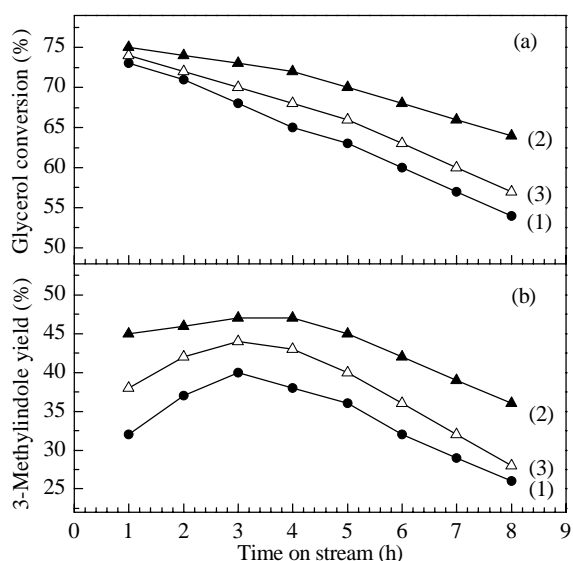


图 1 不同铜基催化剂的活性和稳定性

Fig. 1. Activity and stability of the Cu-based catalysts. (1) Cu/SiO₂-Al₂O₃; (2) Cu-ZnO/SiO₂-Al₂O₃; (3) Cu-K₂O/SiO₂-Al₂O₃.

2.2 催化剂的表征

图 2 为不同铜基催化剂的 XRD 谱. 可以看到, Cu/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂在 2θ = 43.3° 处有一个很小的

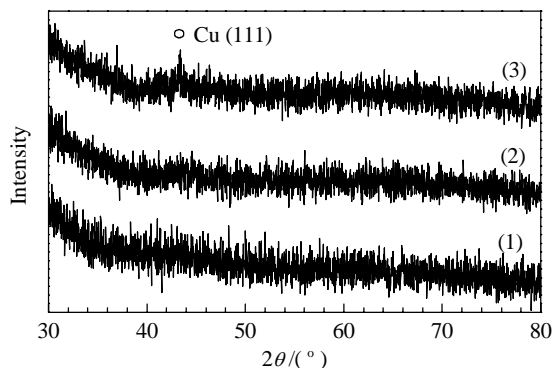


图 2 不同铜基催化剂的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of different Cu-based catalysts. (1) Cu/SiO₂-Al₂O₃; (2) Cu-ZnO/SiO₂-Al₂O₃; (3) Cu-K₂O/SiO₂-Al₂O₃.

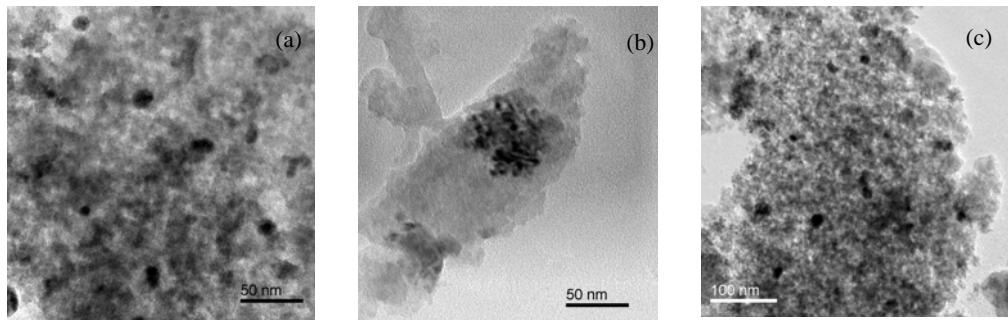


图3 不同铜基催化剂的 TEM 照片

Fig. 3. TEM images of different Cu-based catalysts. (a) Cu/SiO₂-Al₂O₃; (b) Cu-ZnO/SiO₂-Al₂O₃; (c) Cu-K₂O/SiO₂-Al₂O₃.

晶体衍射峰,可归属于 Cu(111) 晶面. 加入 ZnO 助剂后,该衍射峰消失,说明 ZnO 能高度分散活性组分 Cu, Cu 主要以无定形或微晶状态存在^[33];而 K₂O 的加入使得催化剂上 Cu 晶体衍射峰增强,表明 Cu 分散度降低, Cu 粒子易于聚集,结晶程度更加完美.

图3为 ZnO 或 K₂O 促进的 Cu/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂的 TEM 照片. 可以看到, Cu/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂上 Cu 粒子平均粒径为 12 nm 左右;当加入 ZnO 助剂后, Cu 粒径减至 7 nm 左右;而 K₂O 的加入使得 Cu/SiO₂-Al₂O₃ 上 Cu 平均粒径增至 16 nm 左右. 由此可见, ZnO 的加入可提高 Cu/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂上 Cu 的分散度,而 K₂O 的加入则容易使 Cu 粒子聚集,粒子变大. 这与 XRD 结果一致.

为了进一步研究 ZnO 及 K₂O 助剂对 CuO/SiO₂-Al₂O₃ 还原行为的影响,图4给出了焙烧后各催化剂样品的 H₂-TPR 谱. 可以看到, CuO/SiO₂-Al₂O₃ 样品在 248 °C 处有一个还原峰,可归属

于 CuO 微粒的还原. ZnO 的加入使得该还原峰向高温移动,表明 ZnO 能增强 CuO 与载体之间的相互作用,使 CuO 高度分散在载体表面上,并且不易被还原;相反, K₂O 的加入则使得该还原峰向低温移动,表明 CuO 与载体之间的相互作用减弱,使 CuO 在载体表面易于聚集,并且容易被还原^[34]. 这与 XRD 结果相吻合.

对于丙三醇和苯胺气相催化合成 3-甲基吡啶的反应,催化剂弱酸中心数多有利于反应物在其表面吸附,从而高效生成 3-甲基吡啶^[25];而强酸中心则不利于目标产物的生成. 因为 3-甲基吡啶呈弱碱性,催化剂酸性强不利于其从催化剂表面脱附下来,容易发生二次反应,从而导致产物选择性下降. 另外,催化剂强的酸性容易在反应过程中产生大量的积碳,造成稳定性下降. 为了考察加入 ZnO 或 K₂O 助剂后,铜基催化剂的酸性、酸量以及积碳量的变化,对各催化剂分别进行了 NH₃-TPD 和 TG-DTA 表征. 由图5所示,各催化剂上均存在三个 NH₃ 的脱附峰,

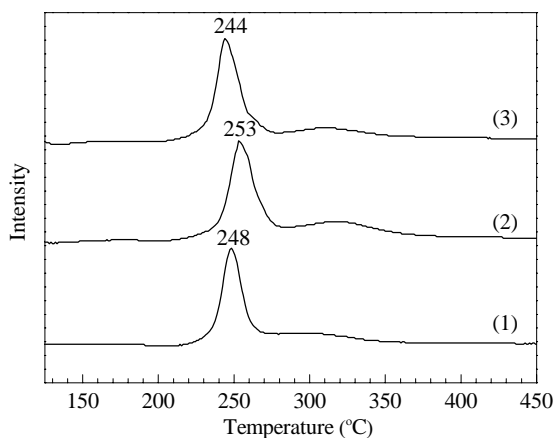


图4 焙烧后催化剂样品的 H₂-TPR 谱

Fig. 4. H₂-TPR profiles of the calcined catalyst samples. (1) CuO/SiO₂-Al₂O₃; (2) CuO-ZnO/SiO₂-Al₂O₃; (3) CuO-K₂O/SiO₂-Al₂O₃.

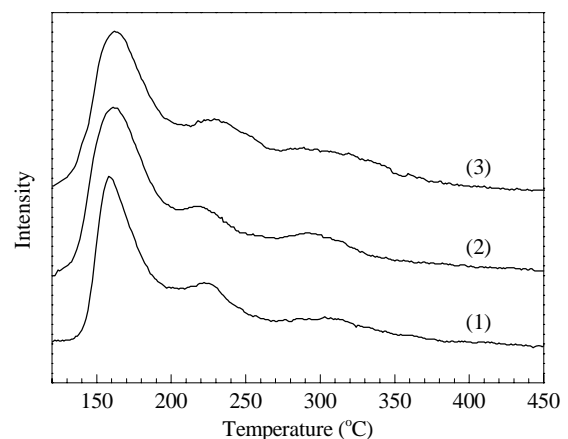


图5 不同铜基催化剂的 NH₃-TPD 谱

Fig. 5. NH₃-TPD profiles of different Cu-based catalysts. (1) Cu/SiO₂-Al₂O₃; (2) Cu-ZnO/SiO₂-Al₂O₃; (3) Cu-K₂O/SiO₂-Al₂O₃.

其中低于 200 °C 的脱附峰对应于催化剂弱酸中心, 200~350 °C 的为中强酸中心. ZnO 或 K₂O 的加入使得催化剂中弱酸中心数有所增加, 但中强酸中心数变化不大. 其中, Cu-ZnO/SiO₂-Al₂O₃ 样品的弱酸中心数增加较多.

图 6 为不同铜基催化剂反应后的 TG-DTA 曲线. 由于该测试是将反应后的催化剂样品先在高纯 N₂ 中升温吹扫, 除去表面吸附的物质后, 降至 60 °C, 再在空气流中升温, 所以, TG 峰对应于催化剂在反应过程中的积碳. 由图 6(a) 可见, ZnO 或 K₂O 的加入使得 Cu/SiO₂-Al₂O₃ 上积碳量增多, 其中 Cu-ZnO/SiO₂-Al₂O₃ 上的积碳量更多. 这是因为 ZnO 或 K₂O 的加入使催化剂酸中心数增加所致.

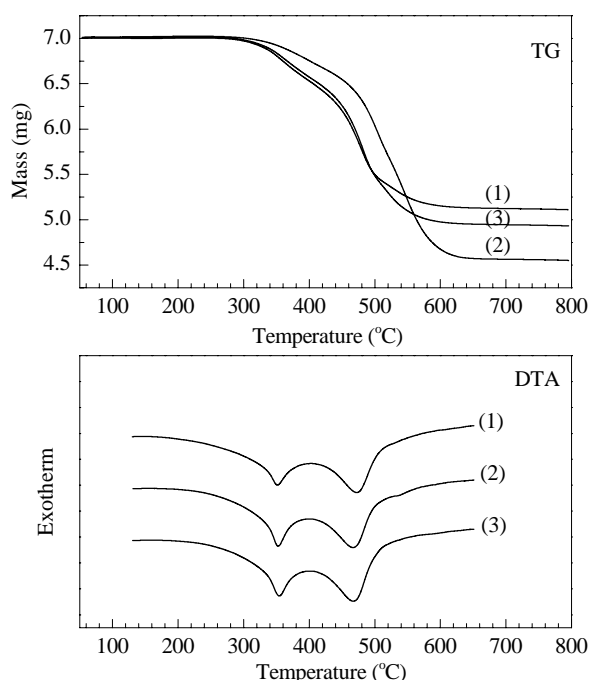


图 6 不同铜基催化剂反应后的 TG-DTA 谱

Fig. 6. TG-DTA profiles of different Cu-based catalysts after reaction. (1) Cu/SiO₂-Al₂O₃; (2) Cu-ZnO/SiO₂-Al₂O₃; (3) Cu-K₂O/SiO₂-Al₂O₃.

由图 6(b) 可见, 各催化剂上都存在两个放热峰, 说明在升温过程中有两种类型的碳燃烧. 根据 GC-MS 分析结果, 该反应除了生成 3-甲基吡啶外, 还有 *N*-甲基苯胺、*N*-乙基苯胺、*N*-异丙基苯胺以及 1-(4-甲基苯基)-吡咯、2,5-二甲基-苯基-吡咯、吡咯、2,3-二甲基吡啶等副产物生成. 因此, 低温放热峰可以归属于苯胺、*N*-甲基苯胺、*N*-乙基苯胺、*N*-异丙基苯胺等相同系列的较小分子中碳的燃烧; 而高温放热峰则为 1-(4-甲基苯基)-吡咯、2,5-二甲基-苯基-

吡咯、吡啶、3-甲基吡啶、2,3-二甲基吡啶等较大分子中碳的燃烧. 由于三个催化剂的放热峰温度几乎相同, 因此可以认为, ZnO 或 K₂O 的加入并未明显改变 Cu/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂上的积碳结构.

在反应过程中铜基催化剂容易产生烧结现象^[25,35]. 图 7 为各催化剂反应后的 XRD 谱. 与图 2 相比, 反应后各催化剂上 Cu 晶体的衍射峰明显增强, 说明反应过程中 Cu 发生了烧结而形成较大的晶粒. 还可以看出, 反应后的 Cu-ZnO/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂上 Cu 衍射峰强度最小, Cu-K₂O/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂次之. 这表明 ZnO 助剂不仅能提高 Cu 的分散度, 而且还可抑制反应过程中 Cu 粒子的烧结; 而 K₂O 助剂却降低了 Cu 的分散度, 但也对 Cu 粒子的烧结有所抑制.

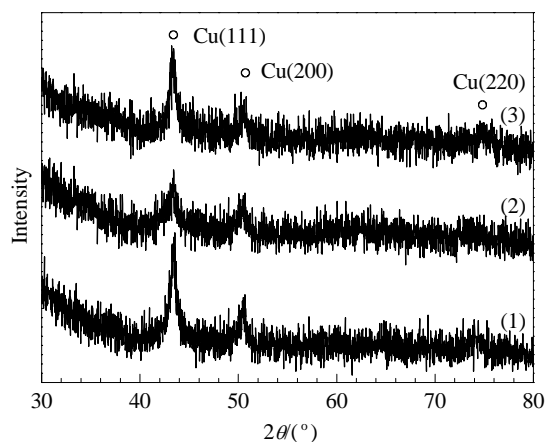


图 7 不同铜基催化剂反应后的 XRD 谱

Fig. 7. XRD patterns of different Cu-based catalysts after reaction. (1) Cu/SiO₂-Al₂O₃; (2) Cu-ZnO/SiO₂-Al₂O₃; (3) Cu-K₂O/SiO₂-Al₂O₃.

3 结论

考察了 Cu/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂中 ZnO 和 K₂O 加入的助催化作用. 结果表明, ZnO 助剂不仅能增强活性组分 Cu 与载体间的相互作用, 提高 Cu 在载体表面的分散度, 而且能有效抑制反应过程中 Cu 粒子的烧结; 而 K₂O 助剂却降低了 Cu 的分散度, 但也能对反应过程中 Cu 粒子的烧结有所抑制. 另外, ZnO 的加入显著增加了催化剂中弱酸中心数, 因此在丙三醇和苯胺气相催化合成 3-甲基吡啶的反应中, Cu-ZnO/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂活性、选择性和稳定性有大幅度提高; 而 K₂O 的促进效果不如 ZnO 明显. 它们的加入均使反应过程中产生的积碳量增多, 但积碳结构没有明显的改变.

参 考 文 献

- 1 Kamijo S, Yamamoto Y. *J Org Chem*, 2003, **68**: 4764
- 2 Hulcoop D G, Lautens M. *Org Lett*, 2007, **9**: 1761
- 3 Xie C S, Zhang Y H, Huang Z D, Xu P X. *J Org Chem*, 2007, **72**: 5431
- 4 Tiwari R K, Singh D, Singh J, Yadav V, Pathak A K, Dabur R, Chhillar A K, Singh R, Sharma G L, Chandra R, Verma A K. *Bioorg Med Chem Lett*, 2006, **16**: 413
- 5 Alper K R, Lotsof H S, Kaplan C D. *J Ethnopharmacol*, 2008, **115**: 9
- 6 章思规. 精细有机化学品技术手册. 北京: 科学出版社 (Zhang S G. *Technic Handbook of Fine Organic Chemicals*. Beijing: Science Press), 1992. 1297
- 7 Lowell R S. *Indoles. Part Two. The Chemistry of Heterocyclic Compounds*. New York: Press, 1972. 86
- 8 Kratskin I L, Kimura Y, Hastings L, Doty R L. *Brain Res*, 1999, **847**: 240
- 9 Elvers B, Hawkins S, Russell W. *Ullmann's Encyclopedia Ind Chem A*, 1989, **14**: 167
- 10 Howe-Grant M, Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th Ed. New York: Press, 1995. 161
- 11 Howe-Grant M, Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 3rd Ed. New York: Press, 1989. 213
- 12 赵雁来, 何森泉, 徐长德. 杂环化学导论. 北京: 高等教育出版社 (Zhao Y L, He S Q, Xu Ch D. *Introduction to the Heterocyclic Chemistry*. Beijing: Higher Education Press), 1992. 192
- 13 Joule J A, Mills K. 杂环化学. 第四版. 由业诚, 高大彬译. 北京: 科学出版社 (Joule J A, Mills K. *Heterocyclic Chemistry*. 4th Ed. You Y Ch, Gao D B trans. Beijing: Science Press), 2004. 362
- 14 许建帼, 史鸿鑫, 徐丽丽. 化工生产与技术 (Xu J G, Shi H X, Xu L L. *Chem Prod Technol*), 2005, **12**(4): 12
- 15 Cho C S, Kim J H, Choi H J, Kim T J, Shim S C. *Tetrahedron Lett*, 2003, **44**: 2975
- 16 Fujita K, Yamamoto K, Yamaguchi R. *Org Lett*, 2002, **4**: 2691
- 17 Magnus P, Mitchell I S. *Tetrahedron Lett*, 1998, **39**: 4595
- 18 Cho C S, Kim J H, Kim T J, Shim S C. *Tetrahedron*, 2001, **57**: 3321
- 19 Robinson B. *Chem Rev*, 1963, **63**: 373
- 20 Gopal D V, Srinivas B, Durgakumari V, Subrahmanyam M. *Appl Catal A*, 2002, **224**: 121
- 21 Campanati M, Franceschini S, Piccolo O, Vaccari A. *J Catal*, 2005, **232**: 1
- 22 郑佳聪, 刘静, 谭伟, 石雷, 孙琪. 催化学报 (Zheng J C, Liu J, Tan W, Shi L, Sun Q. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 1199
- 23 Hu Y, Lü W H, Liu D Y, Liu J, Shi L, Sun Q. *J Nat Gas Chem*, 2009, **18**: 445
- 24 吕文辉, 刘兴海, 刘冬妍, 石雷, 孙琪. 催化学报 (Lü W H, Liu X H, Liu D Y, Shi L, Sun Q. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 1287
- 25 Sun W, Liu D Y, Zhu H Y, Shi L, Sun Q. *Catal Commun*, 2010, **12**: 147
- 26 闵恩泽. 化学进展 (Min E Z. *Progr Chem*), 2006, **18**: 131
- 27 赵静, 于维强, 李德财, 马红, 高进, 徐杰. 催化学报 (Zhao J, Yu W Q, Li D C, Ma H, Gao J, Xu J. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 200
- 28 马兰, 贺德华. 催化学报 (Ma L, He D H. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 471
- 29 Brandgner A, Lehnert K, Bienholz A, Lucas M, Claus P. *Top Catal*, 2009, **52**: 278
- 30 Kim S M, Lee M E, Choi J W, Suh D J, Suh Y W. *Catal Commun*, 2011, **12**: 1328
- 31 Chang F W, Lai S C, Roselin L S. *J Mol Catal A*, 2008, **282**: 129
- 32 Chen J X, Zhang J X, Zhang J Y. *React Kinet Catal Lett*, 2008, **93**: 359
- 33 Chary K V R, Seela K K, Naresh D, Ramakanth P. *Catal Commun*, 2008, **9**: 75
- 34 de la Osa A R, De Lucas A, Valverde J L, Romero A, Monteagudo I, Coca P, Sánchez P. *Catal Today*, 2011, **167**: 96
- 35 Zhai X F, Shamoto J, Xie H J, Tan Y S, Han Y Z, Noritatsu T. *Fuel*, 2008, **87**: 430