

MCM-41 固载不对称席夫碱 Cu(II)配合物的制备及催化性能

晋 春^{*,1,2} 孟双明¹ 薛万华¹ 郭 永¹ 李瑞丰²

(¹ 山西大同大学化学与化工学院, 大同 037009)

(² 太原理工大学精细化工研究所, 太原 030024)

摘要: 用多步接枝法将不对称席夫碱 Cu(II)配合物 Cu(CBP-PHEN-Sal)共价联接到介孔分子筛 MCM-41 的表面。对得到的材料用 XRD、FTIR、DR UV-Vis、氮气吸附、元素分析和 ICP 进行了表征。结果表明, 不对称席夫碱 Cu(II)配合物被成功地固载于 MCM-41 的孔道中, 而且固载后 MCM-41 的结构特征保持不变。考察了固载催化剂在烯烃液相氧化中的催化活性。以叔丁基过氧化氢为氧化剂, 在苯乙烯氧化中, 固载催化剂比配合物表现出更高的催化活性。同时, 研究了反应条件, 例如溶剂、催化剂用量、温度和反应时间对固载催化剂催化性能的影响。

关键词: MCM-41 分子筛; 不对称席夫碱配合物; 固载化; 烯烃氧化

中图分类号: O614.121; O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)09-1450-06

Unsymmetrical Copper(II) Schiff Base Complex Immobilized on MCM-41: Preparation and Catalytic Properties

JIN Chun^{*,1,2} MENG Shuang-Ming¹ XUE Wan-Hua¹ GUO Yong¹ LI Rui-Feng²

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi Datong University, Datong, Shanxi 037009)

(²Institute of Special Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract: An unsymmetrical copper(II) schiff base complex, Cu(CBP-PHEN-Sal), was covalently anchored onto the silica surface of MCM-41 by a multi-step grafting method. The resulting material was characterized by XRD, FTIR, DR UV-Vis, nitrogen adsorption, elemental analysis and ICP. The results showed that the unsymmetrical copper(II) schiff base complex was immobilized inside the channels of MCM-41 and that textural characteristics of the support were kept intact after the immobilization. The catalytic activity of the immobilized catalyst for the liquid phase oxidation of olefins was tested. The immobilized catalyst showed a higher catalytic activity compared to the neat complex in the oxidation of styrene with TBHP as the oxidant. The effect of reaction conditions such as solvent, catalyst amount, temperature and reaction time on the catalytic performance was also investigated.

Key words: MCM-41 molecular sieve; unsymmetrical schiff base complex; immobilization; olefins oxidation

过渡金属席夫碱配合物在结构和催化活性上与细胞色素 P-450 中的金属卟啉类似, 不仅同样具有类似天然酶功能, 而且作为有机氧化还原反应的催化剂已得到广泛研究^[1-4]。但均相配合物在溶液中容易发生不可逆二聚而失活^[1,5], 且在反应后通常难以

与产物分离、回收和再使用。将席夫碱配合物固定在合适的载体上, 使均相催化剂多相化可以解决这一问题^[6-9]。在各类载体中, MCM-41 介孔分子筛不仅具有高比表面积, 大孔容和孔径而有利于大尺寸配合物的进入, 为反应物在孔道内的扩散提供了足够的

收稿日期: 2008-04-07。收修改稿日期: 2008-06-15。

国家自然科学基金(No.20443004) 和山西大同大学科学基金(No.2007k08)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jinchun0828@126.com

第一作者: 晋 春, 男, 41 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 催化剂制备、表征及应用。

空间,提高了反应物跟活性中心的接触,而且孔道内还具有丰富的硅羟基,为固载各种金属配合物提供了有效的途径,因而成为一种较理想的载体。近年来,在 MCM-41 介孔分子筛表面进行有机官能化,通过这些有机官能团与均相配合物化学键联实现固载化的研究已有许多报道^[10,11]。为了发展新的多相催化剂,本工作通过多步接枝法将不对称席夫碱 Cu(II)配合物 Cu(CBP-PHEN-Sal) 共价联接到介孔分子筛 MCM-41 表面上,以叔丁基过氧化氢(TBHP)为氧化剂,研究了其对烯烃氧化的催化性能。

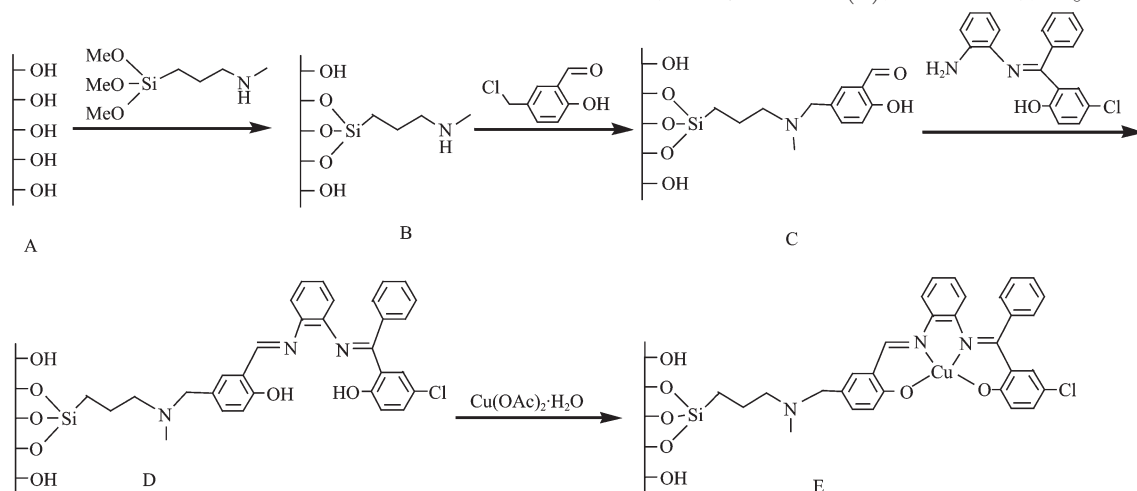


图1 MCM-41 固载不对称席夫碱 Cu(II)配合物的制备路线

Fig.1 Route for preparation of unsymmetrical Cu(II) schiff base complex immobilized on MCM-41

1.1.1 3-甲基氨丙基硅烷改性 MCM-41(B)的合成
将真空活化的 3 g MCM-41 (150 °C) 悬浮在 60 mL 无水甲苯中,加入 3 g 3-甲基氨丙基三甲氧基硅烷,在氩气保护下回流 15 h,冷却后过滤出固体。用乙醚和二氯甲烷分别进行抽提,80 °C 真空干燥,产物记作 NH(CH₃)-MCM-41(B)。

1.1.2 水杨醛改性 MCM-41(C)的合成

5-氯甲基水杨醛按文献^[13]合成。3 g NH(CH₃)-MCM-41(B)悬浮在 50 mL 无水甲苯中,加入 2.4 g 5-氯甲基水杨醛,氩气保护下回流 12 h,冷却后,过滤出固体产物,用乙醚-二氯甲烷混合物抽提,最后在 80 °C 下真空干燥。产物记作 Sal-MCM-41(C)。

1.1.3 (HCBP-PHEN-Sal)-MCM-41(D)的合成

HCBP-PHEN 按文献^[14]合成。3 g Sal-MCM-41(C)悬浮在 50 mL 无水甲醇中,加入 5 g HCBP-PHEN 和 1.5 g 六氢吡啶,在氩气保护下回流 10 h,冷却后过滤出固体,用乙醚抽提。80 °C 真空干燥,产物记作 (HCBP-PHEN-Sal)-MCM-41(D)。

1.1.4 Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41(E)的合成

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

3-甲基氨丙基三甲氧基硅烷(97%)购自 Fluka 公司;水杨醛为化学纯,购自中国医药(集团)上海化学试剂公司,使用前经蒸馏提纯;其余试剂均为分析纯。

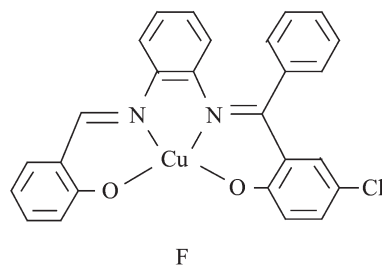
介孔分子筛 MCM-41 固载不对称席夫碱 Cu(II)配合物 Cu(CBP-PHEN-Sal)的制备过程如图 1 所示,介孔分子筛 MCM-41(A)依据文献^[12]合成。

3 g (HCBP-PHEN-Sal)-MCM-41(D)悬浮在 20 mL 正丁醇中,加入 0.2 g 六氢吡啶,再加入 1 g 醋酸铜甲醇溶液 25 mL,搅拌下回流 16 h,冷却过滤出固体。用甲醇抽提,得到 MCM-41 介孔分子筛固载的不对称席夫碱 Cu(II)配合物。产物记作 Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41(E)。

1.1.5 不对称席夫碱 Cu(II)配合物

Cu(CBP-PHEN-Sal)的合成(F)

不对称席夫碱 Cu(II)配合物 Cu(CBP-PHEN-Sal) (F)依据文献^[14]合成,其结构如图 2 所示。



F

图2 配合物 Cu(HCBP-PHEN-Sal)的结构

Fig.2 Structure of Cu(HCBP-PHEN-Sal) complex

1.2 催化剂的表征

XRD 分析采用粉末衍射技术在 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶, $K\alpha$ 射线(波长 $\lambda=0.15418\text{ nm}$), 石墨单色器, 靶电压 40 kV, 靶电流 100 mA, 扫描速率 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描范围 $1.5^\circ\sim 8^\circ$, 闪烁计数器记录强度。FTIR 光谱利用 FTS165 型傅立叶红外光谱仪测试(KBr 压片)。紫外漫反射光谱采用 Pekin-Elmer Lambda Bio40 光谱仪测定, 扫描范围为 200~800 nm, 扫描狭缝为 2.00 nm, 以 BaSO_4 为参考白板, 扫描速度 $240\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。氮气吸附-脱附等温线及孔径分布使用 Micromeritics ASAP-2010 型比表面和孔隙率测定仪, 比表面积由 BET 方法计算, 孔径分布采用 BJH 模型对吸附曲线进行计算得到。C、H、N 元素分析在 Perkin Elmer 2400 型元素分析仪上进行。铜含量利用 LABTAM 8410 型等离子光谱仪分析。

1.3 催化反应

在装有冷凝回流装置的圆底烧瓶中, 依次加入 5 mmol 烯烃, 10 mL 乙腈, 25 mg 催化剂 E 或 4.3 mg 催化剂 F 及 5 mmol 叔丁基过氧化氢($5.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TBHP 癸烷溶液), N_2 气氛下于 50°C 反应 5 h。产物用 GC7890F 气相色谱仪分析, 色谱柱为 SE-30 石英毛细管柱($0.25\text{ mm}\times 0.33\text{ }\mu\text{m}\times 60\text{ m}$), 载气为高纯 N_2 , 流速为 $2.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 分流比为 100, 检测器为 FID, 进样口温度为 250°C , 检测器温度为 250°C , 柱箱温度为 100°C 。

2 结果与讨论

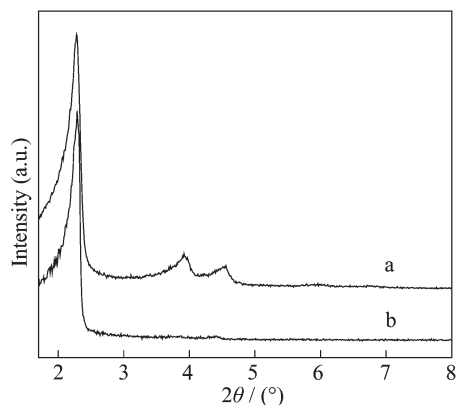
2.1 催化剂的制备

MCM-41 介孔分子筛固载不对称席夫碱 Cu(II) 配合物按照图 1 所示的方法合成。首先, MCM-41 用 3-甲基氨丙基三甲氧基硅烷的甲苯溶液处理, 硅烷链中的甲氧基能与 MCM-41 的 Si-OH 基团反应, 通过生成 Si-O-Si 键得到仲胺改性的 MCM-41(B), 仲胺基可避免与水杨醛衍生物中的羰基生成亚胺键, 而只与 5-氯甲基水杨醛的氯原子发生亲核取代反应生成(C), 水杨醛的醛基再与 HCBP-PHEN-NH₂ 的氨

基进行缩合而将不对称席夫碱配体固载于 MCM-41 上得到(D), 最后席夫碱配体与铜离子进行配合, 从而制得固载于介孔分子筛 MCM-41 孔道的不对称席夫碱 Cu(II)配合物(E)。同时合成了不对称席夫碱 Cu(II)配合物(F), 与固载催化剂进行对比。元素分析和 ICP 分析表明, 固载催化剂中 C、H、N 和 Cu 的含量分别为 12.85、1.53、1.38 和 2.18%, 相应的铜席夫碱配合物固载量为 $0.34\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, C/N=10.9 和 N/Cu=2.9 与计算值(分别为 10.3 和 3.0)基本相近。

2.2 催化剂的表征

图 3a 为 MCM-41 介孔分子筛的 XRD 图, 在 (100) 面有一很强的衍射峰, 而在 (110)、(200) 方向上呈现出较弱的衍射峰, 它们是典型的 MCM-41 衍射特征。MCM-41 介孔分子筛固载不对称席夫碱 Cu(II) 配合物后, 尽管所有衍射峰的强度下降(图 3b), 这可能是由于 MCM-41 孔道内存在有机组分而引起分子筛骨架结构长程有序性降低^[15], 但仍保持了 (100) 面衍射峰, 这表明在固载条件下, MCM-41 的六方孔道结构基本保持完整。



(a) MCM-41; (b) Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41

图 3 MCM-41 及固载不对称席夫碱 Cu(II) 配合物 MCM-41 的 XRD 图

Fig.3 XRD Patterns of MCM-41 and Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41

MCM-41, NH(CH₃)-MCM-41 和 Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41 的孔径、比表面积和孔容积列于表 1。MCM-41 固载不对称席夫碱 Cu(II)配合物后, 催化剂

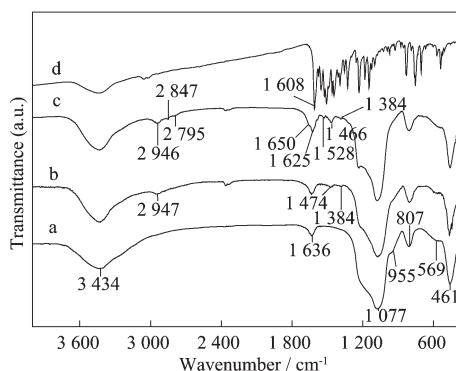
表 1 样品的孔径、比表面积和孔容积

Table 1 Pore diameter, specific surface area and pore volume of samples

Sample	Pore diameter / nm	BET surface area / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)
MCM-41	2.95	1125	0.89
NH(CH ₃)-MCM-41	2.24	558	0.43
Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41	1.92	386	0.23

样品孔径、比表面积和孔容积均有不同程度的减少,这说明不对称席夫碱 Cu(II)配合物已固载于 MCM-41 介孔分子筛孔道内。

MCM-41 的红外光谱 (图 4a) 中, 1077、807 和 461 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 Si-O-Si 键的不对称伸缩振动、对称伸缩振动和弯曲振动峰, 3434 cm^{-1} 是 MCM-41 分子筛表面硅羟基伸缩振动的特征吸收峰, 硅羟基中的 Si-O 伸缩振动峰出现在 955 cm^{-1} 处, 1636 cm^{-1} 的吸收峰归属于吸附水的弯曲振动, 与文献一致^[10]。氨基丙基对 MCM-41 孔壁修饰之后, 在 $\text{NH}(\text{CH}_3)$ -MCM-41 的红外光谱(图 4b)中, 2947 cm^{-1} 处出现了硅烷化试剂中 CH_2 的伸缩振动峰, 表明 MCM-41 被成功地官能化。不对称席夫碱 Cu(II)配合物 Cu(CBP-PHEN-Sal)的红外光谱(图 4d)中, 1608 cm^{-1} 处峰为席夫碱配合物中 C=N 伸缩振动的特征吸收, 当 MCM-41 固载不对称席夫碱 Cu(II)配合物后(图 4c), 这个峰出现在 1625 cm^{-1} , 同时 Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41 的红外光谱也出现了不对称席夫碱 Cu(II)配合物 Cu(CBP-PHEN-Sal)的其它所有特征吸收, 说明不对称席夫碱 Cu(II)配合物已固载于 MCM-41 内表面。

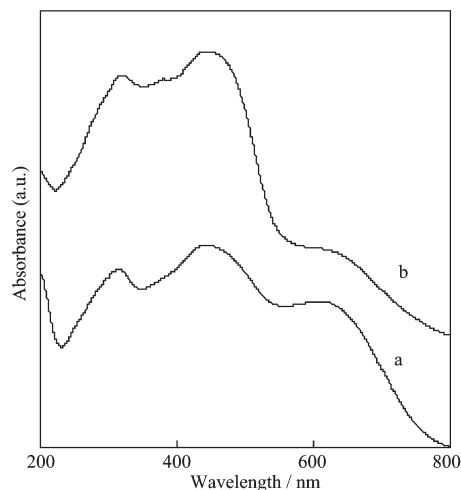


(a) MCM-41; (b) $\text{NH}(\text{CH}_3)$ -MCM-41;
(c) Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41; (d) Cu(CBP-PHEN-Sal)

图4 MCM-41, $\text{NH}(\text{CH}_3)$ -MCM-41, Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41 和 Cu(CBP-PHEN-Sal)的 FTIR 谱图

Fig.4 FTIR spectra of MCM-41, $\text{NH}(\text{CH}_3)$ -MCM-41, Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41 and Cu(CBP-PHEN-Sal)

对于不对称席夫碱 Cu(II)配合物 Cu(CBP-PHEN-Sal)的 UV-Vis 漫反射光谱(图 5a), 可以观测到席夫碱金属配合物的 3 个特征吸收带, 306 nm 处的吸收带为配体内跃迁, 439 nm 处的吸收带为金属离子与配体之间的电荷跃迁(MLCT), 618 nm 处的吸收带为 $d-d$ 跃迁。固载不对称席夫碱 Cu(II)配合物 Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41 的 UV-Vis 漫反射光谱(图 5b)表现出与均相配合物相似的特征吸收带。这进一步证明已成功地制备了图 1 所示的固载配合物。



(a) Cu(CBP-PHEN-Sal); (b) Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41

图5 Cu(CBP-PHEN-Sal)和 Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41 的 UV-Vis 漫反射光谱

Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of Cu(CBP-PHEN-Sal) and Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41

2.3 催化性能

2.3.1 苯乙烯氧化

以 TBHP 为氧化剂, 考察了多相催化剂 Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41 和相应均相催化剂 Cu(CBP-PHEN-Sal)在苯乙烯氧化中的催化性能(表 2)。苯乙烯氧化主要产物为苯基环氧乙烷和苯甲醛以及少量苯乙醛。由表 2 可以看出, Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41 比 Cu(CBP-PHEN-Sal)表现出更高的转化率和转化数(TON, 定义见表 2 注), 这是由于配合物 Cu(CBP-PHEN-Sal)共价联接在 MCM-41 的表面

表 2 不同催化剂在苯乙烯氧化反应中的催化性能

Table 2 Catalytic performance of different catalysts for oxidation of styrene

Catalyst	Amount / mg	Conversion / mol%	TON	Yield / mol%		
				SO	BA	PA
Cu(CBP-PHEN-Sal)	4.3	26.4	155.3	11.6	13.0	1.8
Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41	25	55.1	324.1	27.9	25.1	2.1

Reaction conditions: styrene 5 mmol, TBHP 5 mmol, acetonitrile 10 mL, time 5 h, temperature 50 $^{\circ}\text{C}$. BA=benzaldehyde; SO=styrene epoxide; PA=phenylacetaldehyde; TON(turnover number)=moles of the converted styrene per mole of metal in the catalyst.

而避免了活性中心的二聚,而且 MCM-41 的疏水性表面增加了烯烃的吸附。

在催化性能上,溶剂起着重要的作用,有时甚至是决定性的作用,因为溶剂能使不同的相均匀,结果

促进传质,并且通过影响中间体类型、催化剂的表面性质和反应途径,也能改变反应机理。表 3 给出了不同溶剂中多相催化剂 Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41 对苯乙烯氧化的催化性能。

表 3 不同溶剂对 Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41 催化苯乙烯氧化的影响

Table 3 Effect of solvent on the oxidation of styrene by Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41

Solvent	Conversion / (mol%)	TON	Yield / mol%		
			SO	BA	PA
CH ₃ CN	55.1	324.1	27.9	25.1	2.1
CH ₂ Cl ₂	12.6	74.1	7.1	5.1	0.4
CHCl ₃	16.1	94.7	8.9	6.4	0.8
DMF	24.4	143.5	10.6	12.0	0.8
CH ₃ OH	8.5	50.0	4.8	3.4	0.3

Reaction conditions: catalyst 25 mg, styrene 5 mmol, TBHP 5 mmol, solvent 10 mL, time 5 h, temperature 50 °C. BA=benzaldehyde; SO=styrene epoxide; PA=phenylacetaldehyde; TON(turnover number)=moles of the converted styrene per mole of metal in the catalyst

本文也研究了 Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41 作催化剂,反应温度对苯乙烯氧化的影响。在室温下(25 °C),苯乙烯氧化转化率为 22.6%,正如我们所期望的,苯乙烯氧化转化率随着反应温度升高而增加,但反应温度高于 50 °C 后,苯乙烯氧化转化率增加的幅度很小。因此最合适的反应温度是 50 °C。

对于所研究的多相催化体系,增加催化剂和氧化剂 TBHP 的用量,并不能显著提高苯乙烯氧化转化率。

图 6 表明,随着反应时间的延长,苯乙烯转化率上升,5 h 后苯乙烯转化率的变化趋于平缓,已无明显增加。

2.3.2 其他烯烃的氧化

多相催化剂 Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41 对不同烯烃氧化反应的催化性能列于表 4。在环己烯氧

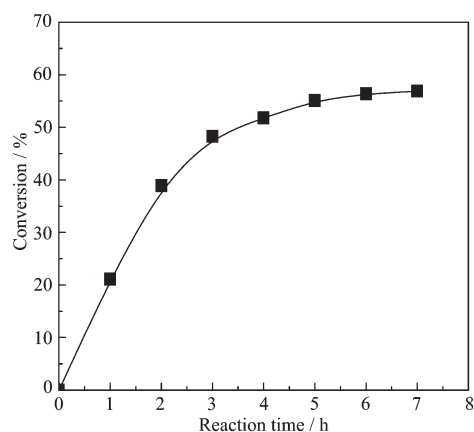


图 6 反应时间对 Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41 催化苯乙烯氧化的影响

Fig.6 Effect of reaction time on the oxidation of styrene by Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41

表 4 Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41 在不同烯烃氧化中的催化性能

Table 4 Catalytic performance for oxidation of various olefins by Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41

Substrate	Conversion / mol%	TON	product	Yield / mol%
Styrene	55.1	324.1	Styrene epoxide	27.9
			Benzaldehyde	25.1
			Phenylacetaldehyde	2.1
Cyclohexene	44.7	262.9	Cyclohexene epoxide	2.9
			2-Cyclohexene-1-ol	11.8
			2-Cyclohexene-1-one	13.8
			1-(tert-Butylperoxy)-2-cyclohexene	16.2
Cyclooctene	23.4	137.6	Cyclooctene epoxide	12.6
1-Octene	12.7	74.7	1-Octene epoxide	8.4

Reaction conditions: catalyst 25 mg, olefins 5 mmol, TBHP 5 mmol, acetonitrile 10 mL, time 5 h, temperature 50 °C. TON(turnover number)= moles of the converted olefins per mole of metal in the catalyst.

化中,烯丙基 C-H 键较 C=C 双键更易被氧化,主要产物是 2-环己烯-1-醇、2-环己烯-1-酮、2-环己烯-1-叔丁基过氧化物,只有少量的环氧化物。而在环辛烯氧化中,由于空间位阻效应,转化率相对较低,但环氧化物选择性明显增加。正辛烯比环烯烃更不易氧化,但烯丙基氢活性较弱,因此环氧化物选择性更高。

2.3.3 催化剂的重复使用性能

为了考察多相催化剂 Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41 的重复使用性能,使用过的催化剂用去离子水和丙酮洗涤后,在 60 °C 下真空干燥 12 h,再用于苯乙烯氧化反应中,反应条件保持不变,其重复使用结果列于表 5。

表 5 Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41 催化苯乙烯氧化催化剂重复使用的影响

Table 5 Oxidation of styrene over Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41: influence of catalyst recycle

Cycle	Conversion / mol%	TON	Yield / mol%		
			SO	BA	PA
1	55.1	324.1	27.9	25.1	2.1
2	52.4	308.2	26.4	24.6	1.4
3	51.8	304.7	25.1	24.9	1.8
4	51.3	301.7	24.8	24.8	1.7

Reaction conditions: catalyst 25 mg, styrene 5 mmol, TBHP 5 mmol, acetonitrile 10 mL, time 5 h, temperature 50 °C.

由表 5 可知,该多相催化剂重复使用 4 次后对苯乙烯氧化仍具有较高的催化活性,这说明多相催化剂 Cu(CBP-PHEN-Sal)-MCM-41 具有较好的稳定性,可重复使用。

3 结 论

用 3-甲基氨丙基三甲氧基硅烷将 MCM-41 改性,得到仲胺基修饰的 MCM-41,进而通过多步接枝法将不对称席夫碱 Cu(II)配合物 Cu(CBP-PHEN-Sal)固载于介孔分子筛 MCM-41 孔道内。不同的表征技术例如 XRD、FTIR、DR UV-Vis、元素分析和氮气吸附表明不对称席夫碱 Cu(II)配合物以单分子形式共价联接到 MCM-41 的孔道壁上。固载催化剂不仅可以催化多种烯烃氧化,而且能够重复使用,反应条件对催化活性有较大影响。

参考文献:

[1] Canali L, Sherrington D C. *Chem. Soc. Rev.*, **1999**,**28**:85~93
[2] Zolezzi S, Spodine E, Decinti A. *Polyhedron*, **2003**,**22**(13): 1653~1658
[3] Samsel E G, Srinivasan K, Kochi J K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**,**107**(25):7606~7617

[4] Chang S, Heid R M, Jacobsen E N. *Tetrahedron Lett.*, **1994**, **35**(5):669~672
[5] Jacob C R, Varkey S P, Ratnasamy P. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1998**,**22**(1-3):465~474
[6] Poltowicz J, Pamin K, Tabor E, et al. *Appl. Catal. A: General*, **2006**,**299**:235~242
[7] Karandikar P, Dhanya K C, Deshpande S, et al. *Catal. Commun.*, **2004**,**5**(2):69~74
[8] Pini D, Mandoli A, Orlandi S, et al. *Tetrahedron: Asymmetry*, **1999**,**10**(20):3883~3886
[9] ZHAO Ji-Quan(赵继全), ZHANG Ya-Ran(张雅然), ZHANG Yue-Cheng(张月成). *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2007**,**28**(1):85~90
[10] De Vos D E, Dams M, Sels B F, et al. *Chem. Rev.*, **2002**, **102**(10):3615~3640.
[11] Masteri-Farahani M, Farzaneh F, Ghandi M. *J. Mol. Catal. A:Chem.*, **2006**,**243**(2):170~175
[12] Cai Q, Lin W Y, Xiao F S, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**,**32**(1-2):1~15
[13] Baekvall J E, Hopkins R B, Grennberg H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**,**112**(13):5160~5166
[14] Atkins R, Brewer G, Kokot E. etc. *Inorg. Chem.*, **1985**,**24**(2): 127~134
[15] Lim M H, Stein A. *Chem. Mater.*, **1999**,**11**(11):3285~3295
[16] Kureshy R I, Ahmad I, Khan N H, et al. *J. Catal.*, **2005**, **235**:28~34