

二苯基膦功能化氧化石墨固载铂催化剂的制备 及其催化烯烃硅氢加成性能

邓圣军* 郑 强 饶福原 林凌志 张 宁*
(南昌大学化学学院应用化学系,南昌 330031)

摘要:以氧化石墨为载体,采用二苯基膦配体对其进行改性,再利用膦配体对 Pt 的螯合配位作用合成了氧化石墨固载膦铂配合物催化剂(GO-P-Pt),并采用元素分析、FT-IR、XRD 等方法对催化剂进行了表征,考察了催化剂催化不同烯烃与三乙氧基硅烷的硅氢加成反应性能。结果表明,该催化剂对烯烃与三乙氧基硅烷的硅氢加成反应具有良好的催化活性,在 100 °C,反应 180 min 后,1-辛烯的转化率为 94.6%, β -加成产物的选择性高达 99.4%;当底物为芳香烯烃时, β -加成产物的选择性比脂肪烯烃低。此外,催化剂在重复使用 4 次之后,活性基本保持不变。

关键词: 硅氢加成; 氧化石墨; 铂催化剂; 烯烃

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)06-1085-06

DOI:10.11862/CJIC.2015.178

Diphenylphosphine Functionalized Graphite Oxide Loaded with Platinum Complex: Preparation and Catalytic Performance for the Hydrosilylation of Olefins

DENG Sheng-Jun* ZHENG Qiang RAO Fu-Yuan LIN Ling-Zhi ZHANG Ning*
(College of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: By supported platinum complex to the graphite oxide carrier modified by diphenylphosphine ligands, a GO-P-Pt catalyst was synthesized. The GO-P-Pt catalyst was characterized by means of elemental analysis, FT-IR and XRD, and tested for the hydrosilylation of olefin with triethoxysilane. The catalytic results shows that GO-P-Pt catalyst possessed a high catalytic activity, and 94.6% conversion of 1-octene and 99.4% selectivity of β -adduct in yield were obtained at 100 °C after 180 min. And the selectivity of β -adduct was lower when the aromatic olefins were used as reaction substrates. Additionally, GO-P-Pt catalyst can be recycled four times without significant loss of catalytic activity and selectivity.

Key words: hydrosilylation; graphite oxide; platinum catalyst; olefin

硅氢加成反应是合成 Si-C 键最重要的方法之一,是合成硅烷偶联剂^[1]和功能有机硅化合物等最重要的途径。自从 Speier 等^[2]发现氯铂酸能有效的催化硅氢加成反应以来,许多过渡金属配合物被证明能够作为硅氢加成反应的高效催化剂,而 Pt 催化剂是最有效的催化剂^[3]。然而,通常情况下,尤其是

工业生产过程中,硅氢加成反应使用均相催化剂在液相中进行,催化剂选择性不够高,特别是难以从反应体系中分离和重复的问题依然没有得到有效解决。因此,将均相 Pt 催化剂固载在载体上,实现均相催化剂多相化是解决上述问题的有效方法之一。近年来也有一些多相硅氢加成催化剂被报道,涉及

收稿日期:2014-12-23。收修改稿日期:2015-03-07。

国家自然科学基金(No.21263014),江西省自然科学基金(No.2011ZBAB203013,20122BAB203010),江西省教育厅基金(No.GJJ12103)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: dshj1028@126.com, nzhang.ncu@163.com

的载体主要有 SiO_2 ^[4-5]、玻璃纤维^[6]、碳纳米管^[7]、 TiO_2 ^[8]、分子筛^[9-10]和有机聚合物^[11-13]等。尽管上述载体具有较好的热稳定性和化学稳定性,但它们在反应体系中的分散性较差,而且制备过程复杂。

氧化石墨^[14](GO)是石墨烯材料中一类非常重要的衍生物,具有规整的片状表面结构,大比表面积,制备方法简单,制备成本低,环境友好等特点。此外,与传统载体材料相比,氧化石墨表面含有丰富的羧基、羟基和环氧基等含氧活性基团,这不仅提高了其在水相介质中的分散性,同时有利于化学功能修饰改性,其疏水表面有利于提高有机反应的速度。这使得氧化石墨成为一种很有研究和发展前途的催化剂载体材料,受到人们的极大关注。2014 年,本课题组首次报道成功制备了以氧化石墨为载体的新型多相硅氢加成反应催化剂(GO-Karstedt)。该催化剂能有效地催化末端烯烃与三乙氧基硅烷的硅氢加成反应,对于脂肪族的末端烯烃具有很高的选择性;60 °C 下反应 1 h,1-辛烯的 β -加成产物收率达到 90.4%,而且该催化剂可重复使用 7 次^[15],这在多相硅氢加成催化剂中是不多见^[16]。值得一提的是,这也是国内外迄今为止唯一一例将氧化石墨作为载体应用于硅氢加成反应领域的报道。另外,大量研究表明含膦配体的铂配合物能有效地催化硅氢加成反应^[17-20]。因此,本文以氧化石墨作为载体,采用二苯基膦配体对其进行改性,再利用膦配体对 Pt 的螯合配位作用合成了氧化石墨固载膦铂配合物催化剂(GO-P-Pt),采用元素分析、IR、XRD 等方法对催化剂进行表征,并考察其催化硅氢加成反应的性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

石墨(99.95%,阿拉丁试剂);五氧化二磷、高锰酸钾和双氧水均为分析纯,购自西陇化工股份有限公司;1-辛烯、1-己烯和 1-癸烯购自阿拉丁化学有限公司;浓硫酸、乙醇、盐酸、甲醇、苯乙烯、丙酮、*N,N*-二甲基甲酰胺、甲苯、二氯甲烷、四氢呋喃、氯铂酸钾均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;3-氨丙基三乙氧基硅烷(分析纯,阿拉丁试剂);二苯基膦(99%,安耐吉化学试剂);多聚甲醛(分析纯,天津市大茂化学试剂厂);三乙氧基硅烷(97%,安耐吉试剂)。

Vario EL CUBE 型元素分析仪(德国 ELEMEN-

TAR);TD-3500 型 X-射线衍射仪(北京普析通用仪器有限公司);GC2010 气相色谱仪(日本岛津公司);Nicolet 5700 傅里叶红外光谱仪(美国赛默飞世尔公司)。

1.2 催化剂的合成及分析

根据改进的 Hummers 法制备氧化石墨^[21]。在 100 mL 干燥的圆底烧瓶中依次加入浓硫酸、过硫酸钾和五氧化二磷,设定温度 80 °C,然后加入石墨粉,均匀搅拌 6 h。将混合物冷却至室温,缓慢加入蒸馏水,过滤,烘干滤饼,产物记为预氧化石墨。将预氧化石墨加入到浓硫酸中,冰水浴搅拌,缓慢加入高锰酸钾和 250 mL 蒸馏水,继续搅拌 2 h,然后依次加入蒸馏水和 20 mL 30% 双氧水,产物变为亮黄色。抽滤,用 1 000 mL 的 1:10 盐酸水溶液洗涤,再用大量的蒸馏水离心洗涤多次,抽滤,滤饼在 40 °C 真空干燥,然后研磨得到氧化石墨(GO)粉末。称取 3 g GO 粉末,加入 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTS)超声分散于 300 mL 的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中,搅拌,缓慢加热至 100 °C,反应 48 h。抽滤,用乙醇洗涤多次,产物于 80 °C 真空干燥 12 h,得到硅烷化氧化石墨(GO-APTS)。称取 0.6 g 多聚甲醛于带支口的圆底烧瓶中,通氮气保护,然后依次加入 3.48 mL 的二苯基膦和 20 mL 甲醇,60 °C 加热回流至溶液无色,然后加入 3 g GO-APTS 粉末和 60 mL 甲苯,100 °C 下回流 24 h。抽滤,依次用甲苯、 CH_2Cl_2 /THF, CH_2Cl_2 洗涤,滤饼于 80 °C 真空干燥过夜,得到二苯基膦功能化氧化石墨(GO-P)。称取 2 g GO-P 粉末,加入 0.15 g 的 K_2PtCl_6 ,80 mL 丙酮,在氮气保护下回流 72 h。抽滤,用丙酮洗涤多次,滤饼于 40 °C 真空干燥过夜,得到氧化石墨固载膦铂配合物催化剂(GO-P-Pt)。样品中的 C、H、N 含量采用德国 ELEMENTAR 公司的 Vario EL CUBE 型元素分析仪进行分析。GO-P-Pt 催化剂中 Pt 含量通过 ICP-AES 测定,该测试使用美国 PerkinElmer 公司 OPTIMA 5300DV 型号的发射光谱仪。XRD 采用北京普析通用仪器有限公司的 X-3 型射线衍射仪上测试,管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,扫描速率为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。红外光谱测定在美国 Thermo Fisher 公司 Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪上进行,纯 KBr 压片,波数范围为 4 000~400 cm^{-1} 。

1.3 催化性能的测试

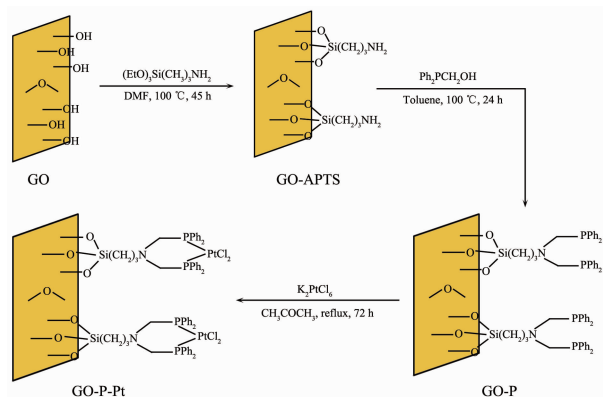
硅氢加成反应在 10 mL 的玻璃小瓶中进行。称取一定量的 GO-P-Pt 催化剂于小瓶中,依次加入 5

mmol 辛烯和 5 mmol 三乙氧基硅烷,加热至适当的温度,反应一定时间后,分离产物和催化剂。反应产物采用日本岛津公司 GC-2010 气相色谱进行分析。25 m×0.32 mm×0.5 μm 的 Rtx-1 毛细管色谱柱,分流比为 50:1。柱箱升温程序为:50 °C 下保持 1 min, 15 °C·min⁻¹ 的升温速率升至 260 °C,并保持 10 min。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

3-氨丙基三乙氧基硅烷首先与通过氧化石墨表面的羟基发生反应嫁接到氧化石墨表面,然后膦配体再与 3-氨丙基基团上的氮作用嫁接到氧化石墨上,形成 GO-P,而由于磷原子与铂有很强的配位螯合作用是 Pt 配合物的锚固点,从而实现了将 Pt 配合物在氧化石墨上的固载(图式 1)。



图式 1 GO-P-Pt 催化剂的设计制备过程示意图

Scheme 1 Schematic drawing of the preparation of GO-P-Pt catalyst

为了确定样品及催化剂的结构组成,同时考察氧化石墨修饰过程,对系列样品进行了元素分析测定,结果如表 1 所示。由表 1 可见,石墨氧化之后的 GO 主要由 C、H、O 组成,其中 C 含量为 33.9%,H 含量为 3.1%,基本不含 N(0.4%)。采用 APTS 修饰之后的 GO-APTS 中的 C 和 H 含量明显增加,这可能是因为 APTS 嫁接到氧化石墨上直接提高了样品中的 C 和 H 含量,另外可能原因是通过加热修饰之后,GO-APTS 亲水性会明显下降,致使包裹在氧化石墨层间的客体水分子减少,导致样品中 O 含量降低,从而使 C 和 H 含量增加。值得注意的是,相比于 GO,GO-APTS 中 N 的含量从 0.4%增加到了 5.2%,这也进一步说明 APTS 成功修饰到了 GO 表面。当 GO-APTS 继续用 C 含量为 77.4%的二苯基膦接枝后,得到 GO-P 样品中 C 含量增加了 1.4%,达到了

表 1 样品的元素分析

Table 1 Elemental analysis data of the samples

Samples	C / %	H / %	N / %
GO	33.9	3.1	0.4
GO-APTS	37.2	4.4	5.2
GO-P	38.6	4.6	4.8
GO-P-Pt	38.1	3.9	4.2

38.6%;N 含量则降至 4.8%。对于目标催化剂 GO-P-Pt,其 C、H、N 含量进一步的降低,分别为 38.1%、3.9%和 4.2%,而 Pt 相对含量为 2.11%(0.108 mmol·g⁻¹),这与 Pt 的理论质量分数 (2.85%) 相当,表明 PtCl₆²⁻得到很好的固载。

图 1 为样品 GO、GO-APTS、GO-P 以及 GO-P-Pt 的红外谱图。从图中能清晰地看到各样品的结构及组成发生了变化。GO 的谱图上出现很多吸收峰,表明其含有许多不同的含氧基团,其中 3 372 和 1 404 cm⁻¹ 分别是羟基中 O-H 的伸缩振动峰和弯曲振动峰,1 727 cm⁻¹ 为羧基 C=O 的伸缩振动峰,1 221 和 1 047 cm⁻¹ 分别是 C-OH 和 C-O-C 中的 C-O 伸缩振动峰,而 1 615 cm⁻¹ 处的振动峰归属为氧化石墨吸附水的特征峰。采用硅烷偶联剂 APTS 修饰之后,GO-APTS 与 GO 的红外谱图相比,在 2 927 和 2 857 cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰,这归属为 APTS 中亚甲基的 C-H 的伸缩振动峰,1 100 和 872 cm⁻¹ 处的吸收峰则为 APTS 中 Si-O 和 C-NH₂ 的特征吸收峰,而 1 087 cm⁻¹ 处出现了 C-O-Si 的红外吸收峰,这些表明 APTS 已成功嫁接在 GO 上。对于用二苯基膦改性之后得到的样品 GO-P,由于 N 上的 2

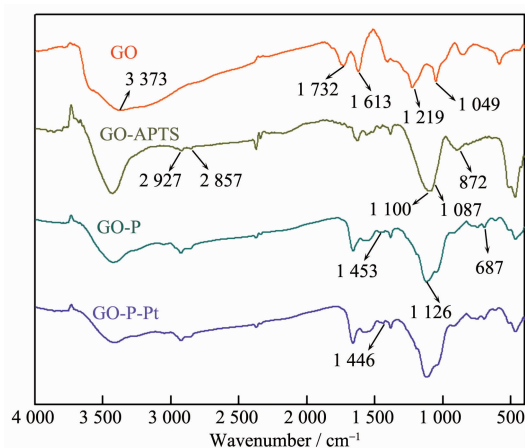


图 1 样品 GO、GO-APTS、GO-P 以及 GO-P-Pt 的 FT-IR 谱图

Fig.1 FT-IR spectrum of GO, GO-APTS, GO-P and GO-P-Pt catalyst samples

个 H 被取代, C-N 的特征吸收峰则移向高波数 ($1\,126\text{ cm}^{-1}$), 并且在 687 cm^{-1} 出现了苯环的吸收峰, 在波数为 $1\,453\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 C-P 的吸收峰, 说明二苯基膦已经成功地修饰到 GO-APTS 上, 同样在 $1\,087\text{ cm}^{-1}$ 出现了 C-O-Si 的红外吸收峰。目标催化剂 GO-P-Pt 的红外谱图基本上与 GO-P 的谱图一致, 但由于膦配体与 Pt 发生配位螯合作用, 导致 C-P 的吸收峰向低波数 ($1\,446\text{ cm}^{-1}$) 移动。这些结果表明铂催化剂成功固载到功能化的氧化石墨上。

样品 GO、GO-APTS、GO-P 以及 GO-P-Pt 的 XRD 图见图 2。GO 在 $2\theta=9.6^\circ$ 处有一个强的衍射峰, 对应氧化石墨(001)晶面的衍射峰, 根据布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$, 得出层间距为 0.92 nm 。当用 APTS

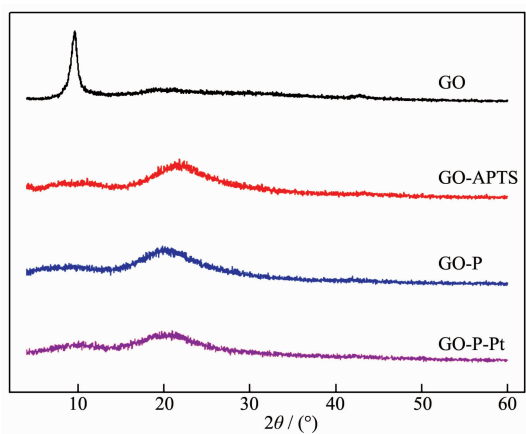
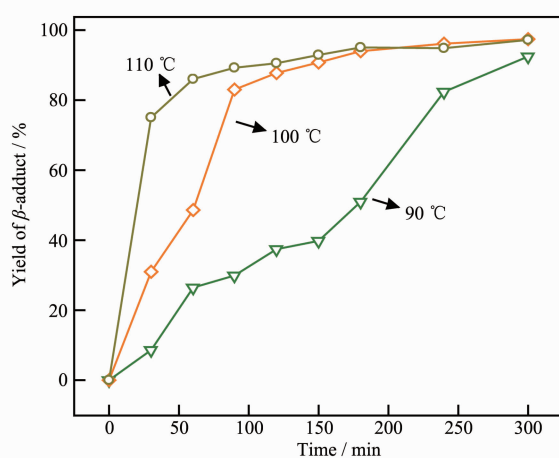
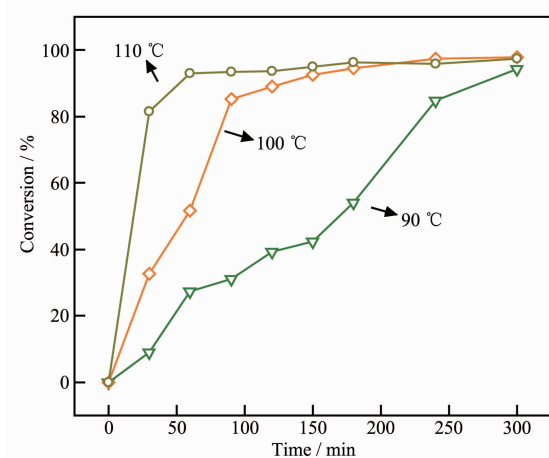


图 2 样品 GO、GO-APTS、GO-P 以及 GO-P-Pt 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of GO, GO-APTS, GO-P and GO-P-Pt



Reaction conditions: 5 mmol 1-octene, 5 mmol triethoxysilane, catalyst 0.042 g, reaction temperature 90~110 °C

图 3 反应温度对催化剂 GO-P-Pt 活性的影响: (a) 温度对转化率的影响; (b) 温度对 β -加成产物选择性的影响

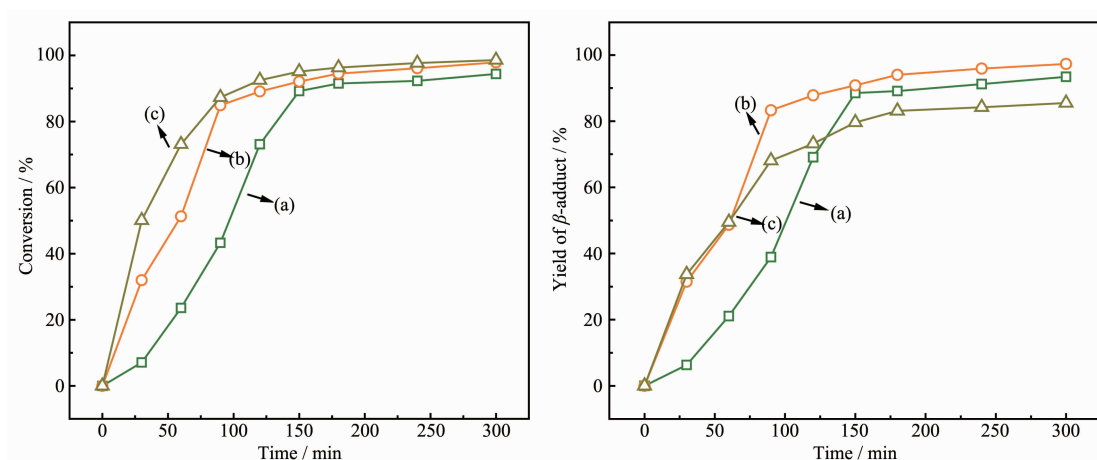
Fig.3 Effect of reaction temperature on the activity of GO-P-Pt catalyst: (a) conversion of 1-octane vs reaction time; (b) yield of β -adduct vs reaction time

修饰 GO 之后, 该衍射峰的强度被明显削弱, 但在 2θ 约为 22° 处出现了一个宽的衍射峰, 该衍射峰很接近还原后石墨烯的衍射峰 ($2\theta=24^\circ$)^[22]。同样, GO-P 和 GO-P-Pt 催化剂的 XRD 图也出现类似的衍射峰。XRD 图表明, GO 经过 APTS 等一系列修饰得到 GO-P-Pt 催化剂过程中, 部分 GO 可能已经被还原成无定型的多层的微小碎片^[23]。

2.2 催化剂性能的测试

对于硅氢加成反应, 反应温度是影响催化剂活性和选择性的重要因素。因此, 本文首先考察了催化剂 GO-P-Pt 在不同反应温度条件下的催化活性, 以 1-辛烯和三乙氧基硅烷作为模型反应, 测试其在 90~110 °C 下的催化活性, 结果如图 3 所示。GO-P-Pt 催化剂展现出比较好的活性, 在 90~110 °C 的温度区间内, 反应 5 h, 1-辛烯的转化率能达到 94% 以上。随着反应温度升高, 反应速率明显加快, 在 100 °C 反应 180 min 后, 1-辛烯的转化率达到 94.6%, 并且 β -加成产物的选择性高达 99.4%, 几乎没有 α -加成产物和其余烯烃异构物生成。当温度升高至 110 °C 时, 初始阶段反应速率进一步加快, 在 60 min 反应就几乎达到平衡, 转化率达到 93%, β -加成产物的选择性为 86.1%。随着反应继续, 转化率几乎不变, β -加成产物的选择性略有提高。值得一提的是, 在同样的反应条件下, 催化剂 GO-Pt (直接将 Pt 配合物负载到氧化石墨上) 的催化 1-辛烯的转化率仅为 89.3%, β -加成产物的选择性为 90.2%, 这也说明了 GO-P-Pt 是一个有效的硅氢加成催化剂。

此外, 该催化剂为贵金属铂系催化剂, 催化剂



Reaction conditions: 5 mmol 1-octene, 5 mmol triethoxysilane, reaction temperature 100 °C; a: 0.021 3 g, b: 0.042 6 g, c: 0.063 9 g

图 4 催化剂用量对催化剂活性的影响: (a) 催化剂用量对转化率的影响; (b) 催化剂用量对 β -加成产物选择性的影响

Fig.4 Effect of catalyst dosage on the activity of catalysts: (a) conversion of 1-octene vs catalyst quality;
(b) yield of β -adduct vs catalyst quality

成本需要考虑。因此,本文对催化剂用量对催化活性的影响进行了考察。以 1-辛烯和三乙氧基硅烷作为模型反应,反应温度 100 °C,加入不同用量的催化剂进行硅氢加成反应,结果如图 4 所示。从图 4a 可以看出,反应 90 min 时,催化剂用量为 0.021 3、0.042 6、0.063 9 g 时,1-辛烯的转化率分别达到 43.3%、84.9%、87.3%;反应 180 min 时,转化率分别为 91.5%、94.5%、96.3%。该结果表明,随着催化剂用量的增加,1-辛烯的转化率也增加。当催化剂用量为 0.042 6 g 时,继续增加催化剂的用量转化率变化不明显。另外,从图 4b 可以看出,当催化剂用量从 0.021 3 g 增加到 0.042 6 g 时, β -加成产物的选择性明显增加。而当催化剂用量增加到 0.063 9 g 时, β -加成产物的选择性明显降低。因此,考虑催化活性,产物的选择性以及催化剂成本因素,催化剂的最佳用量为 0.042 6 g。

为了研究催化剂的底物适应性,考察了催化剂

对不同烯烃和三乙氧基硅烷的硅氢加成反应活性。通过上述对反应温度的考察可以发现,在 100 °C 时能得到最佳的转化率和选择性。因此选用在 100 °C 下进行不同烯烃的硅氢加成反应,结果列于表 2。由表 2 可见,催化剂 GO-Pt 对于烯烃与三乙氧基硅烷的硅氢加成反应具有很好的普适性,不仅能催化直链脂肪烯烃硅氢加成,也能很好地催化芳香烯烃硅氢加成。在烯烃和 Pt 用量的物质的量之比为 1 000:1,反应时间为 3 h 时,1-癸烯的转化率达到 98.0%, β -加成产物的产率达到 96.9%,几乎没有 α -加成产物的生成,而且对于直链脂肪烯烃均具有很好的选择性。而对于芳香烯烃,同样的展现出很好的催化活性,苯乙烯的转化率达到 96.5%,对氯苯乙烯的转化率为 88.9%,对甲基苯乙烯的转化率为 86.3%。然而,由于反应物的空间位阻效应, β -加成产物的选择性明显比直链脂肪烯烃要差,有部分的 α -加成产物生成,苯乙烯的 β -加成产物的产率为

表 2 不同烯烃与三乙氧基硅烷的催化活性

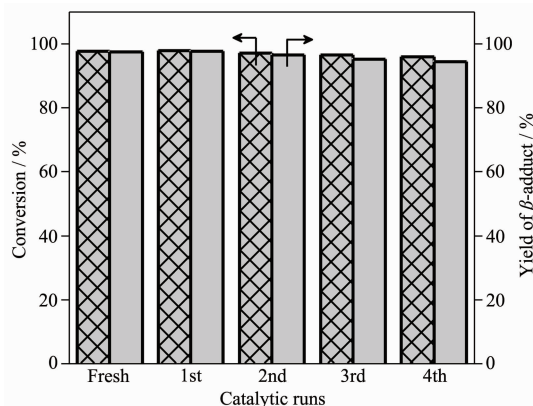
Table 2 Reaction activity of different olefins with triethoxy silane

No.	Olefin	Olefin conversion / %	Products yield / %		
			β	α	Others
1	1-Octene	94.7	93.8	Trace	0.9
2	1-Decene	98.0	96.9	Trace	1.1
3	Phenylethylene	96.5	76.4	18.4	1.7
4	4-Chlorostyrene	88.9	71.3	14.9	2.7
5	4-Methylstyrene	86.3	57.8	26.2	2.3

Reaction conditions: 10 mmol 1-octene, 10 mmol triethoxysilane, catalyst 0.042 6 g, reaction temperature 100 °C, reaction time 3 h.

76.4%, 对氯苯乙烯的 β -加成产物的产率为 71.3%, 对甲基苯乙烯的 β -加成产物的产率最低, 为 57.8%。

以辛烯和三乙氧基硅烷为底物, 考察了 GO-Pt 催化剂的重复利用性能, 结果如图 5 所示。首次在 100 °C 反应 5 h 后, 1-辛烯的转化率为 97.8%, β -加成产物的产率达到 97.5%; 过滤反应产物, 重新加入新鲜的 1-辛烯和三乙氧基硅烷, 在 100 °C 反应 5 h, 其催化活性保持在同一个水平。重复使用至第四次, 1-辛烯的转化率为 95.9%, β -加成产物的产率为 94.5%。由此可见, GO-Pt 催化剂在重复使用 4 次之后, 催化活性和选择性并未明显的降低, 展现出比较好的重复利用性能。



Reaction conditions: 5 mmol 1-octene, 5 mmol triethoxysilane, catalyst 0.042 g, reaction temperature 100 °C

图 5 GO-Pt 催化剂的重复利用性能

Fig.5 Catalyst activity of reused GO-Pt catalyst for the hydrosilylation of 1-octene with triethoxysilane

3 结 论

本文成功将铂催化剂固载到氧化石墨制备了新型多相催化剂 GO-Pt, 该催化剂对于烯烃和三乙氧基硅烷的硅氢加成反应具有良好的催化活性, 对直链脂肪烯烃的 β -加成产物有很好的选择性。在 100 °C, 反应 180 min 后, 1-辛烯的转化率为 94.6%, β -加成产物的选择性高达 99.4%。GO-Pt 催化剂在重复使用 4 次之后, 活性基本保持不变。

参考文献:

- [1] LONG Qin(龙沁), ZHOU Da-Li(周大利). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, **29**(5):948-952
- [2] Speier J L, Webster J A, Barnes G H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, **79**(4):974-979
- [3] Karstedt B D. *US Patent*, 3775452. 1973-11-27
- [4] Michalska Z M, Rozga-Wijas K. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, **208**(1/2):187-194
- [5] Miao Q J, Fang Z P. *Catal. Commun.*, **2003**, **4**(12):637-639
- [6] Yang H T, Fang Z P, Fu X Y. *Catal. Commun.*, **2008**, **9**(6): 1092-1095
- [7] Lewis L N, Lewis N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, **108**(23):7228-7231
- [8] Alonso F, Buitrago R, Moglie Y. *J. Organomet. Chem.*, **2011**, **696**(1):368-372
- [9] Hu R, Zha L, Cai M. *Catal. Commun.*, **2010**, **11**(6):563-566
- [10] Marciniak B, Szubert K, Potrzebowski M J. *ChemCatChem*, **2009**, **1**(2):304-310
- [11] Drake R, Dunn R, Sherrington D C. *Chem. Commun.*, **2000**, **19**:1931-1932
- [12] Drake R, Sherrington D C. *React. Funct. Polym.*, **2004**, **60**: 65-75
- [13] Oyamada H, Akiyama R, Hagio H. *Chem. Commun.*, **2006**, **41**:4297-4299
- [14] HAN Zhi-Dong(韩志东), WANG Jian-Qi(王建祺). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2003**, **19**(5):459-461
- [15] Rao F Y, Deng S J, Zhang N, et al. *Catal. Commun.*, **2014**, **46**:1-5
- [16] YAO Hong(姚红), ZHANG Wen-Chao(张文超), HAN Qing-Wen(韩庆文), et al. *Chemical Intermediates*(化工中间体), **2013**, **7**:11-15
- [17] XUE Mei(薛梅), LI Jia-Yun(厉嘉云), PENG Jia-Jian(彭家建), et al. *J. Hangzhou Normal University*(杭州师范大学学报), **2014**, **13**(1):1-5
- [18] HUANG Li-Tao(黄力涛), ZHANG Yan-Hong(张彦宏). *Sci. Technol. Inf.*(科技信息), **2004**, **9**:176
- [19] XIONG Zhu-Jun(熊竹君), DENG Feng-Jie(邓锋杰), LI Feng-Yi(李凤仪). *J. Mol. Catal.(China)*(分子催化), **2007**, **21**(5): 442-446
- [20] HU Chun-Ye(胡春野), ZHAO Dong-Yu(赵东宇), JIANG Ying-Yan(江英彦). *Chin. J. Catal.*(催化学报), **1989**, **10**(2): 213-216
- [21] Kovtyukhova N I, Ollivier P J, Martin B R. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**(3):771-778
- [22] Pan D, Wang S, Zhao B. *Chem. Mater.*, **2009**, **21**(14):3136-3142
- [23] Mungse H P, Verma S, Kumar N. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**(12):5427-5433