

## 非晶态 Mn-Ce-O 催化芳香醇选择氧化

汤清虎<sup>1,2</sup>, 吴成明<sup>1</sup>, 黄晓娜<sup>1</sup>, 杨艳辉<sup>2</sup>

<sup>1</sup>河南师范大学化学与环境科学学院, 河南新乡 453007;

<sup>2</sup>南洋理工大学化学与生物医学工程学院, 新加坡 637459, 新加坡

**摘要:** 采用氧化还原-沉淀法制备了一系列不同 Mn/Ce 摩尔比的 Mn-Ce-O 催化剂, 并以分子氧为氧化剂考察了催化剂对芳香醇选择氧化反应的催化性能。当  $n(\text{Mn})/n(\text{Ce})=10$  时, Mn-Ce-O 的催化活性最高, 100 °C 下反应 1 h 时苯甲醇转化率为 96.6%, 催化剂的质量比活性可达 19.3 mmol/(g·h)。该催化剂可循环使用 6 次以上而其催化活性无明显降低。采用粉末 X 射线衍射、N<sub>2</sub> 物理吸附、X 射线吸收光谱和程序升温还原等手段对 Mn-Ce-O 催化剂进行了表征。结果表明, 以 Mn<sup>3+</sup>和 Mn<sup>4+</sup>共存的非晶态 MnO<sub>x</sub>是活化分子氧及氧化芳香醇的主要活性组分, 高分散在非晶态 MnO<sub>x</sub>表面的 CeO<sub>x</sub>对催化剂性能有重要影响, 添加少量的 Ce 能增大催化剂的比表面积, 促进 MnO<sub>x</sub>的还原, 提高其表面氧中心的恢复能力, 从而显著提高催化剂活性和循环使用性能。

**关键词:** 锰; 铈; 复合氧化物; 芳香醇; 选择氧化; 分子氧

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Selective Oxidation of Aromatic Alcohols over Amorphous Mn-Ce-O Catalyst

TANG Qinghu<sup>1,2,\*</sup>, WU Chengming<sup>1</sup>, HUANG Xiaona<sup>1</sup>, YANG Yanhui<sup>2</sup>

<sup>1</sup>College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, Henan, China;

<sup>2</sup>School of Chemical and Biomedical Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 637459, Singapore

**Abstract:** A series of Mn-Ce-O catalyst samples with different Mn/Ce molar ratios were synthesized by a redox-precipitation method. The catalytic performance of Mn-Ce-O for the selective oxidation of various aromatic alcohols to corresponding aldehydes or ketones with molecular oxygen as an oxidant in liquid phase was studied. The catalytic activity of Mn-Ce-O with Mn/Ce molar ratio of 10 was the highest, and the benzyl alcohol conversion was 96.6 % with the mass specific activity of 19.3 mmol/(g·h) at 100 °C in 1 h. The catalyst could be recycled up to six runs without appreciable loss of its activity. X-ray diffraction, nitrogen physisorption, X-ray absorption spectroscopy, and hydrogen temperature-programmed reduction were used to characterize the Mn-Ce-O catalyst. The key active component for the O<sub>2</sub> activation was the amorphous MnO<sub>x</sub> with coexistence of Mn<sup>3+</sup> and Mn<sup>4+</sup>. The addition of highly dispersed CeO<sub>x</sub> to the amorphous MnO<sub>x</sub> played an important role in catalytic performance of the Mn-Ce-O catalyst, increasing its BET surface area, promoting the reduction of MnO<sub>x</sub>, increasing the capacity of surface oxygen reproduction of MnO<sub>x</sub>, and thus remarkably enhancing the catalytic activity and the recycling capability.

**Key words:** manganese; cerium; composite oxide; aromatic alcohol; selective oxidation; molecular oxygen

醇类选择氧化制羰基化合物是有机合成的重要反应之一, 广泛应用于精细化学品和有机中间体的合成, 在药物、香料、维生素及人造纤维等化学工业中具有关键作用<sup>[1,2]</sup>。醇类选择氧化的传统方法主要采用 Cr(VI)、Mn(VII)等无机强氧化剂以化学计量的方式进行。实践证明, 该过程会产生大量污染物。开发高效、环境友好且以氧气或空气为氧化剂的醇

类选择氧化催化剂是催化研究中的重要课题<sup>[3,4]</sup>。多相催化剂具有操作简便、易于分离及可重复利用等优点, 近年来越来越引起人们的兴趣<sup>[5]</sup>。Besson 等<sup>[6]</sup>报道, 在水介质中 Pt 和 Pd 金属催化剂可催化氧化醇制相应的醛或酮, 但催化剂失活严重。文献<sup>[5~7]</sup>研究了利用负载或限域的单金属纳米 Ru, Pd, Au 为催化剂的醇类选择氧化反应; 尽管以 Ru, Pd, Au 等

收稿日期: 2008-09-18.

联系人: 汤清虎. Tel/Fax: (0373)3326544; E-mail: qinghutang@sina.com.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(20673034); 河南省高等学校青年骨干教师基金.

贵金属或化合物为催化剂的效率较高,性能稳定,但价格昂贵.从经济性和实际应用角度考虑,开发非贵金属催化剂具有重要意义.一些过渡金属如 Ni<sup>[8,9]</sup>, V<sup>[10]</sup>, Cu<sup>[11]</sup>等已吸引了很多研究者的关注. Son 等<sup>[12]</sup>报道一种 Mn 化合物 OMS-2 可催化以分子氧为氧化剂的苯甲醇选择氧化反应;含 Mn 水滑石离子粘土也曾被用于醇选择氧化反应中<sup>[13]</sup>. Su 等<sup>[14]</sup>报道 MnO<sub>x</sub> 是苯甲醇选择氧化反应的有效催化剂.无定形 MnO<sub>x</sub> 也可高效催化以分子氧为氧化剂的苯甲醇选择氧化反应<sup>[15]</sup>.

CeO<sub>2</sub> 由于具有晶格氧的移动性、Ce 离子的可变价及 Ce<sup>4+</sup> 的相对稳定性而成为催化剂的优良助剂,在催化领域中被广泛应用<sup>[16]</sup>. CeO<sub>x</sub> 作为催化剂助剂或载体也被用于醇类液相选择氧化反应<sup>[17-20]</sup>. Mn-Ce-O 是一种被广泛研究的催化剂,主要用于废水中酚类、胺类及吡啶等的氧化转化,以除去这些污染物<sup>[21,22]</sup>. 本文采用氧化还原-沉淀法制备了非晶态 Mn-Ce-O 催化剂,测定了催化剂对芳香醇选择氧化反应的催化性能,并采用 X 射线衍射(XRD)、N<sub>2</sub> 物理吸附、X 射线吸收近边结构谱(XANES)及程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)等手段对催化剂的结构、氧化态及氧化-还原性质进行了表征.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

采用氧化还原-沉淀法制备 Mn-Ce-O 催化剂<sup>[23]</sup>. 按照不同 Mn/Ce 摩尔比称取 50%硝酸锰溶液(AR, 北京化工厂)和六水合硝酸亚铈(AR, 国药集团上海化学试剂有限公司)溶于去离子水中,配制成 Mn-Ce 混合溶液. 再按照相应比例称取高锰酸钾(AR, 天津市东丽区天大化学试剂厂)溶于去离子水中配制成溶液. 在 60 °C 的剧烈搅拌下,将 Mn-Ce 混合液逐滴加入到高锰酸钾溶液中,并用氢氧化钾(AR, 天津市化学试剂三厂)溶液(0.2 mol/L)调节溶液的 pH ≈ 8.0. 待滴加完毕后,继续搅拌 1 h. 经过滤、洗涤并在 110 °C 下干燥 12 h, 即制得 Mn-Ce-O 催化剂. 商品 MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MnO<sub>2</sub> (ACS, Sigma-Aldrich)未经任何处理直接用作参比氧化物.

### 1.2 催化剂的表征

氮气物理吸附实验在 Quantachrome Autosorb 6 型物理吸附仪上进行. 将样品预先在 110 °C 下真空

脱气 3 h. 样品的比表面积由 BET 方法计算. 样品的 XRD 谱在 Bruker axs D8 型 X 射线衍射仪上测定, Cu K<sub>α</sub> 源(λ = 0.150 64 nm), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速率 1°/min, 扫描范围 2θ = 10°~70°. XANES 在新加坡同步离子加速光束线上的 XAS 实验工作站上测定,以双晶 Si(111)为单色器,储存环电子能量约为 700 MeV,平均环电流为 200 mA;采用透射模式测定粉末样品的 K 边和 L 边. H<sub>2</sub>-TPR 实验在装配有热导池检测器的流动系统中进行. 将样品(100 mg)置于石英反应管中,在 110 °C 的 20% O<sub>2</sub>-80% N<sub>2</sub> 气流中处理 3 h 后切换成纯 N<sub>2</sub>, 当温度降至低于 50 °C 时切换成 5% H<sub>2</sub>-95% Ar 混合气(30 ml/min),待基线平稳后进行 TPR (5 °C/min)测定.

### 1.3 催化剂的性能评价

芳香醇选择氧化反应在常压浴式反应器中进行. 将 2 mmol 醇(苯甲醇, AR, 上海试剂一厂; 桂醇, AR, 上海双喜香料助剂厂; α-甲基苯甲醇, 97%, Acros; 4-甲氧基苯甲醇, 98%, Acros)和 10 ml 甲苯(AR, 天津化学试剂三厂)装入三颈烧瓶(50 ml)中,再加入一定量的催化剂. 通过稳流阀控制 O<sub>2</sub> 流量,以鼓泡方式使混合液开始反应,反应温度通过油浴控制. 反应过程中液体产物由装配 DB-5 毛细管柱和 FID 检测器的 GC-920 型气相色谱仪(上海海欣色谱仪器有限公司)分析.

反应结束后,离心除去液体,回收催化剂,并依次用丙酮(AR, 天津市德恩化学试剂有限公司)、氢氧化钾溶液(0.2 mol/L)和去离子水洗涤,再经 110 °C 干燥 12 h 后重复使用.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征结果

图 1 为不同 Mn-Ce-O 催化剂样品的 XRD 谱. CeO<sub>2</sub> 样品在 2θ = 30°, 33°, 47° 和 56° 处较强的衍射峰归属于 CeO<sub>2</sub> 结晶的特征衍射. MnO<sub>x</sub> 在 2θ = 12°, 25°, 37° 和 66° 处较宽的衍射峰与 Mn<sub>7</sub>O<sub>13</sub>·5H<sub>2</sub>O 的特征衍射相对应. 这表明 MnO<sub>x</sub> 以非晶形式存在. 对于 M10C1 样品,除呈现类似于 MnO<sub>x</sub> 的较宽的衍射峰外,未发现有 CeO<sub>2</sub> 结晶的特征衍射,这说明 Ce 在 MnO<sub>x</sub> 中是高度分散的. 但 M1C3 样品出现明显的 CeO<sub>2</sub> 结晶的衍射峰,表明其中存在 CeO<sub>2</sub> 结晶颗粒.

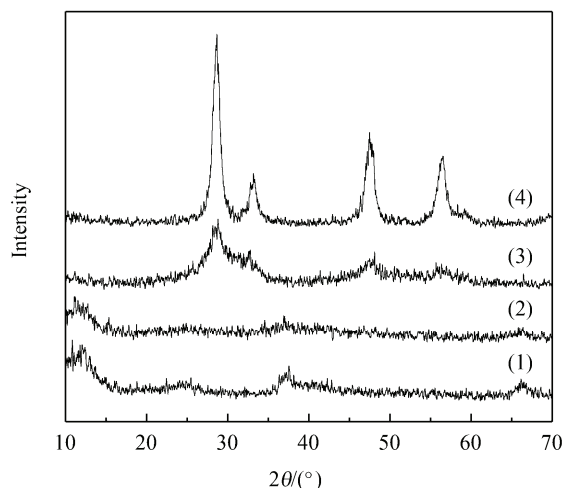


图1 不同 Mn-Ce-O 催化剂样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of different Mn-Ce-O catalyst samples. (1)  $\text{MnO}_x$ ; (2) M10C1; (3) M1C3; (4)  $\text{CeO}_2$ . The number after M (a) and the number after C (b) mean that  $n(\text{Mn})/n(\text{Ce}) = a/b$  in Mn-Ce-O sample.

表1为不同 Mn-Ce-O 催化剂样品的比表面积。可以看出,  $\text{MnO}_x$  的比表面积仅为  $73 \text{ m}^2/\text{g}$ , 而 M10C1 的比表面积为  $142 \text{ m}^2/\text{g}$ , 这说明 Ce 的添加能显著提高 Mn-Ce-O 的比表面积。随着 Mn/Ce 摩尔比的减小, 催化剂比表面积先逐渐增大后有所减小; 当  $n(\text{Mn})/n(\text{Ce}) = 1/1$  时, 达到最大值; 当  $n(\text{Mn})/n(\text{Ce}) = 1/3$  时, 样品中出现  $\text{CeO}_2$  结晶( $137 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 导致催化剂的比表面积减小。

图2为 Mn-Ce-O 样品和参比化合物的 XANES

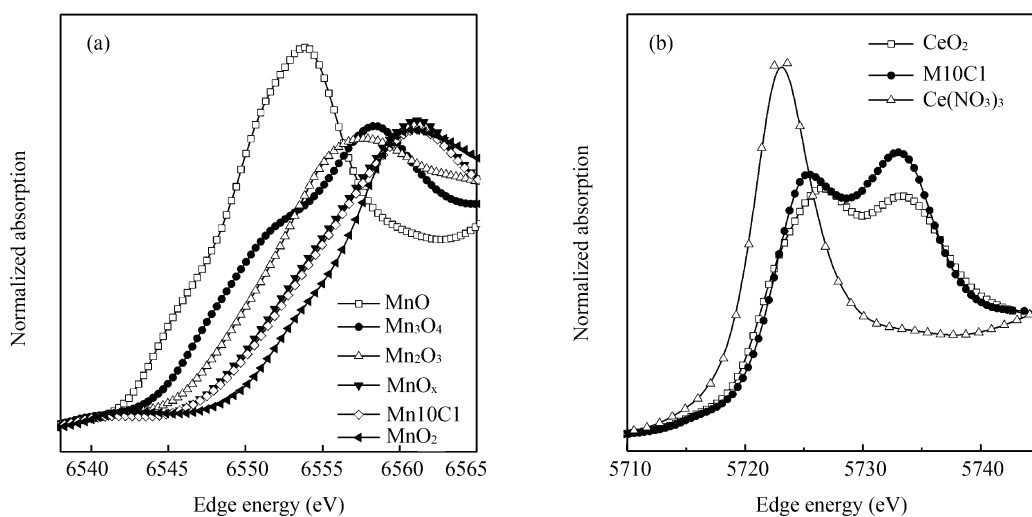


图2 Mn-Ce-O 样品和参比化合物的 XANES 谱

Fig. 2. XANES spectra of Mn-Ce-O samples along with reference compounds. (a) Mn K edge; (b) Ce  $L_3$  edge.

表1 不同 Mn-Ce-O 催化剂样品的比表面积

Table 1 Specific surface area of different Mn-Ce-O samples

Sample	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$
$\text{MnO}_x$	73
M20C1	84
M10C1	142
M5C1	185
M2C1	214
M1C1	217
M1C3	189
$\text{CeO}_2$	137

谱。根据图 2(a)和文献[24,25]方法可求得相应样品中 Mn 的边界能和平均价态(见表2)。  $\text{MnO}_x$  和 M10C1 中 Mn 平均价态分别为 3.56 和 3.62, 说明其中的 Mn 主要是以  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  共存形式存在。由图 2(b) 可以看出, M10C1 样品中 Ce  $L_3$  的边界能位置和谱图的形状均与  $\text{CeO}_2$  相近, 说明该样品中的 Ce 主要以  $\text{Ce}^{4+}$  形式存在。

图3为不同 Mn-Ce-O 催化剂样品的  $\text{H}_2$ -TPR 谱。可以看出,  $\text{CeO}_2$  没有明显的还原峰, 说明  $\text{CeO}_2$  在  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  以下不能被还原, 这与文献[23]结果相一致。  $\text{MnO}_x$  还原发生在  $146\sim 346 \text{ }^\circ\text{C}$ , 主峰位于  $303 \text{ }^\circ\text{C}$ 。在 Mn 中添加 Ce 后, 样品的还原峰明显变宽, 初始还原温度( $112 \text{ }^\circ\text{C}$ )和主峰( $288 \text{ }^\circ\text{C}$ )位置明显向低温方向移动。这说明 Mn 与 Ce 之间存在较强的相互作用, Ce 的加入可促使  $\text{MnO}_x$  的还原。

表 2 Mn-Ce-O 样品和参比化合物的 Mn K 边界能和 Mn 的平均价态

Table 2 Mn K edge energy and the average Mn valence of Mn-Ce-O samples along with reference compounds

Sample	Edge energy (eV)	Valence
MnO <sub>x</sub>	6550.3	3.56
M10C1	6550.5	3.62
MnO	6544.0	2.00
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6546.5	2.67
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6548.5	3.00
MnO <sub>2</sub>	6551.9	4.00

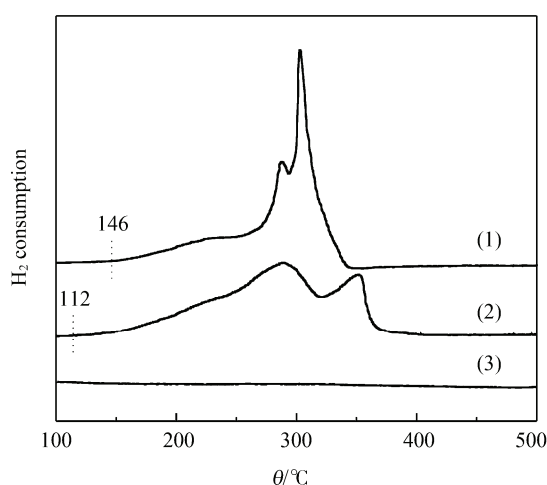


图 3 不同 Mn-Ce-O 催化剂样品的 H<sub>2</sub>-TPR 谱

Fig. 3. H<sub>2</sub>-TPR profiles of different Mn-Ce-O catalyst samples. (1) MnO<sub>x</sub>; (2) M10C1; (3) CeO<sub>2</sub>.

## 2.2 催化剂对苯甲醇氧化反应的催化性能

表 3 为不同 Mn-Ce-O 样品对苯甲醇选择氧化反应的催化性能. 随着 Mn/Ce 摩尔比的增加, 苯甲醇转化率和催化剂的质量比活性均逐渐升高后有所降低; 当  $n(\text{Mn})/n(\text{Ce}) = 10/1$  时, 苯甲醇转化率和催化剂的质量比活性达到最大值. 我们注意到, 尽管 M1C1 的比表面积很大, 但其催化活性却远低于 M10C1. 这说明其催化活性不仅与催化剂比表面积有关, 而且还与 Mn 含量有关, Mn 含量减少是导致催化活性下降的主要原因. 由此可见, 采用适当 Mn/Ce 比例的复合氧化物为催化剂可得到比任一单纯氧化物更好的催化性能, 非晶态 MnO<sub>x</sub> 是催化醇选择氧化反应的主要活性中心.

在相似的反应条件下, MnO<sub>x</sub>-110 和 OMS-2 的质量比活性分别为 9.7 和 5.9 mmol/(g·h)<sup>[15]</sup>. MnO<sub>x</sub> 是一

表 3 不同 Mn-Ce-O 样品对苯甲醇选择氧化反应的催化性能

Table 3 Catalytic performance of different Mn-Ce-O samples for selective oxidation of benzyl alcohol

Sample	X(PhCH <sub>2</sub> OH)/%	S(PhCHO)/%	Activity (mmol/(g·h))
MnO <sub>x</sub>	73.3	> 99	14.7
MnO <sub>x</sub> *	53.7	98	10.8
M20C1	84.2	> 99	16.8
M10C1	96.6	> 99	19.3
M10C1*	94.4	> 99	18.9
M5C1	94.1	> 99	18.8
M2C1	83.6	> 99	16.7
M1C1	61.2	> 99	12.2
M1C3	28.1	> 99	5.6
CeO <sub>2</sub>	4.7	77	0.9

Reaction conditions: PhCH<sub>2</sub>OH 2 mmol, PhCH<sub>3</sub> 10 ml, catalyst 100 mg, O<sub>2</sub> 12 ml/min, 100 °C, 1 h.

\*The sample was used 6 times in the oxidation reaction.

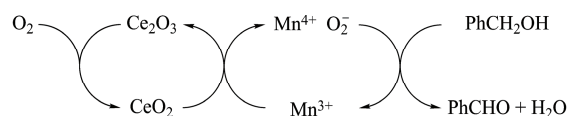
种应用广泛的化学计量氧化剂<sup>[26]</sup>, 根据 MnO<sub>x</sub> 催化剂上醇类选择氧化反应所遵循的氧化-还原机理<sup>[12]</sup>, Mn-Ce-O 催化剂中晶格氧也有可能化学计量地与苯甲醇反应生成苯甲醛. 但空白实验结果表明, Mn-Ce-O 是氧化反应的催化剂而非化学计量氧化剂.

## 2.3 催化剂的循环使用性能

对反应后的溶液进行分析, 未检测到有 Mn 和 Ce 存在, 表明在反应过程中 MnO<sub>x</sub> 和 CeO<sub>x</sub> 未发生溶解. 对反应后催化剂样品(经离心、洗涤和干燥后回收)中的 Mn 和 Ce 含量进行测定, 发现反应过程中活性组分未发生流失. 催化剂循环实验结果表明, 经 6 次循环使用后, 苯甲醇转化率和催化剂的质量比活性基本保持不变(见表 3). 这说明苯甲醇选择氧化反应是在固体催化剂表面进行的, Mn-Ce-O 催化剂能够多次循环使用.

为验证 Ce 在催化剂循环使用过程中的作用, 我们对 MnO<sub>x</sub> 也进行了循环实验测定. 结果表明, 新鲜 MnO<sub>x</sub> 催化剂上苯甲醇转化率为 73.3%, 经 6 次循环后苯甲醇转化率大幅度下降(53.7%), 这与文献<sup>[14]</sup>结果相一致. 以上结果说明, Ce 的加入对提高 Mn-Ce-O 催化剂的循环使用性能具有重要作用. 同时, XRD 和红外光谱结果也表明回收的催化剂经洗涤和 300 °C 下焙烧处理后可恢复到初始的结构和组成<sup>[12]</sup>. 因为本文中回收的催化剂采用的焙烧温度较低(110 °C), 所以我们认为 MnO<sub>x</sub> 催化剂循环使用后

活性降低的主要原因很可能是有一部分 Mn 中心不能恢复到初始状态. Imamura<sup>[27]</sup>发现 CeO<sub>x</sub> 自身较强的贮氧能力可使 MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 混合氧化物中 Mn 的价态升高. 我们也发现 MnO<sub>x</sub> 加入 Ce 后 Mn 的价态略有升高(见表 2). 罗孟飞等<sup>[28]</sup>报道, CeO<sub>x</sub> 的存在能明显提高 MnO<sub>x</sub> 表面吸附氧的数量和表面氧中心的恢复能力. Tang 等<sup>[29]</sup>研究表明, 在较低温度(100 °C)下来自 CeO<sub>2</sub> 的氧物种可发生 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→MnO<sub>2</sub> 反应, 而生成的 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 O<sub>2</sub> 气流中能再次被氧化为 CeO<sub>2</sub>. 由此可见, CeO<sub>x</sub> 可提高催化剂循环使用性能可能是由于提高了 MnO<sub>x</sub> 表面氧中心的恢复能力. 根据 Son 等<sup>[12]</sup>提出的 MnO<sub>x</sub> 催化剂上的醇氧化反应机理, 醇氧化是通过 Mn<sup>4+</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup> 进行的, 还原得到的 Mn<sup>3+</sup> 可再次被分子氧氧化. 综合以上讨论, 可以推测 Mn-Ce-O 催化氧化苯甲醇反应机理示于图式 1.



图式 1 Mn-Ce-O 催化氧化苯甲醇反应机理

Scheme 1. Reaction mechanism for selective oxidation of benzyl alcohol over Mn-Ce-O catalyst.

## 2.4 催化剂对芳香醇氧化反应的催化性能

表 4 为 M10C1 样品对不同芳香醇选择氧化反应的催化性能. 可以看出, 在较短时间内 M10C1 可高效催化一些较活泼芳香醇的氧化反应生成相应醛或酮(其选择性接近 100%). 其中, 催化  $\alpha$ -甲基苯甲醇反应的活性最高, 催化剂质量比活性达到 77 mmol/(g·h) 以上.

表 4 M10C1 样品对不同芳香醇选择氧化反应的催化性能

Table 4 Catalytic performance of M10C1 sample for selective oxidation of various aromatic alcohols

Substrate	Product	Time (h)	Conversion (%)	Selectivity (%)	Activity (mmol/(g·h))
		0.25	93.1	> 99	74.5
		0.25	96.5	> 99	77.2
		0.50	98.4	> 99	39.4

Reaction conditions: substrate 2 mmol, PhCH<sub>3</sub> 10 ml, O<sub>2</sub> 12 ml/min, 100 °C.

## 3 结论

以氧化还原-沉淀法制备的非晶态 Mn-Ce-O 催化剂可有效催化以分子氧为氧化剂的某些芳香醇选择氧化反应生成醛或酮, 且催化剂能多次循环使用. 当  $n(\text{Mn})/n(\text{Ce})=10/1$  时, Mn-Ce-O 的活性最高, 苯甲醇转化率达 96.6%, 催化剂的质量比活性可达 19.3 mmol/(g·h);  $\alpha$ -甲基苯甲醇转化率可达 96.5%. X 射线衍射、N<sub>2</sub> 物理吸附、X 射线吸收谱和程序升温还原等结果表明, 以 Mn<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup> 共存的 MnO<sub>x</sub> 是活化分子氧氧化芳香醇的主要活性组分, 高分散在 MnO<sub>x</sub> 中的 CeO<sub>x</sub> 对催化剂性能有重要影响. 添加少量的 Ce 能增加催化剂比表面积, 促进 MnO<sub>x</sub> 还原, 提高 MnO<sub>x</sub> 表面氧中心的恢复能力, 从而显著提高催化剂活性和循环使用性能.

## 参 考 文 献

- Choudary B M, Kantam M L, Santhi P L. *Catal Today*, 2000, **57**(1/2): 17
- Rafelt J S, Clark J H. *Catal Today*, 2000, **57**(1/2): 33
- Hill C L, Weinstock I A. *Nature*, 1997, **388**(6640): 332
- Sheldon R A, Arends I W C E, Dijkman A. *Catal Today*, 2000, **57**(1/2): 157
- Mallat T, Baiker A. *Chem Rev*, 2004, **104**(6): 3037
- Besson M, Gallezot P. *Catal Today*, 2000, **57**(1/2): 127
- Hutchings G J. *Chem Commun*, 2008, (10): 1148
- Ji H B, Wang T T, Zhang M Y, Chen Q L, Gao X N. *React Kinet Catal Lett*, 2007, **90**(2): 251
- Kawabata T, Shinozuka Y, Ohishi Y, Shishido T, Takaki K, Takehira K. *J Mol Catal A*, 2005, **236**(1/2): 206
- Velusamy S, Punniyamurthy T. *Org Lett*, 2004, **6**(2): 217
- Meng X J, Lin K F, Yang X Y, Sun Z H, Jiang D Z, Xiao F

- S. *J Catal*, 2003, **218**(2): 460
- 12 Son Y C, Makwana V D, Howell A R, Suib S L. *Angew Chem, Int Ed*, 2001, **40**(22): 4280
- 13 Choudhary V R, Chaudhari P A, Narkhede V S. *Catal Commun*, 2003, **4**(4): 171
- 14 Su Y, Wang L C, Liu Y M, Cao Y, He H Y, Fan K N. *Catal Commun*, 2007, **8**(12): 2181
- 15 胡敬, 孙科强, 何代平, 徐柏庆. 催化学报 (Hu J, Sun K Q, He D P, Xu B Q. *Chin J Catal*), 2007, **28**(12): 1025
- 16 Rosynek M P. *Catal Rew-Sci Eng*, 1977, **16**(1): 111
- 17 Ji H B, Mizugaki T, Ebitani K, Kaneda K. *Tetrahedron Lett*, 2002, **43**(40): 7179
- 18 Ebitani K, Ji H B, Mizugaki T, Kaneda K. *J Mol Catal A*, 2004, **212**(1/2): 161
- 19 Abad A, Concepcion P, Corma A, Gracia H. *Angew Chem, Int Ed*, 2005, **44**(26): 4066
- 20 Xu Ch W, Tian Zh Q, Shen P K, Jiang S P. *Electrochim Acta*, 2008, **53**(5): 2610
- 21 Chen H, Sayari A, Adnot A, Larachi F. *Appl Catal B*, 2001, **32**(3): 195
- 22 Abecassis-Wolfovich M, Jothiramalingam R, Landau M V, Herskowitz M, Viswanathan B, Varadarajan T K. *Appl Catal B*, 2005, **59**(1/2): 91
- 23 Arena F, Trunfio G, Negro J, Fazio B, Spadaro L. *Chem Mater*, 2007, **19**(9): 2269
- 24 Brown N M D, McMonagle J B, Greaves G N. *J Chem Soc, Faraday Trans 1*, 1984, **80**: 589
- 25 Ressler T, Brock S L, Wong J, Suib S L. *J Synchrotron Rad*, 1999, **6**: 728
- 26 Larock R C. *Comprehensive Organic Transformation: A Guide to Functional Group Preparations*. 2nd Ed. New York: Wiley/VCH, 1999. 823
- 27 Imamura S. *Ind Eng Chem Res*, 1999, **38**(5): 1743
- 28 罗孟飞, 袁贤鑫, 周烈华. 高等学校化学学报 (Lou M F, Yuan X X, Zhou L H. *Chem J Chin Univ*, 1994, **15**(9): 1373
- 29 Tang X F, Chen J L, Li Y G, Li Y, Xu Y D, Shen W J. *Chem Eng J*, 2006, **118**(1/2): 119