



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102773097 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 14

(21) 申请号 201110124313. 4

(22) 申请日 2011. 05. 13

(71) 申请人 华东理工大学

地址 200237 上海市梅陇路 130 号华东理工大学实验八楼 230 室

(72) 发明人 侯震山 石玉 曹婷 华丽
朱闻闻 郁茵茵

(51) Int. Cl.

B01J 23/52 (2006. 01)

B01J 23/44 (2006. 01)

C07C 47/54 (2006. 01)

C07C 45/38 (2006. 01)

C07C 51/235 (2006. 01)

C07C 53/126 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

一种负载型双金属纳米催化剂的制备

(57) 摘要

本发明涉及一种镁铝水滑石负载双金属纳米颗粒催化剂及其制备方法,并涉及上述催化体系应用于醇氧化成相应的羰基化合物。该催化剂制备方法为:1) 通过尿素分解法制备镁铝水滑石载体;2) 通过载体的物质吸附作用,将金属 Pd 和 Au 的前躯体负载在镁铝水滑石的表面;3) 然后通过 NaBH₄ 还原 Pd(II) 和 Au(III), 制得双金属的纳米颗粒催化剂。本发明催化剂的催化活性高、稳定性好、可分离、易于回收,适用于在水相中醇的氧化反应。

1. 一种钯金双金属纳米颗粒负载在镁铝水滑石的表面,应用于醇的催化氧化体系。该催化剂包括镁铝水滑石,质量分数为 0.5 ~ 5% 的金属钯,质量分数为 0.1 ~ 5% 的金属金。要求两种金属的优选范围分别是: Pd 为 0.5 ~ 2%, Au 为 0.6 ~ 1.2%。

2. 一种权利要求 1 的所述催化剂的制备方法,具体步骤如下:

步骤 1、镁铝水滑石的制备:将 0.03mol $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0.015mol $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 0.21mol 尿素, 50mL 去离子水混合均匀,然后在搅拌下缓慢加热到 105°C,当温度开始超过 90°C 时,尿素开始分解,并不断有气体从溶液中逸出,大约 1h 后,溶液由澄清开始变浑浊,一段时间后,然后变为浆液,保持在 105°C 动态晶化 10h,紧接着静态晶化 20h。晶化结束后抽滤,去离子水洗多次,直到滤液 pH 显中性,然后 60°C 干燥 12h 即得镁铝水滑石。

步骤 2、镁铝水滑石负载的钯金双金属纳米颗粒催化剂的制备:将 5 ~ 20mg $Pd(OAc)_2$ 溶于 10mL 丙酮中, 6 ~ 12mg $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ 溶于 10mL 去离子水中,接着将两种溶液混合,搅拌后,在混合液中加入 0.5g 镁铝水滑石,在室温条件下,搅拌 24h 后,采用离心分离,水洗,丙酮洗,在室温下真空干燥 2h。将制得的粉末分散在 15mL 去离子水中,在冰水浴下,加入 0.1mol/L 的硼氢化钠溶液 5mL,然后继续在冰水浴中搅拌 30min,反应结束后,离心分离,水洗多次,直到上层清液 pH 显中性,接着丙酮洗,在室温下真空干燥 2h,得到镁铝水滑石负载的 Pd(0.5-2%) - Au(0.6-1.2%) 双金属催化剂。

3. 如上述权利要求 1、2 中镁铝水滑石负载的钯金双金属纳米颗粒催化剂应用于醇的氧化反应。

一种负载型双金属纳米催化剂的制备

技术领域：

[0001] 本发明涉及一种负载型双金属纳米颗粒催化体系，具体地说涉及一种固体碱负载的钯-金双金属纳米粒子的催化体系。

[0002] 本发明还涉及上述催化体系用于催化醇氧化制备相应的羰基化合物。

背景技术：

[0003] 醇类氧化成相应羰基化合物是较为常见的一类反应，在有机合成中发挥着重要的作用。使用传统方法来完成此类反应通常需要等当量的无机氧化剂（如高价锰和铬等），不仅价格昂贵，而且对环境造成很大的污染。从环保和经济两方面考虑，氧气或空气廉价易得，清洁无污染，是一种理想的氧化剂。因此，使用氧气或空气来氧化醇类在近年来得到了广泛的关注。

[0004] 水滑石 (LDH) 是自然界存在的是一种典型的阴离子型层状无机功能材料，其层状结构由带正电荷的氢氧化物主体层板与层间阴离子交替堆积排列形成的三维结构。层板金属元素主要为八面体配位的镁和铝离子，层间存在阴离子，以离子键、氢键等与主体层板相连接。LDHs 层板骨架的正电荷由层间阴离子来平衡，整体呈电中性。其化学通式通常表示为 $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^+(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$ ，其中 M^{II} 为离子半径与 M^{III} 相近的三价金属离子， A^{n-} 为 n 价阴离子。LDH 被广泛用做催化剂、催化剂载体、催化剂或者载体的前驱体，直接用作催化剂的反应有 Witting 反应，Michael 加成，Aldol 缩合等，直接用作载体负载活性中心的反应有脱氢反应，氧化反应，Heck 反应等。水滑石具有较强的碱性、吸附性能及对热稳定性。对于醇氧化反应来说，是比较理想的固体载体。

[0005] 多年来贵金属 Pd、Au 一直是研究的热点。使用 Pd、Au 催化醇的氧化反应近年来也得到了广泛的研究。在精细有机化学方面有着重要应用，在医药合成领域也有着广泛的前景。Kaneda 小组将 Pd 负载在羟基磷灰石的表面 (Pd/HAP) 做醇的氧化反应，对于 1-苯乙醇的 TON 值高达 236000，TOF 值高达 $9800h^{-1}$ ，表现出了高的催化活性和选择性。该小组接着将 Au 负载在镁铝水滑石的表面 (Au/LDH)，在非常温和的条件下 ($40^\circ C$, in air)，对 1-苯乙醇的 TON 值也达到了 200000，TOF 值 $8300h^{-1}$ 。(J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 10657-10666; Adv. Synth. Catal. 2009, 351, 1890-1896) 这说明 Pd、Au 在醇氧化方面表现出高的催化效率。但大多数催化剂对于脂肪伯醇的催化氧化活性很低，这也是醇氧化体系面临的一大难题。催化氧化反应大都是用有机溶剂作为反应介质，随着绿色化学观念的提出，绿色溶剂（水相，离子液体，超临界流体等）作为反应介质也成为研究的热点。探寻一种更绿色，更易实现分离，且能够使反应底物范围更广泛的催化体系是十分必要的。

发明内容：

[0006] 本发明的目的在于提供一种可在水相中反应，并且具有催化活性高、稳定性好、易于分离回收的醇类氧化反应催化剂。

[0007] 本发明的另一目的在于提供上述催化体系中不同钯、金含量的双金属纳米颗粒催

化剂的制备方法。催化剂的制备过程表示如下：

[0008] 步骤 1、镁铝水滑石的制备：将 0.03mol $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ，0.015mol $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ，0.21mol 尿素，50mL 去离子水混合均匀，然后在搅拌下缓慢加热到 105℃，当温度开始超过 90℃时，尿素开始分解，并不断有气体从溶液中逸出，大约 1h 后，溶液由澄清开始变浑浊，一段时间后，然后变为浆液，保持在 105℃动态晶化 10h，紧接着静态晶化 20h。晶化结束后抽滤，去离子水洗多次，直到滤液 pH 显中性，然后 60℃干燥 12h 即得镁铝水滑石 (LDH)。

[0009] 步骤 2、镁铝水滑石负载的钯金双金属纳米颗粒催化剂的制备：将 5 ~ 20mg $Pd(OAc)_2$ 溶于 10mL 丙酮中，6 ~ 12mg $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ 溶于 10mL 去离子水中，接着将两种溶液混合，搅拌后，在混合液中加入 0.5g 镁铝水滑石，在室温条件下，搅拌 24h 后，采用离心分离，水洗，丙酮洗，在室温下真空干燥 2h。将制得的粉末分散在 15mL 去离子水中，在冰水浴下，加入 0.1mol/L 的硼氢化钠溶液 5mL，然后继续在冰水浴中搅拌 30min，反应结束后，离心分离，水洗多次，直到上层清液 pH 显中性，接着丙酮洗，在室温下真空干燥 2h。

[0010] 上述步骤中所述的双金属纳米颗粒催化剂中钯含量分别为 0.5%、1.0%、2.0%，金的含量分别为 0.6%、0.8%、1.0%。

[0011] 本发明提供的催化模型反应为苯甲醇、正己醇及正辛醇的氧化反应。

[0012] 苯甲醇氧化反应的具体反应条件为：在空气气氛中，温度为 80℃，在反应瓶中加入 3mL H_2O ，1mmol 苯甲醇，0.1g 催化剂，反应时间为 4.5h。

[0013] 正己醇、正辛醇氧化反应的具体反应条件为：在氧气气氛中，温度为 100℃，在反应瓶中加入 3mL H_2O ，1mmol 醇，0.1g 催化剂，反应时间为 24h。

[0014] 本发明具有以下特征：

[0015] 1、催化剂以镁铝水滑石为载体，水相作为反应介质，反应体系绿色，不但具有高的催化活性，还能使催化剂循环利用；

[0016] 2、水滑石具有较强碱性及吸附性能，对于醇氧化来说，提供了一个碱性环境，能够提高反应速率，同时载体良好的吸附性能保证了催化剂具有较好的稳定性；

[0017] 3、采用双金属活性中心，金属之间的合金效应及协同作用，不仅醇类氧化反应具有高活性，而且底物的应用范围也比较宽；

[0018] 4、催化剂制备方法简单，原料廉价易得，在反应结束后催化剂易于分离回收，催化剂损失较少。

[0019] 附表说明：

[0020] 表 1 为具体实例 7 所得的催化剂与其它文献报道的催化剂体系对苯甲醇、正己醇及正辛醇氧化反应结果的比较。

具体实施方式：

[0021] 实例 1：0.5% Pd-0.6% Au/LDH 催化剂的制备

[0022] 步骤 1、镁铝水滑石的制备：将 0.03mol $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ，0.015mol $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ，0.21mol 尿素，50mL 去离子水混合均匀，然后在搅拌下缓慢加热到 105℃，当温度开始超过 90℃时，尿素开始分解，并不断有气体从溶液中逸出，大约 1h 后，溶液由澄清开始变浑浊，一段时间后，然后变为浆液，保持在 105℃动态晶化 10h，紧接着静态晶化 20h。晶化结束后抽滤，去离子水洗多次，直到滤液 pH 显中性，然后 60℃干燥 12h 即得镁铝水滑石 (LDH)。

[0023] 步骤2、镁铝水滑石负载的钯金双金属纳米颗粒催化剂的制备:将5mg Pd(OAc)₂溶于10mL 丙酮中,6mg HAuCl₄·4H₂O溶于10mL 去离子水中,接着将两种溶液混合,搅拌后,在混合液中加入0.5g 镁铝水滑石,在室温条件下,搅拌24h后,采用离心分离,水洗,丙酮洗,在室温下真空干燥2h。将制得的粉末分散在15mL 去离子水中,在冰水浴下,加入0.1mol/L 的硼氢化钠溶液5mL,然后继续在冰水浴中搅拌30min,反应结束后,离心分离,水洗多次,直到上层清液pH显中性,接着丙酮洗,在室温下真空干燥2h。

[0024] 实例2:0.5% Pd-0.8% Au/LDH 催化剂的制备

[0025] 步骤1、镁铝水滑石的制备:将0.03mol Mg(NO₃)₂·6H₂O,0.015mol Al(NO₃)₃·9H₂O,0.21mol 尿素,50mL 去离子水混合均匀,然后在搅拌下缓慢加热到105℃,当温度开始超过90℃时,尿素开始分解,并不断有气体从溶液中逸出,大约1h后,溶液由澄清开始变浑浊,一段时间后,然后变为浆液,保持在105℃动态晶化10h,紧接着静态晶化20h。晶化结束后抽滤,去离子水洗多次,直到滤液pH显中性,然后60℃干燥12h即得镁铝水滑石(LDH)。

[0026] 步骤2、镁铝水滑石负载的钯金双金属纳米颗粒催化剂的制备:将5mg Pd(OAc)₂溶于10mL 丙酮中,8mg HAuCl₄·4H₂O溶于10mL 去离子水中,接着将两种溶液混合,搅拌后,在混合液中加入0.5g 镁铝水滑石,在室温条件下,搅拌24h后,采用离心分离,水洗,丙酮洗,在室温下真空干燥2h。将制得的粉末分散在15mL 去离子水中,在冰水浴下,加入0.1mol/L 的硼氢化钠溶液5mL,然后继续在冰水浴中搅拌30min,反应结束后,离心分离,水洗多次,直到上层清液pH显中性,接着丙酮洗,在室温下真空干燥2h。

[0027] 实例3:0.5% Pd-1.0% Au/LDH 催化剂的制备

[0028] 步骤1、镁铝水滑石的制备:将0.03mol Mg(NO₃)₂·6H₂O,0.015mol Al(NO₃)₃·9H₂O,0.21mol 尿素,50mL 去离子水混合均匀,然后在搅拌下缓慢加热到105℃,当温度开始超过90℃时,尿素开始分解,并不断有气体从溶液中逸出,大约1h后,溶液由澄清开始变浑浊,一段时间后,然后变为浆液,保持在105℃动态晶化10h,紧接着静态晶化20h。晶化结束后抽滤,去离子水洗多次,直到滤液pH显中性,然后60℃干燥12h即得镁铝水滑石(LDH)。

[0029] 步骤2、镁铝水滑石负载的钯金双金属纳米颗粒催化剂的制备:将5mg Pd(OAc)₂溶于10mL 丙酮中,10mg HAuCl₄·4H₂O溶于10mL 去离子水中,接着将两种溶液混合,搅拌后,在混合液中加入0.5g 镁铝水滑石,在室温条件下,搅拌24h后,采用离心分离,水洗,丙酮洗,在室温下真空干燥2h。将制得的粉末分散在15mL 去离子水中,在冰水浴下,加入0.1mol/L 的硼氢化钠溶液5mL,然后继续在冰水浴中搅拌30min,反应结束后,离心分离,水洗多次,直到上层清液pH显中性,接着丙酮洗,在室温下真空干燥2h。

[0030] 实例4:1.0% Pd-0.6% Au/LDH 催化剂的制备

[0031] 步骤1、镁铝水滑石的制备:将0.03mol Mg(NO₃)₂·6H₂O,0.015mol Al(NO₃)₃·9H₂O,0.21mol 尿素,50mL 去离子水混合均匀,然后在搅拌下缓慢加热到105℃,当温度开始超过90℃时,尿素开始分解,并不断有气体从溶液中逸出,大约1h后,溶液由澄清开始变浑浊,一段时间后,然后变为浆液,保持在105℃动态晶化10h,紧接着静态晶化20h。晶化结束后抽滤,去离子水洗多次,直到滤液pH显中性,然后60℃干燥12h即得镁铝水滑石(LDH)。

[0032] 步骤2、镁铝水滑石负载的钯金双金属纳米颗粒催化剂的制备:将10mg Pd(OAc)₂溶于10mL 丙酮中,6mg HAuCl₄·4H₂O溶于10mL 去离子水中,接着将两种溶液混合,搅拌后,在混合液中加入0.5g 镁铝水滑石,在室温条件下,搅拌24h后,采用离心分离,水洗,

丙酮洗,在室温下真空干燥 2h。将制得的粉末分散在 15mL 去离子水中,在冰水浴下,加入 0.1mol/L 的硼氢化钠溶液 5mL,然后继续在冰水浴中搅拌 30min,反应结束后,离心分离,水洗多次,直到上层清液 pH 显中性,接着丙酮洗,在室温下真空干燥 2h。

[0033] 实例 5 :1.0% Pd-0.8% Au/LDH 催化剂的制备

[0034] 步骤 1、镁铝水滑石的制备 :将 0.03mol $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0.015mol $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 0.21mol 尿素,50mL 去离子水混合均匀,然后在搅拌下缓慢加热到 105℃,当温度开始超过 90℃时,尿素开始分解,并不断有气体从溶液中逸出,大约 1h 后,溶液由澄清开始变浑浊,一段时间后,然后变为浆液,保持在 105℃动态晶化 10h,紧接着静态晶化 20h。晶化结束后抽滤,去离子水洗多次,直到滤液 pH 显中性,然后 60℃干燥 12h 即得镁铝水滑石 (LDH)。

[0035] 步骤 2、镁铝水滑石负载的钯金双金属纳米颗粒催化剂的制备 :将 10mg $Pd(OAc)_2$ 溶于 10mL 丙酮中,8mg $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ 溶于 10mL 去离子水中,接着将两种溶液混合,搅拌后,在混合液中加入 0.5g 镁铝水滑石,在室温条件下,搅拌 24h 后,采用离心分离,水洗,丙酮洗,在室温下真空干燥 2h。将制得的粉末分散在 15mL 去离子水中,在冰水浴下,加入 0.1mol/L 的硼氢化钠溶液 5mL,然后继续在冰水浴中搅拌 30min,反应结束后,离心分离,水洗多次,直到上层清液 pH 显中性,接着丙酮洗,在室温下真空干燥 2h。

[0036] 实例 6 :1.0% Pd-1.0% Au/LDH 催化剂的制备

[0037] 步骤 1、镁铝水滑石的制备 :将 0.03mol $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0.015mol $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 0.21mol 尿素,50mL 去离子水混合均匀,然后在搅拌下缓慢加热到 105℃,当温度开始超过 90℃时,尿素开始分解,并不断有气体从溶液中逸出,大约 1h 后,溶液由澄清开始变浑浊,一段时间后,然后变为浆液,保持在 105℃动态晶化 10h,紧接着静态晶化 20h。晶化结束后抽滤,去离子水洗多次,直到滤液 pH 显中性,然后 60℃干燥 12h 即得镁铝水滑石 (LDH)。

[0038] 步骤 2、镁铝水滑石负载的钯金双金属纳米颗粒催化剂的制备 :将 10mg $Pd(OAc)_2$ 溶于 10mL 丙酮中,10mg $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ 溶于 10mL 去离子水中,接着将两种溶液混合,搅拌后,在混合液中加入 0.5g 镁铝水滑石,在室温条件下,搅拌 24h 后,采用离心分离,水洗,丙酮洗,在室温下真空干燥 2h。将制得的粉末分散在 15mL 去离子水中,在冰水浴下,加入 0.1mol/L 的硼氢化钠溶液 5mL,然后继续在冰水浴中搅拌 30min,反应结束后,离心分离,水洗多次,直到上层清液 pH 显中性,接着丙酮洗,在室温下真空干燥 2h。

[0039] 实例 7 :2.0% Pd-0.6% Au/LDH 催化剂的制备

[0040] 步骤 1、镁铝水滑石的制备 :将 0.03mol $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0.015mol $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 0.21mol 尿素,50mL 去离子水混合均匀,然后在搅拌下缓慢加热到 105℃,当温度开始超过 90℃时,尿素开始分解,并不断有气体从溶液中逸出,大约 1h 后,溶液由澄清开始变浑浊,一段时间后,然后变为浆液,保持在 105℃动态晶化 10h,紧接着静态晶化 20h。晶化结束后抽滤,去离子水洗多次,直到滤液 pH 显中性,然后 60℃干燥 12h 即得镁铝水滑石 (LDH)。

[0041] 步骤 2、镁铝水滑石负载的钯金双金属纳米颗粒催化剂的制备 :将 20mg $Pd(OAc)_2$ 溶于 10mL 丙酮中,6mg $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ 溶于 10mL 去离子水中,接着将两种溶液混合,搅拌后,在混合液中加入 0.5g 镁铝水滑石,在室温条件下,搅拌 24h 后,采用离心分离,水洗,丙酮洗,在室温下真空干燥 2h。将制得的粉末分散在 15mL 去离子水中,在冰水浴下,加入 0.1mol/L 的硼氢化钠溶液 5mL,然后继续在冰水浴中搅拌 30min,反应结束后,离心分离,水洗多次,直到上层清液 pH 显中性,接着丙酮洗,在室温下真空干燥 2h。

[0042] 实例 8 :2.0% Pd-0.8% Au/LDH 催化剂的制备

[0043] 步骤 1、镁铝水滑石的制备 :将 0.03mol $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0.015mol $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 0.21mol 尿素, 50mL 去离子水混合均匀, 然后在搅拌下缓慢加热到 105℃, 当温度开始超过 90℃时, 尿素开始分解, 并不断有气体从溶液中逸出, 大约 1h 后, 溶液由澄清开始变浑浊, 一段时间后, 然后变为浆液, 保持在 105℃动态晶化 10h, 紧接着静态晶化 20h。晶化结束后抽滤, 去离子水洗多次, 直到滤液 pH 显中性, 然后 60℃干燥 12h 即得镁铝水滑石 (LDH)。

[0044] 步骤 2、镁铝水滑石负载的钯金双金属纳米颗粒催化剂的制备 :将 20mg $Pd(OAc)_2$ 溶于 10mL 丙酮中, 8mg $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ 溶于 10mL 去离子水中, 接着将两种溶液混合, 搅拌后, 在混合液中加入 0.5g 镁铝水滑石, 在室温条件下, 搅拌 24h 后, 采用离心分离, 水洗, 丙酮洗, 在室温下真空干燥 2h。将制得的粉末分散在 15mL 去离子水中, 在冰水浴下, 加入 0.1mol/L 的硼氢化钠溶液 5mL, 然后继续在冰水浴中搅拌 30min, 反应结束后, 离心分离, 水洗多次, 直到上层清液 pH 显中性, 接着丙酮洗, 在室温下真空干燥 2h。

[0045] 实例 9 :2.0% Pd-1.0% Au/LDH 催化剂的制备

[0046] 步骤 1、镁铝水滑石的制备 :将 0.03mol $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0.015mol $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 0.21mol 尿素, 50mL 去离子水混合均匀, 然后在搅拌下缓慢加热到 105℃, 当温度开始超过 90℃时, 尿素开始分解, 并不断有气体从溶液中逸出, 大约 1h 后, 溶液由澄清开始变浑浊, 一段时间后, 然后变为浆液, 保持在 105℃动态晶化 10h, 紧接着静态晶化 20h。晶化结束后抽滤, 去离子水洗多次, 直到滤液 pH 显中性, 然后 60℃干燥 12h 即得镁铝水滑石 (LDH)。

[0047] 步骤 2、镁铝水滑石负载的钯金双金属纳米颗粒催化剂的制备 :将 20mg $Pd(OAc)_2$ 溶于 10mL 丙酮中, 10mg $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ 溶于 10mL 去离子水中, 接着将两种溶液混合, 搅拌后, 在混合液中加入 0.5g 镁铝水滑石, 在室温条件下, 搅拌 24h 后, 采用离心分离, 水洗, 丙酮洗, 在室温下真空干燥 2h。将制得的粉末分散在 15mL 去离子水中, 在冰水浴下, 加入 0.1mol/L 的硼氢化钠溶液 5mL, 然后继续在冰水浴中搅拌 30min, 反应结束后, 离心分离, 水洗多次, 直到上层清液 pH 显中性, 接着丙酮洗, 在室温下真空干燥 2h。

[0048] 实例 10 :催化剂 1.0% Pd-1.0% Au/LDH 氧化苯甲醇、正辛醇的反应 :

[0049] 取实例 6 制备的 1.0% Pd-1.0% Au/LDH 0.1g, 加入至 50mL 的反应瓶中, 加入 3mL H_2O , 苯甲醇 (正己醇、正辛醇) 1mmol, 此混合物在下 80℃, 空气气氛下反应 4.5h。反应结束后, 用乙醚萃取三次, 合并萃取液。催化剂直接过滤, 以备下次循环使用。产物以气相色谱分析苯甲醇、正辛醇转化率和选择性。

[0050] 说明书附表 1 与其它文献报道的体系苯甲醇、正己醇及正辛醇氧化反应结果的比较

[0051]

催化体系	底物	产物	反应温度(°C)	反应时间(h)	转化率 (%)	选择性 (%)
实例 6 制备的催化剂	苯甲醇	苯甲醛	80	1.0	60	97
				4.5	96	96
				4.5 (循环第二次)	95	98
				4.5 (循环第三次)	97	95
				4.5 (循环第四次)	96	95
				4.5 (循环第五次)	97	95
Science. 2000, 287 (5484), 1636-1639	正己醇	正己酸	100	24	95	>99
	正辛醇	正辛酸	100	24	86	99
Org. Lett. 2005, 7, 1077-1079	苯甲醇	苯甲醛	100	10	100	>99
	正己醇	正己酸	100	12	95	90
Adv. Synth. Catal.2009, 351,1890-1896	苯甲醇	苯甲醛	70	2	>99	>99
	正辛醇	正辛醛	100	12	19	>99
	苯甲醇	苯甲醛	40	24	85	92
	正辛醇	正辛醛	40	12	<1	100