

催化与分离提纯技术

PEG6000-OSO₃H 催化下酮类的
Baeyer-Villiger 氧化反应

杨志旺, 牛棱渊, 马振宏, 康巧香, 石星丽, 雷自强

(西北师范大学 化学化工学院 生态环境相关高分子材料教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 制备了 PEG6000 负载氯磺酸催化剂 (PEG6000-OSO₃H), 利用 FTIR、TG 和元素分析方法对催化剂进行了表征。研究了以 PEG6000-OSO₃H 为催化剂, 质量分数 30% 的 H₂O₂ 为氧化剂条件下, 酮类的 Baeyer-Villiger 氧化反应, 考察了溶剂、反应温度、反应时间、催化剂用量、氧化剂用量等因素对反应的影响, 得到反应的最佳条件为: 底物酮 0.1 mmol 质量分数为 30% 的 H₂O₂ 0.3 mmol 催化剂用量 10 mg 溶剂 1, 2-二氯乙烷 3 mL 温度 70 °C, 反应时间 24 h。在该条件下, 一些环酮类底物如 2-金刚烷酮、环戊酮、环己酮、2-甲基环己酮、4-甲基环己酮和 4-叔丁基环己酮等都可以在温和的条件下被氧化得到相应内酯, 且反应具有 89% ~ 100% 的底物转化率和 80% ~ 99% 的内酯选择性。通过柱层析方法分离了产物, 并进行了 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 波谱确证。

关键词: PEG6000-OSO₃H; 催化; Baeyer-Villiger 氧化; H₂O₂; 负载

中图分类号: TQ426; O643.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2011)01-0059-06

Baeyer-Villiger Oxidation of Ketones Catalyzed by PEG6000-OSO₃H

YANG Zhi-wang NIU Leng-yuan MA Zhen-hong KANG Qiao-xiang SHI Xing-li LEI Zi-qiang

(Key Laboratory of Eco-environment-related Polymer Materials Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, Gansu, China)

Abstract: PEG6000-OSO₃H was prepared and characterized by FTIR, TG and elementary analysis. The Baeyer-Villiger oxidation of ketones catalyzed by PEG6000-OSO₃H with w(H₂O₂) = 30% solution as oxidant was investigated. The influences of solvents, reaction time, temperature, dosage of catalyst and the oxidant on the catalytic activity are well investigated. The optimizing conditions were concluded as: 0.1 mmol ketones solved in 3 mL 1, 2-dichloroethane and oxidized by 10 mg PEG6000-OSO₃H with 0.3 mmol of 30% H₂O₂ at 70 °C for 24 h. Under the optimum condition, a series of cyclic ketones such as 2-adamantanone, cyclopentanone, cyclohexanone, 2-methylcyclohexanone, 4-methylcyclohexanone and 4-tert-butylcyclohexanone were well transformed into the corresponding lactones with the conversion of 89% ~ 100% and the selectivity of 80% ~ 99%, respectively. Some of the products were purified by a silica gel column and characterized by NMR spectra.

Key words: PEG6000-OSO₃H; catalysis; Baeyer-Villiger oxidation; H₂O₂; immobilization

Foundation items: National Science Foundation of China (20774074), Natural Science Foundation of Gansu Province (3ZS061-A25-018) and Scientific Research Fund of Northwest Normal University (NWNU-KJXGC-03-56)

Baeyer-Villiger 氧化反应 (BV 反应) 是将环酮或链状酮氧化成内酯或酯的一类重要反应。这类反

应在有机合成中对官能团的转化和环的扩张有重要意义, 普遍应用于药物、染料中间体、聚合反应单体

收稿日期: 2010-09-22; 定用日期: 2010-11-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20774074); 甘肃省自然科学基金项目 (3ZS061-A25-018); 西北师范大学创新基金培育项目 (NWNU-KJXGC-03-56)

作者简介: 杨志旺 (1975-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, E-mail: yangzw@nwnu.edu.cn

等的合成^[1]。传统的 Baeyer-Villiger 氧化反应通常以过氧酸, 如三氟过氧乙酸 (TFPA)^[2]、过氧苯甲酸 (PBA)^[3] 或间氯过氧苯甲酸 (m-CPBA)^[4] 等为氧化剂, 这些氧化剂对目标产物的选择性较差, 而且过氧酸使用后产生大量废酸污染环境。因此, 筛选“环境友好”的氧化剂成为 Baeyer-Villiger 反应研究的重点。目前, 常采用的氧化剂有分子氧或 H₂O₂, 前者在反应中常需用另一种醛作为反应的共氧化剂, 这给反应产物的分离带来一定麻烦, 而后者副产物主要为 H₂O, 且低浓度 H₂O₂ 使用安全, 价廉易得, 因此, w(H₂O₂) = 30% 双氧水成为 Baeyer-Villiger 反应氧化剂的首选。

高分子固载催化剂具有活性组分变化广泛、热稳定性好、催化剂易与反应介质分离等优点, 目前已得到广泛应用。对于酮类的 Baeyer-Villiger 氧化反应, 以沸石^[5]、坡缕石^[6]、MCM-41^[7]、TS-1 分子筛^[8-9]、固体酸^[10]、磺酸树脂^[11]、类水滑石^[12-13]、介孔氧化镁^[14] 等为载体或催化剂的研究已有报道。而可溶性高聚物固载催化剂由于载体的可溶性, 使反应具有更高的传质效率和更好的可控性, 因此, 研究可溶性高聚物负载催化剂作用下的均相反应具有重要意义^[15]。

PEG 作为一种常见的两亲性可溶高分子, 具有低毒、可生物降解、稳定性高、价格低廉等优点, 且其末端羟基可以提供合适的化学反应功能。氯磺酸为强腐蚀性酸, 具有强烈的吸湿性, 与水接触会引起激烈反应, 从而限制了其应用范围。将 PEG 与氯磺酸通过化学结合形成高分子固载均相催化剂, 不仅可以克服氯磺酸本身在液相中稳定性差、易分解的缺点, 而且可以维持其强酸性而作为催化剂应用于某些酸类催化的反应。本文以 PEG6000 为载体, 制备了 PEG6000-OSO₃H 负载型催化剂, 研究了所得催化剂对酮类 Baeyer-Villiger 氧化反应的催化性能。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

GC: Shimadzu GC-2010 气相色谱仪, 15.0 m × 0.53 mm × 1.50 μm RTX-1 毛细管柱, FID 检测器, N₂ 为载气, 进样量 1 μL; NMR: Varian Mercury 400 plus 超导核磁共振波谱仪; 元素分析: Elementar Vario EL 元素分析仪, 标准偏差: ≤ 0.1%; FTIR: Perkin Elmer 公司 Spectrum One 红外光谱仪, 采用 KBr 压片法; TG: Perkin Elmer 公司 Pyris Diamond 型热分析仪, 升温速率: 10 K/min, 氮气气氛。

氯磺酸: AR, 天津阿法埃莎化学有限公司; PEG6000: AR, 上海中泰化学试剂有限公司; 2 金刚

烷酮 (质量分数 98%)、2 甲基环己酮 (质量分数 95%)、4 甲基环己酮 (质量分数 98%)、2 叔丁基环己酮 (质量分数 99%)、4 叔丁基环己酮 (质量分数 98%), 均购自深圳迈瑞尔公司; 环戊酮: CP, 上海青浦合成试剂厂; 环己酮: AR, 天津市耀华化学试剂有限责任公司; w(H₂O₂) = 30% 的双氧水: AR, 莱阳化工实验厂。所有试剂和溶剂均未经处理直接使用。

1.2 催化剂的制备

PEG6000 固载磺酸催化剂按照文献报道方法合成^[16-17]。在带有干燥管的 100 mL 三口烧瓶中加入氯磺酸 (15 mmol) 和 5 mL 二氯甲烷, 冰水浴冷却和剧烈搅拌下于 30 min 内滴加 PEG6000 (15.0 g, 2.5 mmol 使用前在真空干燥箱中于 100 °C 干燥 24 h) 的 50 mL 二氯甲烷溶液, 滴加完毕后缓慢升温至室温, 继续搅拌反应 24 h。反应完成后, 减压蒸馏除去部分溶剂, 于搅拌下将反应液加入到约 50 mL 无水乙醚中, 搅拌沉降 30 min 后抽滤, 经无水乙醚洗涤, 自然风干后, 在分子筛存在下于干燥器中储存备用。

2 结果与讨论

2.1 元素分析

将所得的 PEG6000-OSO₃H 催化剂进行硫元素分析, 进而推算其磺酸基固载量。硫元素分析表明, PEG6000-OSO₃H 催化剂中 w(S) = 2.229%, 折算后其等效磺酸基固载量为 0.70 mmol/g。

2.2 催化剂 FTIR 分析

载体 PEG6000 和催化剂 PEG6000-OSO₃H 的 FTIR 谱图如图 1 所示。

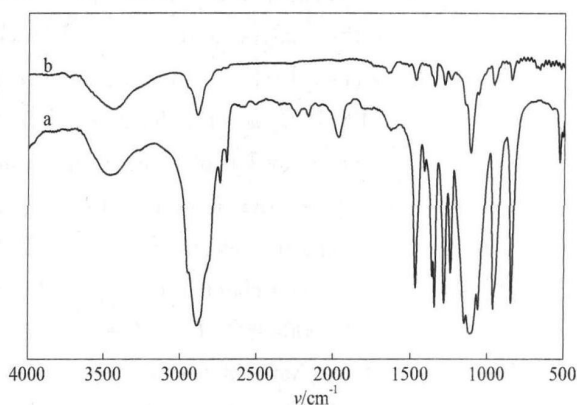


图 1 载体 PEG6000 (a) 和催化剂 PEG6000-OSO₃H (b) 的 FTIR 谱图

Fig 1 FTIR spectra of PEG6000 (a) and PEG6000-OSO₃H (b)

比较曲线 a 和 b 可知, PEG6000-OSO₃H 具有与 PEG6000 几乎相同的特征峰, 由于 -OSO₃H 与 PEG6000 的特征峰在 2 890、1 340 和 1 100 cm⁻¹ 处都发生了重叠, 所以无法明显观察到 -OSO₃H 的特征

峰,但在 PEG6000-OSO₃H 的谱图中于 680 cm⁻¹ 左右处出现了 S-O 的弱吸收峰。为了进一步确定 PEG 的末端羟基与 ClSO₃H 间发生了化学作用,采用硝酸银溶液滴定法检验了制备的催化剂,结果发现催化剂中基本没有氯离子存在。结合红外结果可知,在催化剂的红外谱图中也未见到在 1375~1410 cm⁻¹ 内出现的一 SO₂-C 吸收峰,表明氯磺酸已成功地被载体 PEG6000 所固载。

2.3 催化剂 TG 分析

PEG6000 和 PEG6000-OSO₃H 的 TG 分析曲线见图 2。

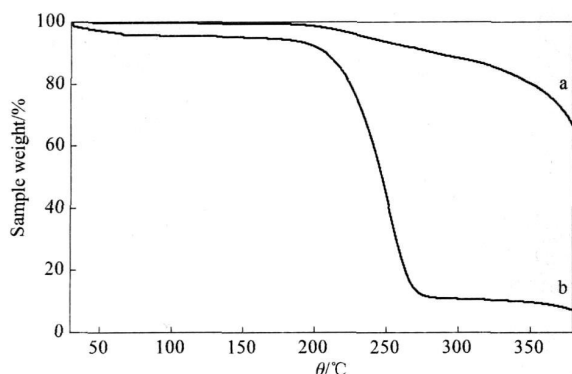


图 2 载体 PEG6000(a)和催化剂 PEG6000-OSO₃H(b)的 TG 分析曲线

Fig 2 TG analysis of PEG6000(a) and PEG6000-OSO₃H(b)

由图 2 可见,载体 PEG6000 的失重(曲线 a)基本从 190 °C 左右逐渐缓慢开始,这主要归因于 PEG6000 中羟基的失重所致,当加热温度高于 350 °C 以后,其分解速率明显加快,说明 PEG6000 分子结构此时已经开始剧烈分解。而 PEG6000-OSO₃H 的失重曲线(曲线 b)表明,催化剂的失重主要发生在 190~270 °C,是催化剂中末端磺酸基和部分未反应的羟基被加热分解所致,整个分解过程也在 280 °C 以前全部完成。这一明显的热失重行为的区别,主要是由于 PEG6000 的分子中被引入了磺酸基所致,这就表明小分子氯磺酸被载体 PEG6000 成功固载。

2.4 反应条件的优化与最佳反应条件的获得

2.4.1 溶剂的影响

分别选用乙腈、1,2-二氯乙烷、1,4-二氧六环作为反应溶剂,PEG6000-OSO₃H 为催化剂,进行 4-叔丁基环己酮的氧化反应,考察溶剂对其氧化反应的影响,所得结果见表 1。

由表 1 可知,催化剂在 1,4-二氧六环中,底物转化率很低。乙腈和 1,2-二氯乙烷相比,反应在 1,2-二氯乙烷中转化率和选择性都较高,所以本文选择 1,2-二氯乙烷作为此反应的溶剂。

表 1 不同溶剂中 PEG6000-OSO₃H 催化 4-叔丁基环己酮氧化的结果

Table 1 Oxidation of 4-tert-butylcyclohexanone in different solvents catalyzed by PEG6000-OSO₃H

	溶剂		
	乙腈	1,2-二氯乙烷	1,4-二氧六环
转化率 /%	60	89	24
选择性 /%	54	89	82

反应条件: 4-叔丁基环己酮 0.1 mmol(15 mg), w(H₂O₂) = 30% 水溶液 0.3 mmol 催化剂 10 mg 70 °C, 24 h

2.4.2 反应时间的影响

对于 PEG6000-OSO₃H 催化下 4-叔丁基环己酮的氧化反应,在不同的时间点取样,并立即用 GC 检测氧化反应的进行情况,所得结果如表 2 所示。

表 2 不同反应时间内 PEG6000-OSO₃H 催化 4-叔丁基环己酮氧化的反应结果

Table 2 Oxidation of 4-tert-butylcyclohexanone in different time catalyzed by PEG6000-OSO₃H

	t/h					
	3	6	12	18	24	30
转化率 /%	42	82	82	83	89	90
选择性 /%	50	77	78	77	89	86

反应条件: 4-叔丁基环己酮 0.1 mmol(15 mg), w(H₂O₂) = 30% 水溶液 0.3 mmol 催化剂 10 mg 1,2-二氯乙烷 3 mL 70 °C。

可以看出,随反应时间的延长,4-叔丁基环己酮的转化率逐渐提高,但反应后期转化率的提高没有反应初期明显,表明氧化反应在初期较短的时间内就可以基本完成。从产物的选择性来看,在反应进行 24 h 后达到最高值,故选取反应时间为 24 h。

2.4.3 反应温度的影响

在 4-叔丁基环己酮的催化氧化体系中,分别设定体系的反应温度为室温(25 °C)、40 °C、55 °C 和 70 °C,在维持其他条件不变的情况下,考察不同温度时氧化反应进行的情况,结果如表 3 所示。

表 3 不同反应温度下 PEG6000-OSO₃H 催化 4-叔丁基环己酮氧化的反应结果

Table 3 Oxidation of 4-tert-butylcyclohexanone at different temperature catalyzed by PEG6000-OSO₃H

	反应温度 /°C				
	室温	40	55	70	80
转化率 /%	—	24	44	89	92
选择性 /%	—	65	72	89	77

反应条件: 4-叔丁基环己酮 0.1 mmol(15 mg), w(H₂O₂) = 30% 水溶液 0.3 mmol 催化剂 10 mg 1,2-二氯乙烷 3 mL 24 h

由表 3 可知,催化活性对温度的依赖性非常明显,当反应温度为室温时,无氧化产物生成。随反应

温度的升高,底物的转化率和产物选择性都相应升高,70℃时达到最大值,更高的反应温度虽然底物转化率有所提升,但产物选择性降低较大,所以本实验选取的最佳反应温度为 70℃。

2.4.4 催化剂用量的影响

以 0.1 mmol 4-叔丁基环己酮为底物, w(H₂O₂) = 30% 水溶液为氧化剂,分别使用 4、6、8、10 和 12 mg 的催化剂,在 1,2-二氯乙烷溶剂中于 70℃ 反应 24 h 检测催化剂用量不同时,氧化反应底物转化率和产物内酯选择性的变化情况,结果如表 4 所示。

表 4 不同用量的 PEG6000-OSO₃H 催化下 4-叔丁基环己酮氧化的反应结果

Table 4 Oxidation of 4-tert-butylcyclohexanone catalyzed by different amounts of PEG6000-OSO₃H

	催化剂 /mg				
	4	6	8	10	12
转化率 /%	82	83	89	89	82
选择性 /%	64	74	83	89	79

反应条件: 4-叔丁基环己酮 0.1 mmol(15 mg), w(H₂O₂) = 30% 水溶液 0.3 mmol, 1,2-二氯乙烷 3 mL, 70℃, 24 h。

由表 4 可见,氧化反应中产物内酯的选择性对催化剂用量的依赖性相当明显。在催化剂用量 4~12 mg 底物的转化率基本维持在 82%~89%,但随着催化剂用量的增加,产物的选择性逐渐提高。当催化剂用量达到 10 mg 时,内酯选择性达到最大值,此后随催化剂用量的增加而降低。因此,此催化氧化体系中催化剂与底物的最佳用量为 10 mg 催化剂 / 0.1 mmol 底物。

2.4.5 氧化剂用量的影响

在 4-叔丁基环己酮的催化氧化反应中,改变氧化剂双氧水与底物的摩尔比,考察氧化剂用量的变化对催化反应的影响,结果如表 5 所示。

表 5 不同氧化剂用量下 PEG6000-OSO₃H 催化 4-叔丁基环己酮氧化的反应结果

Table 5 Oxidation of 4-tert-butylcyclohexanone with different amounts of oxidant catalyzed by PEG6000-OSO₃H

	n(氧化剂) / n(底物)			
	1	2	3	4
转化率 /%	31	79	89	70
选择性 /%	43	67	89	61

反应条件: 4-叔丁基环己酮 0.1 mmol(15 mg), 催化剂 10 mg, 1,2-二氯乙烷 3 mL, 70℃, 24 h。

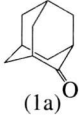
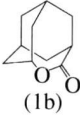
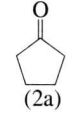
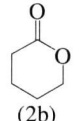
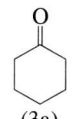
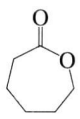
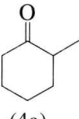
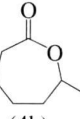
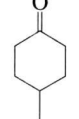
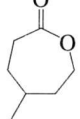
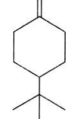
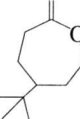
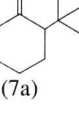
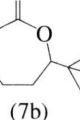
由表 5 可见,当 n(H₂O₂) / n(底物) = 3 时,反应活性达到最高;而后随着氧化剂用量的增加底物的转化率和产物选择性降低,可能是由于过量的 H₂O₂

分解造成了产物内酯水解的结果。因此,此催化氧化体系中 n(氧化剂) / n(底物) = 3 较适宜。

2.5 催化剂对各种环酮类氧化的催化性能

在以上所得的最佳反应条件下,考察 PEG6000-OSO₃H 对于其他环酮类底物 Baeyer-Villiger 氧化反应的催化活性,结果见表 6。

表 6 PEG6000-OSO₃H 催化下酮类的 Baeyer-Villiger 氧化反应
Table 6 Baeyer-Villiger oxidation of different ketones catalyzed by PEG6000-OSO₃H

序号	底物	转化率 /%	选择性 /%	产物
1		100	99	
2		100	93	
3		96	80	
4		92	82	
5		89	94	
6		89	89	
7		19	37	

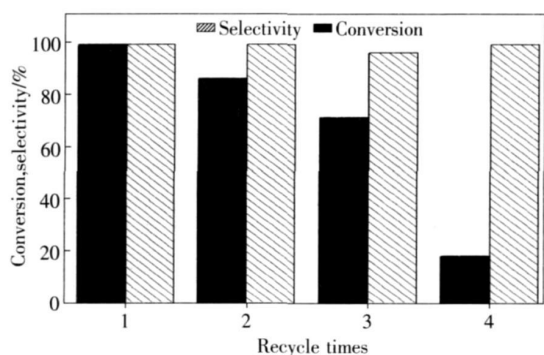
反应条件: 酮 0.1 mmol, w(H₂O₂) = 30% 水溶液 0.3 mmol, 催化剂 10 mg, 1,2-二氯乙烷 3 mL, 70℃, 24 h。

由表 6 可见,在 PEG6000-OSO₃H 的催化下,以 w(H₂O₂) = 30% 水溶液为氧化剂,2-金刚烷酮、环戊酮、环己酮及其衍生物都可以被氧化,且反应一般都具有较高的底物转化率和产物选择性。对于 2-金刚烷酮、环戊酮的氧化,由于二者分子结构中具有较大环张力,反应物具有明显的扩环取向,而产物则由于环的

增大而使部分环张力得以降低或缓解, 因此反应进行较好, 相同条件下的转化率可以达到 100%, 且产物选择性也较高; 对于环己酮、2-甲基环己酮和 4-甲基环己酮的氧化, 由于底物自身分子结构或取代基团体积都较小, 因此, 活性中心可以比较容易地与羰基氧原子配位而使底物活化, 所以在此催化氧化体系中底物的转化率也较高。而对于 4-叔丁基环己酮和 2-叔丁基环己酮的氧化, 由于后者分子结构中大的叔丁基临近于酮羰基, 阻碍了催化剂活性中心与底物分子的靠近, 从而导致其催化氧化活性的降低。因此, 在相同条件下, PEG6000-OSO₃H 催化 4-叔丁基环己酮的氧化时, 底物转化率可以达到 89%, 而后者则只有 19%, 且选择性降低到 37%, 是所有这些被考察的环酮类底物中反应活性最低的。

2.6 催化剂的回收与重复使用实验

为了考察催化剂的重复使用性能, 在初次反应结束后, 待反应体系冷却后, 将全部反应混合液小心地倾入到无水乙醚中, 催化剂即可沉降析出。经过滤、无水乙醚洗涤后, 可得到回收的 PEG6000-OSO₃H 催化剂。再次以回收所得全部质量的 PEG6000-OSO₃H 为催化剂, 以 2-金刚烷酮为底物, 考察催化剂的重复使用性能, 结果如图 3 所示。



反应条件: 2-金刚烷酮 0.1 mmol (15 mg), $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ 水溶液 0.3 mmol 初次催化剂用量 10 mg, 1, 2-二氯乙烷 3 mL, 70 °C, 12 h

图 3 催化剂 PEG6000-OSO₃H 的重复使用实验结果

Fig 3 The recycling results of PEG6000-OSO₃H in the oxidation

由图 3 可见, 由于在催化剂回收过程中有一定程度的质量损失, 导致催化剂的活性在使用 3 次以后出现明显降低, 但产物的选择性依然可保持在 97% 左右。总体来说, 在此催化氧化体系中, 催化剂 PEG6000-OSO₃H 基本可维持重复使用 3 次。

2.7 产物分离与 NMR 表征数据

将上述酮类氧化反应的产物用 V(正己烷):V(乙酸乙酯) = 10:1 溶液作为洗脱液, 在硅胶层析柱上分离后, 进行核磁共振波谱表征, 其 NMR 数据 (¹H NMR 和 ¹³C NMR) 如下:

产物 1b: ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ : 4.489 (1H), 3.076 (1H), 2.114 (2H), 2.004 (2H), 1.957 (1H), 1.921 (2H), 1.856 (2H), 1.739 (2H), 1.280 (1H)。¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz), δ : 178.960, 73.136, 41.151, 35.862, 35.679, 33.713, 30.863, 29.628, 25.856, 25.650。

产物 2b: ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ : 4.282 (2H), 2.49 (2H), 1.798 (2H)。¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz), δ : 171.339, 69.331, 29.636, 22.091, 18.875。

产物 3b: ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ : 4.235 (2H), 2.643 (2H), 1.867 (2H), 1.795 (4H)。¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz), δ : 171.339, 69.331, 29.636, 22.091, 18.875。

产物 4b: ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ : 4.449 (1H), 2.653 (2H), 1.930 (4H), 1.627 (2H), 1.352 (3H)。¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz), δ : 175.60, 76.80, 36.21, 35.00, 28.28, 22.88, 22.57。

产物 5b: ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ : 4.188 (2H), 2.630 (2H), 1.912 (2H), 1.862 (1H), 1.498 (1H), 1.343 (1H), 1.002 (3H)。¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz), δ : 175.995, 67.984, 37.097, 35.116, 33.081, 30.634, 22.008。

产物 6b: ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ : 4.335 (1H), 4.158 (1H), 2.585 (1H), 2.569 (1H), 2.085 (2H), 1.527 (1H), 1.369 (2H), 0.898 (3H)。¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz), δ : 176.285, 68.579, 50.667, 33.386, 32.936, 30.261, 27.472, 27.373, 27.304, 23.669。

将所得数据与化合物标准核磁共振谱图数据对比, 可以确定产物为预期产物。

3 结论

在所制备的均相负载型催化剂 PEG6000-OSO₃H 催化下, 以 $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ 水溶液为氧化剂, 可以将一系列环酮类底物高效地氧化得到相应的内酯, 底物转化率和产物选择性都较高。此催化体系条件温和, 催化剂易于制备, 且可实现一定程度的重复使用。催化剂兼具均相催化剂的高活性和多相催化剂的可回收和重复使用性能, 在酮类的 Baeyer-Villiger 氧化反应中具有潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] Beauhaire J, Ducort P H. On the regioselectivity of the Baeyer-Villiger reaction of 2,6-dialkyl cyclohexanones: application to the synthesis of sordil in a male pheromone, emitted by cosmopolites sordidus [J]. Bioorg Med Chem. 1996, 4(3): 413-418.

参考文献:

- [1] 汤鸿霄. 资源发展与环境保护 [A]. 第三届海峡两岸环境保护学术研讨会论文集 [C]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995: 27.
- [2] 王先平. 复合型无机高分子絮凝剂的现状及发展 [J]. 内蒙古环境科学, 2008, 20(5): 56—59.
- [3] 刘梅英. 新型混凝剂—聚合氯化铝钙的合成与应用研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2005.
- [4] 徐国想, 阮复昌. 铁系和铝系无机絮凝剂的性能分析 [J]. 重庆环境科学, 2001, 23(3): 52—55.
- [5] 俞 锋, 刘遂庆. 改性 PAC 的制备及在废水处理工艺中的应用 [J]. 污染防治技术, 2003, 16(4): 35—37.
- [6] Gao B Y, Hahn H H, Hoffmann E. Evaluation of aluminum-silicate polymer composite as a coagulant for water treatment [J]. Water Research 2002(36): 3573—3581.
- [7] 蔡 忠, 胡 翔, 米建英, 等. 新型混凝剂聚硅酸铁铝的制备及其混凝性能 [J]. 水处理技术, 2007, 33(11): 20—22.
- [8] 鲁秀国, 刘 艳, 刘雪梅. 改性聚氯化铝铁的制备及其处理印染废水研究 [J]. 华东交通大学学报, 2008, 25(1): 4—6.
- [9] 吴彦瑜, 陈文纳. 含锌多核聚铝絮凝剂的制备及形态特征 [J]. 环境工程学报, 2008, 2(6): 785—787.
- [10] Zeng Y B, Park J B. Characterization and coagulation performance of a novel inorganic polymer coagulant poly-zinc-silicate-sulfate [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2009(334): 147—154.
- [11] 刘梅英, 李亚峰, 程 琳, 等. 新型混凝剂聚合氯化铝钙表征 [J]. 沈阳建筑大学学报: 自然科学版, 2008, 24(4): 650—652.
- [12] 吴 钧, 周志浩, 金云云. 聚碱式氯化铝铁的结构及应用研究 [J]. 华东化工学院学报, 1992, 18(1): 119—123.
- [13] 赵春禄, 马文林, 刘振儒, 等. 铝、铁共聚作用的化学特征及晶貌研究 [J]. 环境科学学报, 1997, 17(2): 154—158.
- [14] 孙根行, 沈一丁, 方应森, 等. 氯化铝铁共聚物的合成、性能与应用 [J]. 中国皮革, 2008, 37(1): 33—37.
- [15] 温元凯, 邵 俊. 离子极化导论 [M]. 合肥: 安徽教育出版社, 1985: 94.
- [16] 王红宇. 高浓度聚合氯化铁絮凝剂的应用基础研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [17] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境检测 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [18] 章兴华, 周丽芸, 汤 敏. 聚合氯化铝铁的红外光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(1): 39—42.
- [19] 赵华章, 栾兆坤, 苏永渤, 等. Al₁₃形态的分离纯化与表征 [J]. 高等学校化学学报, 2001, 23(5): 751—755.
- [2] Sager W F, Alan Duckworth. Oxidative ring enlargement of cyclic ketones by peroxytrifluoroacetic acid [J]. J Am Chem Soc 1955, 77(1): 188—190.
- [3] Friess S L, Farnham N. Reactions of peracids. IV. The reaction of cyclohexylphenyl ketone with perbenzoic acid [J]. J Am Chem Soc 1950, 72(12): 5518—5521.
- [4] Krow G R. Organic reactions: the Baeyer-Villiger oxidation of ketones and aldehydes [M]. New York: John Wiley & Sons 1993, 43: 251—798.
- [5] Coma A, Nemeth L T, Renz M, et al Sn²⁺ zeolite beta as a heterogeneous chemoselective catalyst for Baeyer-Villiger oxidations [J]. Nature 2001, 412 (6845): 423—425.
- [6] Lei Z Q, Zhang Q H, Luo J J, et al Baeyer-Villiger oxidation of ketones with hydrogen peroxide catalyzed by Sn²⁺ palygorskite [J]. Tetrahedron Lett 2005, 46(20): 3505—3508.
- [7] Coma A, Navarro M T, Nemeth L, et al Lewis acidic Sn(IV) centers-grafted onto MCM-41 as catalytic sites for the Baeyer-Villiger oxidation with hydrogen peroxide [J]. J Catal 2003, 219(1): 242—246.
- [8] Bhaumik A, Kumar P, Kumar R. Baeyer-Villiger rearrangement catalyzed by titanium-silicate molecular sieve (TS-1) H₂O₂ system [J]. Catal Lett 1996, 40(1/2): 47—50.
- [9] Lane B S, Burgess K. Metal-catalyzed epoxidations of alkenes with hydrogen peroxide [J]. Chem Rev 2003, 103(7): 2457—2474.
- [10] Fischer J, Holderich W F. Baeyer-Villiger oxidation of cyclopentanone with aqueous hydrogen peroxide by acid heterogeneous catalysis [J]. Appl Catal A: Gen 1999, 180(1/2): 435—443.
- [11] Holderich W F, Fischer J, Schindler G, et al Preparation of lactones by Baeyer-Villiger oxidation of cyclic ketones [P]. DE: 19745442, 1999.
- [12] Kaneda K, Ueno S, Inanaka T. Heterogeneous Baeyer-Villiger oxidation of ketones using an oxidant consisting of molecular oxygen and aldehydes in the presence of hydrotalcite catalysts [J]. J Chem Soc Chem Commun 1994, 7: 797—798.
- [13] Kawabata T, Fujisaki N, Shishida T, et al Improved Fe/Mg-Al hydrotalcite catalyst for Baeyer-Villiger oxidation of ketones with molecular oxygen and benzaldehyde [J]. J Mol Catal A: Chem 2006, 253(1/2): 279—289.
- [14] Li J X, Dai W L, Fan K N. Formation of ordered mesoporous MgO with tunable pore diameter and its application as excellent alkaline catalyst in Baeyer-Villiger oxidation [J]. J Phys Chem C 2008, 112(45): 17657—17663.
- [15] Inoue K. Functional dendrimers: hyperbranched and star polymers [J]. Prog Polym Sci 2000, 25(4): 453—571.
- [16] Wang X C, Li L, Quan Z J, et al PEG-SO₃H as catalyst for the Beckmann rearrangement and dehydration of oximes [J]. Chin Chem Lett 2009, 20(6): 651—655.
- [17] Wang X C, Quan Z J, Li Z, et al PEG-SO₃H as catalyst for 3,4-dihydropyrimidones via Biginelli reaction under microwave and solvent-free conditions [J]. Syn Commun 2006, 36(4): 451—456.