

锰卟啉仿生催化制备 1,2-环氧丁烷

张晶花, 祁连山, 田恒水*
(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要:制备了四苯基卟啉、四(4-甲基苯基)卟啉、四(4-甲氧基苯基)卟啉、四(4-氟苯基)卟啉、四(4-氯苯基)卟啉及其对应的锰卟啉,并对其结构进行了表征。以前述卟啉为催化剂,催化 1-丁烯环氧化制备 1,2-环氧丁烷。考察了催化剂种类、催化剂浓度、丁烯用量、共还原剂用量、溶剂用量、转速、反应时间、反应温度、反应压力对反应结果的影响。结果表明,以四(4-氟苯基)锰卟啉为催化剂,在催化剂浓度为 8×10^{-6} mol/L、丁烯用量为 1.9 L、丙烯醛用量为 3 mL、溶剂用量为 200 mL、转速为 500 r/min、反应压力为 1.6 MPa、反应温度为 103°C、反应时间为 60 min 的条件下,1-丁烯转化率为 96.39%,1,2-环氧丁烷收率为 95.04%,选择性为 98.61%。

关键词:金属卟啉;丁烯;环氧丁烷;仿生催化;环氧化

中图分类号:TQ231

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)12-0105-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.12.023

Synthesis of butylene oxide catalyzed by Mn porphyrin

ZHANG Jing-hua, QI Lian-shan, TIAN Heng-shui*

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Tetrphenyl porphyrin, tetra(4-methylphenyl) porphyrin, tetra(4-methoxyphenyl) porphyrin, tetra(4-fluorophenyl) porphyrin, tetra(4-chlorophenyl) porphyrin and their corresponding Mn metalloporphyrin are synthesized and characterized. The catalytic oxidation of butylene to butylene oxide in molecular oxygen is catalyzed by the prepared Mn metalloporphyrins. The effects of the types of metalloporphyrin catalyst, the concentration of metalloporphyrin catalyst, the dosages of butylene, co-reduction agent and solvent, rotation rate, reaction time, reaction temperature and pressure on the reaction result are investigated. The optimum reaction conditions obtained are as follows: (*p*-F)TPPMnCl is used as catalyst with a concentration of 8×10^{-6} mol·L⁻¹, the dosages of butylenes, acrolein and solvent are 1.9 L, 3 mL and 200 mL respectively, rotation speed is 500 r·min⁻¹, reaction lasts for 60 min, reaction temperature is set at 103°C, and reaction pressure is 1.6 MPa. The conversion rate of butylene reaches 96.39%, the yield of butylene oxide reaches 95.04% and the selectivity of butylene oxide reaches 98.61% under optimum reaction conditions.

Key words: metalloporphyrin; butylene; butylene oxide; biomimetic catalysis; epoxidation

环氧丁烷又名氧化丁烯,主要用于生产合成橡胶、非离子表面活性剂等,具有广泛的应用前景^[1]。目前,环氧丁烷的制备方法有氯醇法、过氧化氢法和过氧乙酸法等,这些方法存在设备工艺复杂、设备腐蚀严重等缺点^[2]。大连理工大学郭新闻课题组^[3]用乙醇胺/三乙醇胺溶液改性的钛硅分子筛 TS-1 催化 1-丁烯环氧化,但催化剂的活性和稳定性仍有较大提升空间。随着绿色化工的发展,金属卟啉仿生催化技术受到更多关注。该技术具有价格低廉、原子经济性高、对环境无污染等优点,解决了传统烯炔环氧化生产工艺环境污染严重、工艺流程复杂、投入成本高等问题^[4]。目前,金属卟啉仿生催化技术已经取得很大进展,华东理工大学田恒水课题组对丙烯和己烯的仿生催化环氧化进行了深入研究,取得了较好的研究成果^[5],得到的丙烯转化率和环氧

丙烷选择性分别为 29.06%、93.95%;己烯转化率为 89.67%、环氧己烷选择性为 99.12%。

笔者以实验室已有成果为基础,考察了锰卟啉催化剂种类、催化剂浓度、丁烯用量、共还原剂用量、溶剂用量、转速、反应时间、反应温度、反应压力等因素对 1-丁烯环氧化制备 1,2-环氧丁烷反应的影响。

1 实验部分

1.1 实验仪器和试剂

傅里叶变换红外光谱仪; Cary 紫外-可见分光光度计; 安捷伦 6980N 气相色谱仪; CJ-01 型高压反应釜和配套的控制仪。苯甲醛、对甲基苯甲醛、对甲氧基苯甲醛、对氟苯甲醛、对氯苯甲醛,均为化学纯; 吡咯,化学纯,使用前新蒸; 乙酸、丙酸、硝基苯、

收稿日期:2019-02-20;修回日期:2019-10-20

作者简介:张晶花(1994-),女,硕士研究生,研究方向为绿色化工,zhangjh566@163.com;田恒水(1958-),男,硕士,教授,研究方向为绿色化工,通讯联系人,hstian@ecust.edu.cn。

N,N-二甲基甲酰胺,均为分析纯。

1.2 催化剂的制备和表征

参照文献[6-7]中所述的方法合成了四苯基卟啉、四(4-甲基苯基)卟啉、四(4-甲氧基苯基)卟啉、四(4-氟苯基)卟啉和四(4-氯苯基)卟啉及其对应的锰卟啉。对反应效果较好的催化剂进行红外光谱与紫外-可见分光光度计表征,结果如表 1、表 2 所示。

表 1 锰卟啉红外数据

序号	催化剂	$\nu_{C-H}/$ cm^{-1}	$\nu_{C=C}/$ cm^{-1}	$\nu_{C=N}/$ cm^{-1}	$\nu_{Mn-N}/$ cm^{-1}
1	TPPMnCl	2920	1610	1342	1009
2	(<i>p</i> -CH ₃)TPPMnCl	2922	1591	1340	1009
3	(<i>p</i> -OCH ₃)TPPMnCl	2922	1603	1342	1009
4	(<i>p</i> -F)TPPMnCl	2933	1606	1342	1005
5	(<i>p</i> -Cl)TPPMnCl	2921	1605	1341	1006

表 2 卟啉及锰卟啉紫外数据

序号	催化剂	Soret 带/nm	Q 带/nm
1	TPP	418	518, 545, 590, 634
2	TPPMnCl	474	581, 619
3	(<i>p</i> -CH ₃)TPPMnCl	470	580, 620
4	(<i>p</i> -OCH ₃)TPPMnCl	470	579, 621
5	(<i>p</i> -F)TPPMnCl	471	579, 621
6	(<i>p</i> -Cl)TPPMnCl	470	580, 619

根据文献[8],吡咯环、苯环上 C—H 伸缩振动吸收峰在 2 920 cm^{-1} 左右, —C=C— 伸缩振动吸收峰在 1 600 cm^{-1} 左右, —C=N— 伸缩振动吸收峰在 1 340 cm^{-1} 左右, 金属卟啉配合物特征吸收峰在 1 000 cm^{-1} 左右。红外表征结果与文献相符。

根据文献[9],卟啉由于环内电子跃迁产生的特征吸收 Soret 带在 420 nm 左右,此外在 500 ~ 650 nm 之间产生 4 个 Q 带。金属离子取代进入卟啉内形成配合物,与卟啉环中心 4 个 N 原子形成 D_{4h} 点群,能级靠近, Soret 带发生位移,同时 Q 带吸收峰减少并减弱,发生红移。紫外表征结果与文献相符。

1.3 1,2-环氧丁烷的合成

首先将催化剂配成溶液备用;检查反应装置气密性;取一定量催化剂溶液、共还原剂和溶剂加入反应釜中;通入 1-丁烯后关闭进气阀,开始升温;待升

至反应温度,通氧气至反应压力;同时打开低温恒温槽,控制反应温度;反应结束后对反应釜进行降温,泄压开釜,得液相产物。

1.4 1,2-环氧丁烷的分析

利用安捷伦 6890N 型气相色谱仪对 1,2-环氧丁烷进行分析,所用的色谱柱的型号为 FFAP(规格为 50.0 m×0.32 mm×0.25 μm),色谱分析条件:柱前压力 29.0 kPa;进样口温度 220℃;柱温 180℃;检测器温度 220℃;载气(N₂)流速 20 mL/min;燃烧气(H₂)流速 45 mL/min;空气流速 400 mL/min;尾吹(N₂)流速 25.0 mL/min;进样量 1 μL 。采用氢火焰离子检测器 FID。

2 结果与讨论

2.1 催化剂种类对反应的影响

2.1.1 无中心金属离子卟啉

在催化剂浓度为 1.2×10⁻⁵ mol/L、溶剂用量为 200 mL、丙烯醛用量为 2.5 mL、丁烯用量为 1.9 L、转速为 500 r/min、反应时间为 90 min、反应温度为 100℃、反应压力为 1.6 MPa 的条件下,考察了四苯基卟啉、四(4-甲基苯基)卟啉、四(4-甲氧基苯基)卟啉、四(4-氟苯基)卟啉、四(4-氯苯基)卟啉 5 种无中心金属离子的卟啉对反应的影响,结果如表 3 所示。

表 3 无中心金属离子的卟啉对反应的影响

催化剂	转化率/%	收率/%	选择性/%
TPP	57.12	56.11	98.24
(<i>p</i> -CH ₃)TPP	56.53	55.50	98.18
(<i>p</i> -OCH ₃)TPP	57.68	57.44	99.58
(<i>p</i> -F)TPP	61.11	60.07	98.30
(<i>p</i> -Cl)TPP	60.34	59.82	99.14

由表 3 可得,四(4-氟苯基)卟啉催化效果最好,四(4-甲氧基苯基)卟啉催化效果最差。氟和氯为吸电子基团,降低了卟啉环中心离子电荷密度,使金属卟啉前线分子轨道能级下降,利于中心离子与氧的配合。而氟的吸电子能力强于氯,所以四(4-氟苯基)卟啉催化性能最好;甲基和甲氧基为供电子基团,使得卟啉环中心离子电荷密度和金属卟啉前线分子轨道能级升高,不利于中心离子与氧的配合,所以催化效果较差。结果表明,四(4-氟苯基)卟啉具有较优的催化效果,其丁烯转化率为

61.11%, 1,2-环氧丁烷收率为60.07%, 1,2-环氧丁烷选择性为98.30%。

2.1.2 锰卟啉

在催化剂浓度为 1.2×10^{-5} mol/L、溶剂用量为200 mL、丙烯醛用量为2.5 mL、丁烯用量为1.9 L、转速为500 r/min、反应时间为90 min、反应温度为100℃、反应压力为1.6 MPa的条件下,考察了四苯基锰卟啉、四(4-甲基苯基)锰卟啉、四(4-甲氧基苯基)锰卟啉、四(4-氟苯基)锰卟啉、四(4-氯苯基)锰卟啉对反应的影响,结果如表4所示。

表4 不同取代基的锰卟啉对反应的影响

催化剂	转化率/%	收率/%	选择性/%
TPPMnCl	62.34	62.03	99.51
(<i>p</i> -CH ₃)TPPMnCl	61.98	61.40	99.07
(<i>p</i> -OCH ₃)TPPMnCl	0	0	0
(<i>p</i> -F)TPPMnCl	69.52	68.58	98.65
(<i>p</i> -Cl)TPPMnCl	64.45	64.22	99.64

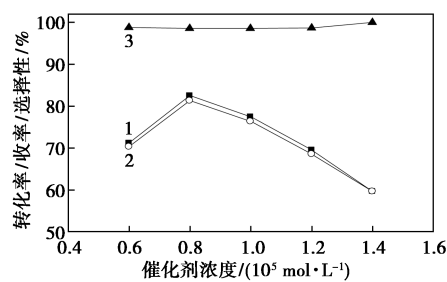
由表4可以看出,四(4-氟苯基)锰卟啉的催化效果最好,四(4-甲氧基苯基)锰卟啉催化效果最差。在5种取代基中,氟的吸电子能力最强,可以有效降低卟啉环中心离子电荷密度,使金属卟啉前线分子轨道能级下降,利于中心离子与氧的配合,因而催化效果最好。而甲氧基为供电子基团,使得卟啉环中心离子电荷密度和金属卟啉前线分子轨道能级升高,不利于中心离子与氧的配合;同时,由于甲氧基的空间位阻较大,不利于中心离子与氧的配合,所以催化效果较差。结果表明,四(4-氟苯基)锰卟啉具有较优的催化效果,此时,丁烯转化率为69.52%, 1,2-环氧丁烷收率为68.58%, 1,2-环氧丁烷选择性为98.65%。

综上所述,笔者以四(4-氟苯基)锰卟啉为催化剂进行1-丁烯环氧化制备1,2-环氧丁烷的工艺优化。

2.2 催化剂浓度对反应的影响

以四(4-氟苯基)锰卟啉为催化剂,溶剂用量200 mL、丁烯用量1.9 L、丙烯醛用量2.5 mL、转速500 r/min、反应时间为90 min、反应温度为100℃、反应压力为1.6 MPa的条件下,考察催化剂浓度对反应的影响,结果如图1所示。

由空白实验可知,当催化剂的浓度为0时,丁烯转化率为68.17%, 1,2-环氧丁烷收率为66.32%,



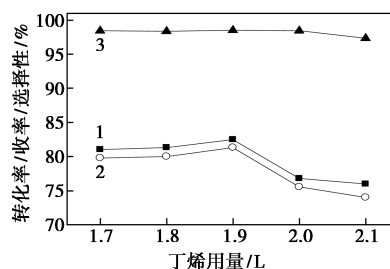
1—转化率;2—收率;3—选择性

图1 催化剂浓度对反应的影响

1,2-环氧丁烷选择性为97.30%。由图1可知,1,2-环氧丁烷选择性受催化剂浓度影响较小,而丁烯转化率和1,2-环氧丁烷收率均随着催化剂浓度升高先增大后减小,并在催化剂浓度为 8×10^{-6} mol/L时有最优值。当催化剂浓度较低时,催化体系中活化分子较少,反应效果较差。反应开始时,随着催化剂浓度增大,锰卟啉活性中心与反应物的接触次数增加,促进了反应的进行。当催化剂浓度大于 8×10^{-6} mol/L时,金属卟啉分子间空间位阻加剧,使反应效果变差。结果表明,当催化剂浓度为 8×10^{-6} mol/L时具有较优的反应结果,此时丁烯转化率为82.50%, 1,2-环氧丁烷收率为81.30%, 1,2-环氧丁烷选择性为98.54%。

2.3 丁烯用量对反应的影响

以四(4-氟苯基)锰卟啉为催化剂,在催化剂浓度为 8×10^{-6} mol/L、溶剂用量为200 mL、丙烯醛用量为2.5 mL、反应时间为90 min、转速为500 r/min、反应温度为100℃、反应压力为1.6 MPa的条件下,考察了丁烯用量对反应的影响,结果如图2所示。



1—转化率;2—收率;3—选择性

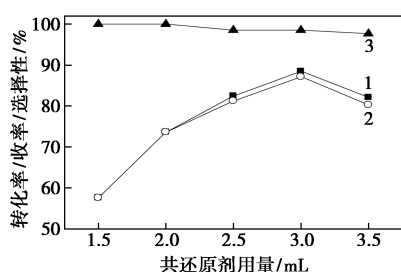
图2 丁烯用量对反应的影响

由图2可知,1,2-环氧丁烷的选择性受丁烯用量影响较小。丁烯转化率和1,2-环氧丁烷收率随着丁烯用量增加先增大后减小,当丁烯用量为1.9 L时,两者达到较优值。丁烯在乙酸乙酯中的溶解度与温度有关,当反应温度一定的情况下,过量

的丁烯无法溶解于反应液,影响反应物间的接触。同时,由于丙烯醛用量一定,反应过程生成的过氧化物一定,无法与过量丁烯反应生成 1,2-环氧丁烷,使得丁烯转化率和 1,2-环氧丁烷收率下降。结果表明,当丁烯用量为 1.9 L 时具有较优的反应结果,此时,丁烯转化率为 82.50%,1,2-环氧丁烷收率为 81.30%,1,2-环氧丁烷选择性为 98.54%。

2.4 共还原剂用量对反应的影响

以四(4-氟苯基)锰卟啉为催化剂,在催化剂浓度为 8×10^{-6} mol/L、溶剂用量为 200 mL、丁烯用量为 1.9 L、转速为 500 r/min、反应时间为 90 min、反应温度为 100℃、反应压力为 1.6 MPa 的条件下,考察丙烯醛用量对反应的影响,结果如图 3 所示。



1—转化率;2—收率;3—选择性

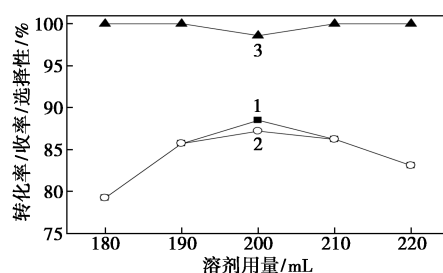
图 3 共还原剂用量对反应的影响

实验表明,当共还原剂用量为 0 时,体系中无 1,2-环氧丁烷生成,验证了共还原剂是金属卟啉仿生催化的必要条件。由图 3 可以看出,随着丙烯醛用量的增加,1,2-环氧丁烷的选择性下降,但下降幅度较小。丁烯转化率和 1,2-环氧丁烷收率先增大后减小,并当丙烯醛用量为 3 mL 时有较优值。随着丙烯醛用量增加,反应体系中过氧化物增加,越易与丁烯反应生成 1,2-环氧丁烷,使得丁烯转化率和 1,2-环氧丁烷收率增大。由于丁烯用量一定,继续增加丙烯醛用量,加剧副反应发生,从而影响环氧化反应效果。结果表明,当丙烯醛用量为 3 mL 时具有较优的反应结果,此时,丁烯转化率为 88.46%,1,2-环氧丁烷收率为 87.20%,1,2-环氧丁烷选择性为 98.58%。

2.5 溶剂用量对反应的影响

以四(4-氟苯基)锰卟啉为催化剂,在催化剂浓度为 8×10^{-6} mol/L、丁烯用量为 1.9 L、丙烯醛用量为 3 mL、转速为 500 r/min、反应时间为 90 min、反应温度为 100℃、反应压力为 1.6 MPa 的条件下,考察溶剂用量对反应的影响,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,乙酸乙酯用量对 1,2-环氧丁烷选



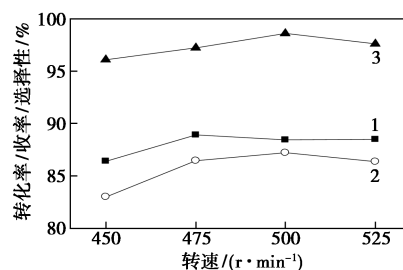
1—转化率;2—收率;3—选择性

图 4 溶剂用量对反应的影响

择性影响较小。当乙酸乙酯用量少于 200 mL 时,随着乙酸乙酯用量的增加,丁烯转化率和 1,2-环氧丁烷收率升高;当乙酸乙酯用量超过 200 mL 时,丁烯转化率和 1,2-环氧丁烷收率均减小。这是由于随着乙酸乙酯用量的增加,丁烯的溶解量增加,有利于反应物的生成。乙酸乙酯用量过多,催化剂和共还原剂的浓度下降,使得催化效果变差。结果表明,当乙酸乙酯用量为 200 mL 时具有较优的反应结果,此时,丁烯转化率为 88.46%,1,2-环氧丁烷收率为 87.20%,1,2-环氧丁烷选择性为 98.58%。

2.6 转速对反应的影响

以四(4-氟苯基)锰卟啉为催化剂,在催化剂浓度为 8×10^{-6} mol/L、溶剂用量为 200 mL、丁烯用量为 1.9 L、丙烯醛用量为 3 mL、反应时间为 90 min、反应温度为 100℃、反应压力为 1.6 MPa 的条件下,考察转速对反应的影响,结果如图 5 所示。



1—转化率;2—收率;3—选择性

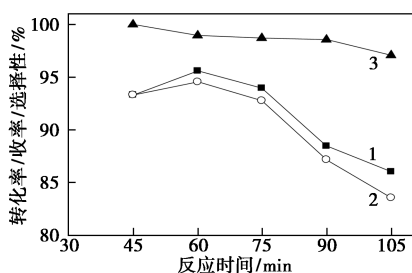
图 5 转速对反应的影响

由图 5 可知,随着转速的增加,1,2-环氧丁烷选择性先增大后减小,并在 500 r/min 时达到最大值。同时,随着转速的增加,丁烯转化率和 1,2-环氧丁烷收率先增大后减小,当反应转速高于 475 r/min 时,两者变化并不明显。当反应釜转速较低时,反应物混合不充分,反应效果较差。转速越高,气体与反应液的接触面积越大,氧气的溶解量增加,从而使得副反应加剧,影响反应结果。综合考虑丁烯转化率、1,2-环氧丁烷收率和 1,2-环氧丁烷选择

性,当转速为 500 r/min 时具有较优的反应结果,此时,丁烯转化率为 88.46%,1,2-环氧丁烷收率为 87.20%,1,2-环氧丁烷选择性为 98.58%。

2.7 反应时间对反应的影响

以四(4-氟苯基)锰卟啉为催化剂,在催化剂浓度为 8×10^{-6} mol/L、溶剂用量为 200 mL、丁烯用量为 1.9 L、丙烯醛用量为 3 mL、转速为 500 r/min、反应温度为 100℃、反应压力为 1.6 MPa 的条件下,考察反应时间对反应的影响,结果如图 6 所示。



1—转化率;2—收率;3—选择性

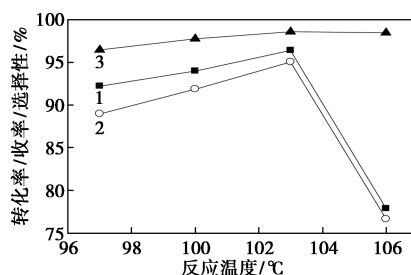
图 6 反应时间对反应的影响

由图 6 可知,随着反应时间增加,1,2-环氧丁烷选择性小幅下降。而丁烯转化率和 1,2-环氧丁烷收率随着反应时间增加先增大后减小(由于 1-丁烯剩余量很难测定,所以由 1,2-环氧丁烷收率和丙酸收率之和来计算丁烯转化率)。反应初期,反应物间接触不充分,适当增加反应时间可以改善反应效果。若反应时间过长,由于 1,2-环氧丁烷本身具有不稳定性,易发生开环聚合等反应。同时,随着反应的进行,反应物浓度不断下降,使得丁烯转化率、1,2-环氧丁烷收率和 1,2-环氧丁烷选择性同时下降。结果表明,当反应时间为 60 min 时具有较优反应结果,此时,丁烯转化率为 95.58%,1,2-环氧丁烷收率为 94.57%,1,2-环氧丁烷选择性为 98.95%。

2.8 反应温度对反应的影响

以四(4-氟苯基)锰卟啉为催化剂,在催化剂浓度为 8×10^{-6} mol/L、溶剂用量为 200 mL、丁烯用量为 1.9 L、丙烯醛用量为 3 mL、转速为 500 r/min、反应时间为 60 min、反应压力为 1.6 MPa 的条件下,考察反应温度对反应的影响,结果如图 7 所示。

当反应温度为 90℃ 和 95℃ 时,生成物溶液中未分析出 1,2-环氧丁烷。由图 7 可知,反应温度对催化效果有较显著影响。随着反应温度升高,1,2-环氧丁烷选择性小幅增大,丁烯转化率、1,2-环氧丁烷收率先增大后减小,并在 103℃ 时有较优反应结



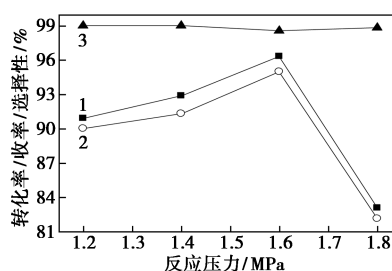
1—转化率;2—收率;3—选择性

图 7 反应温度对反应的影响

果。当反应温度低于 103℃ 时,随着温度上升,1,2-环氧丁烷收率及丁烯转化率不断增加。此阶段反应动力学占主导地位,随着温度的升高,反应分子间碰撞逐渐加剧,同时较高的反应温度使得丁烯环氧化主反应活化能更易达到,使得整个过程有利于主反应进行;当反应温度超过 103℃ 后,丁烯转化率、1,2-环氧丁烷收率不断下降,由于本体系主要副反应 1-丁烯断键生成丙酸为吸热反应,过高的反应温度促进该反应进行,使得 1,2-环氧丁烷选择性下降。结果表明,当反应温度为 103℃ 时具有较优的反应结果,此时,丁烯转化率为 96.39%,1,2-环氧丁烷收率为 95.04%,1,2-环氧丁烷选择性为 98.61%。

2.9 反应压力对反应的影响

以四(4-氟苯基)锰卟啉为催化剂,在催化剂浓度为 8×10^{-6} mol/L、溶剂用量为 200 mL、丁烯用量为 1.9 L、丙烯醛用量为 3 mL、转速为 500 r/min、反应温度为 103℃、反应时间为 60 min 的条件下,考察反应压力对反应的影响,结果如图 8 所示。



1—转化率;2—收率;3—选择性

图 8 反应压力对反应的影响

由图 8 可知,反应压力对 1,2-环氧丁烷选择性影响较小。随着反应压力增大,丁烯转化率和 1,2-环氧丁烷收率均先增大后减小。并在 1.6 MPa 时有较优值。本体系的主反应为气体体积分子数减少的可逆反应,增大反应体系的压力,可以促进反应平衡正向移动。同时增大反应体系压力,1-丁烯在乙

酸乙酯中的溶解度增大。但过高的反应压力会引起金属卟啉催化剂自身氧化,从而阻碍催化反应的进行,使得反应效果变差。同时,随着反应压力的增加,氧气的溶解量增加,副反应的速率增加,1,2-环氧丁烷收率下降。结果表明,当反应压力为 1.6 MPa 时具有较优的反应结果,此时,丁烯转化率为 96.39%,1,2-环氧丁烷收率为 95.04%,1,2-环氧丁烷选择性为 98.61%。

3 结论

综上所述,锰卟啉种类、浓度、丁烯用量、共还原剂用量、溶剂用量、转速、反应时间、反应温度和反应压力对反应结果均有影响。确定的较佳反应工艺为:以四(4-氟苯基)锰卟啉为催化剂,在催化剂浓度为 8×10^{-6} mol/L、丁烯用量为 1.9 L、丙烯醛用量为 3 mL、溶剂用量为 200 mL、转速为 500 r/min、反应时间为 60 min、反应温度为 103℃ 和反应压力为 1.6 MPa 的条件下,丁烯转化率为 96.39%,1,2-环氧丁烷收率为 95.04%,1,2-环氧丁烷选择性为 98.61%。同时,与传统工艺相比,仿生催化工艺具有原子经济性高、对环境无污染等优点,符合绿色化工的要求及发展趋势。

(上接第 104 页)

- [7] Zhang L, Wu H B, Lou X W. Iron-oxide-based advanced anode materials for lithium ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1300958.
- [8] Reddy M V, Yu T, Sow C H, *et al.* Alpha-Fe₂O₃ nanoflakes as an anode material for Li-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17: 2792-2799.
- [9] Zou Y Q, Kan J, Wnag Y. Fe₂O₃-graphene rice-on-sheet nanocomposite for high and fast lithium ion storage[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 20747-20753.
- [10] Zhou G, Wang D W, Feng L. Graphene-wrapped Fe₃O₄ anode material with improved reversible capacity and cyclic stability for lithium ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22: 5306-5313.
- [11] Wang J Z, Zhong C, Wexler D. Graphene-encapsulated Fe₃O₄ nanoparticles with 3D laminated structure as superior anode in lithium ion batteries[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17: 661-667.
- [12] Baojun L, Huaqiang C, Jin S. Enhanced anode performances of the Fe₃O₄-carbon-rGO three dimensional composite in lithium ion batteries[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47: 10374-10376.
- [13] Liu J H, Liu B H, Li Z P. Fe₃O₄/graphene composites with a porous 3D network structure synthesized through self-assembly under electrostatic interactions as anode materials of high-performance Li-ion

参考文献

- [1] 许竞早,彭振磊,张育红,等. 阀切换-离子色谱法测定 1,2-环氧丁烷产品中有机酸[J]. *色谱*, 2018, 36(4): 376-380.
- [2] 沈海民,王岩,余远斌. 金属卟啉催化氧化环己烷最新研究进展[J]. *化工进展*, 2018, 37(6): 6-20.
- [3] 马梦瞳. TS-1 的成型、改性及催化 1-丁烯环氧化性能的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [4] 张强,张东恒. 烯炔绿色环氧化反应制备环氧烷烃的研究[J]. *润滑油*, 2015, 30(2): 36-40.
- [5] 魏永梅. 仿生催化氧化己烯制备环氧己烷的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2010.
- [6] Smith J R, Reginato G. Asymmetric alkene epoxidation catalysed by a novel family of chiral metalloporphyrins: Effect of structure on catalyst activity, stability and enantioselectivity[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2003, 1(14): 2543-2549.
- [7] Adler A D, Longo F R, Shergalis W. Mechanistic investigations of porphyrin syntheses. I. Preliminary studies on ms-tetraphenylporphyrin[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1964, 86(15): 3145-3149.
- [8] 王兰芝,余远斌. 取代金属(铁、锰、钴、铜、锌)卟啉的光谱分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(10): 2312-2317.
- [9] Fu L L, Lu Y J, Liu Z G, *et al.* Influence of the metal sites of M-N-C (M=Co, Fe, Mn) catalysts derived from metalloporphyrins in ethylbenzene oxidation[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(3): 398-404. ■
- batteries[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2014, 30(9): 1650-1658.
- [14] Li M, Du H R, Kuai L, *et al.* Scalable dry production process of a superior 3D net-like carbon based iron oxide anode material for lithium-ion batteries[J]. *Angew Chem*, 2017, 129: 12823-12827.
- [15] Yang X, Zhang X, Ma Y. Superparamagnetic graphene oxide Fe₃O₄ nanoparticles hybrid for controlled targeted drug carriers[J]. *J Mater Chem*, 2009, 19: 2710-2714.
- [16] Zhao M Q, Zhang Q, Huang J Q, *et al.* Unstacked double-layer templated graphene for high-rate lithium-sulphur batteries[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3410.
- [17] Yang X Y, He Y S, Liao X Z. Improved graphene film by reducing restacking for lithium ion battery application[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2011, 27(11): 2583-2586.
- [18] Cheng M, Zhao H F, Zhao Z. The improvement of pitch activation by graphene for long-cycle Li-S batteries[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20: 4675-4683.
- [19] Pham-Cong D, Kim S J, Jeong S Y. Enhanced cycle stability of iron (II, III) oxide nanoparticles encapsulated with nitrogen-doped carbon and graphene frameworks for lithium battery anodes[J]. *Carbon*, 2018, 129: 621-630.
- [20] Jiang Y, Jiang Z J, Yang L F. A high-performance anode for lithium ion batteries: Fe₃O₄ microspheres encapsulated in hollow graphene shells[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 11847-11856. ■