

杂多酸(盐)催化剂在有机合成中的应用

胡玉华¹ 施介华^{1,2} 王桂林^{1,2} 林邦平¹ 江峰¹

(1. 浙江工业大学药学院, 浙江 杭州 310032;

2. 浙江工业大学绿色合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310032)

摘要:概述了杂多酸(盐)催化剂独特的结构特性和制备方法,介绍了近 5 年来杂多酸(盐)催化剂在氧化-还原反应、酯化反应、烷基化反应、水合和脱水反应以及异构化反应中的应用,特别是改性杂多酸(盐)和不同载体负载的改性杂多酸(盐)催化剂在各类反应中的应用,并且较全面地概括了每一类反应的反应机理,列举了各种新型杂多酸(盐)催化剂在有机合成中的具体应用。

关键词:杂多酸(盐);催化剂;有机合成;应用

中图分类号:TQ426.91;O643.36

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S1-0032-04

Application of heteropolyacids or their salt catalysts in organic synthesis

HU Yu-hua¹, SHI Jie-hua^{1,2}, WANG Gui-lin^{1,2}, LIN Bang-ping¹, JIANG Feng¹

(1. College of Pharmaceutical Sciences, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China;

2. State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: The unique structural characteristics and preparation method of heteropolyacids or their salt catalysts are summarized. The application of heteropolyacids or their salt catalysts in various organic reactions such as redox, esterification, alkylation, hydration or dehydration and isomerization, and the modified heteropolycompounds and the differential supported heteropolycompounds catalyst in particular, are also reviewed for the last five years. And the reaction mechanism of various reactions is discussed, the applications of various new types of heteropolyacids in the organic synthesis are listed.

Key words: heteropolyacid; catalyst; organic synthesis; application

杂多酸及其盐,总称杂多化合物,是一类含有氧桥的多核配合物,由杂多阴离子、反荷离子、结晶水排列组合到一起的三维排列称为二级结构,其中杂多阴离子是由中心原子(P、Si、Ce 等 60 多种元素杂原子)与氧原子组成的多面体(四面体、八面体和十二面体等)和配位体原子(一般为 Mo、W、V、Cr、Nb、Ta 等过渡金属)组成的八面体通过共面、共棱及其点配位而成亦称一级结构^[1]。结构上杂多酸可分为 Keggin 型、Anderson 型、Silver 型、Waugh 型和 Dawson 型等五大类,它们都是由中心配位杂原子形成的多面体与多酸配位基团形成的多面体通过氧桥连接起来的笼状结构的大分子,可以按照催化对象的需要,调变笼内、笼上及笼外的组分,修饰其催化活性,所以杂多化合物又可誉为“灵巧(smart)”型催化剂。

杂多酸(盐)作为一类新型的催化材料,具有对电子和质子优良的传输作用和储备能力、高的热稳定性、“晶格氧”的活泼性、高的质子酸性、良好的显色和沉淀作用等特性,并且可以通过“分子剪裁”技

术在分子和原子水平上来设计和合成杂多酸(盐)催化剂,通过对杂多酸(盐)催化剂的酸性、氧化还原性以及假液相行为的调变、控制和协调,有效地进行有机合成领域内的催化剂设计,对于杂多酸(盐)催化剂在有机合成中的应用研究已有大量的文献报道,我们就最近 5 年来对杂多酸(盐)的应用研究进展进行评述。

1 杂多酸(盐)的制备方法

一般的方法是将含中心原子的酸根离子和含配位原子的酸根离子混合,在一定温度和 pH 值条件下,即可制得杂多阴离子。要把杂多阴离子从水溶液中析出,可以通过加入适当的反荷离子(K⁺、NH₄⁺、Cs⁺)或烷基胺盐,生成的化合物溶解度小,可从溶液中析出;对某些特殊的杂多化合物加入浓硫酸析出沉淀;通过这种方法析出可得到杂多酸盐。至于游离酸的析出,最常用的是乙醚萃取法;也可用

收稿日期:2003-08-31;修回日期:2004-06-07

作者简介:胡玉华(1975-),男,硕士生;施介华(1961-),男,硕士,教授,硕士生导师,主要从事药物及药物中间体合成和催化表面化学等教学和研究,通讯联系人,0571-88320427,shijiehua@21cn.com。

离子交换法析出游离酸。例如,12-钼钨酸不能很好地被乙醚萃取,可先制得 $(\text{NH}_4)_8[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}]$,之后令其通过氢型阳离子交换树脂,即可得相应的杂多酸。

近年来,由于各学科间的交叉和渗透,为多酸化学这一新兴学科注入了许多新的内容和合成方法,多酸的合成由过去定向合成发展为分子剪裁和组装合成,从稳定氧化态物种的研究进入到亚稳态和变价化合物的研究,采用新型的合成方法,合成出许多具有生物活性和催化活性的多酸化合物,如纳米结构和高聚合度的多阴离子、夹心式多阴离子、链式有机金属多酸盐、具有2个顺式端氧的多酸化合物以及具有空半球结构的多阴离子。美国密歇根州立大学(Michigan State University)^[2]将 $\text{SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}^-$ 嵌入层状氢氧化物 $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ 的层间,合成出新的杂多酸柱水滑石,由此得到层间距为98 nm的新型催化材料,这是一类新型无机催化材料。近来,胡长文等^[3]也成功地将 $\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$ 嵌入黏土中,得到类似的层间材料。

2 杂多酸(盐)在有机合成中的应用

2.1 氧化-还原反应

目前主要采用 H_3P 杂多酸(盐)作为催化剂,其分子结构中的杂多阴离子具有一定的空间结构,其过渡金属原子在杂多酸(盐)笼状大分子中,容易传递与接受电子,此外,结构中多种不同结合强度的晶格氧,在氧化还原反应中起传递电子和氧原子的作用。因此,杂多酸(盐)是相当强的多电子氧化剂,它可以不连续地获得1~6个电子,且本身的阴离子结构不被破坏。一般来讲,以分子氧为氧化剂时,活性最好的是含Mo、V的杂多酸(盐);以过氧化物为氧化剂时,活性最好的是含W的杂多酸(盐)。

2.1.1 分子氧和 H_2O_2 为底物的均相催化氧化反应

Nakayama等^[4]采用杂多酸铵盐 $(\text{NH}_4)_5\text{H}_4\text{PV}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ 作为催化剂,在甲苯溶剂中以分子氧为氧化剂,将苯乙胺氧化为席夫碱二苯乙基亚胺,在一定反应条件下,该杂多酸盐催化剂显示出很高的催化活性(产率99%)和选择性(81%)。Burton等^[5]以 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{H}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$ 为催化剂,在100~140℃、0.5~1.1 MPa、以 $\text{AcOH}/\text{H}_2\text{O}$ 为溶剂条件下,苯或甲苯和氧气进行液相催化氧化缩合(联苯、三联苯和联甲苯)和苯环的羟基化(苯酚或甲酚)反应,苯酚的选择性达到64%,转化率达到6%。

Seki等^[6]用 $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ 为催化剂, H_2O_2 为氧化剂,在353 K下,以 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ 为甲烷催化氧化反应

的溶剂,氧化转化率可达到33%, H_2O_2 用于甲烷的氧化反应是环境友好反应,因为反应生成的副产物是水,此外,这个反应是一步氧化反应得到目标物,从实际应用角度看是比较有利的。

2.1.2 多相催化氧化反应

多相催化氧化反应主要有:氧化脱氢反应和烃类亲核氧化反应。Neumann等^[7]用活性炭负载的 $\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$ 为催化剂,在200~260℃下气相催化氧化4-乙烯基环己烯脱氢生成苯乙烯,具有较高的选择性,在 O_2 与4-乙烯基环己烯的摩尔比为1.9时,可以获得最大的转化率和选择性。Ushikubo^[8]用P-Mo-V杂多酸负载在用硫酸处理过的 Ta_2O_5 上作为催化剂,异丁烷选择性氧化生成异丁烯醛和甲基丙烯酸,在这个反应中,强酸组分($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ta}_2\text{O}_5$)和选择性氧化组分(P-Mo-V杂多化合物)的结合大大提高了异丁烷的转化率和产物的选择性。

2.1.3 一步氧化反应和高选择性反应

对一步反应和高选择性反应的探索是现代有机合成的中心的课题之一,杂多酸(盐)催化剂以其特有的性质在近几年来越来越引起人们的关注。Misono^[9]用Se或Te修饰的 $\text{Pd}/\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 作为催化剂,在150℃条件下从乙烯一步气相催化氧化生成醋酸,此反应的催化过程分2步:烯通过杂多酸的酸催化进行水合反应;乙醇在Pd位置被氧化为醋酸。Furuta等^[10]用 $\text{Pd}/\text{SiW}_{12}$ 催化剂从乙烯、氧气和水的混合物一步催化合成乙酸乙酯,在一定的反应条件下,乙烯转化率可达25%,乙酸乙酯的选择性达到46%,这种催化剂是双功能催化剂Pd提供氧化功能并且 SiW_{12} 酸提供酸性催化的功能。

Turek等^[11]制备了一种掺杂固体芳香聚甲亚胺的杂多酸催化剂,这种新的催化剂对丙烯的氧化反应有很高的活性,展现了高的选择性主要生成己二烯,在这个反应中有2个重要的因素:缺少亲电子的氧和聚合物基质的立体空间的影响。在工业生产中苯酚通常是以苯和丙烯为起始原料合成异丙基苯,通过一系列的氧化过程产生异丙基苯的过氧化物然后用硫酸酸解获得等量的苯酚和丙酮,Heck反应过程的最后一步严重污染环境并且随着选择性的减少导致大量的副产物生成。Yadav等^[12]用20% $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{K}-10$ 作催化剂,此催化剂能保持完整的Keggin阴离子结构,对于异丙基苯过氧化物裂解得到苯酚和丙酮的反应具有优良的催化活性,转化率和选择性都接近100%,具有良好的环境和经济效益。

2.2 酯化反应

$H_3PW_{12}O_{40}$ 、 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 、 $H_4GeW_{12}O_{40}$ 、 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 和 $H_4SiMo_{12}O_{40}$ 等杂多酸,其催化性能一般随其酸强度的增大而升高,这类催化反应又可分为均相和“假液相”。在均相酯化反应中,杂多酸溶于反应物酸和醇,形成均匀的液相反应体系。在“假液相”酯化反应中,杂多酸大多以固体形式稳定存在,但固体杂多酸具有沸石一样的笼型结构,体相内的杂多阴离子间有一定空隙,有些极性分子可进出,因此,在固体杂多酸表面上发生的变化,可迅速地扩及体相内的各处,使固体杂多酸和浓溶液作催化剂一样,也具有均相催化反应的特点,形成“假液相”均相反应体系。作为质子酸,杂多酸的酸催化反应机理总是 H^+ 首先进攻,从而产生正碳离子盐或碳正离子,进而亲核试剂进攻生成产物。生成的正碳离子盐易与杂多酸阴离子形成较为稳定的离子对,降低了反应的活化能,从而有利于反应的进行。因此,在以杂多酸为催化剂的酯化反应中,质子是催化酯化反应的活化中心。关于杂多酸(盐)催化酯化反应,已有综述性文章报道^[13]。

对硝基苯甲酸乙酯是重要的药物中间体,用于生产局部麻醉药苯佐卡因、丁卡因盐酸盐以及镇咳药等。吴庆银等^[14]首次以钨锆杂多酸 $H_4GeW_{12}O_{40}$ 为催化剂,研究了对硝基苯甲酸与乙醇的液相酯化反应,考察了催化剂用量、反应时间、醇酸比等对合成产物的影响,对硝基苯甲酸乙酯的产率达到 78.8%。Pizzio 等^[15]制备了 ZrO_2 负载的 PW_{12} 或 PMo_{12} 杂多酸催化剂, ZrO_2 通过锆的氯化物水溶液和氢氧化铵溶液反应制得,用平衡吸附法和浸渍法制得负载型催化剂,醋酸和异戊醇的酯化反应活性 PW_{12} 比 PMo_{12} 强,通过预处理的催化剂可使催化活性更强。Lim 等^[16]把 $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ ($x = 0 \sim 3$) 固定在聚苯胺上作为催化剂用于 1,4-丁二醇内酯化反应,产率和选择性都比较理想。苯甲酸正戊酯是一种重要的工业溶剂和合成香料,用途十分广泛。Verhoef 等^[17]以 $H_3PW_{12}O_{40}/MCM-41$ 和 $H_4SiW_{12}O_{40}/MCM-41$ 催化 1-丙醇与己酸的液相酯化和乙酸与 1-丁醇的气相酯化反应,活性都很高,X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(TEM)研究表明:最初高分散的杂多酸单元在反应中消失,而在载体外表面形成厚达 10 nm 的杂多酸簇群;杂多酸从 MCM-41 孔内迁移到外表面形成杂多酸簇群与载体的极性无关,可能是酯化反应生成的水在过程中起主要作用。目前,医药工业中布洛芬和萘普生合成新工艺都应用

Darzens 反应,氯乙酸异丙酯成为 Darzens 反应中的重要原料。刘新河^[18]以 PW_{12} 为催化剂催化合成氯乙酸异丙酯,酯收率达到了 87.2%。Kozhevnikov^[19]用杂多酸/ SiO_2 (质量分数为 1.5% ~ 9%) 作催化剂进行甾类化合物的酯化反应,当反应温度控制在 40 ~ 82℃ 之间,催化活性和 $HClO_4$ 相当。

2.3 烷基化反应

有关杂多酸催化的烷基化和脱烷基化反应主要集中在非均相体系中,在均相体系中的反应报道较少。杂多酸结构中的中心原子和配位原子对这类反应均有影响,其活性次序与杂多酸的酸性次序不一致。烷基化反应主要包括异丁烷与丁烯的烷基化、苯与乙烯的烷基化、苯与丙烯的烷基化、苯与长链烯烃的烷基化、苯酚与长链烯烃的烷基化等。

叔丁基苯胺是广泛用于医药、杀虫剂、塑料、添加剂和染料,他们通常是用液体酸作催化剂催化苯胺和异丁烯,这产生严重的后处理问题。Yadav 等^[20]研究苯胺与甲基叔丁基醚或叔丁醇在固体酸催化剂上的烷基化反应,结果发现 20% (质量分数) $PW_{12}/K-10$ 蒙脱土具有最高的催化活性,反应具有很高的选择性,C-烷基化产物的收率达到 84%,其中二叔丁基苯胺的选择性达到 53%,生成的 C-烷基化、N-烷基化产物与反应条件如温度、异丁烯的来源及其催化剂的类型有关。

赵振波等^[21]考察了 $SbCl_5$ 对杂多酸催化异丁烷/丁烯烷基化反应的修饰作用, $SbCl_5$ 作为 L 酸与杂多酸相结合,研究了 B 酸被 L 酸修饰后的催化剂在这一反应中的作用。

胡雪生等^[22]采用水热法制备负载型 $PW_{12}/MCM-41$ 催化剂,在负载量为 40% PW_{12} 的条件下,考察了异丁烷与丁烯烷基化反应的催化活性,发现该催化剂的酸性受活化温度影响,最佳温度为 250℃,在超临界条件下明显延长了催化剂寿命。

异丙苯是重要的有机化工中间体,主要用于生产大宗的基本有机化学品苯酚和丙酮。杜泽学等^[23]考察了负载型杂多酸对苯与丙烯烷基化反应的催化性能,发现磷钨酸和硅胶是较好的活性组分和载体,并且考察了负载量、活化温度、反应温度及丙烯分压对催化剂活性和选择性的影响。

直链烯烃与苯烷基化生产的线性烷基苯(LAB),是合成生物降解阴离子表面活性剂的中间体,用固体酸催化剂取代氢氟酸催化剂的研究已引起人们的极大关注^[24],MCM-41 作为大分子芳烃衍生物的合成或转化反应催化剂及载体具有很大的应

用前景,金英杰等^[25]用 $\text{SiW}_{12}/\text{HAlMCM}-41$ 催化剂催化苯与1-十二烷基催化活性及选择性明显提高,苯基十二烷选择性和异构体的分布为最佳。

2.4 水合和脱水反应

固体杂多酸的多相酸催化反应一般可分为表面型反应和体相型反应2种。杂多酸具有和极性分子(如醇、醚等)形成假液相特征,主要表现在醇(或醚)的体相吸收,如 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 上乙醇脱水生成乙烯和乙醚,异丙醇脱水生成丙烯和丙醚等。在负载型 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ 上乙醇和甲醇的催化脱水反应研究表明,对乙醇的脱水反应,体相作用有利于乙烯生成,而甲醇脱水则有利于生成 C_4 以上的烃类。事实上,运用钼系杂多酸作主催化剂的乙醇脱水反应过程,则兼有上述2种反应类型,分子内脱水成烯属于体相型反应,分子间脱水成醚则属于表面型反应。

杨军等^[26]利用高真空质谱-程序升温脱附法研究了乙醇在 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{C}$ 上的反应性能,结果表明乙醇在 HPW/C 上脱水生成乙烯的催化活性明显优于 Al_2O_3 类催化剂,乙烯产率在很宽的温度和空速范围内都接近于100%,但研究发现,乙醇在这类杂多酸催化剂上脱水反应并不存在纯假液相作用,而表现出表层反应机理。

许林等^[27]对异丁烯的水合活性及反应级数与酸浓度的关系作了研究,杂多酸对异丁烯的水合速度比简单含氧酸催化剂快10倍以上;对简单含氧酸为一级反应,对杂多酸来说,随浓度的增加,反应级数连续增至二级,对于高浓度杂多酸对异丁烯水合反应具有非常高的活性是由于:①异丁烯溶解度增大;②酸强度函数值增大;③杂多阴离子与异丁烯配位使其活化,生成了稳定的中间配合物,降低了活化能。

2.5 异构化反应

异构化反应是杂多酸(盐)催化剂在有机合成中重要应用之一,二氧化硅负载的杂多酸催化剂具有异构化的催化活性,但是很容易聚焦失活,然而Kuang等^[28]用 $\text{Ce}-\text{Ni}$ 氧化物改性,具有更高的活性并且可以获得更高选择性的异构体, $\text{Ce}-\text{Ni}$ 氧化物改性不仅防止聚焦失活而且在反应期间能有效地维持负载型杂多酸的阴离子结构不变,对正己烷的异构化效果较好。杂多酸的酸铯盐 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 是疏水的并且对抗水催化具有高活性,双功能负载型催化剂 $\text{Pt}-\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 对烷烃的骨架异构化是有效的,并且对烷烃骨架异构化具有择形选择催化的功能。Liu等^[29]研究了 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 和

$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 通过直接浸渍和机械混合在氢气存在下用于正戊烷和正丁烷的异构化,表现出高的催化活性和选择性并且难以失活,在相对较低的温度和氢气压力下,转化率可达到58.6%,选择性达到98.4%,这对于增加轻油裂解组分的辛烷值是非常重要的。王军等^[30]在微型固定床催化反应器上,考察了 SiO_2 及一种深度脱铝Y沸石负载杂多酸及贵金属Pt的双功能催化剂上正庚烷加氢异构化反应性能,结果表明, SiO_2 为载体的催化剂的活性和异构化产物选择性都不高,而大孔丰富,具有B酸性的深度脱铝Y沸石作载体的催化剂在保持30%的转化率的同时,仍具有94%的高选择性。

3 结语

综上所述,杂多酸(盐)的应用研究领域十分广阔、应用前景十分诱人。可以说对杂多酸(盐)的研究已进入一个前所未有的崭新时期。杂多酸(盐)具有确定的结构,有利于在分子或原子水平上设计与合成催化剂,开发出更多的专一的催化剂;通过对杂多酸及其盐类催化剂的酸性、氧化还原性以及假液相行为的调变、控制和协调,有效地进行有机合成领域内的催化剂设计,使得杂多酸(盐)催化剂在催化领域里得到更广泛应用。

参考文献

- [1] Kim Yu Seung, Wang Feng, Hickner Michael, *et al.* [J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 212(1-2): 263-282.
- [2] Michigan State University. Process using sorbents for the removal of sox from flue gas and other gas streams [P]. WO 91/18667, 1991-12-12.
- [3] 胡长文, 刘彦勇, 王作屏, 等. [J]. *中国科学(B辑)*, 1995, 25(9): 916-922.
- [4] Nakayama K, Hamamoto M, Nishiyama Y. [J]. *Chem Lett*, 1993, 10: 1699-1702.
- [5] Burton H A, Kozhevnikov I V. [J]. *J Mol Catal A: Chemical*, 2002, 185(1-2): 285-290.
- [6] Seki Y, Mizuno N, Misono M. [J]. *Appl Catal A: General*, 1997, 158(1-2): 47-51.
- [7] Neumann R, Dror I. [J]. *Appl Catal A: General*, 1998, 172(1): 67-72.
- [8] Ushikubo T. [J]. *Catal Today*, 2003, 78(1-4): 79-84.
- [9] Misono M. [J]. *Acad Sci Paris, Série IIc, Chimie: Chemistry*, 2000, 3(6): 471-475.
- [10] Furuta M, Kung M C, Kung H H. [J]. *Appl Catal A: General*, 2000, 201(1): 1-11.
- [11] Turek W, Edyta-Stochmal-Pomarańska, Proń Adam, *et al.* [J]. *J Catal*, 2000, 189(2): 297-313.

3 建议

总的说来,我国聚醚多元醇工业呈积极发展之势。但也暴露出不少有待解决的问题:

(1)企业规模过小,凝聚力不强。目前,我国已有大小小聚醚生产企业达30多家,但迄今为止还没有一家年实际产量超过10万t。随着我国世贸组织的加入,贸易壁垒很快将不复存在,如何面对进口聚醚对中国聚醚市场的冲击是摆在每个聚醚生产企业的头等大事。只有企业与企业强强联手形成企业的规模化、集团化,壮大企业实力才能经受得住市场严峻考验。

(2)聚醚产品更新慢,技术含量相对较低。我国聚醚多元醇不管是从成本上还是从质量及产品多样性上,与欧美聚醚相比还有一定差距。建议国内各高校、科研院所与企业联合起来共同攻关,形成具有自己知识产权的产品体系,提高聚醚产品技术含量,做到以质取胜。

(3)生产效率低下,设备消化吸收不够。我国聚醚生产企业普遍存在开工率不足,生产能力与实际产量相差甚远的现象。究其原因,主要在于对现有设备消化利用率不够,未能真正做到“物为己用”。建议各大企业重视对设备及引进技术的消化吸收,积极开展引进技术再创新,靠自己的科研力量来提高企业的实际生产状况。

参考文献

- [1] 朱吕民. 聚氨酯合成材料[M]. 南京:江苏科学技术出版社, 2002.
- [2] 范星河,张骏骐,吴克莹.[J]. 聚氨酯工业,1995,10(4):6-8.
- [3] 孔新平,徐艳春,陶梅娟.[J]. 聚氨酯工业,2000,15(3):35-38.
- [4] 石芳录,王娟,王严平,等.[J]. 聚氨酯工业,2003,18(1):22-24.
- [5] 朱吕民,周斌.[J]. 聚氨酯工业,1998,13(1):37-41.
- [6] 袁康生.[J]. 聚氨酯工业,2001,16(2):46-48.
- [7] 李同续.[J]. 化学推进剂与高分子材料,1999,(2):26-27.
- [8] 颜再荣,杨淑英,余爱芳,等.[J]. 高分子通报,2001,(5):1-6.
- [9] 中国石化集团金陵石油化工有限公司.一种含硅碳链聚合物的双金属氰化物络合催化剂[P]. CN 1454916A,2003-11-12.
- [10] 黎松,韩勇,戚渭新,等.[J]. 化学推进剂与高分子材料,2000,(5):25-27.
- [11] 胡冰,黎松,陈成,等.[J]. 聚氨酯工业,2002,17(1):41-44.
- [12] 李正梅,陈玉贤,赵传富,等.[J]. 聚氨酯工业,1999,14(2):12-15.
- [13] 李正梅,赵传富,赵征,等.[J]. 聚氨酯工业,2001,16(1):31-33.
- [14] 中国科学院山西煤炭化学研究所.双金属氰化物催化剂及其制备方法[P]. CN 1080589C,2002-03-13.
- [15] 南京工业大学.聚醚多元醇合成用双金属络合物催化剂及其制备方法[P]. CN 1117790C,2003-08-13.
- [16] 封彤波.聚合物多元醇的合成[D]. 天津:天津大学硕士论文,1994.
- [17] 么庆金,万小龙,罗钟瑜.[J]. 聚氨酯工业,1994,9(4):36-39.
- [18] 罗钟瑜,修玉英,万小龙.[J]. 聚氨酯工业,1994,9(3):22-23.
- [19] 万小龙,颜文礼,胡忠伟,等.[J]. 聚氨酯工业,1994,9(3):24-27.
- [20] 李学东,王凤艳.[J]. 石油化工,2000,29(2):114-117.
- [21] 朱国强,顾良民,顾白宏.[J]. 聚氨酯工业,1998,13(2):28-31.
- [22] 朱吕民.纳米难燃聚合物聚醚多元醇及其制备方法和应用[P]. CN 1346836A,2002-05-01. ■
- [1] 朱吕民. 聚氨酯合成材料[M]. 南京:江苏科学技术出版社, 2002.
- [12] Yadav G D, Asthana N S. [J]. Appl Catal A: General, 2003, 244(2): 341-357.
- [13] Kozhevnikov I V. [J]. Chem Rev, 1998, 98(1): 176-197.
- [14] 吴庆银, 铁梅, 高云凯. [J]. 化学与粘合, 1998, (2): 82-83.
- [15] Pizzio I, Vázquez P, Cáceres C, et al. [J]. Catal Lett, 2001, 77(4): 233-239.
- [16] Lim S S, Park G I, Lee W Y. [J]. Catal Today, 2002, 74(3-4): 299-307.
- [17] Verhoef M J, Kooyman P J, Peters J A, et al. [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 27(2-3): 365-371.
- [18] 刘新河. [J]. 沈阳化工学院学报, 2000, 14(4): 313-315.
- [19] Kozhevnikov I V. [J]. Catal Rev Sci Eng, 1995, 37(2): 311-352.
- [20] Yadav G D, Doshi N S. [J]. J Mol Catal A: Chemical, 2003, 194(1-2): 195-209.
- [21] 赵振波, 孙闻东, 杨向光, 等. [J]. 催化学报, 2000, 21(3): 243-246.
- [22] 胡雪生, 陈标华, 董文国, 等. [J]. 北京化工大学学报, 2002, 29(1): 21-24.
- [23] 杜泽学, 凌云, 闵恩泽. [J]. 石油化工, 2003, 32(1): 1-4.
- [24] 王二强, 张金昌, 李成岳. [J]. 现代化工, 2002, 22(2): 11-14.
- [25] 金英杰, 任杰, 袁兴东. [J]. 燃料化学学报, 1999, 27(6): 495-500.
- [26] 杨军, 潘海水, 邓景发. [J]. 石油化工, 1991, 20(11): 755-759.
- [27] 许林, 胡长文, 王恩波. 多酸化学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 187.
- [28] Kuang Wenxing, Rives Alain, Ben-Tayeb Bouchta Ouled, et al. [J]. J Colloid Interface Sci, 2002, 248(1): 123-129.
- [29] Liu Yanyong, Koyano Gaku, Na Kyutae, et al. [J]. Appl Catal A: General, 1998, 166(2): 263-265.
- [30] 王军, 张玉辉, 丁键, 等. [J]. 南京化工大学学报(自然科学版), 2001, 23(1): 14-18. ■

(上接第35页)