

·综述与进展·

## 液/液两相催化新进展——温控非水液/液两相催化

杨玉川 魏莉 金子林\*

(大连理工大学精细化工国家重点实验室 大连 116012)

**摘要** 温控非水液/液两相催化,是指一类由两种或多种液态有机物组成的催化反应体系,其特点是体系的相态变化可通过温度来调控,即体系在高温时相互混溶呈均相,低温不溶分成两相,催化剂和产物分别处于两相,从而为解决均相催化剂分离难的问题开拓了一个新方向,是液/液两相催化研究领域最引人注目的进展之一.首次以“温控”为主线将氟两相催化作为温控液/液两相催化的一个特定类型纳入“温控非水液/液两相催化”范畴,并与其它通过温度来调控的有机液/液两相和作者提出的温控相分离催化串在一起作一较为详细的评述.

**关键词** 液/液两相催化,温控非水液/液两相催化,氟两相催化,温控相分离催化,临界溶解温度

## New Progress in Liquid/Liquid Biphasic Catalysis —— Thermoregulated Non-aqueous Liquid/Liquid Biphasic Catalysis

YANG, Yu-Chuan WEI, Li JIN, Zi-Lin\*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

**Abstract** Thermoregulated non-aqueous liquid/liquid biphasic catalysis system is a kind of catalysis system composed of two or three organic solvents, in which phase conversion can be regulated by temperature. This system is miscible and homogeneous at high temperature but converts into two phases at low temperature. The catalysts and products are in different phases and can be separated conveniently by phase-separation, which solves the difficult problem of catalyst separation in homogeneous catalysis. So the thermoregulated non-aqueous liquid/liquid biphasic catalysis is one of the most attractive progresses in the research field of liquid/liquid biphasic catalysis. In this paper, fluorine biphasic catalysis, which is believed to be one special example of the thermoregulated liquid/liquid biphasic catalysis, other thermoregulated organic liquid/liquid biphasic catalysis, and thermoregulated phase separable catalysis are described in detail.

**Keywords** liquid/liquid biphasic catalysis, thermoregulated non-aqueous liquid/liquid biphasic catalysis, fluorine biphasic system, thermoregulated phase separable catalysis, critical solution temperature

绿色化学的基本目标之一是从源头上消除三废的产生, 研究开发高效、高选择性的催化剂是实现这一目标的重要手段<sup>[1]</sup>. 均相络合催化具有反应条件温和、催化活性高、选择性好等优点, 然而受到催化剂难以分离回收问题的困扰, 制约了它的工业应用. 迄今在重要的工业催化过程中, 均相催化所占比例不足 20%<sup>[2]</sup>. 20 世纪 60 年代末出现的液/液两相催化为均相催化剂的分离回收提供了新思路. 1984 年水/有机两相催化丙烯氢甲酰化合成丁醛(RCH/RP 工艺)的成功

工业应用<sup>[3]</sup>, 是液/液两相催化研究的一个历史性突破. 然而, 进一步的研究发现<sup>[4,5]</sup>, 水/有机两相催化的适用范围受底物水溶性的限制, 因为水溶性极小的底物会使发生在水相的反应速率受扩散控制而明显下降<sup>[6]</sup>. 此外, 水/有机两相催化的适用范围还受到诸如催化剂或配体对水的敏感性等因素的制约, 这激起了人们对非水液/液两相体系的兴趣. 始于 20 世纪 90 年代的非水液/液两相催化的研究在近 10 多年取得飞速发展, 先后有氟两相<sup>[7]</sup>、室温离子液体<sup>[8,9]</sup>、有机液/

\* E-mail: jyjiang@chem.dlut.edu.cn

Received April 18, 2003; revised July 20, 2003; accepted October 22, 2003.

教育部博士点科研基金(No. 20020141004)资助项目.

液两相<sup>[10]</sup>、超临界介质<sup>[11]</sup>、温控相分离<sup>[12]</sup>和离子液体/超临界流体<sup>[13]</sup>等液/液两相催化体系问世. 其中, 氟两相体系、某些有机液/液两相及温控相分离催化是基于体系的高温混溶、低温分相特性, 实现“均相反应, 两相分离”, 从而兼具均相和多相催化的优点, 既解决了催化剂分离回收的问题, 又避免了水/有机两相催化的局限性. 本文首次以“温控”为主线, 将上述体系总括为“温控非水液/液两相催化”而予以介绍.

温控液/液两相体系的构想是基于某些双组份或多组分溶剂体系可能存在临界溶解温度的特性. 通常, 极性不同的两种有机溶剂其互溶性随温度的变化而变化. 对某些体系来说, 室温下互不相溶的两种溶剂, 当温度高于某一值时, 呈完全互溶状态, 这个温度即为临界溶解温度.

## 1 氟两相催化

20世纪90年代初, Horvath等<sup>[7]</sup>基于全氟溶剂与多数有机溶剂在低温下相溶性有限而高温下互溶的特性, 提出了“氟两相体系”(Fluorous biphasic system, FBS), 并成功地用于均相络合催化反应, 开创了一条简单、有效的均相催化剂分离回收的新途径. 全氟溶剂可以是全氟烷烃、全氟二烷基醚和全氟三烷基胺等<sup>[14]</sup>. 在低温下, 它们与甲苯、四氢呋喃、丙酮等常见有机溶剂的互溶性很小, 形成两相; 而当温度升至某一值时, 则可以混溶成一相. 选择适当的配体形成的配合物催化剂, 使反应时呈均相, 反应结束冷却后分为两相: 含催化剂的氟相和含产物的有机溶剂相, 从而实现“均相反应, 两相分离”的目的.

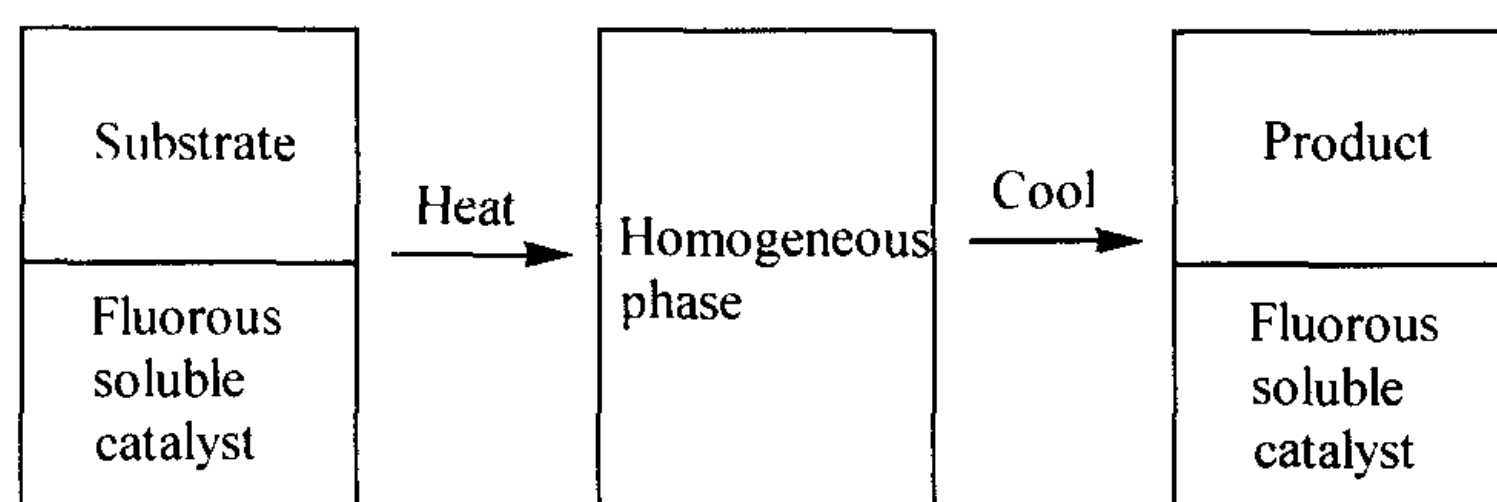


图1 氟两相的基本原理

Figure 1 General principle of fluorous biphasic catalysis

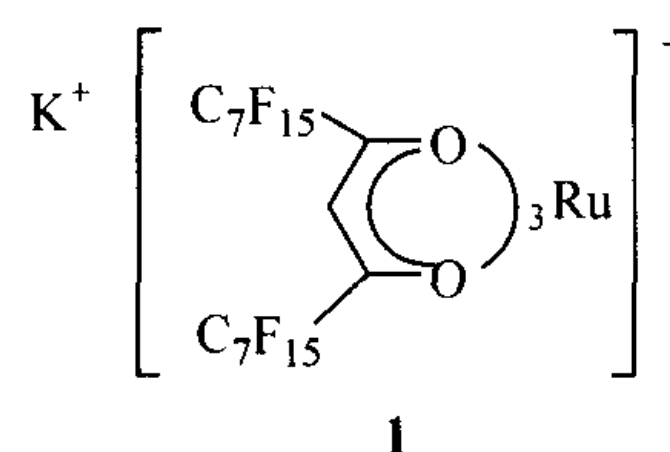
氟两相催化成功实施的关键是找到合适的配体, 以使配合物催化剂在分相时能随氟溶剂与有机溶剂相完全分离, 达到全部有效回收的目的. 基于“相似相溶”的原理, Horvath等<sup>[7]</sup>使用一类三氟代烷基膦配体( $P[(CH_2)_x(CF_2)_yCF_3]_3$ ), 研究发现<sup>[14,15]</sup>, 由于氟原子强烈的吸电子性, 全氟烷基的引入将会改变配体的配位性能, 从而影响配合物催化剂的催化活性, 因此须在全氟烷基的前端留有一定数量的 $(CH_2)$ 链段以削弱其吸电子效应.

氟两相体系最先在高碳烯烃的氢甲酰化反应中取得成功<sup>[7,15,16]</sup>, 在体积比各半的甲苯/氟烃( $C_6H_{11}CF_3$ )介质中, 以 $P[CH_2CH_2(CF_2)_5CF_3]_3$ 的Rh配合物 $HRh(CO)\{P[CH_2CH_2-$

$(CF_2)_5CF_3]_3\}$ 为催化剂, 在100℃, 1.1 MPa的反应条件下, 癸烯的转化率约90%, 产物醛的选择性最高达98%, 醛的正异比( $n/i$ )为2.9. 催化剂可通过简单相分离进行回收并循环使用, 经九次循环使用, 总TON数达到35000, 每摩尔醛流失的铑仅为 $1.18 \times 10^{-6}$ . 进一步的研究表明, 以 $ClRh(CO)\{P[CH_2CH_2(CF_2)_5CF_3]_3\}$ 为催化剂的氟两相在加氢<sup>[17]</sup>、硼氢化<sup>[18]</sup>和氢硅化<sup>[19]</sup>的反应中也显示良好的效果.

Vogt等<sup>[20]</sup>将 $Ni(COD)_2/HOCCOCH_2CO[CF(CF)_3OCF_2-(CF_3)CF]_3P$ 配合物用于氟两相体系中的乙烯齐聚, 产物可以很容易地与催化剂氟相分开. 由于 $O_2$ 在氟溶剂中的溶解度很高<sup>[21]</sup>且多氟烃难氧化, 加之大多数氧化产物是高级性的, 难以溶于氟溶剂, 因此, 氟两相体系特别适用于氧化反应.

Pozzi等<sup>[22]</sup>以Co/四芳基卟啉配合物为催化剂, 研究了烯烃在氟两相中的氧化反应. 在底物/Co物质质量比为1000时, 环烯烃的氧化收率达100%, 氧化产物与含Co配合物的氟相很容易分离. Klement等<sup>[23]</sup>报道了Ni络合物催化的醛氧化成羧酸和硫化物氧化为亚砷的反应, 以及以多Ru/氟二酮配合物(Scheme 1)为催化剂的环烯烃氧化, 研究表明, 反应后催化剂没有流失.



Scheme 1

氟烃作为反应介质具有化学稳定性好、热稳定性高、无毒等优点, 是一种绿色溶剂. 氟两相体系对均相催化剂分离回收的有效性, 已被催化界所公认<sup>[24]</sup>. 然而, 其工业应用前景还难以肯定, 因为大量使用氟溶剂和含氟膦配体不但成本昂贵, 而且尽管它们要在很高温下才分解, 但必须警惕破坏臭氧层的可能性问题.

## 2 有机液/液两相催化

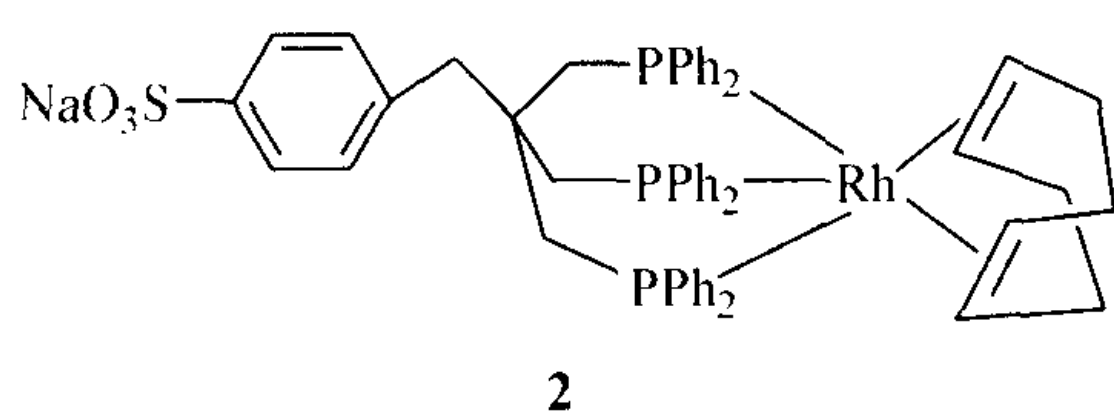
有机液/液两相是指由两种在室温下互不相溶的有机溶剂组成的反应体系. 应该说, 氟两相也属于这一范畴, 但由于氟两相在液/液两相催化中的特殊地位和突出的作用而自成一帜, 所以本文于上节作了介绍.

本节评述的有机液/液两相体系, 通常都是由互不相溶的两种(或多种)极性和非极性有机溶剂组成, 下面按不同溶剂体系分别叙述于下.

### 2.1 低碳醇/烷烃两相体系

众所周知, 低碳醇与烷烃具有在常温下不溶, 高温下混溶的性质, 例如由甲醇和正庚烷组成的二元体系, 其临界溶解温度为51.0℃<sup>[25]</sup>, 高于此温度, 两者可在任何比例下混

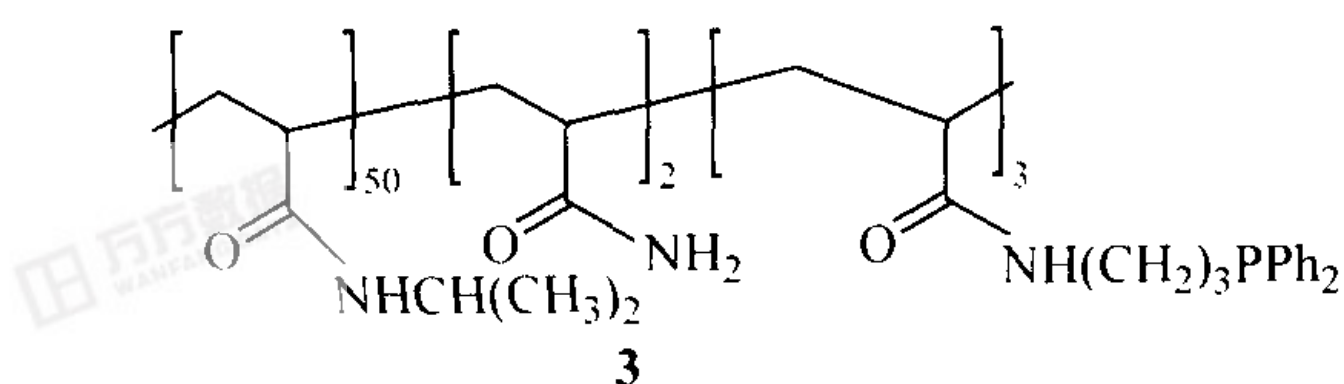
溶. Bianchini 等<sup>[10]</sup>将低碳醇/烷烃两相体系用于苯乙烯的催化加氢和 1-己烯的氢甲酰化反应. 成功的关键在于使用一种三膦配体  $\text{NaO}_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  (缩写为 Sulphos), 它的过渡金属配合物在甲醇等低碳醇中有很好的溶解性, 而在室温下很难溶于烃中. 研究表明, Sulphos 能与 Rh, cod (环辛二烯) 形成一种两性离子络合物 (Scheme 2). 它在水、烃或醚中不溶, 但溶于低碳醇 (甲醇、乙醇), 室温下, 它在醇/烃两相体系中留在醇相中而与烃相分离; 而当温度高于 60 °C 时, 体系是单相, 从而实现“均相反应、两相分离”以回收催化剂的目的. 用 Sulphos/Rh/cod 作催化剂, 在甲醇/庚烷两相进行的苯乙烯加氢反应可在  $p_{\text{H}_2} = 3.0 \text{ MPa}$ ,  $t = 65 \text{ °C}$ ,  $t = 3 \text{ h}$ , Rh/底物 = 1:500 (摩尔比) 的条件下达到大于 90% 的转化率.



Scheme 2

在甲醇/异辛烷的两相体系中, 以 Sulphos/Rh/cod 为催化剂的 1-己烯氢甲酰化反应结果并不十分理想: 在  $p = 3.0 \text{ MPa}$  [ $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1 (V/V)$ ],  $t = 80 \text{ °C}$ ,  $t = 5 \text{ h}$ , 底物/催化剂 = 100 (摩尔比) 的条件下, 尽管底物已全部转化, 但其中有 24% 变成己烷, 而产物醛进一步加氢产生醇的含量高达 59%.

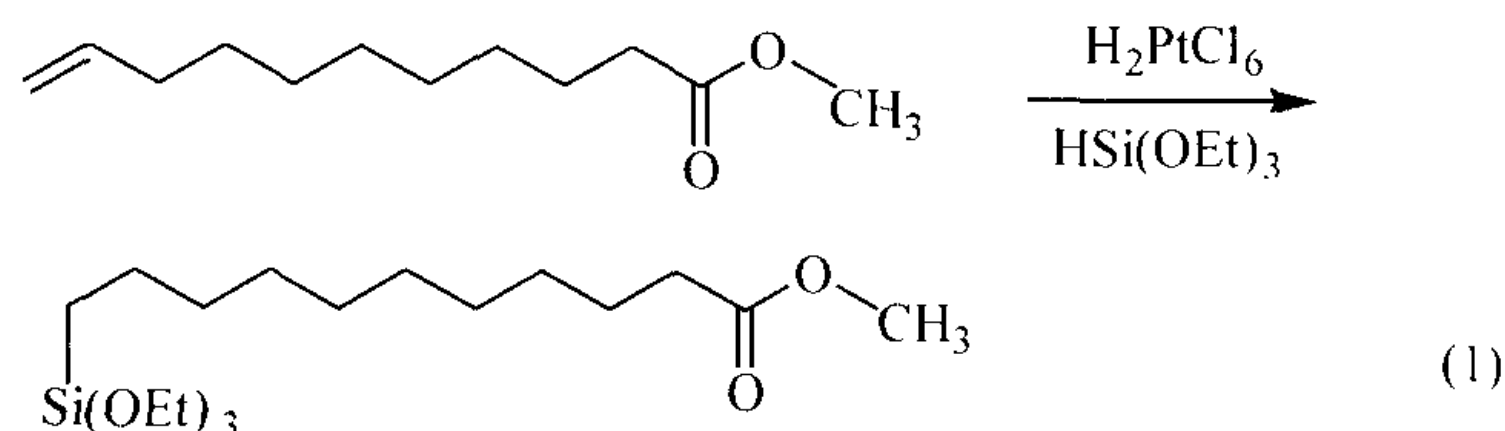
Bergbreiter 等<sup>[26~28]</sup>以固载在醇溶性的聚 *N*-异丙基酰胺高聚物上的膦配体  $\text{PNIPAM-NH}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$  (Scheme 3) 与 Rh 的配合 [ $\text{PNIPAM-NH}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ ]<sub>3</sub>RhCl 为催化剂, 研究了在含水 10% 的乙醇/正庚烷 (体积比 1:1) 体系中 1-十八碳烯的氢化反应, 在 70 °C 的反应温度下体系呈一相, 反应速度与用经典 Wilkinson 催化剂  $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$  接近. 当反应结束冷却至室温时, 体系分为两相, 催化剂相经四次循环使用催化活性保持不变<sup>[26]</sup>. 在相同的体系中, 以 PNIPAM 的 Pd(0) 配合物  $\text{PNIPAM-NH}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ ]<sub>4</sub>Pd(0) 为催化剂的碘苯与丙烯酸叔丁酯偶合 (Heck 反应) 也显示良好效果<sup>[27,28]</sup>, 反应在助催化剂 CuI 及缚酸剂三乙胺存在下进行, 在 70 °C 下, 经 48 h 反应完全, 冷却至室温后体系呈两相, 催化剂可循环使用. 然而, 这种溶于极性相的聚合物不适合于产物为极性的反应, 这会导致与催化剂分离的困难. 但这可以通过增强 PNIPAM 中 *N* 烷基的憎水性 (如变异丁烯为十八烷基) 使之变成溶于非极性相来解决<sup>[28]</sup>.



Scheme 3

## 2.2 碳酸乙(丙)烯酯/烷烃两相体系

Behr<sup>[29,30]</sup>最先提出将碳酸乙(丙)烯酯作为极性溶剂用于温控液/液两相催化体系, 并成功地用于下式 10-十一烯酸甲酯的氢硅化反应 (Eq. 1).



在碳酸烯丙酯/环己烷 (或庚烷) 体系中, 在无水的  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  催化剂存在下, 于 80 °C 反应 2 min, 反应转化率即达 80%, 选择性为 98%. 它不但比用 Wilkinson 催化剂 [ $\text{RhCl}_3(\text{PPh}_3)_3$ ] 在均相体系中进行的反应条件 ( $t = 180 \text{ °C}$ ) 更温和, 反应速度 (24 h) 更快<sup>[31]</sup>, 而且催化剂易分离回收, 经 5 次循环使用, 催化活性没有太大变化 (表 1).

表 1 三乙氧基硅烷和 10-十一烯酸甲酯氢硅化反应中催化剂的循环

Table 1 Catalyst recycling in the hydrosilylation of methylundec-10-enoate with triethoxysilane<sup>a</sup>

Run	Conversion/%	Yield/%
1	77	77
2	75	74
3	81	61
4	72	67
5	71	70

<sup>a</sup> Conditions:  $t = 40 \text{ °C}$ ,  $t = 2 \text{ h}$ , solvent: cyclohexane/propylene carbonate,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ : reactants = 1:100 (molar ratio), stoichiometric amounts of hydrosilane and fatty acid compound<sup>[30]</sup>.

Behr<sup>[32]</sup>在对碳酸乙(丙)烯酯/正庚烷体系相平衡的研究时发现, 加入少量半极性的醚 (如二氧六环, THF 等), 可以增加碳酸乙(丙)烯酯与正庚烷的互溶性, 以适应更宽的操作条件 (温度、溶剂比). 图 2 示出碳酸乙(丙)烯酯/正庚烷/二氧六环三组份体系在 25, 50 和 70 °C 下的相平衡实验数据.

在碳酸丙烯酯/二氧六环/葵花油酸 (甲酯) 三组份体系中进行的 Rh 催化的葵花油酸 (甲酯) *n/i* 与乙烯共二聚的反应, 可在温和条件下 ( $t < 70 \text{ °C}$ ,  $p = 30 \text{ MPa}$ ,  $t = 2 \text{ h}$ ) 得到 98% 的转化率, 反应是在均相中进行, 室温下催化剂可以方便地分离并循环使用<sup>[33]</sup>.

## 2.3 聚乙二醇/烷烃两相体系

在近年来的文献中, 有关以聚乙二醇 (PEG) 作极性相的液/液两相催化也见报道. PEG 是泛指分子量 200 ~ 20000 的聚乙二醇, 其中 200 ~ 800 是液体, 1000 以上为低熔点 ( $< 50 \text{ °C}$ ) 蜡状物, 它们在有机溶剂的溶解度早有详细记载<sup>[34]</sup>, 利用其与某些有机溶剂 (如苯、甲苯) 或某些多组份溶剂体系存在室温分相、高温互溶的特性, Loh 等<sup>[35]</sup>研究了由分子量为

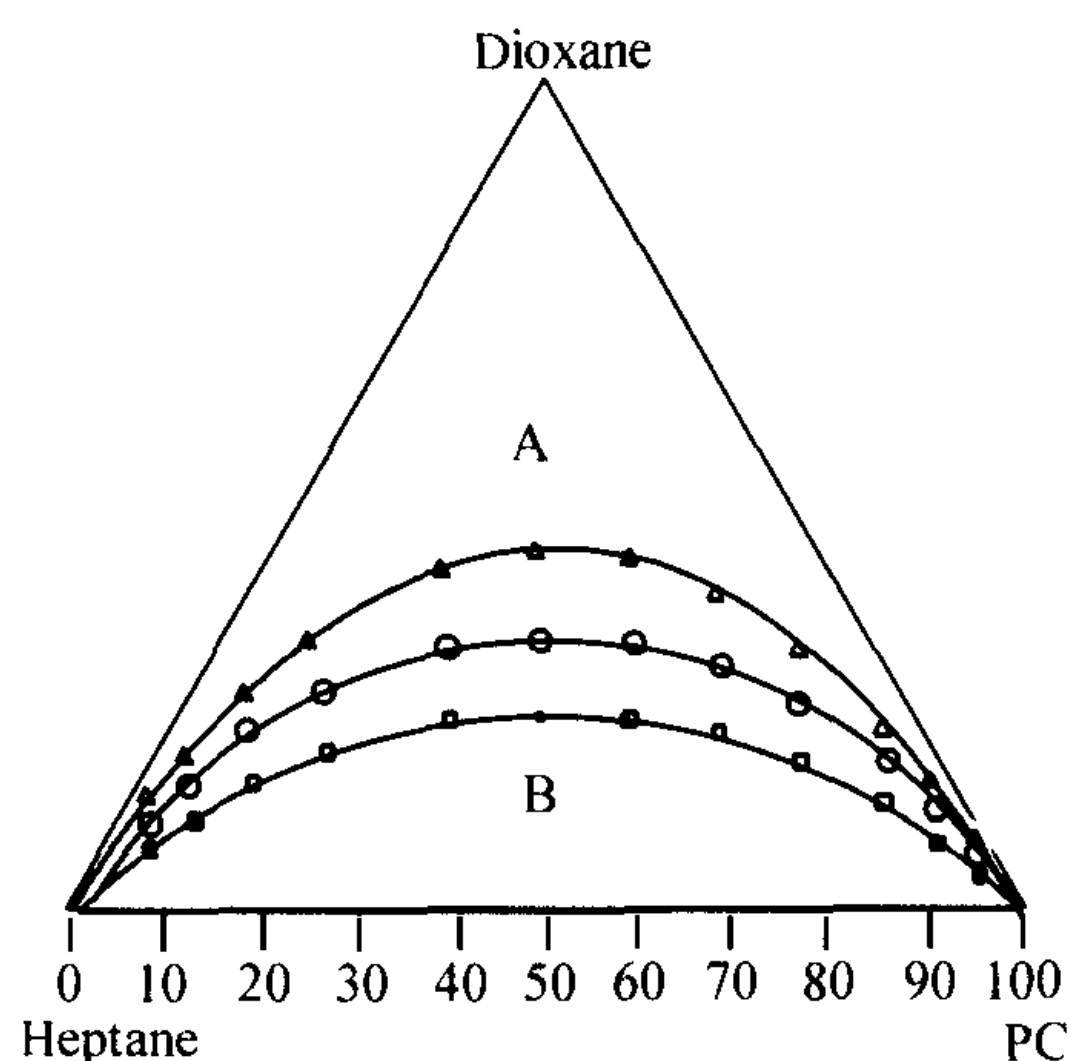


图2 碳酸乙(丙)烯酸/正庚烷/二氧六环三组份体系在 25, 50 和 70 °C 下的相平衡

Figure 2 Phase equilibria at 25, 50 and 70 °C of the systems [propylene carbonate(PC)/heptane/dioxane]<sup>[32]</sup>

A: monophasic; B: biphasic

3350 的 PEG, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 和正庚烷组成的三元体系, 得到如图 3 所示的相图.

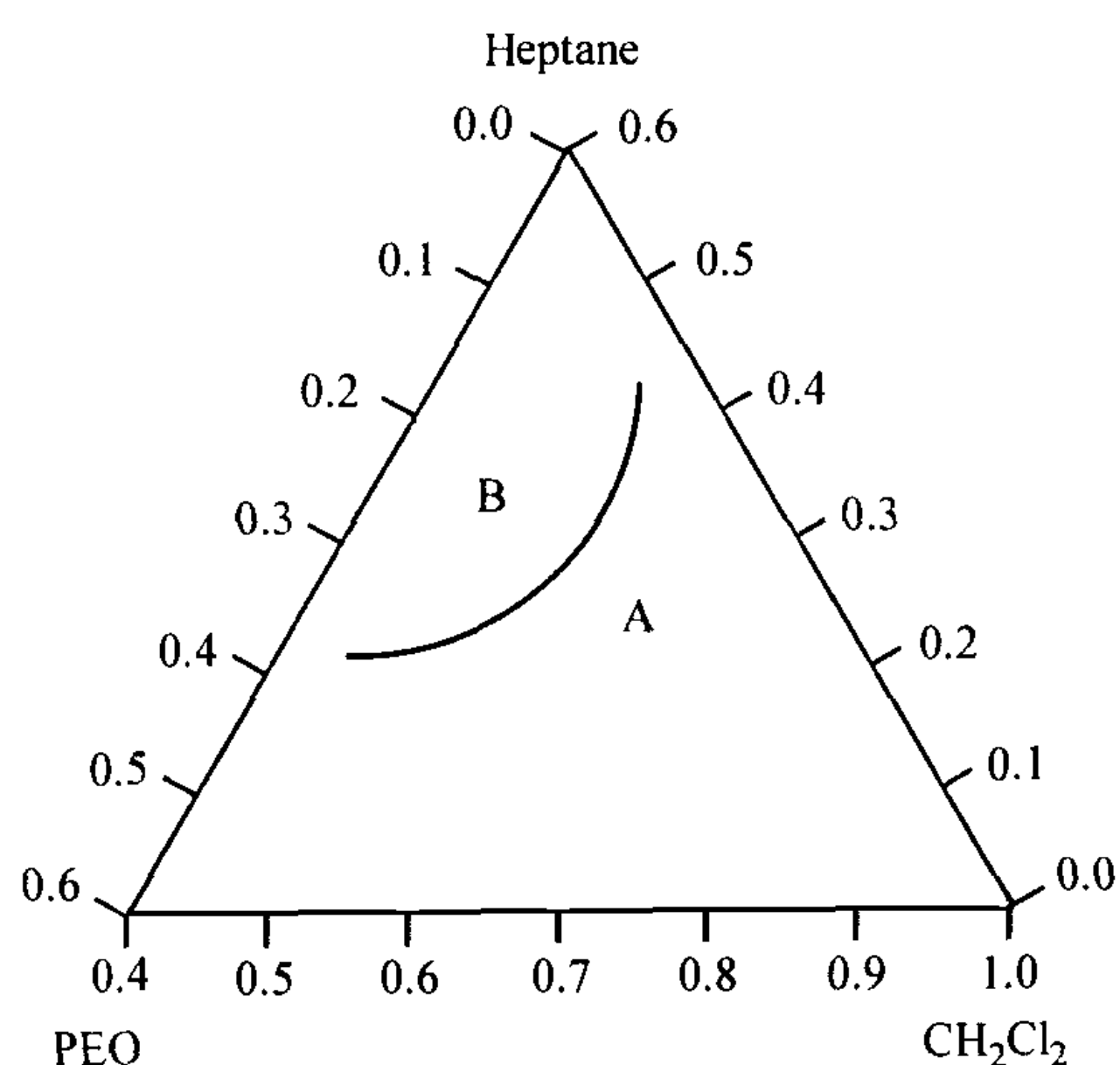


图3 聚乙二醇、二氯甲烷和正庚烷三组份体系在 25 °C 下的相平衡

Figure 3 Phase equilibria at 25 °C of the PEO/heptane/dichloromethane system<sup>[35]</sup>

A: monophasic; B: biphasic

利用上述三组份体系可通过组成的调配产生低温分相, 高温互溶的特性, Loh 等<sup>[36]</sup>研究了在该体系中用 RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和阳离子络合物 [Rh(cod)(dppe)]PF<sub>6</sub> (dppe: 1,2-双二苯基膦-乙烷) 作催化剂的 1-己烯加氢. 选择 PEO-3350: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 庚烷 = 19.5:55.6:28.9 (摩尔分数, PEG 的摩尔数按乙二醇单元计) 三元体系 (相转变温度为 9 °C). 研究表明, 当以 RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 为催化剂时, 催化剂回收效果不理想, 有 15% 的铑流失到上层烃相, 只是用液 N<sub>2</sub> 冷却至 -40 °C ~ -80 °C 时, 铑流失才明显降低, 但催化剂相在循环使用三次

后活性已明显下降. 为了克服 Wilkinson 催化剂 RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的流失问题, 改用阴离子型铑络合物 [Rh(cod)(dppe)]PF<sub>6</sub> 作催化剂, 但它在含 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 的三元体系中的催化活性不佳, 而当以甲醇代替 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 作极性溶剂用于由 PEG、庚烷组成三元体系时, 催化活性虽有明显提高, 但冷至室温分相后, 上层非极性相的体积太小, 影响了产物的分离效果. 但可通过补加庚烷达到满意的分离, 铑的流失率仅为 0.083%, 在一由甲醇 (14 mL), PEG (3.6 g) 和正庚烷 (14 mL) 组成的体系中, 加入 0.0335 mmol Rh 配合物及 8.01 mmol 1-己烯, 在室温和 p<sub>H<sub>2</sub></sub> = 1.0 MPa 下, 经 1 h 活化后, 加氢可在 15 min 完成, 经 5 次循环使用, 催化活性和选择性均保持不变.

将 PEG 加入 MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>/TBHP (连二磷酸四丁酯)/叔丁醇催化体系, 可使顺-环辛烯环氧化反应的催化剂分离回收得以简化<sup>[37]</sup>, 它需要在反应后加入相当量的正庚烷使体系分为两相, 催化剂处于 PEG 相.

此外, 用非质子极性溶剂 DMA (二甲基乙酰胺) 或 DMF (二甲基甲酰胺) 代替质子溶剂水、醇的液/液两相体系的研究也有文献记载. Bergbreiter 等<sup>[27]</sup>研究了在 DMA 与正庚烷体系 (在室温下不溶, 高于 63 °C 时可以混溶) 中, 以 [PNIPAM-NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PPh<sub>2</sub>]<sub>4</sub>Pd(0) 为催化剂的碘苯与苯乙烯的 Heck 反应, 于 90 °C 经 48 h 反应转化率达到 100%, 反-1,2 二苯乙烯收率达 99%, 催化剂循环两次, 收率仍保持 98% 以上. Kaneda 等<sup>[38]</sup>在 DMF/正庚烷体系 (在室温下不溶, 高于 75 °C 时可以混溶) 中实现了膦/Pd 催化下的温控液/液两相催化反式乙酸肉桂酯和二丁基胺的烯丙型胺化反应, 经三次循环反应收率仍高达 99%.

### 3 温控相分离催化

本文作者基于被称作温控相转移配体的非离子表面活性膦配体<sup>[39-43]</sup>与有机溶剂可能存在临界溶解温度 (CST)<sup>[44]</sup> 的设想, 提出如图 4 所示的温控相分离液/液两相催化过程构思<sup>[12]</sup>.

温控相分离催化过程的特点是由温控配体与 Rh, Ru 形成的粘稠状液体催化剂在低于临界溶解温度时不溶于有机溶剂而自成一相, 当反应温度升至临界溶解温度以上时, 催化剂溶于有机相而呈一均相体系; 当反应结束冷却至低于临界溶解温度时, 催化剂又从产物相析出, 体系恢复两相, 可以通过倾析方便地将产物与催化剂相分离.

实验证实<sup>[45]</sup>, 温控配体 P [p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H]<sub>3</sub> (PETPP, n = 6 ~ 12, N = 3n) 在甲苯中存在如图 5 所示的温度溶解度曲线.

图 5 曲线显示, PETPP 在甲苯中于 28 °C 左右出现临界溶解温度. 利用 PETPP 在甲苯中的溶解度特性, 金子林、王艳华等研究了在甲苯溶液中以 PETPP/Rh 配合物为催化剂的高碳烯烃氢甲酰化反应<sup>[12,45-48]</sup> 和以 PETPP/Ru 配合物的烯烃加氢反应<sup>[49,50]</sup>. 表 2 中列出 PETPP/Rh 催化的高碳烯烃氢甲酰化反应结果.

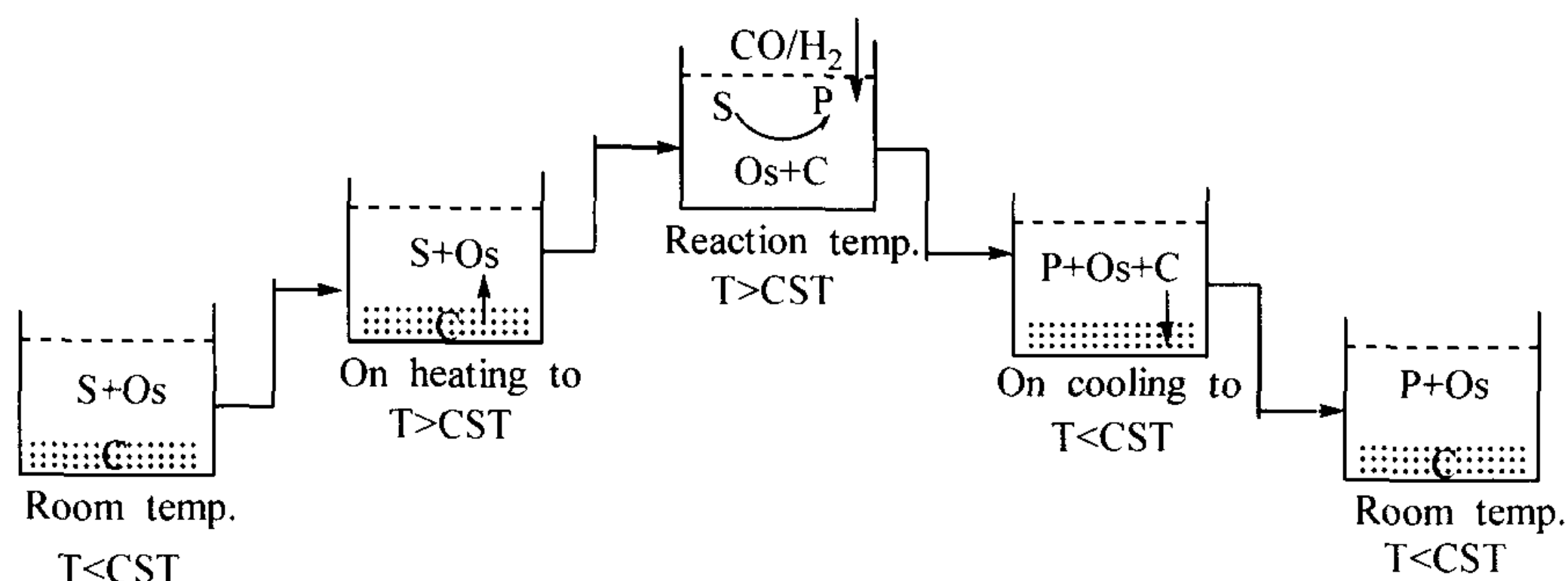


图4 温控相分离催化的基本原理

Figure 4 General principle of thermoregulated phase-separable catalysis (TPSC)

S: substrate; Os: organic solvent; C: catalyst; P: product<sup>[12]</sup>

表2 PETPP/Rh 配合物催化的高碳烯烃氢甲酰化反应

Table 2 Hydroformylation of different higher olefins catalyzed by PETPP/Rh complex

Olefine	Temperature/°C	Syngas pressure <sup>a</sup> /MPa	Reaction time/h	Conversion/%	Aldehyde yield/%	Reference
Cyclohexene	130	5.0	7	98.4	98.4	[12]
1-Hexene	100	4.0	6	95.5	95.5	[45]
1-Octene	100	4.0	6	96.5	92.6	[45]
1-Dodecene	130	4.0	6	95.8	93.7	[45]
Diisobutene	130	6.0	10	93.1	82.5	[46]
Tripopene	130	6.0	10	76.3	72.1	[47]

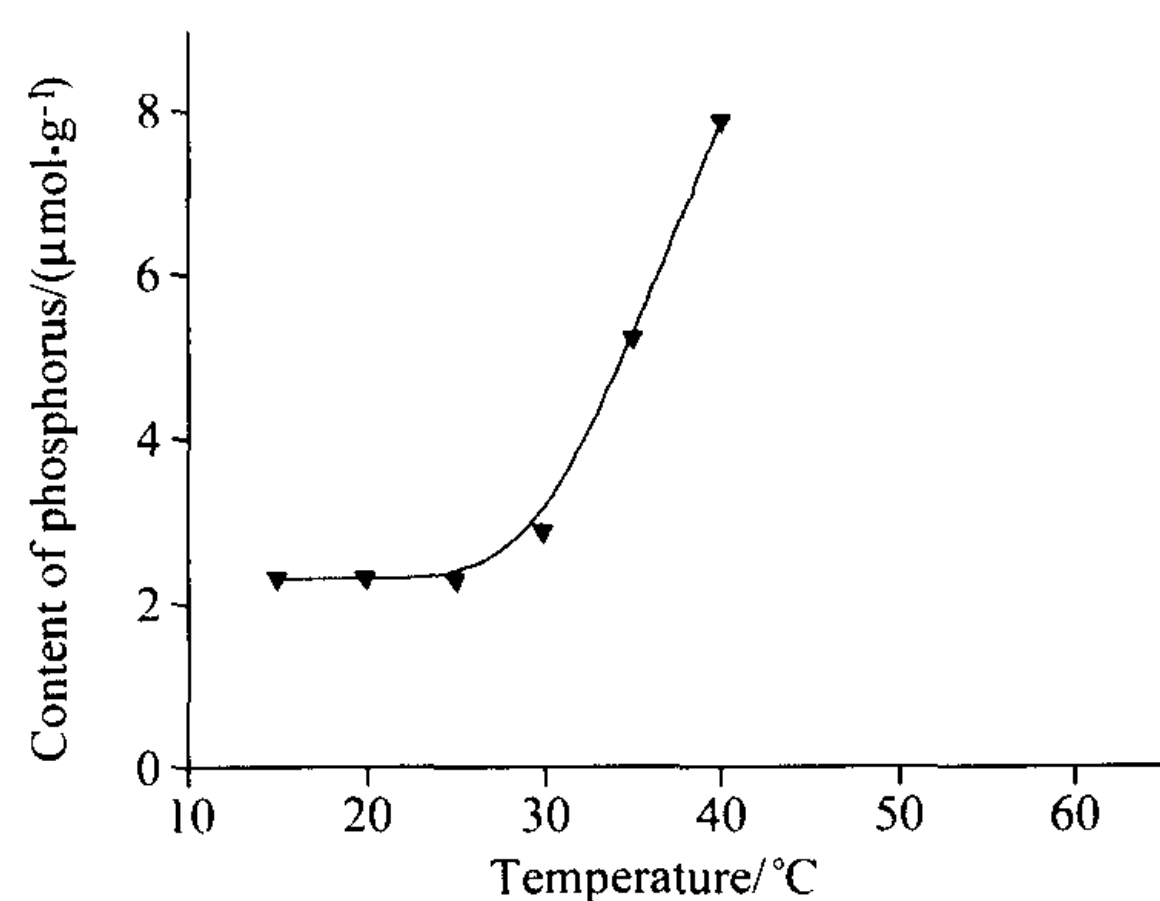
<sup>a</sup> H<sub>2</sub>/CO = 1/1 (V/V).

图5 PETPP (N = 18)在甲苯中的溶解度曲线

Figure 5 Solubility of PETPP (N = 18) in toluene<sup>[45]</sup>

实验表明,反应中存在温控相分离的过程,即高温时互溶,低温时完全分相,显示出“均相反应,两相分离”的特色.反应结束冷却后上层为含产物的甲苯相,下层是粘稠的催化剂相,可以很方便地通过倾析将产物与催化剂分开并循环使用,催化剂循环使用活性的考察结果表明,对高碳直链端烯烃,经十次循环后,活性才呈现较明显的下降趋势.

温控相转移催化用于烯烃加氢也取得很好的效果,以 Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>/PETPP 配合物为催化剂的苯乙烯加氢结果表明<sup>[49,50]</sup>:在 t = 90 °C, p<sub>H<sub>2</sub></sub> = 2.0 MPa, t = 3 h 的反应条件下,苯乙烯的转化率为 100%,乙苯收率 99.5%.催化剂经十次循环,催化活性几乎没有下降.

最近, Gladysz 等<sup>[51,52]</sup>利用含氟磷配体在正辛烷中高温(65 °C)溶解、低温(-30 °C)析出的性质,实现了温控相分离

催化.这种无需氟溶剂的温控两相催化中,催化剂是固体的形式析出.

#### 4 结语与展望

以“氟两相体系”为先导的温控非水液/液两相催化研究,经十余年的发展,已成为继水/有机两相催化后两相催化领域的一个新亮点.它不但弥补了水/有机两相催化应用范围受底物水溶性限制的问题,而且大大拓宽了配体和催化剂的选择范围,可以使用对水敏感的配体、配合物,开创了“均相反应、两相分离”的新领域,是“反应-分离”一体化的一条新途径,为解决均相催化过程催化剂难以分离回收提供了一条新途径.虽然由于经济方面的因素,迄今仍未见温控非水液/液两相催化在工业中应用的实例,但可以预期,通过寻找更经济、高效的两相溶剂体系及与之相匹配的催化剂,必将在工业应用,特别是精细化学品的合成中取得突破.

#### References

- Baker, R. T.; Tumas, W. *Science* **1999**, 284, 1477.
- Cornils, B.; Hermann, W. A. *Aqueous-phase Organometallic Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, p. 4.
- Kuntz, K. E. *CHEMTECH* **1987**, 17, 570.
- Bahrman, H.; Cornils, B.; Konkol, W.; Lipps, W. *DE 3420491*, **1984** [*Chem. Abstr.* **1986**, 105, 4247].
- Jin, Z.-L.; Mei, J.-T.; Jiang, J.-Y. *Chem. J. Chin. Univ.*

- 2000, 21, 941 (in Chinese).  
(金子林, 梅建庭, 蒋景阳, 高等学校化学学报, 2000, 21, 941.)
- 6 Bahmann, H.; Bogdanovic, S. In *Aqueous-phase Organometallic Catalysis*, Eds.: Cornils, B.; Herrmann, W. A., Wiley-VCH, Weinheim, 1998, pp. 306 ~ 321.
- 7 Horvath, I. T.; Rabai, J. *Science* 1994, 266, 72.
- 8 Chauvi, Y.; Olivier, H. *CHEMTECH* 1995, 25, 26.
- 9 Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, 39, 3772.
- 10 Bianchini, C.; Frediani, P.; Sernan, V. *Organometallics* 1995, 14, 5458.
- 11 Koch, D.; Leitner, W. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 13398.
- 12 Wang, Y.; Jiang, J.; Wu, X.; Cheng, F.; Jin, Z. *Catal. Lett.* 2002, 79, 55.
- 13 Fuchen, L.; Abrams, M. B.; Baker, R. T.; Tumas, W. *Chem. Commun.* 2001, 433.
- 14 Horvath, I. T. *Acc. Chem. Res.* 1998, 31, 641.
- 15 Horvath, I. T.; Kiss, G.; Cook, R. A.; Boad, J. E.; Stevens, P. A.; Rabai, J.; Mozeleski, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 3133.
- 16 Horvath, I. T.; Rabai, J. US 5463082, 1995 [Chem. Abstr. 1995, 123, 87349].
- 17 Rutherford, D.; Juliette, J. J. J.; Rocaboy, C.; Horvath, I. T.; Gladysz, J. A. *Catal. Today* 1998, 42, 381.
- 18 Juliette, J. J. J.; Horvath, I. T.; Gladysz, J. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 1610.
- 19 Juliette, J. J. J.; Gladysz, J. A.; Horvath, I. T. 10th *International Symposium on Homogeneous Catalysis*, Princeton, NJ, 1996, p. A59.
- 20 Vogt, M. *Ph. D. Dissertation*, TH Aachen, Germany, 1991.
- 21 Clark, L. C.; Gollan, F. *Science* 1966, 152, 1755.
- 22 Pozzi, G.; Montanari, S.; Quici, S. *Chem. Commun.* 1997, 69.
- 23 Klement, I.; Luetjens, J.; Knochel, P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 1454.
- 24 Cornils, B. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 2057.
- 25 Francis, A. W. *Critical Solution Temperatures*, Washington, ACS, 1962, p. 115.
- 26 Bergbreiter, D. E.; Liu, Y. S.; Osburn, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 4250.
- 27 Bergbreiter, D. E.; Osburn, P. L.; Wilson, A.; Sink, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 9058.
- 28 Bergbreiter, D. E.; Osburn, P. L.; Frels, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 11105.
- 29 Behr, A.; Toslu, N. *Chem. Eng. Technol.* 2000, 23, 123.
- 30 Behr, A.; Naendrup.; Obst, D. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2002, 104, 161.
- 31 Delpesch, F.; Asgatay, S.; Castel, A.; Riviere, P.; Baudet, R. M.; Amin-Alami, A.; Manriquez, J. *Appl. Organomet. Chem.* 2001, 15, 626.
- 32 Behr, A.; Fangewisch, C. *Chem. Eng. Technol.* 2002, 25, 143.
- 33 Behr, A.; Fangewisch, C.; Naendrup, F. 12th *International Symposium on Homogeneous Catalysis*, Stockholm, Aug. 27/sept. 1, 2000.
- 34 Bao, Q.-N.; Yan, R.-X. In *Water-soluble Polymer*, Eds.: Yan, R.-X., Chemical Industry Press, Beijing, 2000, pp. 225 ~ 226 (in Chinese).  
(鲍其翊, 严瑞瑄, 水溶性高分子, 化学工业出版社, 北京, 2000, pp. 225 ~ 226.)
- 35 Da Silva, L. H. M.; Loh, W. *Chem. Commun.* 1998, 787.
- 36 Da Rosa, R. G.; Martinelli, L.; Da Silva, L. H. M.; Loh, W. *Chem. Commun.* 2000, 33.
- 37 Dallmann, K.; Buffeu, R.; Loh, W. *J. Mol. Catal.* 2002, 178, 43.
- 38 Mizugaki, T.; Murata, M.; Ooe, M.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *Chem. Commun.* 2002, 52.
- 39 Jin, Z. L.; Zheng, X. L.; Fell, B. J. *Mol. Catal.* 1997, 116, 55.
- 40 Chen, R. F.; Liu, X. Z.; Jin, Z. L. *J. Organomet. Chem.* 1998, 571, 201.
- 41 Zheng, X.-L.; Chen, R.-F.; Jin, Z.-L. *Chem. J. Chin. Univ.* 1998, 19, 574 (in Chinese).  
(郑晓来, 陈瑞芳, 金子林, 高等学校化学学报, 1998, 19, 574.)
- 42 Jiang, J. Y.; Wang, Y. H.; Liu, C. Han, F. S.; Jin, Z. L. *J. Mol. Catal.* 1999, 147, 131.
- 43 Jin, Z.-L.; Mei, J.-T.; Jiang, J.-Y. *Chem. J. Chin. Univ.* 2000, 21, 941 (in Chinese).  
(金子林, 梅建庭, 蒋景阳, 高等学校化学学报, 2000, 21, 941.)
- 44 Martin, K. K.; Pink, R. C. *J. Chem. Soc.* 1948, 1750.
- 45 Wang, Y. H.; Jiang, J. Y.; Zhang, R.; Liu, X. Z.; Jin, Z. L. *J. Mol. Catal.* 2000, 157, 111.
- 46 Wang, Y. H.; Jiang, J. Y.; Cheng, F.; Jin, Z. L. *J. Mol. Catal.* 2002, 188, 79.
- 47 Wu, X.-W.; Wang, Y.-H.; Zhao, Y.-L.; Jin, Z.-L. *Chin. J. Catal.* 2000, 23, 388 (in Chinese).  
(吴小伟, 王艳华, 赵玉亮, 金子林, 催化学报, 2000, 23, 388.)
- 48 Wu, X.-W.; Wang, Y.-H.; Cheng, F.; Jin, Z.-L. *Chem. J. Chin. Univ.* 2002, 23, 1939 (in Chinese).  
(吴小伟, 王艳华, 程昉, 金子林, 高等学校化学学报, 2002, 23, 1939.)
- 49 Wang, Y. H.; Wu, X. W.; Cheng, F.; Jin, Z. L. *Chin. Chem. Lett.* 2002, 13, 1011.
- 50 Wang, Y. H.; Wu, X. W.; Cheng, F.; Jin, Z. L. *J. Mol. Catal.* 2003, 195, 133.
- 51 Wende, M.; Meier, R.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 11490.
- 52 Wende, M.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 5861.

(Y0304186 ZHAO, X. J.; LU, Z. S.)