

氟两相体系在催化中的应用

刘朋军

(海南师范学院 化学系,海口 571158)

摘要:氟两相催化体系(FBC)是一种新型均相催化剂固定化(多相化)和相分离技术。氟两相催化体系在较高温度时可以互溶成单一相从而为化学反应提供优良的均相反应条件,降低温度体系又可恢复为两相,只需经过简单的相分离即可实现反应产物的分离、提纯和催化剂的再生。独特且对环境友好的性能使氟两相体系在诸多领域显示出广泛的应用前景。介绍了氟两相催化体系的概念、特性,并对其在催化反应、有机合成、产物分离等方面的研究进展进行了综述,对其应用前景作了预测。

关键词:氟两相催化;均相催化剂多相化;相分离;氟溶剂

中图分类号:TQ02

文献标识码:A

氟两相催化(FBC, fluorous biphasic Catalysis)是指在氟两相体系(FBC, fluorous biphasic system)中进行的催化反应过程,是近年来发展起来的一种新型均相催化剂固定化(多相化)和相分离技术,于1994年由Horvath^[1]首次使用。氟两相催化在反应条件、催化剂再生、产物分离等诸多方面具有独特的优良性能,在催化反应、有机合成、产物分离等领域显示出广阔的应用前景。氟两相催化的基础是由高氟代碳链化合物和通常的有机溶剂组成的氟两相体系。研究表明,高氟代碳链化合物,特别是全氟代的烷烃、烷基醚和烷基叔胺具有化学惰性、热稳定性、阻燃性、非极性、较低的分子间作用力、低表面能、有较宽的沸点范围甚至具有生物兼容性等性质^[2,3],本身实际上无毒,虽然其热解可能产生有毒的分解产物,但其热解温度远高于大多数试剂和催化剂的热分解温度,即使在蒸发温度下也能稳定存在且具有溶解大量非极性反应物如烯烃的能力,所以是一种优良的反应介质。虽然高氟代碳链化合物中的C—F键是极高极性的,但其本身则是低极性或非极性的。由于氟原子很难被极化,高氟代碳链化合物的范德华作用力与相应未被氟取代的母体化合物的范德华作用力相比要弱,更由于高氟代碳链化合物无或少有氢键,所以高氟代碳链化合物与一般烷烃混溶性都很低。在较低的温度如室温下,高氟代碳链化合物与大多数通常的有机溶剂如甲苯、四氢呋喃、丙酮、乙醇等几乎都不互溶^[3],可以与这些有机溶剂组成液—液氟两相体系。独特之处在于在较高温度下,氟两相体系中的氟相又能与有机溶剂相很好的互溶成单一相。所以在较高温度下氟两相催化体系能为催化反应提供优良的均相反应条件,反应结束后降低温度体系又恢复为两相,含反应物和催化剂的氟相与含有机产物的有机相可以方便地进行分离。这样只需单分离而无须将催化剂锚定在固定基(载体)上就实现了均相催化剂的多相化或固定化,留在氟相中的催化剂和未反应试剂可高效的再循环利用,解决了均相催化剂的连续分离问题^[4,5]。而使试剂和催化剂连续、方便、高效地再生的技术一直是有机合成和绿色化学的前沿课题。另外高氟代碳链化合物与水不混溶,在室温下能大量的溶解很多种气体,所以还可以作为非水相与水形成两相催化体系,并能用作有气体参与的反应介质而扩大了应用范围。在提高催化反应效率,方便地进行相分

收稿日期:2000-03-09

作者简介:刘朋军(1954—),男,吉林德惠人,副教授,在职博士,研究方向为物理化学、材料化学。

离,使均相催化剂多相化而提高反应物和催化剂的利用率,减少环境污染等方面,氟两相催化都具有不可比拟的优点。尤其作为环境友好技术,符合绿色化学的标准,近年的发展备受关注,但目前国内还未见这方面的相关报导。本文对氟两相体系在催化中的应用进行了评述。

1 氟两相催化的基本概念

氟两相催化包括三个基本元素:氟溶剂(相)、与氟相不溶或极有限混溶的有机或无机溶剂(相)和在氟溶剂(相)中可溶的试剂和催化剂。氟溶剂(相)主要是液体全氟代碳链化合物(全氟代烷烃、全氟代烷基醚、全氟代烷基叔胺,母体化合物碳链上的 H 原子全部被 F 原子取代)或氟代碳氢化合物(母体化合物碳链上至少有一个 H 原子未被 F 原子取代)。最有效的氟溶剂是全氟代直链烷烃^[6]。在较低温度下氟溶剂与通常与之不混溶的有机或无机溶剂组成液-液两相体系,其中氟相含有能选择性地溶解于其中的催化剂及试剂(反应物)。在高于一定温度时此两相体系互溶成单一相,催化反应在这种均相条件下高效进行。反应结束后,把反应混合物冷却到一定温度,体系又分成两相,产物进入有机相,催化剂留在氟相中,实现了产物与催化剂的相分离及催化剂的再循环使用。若有些氟两相催化体系的相转换温度太高或有其它不利因素,催化反应也可以在两相界面上进行^[6]。氟两相催化反应原理由图 1 所示。

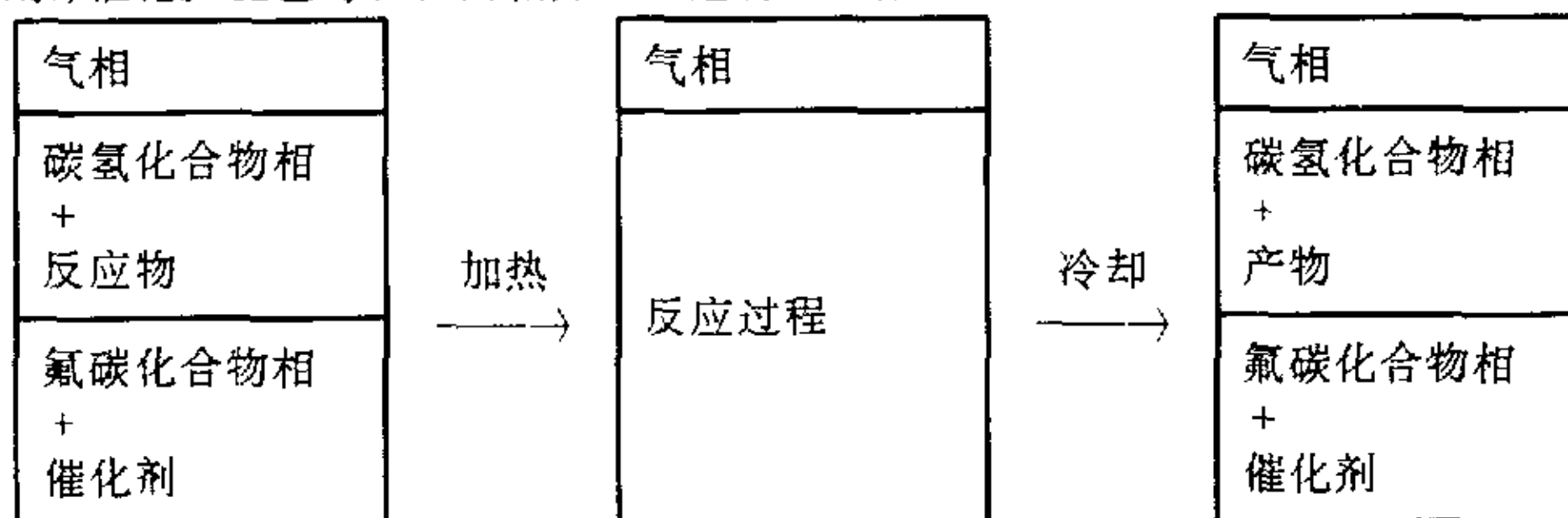


图 1 氟两相催化反应原理

Fig. 1 Principle of fluorinated biphasic catalysis

反应物 A, B 到产物 P 的转变由图 2 所示。

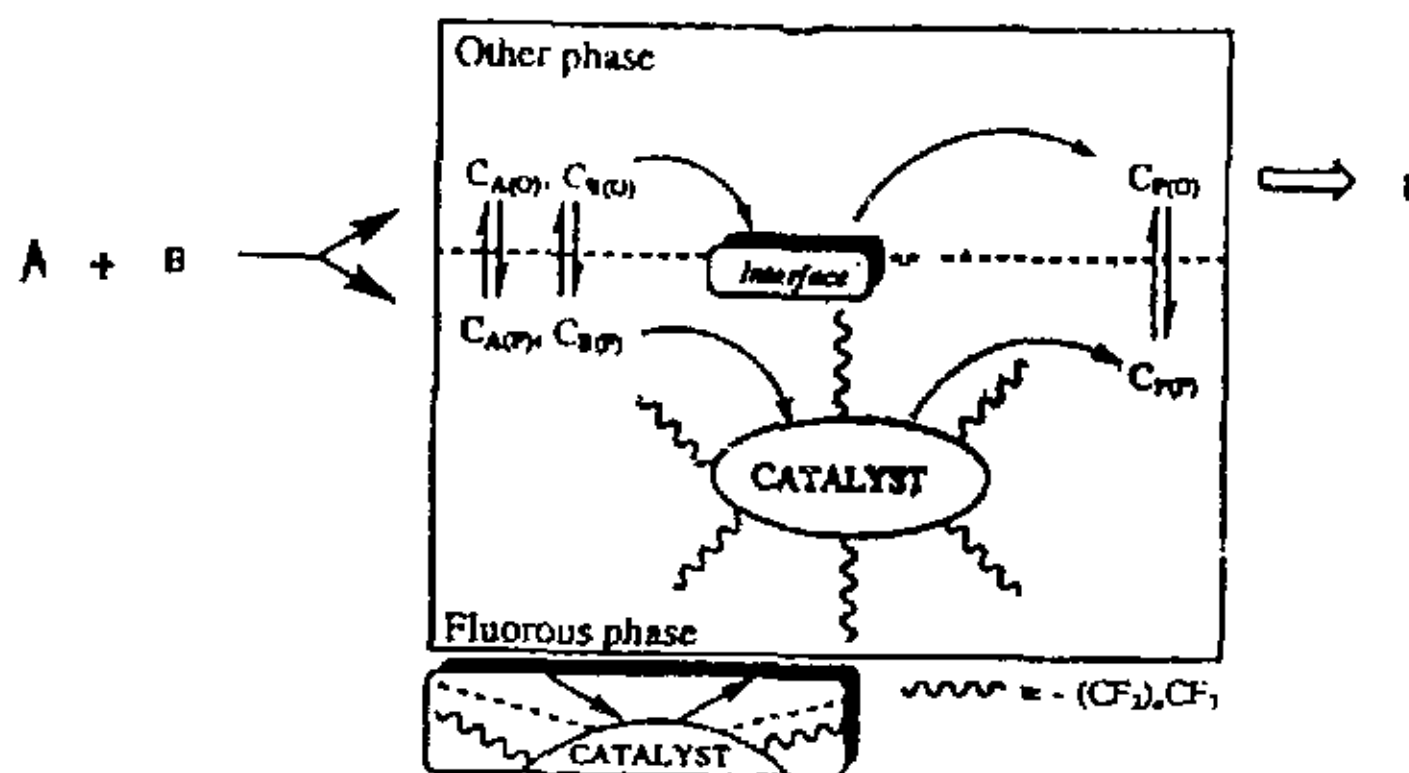


图 2 氟两相催化体系反应物到产物转变图示

Fig. 2 The alteration from reactants to products in FBC

2 氟试剂和氟催化剂

液-液两相催化反应中使用的试剂(反应物)或催化剂应该是在进行高转化率的反应时在反应相中具有良好的溶解性而在另一相即产物相中不溶或微溶。根据相似相溶规则,试剂或催化剂应具有与产物相的溶剂相反的极性。氟试剂尤其是氟催化剂应能全部或绝大部分溶解在氟相中,所以它们也应该是氟代碳链化合物或氟代碳氢化合物,其分子内含有足够多的氟代部分,使其能在氟相中有足够的溶解度。一种氟相可溶的金属有机催化剂 $M_x\{L[(R)_n-(R_f)_m]\}_z$ 应至少含有一个金属中心原子并至少带有一个氟代配体部分 $[-(R_f)_m]$ 。氟试剂和氟催化剂可通过对碳氢化合物的氟代修饰、氟代碳链化合物的功能化或新的合成来制备^[7]。新的试剂或催化剂可以从一开始就设计制备成氟相可溶的,但同时许多“亲碳氢”的试剂或催化剂可以通过在其分子的适当位置联接上数量、形状和大小都适合的氟代分支部分而转化成具有“亲氟”特性。能增加试剂(反应物)和催化剂在氟相中的溶解度的最有效的氟代分子片段是直链或支链状的有高碳原子数的全氟代烷烃,也可以含有其它杂原子。经常使用的全氟代己烷基(C_6F_{13})和全氟代辛烷基(C_8F_{17}),带支链的全氟代烷基一般较少使用^[7,8]。对试剂(反应物)和催化剂而言,联接上的氟代部分的数量、形状、长度及联接的位置都是非常重要的,因为它们将强烈的改变试剂或催化剂的电子性质和反应性,影响其在氟溶剂中的溶解度和催化活性^[8]。但目前在很多情况下,氟试剂和氟催化剂中氟代部分的分配并未能最优化。研究表明氟相可溶的催化剂配体上氟的含量应大于60%,才能有合适的氟相溶解度^[7,9]。由于 CF_3 基团较高的电负性(3.5),氟催化剂金属中心原子的电子密度必将降低,一般要在氟代侧链与分子主链间接入二或三个 $-CH_2-$ 作为阻隔基团以减少氟原子强烈的吸电子作用,保持氟催化剂与原母体催化剂相当的活性。理论计算显示可以通过改变 P 与全氟代烷基之间的亚甲基 $-(CH_2)_x-$ 数目来改变 $P[(CH_2)_x(CF_2)_yCF_3]_3$ ($x=0, y=2$ 或 4 和 $x=0\sim 5, y=2$) 的电子性质^[7,10]。端基全氟代烷基侧链的影响在亚甲基数目 $x=2$ 时较小, $x=3$ 时即可忽略不计。带有超过三个亚甲基的 $P[(CH_2)_x(CF_2)_yCF_3]_3$ 和 $P[(CH_2)_3CH_3]_3$ 的电子性质之间的差别就很小了。已注意到偶极-偶极间相互作用可使得含全氟代芳基的试剂(反应物)和催化剂在通常的有机溶剂中的溶解性增加,故应尽量减少这种作用。

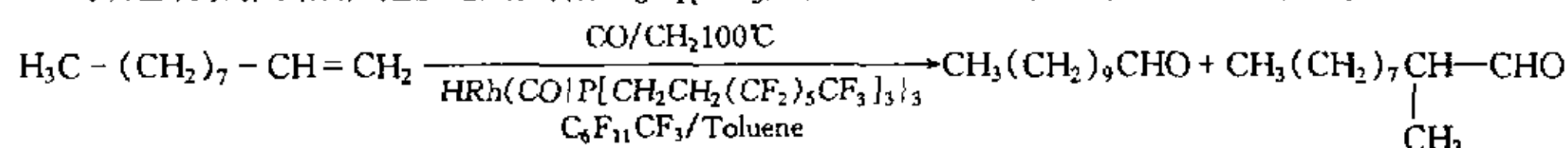
3 氟两相催化的应用

对催化反应体系而言,与多相催化体系相比人们更愿意选择均相催化体系。因为后者具有较多的优点,如催化剂活性高,反应条件温和,反应的选择性高,节省原材料等。但均相催化体系的主要问题是产物与反应体系的分离和催化剂的再生。解决催化剂再生问题的有效途径之一是均相催化剂的多相化^[11]。氟两相催化反应可以通过非常简便而有效的方法(即单相分离而非把催化剂锚定在固体载体上)实现了均相催化剂的多相化(固定化)转变(此处也可认为载体是全氟代烷基取代物)。另外产品的分离和提纯是应该在合成的设计阶段就充分考虑到的问题,理想的合成应该是仅用到简单的分离技术就能完成产品的分离提纯。氟两相催化无须用到诸如结晶、沉淀、过滤等费时的分离技术便可以方便快捷的把有机主产物与氟试剂和氟催化剂分离开来,且由于环境保护的原因而更受重视^[12]。

3.1 氟两相催化烯烃氢甲酰化反应

氟两相催化的首次试用是1991年Vogt^[2]利用全氟代醚能溶解氟均相催化剂而与有机溶剂不相混溶的特性,在成功的进行了均相催化反应之后实施了相分离。Vogt使用的催化剂是六氟环氧丙烷低聚物与过渡金属 Co、Ni、Mn 形成的配合物,它们具有与均相催化剂一样的活性,能用于环己烯的氧化反应,丁二烯的聚合反应和调聚反应,乙烯的低聚反应等。

氟两相催化第一次最成功的应用实例是用于烯烃的氢甲酰化反应(Oxo反应)^[4]。该反应是在催化剂存在下从链烯烃、CO、H₂生产醇和醛,是现代石油化工工业使用均相催化过程生产的少数几个最重要反应之一。利用氟两相催化成功的在烯烃的氢甲酰化反应中实现了均相催化剂的多相化(或固定化)以及产物的相分离。此前该反应过程是在水两相体系中进行的。尽管水溶性催化剂可以方便地从高碳醛里分离出来,但受到链烯烃特别是高碳链烯烃在水中溶解度较低的限制,在碳原子数 C_n > 7 时水两相体系无法使用。而经氟代修饰的磷—铑催化剂非常适用于高碳烯的氢甲酰化,它们在氟溶剂中的溶解度较高,并可以从产物醛中方便地分离出来。Horvath等人于1994年首次报导了癸烯-1的氟两相催化氢甲酰化反应^[1]。他们使用 HRh(CO)P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃ 作催化剂(在 P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]过量存在下,在 100℃, 11bar, CO/H₂ = 1:1 时,进行氟两相催化反应(氟相 C₆F₁₁CF₃/甲苯 = 1:1 体积比)。反应式如下



Horvath的研究表明 HRh(CO)P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃ 在 C₆F₁₁CF₃ 中的结构与 HRh(CO)(PPh₃)₃ 在甲苯中及 HRh(CO)[P(m-C₆H₄SO₃Na)₃]₃ 在水中的情况相似。动力学研究显示该反应对铑和癸烯-1都是一级反应。产物中正异构比例 n/i = 2.9(在高碳链烯中此比率要更高一些),且随磷浓度的增加而增加^[13],略高于用非氟代催化剂在非氟条件下反应的结果(n/i = 2.3)。虽然选择性有所提高,但氟催化剂的活性则有的降低^[8,13]。用 Rh/P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃ 作氟两相体系催化剂在半连续的癸烯-1氢甲酰化反应中测定了催化剂的循环再生情况,发现上述氟催化剂在经过9次循环后损失金属铑的量达4.2%,相当于每kg产物损失0.6mg铑。在这点上,氟两相体系氢甲酰化还无法与水两相体系相比,在水两相体系中,每kg产物损失铑仅为 -10⁻³mg^[3]。

催化剂 Rh/P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃ 也用于在高沸点氟溶剂中连续的乙烯氢甲酰化反应,可以连续的除去丙醇。Rh/P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃ 的长期稳定性(60d)要好于 Rh/PPh₃^[13]。Rh/P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃ 也是第一个对高或低分子量的烯烃氢甲酰化反应都适用的催化剂体系,对高或低分子量的醛都能方便地分离。也首次证明在高沸点溶剂中使用同一催化剂体系可以对高和低沸点产物进行分离。

3.2 氟两相催化氧化反应

氟两相催化特别适用催化氧化反应^[14]。氟两相体系催化氧化反应原理如图3所示。

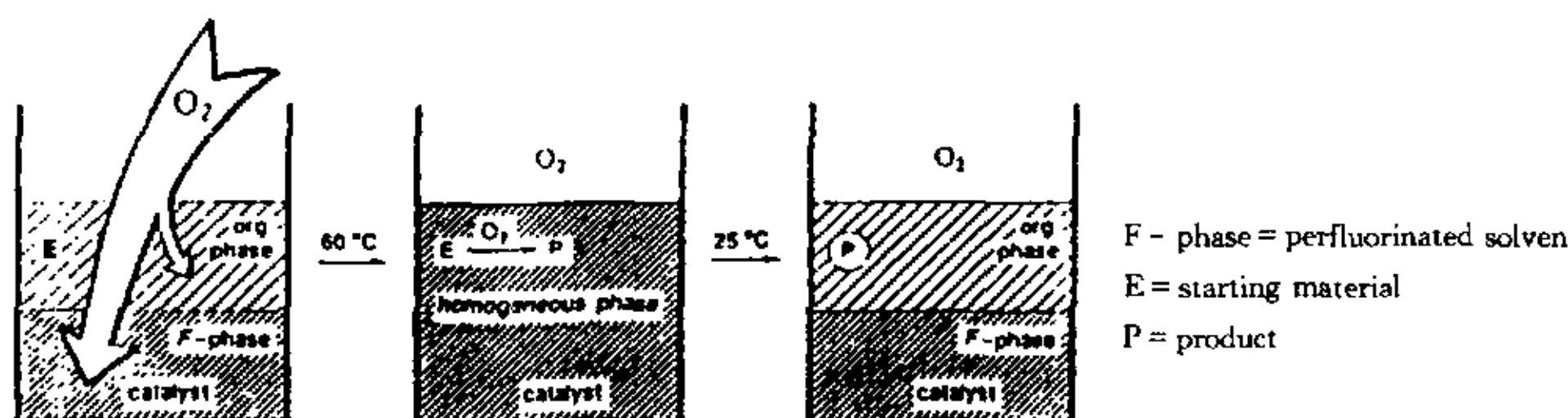


图3 氟两相体系催化氧化反应原理

Fig. 3 Principle of the FBS oxidation

氧气在氟溶剂中良好的溶解性为氟溶剂中的氧化反应提供了条件,并且氟代烷极耐氧化。绝大多数氧化反应生成极性产物,在氟溶剂中溶解度低,更易于分离。Pozzi^[15]等用可溶于氟溶剂的 Co-全氟代四烷基卟啉配合物为催化剂,以反应物:催化剂高达 1 000:1 的比率进行烷基烯的环氧化反应(需要一定量的乙醛,最好是异丁基乙醛作还原剂),氟催化剂显示了非常好

的活性和选择性。环链烯时产率高达100%，癸烯-1时产率达60%。UV-VIS光谱测试结果表明，Co-卟啉配合物催化剂在反应结束后仍几乎全部留在氟相中，可被循环使用。

Khochel等人报导了用全氟代烷烃作氟溶剂，用Ni的氟代配合物作催化剂进行金属有机配合物的催化氧化反应。有机铈被氧化成为聚功能化过氧化氢^[6,16]，有机硼被氧化成醇^[6,17]。用Ni、Ru的氟代配合物作催化剂，把乙醛氧化成乙酸，硫醚氧化成亚砷或砷^[6,17]。用Rh-全氟代二酮配合物作催化剂进行环链烯烃的环氧化反应(同样在脂肪族醛的存在下)^[18]，60℃以上反应体系是单一液相，催化剂没有析出，仅有稍许陈化。Vincent^[19]报导了在O₂和特丁酸存在下，用Mn、Co-1,4,7-[C₈F₁₇(CH₂)₃]₃-1,4,7-三-氮杂环壬烷配合物作催化剂，氟两相催化氧化环己烯成环己烯-2-醇-1。催化剂活性较高，再生也非常成功，但选择性较低。

3.3 氟两相催化硼氢化反应

Wilkinson催化剂的氟代同系物RhCl[P(*m*-C₆H₄(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₃]₃可作为催化剂用于氟两相催化中的硼氢化反应^[1,20]。如烯烃和炔烃的催化硼氢化反应^[20]。25~40℃，1~40h，仅有0.01mol%~0.25mol%催化剂就很有效。烷基硼和烯基硼从氟催化剂中分离出来，随后加入H₂O₂/NaOH，再被转化成醇进入产物相。烷基烯与儿茶酚硼氢化物在上述催化剂存在下反应^[20]，产物为烷基硼儿茶酚，可进一步被H₂O₂直接氧化成醇。上述反应的催化剂均留在氟相中重复使用，活性损失很小，转化数高达8500。

3.4 氟两相催化氢化反应

催化剂RhCl[P(*m*-C₆H₄(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₃]₃也可用于有机化合物与过渡金属氢化物的氟两相催化氢化反应。由CF₃C₆F₁₁和甲苯组成氟两相体系，催化剂溶于氟相，反应物环十二烯溶于甲苯相中，在101325PaH₂，45℃条件下反应，产物为环十二烷，产率94%，转化数120，留在氟相中的催化剂可重复使用^[21]。

氟代有机锡氢化物{[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃SnH}溶于三氟代甲苯中，加入还原试剂NaC-NBH(AIBN)，与卤代烃进行氟两相催化还原反应，卤代烃被还原为烃^[21]。

3.5 其他相关方面

氟两相催化条件下Pd-氟代烷基苯基膦配合物^[22]对溴或碘代芳香基钯的交联反应有催化活性。催化剂循环使用多次后损失很小，催化活性比非氟代烷基取代的同系物要高。这可能是因为氟取代后P原子上电子密度降低，有利于这些偶联反应中的还原消除。

氟两相催化非常适用于反应物是非极性而产物是高级性的反应。非极性反应物在氟相中有较高的溶解度，而产物在氟相中不易溶解，容易分离出去。随着反应程度的增加，极性的产物量增加，更易于进行分离。当反应物在氟相中的溶解度较低时，化学反应也可在界面进行，加入适当的相转移试剂对这样的反应是有利的。一些不使用过渡金属催化剂的反应体系也尝试利用氟两相分离技术并已作了很多研究。例如Schultz等^[23]建议进行环己烯的光引发单线态氧化反应。还有报导利用氟相可溶的高聚物从非氟相反应混合物中分离试剂和催化剂^[29]”

氟两相催化的基础是氟溶剂与其它有机溶剂的低混溶性。通过体系相图可以得到氟溶剂与其它有机溶剂的混溶性和临界温度T_c(两相全部混溶的最低温度)的情况。已研究了若干氟两相催化体系的相图^[7]，结果表明，在靠近介但低于T_c时已有相当多的氟溶剂溶解在有机相里，这时必将导致氟两相催化剂的损失。一般对两相体积相等的氟两相体系，相分离温度靠近T_c。可以由Hildebrand-Scatchard理论(或称为Regular溶液理论)粗略计算得出T_c值。目前因氟催化剂在非氟相中的溶解(微溶而非绝对不溶)导致的损失量的研究还较少。氟催化剂的相分配从经济的观点看也是极其重要的。氟催化剂肯定要比非氟催化剂价格更贵，但是氟催化剂如果能很好的再生(延长使用寿命，减少损失)，从长远看将会是便宜的。

4 预测与展望

氟两相催化体系现在已经得到了具有实际应用的应用。从氟溶剂到水的多种两相体系也为试剂和催化剂的设计者提供了更大的选择性。氟两相催化体系能在温和条件下从产物中完全分离出试剂或催化剂的能力,将扩大液相催化剂或试剂在工业上的应用,也将推进新的具有更高选择性的试剂或催化剂的设计和合成。已经预测了更多的氟两相催化反应过程。尤其在不对称催化领域里,氟两相催化及提取技术对于非常昂贵的带有手性配体的催化剂的再生是非常重要的。不对称转变的手性氟试剂和氟催化剂为重要的生物分子的合成提供了新的方式(路线)^[3]。另一个极具发展前景并已取得一定成果领域是对有机物分子进行选择性功能化的氟试剂和氟催化剂的开发。氟两相催化为一些作为有机大分子母体或中间体的有机小分子的合成提供了新的有效途径^[3]。用氟萃取技术从水、碳氢化合物或两者中提取毒性金属是环境化学的一个新方向,特别是提取放射性原子的氟试剂的发展,更为引人注目^[4]。如已制备出全氟代烷作为分离铀同位素的溶剂。还有人将氟两相催化用于生物过程,如利用氟试剂萃取吸收有毒或有害健康的物质,或利用氟试剂和催化剂通过化学转变解除其毒性使其无害^[4]。在生物体系中使用氟试剂和氟催化剂扩展了对人造血液替代品和药物衍生物的研究^[4]。生物分子在高氟代碳链化合物载体上的固定化已成功的用于层析技术,结果显示固定在氟载体上的氟化酶仍保留原活性的70%^[5]。在未来,氟两相催化体系的应用前景将更为广阔。

参考文献:

- 1 Horvath I T, Rabai J. Facile catalyst separation without water: fluoros biphase hydroformylation of Olefins[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1994, 266(7):72 - 74.
- 2 Comils B. Fluorous biphase system—the new phase-separation and immobilization technique[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1997, 36(19):2057 - 2059.
- 3 Wolf E D, Koten G V, Deelman B J. Fluorous phase separation techniques in catalysis[J]. *Chem Soc Rev*, 1999, 28:37 - 41.
- 4 Horvath I T. Fluorous biphase chemistry[J]. *Acc Chem Res*, 1998, 31(10):641 - 650.
- 5 Sadtler A, Jeger P, Wipf P, Curran D P. Fluorous synthesis: fluoros protocols for the ugi and biginelli multicomponent condensations[J]. *J. Org. Chem*, 1997, 62(9):2917 - 2924.
- 6 Klement I, Lutjens H, Knochel P. Transition metal catalyzed oxidations in perfluorinated solvents[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1997, 36(13/14):1454 - 1456.
- 7 Hughes R P, Trujillo H A. Selective solubility of organometallic complexes in saturated fluorocarbons, synthesis of cyclopentadienyl ligands with fluorinated ponytails[J]. *Organometallics*, 1996, 15:286 - 294.
- 8 Richter B, Deelman B J, Koten G. Fluorous biphasic hydrogenation of 1-alkenes using novel fluoros derivatives of Wilkinson's catalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis A*, 1999, CHEMICAL 145:317 - 321.
- 9 Dinh L V, Gladysz J A. Transition metal catalysis in fluoros media: extension of a new immobilization principle to biphasic and monophasic rhodium-catalysis[J]. *Tetrahedron Letters*, 1999, 40:8995 - 8998.
- 10 Guillevis M A, Arif A M, Horvath I T, Gladysz J A. Synthesis, structure and oxidative additions of a fluoros analogue of Vaska's complex, *trans*-[IrCl(CO){P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃]₂—altered reactivity in fluorocarbons and implication for catalysis[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1997, 36:1612 - 1615.
- 11 Bergreiter D E, Franchina J G. A soluble fluoros phase polymer support[J]. *Chem Commun*, 1997, 16(21):1531 - 1532.
- 12 Studer A, Hanida S, Curran D P. Fluorous synthesis: a fluoros-phase strategy for improving separation efficiency in organic synthesis[J]. *Science*, 1997, 275(7):823 - 826.
- 13 Horvath I T, Kiss G, Cook R A, et al. Molecular engineering in homogeneous catalysis: one-phase catalysis cou-

- pled with biphasic catalyst separation. the fluorosoluble $\text{HRh}(\text{CO})\{\text{P}[\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3]_3\}$ hydroformylation system[J]. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(13):3133 - 3143.
- 14 Horvath I T, Rabai J. Exxon Research and Engineering Comp[P]. US Patent 5463082.
 - 15 Pozzi G, Montanari F, Quici S. Cobalt Tetraarylporphyrin-catalysed epoxidation of alkenes by dioxygen and 2-methylpropanal under fluorosoluble biphasic conditions[J]. *Chem Commun*, 1997, (1):69 - 70.
 - 16 Pozzi G, Banfi S, Manfredi A, Montanari F, Quici S. Epoxidation catalysts for fluorosoluble biphasic synthesis and properties of two Mn(-)-tetraarylporphyrins bearing perfluoroalkylamido tails[J]. *Tetrahedron*, 1996, 52(36):11879 - 11888.
 - 17 Bergbreiter D E, Franchina J G, Case B L. Fluoroacrylate-bound fluorosoluble hydrogenation catalysts [J]. *Organic Letters*, 2000, 2(3):393 - 395.
 - 18 Klement I, Lutjens H, Knochel P. Transition metal catalyzed oxidations in perfluorinated solvents[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1997, 36(13/14):1454 - 1456.
 - 19 Vincent J M, Rabion A, Yachandra V K, Fish R H. Fluorosoluble biphasic catalysis: complexation of 1, 4, 7- $[\text{C}_8\text{F}_{17}(\text{CH}_2)_3]_3$ -1, 4, 7-Triazacyclononane with $[\text{M}(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2)_2\text{CO}_2]_2$ (M = Mn, Co) to provide perfluoroheptane-soluble catalysts for alkane and alkene functionalization in the presence of t-BuOOH and O_2 [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1997, 36(21):2346 - 2349.
 - 20 Juliette J J J, Horvath I T, Gladysz J A. Transition metal catalysis in fluorosoluble media: practical application of a new immobilization principle to rhodium-catalyzed hydroboration[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1997, 36(15):1610 - 1612.
 - 21 Fish R H. Fluorosoluble biphasic catalysis: a new paradigm for separation of homogeneous catalysis from their reaction substrates and products[J]. *Chem Eur J*, 1999, 5(6):1677 - 1680.
 - 22 Kampa J J, Nail J W, Lagow R J. The synthesis of tris(perfluoroalkyl)-phosphanes[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1995, 34:1241 - 1243.
 - 23 Dimagno S G, Dussault P H, Schultz J A. fluorosoluble biphasic singlet oxygenation with a perfluoroalkylated photosensitizer[J]. *J Am Chem Soc*, 1996, 118:5312 - 5313.

(责任编辑:黄 澜)

Application of fluorosoluble biphasic in catalysis

LIU Peng-jun

(Department of Chemistry, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

Abstract: The FBC (fluorosoluble biphasic catalysis) is a new nonaqueous immobilization and phase-separation technique. Above a certain temperature, the FBC mixes to form a single phase and thus provides the best conditions for the desired reaction. The reaction system is again biphasic upon subsequent cooling, catalyst recovery can then be achieved and organic reaction products can be readily separated. For the unique and environmentally friendly character, FBC shows a wide application in many areas. In this paper, the concept, specific properties of FBC are introduced. The progress in the research of FBC on catalysis, organic synthesis, phase separation of products are reviewed, and further applications of FBC are also predicted.

Key words: fluorosoluble biphasic catalysis; homogeneous catalyst immobilization; phase-separation; fluorocarbon solvents