

# 氟两相催化反应\*

钱 华 ,吕春绪\* ,叶志文

(南京理工大学 化工学院 江苏 南京 210094)

**摘要** :氟两相体系(FBS)是一种新的相分离和固定化技术,独特且对环境友好的性能使FBS在诸多领域显示出广泛的应用前景。该文介绍了FBS的概念、特性,对FBS在催化反应方面的研究进展进行了综述,并对其应用前景作了预测。引用文献34篇。

**关键词** :氟两相体系 ;全氟溶剂 ;相行为

中图分类号 :O627.1 文献标识码 :A 文章编号 :1003-5214(2006)04-0362-06

## Fluorous Biphasic Catalysis

QIAN Hua ,LÜ Chun-xu ,YE Zhi-wen

(School of Chemical Engineering ,Nanjing University of Science and Technology ,Nanjing 210094 ,Jiangsu ,China)

**Abstract** :Fluorous biphasic system(FBS) represents a new phase separation and immobilization technique. For its unique and environmentally-friendly performance ,FBS shows a wide application in many areas. In this paper ,the concept and characteristics of FBS are introduced ,the progress in research of FBS for catalytic reactions is reviewed ,and the further application of FBS is also predicted. 34 references are cited.

**Key words** :fluorous biphasic system ;perfluorinated solvents ;phase behavior

**Foundation item** :National defence committee of science and technology "tenth five year plan" pre-study item(40406020103)

目前绿色有机合成化学,即环境友好的有机合成方法,正成为当代化学的一个重要内容。氟两相催化(FBC, fluorous biphasic catalysis)是指在氟两相体系(FBS, 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和相分离技术,于1994年由Horvath<sup>[1]</sup>首次使用。氟两相催化具有反应活性高、选择性高的特点,而且能实现在简单而温和的条件下对所用有机金属催化剂分离和重复使用<sup>[2]</sup>。在提高反应效率、方便地进行相分离,使均相催化剂多相化而提高反应物和催化剂的利用率,及减少环境污染等方面,氟两相体系都具有不可比拟的优点。但目前国内对这方面的研究和相关报道还很少。本文就近年来氟

有机两相催化研究的最新进展进行了评述,并对其发展动态作了展望,以期与同行共同切磋。

### 1 氟两相体系的组成

氟两相体系包括3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),以及在氟溶剂(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)或氟代碳氢化合物<sup>[1]</sup>。它们具有化学惰性、热稳定性、阻燃性、无毒性、非极性、较低的分子间作用力、低表面能、较宽的沸点范围以及生物相容性等性质,即使在蒸发温度下也能稳定存在,且具有溶解大量非极性

\* 收稿日期 2005-09-10 ;定用日期 2005-11-03

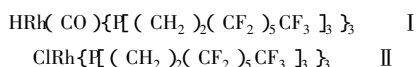
基金项目 :国防科工委“十五”预研项目(40406020103)

作者简介 :钱 华(1981-)男,博士研究生,师从吕春绪教授,现从事精细化学品的制备与应用研究,E-mail:njzqianhua@hotmail.com,联系人:吕春绪,教授,电话:025-84315601。

反应物的能力,所以是一种优良的反应介质。在室温下,高氟代碳链化合物与大多数通常的有机溶剂如丙酮、四氢呋喃、甲苯、乙醇等的混溶性都很低,可以与这些有机溶剂组成液-液两相体系即氟两相体系。其中氟相含有能选择性地溶解于其中的催化剂或试剂(反应物),化学反应过程主要在此相中进行并由其控制。

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。研究表明,为使其能在氟相中有足够的溶解度,氟相可溶的催化剂配体上氟的质量分数应大于 60%<sup>[2]</sup>。氟试剂和氟催化剂可通过对碳氢化合物的氟代来修饰,也可以利用氟代碳链化合物的功能化或新的合成来制备。其“亲氟”性可以通过在其分子的适当位置联接数量、形状和大小都合适的氟代分支部分而改变。经常使用的氟代分支是全氟代己烷基(C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>)和全氟代辛烷基(C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>),带支链的全氟代烷基一般较少使用。由于 CF<sub>3</sub> 基团较高的电负性,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多个—CH<sub>2</sub>—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。

目前已制备了多种氟试剂和氟催化剂,如氟相可溶的氟代膦<sup>[1,3]</sup>、氟代亚磷酸盐<sup>[1]</sup>、氟代酞菁染料<sup>[1]</sup>、氟代环戊二烯<sup>[2]</sup>、氟代卟啉<sup>[4,5]</sup>、氟代二酮<sup>[6]</sup>、氟代联吡啶<sup>[7]</sup>等试剂,也合成了若干种过渡金属氟代配合物催化剂,如氟代 Wilkinson 催化剂 I、II<sup>[1,8]</sup>,还有以氟相可溶的高聚物为载体的氟催化剂,如含氟丙烯酸酯聚合物在氟两相体系中用作氢化催化剂<sup>[9]</sup>。但目前已见报道的氟催化剂的合成方法还为数较少。



## 2 氟两相体系原理

氟两相体系催化反应的原理如图 1 所示。

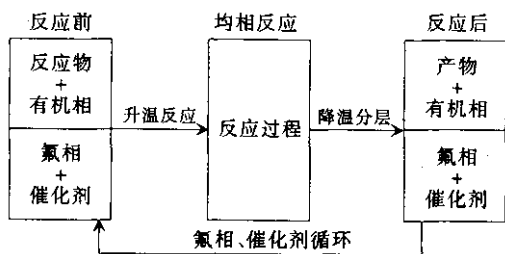


图 1 氟两相体系催化反应的基本原理  
Fig. 1 Principle of fluorobiphasic catalysis

将催化剂固定在氟相,反应物溶于有机相,在合适的全氟溶剂/有机溶剂体系中,加热使两相体系变成均相,从而使反应在均相中进行。反应完成后,降低温度,又分成两相,通过简单的相分离就能方便地分出产物的(有机相)和回收催化剂(氟相),不需进一步处理就可将含催化剂的氟相用于新的反应循环。

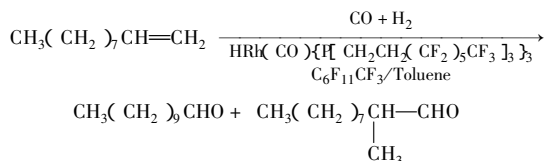
氟两相体系的独特之处在于在较高温度下,氟两相体系中的氟溶剂相能与有机溶剂相很好地互溶成单一相,从而为在其中进行的化学反应提供优良的均相反应条件。反应结束后降低温度,体系又恢复为两相,含催化剂的氟相与含有机产物的有机相可以方便地进行分离。这样,只需单相分离而无须将催化剂锚定在固定基(载体)上,就实现了均相催化剂的多相化或固定化,留在氟相中的催化剂和未反应试剂可高效地再循环利用<sup>[10]</sup>。

氟两相体系的应用范围非常广泛。因为气体在氟相的溶解度比在有机相中高得多,有利于提高反应速度,因此,它适用于反应物为气体的反应;高极性产物的形成则有利于氟相和有机相的两相分离,因此,氟两相体系也适用于将非极性反应物转变成高极性产物的反应;对于在水中溶解度低的反应物,扩散到水中受限制或对水敏感,而不能在水两相体系中进行反应,在氟两相体系中进行是非常有利的;另外,由于全氟溶剂的高度惰性,不会与金属催化剂配位,还有可能提高催化剂的稳定性和催化活性。

## 3 氟两相催化反应

### 3.1 氢甲酰化反应

氟两相催化第一次最成功的应用实例是烯烃的氢甲酰化反应。该反应是利用烯烃、CO 和 H<sub>2</sub> 生产醇和醛。此前该反应过程是在水两相体系中的。尽管水溶性的催化剂可以方便地从高碳醛中分离出来,但由于高碳烯烃在水中溶解度很低,当碳原子数大于 7 时水两相体系无法使用。而经氟代修饰的膦-铑催化剂非常适用于高碳烯烃的氢甲酰化反应,它们在氟溶剂中的溶解度较高,并可以从产物中方便地分离出来。1994 年 Horvath 等制备了铑的络合物 I<sup>[1]</sup>,并成功地用于催化在氟两相体系中的 1-癸烯的氢甲酰化,得到了满意的结果。反应条件为:温度 100 °C,压力 10 MPa, n(CO):n(H<sub>2</sub>) = 1:1 时,进行氟两相催化反应,反应式为:



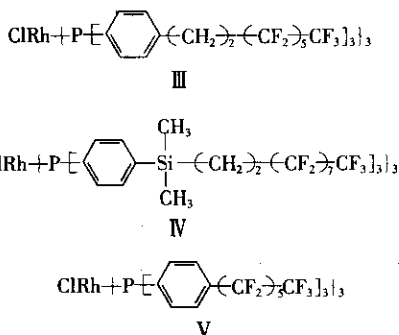
Horvath 还对 Rh/P[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>3</sub>、Rh/

$[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3$  及  $\text{Rh}/\text{PPh}_3$  3 种催化剂的催化活性和选择性做了对比。

研究表明,这 3 种催化剂都是均相催化。以铑络合物 I 作催化剂在  $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CF}_3$  中的结构与  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  在甲苯中及  $\text{HRh}(\text{CO})[\text{P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3]_3$  在水中的情况相似。动力学研究显示,该反应对铑和 1-癸烯都是一级反应。产物中正、异构比为 2.9(在高碳链烯中此比值要更高一些),且随膦浓度的增加而增加<sup>[11]</sup>,略高于用非氟代催化剂在非氟条件下反应的正、异构比 2.3。催化剂的回收极为方便,只需简单的相分离即可,经连续 9 次的反应/分离操作,总的 TON[ turnover number  $n$  (醛)/ $n$  (Rh)] 达到 35 000,而每生成 1 mol 十一醛只有  $1.18 \times 10^{-6}$  mol 的铑流失。络合物 I 比  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  稳定得多,可连续使用 60 d。络合物 I 是第一个同时能用于催化高级烯烃和低级烯烃氢甲酰化并极易回收的催化剂。

### 3.2 氢化反应

Wilkinson 催化剂的氟代类似物 III 能作为烯烃氢化的催化剂<sup>[12]</sup>。在全氟甲基环己烷/甲苯两相体系中,催化剂摩尔分数为 0.8% ~ 1.1%(催化剂用量占体系总摩尔量的百分数,以下同)时,在 45 °C、10 325 Pa  $\text{H}_2$  压下氢化 8 ~ 26 h,各种烯烃的氢化产率为 78% ~ 87%,催化剂回收使用 3 次,催化活性没有明显降低。在氟两相体系中,催化剂 IV 的回收极为方便,回收使用 9 次催化活性不仅没有降低,反而有明显增高,这可能是由于 Rh 的非零级速度效应和全氟溶剂的流失所致。以 V 作催化剂,进行烯烃的氟两相催化氢化也能得到相似的结果<sup>[13]</sup>。



Bergbreiter 等报道了氟代聚合物与 Rh 形成的络合物催化烯烃的氟两相氢化反应<sup>[9]</sup>(图 2),他们将含氟聚合物的 *N*-丙烯氟琥珀酰亚胺转化成磷化氢配体,然后通过氨化用 *N*-丙烯氟琥珀酰亚胺活化过的酯和 Rh 交换,制得类似 Wilkinson 的催化剂。结果表明,氟代聚合物-Rh 络合物的催化活性与均相催化剂相似,催化剂的回收也极为方便,Rh 几乎没有流失,回收使用 10 次,催化活性没有明显降低。

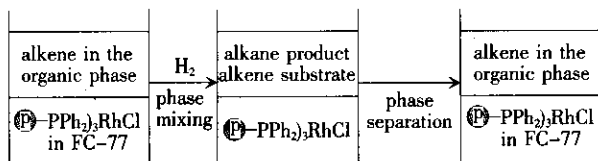


图 2 氟两相氢化反应示意图

Fig. 2 Fluorous biphasic hydrogenation

### 3.3 氧化反应

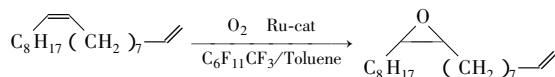
氟两相催化特别适用催化氧化反应。氧气在氟溶剂中良好的溶解性为氟溶剂中的氧化反应提供了条件,并且氟代烷极耐氧化。绝大多数氧化反应生成极性产物,在氟溶剂中溶解度低,易于分离。

Pozzi 等<sup>[5]</sup>用可溶于氟溶剂的 Co-全氟代四烷基卟啉配合物作催化剂,以  $n$ (反应物): $n$ (催化剂) = 1 000:1 的配比进行烷基烯的环氧化反应,氟催化剂显示出非常好的活性和选择性。环链烯的产率高达 100%,1-癸烯的产率达 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分配在氟相中,可循环使用。类似的 Mn-配合物催化剂在水两相体系中对烯烃的环氧化反应,也显示了较高的活性和选择性。

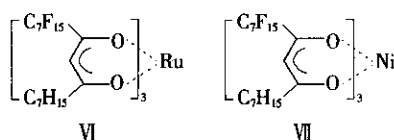
Klement 等<sup>[6]</sup>用全氟代烷烃作氟溶剂,用 Ni 的氟代配合物作催化剂进行金属有机配合物的催化氧化反应,有机硼被氧化成醇。用 Ni、Ru 的氟代配合物作催化剂,把乙醛氧化成乙酸,硫醚氧化成亚砷或砷。用 Rh-全氟代二酮配合物作催化剂,进行了环链烯烃的环氧化反应。

Vincent 等<sup>[14]</sup>在  $\text{O}_2$  和特丁酸存在下,用 Mn、Co-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。

氟代钌络合物 VI 是烯烃环氧化反应的极好催化剂<sup>[6]</sup>。在 FBS 中,以摩尔分数为 5% 的 VI 为催化剂,在异丁醛存在下,多种二取代烯烃均被氧气氧化生成环氧化物,反应式为:



反应体系为均相,冷却后,倒出含产物的有机层,就能回收氟相和催化剂。该催化剂对一取代烯烃的活性很低,因此,当分子中同时存在二取代和一取代双键时,能选择性地二取代双键转变成环氧化物。

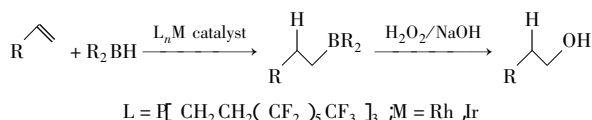


在  $O_2$  下, 氟代镍催化剂 VII 能催化多种脂肪醛和芳香醛氧化成相应的羧酸<sup>[6]</sup>。在反应温度下, 甲苯/全氟萘烷两相体系成为一相, 将反应混合物冷至室温, 发生相分离, 检测不到催化剂的流失, 回收使用 6 次后, 催化活性仅降低 17%。在异丁醛的存在下, 氟代镍催化剂也用于催化  $O_2$  氧化硫醚成相应的亚砷和砷。氟两相体系中, 氟代多氮大环的几种过渡金属 (Mn, Co, Cu) 络合物均能用于催化烯丙位氧化及烷烃的氧化<sup>[15, 16]</sup>。

### 3.4 硼氢化反应

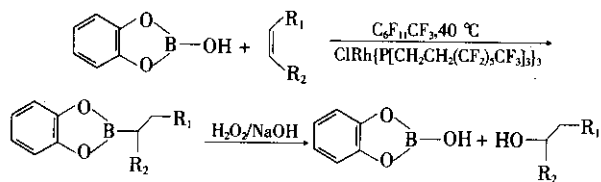
氟两相体系也用于铑催化的硼氢化反应<sup>[17]</sup>。

如烯烃和炔烃的催化硼氢化反应, 在 25 ~ 40 °C 反应 1 ~ 40 h, 催化剂摩尔分数仅为 0.01% ~ 0.05%, 产率高达 95%。



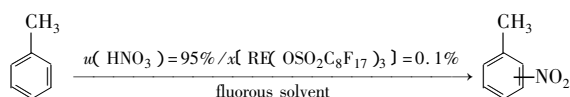
烷基硼和烯基硼从氟催化剂中分离出来, 随后加入  $H_2O_2/NaOH$ , 再被转化成醇进入产物相 (产率 92% ~ 97%)。催化剂溶液重复使用 3 次循环的 TON 为 2 409, 活性损失很小, 原子吸收分析表明, 每次循环仅有摩尔分数为 0.2% ~ 0.4% 的催化剂损失。

烯烃、儿茶酚硼烷和溶于催化剂的  $C_6F_{11}CF_3$  在搅拌下发生反应。烷基硼烷经有机溶剂萃取后与  $H_2O_2/NaOH$  反应成醇, 产率达到 77% ~ 90%<sup>[17]</sup>。对降冰片烯 (反应时间 1 h), 催化剂经 3 次循环使用, 催化剂的活性没有降低, TON 为 2 409。原子吸收分析表明, 每个循环铑催化剂的流失率为 0.4%, 即每生成 1 mol 加成产物仅消耗  $4.5 \times 10^{-6}$  mol 催化剂。



### 3.5 硝化反应

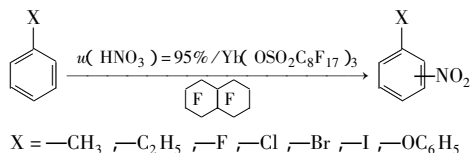
将氟两相体系运用于硝化反应是一个全新的领域。Yi 将氟两相体系运用于芳香族化合物的亲电硝化反应中, 研究了以全氟辛基稀土金属磺酸盐  $[RE(OSO_2C_8F_{17})_3]$  ( $RE = Sc, Y, La \sim Lu$ ) 为氟代催化剂在全氟萘烷 ( $C_{10}F_{18}$ , 顺式与反式的混合物) 中用硝酸对甲苯进行的氟两相硝化反应<sup>[18]</sup>。



实验考察了在不同催化剂的存在下甲苯的硝化, 证明在全氟辛基稀土金属磺酸盐的催化作用下,

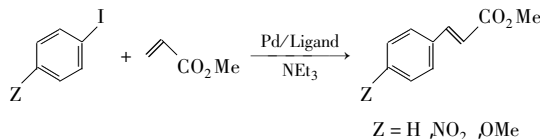
硝基甲苯的得率和硝化产物中对位异构体的比例都有较大的提高。其中全氟辛基磺酸铈是最有效的氟代催化剂。硝化产物中对位产物和邻位产物的质量比从原来的 0.56 ~ 0.62 提高到 0.92。

同时还考察了苯环上带有邻对位定位基的芳烃的氟两相硝化反应, 研究表明, 反应温度、有机相和氟相的体积比 ( $V_{\text{氟相}}/V_{\text{有机相}}$ )、体系中水的含量, 均对氟两相硝化区域选择性有较大影响。



### 3.6 Heck 反应

氟代钯络合物可用于氟两相 Heck 反应<sup>[19]</sup>。在全氟辛烷中, 将  $Pd_2(dba)_3$  或  $Pd(OCOCH_3)_2$  与氟代膦 VIII ~ X ( $n(Pd):n(P) = 1:2$ ) 于室温搅拌 30 min 原位形成氟代钯催化剂, 然后加入含反应物的乙腈溶液, 将两相体系在 80 °C 搅拌 4 h, 将反应混合物冷至 0 °C, 倒出含产物的乙腈溶液, 钯催化剂仍保留在氟相中, 反应具有高产率和高选择性。

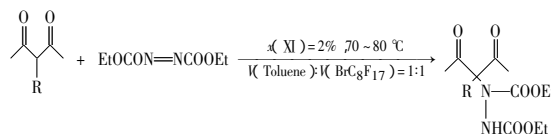


氟代膦的结构式:  $P-(C_6H_4-R)_3$

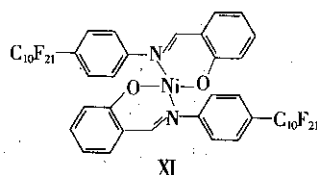
VIII:  $R = OCH_2C_7F_{15}$ , IX:  $R = C_6F_{13}$ , X:  $R = O(CH_2)_2OCH_2[OCF(CF_3)CF_2]_p(OCF_2)_qOCF_3$  ( $p = 3.38, q = 0.11$ )

### 3.7 共轭加成反应

在  $\alpha$  (氟代镍络合物 XI) = 2% 的条件下, 在溴代全氟正辛烷和甲苯两相体系中, 乙酰丙酮在偶氮二羧酸二乙酯上加成。



从甲苯层中分出的产物不需进一步纯化, 产率可达 96%, 含催化剂的氟相可重新用于新的反应循环, 催化剂重复使用 4 次不影响催化活性<sup>[20]</sup>。由于水杨醛 Schiff 碱的镍络合物能催化 Michael 加成反应, 因此, 络合物 XI 能催化氟两相的 Michael 反应。



### 3.8 氢硅化反应

Wilkinson 催化剂的氟代类似物 II 还能作为酮

或烯酮的氢硅化反应催化剂<sup>[21]</sup>。如图 3 所示,在  $x$  ( II )=0.8% 的条件下,以全氟甲基环己烷为氟相,己烷或乙醚为有机相,在室温时就能形成均相,烯酮

与  $\text{PhMe}_2\text{SiH}$  只需 1 h 就能完成反应,1- $\beta$ -氢硅化产物烯醇硅醚为主要产物。将反应混合物冷至  $-30^\circ\text{C}$  后再进行相分离,就可方便地回收催化剂。

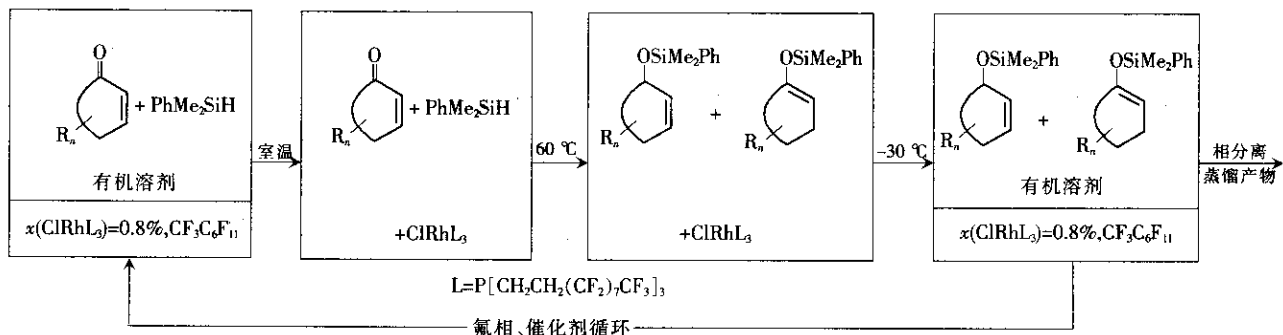


图 3 氢硅化反应

Fig. 3 Hydro-silylation

### 3.9 自由基反应

这类反应包括:氟代镍络合物催化 Kharasch 反应<sup>[22]</sup>;在含氟多胺-Cu( I )络合物催化下,不饱和三氯酯的环合内酯<sup>[23]</sup>;在氟两相体系中,含氟多胺-Cu( I )络合物催化原子转移活性游离基聚合( atom-transfer living radical polymerization )<sup>[24]</sup>;在  $\text{NaCNBH}_3$  存在下,氟代锡氢(  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2$  )<sub>3</sub>SnH 可催化卤代烃的还原脱卤<sup>[25]</sup>、Giese 反应<sup>[26]</sup>和羟甲基化反应<sup>[27]</sup>。

### 3.10 其他反应

此外,氟两相体系还广泛用于烯丙位取代反应<sup>[28]</sup>,环丙烷化反应<sup>[29]</sup>,Friedel-Crafts 酰化反应<sup>[30]</sup>,C—C 交叉偶联反应<sup>[31]</sup>,烯醇钐盐的不对称质子化<sup>[32]</sup>,芳醛的不对称烷基化反应<sup>[33,34]</sup>等。

## 4 预测与展望

虽然氟反应体系仍处于初始阶段,但许多研究成果表明氟催化剂和氟反应物在有机合成上的应用潜力巨大。全氟溶剂特殊的物理和化学性质对合成反应产生了积极影响,能提高产率,增强反应活性和选择性。更重要的是它可在温和的条件下实现反应物或催化剂与目标产物的完全分离,大大拓宽了过渡金属催化剂在工业生产中的适用性。据此可设计合成高选择性催化剂和新型反应物,或者对现有催化剂及反应物改性,使之适用于氟相反应体系。

氟反应体系工业化应用仍然面临两大障碍:(1)全氟溶剂及催化剂的应用可能造成的环境影响(因为它们极为稳定,不易被降解)(2)氟反应物及氟催化剂价格昂贵。因此,工业规模的氟反应体系(如消除泄露、污水的全封闭循环等)必须深入研究。此外,还要探求氟反应物和氟催化剂经济有效

的合成方法,如开发用于不对称合成的手性反应物和催化剂,以催化剂循环利用带来的效益补偿最初的合成耗费等。

随着人们对氟反应体系的深入研究,它将在有机合成上获得更广泛的应用。

### 参考文献:

- [1] I T Horvath, J Rabai. Fluorous biphase chemistry[ J ]. Science , 1994 266 72 - 74.
- [2] R P Huhges, H A Trujillo. Selective solubility of organometallic complexes in saturated fluorocarbons. Synthesis of cyclopentadienyl ligands with fluorinated ponytails[ J ]. Organometallics ,1996 ,15 ( 1 ) 286 - 294.
- [3] J J Kampa, J W Nail, R J Lagow. New catalyst for the enantioselection in fluorous biphase systems[ J ]. Angew Chem Int Ed Engl ,1995 34( 11 ) :1241 - 1243.
- [4] I T Horvath. Fluorous biphase chemistry[ J ]. Acc Chem Res , 1998 31( 10 ) 641 - 650.
- [5] G Pozzi, F Montanari, S Quici. New catalyst in fluorous phase[ J ]. Chem Commun ,1997( 1 ) 69 - 70.
- [6] I Klement, H Lutjens, P Knochel. Transition metal catalyzed oxidations in perfluorinated solvents[ J ]. Angew Chem Int Ed Engl ,1997 36( 13 ) :1454 - 1456.
- [7] N Garelli, P Vierling. Synthesis of new amphiphilic perfluoroalkylated bipyridines[ J ]. J Org Chem ,1992 ,57( 11 ) : 3046 - 3051.
- [8] J J J Juliette, J T Horvath, J A Gladysz. Fluorous phase in organic reaction[ J ]. Angew Chem Int Ed Engl ,1997 ,36( 15 ) :1610 - 1612.
- [9] D E Bergbreiter, J G Franchina, B L Case. Fluoroacrylate-bound fluorous-phase soluble hydrogenation catalysts[ J ]. Org Lett 2000 , 2( 3 ) 393 - 395.
- [10] E D Wolf, G V Koten, B J Deelman. New catalysts in fluorous biphasic conditions[ J ]. Chem Soc Rev ,1999 28 37 - 41.
- [11] I T Horvath, G Kiss, R A Cook, et al. Molecular engineering in homogeneous catalysis :one-phase catalysis coupled with biphase catalyst separation. The fluorous-soluble  $\text{HRh}(\text{CO})\{\text{P}[\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3]_3\}$  hydroformylation system[ J ]. J Am Chem Soc , 1998 ,120( 13 ) 3133 - 3143.

- [ 12 ] D Rutherford ,J J J Juliette ,C Rocaboy ,*et al.* Fluorous phase approach[ J ]. *Catalysis Today* ,1998 ,42 :381 - 386.
- [ 13 ] E G Hope ,R D W Kemmitt ,D R Paige ,*et al.* Fluorous-phase soluble hydrogenation catalysts[ J ]. *J Fluorine Chem* ,1999 ,99 :197 - 199.
- [ 14 ] J M Vincent ,A Rabion ,V K Yachandra *et al.* Catalysis in fluorous media( II ) [ J ]. *Angew Chem Int Ed Engl* ,1997 ,36 ( 34 ) :2638 - 2642.
- [ 15 ] G Pozzi ,M Cavazzini ,S Quici *et al.* Metal complexes of a tetraazacyclotetradecane bearing highly fluorinated tails : new catalysts for the oxidation of hydrocarbons under fluorous biphasic conditions[ J ]. *Tetrahed Lett* ,1997 ,38 :7605 - 7609.
- [ 16 ] J M Vincent ,A Rabion ,V K Yachandra *et al.* Catalysis in fluorous media( I ) [ J ]. *Angew Chem Int Ed Engl* ,1997 ,36 ( 33 ) :2346 - 2349.
- [ 17 ] J J J Juliette ,D Rutherford. Transition metal catalysis in fluorous media : practical application of a new immobilization principle to rhodium-catalyzed hydroborations of alkenes and alkynes[ J ]. *J Am Chem Soc* ,1999 ,121 :2696 - 2704.
- [ 18 ] Wen-Bin Yi ,Chun Cai. The 17th international seminar of fluorous conference ( ISFC ) ( in press ).
- [ 19 ] J Moineau ,G Pozzi ,S Quici *et al.* Palladium-catalyzed Heck reaction in perfluorinated solvents[ J ]. *Tetrahed Lett* ,1999 ,40 :7683 - 7686.
- [ 20 ] M Meseguer ,M Moreno ,A Vallribera. Conjugate addition to diethyl azodicarboxylate under organic-perfluorinated biphasic homogeneous catalysis by nickel( II ) species[ J ]. *Tetrahed Lett* ,2000 ,41 :4093 - 4095.
- [ 21 ] L V Dinh ,J A Gladysz. Transition metal catalysis in fluorous media : extension of a new immobilization principle to biphasic and monophasic rhodium-catalyzed hydrosilylations of ketones and enones[ J ]. *Tetrahed Lett* ,1999 ,40 :8995 - 8998.
- [ 22 ] H Kleijn ,J T Jastrzebski ,R A Gossage *et al.* Ortho-bis( amino ) arylnickel( II ) halide complexes containing perfluoroalkyl chains as model catalyst precursors for use in fluorous biphasic systems [ J ]. *Tetrahedron* ,1998 ,54 :1145 - 1152.
- [ 23 ] D F Campo ,D Lastecoueres ,J M Vincen *et al.* Copper( I ) complexes mediated cyclization reaction of unsaturated ester under fluoro biphasic procedur[ J ]. *J Org Chem* ,1999 ,64 :4969 - 4971.
- [ 24 ] D M Haddleton ,S G Jackson ,S A F Bon. Copper( I )-mediated living radical polymerization under fluorous biphasic conditions [ J ]. *J Am Chem Soc* ,2000 ,122 :1542 - 1543.
- [ 25 ] D P Curran ,S Hadida. Tri[ 2-( perfluorohexyl ) ethyl ] tin hydride : a new fluorous reagent for use in traditional organic synthesis and liquid phase combinatorial synthesis[ J ]. *J Am Chem Soc* ,1996 ,118 :2531 - 2532.
- [ 26 ] D P Curran ,S Hadida ,S Y Kim *et al.* Fluorous tin hydrides : a new family of reagents for use and reuse in radical reactions[ J ]. *J Am Chem Soc* ,1999 ,121 :6607 - 6615.
- [ 27 ] I Ryu ,T Niguma ,S Minakata *et al.* Hydroxymethylation of organic halides. Evaluation of a catalytic system involving a fluorous tin hydride reagent for radical carbonylation[ J ]. *Tetrahed Lett* ,1997 ,38 :7883 - 7886.
- [ 28 ] R Kling ,D Sinou ,G Pozzi *et al.* Palladium( 0 )-catalyzed substitution of allylic substrates in perfluorinated solvents[ J ]. *Tetrahed Lett* ,1998 ,39 :9439 - 9442.
- [ 29 ] A Endres ,G Maas. A fluorous phase approach to rhodium-catalyzed carbenoid reactions with diazoacetates[ J ]. *Tetrahed Lett* ,1999 ,40 :6365 - 6368.
- [ 30 ] J Nishikido ,H Nakajima ,T Saeki *et al.* The use of fluorous phase [ J ]. *Syn Lett* ,1998 :1347 - 1352.
- [ 31 ] B Betzemeier ,P Knochel *Angew.* Preparation of a fluorous chiral BINOL derivative and application to an asymmetric protonation reaction[ J ]. *Angew Chem Int Ed Engl* ,1997 ,36 ( 34 ) :2623 - 2625.
- [ 32 ] S Takeuchi ,Y Nakamura ,Y Ohgo *et al.* Catalytic enantioselective protonation of a samarium enolate with fluorous chiral and achiral proton sources in fluorous biphasic systems[ J ]. *Tetrahed Lett* ,1998 ,39 :8691 - 8694.
- [ 33 ] Y Nakamura ,S Takeuchi ,Y Ohgo *et al.* Asymmetric alkylation of aromatic aldehydes with diethylzinc catalyzed by a fluorous BINOL-Ti complex in an organic and fluorous biphasic system [ J ]. *Tetrahed Lett* ,2000 ,41 :57 - 60.
- [ 34 ] H Kleijn ,E Rijnberg ,J T Jastrzebski *et al.* Synthesis of arylzinc thiolates containing perfluoroalkyl chains. Model catalyst precursors for the enantioselective zinc-mediated 1,2-addition of dialkylzinc to aldehydes in fluorous biphasic systems[ J ]. *Org Lett* ,1999 ,1( 6 ) :853 - 855.

## 金桥工程

## 双频超声强化溶剂萃取天然药用植物有效成分技术寻求合作伙伴

本技术是一种双频超声强化溶剂萃取天然药用植物有效成分的新方法。该方法将能发射两种不同频率的超声波与溶剂萃取技术相结合,同时作用于待萃取物,提高萃取效率,降低萃取温度,缩短萃取时间,减少溶剂用量,天然药用动植物有效成分不易被破坏。

技术指标或产品性能: 1. 将双频超声与溶剂萃取技术结合起来,能明显降低溶剂萃取的温度,缩短萃取时间,减少溶剂用量; 2. 与传统溶剂萃取法相比,其萃取率提高 50% ~ 500%; 3. 所得产品质量好,有效成分不易被破坏,纯度高,污染小; 4. 本发明工艺简单,能耗低,设备简单,造价低,易于推广应用。同时适用于挥发性和非挥发性萃取介质。适用于各种中药有效成分及天然产物萃取,如:生物碱、黄酮类化合物、甾体类化合物、糖甙类化合物、醌类化合物、萜类化合物、鞣质、脂质及挥发油等。适用于从各种中药材、陆地及海洋生物、生物反应器培养的植物细胞、组织和器官等萃取有效成分。适用于系列实验室研究、新建中药和天然产物萃取车间。

投资额: 萃取量 1 000 L 设备投资 20 万元。成果所处研究阶段: 中试阶段。合作方式: 面议。知识产权或已应用情况: 已申请发明专利一项( 申请号: 200310117429. 0 ), 实用新型专利一项( 申请号: 200320119347. 5 ), 已进行 100 L 试验。有意者请与广州市华南理工大学轻工食品学院轻工研究所( 邮编 510640 ) 丘泰球教授联系。电话 020 - 87113308 , 13501518492 ; E - mail : tqqu@scut.rdu.cn