

磺酸功能化的离子液体型钨磷酸盐的合成及其对 乙二醇单乙醚醋酸酯合成的催化性能研究

李园园,方 锐,杨 春

(南京师范大学化学与材料科学学院,江苏 南京 210097)

[摘要] 以吡啶、1,3-丙磺酸内酯和 Keggin 结构的钨磷酸为原料,合成了磺酸功能化的离子液体型钨磷酸盐催化剂 $[\text{PyPS}]_n\text{H}_{3-n}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($n=1,2,3$). 用 IR、UV-vis、熔点测定、 ^1H NMR、元素分析、TG-DTA 等手段对其结构、组成和性质进行了表征,并将其用于催化乙二醇单乙醚与醋酸的酯化反应,考察了催化剂的循环使用情况. 结果表明,该类催化剂不仅具有高的催化活性和 100% 的选择性,而且在此反应中可实现反应控制相转移和催化剂的自动分离,重复使用 6 次后乙二醇单乙醚的转化率仍可达 80%,是一类高效的环境友好催化剂.

[关键词] 钨磷酸盐,离子液体,合成与表征,催化,酯化反应

[中图分类号] O643.3 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2013)02-0043-05

Syntheses of Sulfonic Acid Functionalized Ionic Liquid-Like Tungstophosphate and Their Catalytic Performance in Synthesis of Ethylene Glycol Monoether Acetate

Li Yuanyuan, Fang Rui, Yang Chun

(School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: Sulfonic acid functionalized ionic liquid-like tungstophosphate catalysts, $[\text{PyPS}]_n\text{H}_{3-n}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($n=1,2,3$), were synthesized using pyridine, 1,3-propanesultone and tungstophosphoric acid with Keggin structure as starting materials. The structures, compositions and properties of the catalysts were characterized by IR, UV-vis, melting-point measurement, ^1H NMR, elementary analyses and TG-DTA techniques. Furthermore, these catalysts were employed in esterification of acetic acid with ethylene glycol monoethyl ether. The catalytic performance and the recycle of the catalysts were investigated. It was showed that these catalysts possessed high activity and 100% selectivity for the esterification, and a reaction-controlled phase-transfer could be realized in the reaction, so that the catalysts could be easily separated and reused. After being recycled for 6 times, the conversion of ethylene glycol monoethyl ether could reach 80% yet, indicating that these catalysts are highly efficient and environmentally benign.

Key words: tungstophosphate, ionic liquid, synthesis and characterization, catalysis, esterification

乙二醇单乙醚醋酸酯(EGEEA)是一种具有双官能团的优良溶剂,对纤维素、树脂等多种高分子材料有良好的溶解能力^[1]. 传统合成乙二醇单乙醚醋酸酯的方法主要是酯化法,即以硫酸、磷酸等液体酸为催化剂,乙二醇单乙醚和醋酸为原料反应制得. 该法存在副产物多、设备腐蚀严重、催化剂分离困难、后处理过程繁琐等缺点^[1],是典型的环境不友好的催化工艺. 为了克服这些缺点,采用固体酸催化剂或新的无腐蚀、易分离、高性能和可循环使用的酸催化剂代替液体酸已成为催化领域的研究方向.

离子液体和酸性离子液体在催化领域已获得广泛应用,其中磺酸功能化的离子液体由于具有高的酸强度及水溶液中性质稳定等优点而颇受关注^[2-5]. 近年来,以多金属氧酸盐(POM)为基的离子液体型化合

收稿日期:2012-09-12.
基金项目:江苏高校优势学科建设工程资助项目.
通讯联系人:杨春,教授,研究方向:多相催化. E-mail: yangchun@njnu.edu.cn

物(POM-IL)引起了人们的注意^[6-11]. 这是一类以 POM 为阴离子,以离子液体型有机离子(如,咪唑或烷基咪唑、烷基吡啶、季铵或季膦等)为阳离子构成的新的离子体系. 由于保持了 POM 的催化特性(如:结构明确,同时具有氧化性和酸性,具有“假液相”行为等),并具有特殊的溶解性,POM-IL 在某些反应(如酯化、酯交换、烯烃氧化等)中不仅催化活性高,而且还具有自分离效果,从而实现了反应控制相转移^[12]和催化剂的回收再利用^[7-11].

本文以 Keggin 结构的钨磷酸和丙烷磺酸功能化的吡啶为原料,合成了磺酸功能化的 POM-IL 催化剂 $[\text{PyPS}]_n\text{H}_{3-n}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($n=1,2,3$). 对催化剂进行了结构和性质表征,并用于催化乙二醇单乙醚和醋酸的酯化反应,考察了其催化活性以及循环使用情况.

1 实验部分

1.1 试剂及催化剂的制备

钨磷酸 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (H_3PW_{12})、吡啶(Py)、1,3-丙磺酸内酯(PS)、甲苯、乙二醇单乙醚、冰乙酸、无水乙醚、甲醇、乙腈等均为市售分析纯试剂.

$\text{Py}^+(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-(\text{PyPS})$ 的合成:取 10 mL 甲苯和 6.48 g (0.082 mol) 1,3-丙磺酸内酯于 50 mL 圆底烧瓶,置于 40 °C 水浴中,搅拌,待其完全溶解后,逐滴加入 10 g (0.082 mol) 吡啶,立即出现白色浑浊,此温度下继续搅拌至沉淀完全,得到 $\text{Py}^+(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$ 两性离子化合物. 过滤,用无水乙醚洗涤 3 次,真空干燥. 收率约 60%.

$[\text{PyPS}]_n\text{H}_{3-n}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的合成(以 $[\text{PyPS}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为例):参考 Leng 等^[7,10]的方法,将 1.47 g (7.30 mmol) 上述合成的 PyPS 溶于少量水中,搅拌下逐滴加入 7 g (2.43 mmol) H_3PW_{12} 的水溶液,室温搅拌 24 h,40 °C 旋转蒸发除去溶剂,真空干燥,得到钨磷酸的 PyPS 盐,收率约 90%. 元素分析结果(Wt%, 括号中为计算值):W 60.57(60.51);P 0.90(0.85);C 8.99(7.91);H 1.37(1.49);N 1.91(1.15);S 3.05(2.64); H_2O 4.5(4.4). 对应的分子式为 $[\text{PyPS}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{PyPS}]_3\text{PW}_{12}$). ^1H NMR (400MHz, D_2O) 的化学位移:2.45(m,2H),2.96(t,2H),4.76(t,2H),8.16(t,2H),8.65(t,1H),8.86(d,2H).

进一步,按 2:1 和 1:1 的 $\text{PyPS}/\text{H}_3\text{PW}_{12}$ 化学计量比,同法合成了 $[\text{PyPS}]_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 4.7\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{PyPS}]_2\text{HPW}_{12}$) 和 $[\text{PyPS}]\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 5.3\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{PyPS}]\text{H}_2\text{PW}_{12}$).

$[\text{PyH}]\text{H}_3\text{PW}_{12}$ 的合成:将 0.98g (12.4mmol) 吡啶和 11.9g (4.1mmol) H_3PW_{12} 溶解在 10mL 水中,立即有白色沉淀生成,室温下搅拌 24h,过滤,滤渣用去离子水洗涤 3 次,50°C 干燥,收率约 70%.

1.2 催化剂表征

IR 谱在 Tensor-27 型 FT-IR 光谱仪(德国 Bruker 公司)上测定,样品与 KBr 混合压片,扫描范围为 4 000 ~ 400 cm^{-1} ,仪器分辨率为 4 cm^{-1} . 样品熔点用 X-4 显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司)上测定. UV-vis 谱用 Cary 50 型紫外可见分光光度计(美国 Varian 公司)测定,扫描范围 200 ~ 800 nm. W、P 元素分析在 Prodigy 型电感耦合等离子原子发射光谱仪(美国 Thermo Elemental 公司)上测得. C、H、N、S 元素分析在 Vario E1 III 型分析仪(德国元素分析系统公司)上测得. TG-DTA 用 Diamond TG/DTA 热分析仪(美国 Perkin-Elmer 公司)测量,升温速率 10°C/min. ^1H -NMR 在 AVANCE400 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司)上测定, D_2O 为溶剂,TMS 为内标.

1.3 酯化反应活性测试

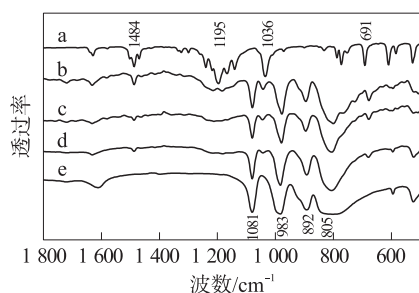
将冰醋酸 4.30 mL (75 mmol, 4.5 g),乙二醇单乙醚 4.83 mL (50 mmol, 4.5 g),带水剂甲苯 1.60 mL (15 mmol, 1.39 g) 和催化剂 0.15g (为醇质量的 3.33%) 置于装有温度计、分水器和回流冷凝管的三颈圆底烧瓶中,搅拌下加热,升温至 120°C 后开始大量出水,保持在 120°C \pm 4°C 反应 4h,间隔 1 h 取样进行气相色谱分析. 气相色谱采用 SP-3400 型色谱仪(美国 Varian 公司),氢焰离子检测器(FID). 色谱柱为 SPB-5 毛细管柱(30m \times 0.32mm \times 1.0 μm). 外标法定量,计算乙二醇单乙醚的转化率并作为衡量催化活性的指标.

2 结果与讨论

2.1 POM-IL 催化剂的表征

图 1 为各催化剂样品的 IR 谱. 由图可见,Keggin 结构的 H_3PW_{12} 在 700 ~ 1 200 cm^{-1} 范围有 4 个特征峰

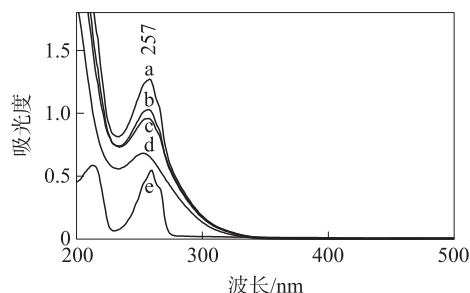
($1\,081\text{ cm}^{-1}(\text{P}-\text{O}_a)$, $983\text{ cm}^{-1}(\text{W}=\text{O}_d)$, $892(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$ 和 $805\text{ cm}^{-1}(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$). 在所有合成的 POM-IL 样品中,这 4 个峰仍然存在,表明 H_3PW_{12} 中的质子被有机阳离子 PyPS 取代后 Keggin 结构仍保留完整. 另一方面,PyPS 中的 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 不对称伸缩振动($1\,195\text{ cm}^{-1}$)和对称伸缩振动($1\,036\text{ cm}^{-1}$)^[9],吡啶环的 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动($1\,484\text{ cm}^{-1}$)和 $=\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动(691 cm^{-1})^[7,9]也在 POM-IL 样品中被检测到,且峰强度随 PyPS 含量的增加而增加,表明 PyPS 被引入到了 POM-IL 样品中. 然而仔细比较 POM-IL 样品与其原料 H_3PW_{12} 和 PyPS 的谱图可以发现,POM-IL 样品中阳离子部份的 $=\text{C}-\text{H}$ 弯曲带(691 cm^{-1})和 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 伸缩带($1\,036\text{ cm}^{-1}$)分别红移了 13 cm^{-1} 和蓝移了 7 cm^{-1} ;阴离子部份的 $\text{W}=\text{O}_d$ 伸缩带也略微红移. 这些位移说明:(1)两性离子 PyPS 中的 $-\text{SO}_3^-$ 在得到 H^+ 后, $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 键增强, $=\text{C}-\text{H}$ 键减弱. 这可能是由于得到 H^+ 后,磺酸基中原来涉及 SO_3 的大 π 键减小为 SO_2 ,从而增强了 $\text{S}=\text{O}$ 键;同时,由于 SO_3^- 负电荷的消失,吡啶环上的正电荷对自身环上原子的拉电子作用增强,导致环上 $\text{C}-\text{H}$ 键减弱.(2)PyPS 阳离子与钨磷酸阴离子之间存在着弱的相互作用(如,氢键作用^[7]),这种相互作用使 $\text{W}=\text{O}_d$ 键减弱.



(a) PyPS, (b) $[\text{PyPS}]_3\text{PW}_{12}$, (c) $[\text{PyPS}]_2\text{HPW}_{12}$,
(d) $[\text{PyPS}]\text{H}_2\text{PW}_{12}$, (e) H_3PW_{12}

图1 催化剂样品的 IR 光谱

Fig.1 IR spectra of catalyst samples



(a) $[\text{PyPS}]_3\text{PW}_{12}$, (b) $[\text{PyPS}]_2\text{HPW}_{12}$,
(c) $[\text{PyPS}]\text{H}_2\text{PW}_{12}$, (d) H_3PW_{12} , (e) PyPS

图2 催化剂样品水溶液($2\times 10^{-5}\text{ mol/L}$)的 UV-vis 谱

Fig.2 UV-vis spectra of aqueous solution of
catalyst samples($2\times 10^{-5}\text{ mol/L}$)

图2为各催化剂样品的电子光谱.可见,POM-IL 样品均在 ~ 200 和 $\sim 257\text{ nm}$ 有吸收谱带,与 H_3PW_{12} 的谱图(图2d)相似,其中 $\sim 200\text{ nm}$ 处的吸收带为 $\text{O}_d\rightarrow\text{W}$ 的荷移跃迁, $\sim 257\text{ nm}$ 的吸收带则为 $\text{O}_{b,c}\rightarrow\text{W}$ 的荷移跃迁,再一次说明 POM-IL 样品中 Keggin 结构保留完好.从图中也可看出,随 PyPS 阳离子含量的增加,POM-IL 样品 $\sim 257\text{ nm}$ 处的吸收峰强度增加,这是由于 PyPS 阳离子中吡啶环的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁(图2e)与 $\text{O}_{b,c}\rightarrow\text{W}$ 峰相互叠加引起的.

图3为 $[\text{PyPS}]_3\text{PW}_{12}$ 的 TG-DTA 曲线.在 TG 曲线上, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 以下出现第一失重台阶,对应于 DTA 曲线上的 1 个吸热峰,这是样品失水造成的,失重率为 4.5% ,即每分子约含 9 个水. TG 曲线上 $200\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 的第二、三失重台阶,主要由 PyPS 阳离子的氧化分解引起(可能也包含少量水的脱除),并对应于 DTA 曲线上的两个放热峰,表明阳离子的分解是分步进行的,与 Huang 的结果^[6]一致. $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的样品的 IR 谱(略)也显示,在此温度下样品中的有机组分大部分消失,但钨磷酸阴离子仍然存在,表明 $\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 的放热峰不涉及钨磷酸阴离子的分解放热,主要由有机阳离子的氧化引起,也表明该样品中的 POM 阴离子具有较高的热稳定性. TG 曲线上二、三台阶的总失重率为 13.1% ,而该样品中阳离子部份的理论含量为 16.6% ,表明直至 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 阳离子仍没有分解完毕.另两个 POM-IL 样品的 TG-DTA 曲线与此类似,有机阳离子的含量越低,第二、三失重台阶越小.

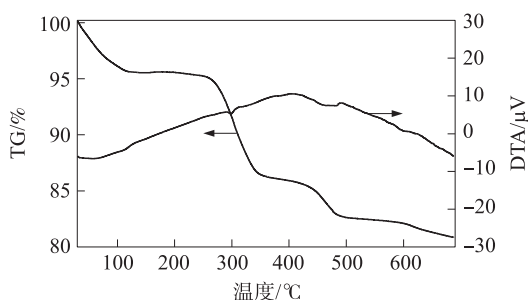


图3 $[\text{PyPS}]_3\text{PW}_{12}$ 的 TG-DTA 曲线

Fig.3 TG-DTA curves of $[\text{PyPS}]_3\text{PW}_{12}$

另外,POM-IL 样品的元素分析和 ^1H NMR 结果(见实验部份)也证实了样品的组成和 PyPS 阳离子的存在.3 个样品的熔点分别为: $[\text{PyPS}]_3\text{PW}_{12}$ $130\sim 134\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{PyPS}]_2\text{HPW}_{12}$ $142\sim 146\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{PyPS}]\text{H}_2\text{PW}_{12}$ 直至 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 未熔.可见,尽管引入了离子液体型阳离子,POM-IL 样品的熔点仍很高,与一般的室温或低熔点离子液体不同.

2.2 催化酯化反应

2.2.1 催化剂的活性

表 1 和图 4 给出了 $[\text{PyPS}]_n\text{H}_{3-n}\text{PW}_{12}$ ($n=1,2,3$) 催化醋酸与乙二醇单乙醚酯化反应的结果. 可见, 磺酸功能化的 3 个 POM-IL 催化剂的催化活性相似, 反应 4 h 时的转化率约为 86%, 表明催化剂中磺酸基团的多少对反应没有明显影响. H_3PW_{12} 作催化剂时的初始活性略低, 反应 4 h 后的活性与 POM-IL 样品相仿 (见图 4). 但 H_3PW_{12} 溶于反应体系, 整个反应过程为均相反应, 催化剂与产物难以分离, 不利于催化剂的回收再利用. 而 POM-IL 样品作催化剂时, 随反应温度升高, 催化剂溶于生成的水中, 并与反应物和产物酯 (油层) 呈液-液双相体系. 待反应结束后 (产物水大部分移出), 催化剂又从体系中以粘稠的胶体状态析出 (胶状可能是因为催化剂中仍含有一定量的水), 从而实现了反应控制相转移和催化剂的分离回收. 另外为了对比, 本文还用 Py 和 H_3PW_{12} 制备了 1 个不含磺酸基的样品 ($[\text{PyH}]_3\text{PW}_{12}$), 并测定了它的反应活性. 该样品不溶于反应体系, 反应过程中一直保持固-液非均相状态, 且活性只有 41.2% (表 2), 与空白活性相似. 这表明不含 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的催化剂不仅溶解度差, 而且几乎没有催化活性. 催化剂的酸性以及由此产生的活性是由阳离子部分的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 提供的, 与 Leng 等^[7,10] 的结论一致.

表 1 不同催化剂催化醋酸与乙二醇单乙醚的酯化反应^a
Table 1 Performance of catalysts in the esterification reaction

催化剂	乙二醇单乙醚转化率/%	产物酯的选择性/%	现象
无催化剂 (空白)	35.6	100	均相
$[\text{PyH}]_3\text{PW}_{12}$	41.2	100	非均相
$[\text{PyPS}]_3\text{PW}_{12}$	86.6	100	相转移 ^b
$[\text{PyPS}]_2\text{HPW}_{12}$	86.3	100	相转移 ^b
$[\text{PyPS}]_2\text{H}_2\text{PW}_{12}$	86.3	100	相转移 ^b
H_3PW_{12}	89.8	100	均相

(a) 反应条件见“实验部分”, 反应时间 4 h; (b) 由反应控制的相转移. 即随反应进行, 体系由固-液两相转变为液-液两相, 再到固-液两相.

图 5 是 POM-IL 催化剂 ($[\text{PyPS}]_3\text{PW}_{12}$) 的用量对反应活性的影响. 可以看出, 醋酸与乙二醇单乙醚具有一定的自催化反应能力, 即使不使用催化剂, 4 h 的转化率也能达到 ~36%. 加入 $[\text{PyPS}]_3\text{PW}_{12}$ 催化剂后, 转化率显著提高, 当催化剂用量为 0.3 g 时 (占醇质量的 6.66%), 反应 4 h 的转化率可以达到 90% 以上.

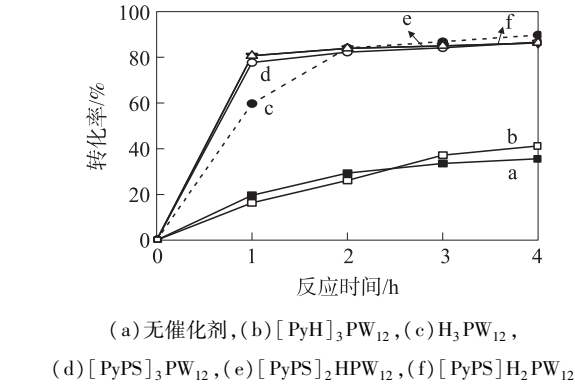


图 4 不同催化剂的催化活性 (反应条件见“实验部分”)
Fig. 4 Catalytic activities of different catalysts

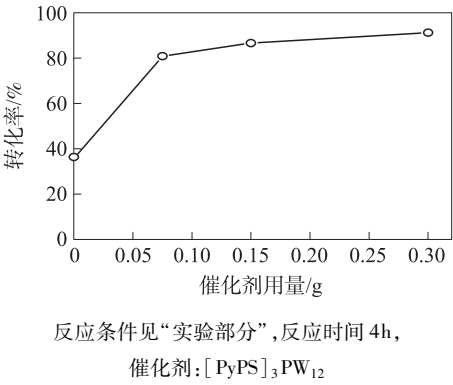
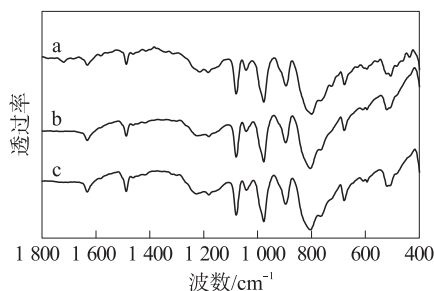


图 5 不同催化剂用量对反应活性的影响
Fig. 5 Effect of catalyst dosage on the activity

2.2.2 催化剂的重复使用

用 $[\text{PyPS}]_n\text{H}_{3-n}\text{PW}_{12}$ ($n=1,2,3$) 作催化剂时, 开始为固-液非均相体系, 升温过程中催化剂开始溶解 (溶于反应生成的水中). 由于有水生成, 反应液呈乳浊状, 反应约 1 ~ 1.5 h 后, 溶液渐渐澄清 (水被甲苯带出), 催化剂呈浅褐色胶状物析出, 粘附于瓶壁. 反应结束后, 将反应混合物倾出, 用少量甲苯荡洗反应瓶及粘附于瓶壁的催化剂. 收集使用后的催化剂 ($[\text{PyPS}]_3\text{PW}_{12}$) 做 IR 谱 (图 6), 可以发现, 使用 1 次和 6 次后的催化剂与新鲜催化剂几乎没有区别, Keggin 结构及 PyPS 基团保留完好, 反应过程中催化剂具有很好的稳定性. 在荡洗后的反应瓶中加入新鲜反应物重复进行反应, 多次循环使用的结果示于图 7. 可见, 重复

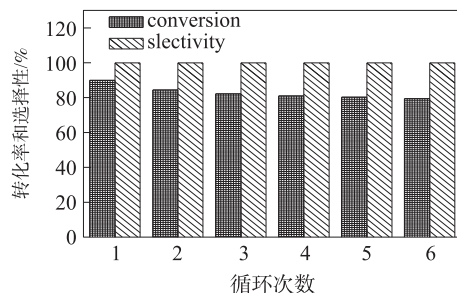
使用6次后催化剂的活性约下降了10%,第6次的活性仍可达80%左右,而选择性一直保持在100%。表明该类 POM-IL 催化剂具有较好的重复利用性。活性的少许下降可能是反应后体系中仍残留少量水,致使催化剂有少量溶解损失。



(a)使用前,(b)使用1次后,(c)使用6次后

图6 使用前后 $[\text{PyPS}]_3\text{PW}_{12}$ 的IR谱

Fig. 6 IR spectra of $[\text{PyPS}]_3\text{PW}_{12}$ before and after being employed



反应条件见“实验部分”,催化剂用量为0.3 g

图7 $[\text{PyPS}]_3\text{PW}_{12}$ 的循环使用性能

Fig. 7 Recycle of $[\text{PyPS}]_3\text{PW}_{12}$

[参考文献]

- [1] 冯兆麟. 乙二醇单乙醚醋酸酯国内外市场及生产技术[J]. 现代化工,1997(9):38-40.
- [2] Akbari J, Heydari A. A sulfonic acid functionalized ionic liquid as a homogeneous and recyclable catalyst for the one-pot synthesis of α -aminophosphonates[J]. Tetrahedron Lett,2009,50(29):4236-4238.
- [3] Akbari J, Heydari A, Kalhor H R, et al. Sulfonic acid functionalized ionic liquid in combinatorial approach, a recyclable and water tolerant-acidic catalyst for one-pot friedlander quinoline synthesis[J]. J Comb Chem,2010,12(1):137-140.
- [4] Xu D Q, Wu J, Luo S P, et al. Fischer indole synthesis catalyzed by novel SO_3H -functionalized ionic liquids in water[J]. Green Chem,2009,11(8):1239-1246.
- [5] Fang D, Fei Z H, Liu Z L. Functionalized ionic liquid as the recyclable catalyst for Mannich-type reaction in aqueous media[J]. Catal Comm,2009,10(8):1267-1270.
- [6] Huang W L, Zhu W S, Li H M, et al. Heteropolyanion-based ionic liquid for deep desulfurization of fuels in ionic liquids[J]. Ind Eng Chem Res,2010,49(19):998-1003.
- [7] Leng Y, Wang J, Zhu D R, et al. Sulfonated organic heteropolyacid salts: recyclable green solid catalysts for esterifications[J]. J Mol Catal A: Chem,2009,313(1/2):1-6.
- [8] Li K X, Chen L, Wang H L, et al. Heteropolyacid salts as self-separation and recyclable catalysts for transesterification of trimethylolpropane[J]. Appl Catal A: Gen,2011,392(1/2):233-237.
- [9] Zhang W H, Leng Y, Zhu D R, et al. Phosphotungstic acid salt of triphenyl(3-sulfopropyl) phosphonium: an efficient and reusable solid catalyst for esterification[J]. Catal Commun,2009,11(3):151-154.
- [10] Leng Y, Wang J, Zhu D R, et al. Heteropolyanion-based ionic liquids: reaction-induced self-separation catalysts for esterification[J]. Angew Chem Int Ed,2009,48(1):168-171.
- [11] Qiao Y X, Hou Z S, Li H, et al. Polyoxometalate-based protic alkylimidazolium salts as reaction-induced phase-separation catalysts for olefin epoxidation[J]. Green Chem,2009,11(12):1955-1960.
- [12] 李军,高爽,奚祖威. 反应控制相转移催化研究的进展[J]. 催化学报,2010,31(8):895-911.

[责任编辑:顾晓天]