

综述

过渡金属多相催化分子氧选择性 氧化邻二醇的研究进展

尹钧濂^{1,2,3}, 冯冉冉^{1,2,3}, 张月成^{1,2,3*}, 赵继全^{1,2,3}

(1. 河北工业大学 化工学院, 天津 300401; 2. 河北省绿色化工与高效节能重点实验室, 天津 300401;
3. 天津市本质安全化工技术重点实验室, 天津 300401)

摘要: 邻二醇选择性氧化断键生成醛、酮和羧酸是重要和基本的有机反应, 氧化剂通常采用化学计量的高碘酸盐或四乙酸铅, 无论从经济还是环保的角度考虑, 这些传统方法都有违绿色化工的发展理念。理论上以分子氧为氧化剂选择性氧化邻二醇断键的副产物只有水, 而且分子氧廉价易得, 因而具有环境友好和经济可行的双重优势。经过多年探索, 人们已开发了多个基于不同过渡金属为活性组分的多相催化剂或催化体系用于分子氧选择性氧化邻二醇断键反应, 为未来广泛应用奠定了基础。该文按贵金属和非贵金属分类综述此类催化剂及相关反应工艺的研究进展, 并指出该领域的发展方向。

关键词: 邻二醇; 氧化断键; 分子氧氧化; 过渡金属; 多相催化剂

中图分类号: TQ203.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 05-0943-08

Advances in selectively aerobic oxidation of vicinal diols catalyzed by heterogeneous transition metal catalysts

YIN Junlian^{1,2,3}, FENG Ranran^{1,2,3}, ZHANG Yuecheng^{1,2,3*}, ZHAO Jiquan^{1,2,3}

(1. School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China; 2. Hebei Provincial Key Laboratory of Green Chemical Technology and High Efficient Energy Saving, Tianjin 300401, China; 3. Tianjin Key Laboratory of Chemical Process Safety, Tianjin 300401, China)

Abstract: Selectively oxidative cleavage of vicinal diols to generate corresponding aldehydes, ketones and carboxylic acids is an important and basic organic reaction, in which stoichiometric periodate or lead tetraacetate are usually employed as oxidants. Obviously, these traditional protocols are contrary to the development concept of green chemical industry in views of both economic and environmental standards. In principle, water is the only by-product in the selective oxidation cleavage of vicinal diols when molecular oxygen, cheap and readily available, is used as oxidant, leading to the dual advantages of environmental friendliness and economic feasibility. Therefore, a number of heterogeneous catalysts or catalytic systems with different transition metals as active components have been developed for such reaction after unremitting exploration, which provides groundwork for widespread application in the future. Herein, the advances of these catalysts and reaction processes by classifications of precious and non-precious metals were summarized, and the development direction in this field was pointed out.

Key words: vicinal diols; oxidative cleavage; molecular oxygen oxidation; transition metals; heterogeneous catalysts

邻二醇选择性氧化断键生成醛、酮和羧酸等羰基化合物是重要的有机反应, 广泛应用于有机合成和精细化工产品的生产^[1-3]。邻二醇或其衍生结构片

段作为连接链广泛存在于纤维素、半纤维素和木质素结构中, 邻二醇的选择性氧化断裂反应在生物质转化或称为生物质高值化领域也具有巨大的应用前

收稿日期: 2023-05-24; 定用日期: 2023-07-26; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230418

基金项目: 中央引导地方科技发展资金项目 (206Z4001G、216Z1401G)

作者简介: 尹钧濂 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 809189879@qq.com。联系人: 张月成 (1978—), 男, 教授, E-mail: yczhang@hebut.edu.cn。

景^[4-5]。此类转化的最经典和最高效的氧化剂或体系是化学计量甚至超化学计量的高碘酸或其盐^[6]和四乙酸铅^[7]。也有采用三苯基铋 (BiPh_3) / *N*-溴代琥珀酰亚胺 (NBS) / K_2CO_3 ^[8]、 CrO_3 ^[9]、碘代丁二酰亚胺 (NIS)^[10]、硝酸铈^[11]和硝酸铈铵 (CAN)^[12]等作为氧化剂进行上述转化。然而, 无论采用以上何种氧化剂进行反应, 均存在副产等有害废弃物, 这些有害物会导致环境污染、危害人类健康等严重问题, 且原子经济性低下。显然, 发展高原子经济性和环境友好的邻二醇选择性催化氧化断键生成羰基化合物的方法和工艺非常必要。无论是从经济还是环保的角度考虑, 以分子氧为氧化剂选择性氧化邻二醇断键生成羰基化合物是很好的选择, 因为分子氧廉价易得, 理论上以分子氧为氧化剂反应的副产物为水。然而, 分子氧是三线态的, 而基态的有机分子是单线态的, 所以以分子氧直接氧化有机分子是禁阻的^[13]。因此, 实现分子氧选择性氧化邻二醇断键生成羰基化合物的前提是构建能够高效活化分子氧的高效催化剂或催化体系。多年来人们不断探索, 开发了各种各样的催化剂或催化体系。早期, 研究多聚焦于均相催化剂的设计与构建, 发现钒^[14-17]、钴^[18]、锰^[19]、铁^[20]、钌^[21]等多种过渡金属配合物以及部分杂多酸^[22]对分子氧选择性氧化邻二醇断键具有良好的催化活性。虽然上述均相催化剂或催化体系对该目标反应显示良好的催化性能, 但其难于分离、不能循环使用的特点限制了其在大规模生产中的应用, 因而近年的研究主要聚焦于多相催化剂或催化体系的发现, 并且取得了明显的进展。本文将按金属的种类分别对这些进展进行评述。

1 贵金属多相催化剂

贵金属通常对分子氧具有良好的活化作用, 因而常被用作分子氧选择性氧化醇的催化剂^[23-24]。然而, 由于邻二醇的选择性氧化涉及碳碳键的断裂, 贵金属多相催化剂在分子氧选择性氧化邻二醇反应中并不多见。其中, 高比表面积焦绿石型复合氧化钌 [$\text{A}_{2+x}\text{Ru}_{2-x}\text{O}_{7-y}$ ($\text{A}=\text{Pb}, \text{Bi}$); $0 < x < 1$; $0 < y < 0.5$] 最先被用于分子氧选择性氧化反-1,2-环己二醇 (*trans*-1,2-CHD) 断键生成己二酸^[25]。复合氧化钌的高比表面积特征非常必要, 否则反应几乎不能进行。高比表面积的 $\text{A}_{2+x}\text{Ru}_{2-x}\text{O}_{7-y}$ 是先将硝酸钌与硝酸铋或硝酸铅的混合溶液滴加到氢氧化钾溶液中, 形成焦绿石氧化物, 然后在 O_2 存在下的碱性溶液中进行重结晶得到的^[26]。

如图 1 所示, 当以复合氧化物 $\text{Bi}_{2.39}\text{Ru}_{1.61}\text{O}_{7-y}$ ($0 < y \leq 0.5$) 为催化剂, 反应在滴流床反应器中于

55 °C、接触时间 0.21 h、 O_2 压力 0.69 MPa、1.5 mol/L 的 NaOH 溶液为介质的反应条件下进行时, *trans*-1,2-CHD 的转化率高达 99.7%, 己二酸的选择性为 86.8%; 催化剂在线 180 h 没有失活, 也没有催化剂流失。

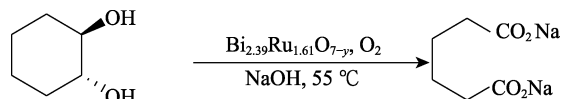


图 1 复合氧化钌催化分子氧选择性氧化^[25]

Fig. 1 Selectively aerobic oxidation of *trans*-1,2-cyclohexanediol catalyzed by composite ruthenium oxide^[25]

机理研究表明, *trans*-1,2-CHD 碳碳键断裂由复合氧化物表面的高价钌或铋活化引起, *trans*-1,2-CHD 被氧化为己二醛, 高价钌或铋被还原为低价钌或铋; 分子氧的活化则由分子氧配位到复合氧化物表面低价氧化钌上, 进而电子由分子氧转移到低价钌, 后者再转化为高价钌物种 $\text{Ru}^{\delta}=\text{O}$; 此时, 低价钌或铋与相邻的 $\text{Ru}^{\delta}=\text{O}$ 形成氧桥, 电子由低价钌或铋转移到 $\text{Ru}^{\delta}=\text{O}$, 前者再生为高价钌或铋, 后者再生为低价钌, 实现催化循环。生成的己二醛在碱性条件下直接被分子氧氧化为己二酸, 并与碱中和生成己二酸二钠盐^[27]。

2020 年, GUICHERET 等^[28]将 $\text{Ru}(\text{OH})_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 (Mizuno) 用于分子氧选择性氧化邻二醇脂肪酸酯生成单或二羧酸反应。如图 2 所示, 以 9,10-二羟基十八烷酸甲酯为底物, 反应在 H_2O 和十二烷 ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$) 的体积比为 60:12 的混合溶剂中进行, 当 O_2 压力 0.5 MPa、反应温度 150 °C 时, 反应的转化率高达 99%, 分别以 86% 和 83% 的收率生成正壬酸和 1,9-壬二酸单甲酯, 另有少量的正辛酸和 1,8-辛二酸单甲酯生成, 碳平衡为 93%, 催化体系 $\text{O}_2\text{-Ru}(\text{OH})_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对邻二醇类化合物氧化断键具有良好的选择性。对反应液的钌含量分析发现, 钌流失很少, 催化剂经再生, 活性可恢复到约初始水平。

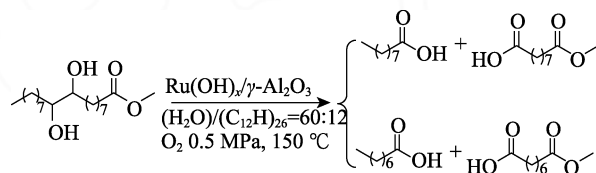


图 2 $\text{Ru}(\text{OH})_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化的分子氧选择性氧化邻二醇脂肪酸酯^[28]

Fig. 2 Selectively aerobic oxidation of vicinal diol fatty esters catalyzed by $\text{Ru}(\text{OH})_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[28]

作者认为, 反应按图 3 所示的机理进行。首先, 邻二醇 (A) 与催化剂 (B) 配位形成中间体 (C); C 重排生成两分子的醛 (D_1 、 D_2) 以及钌氢化物 (E);

分子氧插入到其中的一个钌氢键, 生成钌过氧化氢 (F), 然后过氧化氢基与相邻的与钌键合的 H 原子还原消除生成 H_2O_2 , 并再生为催化剂 B; H_2O_2 可能在反应温度 ($>130\text{ }^\circ\text{C}$) 下分解生成水, 也可能作为自由基引发剂, 将醛 D_1 、 D_2 氧化为相应的羧酸 (G_1 和 G_2), 完成催化反应循环。

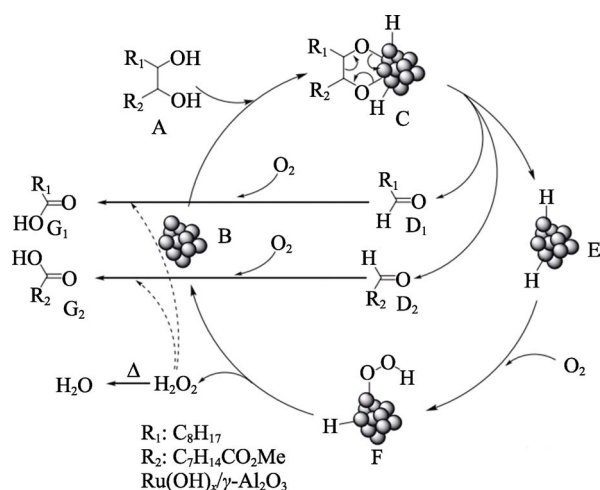


图 3 $Ru(OH)_x/\gamma-Al_2O_3$ 催化分子氧氧化邻二醇断键的可能机理^[28]

Fig. 3 Possible mechanism for oxidative cleavage of vicinal diol by the $Ru(OH)_x/\gamma-Al_2O_3$ using O_2 as oxidant^[28]

综上, 在钌催化剂催化分子氧选择性氧化邻二醇断键的反应中, 邻二醇的活化断键和分子氧的活化是分立的。分子氧起到将还原态的钌(低价钌或钌氢化物)氧化再生为高价钌的作用; 邻二醇氧化断键首先生成醛, 而醛原位被分子氧氧化为相应的酸。

鉴于铂催化剂常用于醇的选择性氧化反应, OBARA 等^[29]尝试将活性炭负载铂 (Pt/C) 作为分子氧选择性氧化 *trans*-1,2-CHD 的催化剂。然而, 单纯的 Pt/C 对 *trans*-1,2-CHD 的选择性氧化几乎没有活性, 但当与 V_2O_5 组合时 (Pt/C- V_2O_5), 则显示优良的催化性能, 尽管 V_2O_5 也对该反应没有任何催化活性。当反应以水为溶剂, 在 O_2 压力 0.3 MPa、反应温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 48 h 时, *trans*-1,2-CHD 的转化率 $>99\%$, 己二酸收率 $>90\%$, 基于铂的转化数约为 1000。该催化体系也适于含有 2 个仲碳羟基的开链邻二醇的选择性氧化, 生成相应的羧酸, 如 2,3-丁二醇、3,4-丁二醇以及内消旋 1,2-二苯基乙二醇, 分别以 $>84\%$ 收率生成乙酸、丙酸和苯甲酸。控制实验表明, 反应按图 4 所示的过程进行, 即 Pt/C 起氧化脱氢作用, 将 *trans*-1,2-CHD 先转化为 2-羟基环己酮, 而 V_2O_5 则催化分子氧将 2-羟基环己酮氧化断键生成 1,6-己二酸。

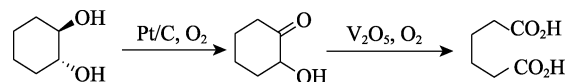


图 4 Pt/C 催化分子氧选择性氧化 *trans*-1,2-CHD^[29]
Fig. 4 Selectively aerobic oxidation of *trans*-1,2-CHD by Pt/C^[29]

包括金纳米粒子 (Au-NPs) 的各种金催化剂在醇类氧化反应中显示优良的催化性能^[30]。早在 2012 年, KULIK 等^[31]将不同的金属氧化物负载 Au-NPs 催化剂用于分子氧为氧化剂的 9,10-二羟基十八烷酸 (DSA) 及其甲酯 (MDS) 和 13,14-二羟基二十二烷酸 (DBA) 的氧化断键反应中, 发现只有 Al_2O_3 负载的 Au-NPs 催化剂 Au/ Al_2O_3 具有良好的催化性能。如图 5 所示, Au 质量分数为 0.64% 的催化剂 (Au-NPs 平均直径 1.6 nm) 的催化性能最佳, 在该催化剂催化下, DSA 于 0.25 mol/L 的 NaOH 水溶液、0.5 MPa O_2 以及 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下反应 260 min, 壬酸 (PA) 和壬二酸 (AA) 的收率分别达到 86% 和 99%。结果表明, 催化剂的催化性能与载体的性质和 Au-NPs 的尺寸密切相关。但由于 Al_2O_3 在碱性介质中发生部分溶解, 催化剂 Au/ Al_2O_3 在反应条件下发生 Au 流失, 而且 Au-NPs 尺寸变大, 所以催化活性大幅下降。

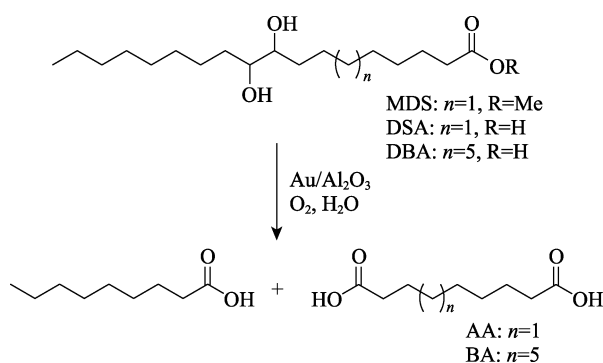


图 5 Au/Al_2O_3 催化分子氧选择性氧化邻二醇^[31]
Fig. 5 Selectively aerobic oxidation of vicinal diol by Au/Al_2O_3 ^[31]

KULIK 等^[32]在后续研究中揭示了上述反应的机理, 如图 6 所示。首先, 溶解于水中的 O_2 解离并与 H_2O 结合生成 OH 物种, 并吸附于催化剂表面; 被吸附的 OH 物种从共同吸附于催化剂表面的底物分子中的一个 OH 夺 H, 将底物转化为邻羟基酮, 邻羟基酮进一步被吸附的 OH 物种夺 H 生成邻二酮, OH 物种夺 H 后生成水; 邻二酮作为中间体与 H_2O 加成生成四羟基化物中间体, 该中间体不稳定, 分解成 PA 和 AA, PA 和 AA 与 NaOH 反应生成相应的钠盐。前述钌催化剂和 Pt/C- V_2O_5 催化的邻二醇断键反应都是通过两分子醛作为中间体最终生成羧酸的, 显然与 Au/Al_2O_3 催化的反应机理不同。

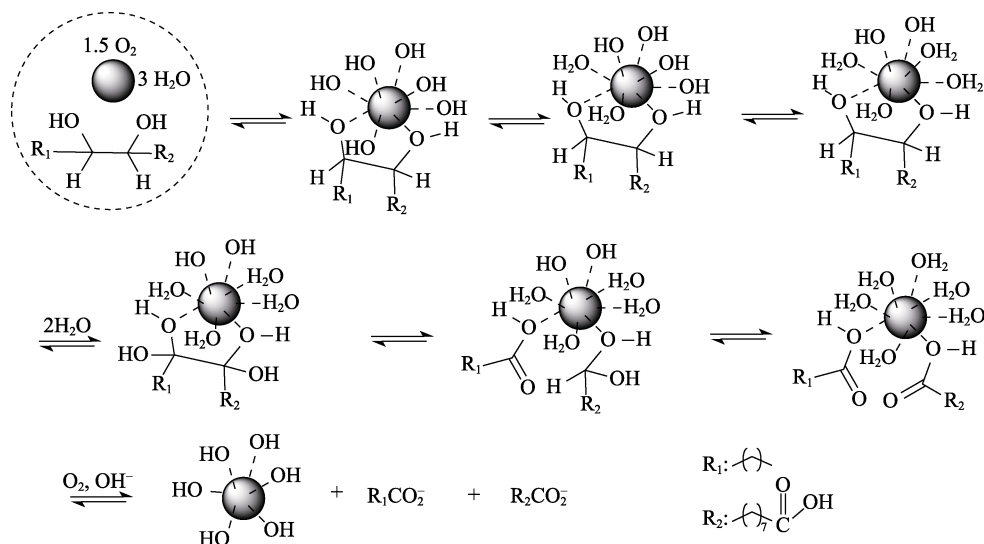


图 6 Au/Al₂O₃ 催化分子氧氧化邻二醇断键的可能机理^[32]
Fig. 6 Possible mechanism for oxidative cleavage of vicinal diol by Au/Al₂O₃ using O₂ as oxidant^[32]

SOLMI 等^[33]分别以 TiO₂ 和 MgO 负载纳米 Au 制备了催化剂 Au/TiO₂ 和 Au/MgO, 并将其用于分子氧选择性氧化 *trans*-1,2-CHD 合成己二酸, 如图 7 所示。相同反应条件下, 两者的催化性能都不令人满意, Au/MgO 的催化性能略好于 Au/TiO₂, 但催化剂失活严重。例如: 当以 Au/MgO 为催化剂, 在 $n(\textit{trans}\text{-}1,2\text{-CHD}) : n(\text{Au}) : n(\text{NaOH}) = 1000 : 1 : 1000$ 、反应温度 90 °C、O₂ 压力 0.4 MPa 以及 O₂ 流速 100 mL/min 的工艺条件下反应 24 h 时, *trans*-1,2-CHD 的转化率、己二酸的收率和选择性分别为 45%、39% 和 87%; 而以 Au/TiO₂ 为催化剂, 在相同的工艺条件下, 上述结果则分别为 45%、33% 和 74%。催化剂失活归因于 Au-NPs 使用过程中颗粒长大, 以及碳质物质的生成, 并覆盖于催化剂表面。

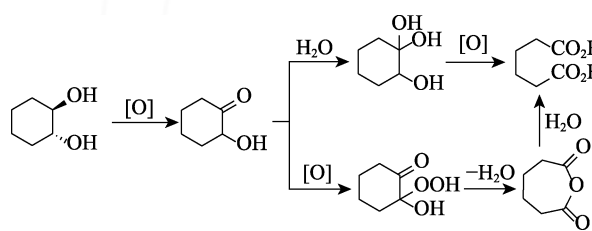


图 7 Au/TiO₂ 和 Au/MgO 催化分子氧氧化 *trans*-1,2-CHD 生成己二酸的可能途径^[33]

Fig. 7 Possible pathways for selectively aerobic oxidation of *trans*-1,2-CHD to adipic acid catalyzed by Au/TiO₂ and Au/MgO^[33]

以上结果表明, 负载贵金属催化剂虽然对分子氧选择性氧化邻二醇有较好的催化活性, 但普遍存在催化剂失活较严重的问题; 另外, 不同的催化剂、相同催化剂但底物不同, 催化反应遵循不同的机理或途径。

2 非贵金属多相催化剂

贵金属资源有限, 价格高昂, 不具可持续性, 因而, 近年来分子氧选择性氧化邻二醇的研究更侧重于非贵金属多相催化剂或催化体系的开发。此外, 非贵金属催化剂相较于贵金属催化剂的另一优势是良好的环境相容性。2017 年, ESCANDE 等^[34]将层状混合氧化锰钠石 (Na-Mn-LMO) 用作分子氧选择性氧化邻二醇断键的催化剂。在 Na-Mn-LMO 中, 边缘共享的 MnO₆ 单元与可交换的 O₂ 形成晶格, 而 Mn 物种则以混合氧化态 Mn²⁺、Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 存在于晶格中。Na-Mn-LMO 的组成为 Na_{0.274}MnO₂·6H₂O, Mn 的平均氧化态约为 3.7。以内消旋 1,2-二苯基-1,2-乙二醇为模型底物, 考察了 Na-Mn-LMO 的催化性能以及反应的工艺条件。如图 8 所示, 当以顶上气球提供 O₂、正丁醇为溶剂、催化剂 (Mn 摩尔分数为 1%)、无碱存在时, 在 100 °C 下反应 1 h, 转化率接近 100%, 产物苯甲醛的选择性 >99%。当以空气为氧化剂时, 反应时间延长至 4 h, 得到与 O₂ 为氧化剂相同的结果。研究表明, Na-Mn-LMO 的层状结构对其催化活性起关键作用。该催化体系适合于 1-苯基-2-烷基乙二醇、1,2-二芳基乙二醇 (芳基包括吡啶、咪唑和各种取代苯基)、四苯基-1,2-乙二醇、1,2-二(苯乙烯基)乙二醇, 这些底物均以近乎定量的收率转化为相应的醛或酮, 但对脂肪族 1,2-二醇和环己二醇没有催化活性。

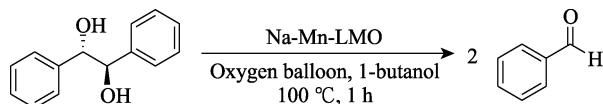


图 8 Na-Mn-LMO 催化分子氧选择性氧化 1,2-二苯基乙二醇^[34]
Fig. 8 Selectively aerobic oxidation of 1,2-diphenyl ethylene glycol by Na-Mn-LMO^[34]

该催化体系具有反应条件温和、反应迅速、绿色环保、反应中催化剂活性无明显降低, 并可循环使用, 被国外一些高校选作实验教学的素材^[35]。

根据结构不同底物的反应结果和反应动力学, 提出了如图 9 所示的可能反应机理。按此反应机理, 反式邻二醇与催化剂锰原子形成反平面几何中间体 (A'), 使 2 个 C—O 的 σ 轨道有利于碳碳键断裂转化的方式排列, 同时使来自苯基的空间位阻最小化。碳碳键的断裂通过自由基, 或者是通过 $2e^-$ 氧化方式完成的, 即所谓的类型 II 机理^[36]。催化循环涉及 Mn^{2+} 和 Mn^{4+} 2 个物种, 分子氧将 Mn^{2+} 氧化为 Mn^{4+} 并生成水, 是决定速率的步骤。

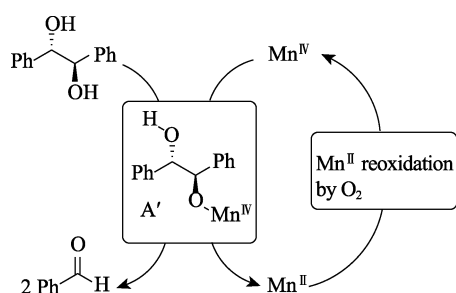


图 9 Na-Mn-LMO 催化分子氧氧化 1,2-二苯基-1,2-乙二醇的可能机理^[34]

Fig. 9 Possible mechanism for the aerobic oxidation of 1,2-diphenyl-1,2-ethylene glycol catalyzed by Na-Mn-LMO^[34]

ESCANDE 等^[37]还报道一种生态催化剂 $EcoMnO_x$, 用于分子氧选择性氧化上述 1,2-二芳基乙二醇, 取得了与前述催化剂 Na-Mn-LMO 相近的结果。催化剂 $EcoMnO_x$ 的 Mn 源 EcoMn 来自山龙眼科 (*Proteaceae*) 的一种超级富集 Mn 的植物, 通过煅烧、酸萃取和浓缩过程得到。EcoMn 水溶液经 H_2O_2 氧化、NaOH 沉淀、水洗和干燥等过程, 最后得到黑色的固体 $EcoMnO_x$, Mn 的质量分数为 14.1%。通过 XRD 分析, 发现催化剂 $EcoMnO_x$ 存在白榴石 (Birnessite) 相。Birnessite 是一种层状混合氧化锰, 主要由 Mn^{4+} 组成, 也包括 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 物种。 $EcoMnO_x$ 和 Na-Mn-LMO 都属于层状混合氧化锰, 层状结构是其催化性能优于普通 MnO_2 的原因。

基于上述研究成果, 孔庆山等^[38]将 Na-Mn-LMO 拓展到分子氧选择性氧化呋喃乙基-1,2-二醇合成呋喃基丙烯醛 (收率 83%), 而后者可以进一步转化为多种高价值的下游产品, 如酸、酯、醇等。该研究成果为生物质的高值转化提供了一条绿色、高效的途径, 如图 10 所示。

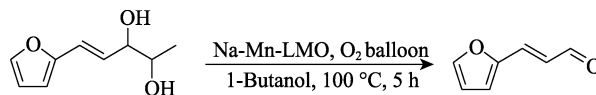


图 10 Na-Mn-LMO 催化分子氧选择性氧化呋喃乙基-1,2-二醇^[38]

Fig. 10 Selectively aerobic oxidation of furfuryl-1,2-diol by Na-Mn-LMO^[38]

钴 (Co) 是另一种非贵金属, 其氧化物也是多种多相催化剂的活性组分, 最近也被用作分子氧选择性氧化邻二醇断键的催化剂。WANG 等^[39]以胶体 SiO_2 为模板剂、维生素 B_{12} 为 Co、C 和 N 源, 经室温吸附、加热干燥, 制得催化剂前体 $VB_{12}@SiO_2$, 该前体在超纯 N_2 流下于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧, 然后用 HF 刻蚀去除模板剂 SiO_2 , 再经水洗、干燥得到 Co 负载于 N 掺杂 C 载体 (NC) 的单原子催化剂 *meso*-Co-NC-800。如图 11 所示, 该催化剂在 K_2CO_3 为添加剂的甲醇中催化分子氧在常压、 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下选择性氧化单芳基乙二醇断键生成芳甲酸甲酯, 1,2-二芳基在室温下能生成芳甲酸甲酯, 而邻二叔醇生成酮; 若二芳基邻二醇在常压 O_2 、 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的正庚烷中进行反应, 则生成相应的醛。很显然, 催化剂 *meso*-Co-NC-800 具有广泛的底物适用性, 而且通过改变反应条件, 能得到不同的产物。不同底物按不同的反应机理进行。催化剂 *meso*-Co-NC-800 的另一显著优点是其特殊的稳定性, 无需再生处理就能重复使用至少 7 次。这些优质特征表明, 催化剂 *meso*-Co-NC-800 具有良好的应用前景。

2022 年, MENG 等^[40]制备了一种与前述催化剂 *meso*-Co-NC-800 类似的 N 掺杂 C 载体 (C-N) 负载 Co 催化剂 $Co_mO_n/C-N$ 。方法是先将炭黑用 HNO_3 活化, 然后在 NH_3 气氛下 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧, 得到 C-N; 将 $Co(CH_3COO)_2$ 负载于 C-N 上, 再在 NH_3 气氛下 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧, 制得催化剂 $Co_mO_n/C-N$ 。如图 12 所示, 将该催化剂用于分子氧选择性氧化 1,2-二芳基邻二醇的反应, 当反应在甲醇为溶剂、 O_2 压力 0.3 MPa 和 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 的反应条件进行时, 所试底物以最低 96.8% 的转化率和均 >99% 的选择性生成相应的芳甲醛。

与 *meso*-Co-NC-800 的催化性能不同, 后者作为催化剂在相近的反应条件下催化分子氧选择性氧化邻二醇断键生成相应的芳甲酸甲酯^[39]。 $Co_mO_n/C-N$ 也具有很好的稳定性, 直接循环使用 5 次催化活性未见明显降低。进一步研究表明, 该催化剂的高催化活性归因于其表面丰富的氧缺陷, 导致有效生成活性单线态氧 (1O_2) 物种。

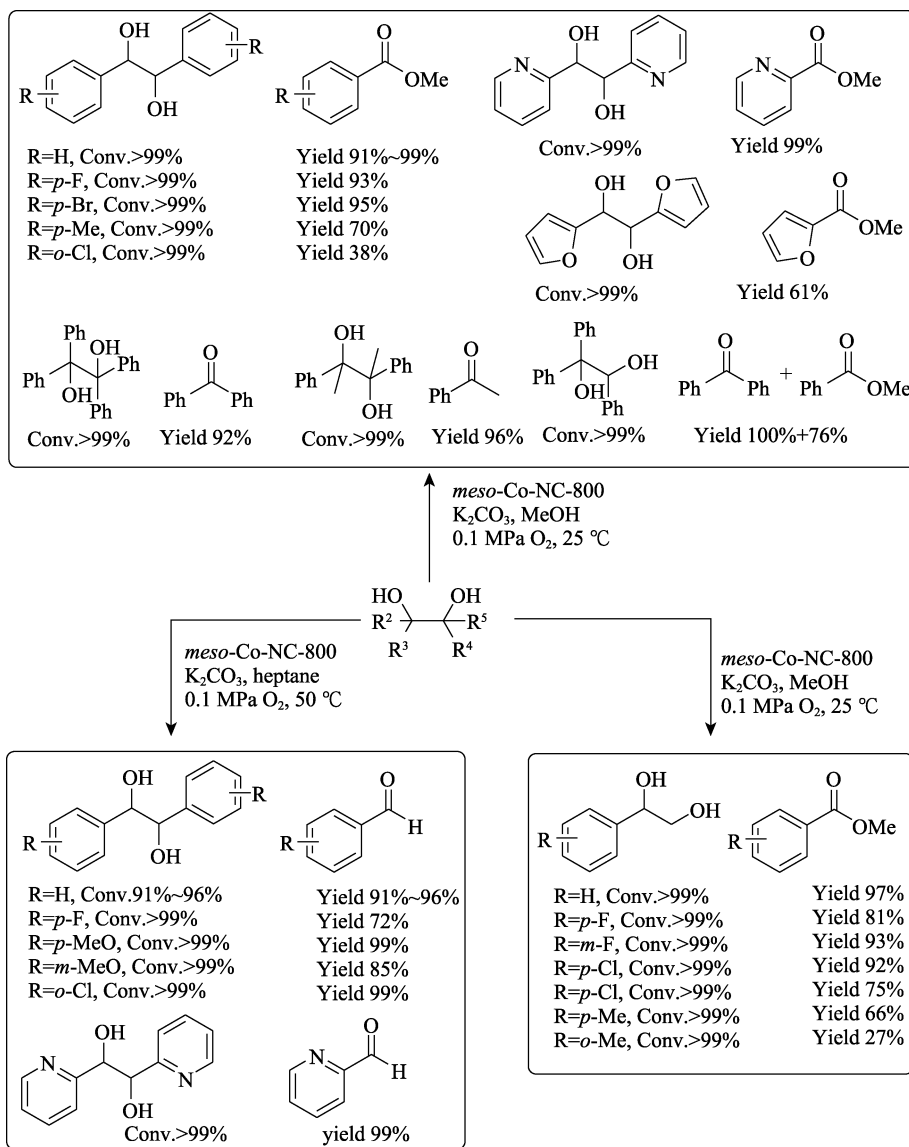


图 11 $meso-Co-NC-800$ 催化分子氧选择性氧化各种邻二醇^[39]

Fig. 11 Selectively aerobic oxidation of various 1,2-diols catalyzed by $meso-Co-NC-800$ ^[39]

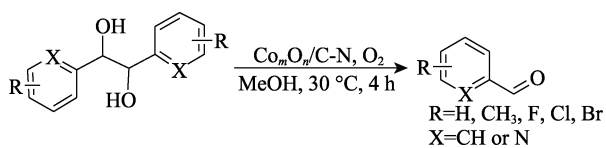


图 12 $Co_mO_n/C-N$ 催化分子氧选择性氧化 1,2-二芳基邻二醇^[40]

Fig. 12 Selectively aerobic oxidation of various 1,2-diarylo-diols catalyzed by $Co_mO_n/C-N$ ^[40]

层状双氢氧化物 (LDHs) 具有类水滑石结构, 既可作为多种催化反应的催化剂, 又可作为复合双金属氧化物催化剂的前体。最近, CHEN 等^[41]通过实验筛选发现, 钴-铝层状双氢氧化物 ($Co_2Al-LDH$) 经 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧生成的复合双金属氧化物 [$Co_2Al-LDO(250)$] 对分子氧选择性氧化 1,2-二苯基乙二醇生成苯甲醛有优良的催化性能。当反应在乙醇为溶剂、无碱、 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 和 0.1 MPa 的 O_2 流下进行, 反应 80 min 后 1,2-二苯基乙二醇的转化率和苯甲

醛的选择性均 $>99\%$ 。将催化体系拓展到类似于图 11 其他邻二醇, 仅仅通过调整反应时间, 多数 1,2-二芳基邻二醇能以近乎定量的收率生成相应的芳甲醛, 而二芳基或三芳基邻二叔醇则以中等到良好的收率生成相应的酮。催化剂结构表征发现, 催化剂 $Co_2Al-LDO(250)$ 表面丰富的 Co^{3+} 物种与碱性位 $Co-O^{2-}-Al$ 是其在无碱性添加剂存在下具有优异催化性能的原因。因而, 该催化剂是一种双功能催化剂, 反应按图 13 所示的机理进行。首先, $Co_2Al-LDO(250)$ 与顺-邻二醇结合生成中间体 I, 2 个 C—O 键在同侧促进 C—C 键断裂, 并使 2 个苯基空间位阻最小化; 最终, C—C 经 $2e^-$ 氧化断裂的类型 II 机理进行。该机理与图 9 所示的 $Na-Mn-LMO$ 催化的邻二醇氧化断裂反应机理类似^[34]。

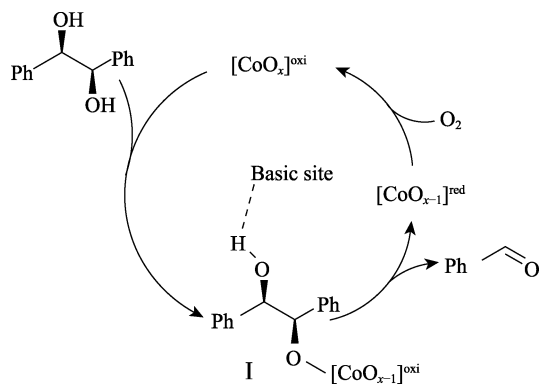


图 13 $\text{Co}_2\text{Al-LDH}$ 催化分子氧选择性氧化邻二醇的可能机理^[41]

Fig. 13 Possible mechanism for aerobic oxidation of 1,2-diol catalyzed by $\text{Co}_2\text{Al-LDH}$ ^[41]

综上, 负载 Co 催化剂对分子氧选择性氧化邻二醇断键有良好的催化活性, 底物适应范围广, 稳定性良好。另外, 载体自身存在的碱性位可使反应在无外加碱的条件下进行。

铁 (Fe) 是地壳中丰度最高的过渡金属, 廉价、无毒, 因此开发铁基催化剂更具意义。SHI 等^[42]将邻菲罗啉-Fe(III)配合物在 800 °C 高温下热解制得了氮化碳 (C_3N_4) 负载铁催化剂 $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{-N@C}_3\text{N}_4$ 。该催化剂在甲醇中对分子氧选择性氧化 1,2-二苯基乙二醇具有优异的催化性能, 反应在 0.2 MPa O_2 、70 °C 下反应 0.5 h, 1,2-二苯基乙二醇的转化率高达 96.6%, 苯甲醛的选择性为 100%。然而, 该催化剂对分子氧选择性氧化 2,3-丁二醇没有活性。该催化剂并没有被拓展到其他邻二醇选择性氧化反应中。

镍 (Ni) 是另一种地壳中丰度较高且低毒的过渡金属, 常用于制备催化加氢反应的催化剂, 而用于氧化反应则鲜有报道。MENG 等^[43]采用草酸沉淀硝酸镍的方法制得了催化剂前体, 该前体经 300 °C 焙烧得黑氧化镍催化剂 NiO_x 。如图 14 所示, 该催化剂可催化分子氧选择性氧化 1,2-二芳基乙二醇生成相应的芳甲醛, 在 0.3 MPa O_2 、100 °C 下反应 3 h, 1,2-二芳基邻二醇的转化率均 >92%, 芳甲醛的选择性 $\geq 96\%$ 。 NiO_x 具有良好的稳定性, 至少可循环使用 5 次。催化剂的缺点是活性较低, 反应需要在较高的反应温度下进行。研究表明, Ni^{3+} 的存在是催化剂具有催化活性的决定性因素。

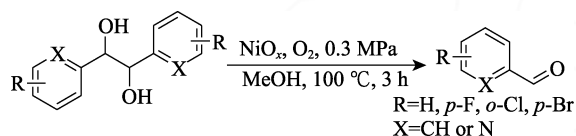


图 14 NiO_x 催化分子氧选择性氧化 1,2-二芳基邻二醇^[43]

Fig. 14 Selectively aerobic oxidation of 1,2-diaryl-o-diol catalyzed by NiO_x ^[43]

最近, SHI 等^[44]制备了一种花状 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 光催化剂, 成功实现了光照下分子氧选择性氧化 1-苯基-1,2-乙二醇断键生成苯甲醛。严格来讲, 该催化剂不属于过渡金属催化剂, 因此不在此详细介绍。

上述非贵金属催化剂对分子氧选择性氧化 1,2-二芳基邻二醇生成相应的芳甲醛, 均具有优异的催化活性, 但对脂肪族或脂环族邻二醇几乎无催化活性。相关研究尚处于起步阶段, 未来研究潜力可期。

3 结束语与展望

传统的邻二醇选择性氧化断键反应工艺已不符合化工过程绿色化要求, 而过渡金属多相催化剂催化的分子氧选择性氧化邻二醇断键反应符合环境友好化工过程的发展理念。然而, 用于分子氧选择性氧化邻二醇断键的高效过渡金属多相催化剂或催化体系的构建是一项极具挑战性的课题。经过不懈的努力, 人们已开发了多个基于贵金属和非贵金属的多相催化剂或催化体系, 为邻二醇选择性氧化断键反应的绿色化奠定了基础。综合而言, 贵金属由于存在较多的空 d 轨道和较大的配位壳层半径, 与反应底物分子之间存在电子结构效应^[45], 使贵金属多相催化剂催化活性高, 因而多用于难于断键的脂肪族和脂环族邻二醇的氧化反应, 其产物为相应的脂肪酸或脂肪族二酸, 但催化剂失活严重; 相较于贵金属多相催化剂, 非贵金属催化剂的催化活性较低, 适于容易断键的芳基邻二醇的选择性氧化生成相应的芳甲醛, 若反应在醇类溶剂中进行, 有时也生成芳基甲酸酯。此外, 目前鲜见非贵金属多相催化剂催化分子氧选择性氧化脂肪族邻二醇断键的报道。

由于贵金属资源有限, 可持续性欠缺, 因而未来将更倾向于非贵金属多相催化剂的创新与发展。研究将聚焦于进一步提高催化剂的广泛适用性和根据底物的特征以及目标产物的要求精准设计催化剂; 通过载体的电子调控进一步提高催化剂的活性, 使之适合脂肪族和脂环族邻二醇的选择性氧化, 并且根据市场需求生成相应的醛、二醛和酸、二酸。当然, 通过载体的设计与调控, 提高贵金属催化剂的稳定性, 强化其可持续性, 也是未来邻二醇选择性氧化的研究方向之一。相信经过不断的努力, 这些目标能够得以实现。

参考文献:

- [1] SCHMIDT A K C, STARK C B W. The glycol cleavage in natural product synthesis: Reagent classics and recent advances[J]. *Synthesis*, 2014, 46(24): 3283-3308.
- [2] MONTFORTS F P. Methods for the oxidation of organic compounds-alcohols, alcohol derivatives, alkyl halides, nitroalkanes, alkyl azides, carbonyl compounds, hydroxyarenes and aminoarenes[J]. *Angewandte Chemie*, 1989, 101(11): 1567-1568.

- [3] MCREYNOLDS C, HAMMOCK B, MORISSEAU C. Regulatory lipid vicinal diols counteract the biological activity of epoxy fatty acids and can act as biomarkers and mechanisms for disease progression[J]. *Pharmacology & Therapeutics*, 2023, 248: 108454.
- [4] GUADIX-MONTERO S, SANKAR M. Review on catalytic cleavage of C—C inter-unit linkages in lignin model compounds: Towards lignin depolymerisation[J]. *Topics in Catalysis*, 2018, 61(3/4): 183-198.
- [5] KUMARAVEL S, THIRUVENGETAM P, KARTHICK K, *et al.* Green and sustainable route for oxidative depolymerization of lignin: New platform for fine chemicals and fuels[J]. *Biotechnology Progress*, 2021, 37(2): e3111.
- [6] WEE A G, SLOBODIAN J. In handbook of reagents for organic synthesis: Oxidizing and reducing reagents[M]. New York: John Wiley and Sons, 1999: 420-423.
- [7] MIHAILOVIC M L, CEKOVIC Z. In handbook of reagents for organic synthesis: Oxidizing and reducing reagents[M]. New York: John Wiley and Sons, 1999: 190-195.
- [8] BARTON D H R, MOTHERWELL W B, STOBIE A. A catalytic method for α -glycol cleavage[J]. *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*, 1981, 23: 1232-1233.
- [9] TAVARES D F, BORGER J P. 1,8-Diacetylnaphthalene and 3-methylphenalenone[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1966, 44(11): 1323-1324.
- [10] BEEBE T R, HII P, REINKING P. Oxidative cleavage of 1,2-diols with *N*-iodosuccinimide[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1981, 46(9): 1927-1929.
- [11] MCKILLOP A, RAPHAEL R A, TAYLOR E C. Thallium in organic synthesis. XXXI. Oxidative cleavage of glycols by thallium salts[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1972, 37(25): 4204-4206.
- [12] TRAHANOVSKY W S, YOUNG L H, BIERMAN M H. Oxidation of organic compounds by cerium(IV). VI. Oxidative cleavage of glycols by cerium(IV) and lead(IV). Question of one- and two-electron oxidative cleavages[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1969, 34(4): 869-871.
- [13] ZHAO J Q (赵继全). Homogeneous complex catalysis: Activation of small molecules[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2011: 67-68.
- [14] AMADIO E, LORENZO R D, ZONTA C, *et al.* Vanadium catalyzed aerobic carbon-carbon cleavage[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, 301/302: 147-162.
- [15] SHI J (师静), SUN H J (孙海静), TONG X L (全新利), *et al.* The product-controllable aerobic oxidative cleavage of vicinal diols using vanadium-based photocatalysts[J]. *Reaction Chemistry and Engineering* 2022, 7: 1150-1155.
- [16] KIRIHARA M, YOSHIDA K, NOGUCHI T, *et al.* Effective cleavage of ditertiary glycols via vanadium(V)-catalyzed aerobic oxidation[J]. *Tetrahedron Letters*, 2010, 51(28): 3619-3622.
- [17] AMADIO E, GONZÁLEZ-FABRA J, CARRARO D, *et al.* Efficient vanadium-catalyzed aerobic C—C bond oxidative cleavage of vicinal diols[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2018, 360(17): 3286-3296.
- [18] MASTRORILLI P, SURANNA G P, NOBILE C F, *et al.* Aerobic oxidative cleavage of pinenediols by cobalt(II) acetylacetonate in the presence of 2-methylpropanal[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 156(1/2): 279-281.
- [19] RIAÑO S, FERNÁNDEZ D, FADINI L. Oxidative cleavage of vic-diols catalyzed by manganese(III) complexes in ionic liquids[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(6): 1282-1285.
- [20] OKAMOTO T, SASAKI K, OKA S. Biomimetic oxidation with molecular oxygen. Selective carbon-carbon bond cleavage of 1,2-diols by molecular oxygen and dihydropyridine in the presence of iron-porphyrin catalysts[J]. *ChemInform*, 1988, 19(4): 1187-1196.
- [21] TAKEZAWA E, SAKAGUCHI S, ISHII Y. Oxidative cleavage of vic-diols to aldehydes with dioxygen catalyzed by Ru(PPh₃)₃Cl₂ on active carbon[J]. *Organic Letters*, 1999, 1(5): 713-715.
- [22] KHENKIN A M, NEUMANN R. Aerobic oxidation of vicinal diols catalyzed by an anderson-type polyoxometalate, [IMo₆O₂₄]⁵⁻[J]. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 2002, 344(9): 1017-1021.
- [23] MALLAT T, BAIKER A. Oxidation of alcohols with molecular oxygen on solid catalysts[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(6): 3037-3058.
- [24] HAMEED S, LIN L, WANG A Q, *et al.* Recent developments in metal-based catalysts for the catalytic aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl-furfural to 2,5-furandicarboxylic acid[J]. *Catalysts*, 2020, 10(1): 120-145.
- [25] FELTHOUSE T R. Catalytic oxidative cleavage of vicinal diols and related oxidations by ruthenium pyrochlore oxides: New catalysts for low-temperature oxidations with molecular oxygen[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1987, 109(24): 7566-7568.
- [26] HOROWITZ H S, LONGO J M, LEWANDOWSKI J T, *et al.* Lead ruthenium oxide, Pb₂[Ru_{2-x}Pb_x⁴⁺]O_{6.5}[J]. *Inorganic Syntheses*, 1983, 22: 69-72.
- [27] FELTHOUSE T R, FRAUNDORF P B, FRIEDMAN R M, *et al.* Expanded lattice ruthenium pyrochlore oxide catalysts II. Catalyst surface investigations by electron microscopy, X ray photoelectron spectroscopy, and temperature-programmed reduction and oxidation[J]. *Journal of Catalysis*, 1991, 127(1): 421-444.
- [28] GUICHERET B, DA SILVA E, PHILIPPE R, *et al.* Aerobic oxidative cleavage of vicinal diol fatty esters by a supported ruthenium hydroxide catalyst[J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2020, 8(35): 13167-13175.
- [29] OBARA N, HIRASAWA S, TAMURA M, *et al.* Oxidative cleavage of vicinal diols with the combination of platinum and vanadium catalysts and molecular oxygen[J]. *ChemCatChem*, 2016, 8(9): 1732-1738.
- [30] HASHMI A S K, HUTCHINGS G J. Gold catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(47): 7896-7936.
- [31] KULIK A, JANZ A, POHL M, *et al.* Gold-catalyzed synthesis of dicarboxylic and monocarboxylic acids[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2012, 114(11): 1327-1332.
- [32] KULIK A, MARTIN A, POHL M M, *et al.* Insights into gold-catalyzed synthesis of azelaic acid[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(4): 1799-1806.
- [33] SOLMI S, ROZHKO E, MALMUSI A, *et al.* The oxidative cleavage of *trans*-1,2-cyclohexanediol with O₂: Catalysis by supported Au nanoparticles[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 557: 89-98.
- [34] ESCANDE V, LAM C H, COISH P, *et al.* Heterogeneous sodium-manganese oxide catalyzed aerobic oxidative cleavage of 1,2-diols[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(32): 9561-9565.
- [35] LAM C H, ESCANDE V, MELLOR K E, *et al.* Teaching atom economy and e-factor concepts through a green laboratory experiment: Aerobic oxidative cleavage of meso-hydrobenzoin to benzaldehyde using a heterogeneous catalyst[J]. *Journal of Chemical Education*, 2019, 96(4): 761-765.
- [36] HUYSER E S, ROSE L G. Silver(I)-catalyzed oxidative cleavage reactions of cyclic 1,2-diols by peroxydisulfate[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1972, 37(6): 851-853.
- [37] ESCANDE V, LAM C H, GRISON C, *et al.* EcoMnO₂, a biosourced catalyst for selective aerobic oxidative cleavage of activated 1,2-diols[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(4): 3214-3222.
- [38] KONG Q S (孔庆山), LI X L (李兴龙), FU Y (傅尧), *et al.* Na-MnO_x catalyzed aerobic oxidative cleavage of biomass-derived 1,2-diols to synthesis medium-chain furanic chemicals[J]. *Green Energy and Environment (绿色能源与环境)*, 2022, 7(5): 957-964.
- [39] WANG L Y, NIU J Y, GAO S, *et al.* Aerobic oxidative cleavage of 1,2-diols catalyzed by atomic-scale cobalt-based heterogeneous catalyst[J]. *Communications Chemistry*, 2019, 2: 17-26.
- [40] MENG L W, TONG X L, SUN H J, *et al.* Sustainable and selective aerobic oxidative C—C bond cleavage of vicinal diols under near-room-temperature condition[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(22): 7234-7241.

- control the structure and properties of layered nanocomposite of cellulose nanofibrils and clay platelet [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2021, 13(3): 4463-4472.
- [20] ZHAO J Q, ZHANG X M, TU R, *et al.* Mechanically robust, flame-retardant and anti-bacterial nanocomposite films comprised of cellulose nanofibrils and magnesium hydroxide nanoplatelets in a regenerated cellulose matrix[J]. *Cellulose*, 2014, 21(3): 1859-1872.
- [21] GUO W W, WANG X, ZHANG P, *et al.* Nano-fibrillated cellulose-hydroxyapatite based composite foams with excellent fire resistance[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 195: 71-78.
- [22] BURGER D, WINTER A, SUBBIAHDOSS G, *et al.* Partial amorphization of cellulose through zinc chloride treatment: A facile and sustainable pathway to functional cellulose nanofibers with flame-retardant and catalytic properties[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(36): 13576-13582.
- [23] YU G H (余光华), ZHAO Q H (赵启航), HUANG C J (黄婵娟), *et al.* Application of pH controllable layer-by-layer self-assembly of PVAm-g-PBA/PVA on cellulose membrane[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(2): 218-224.
- [24] GHANADPOUR M, CAROSIO F, WÅGBERG L. Ultrastrong and flame-resistant freestanding films from nanocelluloses, self-assembled using a layer-by-layer approach[J]. *Applied Materials Today*, 2017, 9: 229-239.
- [25] CAROSIO F, GHANADPOUR M, ALONGI J, *et al.* Layer-by-layer-assembled chitosan/phosphorylated cellulose nanofibrils as a bio-based and flame protecting nano-exoskeleton on PU foams[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 202: 479-487.
- [26] KÖKLÜKAYA O, CAROSIO F, WAGBERG L. Superior flame-resistant cellulose nanofibril aerogels modified with hybrid layer-by-layer coatings[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2017, 9(34): 29082-29092.
- [27] CAROSIO F, KOCHUMALAYIL J, FINA A, *et al.* Extreme thermal shielding effects in nanopaper based on multilayers of aligned clay nanoplatelets in cellulose nanofiber matrix[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3: 1600551.
- [28] MING S, CHEN G, HE J H, *et al.* Highly transparent and self-extinguishing nanofibrillated cellulose-monolayer clay nanoplatelet hybrid films[J]. *Langmuir*, 2017, 33(34): 8455-8462.
- [29] LIU Y X, YU S H, BERGSTRÖM L. Transparent and flexible nacre-like hybrid films of aminoclays and carboxylated cellulose nanofibrils[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(27): 1703277.
- [30] ZHANG S S, LI S N, WU Q, *et al.* Phosphorus containing group and lignin toward intrinsically flame retardant cellulose nanofibril-based film with enhanced mechanical properties[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 212: 108699.
- [31] CHEN C, SUN W J, WANG L, *et al.* Transparent multifunctional cellulose nanocrystal films prepared using trivalent metal ion exchange for food packaging[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(29): 9419-9430.
- [32] YANG L, MUKHOPADHYAY A, JIAO Y C, *et al.* Ultralight, highly thermally insulating and fire resistant aerogel by encapsulating cellulose nanofibers with two-dimensional MoS₂[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(32): 11452-11462.
- [33] FAROOQ M, SIPPONEN M H, SEPPALA A, *et al.* Eco-friendly flame-retardant cellulose nanofibril aerogels by incorporating sodium bicarbonate[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2018, 10(32): 27407-27415.
- [34] LI Y H, CHEN Y A, HE X F, *et al.* Lignocellulose nanofibril/gelatin/MXene composite aerogel with fire-warning properties for enhanced electromagnetic interference shielding performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133907.
- [35] GUO L M, CHEN Z L, LYU S Y, *et al.* Highly flexible cross-linked cellulose nanofibril sponge-like aerogels with improved mechanical property and enhanced flame retardancy[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 179: 333-340.
- [36] WANG L, SÁNCHEZ-SOTO M, FAN J, *et al.* Boron/nitrogen flame retardant additives cross-linked cellulose nanofibril/montmorillonite aerogels toward super-low flammability and improved mechanical properties[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2019, 30(7): 1807-1817.
- [37] JIANG S, ZHANG M L, LI M M, *et al.* Cellulose-based composite thermal-insulating foams toward eco-friendly, flexible and flame-retardant[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 273: 118544.
- [38] HAN F Y, HUANG H, WANG Y, *et al.* Crosslinking polydopamine/cellulose nanofibril composite aerogels by metal coordination bonds for significantly improved thermal stability, flame resistance, and thermal insulation properties[J]. *Cellulose*, 2021, 28(17): 10987-10997.
- [39] NECHYPORCHUK O, BORDES R, KOHNKE T. Wet spinning of flame-retardant cellulosic fibers supported by interfacial complexation of cellulose nanofibrils with silica nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2017, 9(44): 39069-39077.
- [40] REN N, CHEN S H, CUI M, *et al.* Ultrastrong and flame-retardant microfibers via microfluidic wet spinning of phosphorylated cellulose nanofibrils[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 296: 119945.
- [41] GOU J R, LIU W Y, TANG A M, *et al.* A phosphorylated nanocellulose/hydroxypropyl methylcellulose composite matrix: A biodegradable, flame-retardant and self-standing gel polymer electrolyte towards eco-friendly and high safety lithium ion batteries[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 158: 110703.
- [42] AZIAM H, OUARGA A, ETTALIBI O, *et al.* Phosphorylated cellulose nanofiber as sustainable organic filler and potential flame-retardant for all-solid-state lithium batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 62: 106838.
- [43] MENG L W, LI W, TONG X L, *et al.* A novel selective oxidative cleavage of C—C bond mediated by black nickel oxide in the presence of molecular oxygen[J]. *Catalysis Communications*, 2021, 154: 106305-106308.
- [44] SHI J, SUN H J, TONG X L, *et al.* Flower-like bismuth oxycarbonate-mediated selective oxidative cleavage of C—C bond in the presence of molecular oxygen[J]. *Materials Today Sustainability*, 2023, 22: 100380.
- [45] HAMMER B. Special sites at noble and late transition metal catalysts[J]. *Topics in Catalysis*, 2006, 37(1): 3-16.

(上接第 950 页)

- [41] CHEN Q, ZHOU W Y, LIU Y P, *et al.* CoAl metahydroxalate-B efficiently catalyzes the aerobic oxidative cleavage of 1,2-diols without any additives[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2023, 649: 118944-118953.
- [42] SHI J, LIAO S Y, TONG X L, *et al.* Highly efficient and selectivity-controllable aerobic oxidative cleavage of C—C bond over heterogeneous Fe-based catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 395: 399-403.