

# 对氯苯甲醇绿色催化氧化合成对氯苯甲醛

杨丰科, 袁世申, 张永富, 牛鹏程, 茹雨晴, 高巍伟\*

(青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266042)

**摘要:** 以对氯苯甲醇为原料, 过氧化氢为氧化剂, 铜盐为催化剂, 通过催化氧化绿色合成对氯苯甲醛。考察了铜盐种类及用量、过氧化氢用量及滴加时长、反应温度对对氯苯甲醛收率的影响。得到了制备对氯苯甲醛的最佳条件为:  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  催化剂,  $n[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] : n(\text{对氯苯甲醇}) : n(\text{过氧化氢}) = 1.0 : 100 : 300$ , 水作溶剂, 反应温度  $96\text{ }^\circ\text{C}$ , 反应时间 2 h。在该条件下, 对氯苯甲醇转化率为 93.1%, 对氯苯甲醛选择性和收率分别为 97.7% 和 91.0%。将含催化剂水相进行循环利用, 发现循环 4 次后, 对氯苯甲醛收率仍可达 85% 以上。

**关键词:** 对氯苯甲醇; 过氧化氢; 催化氧化; 绿色合成; 对氯苯甲醛; 精细化工中间体

中图分类号: TQ244.4; TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2022)03-0644-05

## Green catalytic oxidation of *p*-chlorobenzyl alcohol to *p*-chlorobenzaldehyde

YANG Fengke, YUAN Shishen, ZHANG Yongfu, NIU Pengcheng, RU Yuqing, GAO Weiwei\*

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, Shandong, China)

**Abstract:** A green synthesis method of *p*-chlorobenzaldehyde was achieved from *p*-chlorobenzyl alcohol using hydrogen peroxide and copper salts as oxidant and catalyst, respectively. The effects of type and amount of copper salt, amount and dropping time of hydrogen peroxide, and reaction temperature on the yield of *p*-chlorobenzaldehyde were investigated. The optimum reaction conditions for the synthesis of *p*-chlorobenzaldehyde were obtained as follows:  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  as catalyst,  $n[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] : n(\textit{p}\text{-chlorobenzyl alcohol}) : n(\text{hydrogen peroxide}) = 1.0 : 100 : 300$ , water as solvent, reaction temperature of  $96\text{ }^\circ\text{C}$  and reaction time of 2 h. Under the above-mentioned conditions, the conversion rate of *p*-chlorobenzyl alcohol was 93.1%, the selectivity and yield of *p*-chlorobenzaldehyde were 97.7% and 91.0%, respectively. The catalyst-containing water phase was recycled, and the yield could still reach above 85% after being recycled for 4 times.

**Key words:** *p*-chlorobenzyl alcohol; hydrogen peroxide; catalytic oxidation; green synthesis; *p*-chlorobenzaldehyde; fine chemical intermediates

对氯苯甲醛作为一种重要的精细化工中间体, 在医药、农药、染料等方面具有重要的应用价值<sup>[1-3]</sup>。在医药方面, 对氯苯甲醛可用于制备芬那露, 作弱安定药<sup>[4]</sup>; 制备氯苯氨酪酸, 作骨骼肌松弛剂、镇痛剂<sup>[5]</sup>。在农药方面, 用于合成广谱杀菌剂烯效唑和生长调节剂多效唑<sup>[6-7]</sup>; 用于合成新型吡咯类杀虫剂、杀螨剂溴虫腈及三唑类杀菌剂灭菌唑等<sup>[8]</sup>。在染料工业上, 对氯苯甲醛可用于制备染料酸性蓝 83、

100 和 109 等, 用于羊毛、丝绸、皮革和纸张的着色<sup>[9]</sup>。

对氯苯甲醛的广泛应用使其有效合成显得十分重要, 其工业上的主要制备方法有对氯甲苯氯化水解法和直接氧化法<sup>[10]</sup>。其中, 氯化水解法成本较低、选择性好、收率较高, 但废水、废气排放量大的问题难以克服; 直接氧化法反应步骤少, 一步即可得到对氯苯甲醛, 缺点是氧化程度难以控

收稿日期: 2021-08-25; 定用日期: 2021-11-08; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210867

基金项目: 山东省自然科学基金青年基金 (ZR2020QB168)

作者简介: 杨丰科 (1962—), 男, 教授, E-mail: 13070816577@163.com。联系人: 高巍伟 (1989—), 女, 副教授, E-mail: gww501@qust.edu.cn。

制, 同时产生大量废酸, 难以处理。

对氯苯甲醇氧化制备对氯苯甲醛, 已有文献报道, 根据氧化剂的不同可分为以下 4 种: (1) 过渡金属氧化法, HUANG 等<sup>[11]</sup>以二氧化锰为氧化剂, 反应收率为 87%; (2) 卤素氧化法, SHAIKH 等<sup>[12]</sup>以高碘酸钠为氧化剂, 反应收率为 80%; (3) 硫氧化法, NASSERI 等<sup>[13]</sup>以过硫酸氢钾制剂为氧化剂, 反应收率为 80%; (4) 过氧化物、空气/氧气氧化法, 该类物质作为氧化剂, 获得的产物收率较高, 可达到 90% 以上<sup>[14-16]</sup>。其中, 方法 (1)~(3) 会有大量含酸、含盐废水生成, 给污水处理造成了巨大压力, 不适合工业化生产, 方法 (4) 虽然反应收率较高, 但所用催化剂大多结构复杂, 获取困难, 同时, 使用氧气危险性高, 不适合大规模工业化生产。二价铜盐在研究芳甲醇氧化合成芳甲醛中作为氧化催化剂已有文献报道<sup>[17-18]</sup>, 但多数情况下催化剂需要结合载体和配体, 制备成本高, 反应量为毫克级, 不具备工业化指导意义。

过氧化氢是一种绿色环保氧化剂, 参与反应时, 主要生成氧化产物和水; 在催化剂作用下, 过氧化氢可选择性地将醇氧化成醛或酸。本文拟以对氯苯甲醇氧化成对氯苯甲醛为研究目标, 采用过氧化氢作为氧化剂, 二价铜盐作为催化剂, 考察铜盐种类及用量、过氧化氢用量及滴加时长和反应温度对对氯苯甲醛收率的影响。旨在开发出一条由对氯苯甲醇催化氧化制备对氯苯甲醛的绿色合成工艺路线。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

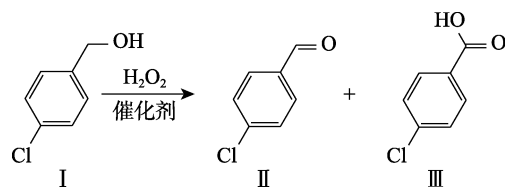
对氯苯甲醇 (质量分数  $\geq 97\%$ ), 成武县晨晖环保科技有限公司; 对氯苯甲醛、对氯苯甲酸、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、氟硼酸铜  $[\text{Cu}(\text{BF}_4)_2]$  水溶液 (质量分数 45%), AR, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 过氧化氢 (质量分数 30%), AR, 天津市北联精细化学品开发有限公司; 乙酸乙酯, AR, 烟台远东精细化工有限公司。

GC-2010 Pro 型气相色谱仪, 岛津仪器 (苏州) 有限公司; Advance 500 型核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司。

### 1.2 对氯苯甲醛的合成

#### 1.2.1 合成方法

对氯苯甲醇 (I) 在催化剂作用下与过氧化氢反应生成对氯苯甲醛 (II) 和对氯苯甲酸 (III)。合成路线如下所示:



#### 1.2.2 合成实验

向 500 mL 装有机机械搅拌、蒸馏头及冷凝管的三口烧瓶中加入化合物 I 50 g (345 mmol),  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  0.69 g (3.45 mmol) 和 300 mL 去离子水, 升温至 75 °C 搅拌 10 min 以充分形成催化剂-底物络合物, 然后继续升温至 96 °C, 开始滴加质量分数 30% 过氧化氢水溶液 117.3 g (1.035 mol)。边反应边接收随水蒸气挥发的产品, 并保持过氧化氢滴加速度与蒸馏速度基本相同, 在 110 min 内将过氧化氢滴加完毕, 继续搅拌反应 10 min。反应完毕冷却结晶, 将反应瓶中固体及接收瓶中固体过滤, 合并后即得粗产品, 加热至熔化, 取样用乙酸乙酯溶解, 进行气相色谱分析, 与标准样品对比确定各物质出峰保留时间, 根据谱图中各物质的含量计算转化率、选择性及收率, 其中原料转化率为 93.1%, 目标产物 II 的选择性为 97.7%, 生成的副产物基本为 III, 最终产物收率 91.0%。

将多批次粗产品合并后进行减压精馏, 得到合格产品, 产品 GC 纯度达 99% 以上。熔点: 48~49 °C (文献值<sup>[8]</sup>: 47.5 °C)。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7.52 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.83 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 9.98 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 128.93, 130.36, 134.16, 140.39, 190.31。

#### 1.2.3 检测方法

采用气相色谱仪对产物进行检测分析。色谱柱: OV-1701 型毛细管色谱柱 (30 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.5  $\mu\text{m}$ ); 检测器: FID 检测器; 进样量: 0.2  $\mu\text{L}$ ; 进样口温度: 280 °C; 检测器温度: 280 °C; 柱温: 采用程序升温, 初始温度为 150 °C, 保留 1 min, 以 10 °C/min 升温至 230 °C, 保留 1 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 各因素对化合物 II 收率的影响

#### 2.1.1 催化剂种类及用量对化合物 II 收率的影响

通过改变催化剂的种类, 考察其对 II 收率的影响。基于  $\text{Cu}^{2+}$  能够与底物构成配位键, 形成中间体络合物, 使反应分子活化, 分别采用  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$  作为催化剂, 按照  $n(\text{催化剂}) : n(\text{化合物 I}) = 1.0 : 100$  进行条件考察。其他实验条件和步骤同 1.2.2 节, 实验结果见表 1。由表 1 可知, 不同种类的铜盐作为催化

剂时, 化合物 I 转化率和化合物 II 选择性有所不同, 原因可能是阴离子对  $\text{Cu}^{2+}$  与底物的络合和产物的解离过程产生了影响。化合物 II 的收率均可达到 86% 以上, 其中, 当  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  作为催化剂时, 化合物 II 收率最高, 可达 91.0%。因此,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  为该反应的首选催化剂。

表 1 催化剂种类对化合物 II 收率的影响

Table 1 Effect of catalyst type on yield of compound II

催化剂	转化率/% <sup>①</sup>	选择性/% <sup>②</sup>	收率/%
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	93.1	97.7	91.0
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	95.2	90.7	86.3
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	95.7	92.4	88.4
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	95.0	91.6	87.0
$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	95.4	90.4	86.2

①化合物 I 的转化率; ②化合物 II 的选择性, 下同。

接着, 考察了  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  与化合物 I 物质的量比对化合物 II 收率的影响, 其他实验条件和步骤同 1.2.2 节, 实验结果见表 2。

表 2  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  与化合物 I 物质的量比对化合物 II 收率的影响Table 2 Effect of molar ratio of  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  to compound I on yield of compound II

$n[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] :$ $n(\text{化合物 I})$	转化率/%	选择性/%	收率/%
0.5 : 100	87.4	96.4	84.3
1.0 : 100	93.1	97.7	91.0
1.5 : 100	89.1	95.5	85.1
2.0 : 100	82.0	95.3	78.1
3.0 : 100	66.6	94.7	63.1

由表 2 可知, 随着  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  与化合物 I 物质的量比的增加, 化合物 II 收率、选择性及化合物 I 转化率均呈先增加后下降的趋势。当  $n[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] : n(\text{化合物 I}) = 1.0 : 100$  时, 化合物 II 收率、选择性及化合物 I 的转化率均最高。当  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  与化合物 I 物质的量比进一步升高时, 化合物 I 转化率大幅降低, 原因可能是  $\text{Cu}^{2+}$  浓度过高时与反应体系中的某些物质形成了一些较为稳定的络合物, 阻碍了反应的进行, 从而导致化合物 II 收率降低。因此,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  与化合物 I 较佳物质的量比为 1.0 : 100。

### 2.1.2 过氧化氢用量及滴加时长对化合物 II 收率的影响

考察过氧化氢与化合物 I 物质的量比对化合物 II 收率的影响, 其他实验条件和步骤同 1.2.2 节, 结果见表 3。

表 3 过氧化氢与化合物 I 物质的量比对化合物 II 收率的影响

Table 3 Effect of molar ratio of hydrogen peroxide to compound I on yield of compound II

$n(\text{过氧化氢}) :$ $n(\text{化合物 I})$	转化率/%	选择性/%	收率/%
2.8 : 1	87.6	96.9	84.9
2.9 : 1	90.7	97.1	88.1
3.0 : 1	93.1	97.7	91.0
3.1 : 1	95.0	89.0	84.5
3.2 : 1	96.3	86.7	83.5

由表 3 可以看出, 当  $n(\text{过氧化氢}) : n(\text{化合物 I}) = 3.0 : 1$  时, 化合物 II 收率最高, 为 91.0%; 当  $n(\text{过氧化氢}) : n(\text{化合物 I}) < 3.0 : 1$  时, 化合物 II 的选择性差别不大, 但化合物 I 转化率偏低, 化合物 II 收率偏低; 当  $n(\text{过氧化氢}) : n(\text{化合物 I}) > 3.0 : 1$  时, 化合物 I 转化率有所增加, 但化合物 II 选择性降低较大, 收率也降低。因此, 过氧化氢与化合物 I 的较佳物质的量比为 3.0 : 1。

另外, 通过改变过氧化氢的滴加时长来控制滴加速度, 滴加过程中尽量保持匀速滴加, 滴加完毕后继续保温搅拌反应 10 min, 其他实验条件和步骤同 1.2.2 节, 实验结果见表 4。

表 4 过氧化氢滴加时长对化合物 II 收率的影响

Table 4 Effect of dropping time of hydrogen peroxide on yield of compound II

滴加时长/min	转化率/%	选择性/%	收率/%
70	90.7	93.5	84.8
80	92.2	95.2	87.8
90	92.5	96.4	89.2
100	92.8	97.4	90.4
110	93.1	97.7	91.0
120	92.7	97.3	90.2
140	92.7	95.6	88.6

由表 4 可知, 当过氧化氢滴加时长在 110 min 以内时, 随着滴加时间的延长, 滴加速度的减慢, 化合物 II 收率、选择性及化合物 I 转化率均有所提高。原因可能是随着过氧化氢滴加速度的减慢, 单位时间内反应体系中过氧化氢浓度较低, 分解较慢, 氧化性更趋于温和, 有利于反应的进行。当过氧化氢滴加时长超过 110 min 后, 随着滴加时间的延长, 化合物 II 选择性下降, 从而导致化合物 II 收率下降。原因可能是较长的反应时间导致化合物 II 过氧化生成了副产物 III。因此, 为了减少反应过程中过氧化氢的分解及底物过氧化, 过氧化氢滴加时间选择为 110 min, 并匀速滴加。

### 2.1.3 反应温度对化合物 II 收率的影响

考察反应温度对化合物 II 收率的影响。主要研究在 80、90 和 96 °C (在 96 °C 下, 化合物 II 与水发生共沸) 下进行的反应, 其他实验条件和步骤同 1.2.2 节, 结果见表 5。

表 5 反应温度对化合物 II 收率的影响

Table 5 Effect of reaction temperature on yield of compound II

温度/°C	转化率/%	选择性/%	收率/%
80	78.6	97.4	76.6
90	87.3	97.6	85.2
96	93.1	97.7	91.0

由表 5 可以看出, 当反应温度低于共沸温度时, 化合物 I 转化率较低, 化合物 II 选择性差异不明显。因此, 选择较佳反应温度为 96 °C。

得到合成对氯苯甲醛的最佳条件为:  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  作催化剂,  $n[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] : n(\text{对氯苯甲醇}) : n(\text{过氧化氢}) = 1.0 : 100 : 300$ , 水作溶剂, 96 °C 反应 2 h。在此条件下, 对氯苯甲醇转化率为 93.1%, 对氯苯甲醛选择性为 97.7%, 收率高达 91.0%。

### 2.2 催化剂及溶剂循环利用性能

将 1.2.2 节实验中所得滤液即含催化剂水相补加适量水至 300 mL, 进行循环利用, 加入底物后升温至 75 °C 搅拌 10 min 以形成催化剂-底物络合物, 其他实验条件和步骤同 1.2.2 节, 实验结果见表 6。由表 6 可知, 当含催化剂的水相循环 4 次时, 化合物 II 收

率为 85.3%, 由于实验操作中有部分催化剂流失, 因此在催化剂循环 4 次后, 根据前次反应收率降低情况和过滤损失进行估算, 补加 138 mg (0.69 mmol)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 再次反应, 收率可达 89.6%。该方法氧化剂绿色环保、催化剂及溶剂可多次循环利用, 且不产生废酸, 适用于工业生产。

表 6 含催化剂水相循环次数对化合物 II 收率的影响

Table 6 Effect of cycle times of aqueous phase containing catalyst on yield of compound II

循环次数/次	转化率/%	选择性/%	收率/%
0	93.1	97.7	91.0
1	92.6	94.8	87.8
2	92.7	93.7	86.9
3	92.0	93.3	85.8
4	92.1	92.6	85.3
5	92.7	96.7	89.6

### 2.3 催化氧化合成化合物 II 的机理探讨

文献[19-21]报道了  $\text{Cu}^{2+}$  催化下双氧水氧化芳甲醇生成芳甲醛的机理, 可以认为本文反应机理和文献基本一致, 在其基础上提出了下面反应历程 (图 1), 首先  $\text{Cu}^{2+}$  与底物 (I) 形成初始络合物 D, 在过氧化氢存在下形成过羟基  $\text{Cu}^{2+}$  络合物 A, 络合物 A 的过羟基部分在分子内和亚甲基氢结合生成一分子水, 剩余部分由于结构不稳定, 生成一分子化合物 II 和 B, 接下来 B 与过氧化氢生成过羟基  $\text{Cu}^{2+}$  络合物 C, 最后与 I 结合再次生成过羟基  $\text{Cu}^{2+}$  络合物 A。

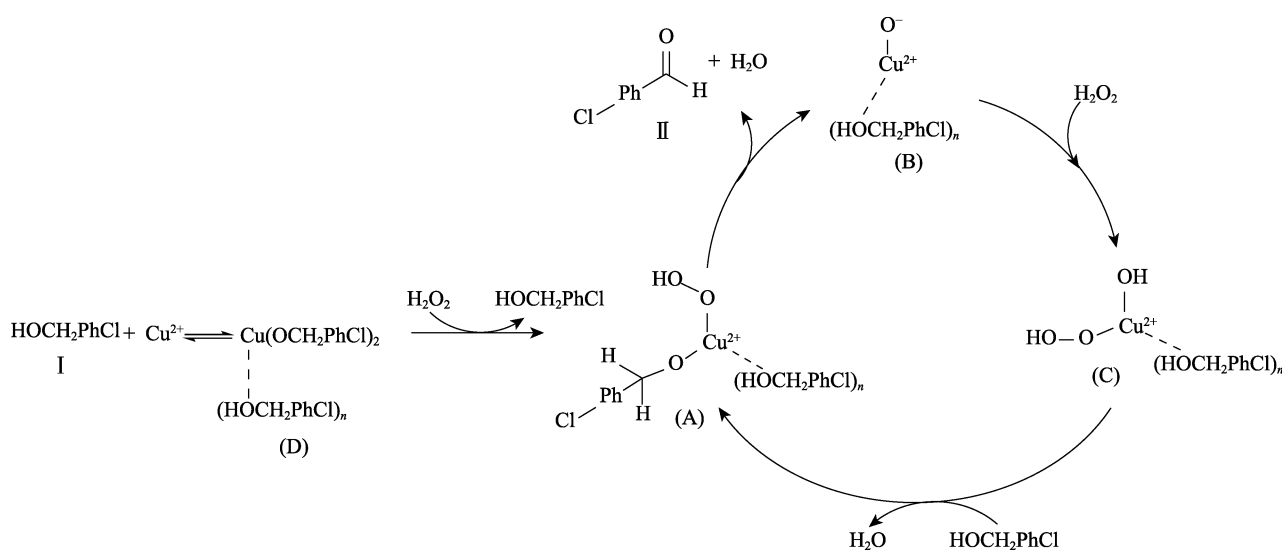


图 1  $\text{Cu}^{2+}$  催化双氧水氧化 I 的可能反应历程

Fig. 1 Possible reaction route of  $\text{Cu}^{2+}$  catalyzed oxidation of hydrogen peroxide oxidation of compound I

在反应过程中,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和化合物 I 混合后蓝色逐渐变浅直至消失, 可以认为  $\text{Cu}^{2+}$  和底物

进行了物理化学反应。在整个氧化反应过程中没有蓝色出现, 不存在原始的水合  $\text{Cu}^{2+}$  离子, 说明在反应过

程中  $\text{Cu}^{2+}$  始终与底物或产物结合, 在反应过程中底物既作反应物又作配体, 作为配体取代了水作为溶剂配体, 所以没有蓝色的水合  $\text{Cu}^{2+}$  出现, 本历程可以近似说明其反应过程。

### 3 结论

通过单因素实验优化对氯苯甲醇催化氧化制备对氯苯甲醛的工艺条件, 确定了最佳反应条件: 采用  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  作催化剂, 过氧化氢作氧化剂, 且  $n[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] : n(\text{对氯苯甲醇}) : n(\text{过氧化氢}) = 1.0 : 100 : 300$ , 水作溶剂, 在  $96^\circ\text{C}$  时边反应边蒸馏, 反应时间 2 h。在此条件下, 对氯苯甲醇转化率为 93.1%, 对氯苯甲醛选择性为 97.7%, 收率达 91.0%。催化剂循环 4 次时, 对氯苯甲醛收率仍可达 85.3%。氧化剂绿色环保、反应过程中几乎无“三废”产生, 实现了对氯苯甲醛的绿色、环境友好型合成工艺, 适用于工业生产。

### 参考文献:

- [1] WU W (吴卫), CAO Z (曹卓), SHI S J (石绍军), *et al.* Synthesis and application of *p*-chlorobenzaldehyde[J]. Progress in Fine Petrochemical Industry (精细石油化工进展), 2007, (9): 46-48.
- [2] LI H R (李汉荣). Discussion on the process of continuous chlorination of *p*-chlorotoluene to produce *p*-chlorobenzaldehyde[J]. Chlor Alkali Industry (氯碱工业), 2020, 56(10): 23-27.
- [3] YAN S P (阎淑萍), ZHANG S Y (张士莹), LIU Y F (刘英芬), *et al.* Synthesis, application and development of *p*-chlorobenzaldehyde[J]. Hebei Chemical Industry (河北化工), 1996, (3): 32-37.
- [4] WANG X Y (王雪艳). Study on synthesis process of *p*-chlorobenzaldehyde[D]. Nanjing: Nanjing University of Technology (南京理工大学), 2001.
- [5] XIE J (谢军), ZHANG T (张腾), CHEN L (陈浪), *et al.* Research progress on catalytic oxidation of *p*-chlorotoluene to *p*-chlorobenzaldehyde[J]. Progress in Chemical Industry (化工进展), 2019, 38(1): 304-314.
- [6] ZHAI Y Y (翟宇瑶), GUO B L (郭宝林), CHENG M (程明). Application of plant growth retardants in the cultivation of medicinal plants[J]. Chinese Journal of Traditional Chinese Medicine (中国中药杂志), 2013, 38(17): 2739-2744.
- [7] YANG J C (杨江春), LIU G N (刘广娜), WANG H L (王贺玲). Application status of ketamine and paclobutrazol in agriculture[J]. Journal of Jilin Institute of Agricultural Science and Technology (吉林农业科技学院学报), 2018, 27(1): 20-21, 72.
- [8] HUO T (霍婷). Study on the synthesis of *p*-chlorobenzaldehyde by controlled oxidation[D]. Nanjing: Nanjing University of Technology (南京理工大学), 2006.
- [9] LYU Y M (吕咏梅). Production status and market analysis of series aromatic aldehydes[J]. Chemical Technology Market (化工科技市场), 2002, (8): 15-19.
- [10] HU A J (户安军), LYU C X (吕春绪), HUO T (霍婷), *et al.* Progress in the preparation of *p*-chlorobenzaldehyde by selective oxidation of *p*-chlorotoluene and *p*-chlorobenzyl alcohol[J]. Jiangsu Chemical Industry (江苏化工), 2005, 33(Z1): 52-58.
- [11] HUANG L H, LOU J D. Manganese dioxide supported on aluminum silicate: A new reagent for oxidation of alcohols under heterogeneous conditions[J]. Synthetic Communications, 2012, 42(22): 3377-3382.
- [12] SHAIKH T, EMMANUVEL L, SUDALAI A.  $\text{NaIO}_4$ -mediated selective oxidation of alkylarenes and benzylic bromides/alcohols to carbonyl derivatives using water as solvent[J]. Journal of Organic Chemistry, 2006, 71(13): 5043-5046.
- [13] NASSERI M A, MOHAMMADINEZHAD A, SALIMI M. A cellulose-supported  $\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}$  complex as an efficient heterogeneous catalyst for the selective oxidation of benzylic alcohols[J]. Journal of the Iranian Chemical Society, 2015, 12(1): 81-86.
- [14] JUDY-AZAR A R, MOHEBBI S. A novel magnetic hybrid nanomaterial as a highly efficient and selective catalyst for alcohol oxidation based on new Schiff base complexes of transition metal ions[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, 397: 158-165.
- [15] KARIMI B, MANSOURI F, VALI H. Minimizing the size of palladium nanoparticles immobilized within the channels of ionic liquid-derived magnetically separable heteroatom-doped mesoporous carbon for aerobic oxidation of alcohols[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(11): 10612-10627.
- [16] SHA Y F, LI N, ZHI K D, *et al.* Novel and efficient Cu-based catalyst constructed by lignite alkali-oxygen oxidation products for selective aerobic oxidation of alcohols to aldehydes[J]. Fuel, 2019, 257: 116042.
- [17] MIRSAFAEI R, HERAVI M M, HOSSEINNEJAD T, *et al.* Copper(II) nanoparticles: An efficient and reusable catalyst in green oxidation of benzyl alcohols to benzaldehydes in water[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2016, 30(10): 823-830.
- [18] GAMEZ P, ARENDS I, REEDIJK J, *et al.* Copper(II)-catalysed aerobic oxidation of primary alcohols to aldehydes[J]. Chemical Communications, 2003, (19): 2414-2415.
- [19] AHMAD J U, RÄISÄNEN M T, LESKELÄ M, *et al.* Copper catalyzed oxidation of benzylic alcohols in water with  $\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. Applied Catalysis A General, 2012, 411/412: 180-187.
- [20] DAS O, PAINE T K. Copper catalysts for aerobic oxidation of alcohols[J]. RSC Green Chemistry, 2015, (28): 40-69.
- [21] MENG C, YANG K, FU X Z, *et al.* Photocatalytic oxidation of benzyl alcohol by homogeneous  $\text{CuCl}_2/\text{solvent}$ : A model system to explore the role of molecular oxygen[J]. ACS Catalysis, 2015, 6(5): 3760-3766.