(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2025 年 1 月 9 日 (09.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2025/007440 A1

(51) 国际专利分类号:
C07F 11/00 (2006.01) *C07C 63/06* (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01) *C07C 33/22* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/123737

(22) 国际申请日: 2023 年 10 月 10 日 (10.10.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310813731.7 2023年7月4日 (04.07.2023) CN

(71) 申请人: 中国石油天然气股份有限公司 **(PETROCHINA COMPANY LIMITED)** [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街9号, Beijing 100007 (CN)。

(72) 发明人:冯思涵**(FENG, Sihan)**; 中国北京市东城区东直门北大街9号, Beijing 100007 (CN)。 高珊**(GAO, Shan)**; 中国北京市东城区东直门北大街9号, Beijing 100007 (CN)。 祖钰**(ZU, Yu)**; 中国北京市东城区东直门北大街9号, Beijing 100007 (CN)。 赵臣康**(ZHAO, Chenkang)**; 中国北京市东城区东直门北大街9号, Beijing 100007 (CN)。 代曼**(DAI, Man)**; 中国北京市东城区东直门北大街9号, Beijing 100007 (CN)。 郭鸿宇**(GUO, Hongyu)**; 中国北京市东城区东直门北大街9号, Beijing 100007 (CN)。 姜伟**(JIANG, Wei)**; 中国北京市东城区东直门北大街9号, Beijing 100007 (CN)。 王伟众**(WANG, Weizhong)**; 中国北京市东城区东直门北大街9号, Beijing 100007 (CN)。 王东军**(WANG, Dongjun)**; 中国北京市东城区东直门北大街9号, Beijing 100007 (CN)。 葛腾杰**(GE, Tengjie)**; 中国北京市东城区东直门北大街9号, Beijing 100007 (CN)。

(74) 代理人: 北京润平知识产权代理有限公司 **(RUNPING & PARTNERS)**; 中国北京市海淀区北四环西路9号银谷大厦515室, Beijing 100190 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

WO 2025/007440 A1

(54) **Title:** CHROMIUM COMPOUND AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF, AND CATALYTIC OXIDATION METHOD FOR BENZYL ALCOHOL COMPOUND

(54) 发明名称: 铬系化合物及其制备方法与应用、苄醇类化合物催化氧化的方法

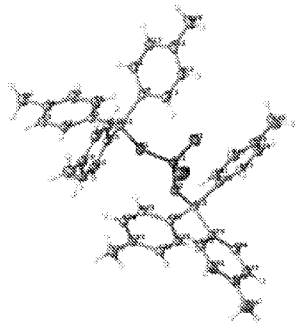
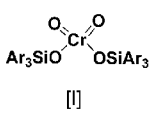
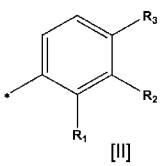


图 10



[I]



[II]

(57) **Abstract:** Provided are a chromium compound, and a preparation method therefor and a use thereof, and a catalytic oxidation method for a benzyl alcohol compound. The chromium compound has a structure as shown in formula (1), wherein Ar is (II), and * represents a site of attachment of Ar to Si; and R_1, R_2, and R_3 are each independently selected from cyano, alkyl, halogen, or hydrogen, and not all hydrogen. The chromium compound can be used for a catalytic oxidation reaction, for example, when a benzyl alcohol compound is catalytically oxidized, the chromium compound has a good catalytic oxidation effect.

(57) 摘要: 提供了一种铬系化合物、其制备方法和应用，以及苄醇类化合物催化氧化的方法。所述铬系化合物具有如式(1)所示的结构：，其中，Ar为 (II)，*表示Ar与Si的连接位点；R_1、R_2和R_3各自独立地选自氰基、烷基、卤素或氢，且不全为氢。所述铬系化合物可用于催化氧化反应，例如，催化氧化苄醇类化合物时，具有好的催化氧化效果。

[见续页]

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

铬系化合物及其制备方法与应用、苄醇类化合物催化氧化的方法

相关申请的交叉引用

本申请要求2023年07月04日提交的中国专利申请202310813731.7的权益，该申请的内容通过引用被合并于本文。

技术领域

本发明涉及有机合成领域技术领域，具体涉及一种铬系化合物及其制备方法与应用、苄醇类化合物催化氧化的方法。

背景技术

苯甲酸类化合物是一类重要的有机化合物，其被广泛用于医药、农药和高分子领域。

有机重铬酸吡啶盐在有机溶剂中可以将伯醇和仲醇氧化成醛和酮，一般不会将醇氧化到羧酸，但当反应体系中含有水时，生成的醛酮会进一步形成水合醛或水合酮，进而继续氧化得到羧酸，但是有机重铬酸吡啶盐存在以下缺点：（1）有机重铬酸吡啶盐在反应体系中呈弱酸性，不适用于某些酸敏感化合物，虽可通过加NaOAC粉末作为缓冲剂来减弱其酸性，但效果也不是太好；（2）有机重铬酸吡啶盐对环境污染较严重（Suggs E . Pyridinium chlorochromate. An efficient reagent for oxidation of primary and secondary alcohols to carbonyl compounds[J]. Tetrahedron Letters, 1975.）；氯铬酸吡啶盐的氧化能力较有机重铬酸吡啶盐强，其氧化作用一般在中性条件下进行，但是无论是使用有机重铬酸吡啶盐或氯铬酸吡啶盐进行氧化反应，伴随着反应的进行，会生成出黑褐色油状残渣，生成物被这些残渣所包裹，导致产率降低（E. J , Corey, and, et al. Useful procedures for the oxidation of alcohols involving pyridinium dichromate in approtic media[J]. Tetrahedron Letters, 1979, 20(5):399-402.）。

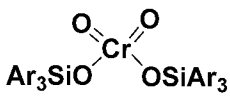
Jones氧化反应（琼斯试剂氧化）是铬酸在丙酮中将一级和二级醇分别氧化为羧酸和酮的反应(Ley S V , Madin A . Oxidation Adjacent to Oxygen of Alcohols by Chromium Reagents[J]. Comprehensive Organic Synthesis, 1991.)，当其氧化二级苄醇原料时，并不能够得到高收率的苯甲酸类化合物，其并不能够得到高收率的，并且Jones试剂（琼斯试剂）是由三氧化铬、硫酸与水配成的水溶液，对于不耐酸性的二级苄醇原料并不适用。

综上，苄醇是一种稳定且易得的原料，但是目前通过苄醇制备苯甲酸较为困难。

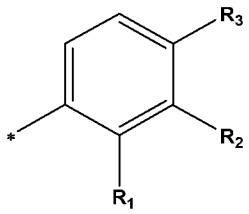
发明内容

本发明的目的是为了提供一种铬系化合物及其制备方法，将铬系化合物用于催化氧化反应中，例如苄醇类化合物催化氧化中的应用中具有好的催化氧化效果，所制的铬系化合物可以溶于有机溶剂中与苄醇类化合物形成均相反应，使反应更有利进行，反应条件温和，氧化完成后形成三价铬反应毒性小。

本发明第一方面提供一种铬系化合物，该化合物具有式(1)所示的结构：

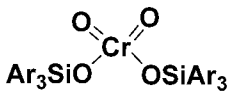


式(1)，

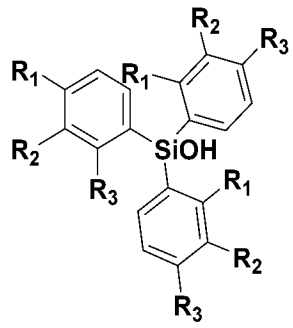


其中，式(1)中，Ar 为 ，*表示 Ar 与 Si 的连接位点；R_1、R_2 和 R_3 各自独立地选自氰基、烷基、卤素或氢，且不全为氢。

本发明的第二方面提供了一种铬系化合物的制备方法，该铬系化合物具有式(1)所示结构，该制备方法包括：将在溶剂和任选地除水剂存在下，将式（2-1）所示的化合物与 CrO_3 进行酯化反应；



式(1)，



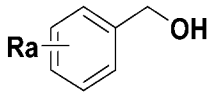
式(2-1)，

其中，Ar、R_1、R_2 和 R_3 的定义其的定义如本发明前述所述。

本发明第三方面提供了本发明所述铬系化合物在催化氧化反应中的应用。

本发明第四方面提供了一种苄醇类化合物催化氧化的方法，该方法包括：

在有机溶剂存在下，将本发明所述铬系化合物加入式(I)所述的苄醇类化合物中进行催化氧化反应；



式(I)，

其中，式(I)中 R_a 选自 H、CH_3、Cl 或 F。

通过上述技术方案，本发明提供了一种新的铬系化合物，并且将其用于催化氧化反应中，例如苄醇类化合物催化氧化中的应用中具有好的催化氧化效果，苄醇类化合物具有高的转化率以及目标产物苯甲酸类化合物具有高的选择性，且催化氧化的反应条件温和，氧化完成后形成三价铬反应毒性小。

附图说明

图 1 是实施例 1 中第一步所得产物的氢谱图；

图 2 是实施例 1 中第一步所得产物的碳谱图；

图 3 是实施例 1 中第一步所得产物的红外谱图；

图 4 是实施例 1 中第二步所得产物的氢谱图；

图 5 是实施例 1 中第二步所得产物的碳谱图；

图 6 是实施例 1 中第二步所得产物的红外谱图；

图 7 是实施例 1 中第三步所得产物的氢谱图；

图 8 是实施例 1 中第三步所得产物的碳谱图；

图 9 是实施例 1 中第三步所得产物的红外谱图；

图 10 是实施例 1 中第三步所得产物的 xrd 晶体衍射结构；

图 11 是实施例 2 中第一步所得产物的氢谱图；
图 12 是实施例 2 中第一步所得产物的碳谱图；
图 13 是实施例 2 中第一步所得产物的红外谱图；
图 14 是实施例 2 中第二步所得产物的氢谱图；
图 15 是实施例 2 中第二步所得产物的碳谱图；
图 16 是实施例 2 中第二步所得产物的红外谱图；
图 17 是实施例 3 中第一步所得产物的氢谱图；
图 18 是实施例 3 中第一步所得产物的碳谱图；
图 19 是实施例 3 中第一步所得产物的红外谱图；
图 20 是实施例 3 中第二步所得产物的氢谱图；
图 21 是实施例 3 中第二步所得产物的碳谱图；
图 22 是实施例 3 中第二步所得产物的红外谱图；
图 23 是实施例 3 中第三步所得产物的氢谱图；
图 24 是实施例 3 中第三步所得产物的碳谱图；
图 25 是实施例 3 中第三步所得产物的红外谱图；
图 26 是实施例 3 中第三步所得产物的 xrd 晶体衍射结构；
图 27 是实施例 4 中第一步所得产物的氢谱图；
图 28 是实施例 4 中第一步所得产物的碳谱图；
图 29 是实施例 4 中第一步所得产物的红外谱图；
图 30 是实施例 4 中第二步所得产物的氢谱图；
图 31 是实施例 4 中第二步所得产物的碳谱图；
图 32 是实施例 4 中第二步所得产物的红外谱图；
图 33 是实施例 5 中第一步所得产物的氢谱图；
图 34 是实施例 5 中第一步所得产物的碳谱图；
图 35 是实施例 5 中第一步所得产物的红外谱图；
图 36 是实施例 5 中第二步所得产物的氢谱图；
图 37 是实施例 5 中第二步所得产物的碳谱图；
图 38 是实施例 5 中第二步所得产物的红外谱图。

具体实施方式

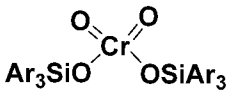
在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

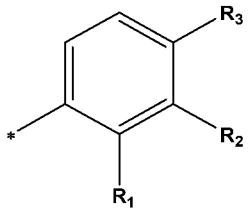
本发明中所述的卤素表示选自氟元素、氯元素、溴元素和碘元素中的至少一种元素。

本发明中所述的烷基可以为支链烷基，也可以为直链烷基、还可以为直环烷基，本发明对此无特殊限定。

本发明中所述的烷基 C_1-C_{10} 烷基表示碳原子数为 1-10 的烷基，例如可以为例如可以为碳原子总数为 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 的直链烷基、支链烷基或者碳原子总数为 3、4、5、6、7、8、9 或 10 的环烷基，例如可以为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、环丙基、甲基环丙基、环己基等；针对“C_1-C_4 烷基”具有与此相似的解释，所不同的是，碳原子数不同。

如前述，本发明第一方面提供一种铬系化合物，该化合物具有式(1)所示的结构：


式(1)，



其中，式(1)中，Ar 为 ，*表示 Ar 与 Si 的连接位点；R_1、R_2 和 R_3 各自独立地选自氰基、烷基、卤素或氢，且不全为氢。

根据本发明一种实施方式，式(1)中，R_1、R_2 和 R_3 各自独立地选自氰基、C_1-C_{10} 烷基、卤素或氢，且不全为氢。

根据本发明一种优选的实施方式，式(1)中，R_1、R_2 和 R_3 各自独立地选自 C_1-C_4 烷基、卤素或氢，且不全为氢。

根据本发明一种特别优选的实施方式，式(1)中，R_1 和 R_3 各自独立地选自 C_1-C_4 烷基、卤素或氢，R_2 为氢，且不全为氢。

根据本发明一种特别优选的实施方式，具有式(1)所示的结构的化合物选自如式(1-1)-式(1-5)中所述结构的化合物：

式(1-1)：R_1、R_2 为氢，R_3 为 F；

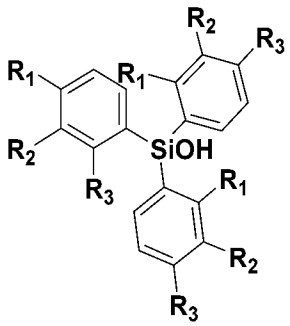
式(1-2)：R_1、R_2 为氢，R_3 为 $C(CH_3)_3$；

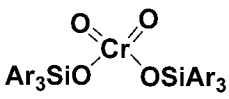
式(1-3)：R_2、R_3 为氢，R_1 为 CH_3；

式(1-4)：R_1、R_2 为氢，R_3 为 CH_3；

式(1-5)：R_1、R_2 为氢，R_3 为 Cl。

本发明的第二方面提供了一种铬系化合物的制备方法，该铬系化合物具有式(1)所示结构，该制备方法包括：将在溶剂和任选地除水剂存在下，将式（2-1）所示的化合物与 CrO_3 进行酯化反应；




式(1)，

式(2-1)，

其中，Ar、R_1、R_2 和 R_3 的定义其的定义如本发明前述所述。

本发明第二方面及以后所涉及的式(1)所示结构的铬系化合物与本发明第一方面中所述的铬系化合物的取代基相同，为了避免重复，本发明不在对铬系化合物进行赘述，本领域技术人员不应理解为对本发明的限制；并且本发明式(2-1)所示的化合物中的 R_1、R_2 和 R_3 取代基均与式(1)所示结构的铬系化合物中的取代基对应相同。

根据本发明，只要能实现本发明的目的，所述溶剂的种类没有特殊限制，在一些实施方式中，所述溶剂选自非极性溶剂，优选为四氯化碳、二氯甲烷、苯和己烷中的至少一种。

根据本发明，对于式（2-1）所示的化合物与 CrO_3 的摩尔比可以为 1：（2-4）。

根据本发明，对于溶剂的用量没有特殊限制，可为本领域常规的用量，例如溶剂的用

量使式（2-1）所示的化合物在溶剂中的含量为 10-50mg/mL。

根据本发明，任选地除水剂指在进行酯化反应时可有除水剂的存在，也可没有除水剂的存在，在进行酯化反应时，会有水产生，为了避免水对酯化反应的影响，优选在有除水剂存在进行酯化反应，对于除水剂的种类，可为本领域常规的除水剂，例如所述除水剂包括无水氯化钙、无水硫酸镁、聚丙烯酸钠、无水氯化镁、分子筛和无水硫酸钠中的至少一种；对于除水剂的用量没有特别的要求，可以为本领域内常规使用的量，例如除水剂的质量为式（2-1）所示的化合物的质量的 30-110wt%。

根据本发明，只要能实现本发明的目的，所述酯化反应的条件没有特殊限定，在一些实施方式中，所述酯化反应的条件包括：反应温度为室温（指 25±5℃）。

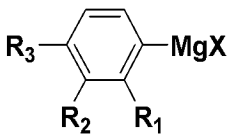
根据本发明一种特别优选的实施方式，所述酯化反应的条件包括：反应时间为 12-36 小时。

根据本发明，酯化反应后得到的式(1)所示的化合物先经本领域内常规采用的后处理手段进行后处理得到，例如酯化反应后经过过滤、干燥、重结晶得到；对所述干燥可选择常压干燥，也可选择真空干燥，为本领域常规的技术手段，本发明对此无特殊限制，故不做过多赘述；所述重结晶可选择在有利于晶体析出的溶剂中进行，优选在二氯甲烷和/正己烷中进行重结晶。

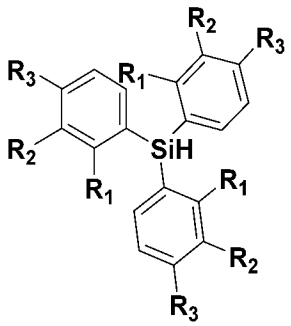
根据本发明一种优选的实施方式，本发明所述的铬系化合物的制备方法还包括：按照以下步骤制备式(2-1)所示的化合物：

（1）在惰性气氛和第一溶剂存在下，将式(2-2)所述的化合物与 $HSiCl_3$ 进行偶联反应，得到式(2-3)所示的化合物；

（2）在第二溶剂存在下，将式(2-3)所示的化合物与氧化剂进行氧化反应；



式(2-2)，



式(2-3)，

本发明式(2-2)、式(2-3)所示的化合物中的 R_1、R_2 和 R_3 取代基均与式(1)所示结构的铬系化合物中的取代基对应相同。

本发明中所述的惰性气氛为氮气和/或氩气，基于成本考虑，优选为氮气。

根据本发明一种优选的实施方式，所述第一溶剂选自醚类溶剂，优选为乙醚、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、乙二醇二甲醚和 1,2-二甲氧丙烷中的至少一种，进一步优选为乙醚和/或四氢呋喃。

根据本发明，在制备式(2-3)所示的化合物时，只要能实现式(2-2)所述的化合物与 $HSiCl_3$ 接触进行偶联反应得到式(2-3)所示的化合物即可，本领域技术人员可根据需要选择加料的顺序，例如将含第一溶剂和 $HSiCl_3$ 的物料以滴加的方式加入含第一溶剂和式(2-2)所述的化合物的物料中进行偶联反应；优选滴加的时间控制在 0.5-2 小时。

本发明对于第一溶剂的用量没有特殊限制，可为本领域常规的用量，例如第一溶剂用量使：含第一溶剂和式(2-2)所述的化合物的物料中式(2-2)所述的化合物的浓度为 0.5-1.5M，含第一溶剂和 $HSiCl_3$ 的物料中 $HSiCl_3$ 的浓度为 0.1-0.5M。

根据本发明，对于式(2-2)所述的化合物与 $HSiCl_3$ 的摩尔比可以大于等于 3:1，优选为

（3.1-3.5）:1。

根据本发明一种优选的实施方式，所述偶联反应的条件包括：反应温度为 0-100℃，优选为 0-50℃。

根据本发明一种优选的实施方式，所述偶联反应的条件包括：反应时间为 2-24 小时；该反应时间指式(2-2)所述的化合物与 $HSiCl_3$ 开始接触到结束反应的时间。

在本发明中，由式(2-2)所述的化合物与 $HSiCl_3$ 进行偶联反应后得到所述式(2-3)所示的化合物，先经过本领域内常规采用的后处理手段进行后处理，然后再引入至下一个步骤中与邻氯过氧化苯甲酸进行氧化反应；例如，通过分液、有机相浓缩、干燥、重结晶、洗涤后干燥等方式进行后处理；为了中和未完全反应的碱为反应烷的碱，同时更有利于分液提取产物，优选所述后处理还包括酸化步骤，更优选使用盐酸或醋酸进行酸化；为了除去分液后所得有几层中的水，优选所述分液后再使用吸水剂（例如无水硫酸镁）有机层进行干燥；优选使用乙醇与异丙醚进行重结晶；优选使用无水乙醇进行洗涤；具体地，使用 0.5-2 M 的盐酸对偶联反应后得到的物料进行酸化中和，之后加入异丙醚进行分液，有有机层用 0.5-2 M 盐酸 25 mL 洗涤后分液，再无水硫酸镁干燥有机层、之后过滤，在 30-40℃下旋转蒸发得到粗产物，随后将粗产物溶于乙醇和异丙醚的混合溶液中，减压浓缩，冷却析晶，最后将析出的晶体用无水乙醇洗涤后真空干燥得到得到式(2-3)所示的化合物。

根据本发明一种优选的实施方式中，所述第二溶剂选自二氯甲烷、四氯化碳、氯仿和 1,2-二氯乙烷中的至少一种。

根据本发明一种优选的实施方式中，所述氧化剂选自双氧水、间氯过氧苯甲酸、过氧叔丁醇和过氧乙酸中的至少一种，优选为间氯过氧苯甲酸。

根据本发明，对于第二溶剂的用量没有特殊限制，可为本领域常规的用量，例如第二溶剂的用量使式(2-3)所示的化合物在第二溶剂中的含量为 0.02-0.15mg/mL。

根据本发明一种优选的实施方式中，式(2-3)所示的化合物与氧化剂的摩尔比为 1：（1.5-3）。

根据本发明一种优选的实施方式中，所述氧化反应的条件包括：反应温度为 0-80℃。

根据本发明一种优选的实施方式中，所述氧化反应的条件包括：反应时间为 5-100 小时。

在本发明中，式(2-3)所示的化合物与邻氯过氧化苯甲酸进行氧化反应经过本领域内常规采用的后处理手段进行后处理后能够得到式(2-1)所述的化合物，例如氧化反应得到的物料依次用饱和碳酸氢钠溶液、饱和食盐水洗涤，有机相经浓缩干燥后，用柱色谱分离得到式(2-1)所述的化合物；优选柱色谱分离时的洗脱液为体积比为（8-12）：1 的石油醚（PE）与乙酸乙酯（EA）的混合液。

本发明第三方面提供了本发明所述铬系化合物在催化氧化反应中的应用。

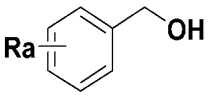
本发明中的铬系化合物具有优异的催化氧化性。

根据本发明一种优选的实施方式中，所述铬系化合物在苄醇类化合物催化氧化中的应用。

在本发明中，将本发明的铬系化合物用于苄醇类化合物催化氧化中时，能够较好地实现苄醇类化合物直接催化氧化得到苯甲酸类化合物的目的，且原料具有高的转化率，目标产物具有高的选择性。

本发明第四方面提供了一种苄醇类化合物催化氧化的方法，该方法包括：

在有机溶剂存在下，将本发明所述铬系化合物加入式(I)所述的苄醇类化合物中进行催化氧化反应；



式(I)，

其中，式(I)中 R_a 选自 H、CH_3、Cl 或 F。

在本发明中，将本发明中的铬系化合物用于苄醇类化合物的催化氧化反应中，能够实现在无水、无额外酸性添加剂的情况下得到苯甲酸类化合物，能够适用于不同种类的苄醇类化合物催化氧化高选择性地得到苯甲酸类化合物。

根据本发明一种优选的实施方式中，所述铬系化合物与苄醇类化合物的摩尔比为0.5-3.0。

根据本发明一种优选的实施方式中，所述催化氧化反应的条件包括：反应温度为10-80℃。

根据本发明一种优选的实施方式中，所述催化氧化反应的条件包括：反应时间为3-24小时。

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。以下实施例中，原料的来源如表 1 所示，如无特殊说明，其他原料均可市售得到：

表 1 原料的来源

试剂名称	纯度级别	生产厂家
三氧化铬	分析纯	北京伊诺凯科技有限公司
三苯基氯硅烷	分析纯	北京百灵威科技有限公司
三氯硅烷	分析纯	北京百灵威科技有限公司
对甲苯基溴化镁	分析纯	北京百灵威科技有限公司
对氟苯基溴化镁	分析纯	北京百灵威科技有限公司
对氯苯基溴化镁	分析纯	北京百灵威科技有限公司
对叔丁基苯基溴化镁	分析纯	北京百灵威科技有限公司
邻甲苯基溴化镁	分析纯	北京百灵威科技有限公司
m-CPBA	分析纯	北京伊诺凯科技有限公司

对制备得到的化合物进行 FTIR、^{1}H NMR、XRD 等表征分析，采用元素分析仪进行定量，熔点采用熔点仪进行测定，所涉及的表征、分析方法如表 2 所示：

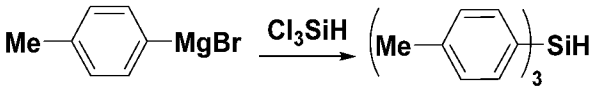
表 2 评价分析方法

仪器名称	仪器型号	生产厂家
熔点仪	RY-1	天津市国铭医药
质谱仪	Xevo G2-XS QTof 型	美国沃特世公司
元素分析仪	Vairo EL 型	德国元素分析系统公司
红外光谱仪	Nicolet 8700 型	美国热电公司
核磁共振仪	AVANCEIII	瑞士布鲁克公司
单晶 X 射线衍射仪	Gemin E 型	日本理学株式会社

实施例 1

铬酸双(三对甲苯基甲硅烷基)酯的合成：

第一步：



利用双头针将 100mL 1.0M 对甲苯基溴化镁溶液压入提前用氮气置换好内部气体的 500 mL 三口瓶，随后用 1 小时缓慢滴加 4.20 g 三氯硅烷(31 mmol)的四氢呋喃溶液 100 mL，控制温度在 35℃以下，滴加完成后在室温下继续搅拌 3 小时，反应结束后用 1.0 M 盐酸 25 mL 进行中和，用 200mL 异丙醚进行分液，有机层用 1.0 M 盐酸 25 mL 洗涤后分液，再用 20 g 无水硫酸镁干燥有机层，过滤，在 35℃下旋转蒸发得到粗产物，随后将粗产物溶于 15 mL 乙醇和 15 mL 异丙醚中，减压浓缩，冷却析晶，最后将析出的晶体用 20 mL 无水乙醇洗涤后真空干燥得到产物，得到产物 5.60 g，产率 60.3%，熔点 75-76℃。

图 1 为第一步所得产物的氢谱图，图 2 为第一步所得产物的碳谱图，图 3 为第一步所得产物的红外谱图，通过图 1-3 可以得到第一步所得的产物为三(对甲苯基)硅烷。

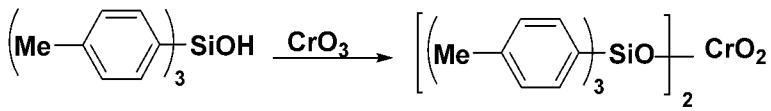
第二步：



将 2.50g 三(对甲苯基)硅烷 (8.25mmol)溶于 30 mL 二氯甲烷置于 50 mL 三口瓶中，冷却至 0℃后加入 2.84g (16.50 mmol) mCPBA，随后撤去冰浴在室温下搅拌 48 小时后用 370 mL 二氯甲烷稀释，将液体转移至 1000 mL 分液漏斗中后依次用 150 mL 饱和碳酸氢钠溶液和 100 mL 饱和氯化钠溶液洗涤 3 次，用 20 g 无水硫酸镁干燥有机相，35 ℃下旋干得到粗产物后用柱色谱法洗脱(洗脱液中 PE : EA = 9 : 1)得到产物 700 mg，产率 26.6%，熔点 108-109℃。

图 4 为第二步所得产物的氢谱图，图 5 为第二步所得产物的碳谱图，图 6 为第二步所得产物的红外谱图，通过图 4-6 可以得到第二步所得的产物为三(对甲苯基)硅醇。

第三步：



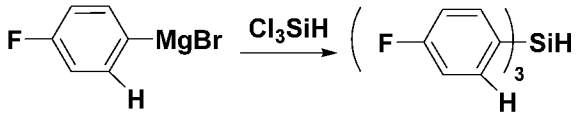
将 500mg 三(对甲苯基)硅醇(1.57 mmol)、450mg 三氧化铬(4.50 mmol)和 0.5 g 无水硫酸镁置于 100 mL 圆底烧瓶中，以 30 mL 四氯化碳为溶剂，在室温下搅拌 24 h，随后过滤，在真空下进行干燥得到橙红色粗产物，在室温下从正己烷中重结晶得到产物，并对获得的产物进行 X 射线晶体衍射测试。

图 7 为第三步所得产物的氢谱图，图 8 为第三步所得产物的碳谱图，图 9 为第三步所得产物的红外谱图；图 10 为第三步所得产物的 xrd 晶体衍射结构，通过图 7-10 可以得到第三步所得的产物为铬酸双(三对甲苯基甲硅烷基)酯。

实施例 2

铬酸双(三对氟苯基甲硅烷基)酯的合成：

第一步：

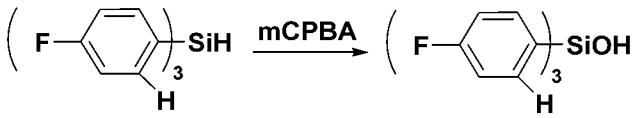


将 100mL 1.0M 对氟苯基溴化镁加入到提前用氮气置换好内部气体的 500 mL 三口瓶，随后用 1 小时缓慢滴加 4.20 g 三氯硅烷(31mmol)的四氢呋喃溶液 100 mL，控制温度在 35 ℃以下，滴加完成后在室温下继续搅拌 3 小时，反应结束后用 1.0 M 盐酸 25 mL 进行中和，用

200 mL 异丙醚进行分液，有机层用 1.0 M 盐酸 25 mL 洗涤后分液，再用 20 g 无水硫酸镁干燥有机层，过滤，在 35 ℃下旋转蒸发得到粗产物，随后将粗产物溶于 15 mL 正戊烷，常压下用慢速滤纸过滤脱去析出的有色产物，将滤液在 35℃下旋蒸后用 10 mL 甲醇重结晶得到产物 4.50 g，产率 46.2%，熔点 44-45 ℃。

图 11 为第一步所得产物的氢谱图，图 12 为第一步所得产物的碳谱图，图 13 为第一步所得产物的红外谱图，通过图 11-13 可以得到第一步所得的产物为三(对氟苯基)硅烷。

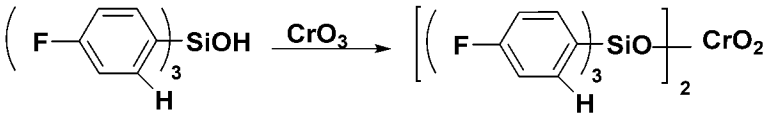
第二步：



将 2.59g 三(对氟苯基)硅烷 (8.25 mmol)溶于 30 mL 二氯甲烷置于 50 mL 三口瓶中，冷却至 0℃后加入 2.84g (16.50 mmol) mCPBA，随后撤去冰浴在室温下搅拌 96 小时后用 370 mL 二氯甲烷稀释，将液体转移至 1000 mL 分液漏斗中后依次用 150 mL 饱和碳酸氢钠溶液和 100 mL 饱和氯化钠溶液洗涤 3 次，用 20 g 无水硫酸镁干燥有机相，35 ℃下旋干得到粗产物后用柱色谱法洗脱(洗脱液中 PE : EA = 19 : 1)得到产物 1.80 g，产率 66.2%，熔点 81-82 ℃。

图 14 为第二步所得产物的氢谱图，图 15 为第二步所得产物的碳谱图，图 16 为第二步所得产物的红外谱图，通过图 14-16 可以得到第二步所得的产物为三(对氟苯基)硅醇。

第三步：

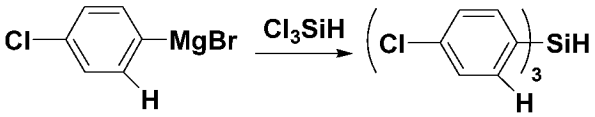


将 517mg 三(对氟苯基)硅醇(1.57 mmol)、450mg 三氧化铬(4.50 mmol)和 0.5 g 无水硫酸镁置于 100 mL 圆底烧瓶中，以 30 mL 四氯化碳为溶剂，在室温下搅拌 24 h，随后过滤，在真空下进行干燥得到橙红色粗产物，在室温下从正己烷中重结晶得到产物，所得产物为铬酸双(三对氟苯基甲硅烷基)酯。

实施例 3：

铬酸双(三对氯苯基甲硅烷基)酯的合成：

第一步：



将 100mL 1.0M 对氯苯基溴化镁溶液加入到提前用氮气置换好内部气体的 500 mL 三口瓶，随后用 1 小时缓慢滴加 4.20 g 三氯硅烷(31 mmol)的四氢呋喃溶液 100 mL，控制温度在 35 ℃以下，滴加完成后在室温下继续搅拌 3 小时，反应结束后用 1.0 M 盐酸 25 mL 进行中和，用 200 mL 异丙醚进行分液，有机层用 1.0 M 盐酸 25 mL 洗涤后分液，再用 20 g 无水硫酸镁干燥有机层，过滤，在 35 ℃下旋转蒸发得到粗产物，随后将粗产物在 15 mL 无水乙醇中进行重结晶，过滤后真空干燥得到白色固体，得到产物 9.00 g，产率 79.8%，熔点 75-77 ℃。

图 17 为第一步所得产物的氢谱图，图 18 为第一步所得产物的碳谱图，图 19 为第一步所得产物的红外谱图，通过图 17-19 可以得到第一步所得的产物为三(对氯苯基)硅醇。

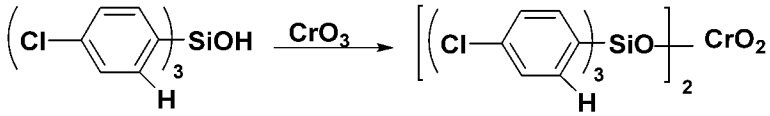
第二步：



将 3.00g 三(对氯苯基)硅烷 (8.25 mmol)溶于 30mL 二氯甲烷置于 50mL 三口瓶中，冷却至 0℃后加入 2.84g (16.50 mmol) mCPBA，随后撤去冰浴在室温下搅拌 48 小时后用 370 mL 二氯甲烷稀释，将液体转移至 1000 mL 分液漏斗中后依次用 150 mL 饱和碳酸氢钠溶液和 100 mL 饱和氯化钠溶液洗涤 3 次，用 20 g 无水硫酸镁干燥有机相，35 ℃下旋干得到粗产物后用 50 mL 正己烷洗涤得到纯净产物 2.30 g，产率 73.5%，熔点 115-116 ℃。

图 20 为第二步所得产物的氢谱图，图 21 为第二步所得产物的碳谱图，图 22 为第二步所得产物的红外谱图，通过图 20-22 可以得到第二步所得的产物为三(对氯苯基)硅醇。

第三步：



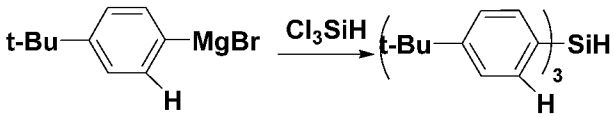
将 1g 三(对氯苯基)硅醇(2.70mmol)、720 mg 三氧化铬(7.20 mmol)和 0.5 g 无水硫酸镁置于 100 mL 圆底烧瓶中，以 30 mL 四氯化碳为溶剂，在室温下搅拌 24 h，随后过滤，在真空下进行干燥得到橙红色粗产物，在室温下从体积比为 1:1 的二氯甲烷/正己烷的混合溶剂中重结晶得到产物，并对获得的产物进行 X 射线晶体衍射测试。

图 23 为第三步所得产物的氢谱图，图 24 为第三步所得产物的碳谱图，图 25 为第三步所得产物的红外谱图；图 26 为第三步所得产物的 xrd 晶体衍射结构，通过图 23-26 可以得到第三步所得的产物为铬酸双(三对氯苯基甲硅烷基)酯。

实施例 4：

铬酸双(三对叔丁基苯基甲硅烷基)酯的合成：

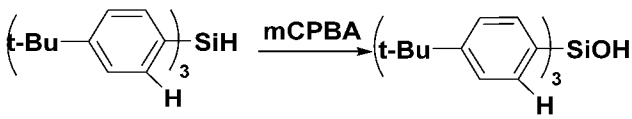
第一步：



将 100mL 1.0M 对叔丁基苯基溴化镁溶液加入到提前用氮气置换好内部气体的三口瓶，随后用 1 小时缓慢滴加 4.20 g 三氯硅烷(31 mmol)的四氢呋喃溶液 100 mL，控制温度在 35 ℃以下，滴加完成后在室温下继续搅拌 3 小时，反应结束后用 1.0M 盐酸 25 mL 进行中和，用 200 mL 异丙醚进行分液，有机层用 1.0M 盐酸 25mL 洗涤后分液，再用 20 g 无水硫酸镁干燥有机层，过滤，在 35 ℃下旋转蒸发得到粗产物，随后将粗产物在无水乙醇中进行重结晶，过滤后真空干燥得到白色固体，得到产物 10.80 g，产率 81.2%，熔点 109-112℃。

图 27 为第一步所得产物的氢谱图，图 28 为第一步所得产物的碳谱图，图 29 为第一步所得产物的红外谱图，通过图 27-29 可以得到第一步所得的产物为三(对叔丁基苯基)硅烷。

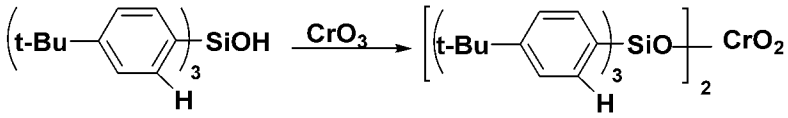
第二步：



将 3.54g 三(对叔丁基苯基)硅烷 (8.16 mmol)溶于 30 mL 二氯甲烷置于 50 mL 三口瓶中，冷却至 0 ℃后加入 2.81g (16.32 mmol) mCPBA，随后撤去冰浴在室温下搅拌 24 小时后用 370 mL 二氯甲烷稀释，将液体转移至 1000 mL 分液漏斗中后依次用 150 mL 饱和碳酸氢钠溶液和 100 mL 饱和氯化钠溶液洗涤 3 次，用 20 g 无水硫酸镁干燥有机相，35 ℃下旋干得到粗产物后用 50 mL 正己烷洗涤得到产物 1.90 g，产率 52.3%，熔点 192-194 ℃。

图 30 为第二步所得产物的氢谱图，图 31 为第二步所得产物的碳谱图，图 32 为第二步所得产物的红外谱图，通过图 30-32 可以得到第二步所得的产物为三(对叔丁基苯基)硅醇。

第三步：

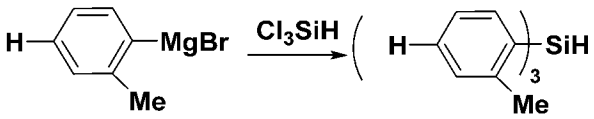


将 1.20g 三(对叔丁基苯基)硅醇 (2.70mmol)、720 mg 三氧化铬(7.20 mmol)和 0.5 g 无水硫酸镁置于 100 mL 圆底烧瓶中，以 30 mL 四氯化碳为溶剂，在室温下搅拌 24 h，随后过滤，在真空下进行干燥得到橙红色粗产物，在室温下从体积比为 1:1 的二氯甲烷/正己烷的混合溶剂中重结晶获得得到产物，所得产物为铬酸双(三对叔丁基苯基甲硅烷基)酯。

实施例 5：

铬酸双(三邻甲苯基甲硅烷基)酯的合成：

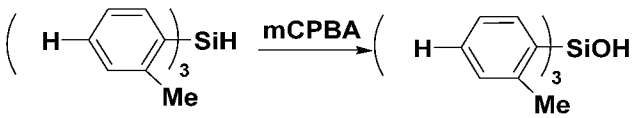
第一步：



将 100mL 1.0M 邻甲苯基溴化镁加入到提前用氮气置换好内部气体的三口瓶，随后用 1 小时缓慢滴加 4.20 g 三氯硅烷(31 mmol)的四氢呋喃溶液 100 mL，控制温度在 35 ℃以下，滴加完成后在室温下继续搅拌 3 小时，反应结束后用 1.0 M 盐酸 25 mL 进行中和，用 200 mL 异丙醚进行分液，有机层用 1.0 M 盐酸 25 mL 洗涤后分液，再用 20 g 无水硫酸镁干燥有机层，过滤，在 35 ℃下旋转蒸发得到粗产物，通过柱色谱法用石油醚脱去深色的杂质，最后用 15mL 甲醇洗涤粗产物并干燥得到白色固体，得到产物 3.95 g，产率 42.0 %，熔点 71-72 ℃。

图 33 为第一步所得产物的氢谱图，图 34 为第一步所得产物的碳谱图，图 35 为第一步所得产物的红外谱图，通过图 33-35 可以得到第一步所得的产物为三(邻甲苯基)硅烷。

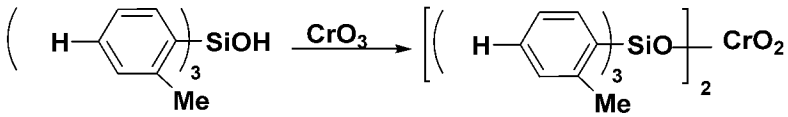
第二步：



将 1.25g 三(邻甲苯基)硅烷 (4.13 mmol)溶于 30mL 二氯甲烷置于 50mL 三口瓶中，冷却至 0℃后加入 1.42g (8.25 mmol) mCPBA，随后撤去冰浴在室温下搅拌 5 小时后用 200mL 二氯甲烷稀释，将液体转移至 1000mL 分液漏斗中后依次用 100mL 饱和碳酸氢钠溶液和 50mL 饱和氯化钠溶液洗涤 3 次，用 10g 无水硫酸镁干燥有机相，35℃下旋干得到粗产物后用 50mL 正己烷洗涤得到白色固体产物，产量 860mg，产率 45.5%，熔点 87-88℃。

图 36 为第二步所得产物的氢谱图，图 37 为第二步所得产物的碳谱图，图 38 为第二步所得产物的红外谱图，通过图 36-38 可以得到第二步所得的产物为三(邻甲苯基)硅醇。

第三步：



将 8.6g 三(邻甲苯基)硅烷 (2.70mmol)、720 mg 三氧化铬(7.20 mmol)和 0.5 g 无水硫酸镁置于 100 mL 圆底烧瓶中，以 30 mL 四氯化碳为溶剂，在室温下搅拌 24 h，随后过滤，在真空下进行干燥得到橙红色粗产物，在室温下从二氯甲烷/正己烷的混合溶剂中重结晶获得得到产物，所得产物为铬酸双(三对邻甲苯基甲硅烷基)酯。

应用例

将 1 倍摩尔量的苄醇溶于二氯甲烷中，分别于 0℃下加入实施例 1-5 中制备得到铬系化合物后，搅拌 3 小时，然后升至室温继续反应 3 小时，经过液相色谱鉴定分析,苄醇的转化率、苯甲酸的选择性如表 3 所示。

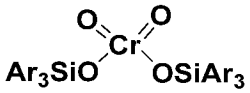
表 3 苄醇的转化率、苯甲酸的选择性

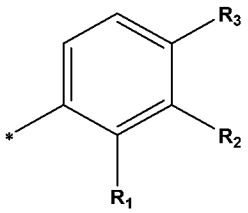
铬系化合物	苄醇的转化率（%）	苯甲酸的选择性（%）
实施例 1	98%	92%
实施例 2	99%	93%
实施例 3	99%	96%
实施例 4	97%	95%
实施例 5	98%	96%

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

权利要求书

1、一种铬系化合物，其特征在于，该化合物具有式(1-1)、式(1-2)、式(1-3)所示的结构：


式(1)，

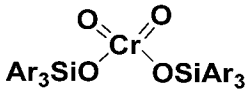

其中，式(1)中，Ar 为 ，*表示 Ar 与 Si 的连接位点；

式(1-1)：R_1、R_2 为氢，R_3 为 F；

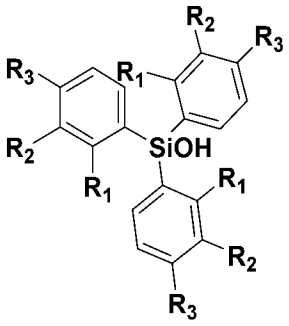
式(1-2)：R_1、R_2 为氢，R_3 为 $C(CH_3)_3$；

式(1-3)：R_2、R_3 为氢，R_1 为 CH_3。

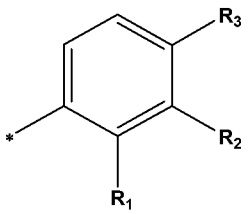
2、一种铬系化合物的制备方法，其特征在于，该铬系化合物具有式(1)所示结构，


式(1)，

制备方法包括：将在溶剂和任选地除水剂存在下，将式（2-1）所示的化合物与 CrO_3 进行酯化反应；


式(2-1)，

其中，


其中，式(1)、式（2-1）中，Ar 为 ，*表示 Ar 与 Si 的连接位点；

R_1、R_2 和 R_3 各自独立地选自氰基、烷基、卤素或氢，且不全为氢。

3、根据权利要求 2 所述的制备方法，其中，

所述溶剂选自四氯化碳、二氯甲烷、苯和已烷中的至少一种。

4、根据权利要求 2 所述的制备方法，其中，所述除水剂包括无水氯化钙、无水硫酸镁、聚丙烯酸钠、无水氯化镁、分子筛和无水硫酸钠中的至少一种。

5、根据权利要求 2 所述的制备方法，其中，所述酯化反应的条件包括：反应温度为

室温；和/或反应时间为 12-36h 小时。

6、根据权利要求 2 所述的制备方法，其中，

式（2-1）所示的化合物与 CrO_3 的摩尔比为 1：2-4。

7、根据权利要求 2 或 3 所述的制备方法，其中，

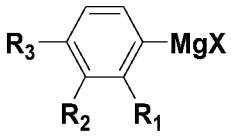
溶剂的用量使式（2-1）所示的化合物在溶剂中的含量为 10-50mg/mL。

8、根据权利要求 2 所述的制备方法，其中，

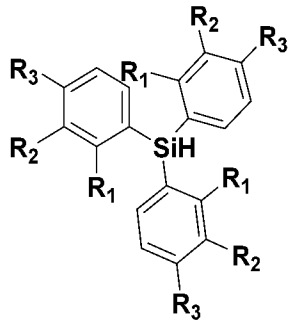
该制备方法还包括按照以下步骤制备式(2-1)所述的化合物：

（1）在惰性气氛和第一溶剂存在下，将式(2-2)所述的化合物与 $HSiCl_3$ 进行偶联反应，得到式(2-3)所示的化合物；

（2）在第二溶剂存在下，将式(2-3)所示的化合物与氧化剂进行氧化反应；



式(2-2)，



式(2-3)，

其中，R_1、R_2 和 R_3 的定义如权利要求 2 所述，X 为卤素。

9、根据权利要求 8 所述的制备方法，其中，所述第一溶剂选自醚类溶剂中的至少一种。

10、根据权利要求 8 或 9 所述的制备方法，其中，

所述第一溶剂为乙醚、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、乙二醇二甲醚和 1,2-二甲氧丙烷中的至少一种。

11、根据权利要求 8 或 9 所述的制备方法，其中，

所述第一溶剂为乙醚和/或四氢呋喃。

12、根据权利要求 8 或 9 所述的制备方法，其中，

含第一溶剂和式(2-2)所述的化合物的物料中式(2-2)所述的化合物的浓度为 0.5-1.5M，含第一溶剂和 $HSiCl_3$ 的物料中 $HSiCl_3$ 的浓度为 0.1-0.5M。

13、根据权利要求 8 或 9 所述的制备方法，其中，

式(2-2)所述的化合物与 $HSiCl_3$ 的摩尔比大于等于 3:1。

14、根据权利要求 13 所述的制备方法，其中，

式(2-2)所述的化合物与 $HSiCl_3$ 的摩尔比为（3.1-3.5）:1。

15、根据权利要求 8 或 9 所述的制备方法，其中，

所述偶联反应的条件包括：反应温度为 0-100℃；和/或反应时间为 2-24 小时。

16、根据权利要求 8 所述的制备方法，其中，

所述第二溶剂选自二氯甲烷、四氯化碳、氯仿和 1,2-二氯乙烷中的至少一种。

17、根据权利要求 8 所述的制备方法，其中，

第二溶剂的用量使式(2-3)所示的化合物在第二溶剂中的含量为 0.02-0.15mg/mL。

18、根据权利要求 8 所述的制备方法，其中，

所述氧化剂选自双氧水、间氯过氧苯甲酸、过氧叔丁醇和过氧乙酸中的至少一种。

19、根据权利要求 18 所述的制备方法，其中，所述氧化剂为间氯过氧苯甲酸。

20、根据权利要求 8 所述的制备方法，其中，

式(2-3)所示的化合物与氧化剂的摩尔比为 1：1.5-3。

21、根据权利要求 8 所述的制备方法，其中，

所述氧化反应的条件包括：反应温度为 0-80℃；和/或反应时间为 5-100 小时。

22、根据权利要求 8 所述的制备方法，其中，

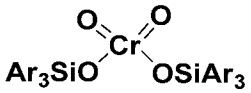
制备式(2-1)所述的化合物还包括以下步骤：

氧化反应得到的物料依次用饱和碳酸氢钠溶液、饱和食盐水洗涤，有机相经浓缩干燥后，用柱色谱分离得到式(2-1)所述的化合物。

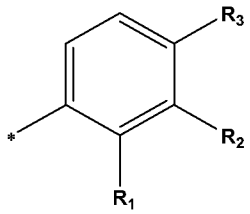
23、根据权利要求 22 所述的制备方法，其中，

柱色谱分离的洗脱液为石油醚与乙酸乙酯的混合液，石油醚与乙酸乙酯体积比为 8-12：1。

24、铬系化合物在催化氧化反应中的应用，其特征在于，所述铬系化合物具有式(1)所示的结构：



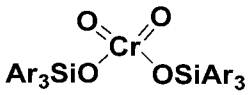
式(1)，



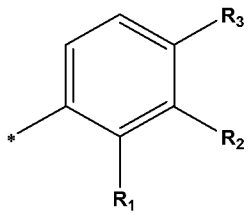
其中，式(1)中，Ar 为 ，*表示 Ar 与 Si 的连接位点；

R_1、R_2 和 R_3 各自独立地选自氰基、烷基、卤素或氢，且不全为氢。

25、铬系化合物在苄醇类化合物催化氧化中的应用，其特征在于，所述铬系化合物具有式(1)所示的结构：



式(1)，

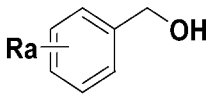


其中，式(1)中，Ar 为 ，*表示 Ar 与 Si 的连接位点；

R_1、R_2 和 R_3 各自独立地选自氰基、烷基、卤素或氢，且不全为氢。

26、一种苄醇类化合物催化氧化的方法，其特征在于，该方法包括：

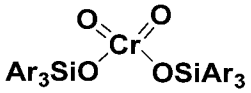
在有机溶剂存在下，将铬系化合物加入式(I)所述的苄醇类化合物中进行催化氧化反应；



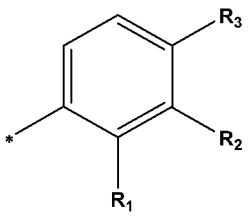
式(I)，

其中，式(I)中 R_a 选自 H、CH_3、Cl 或 F；

所述铬系化合物具有式(1)所示的结构：



式(1)，

其中，式(1)中，Ar 为 

，*表示 Ar 与 Si 的连接位点；

R_1、R_2 和 R_3 各自独立地选自氰基、烷基、卤素或氢，且不全为氢。

27、根据权利要求 26 所述的方法，其中，

所述铬系化合物与苄醇类化合物的摩尔比为 0.5-3.0。

28、根据权利要求 26 所述的方法，其中，所述催化氧化反应的条件包括：反应温度为 10-80℃；和/或反应时间为 3-24 小时。

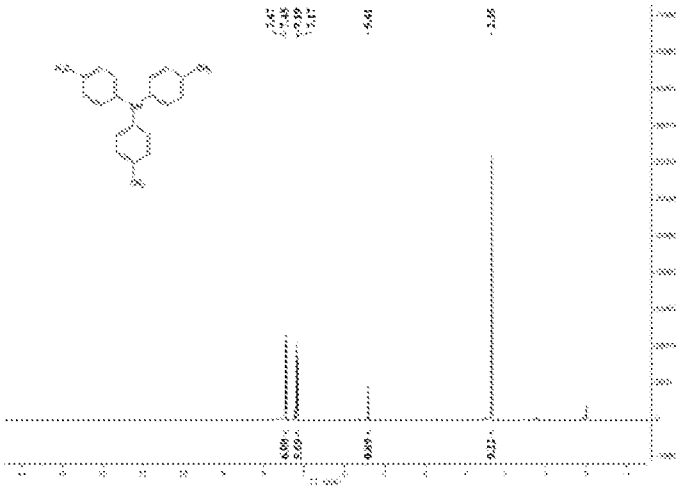


图 1

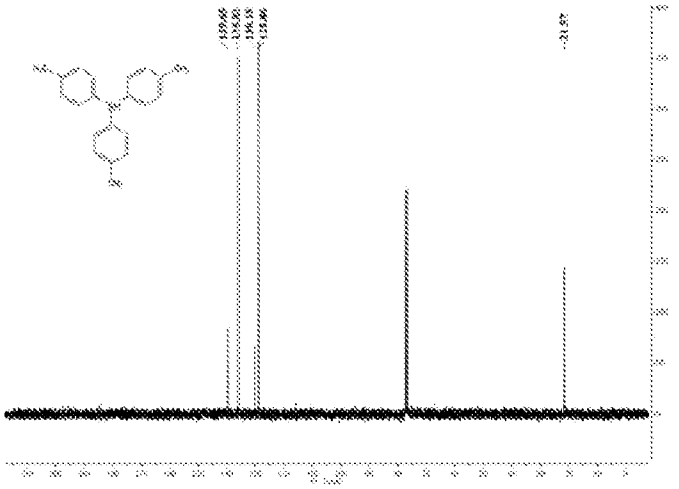


图 2

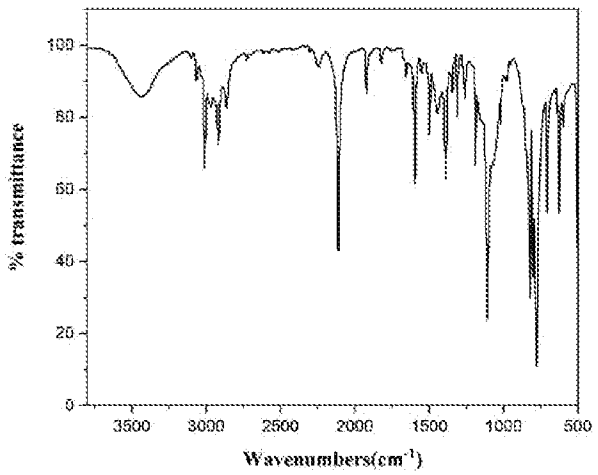

100
80
60
40
20
0
% transmittance
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumbers(cm-1)

图 3

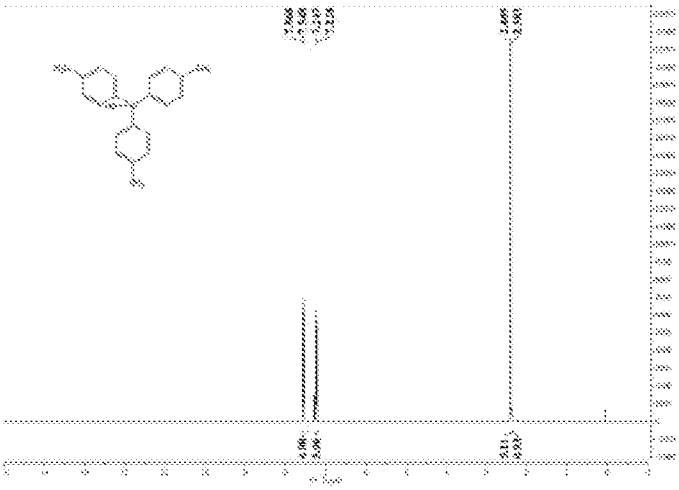


图 4

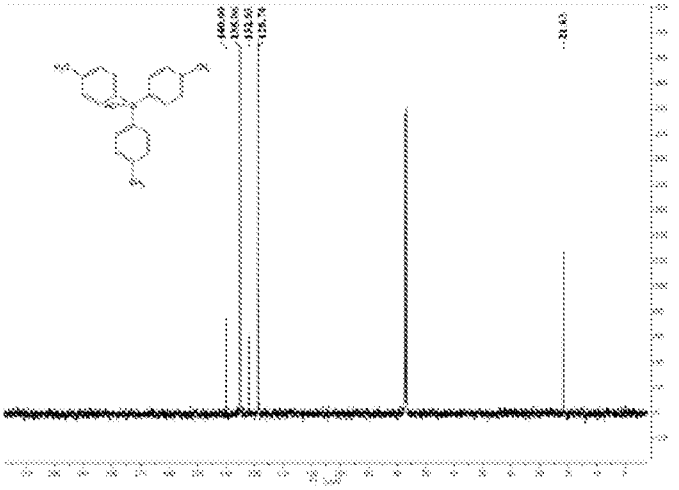


图 5

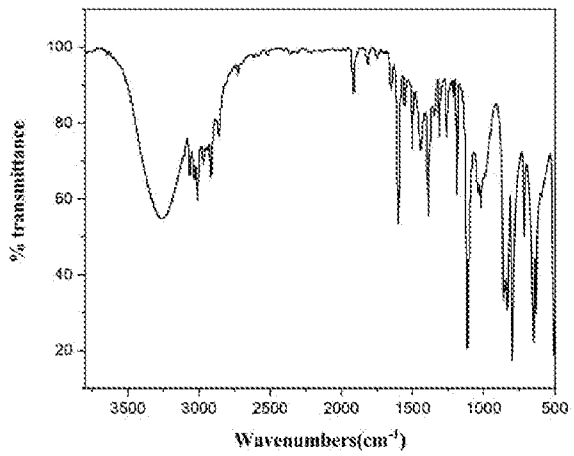

100
80
60
40
20
% transmittance
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumbers(cm-1)

图 6

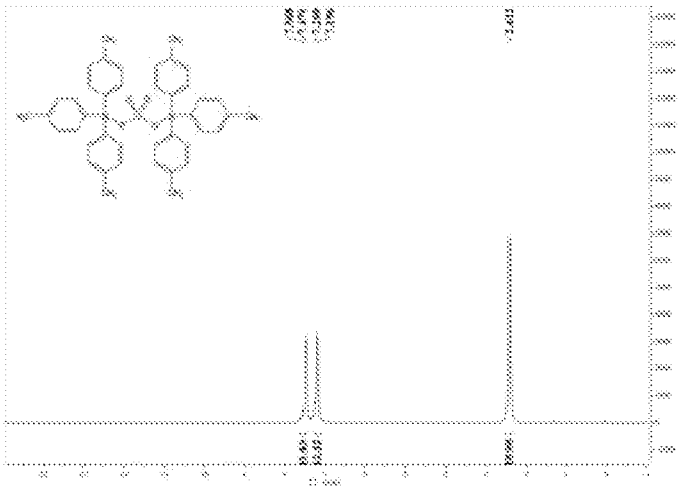


图 7

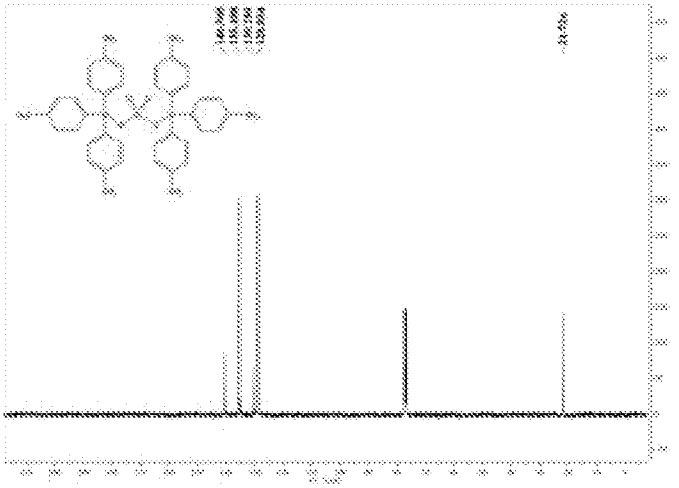


图 8

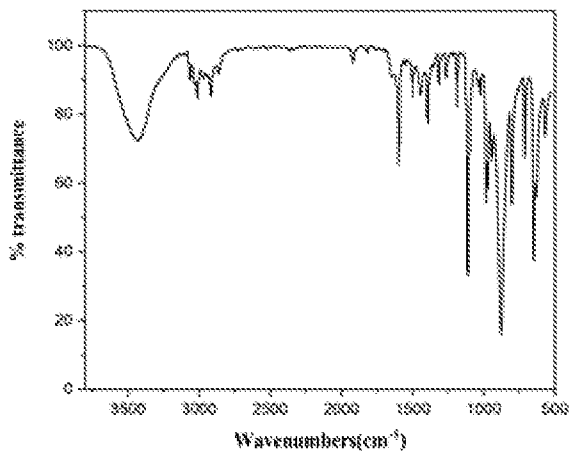

% transmittance
100
80
60
40
20
0
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumbers(cm-1)

图 9

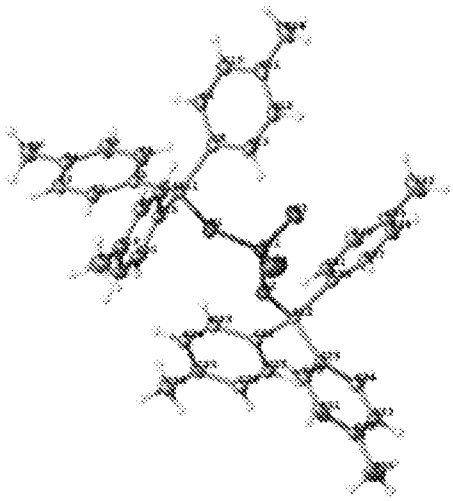


图 10

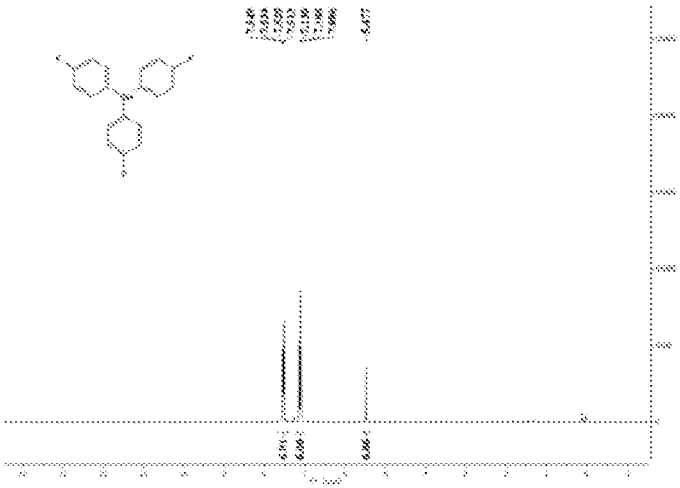


图 11

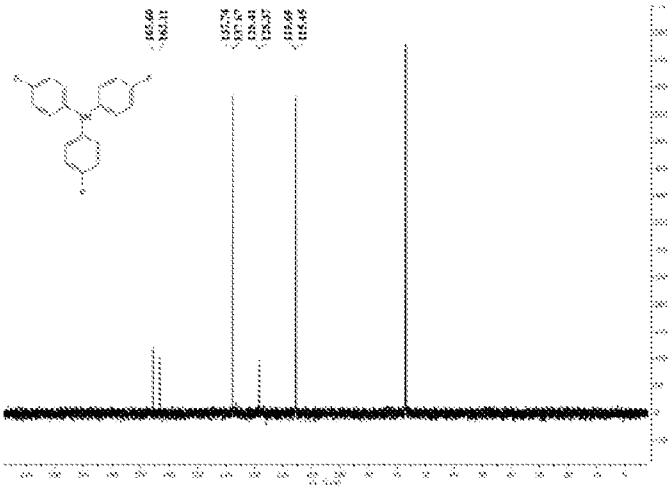


图 12

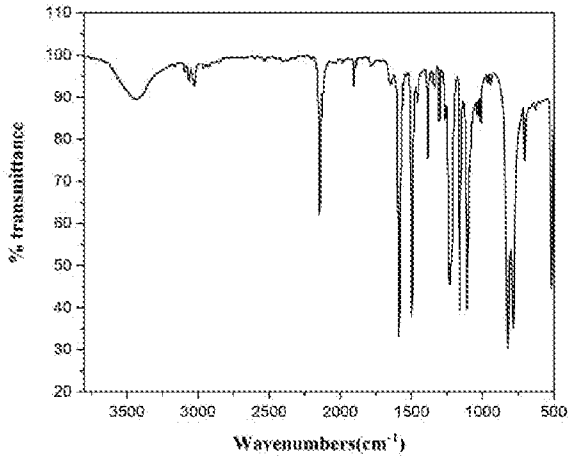


图 13

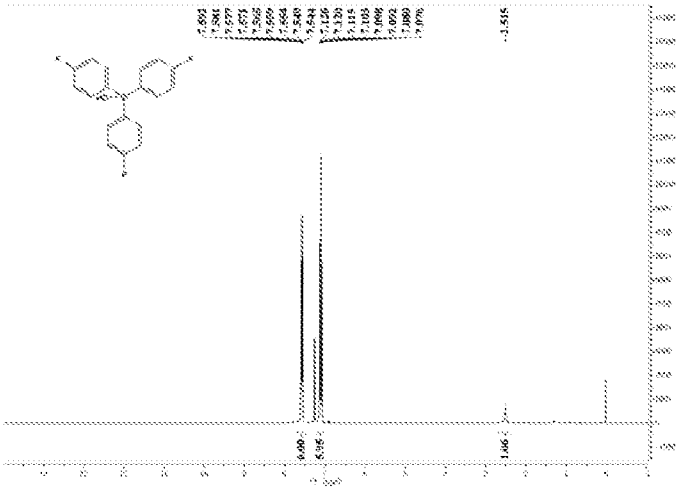


图 14

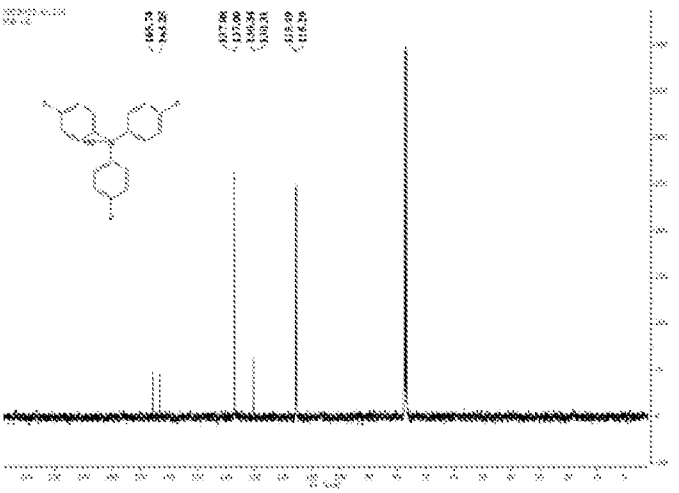


图 15

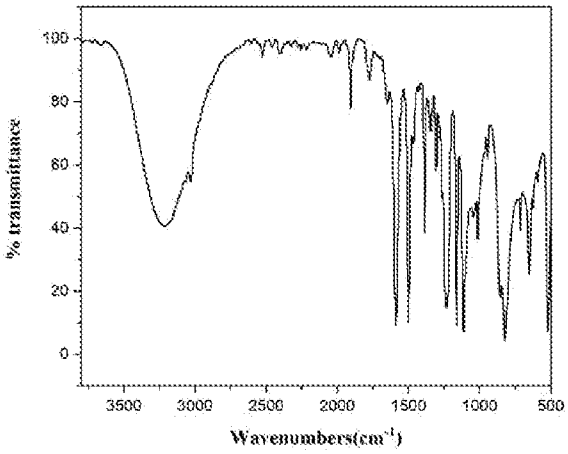

% transmittance
100
80
60
40
20
0
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumbers(cm-1)

图 16

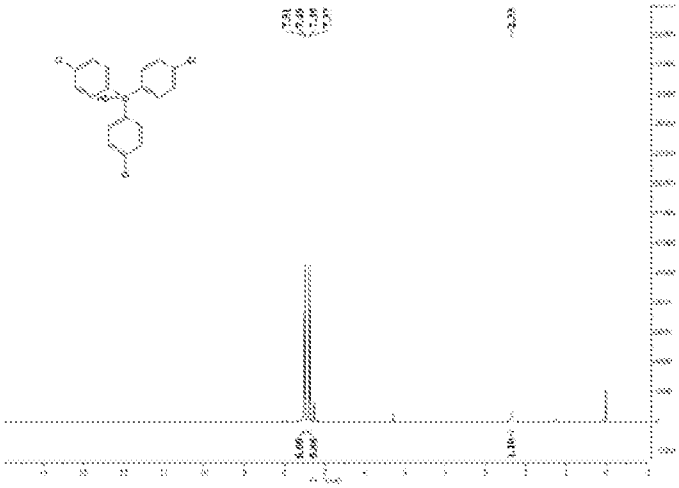


图 17

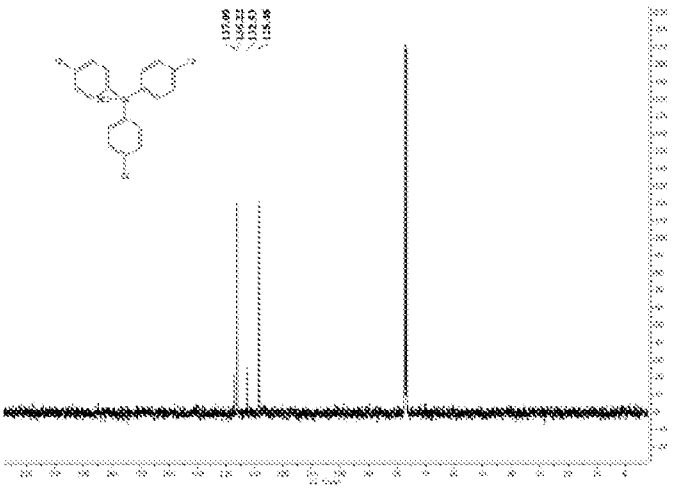


图 18

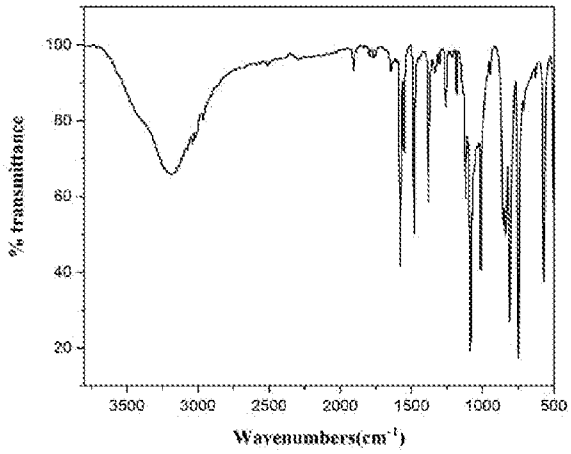

100
80
60
40
20
% transmittance
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumbers(cm-1)

图 19

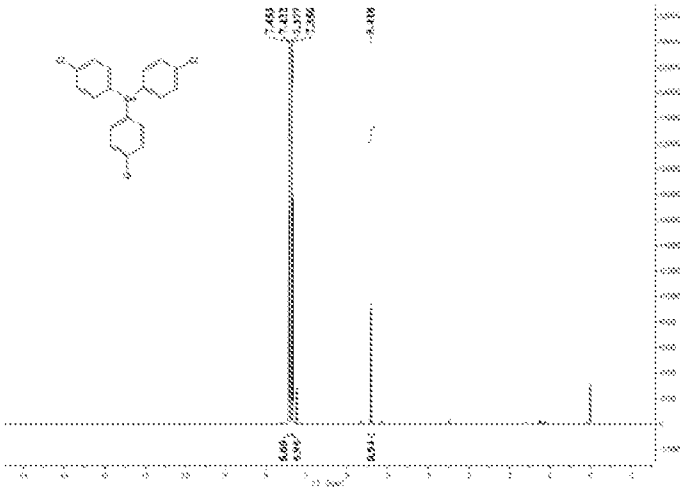


图 20

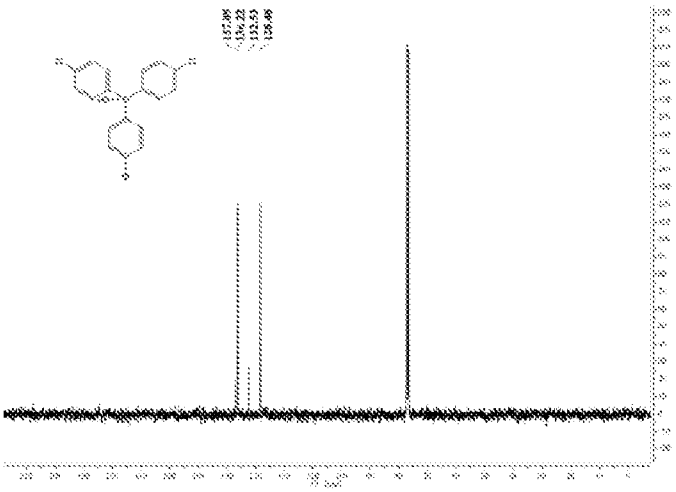


图 21

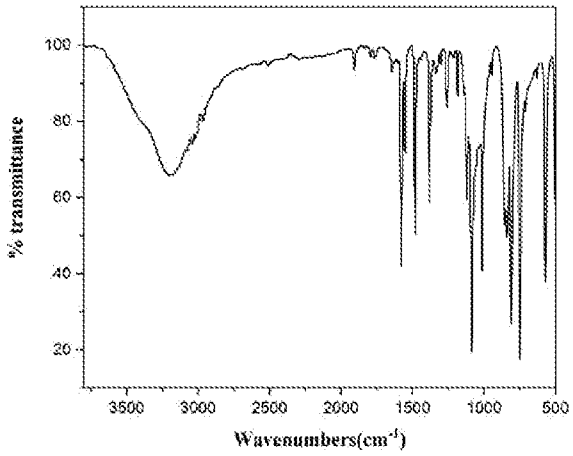

100
80
60
40
20
% transmittance
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumbers(cm-1)

图 22

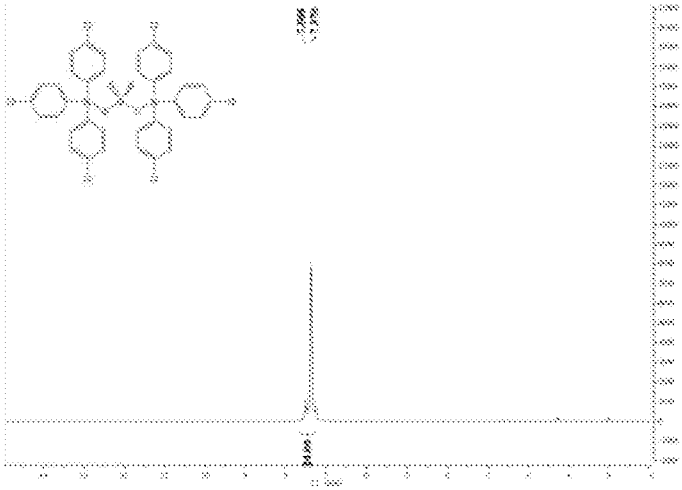


图 23

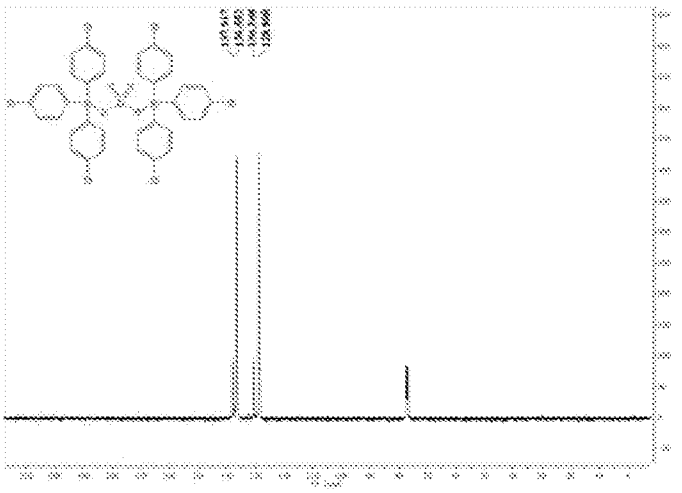


图 24

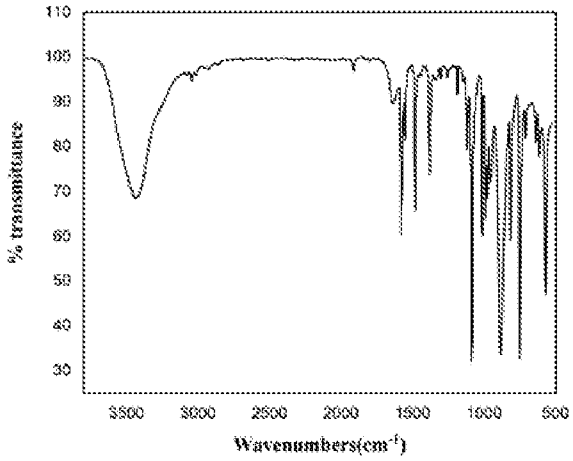

% transmittance
110
100
90
80
70
60
50
40
30
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumbers(cm-1)

图 25

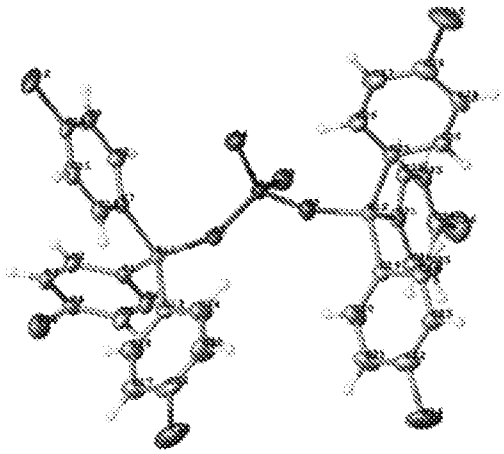


图 26

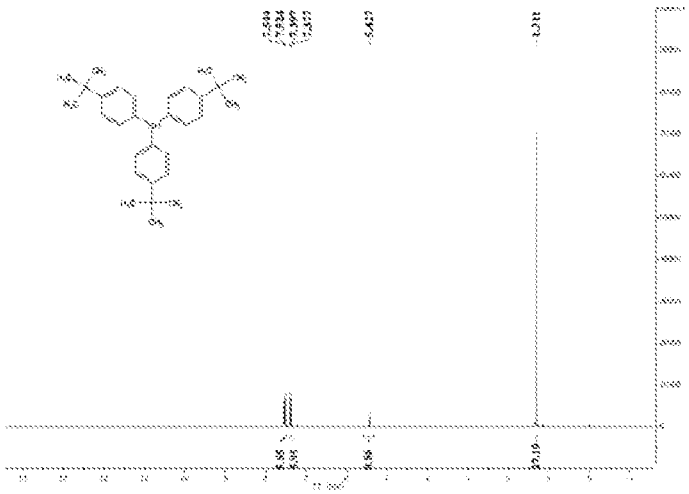


图 27

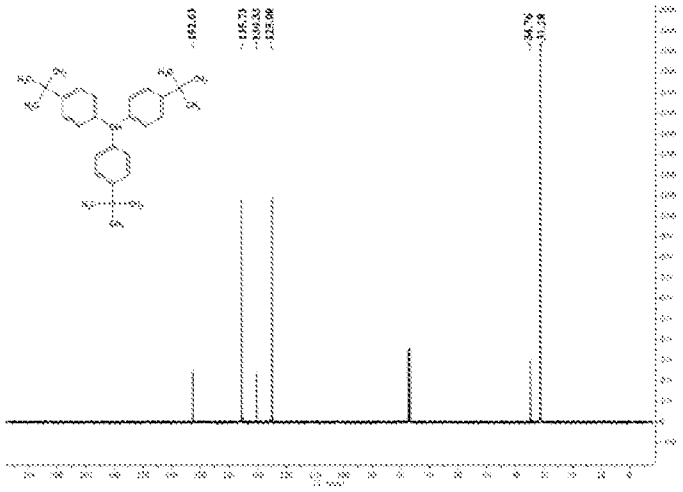


图 28

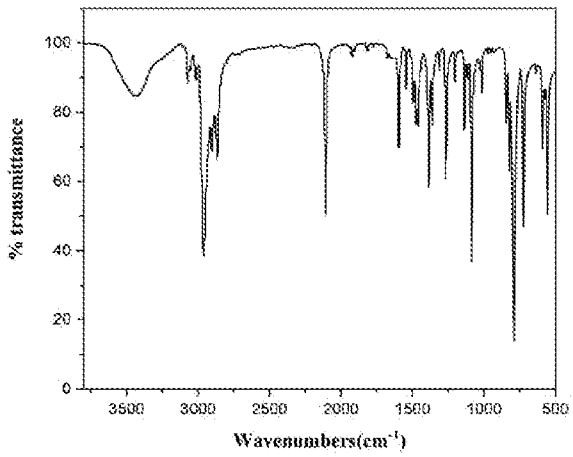

% transmittance
100
80
60
40
20
0
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumbers(cm-1)

图 29

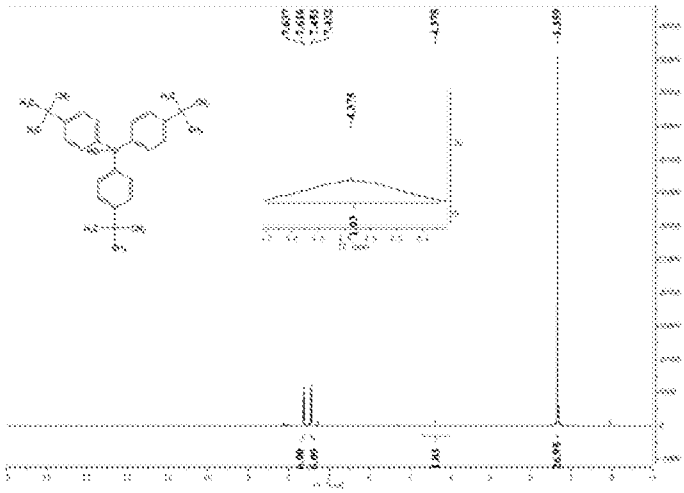


图 30

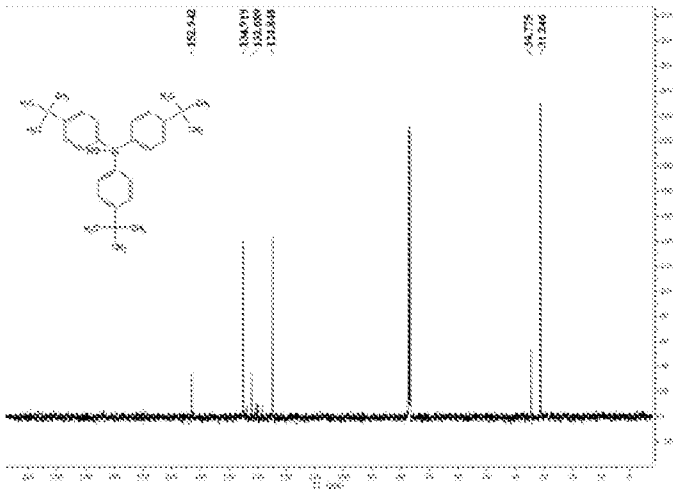


图 31

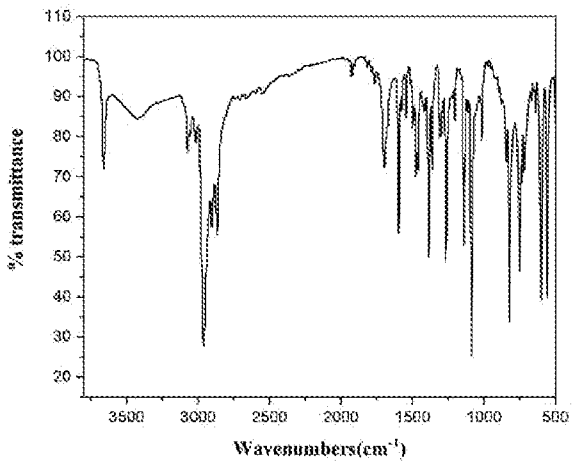


图 32

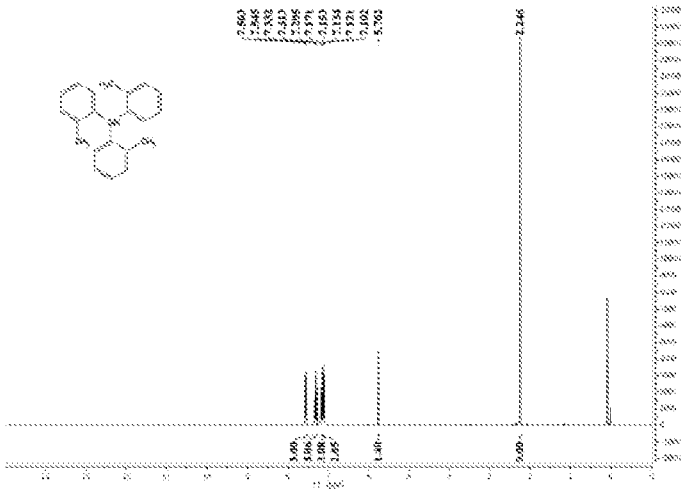


图 33

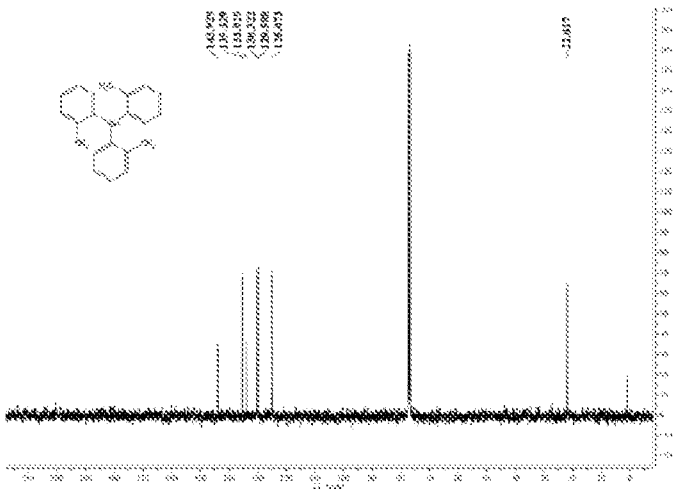


图 34

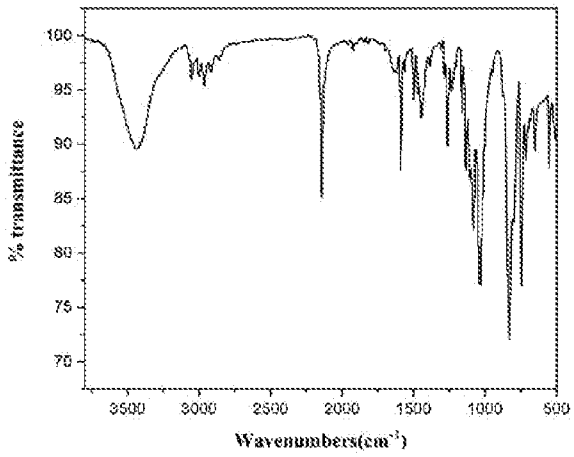

100
95
90
85
80
75
70
% transmittance
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumbers(cm-1)

图 35

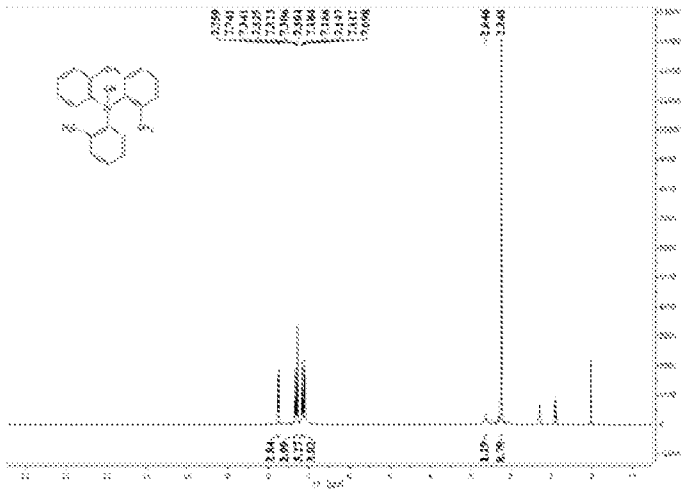


图 36

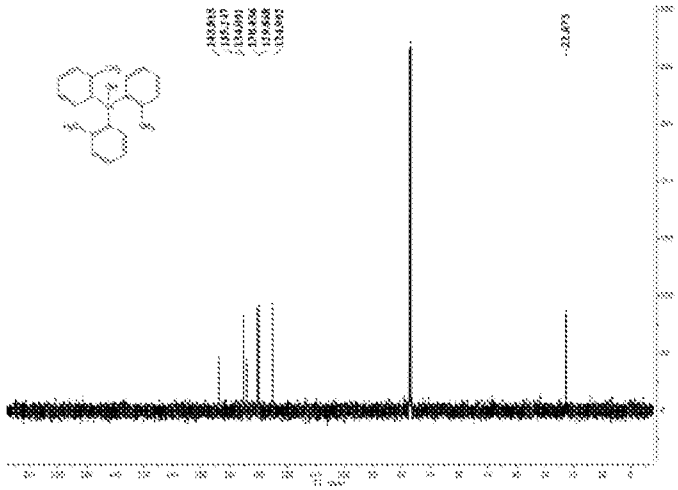


图 37

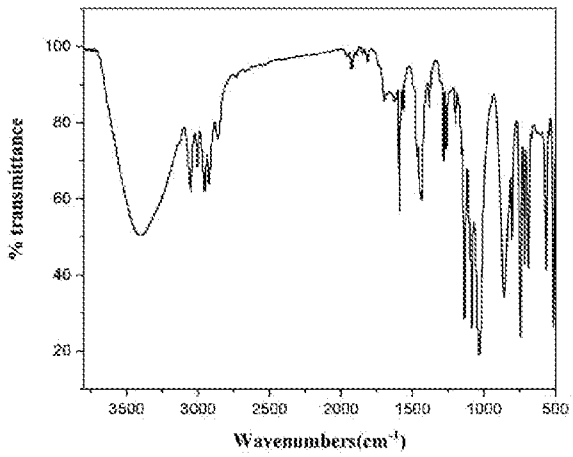

100
80
60
40
20
% transmittance
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumbers(cm-1)

图 38

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2023/123737

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F11/00(2006.01)i; C07F7/08(2006.01)i; C07C63/06(2006.01)i; C07C33/22(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C07F, C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT, DWPI, STN-REGISTRY, STN-CAPLUS, CNKI, ISI Web of Science: 中国石油天然气, 登记号137166-78-0, 苯基, 甲硅烷基, 铬酸酯, 苯甲醇, 苄醇, 苯甲酸, 三苯基硅烷, 三氯硅烷, phenyl, toyl, silyl, chromate?, benzyl alcohol, benzoic acid, triphenylsilane, trichlorosilane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3324101 A (UNION CARBIDE CORP.) 06 June 1967 (1967-06-06) description, column 1 line 45-column 2 line 27	1
A	US 3324101 A (UNION CARBIDE CORP.) 06 June 1967 (1967-06-06) description, column 1 line 45-column 2 line 27	2-28
X	DD 150260 A1 (WAGENER, R. et al.) 19 August 1981 (1981-08-19) description, pages 3-4	1
A	DD 150260 A1 (WAGENER, R. et al.) 19 August 1981 (1981-08-19) description, pages 3-4	2-28
X	CN 101665519 A (XIANTAO GREENCHEM INDUSTRIES CO., LTD.) 10 March 2010 (2010-03-10) description, page 2, and embodiments 1-13	1-7
Y	CN 101665519 A (XIANTAO GREENCHEM INDUSTRIES CO., LTD.) 10 March 2010 (2010-03-10) description, page 2, and embodiments 1-13	8-23

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 December 2023	**11 December 2023**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101665519 A (XIANTAO GREENCHEM INDUSTRIES CO., LTD.) 10 March 2010 (2010-03-10) description, page 2, and embodiments 1-13	24-28
Y	陈学玺等 (CHEN, Xuexi et al.). "三苯基硅烷的合成工艺研究 (Study on Synthesis Technology of Triphenyl Silane)" *化学与生物工程 (Chemistry & Bioengineering),* Vol. 28, No. 3, 31 December 2011 (2011-12-31), 47, 48 1.2 Method, and 2 Results and Discussion	8-23
A	陈学玺等 (CHEN, Xuexi et al.). "三苯基硅烷的合成工艺研究 (Study on Synthesis Technology of Triphenyl Silane)" *化学与生物工程 (Chemistry & Bioengineering),* Vol. 28, No. 3, 31 December 2011 (2011-12-31), 47, 48 1.2 Method, and 2 Results and Discussion	1-7, 24-28
X	MUZART, J. et al. "Chromium-Promoted Benzylic Oxidations by tert-Butyl Hydroperoxide: a New Catalyst and a Comparison of the Different Procedures" *Synthetic Communications,* Vol. 23, No. 15, 31 December 1993 (1993-12-31), 2113-2118 pages 2114-2115, tables	1, 24
A	MUZART, J. et al. "Chromium-Promoted Benzylic Oxidations by tert-Butyl Hydroperoxide: a New Catalyst and a Comparison of the Different Procedures" *Synthetic Communications,* Vol. 23, No. 15, 31 December 1993 (1993-12-31), 2113-2118 pages 2114-2115, tables	2-23, 25-28
X	MUZART, J. et al. "Chromium (VI)-Catalyzed Oxidation of Adamantane by tert-Butyl Hydroperoxide" *Journal of Molecular Catalysis,* Vol. 84, No. 1, 31 December 1993 (1993-12-31), L15-L19 table 3, page L18, paragraph 1	1, 24
A	MUZART, J. et al. "Chromium (VI)-Catalyzed Oxidation of Adamantane by tert-Butyl Hydroperoxide" *Journal of Molecular Catalysis,* Vol. 84, No. 1, 31 December 1993 (1993-12-31), L15-L19 table 3, page L18, paragraph 1	2-23, 25-28
X	MUZART, J. et al. "Bis(triphenylsilyl) Chromate Catalyzed Oxidation of Silyl Ethers by tert-Butyl Hydroperoxide" *Synlett,* No. 7, 30 June 1991 (1991-06-30), 497-498 abstract, and page 497, left column, flowchart	1
A	MUZART, J. et al. "Bis(triphenylsilyl) Chromate Catalyzed Oxidation of Silyl Ethers by tert-Butyl Hydroperoxide" *Synlett,* No. 7, 30 June 1991 (1991-06-30), 497-498 abstract, and page 497, left column, flowchart	2-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/123737

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 3324101 A	06 June 1967	None	
DD 150260 A1	19 August 1981	None	
CN 101665519 A	10 March 2010	None	

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2023/123737

A. 主题的分类

C07F11/00(2006.01)i；C07F7/08(2006.01)i；C07C63/06(2006.01)i；C07C33/22(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C07F, C07C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNTXT, DWPI, STN-REGISTRY, STN-CAPLUS, CNKI, ISI Web of Science: 中国石油天然气, 登记号137166-78-0, 苯基, 甲硅烷基, 铬酸酯, 苯甲醇, 苄醇, 苯甲酸, 三苯基硅烷, 三氯硅烷, phenyl, toyl, silyl, chromate?, benzyl alcohol, benzoic acid, triphenylsilane, trichlorosilane

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	US 3324101 A (UNION CARBIDE CORP.) 1967年6月6日 (1967 - 06 - 06) 说明书第1栏第45行-第2栏第27行	1
A	US 3324101 A (UNION CARBIDE CORP.) 1967年6月6日 (1967 - 06 - 06) 说明书第1栏第45行-第2栏第27行	2-28
X	DD 150260 A1 (WAGENER ROLAND等) 1981年8月19日 (1981 - 08 - 19) 说明书第3-4页	1
A	DD 150260 A1 (WAGENER ROLAND等) 1981年8月19日 (1981 - 08 - 19) 说明书第3-4页	2-28
X	CN 101665519 A (仙桃市格瑞化学工业有限公司) 2010年3月10日 (2010 - 03 - 10) 说明书第2页，实施例1-13	1-7
Y	CN 101665519 A (仙桃市格瑞化学工业有限公司) 2010年3月10日 (2010 - 03 - 10) 说明书第2页，实施例1-13	8-23
A	CN 101665519 A (仙桃市格瑞化学工业有限公司) 2010年3月10日 (2010 - 03 - 10) 说明书第2页，实施例1-13	24-28

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2023年12月5日	2023年12月11日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	受权官员 甘雨 电话号码 (+86) 010-53962246

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	陈学玺等. "三苯基硅烷的合成工艺研究" 化学与生物工程, 第28卷，第3期，2011年12月31日 (2011 - 12 - 31)，47-48 1.2方法、2结果与讨论	8-23
A	陈学玺等. "三苯基硅烷的合成工艺研究" 化学与生物工程, 第28卷，第3期，2011年12月31日 (2011 - 12 - 31)，47-48 1.2方法、2结果与讨论	1-7, 24-28
X	MUZART Jacques等. "Chromium-Promoted Benzylic Oxidations by tert-Butyl Hydroperoxide: a New Catalyst and a Comparison of the Different Procedures" Synthetic Communications, 第23卷，第15期，1993年12月31日 (1993 - 12 - 31)，2113-2118 第2114-2115页的表格	1, 24
A	MUZART Jacques等. "Chromium-Promoted Benzylic Oxidations by tert-Butyl Hydroperoxide: a New Catalyst and a Comparison of the Different Procedures" Synthetic Communications, 第23卷，第15期，1993年12月31日 (1993 - 12 - 31)，2113-2118 第2114-2115页的表格	2-23, 25-28
X	MUZART Jacques等. "Chromium (VI)-Catalyzed Oxidation of Adamantane by tert-Butyl Hydroperoxide" Journal of Molecular Catalysis, 第84卷，第1期，1993年12月31日 (1993 - 12 - 31)，L15-L19 表3，第L18页第1段	1, 24
A	MUZART Jacques等. "Chromium (VI)-Catalyzed Oxidation of Adamantane by tert-Butyl Hydroperoxide" Journal of Molecular Catalysis, 第84卷，第1期，1993年12月31日 (1993 - 12 - 31)，L15-L19 表3，第L18页第1段	2-23, 25-28
X	MUZART Jacques等. "Bis(triphenylsilyl) Chromate Catalyzed Oxidation of Silyl Ethers by tert-Butyl Hydroperoxide" Synlett, 第7期，1991年6月30日 (1991 - 06 - 30)，497-498 摘要，第497页左栏的流程图	1
A	MUZART Jacques等. "Bis(triphenylsilyl) Chromate Catalyzed Oxidation of Silyl Ethers by tert-Butyl Hydroperoxide" Synlett, 第7期，1991年6月30日 (1991 - 06 - 30)，497-498 摘要，第497页左栏的流程图	2-28

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/123737

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
US 3324101 A	1967年6月6日	无	
DD 150260 A1	1981年8月19日	无	
CN 101665519 A	2010年3月10日	无	