

金属取代 Dawson 型磷钼钨杂多化合物催化 氧化苯甲醇合成苯甲醛反应研究

胡东成^{1,2}, 李贵贤^{1*}, 王晓宁¹, 聂小燕³, 司海娟¹, 陈兴伟¹

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050;

2. 西北师范大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730070;

3. 甘肃省化工研究院, 甘肃 兰州 730000)

摘要 合成了金属元素 Mg、Al 取代的缺位型 Dawson 结构磷钼钨杂多化合物 $\text{MP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Al}$ 等), 并以其为催化剂, 用 30% 的过氧化氢为氧化剂, 在水-苯甲醇的两相体系进行了苯甲醇的催化氧化反应. 通过正交实验对苯甲醇催化氧化条件进行了考察, 结果表明, 催化剂 $\text{MgP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2$ 的催化效果最好, 其最优反应条件为: 温度 100 °C, 催化剂用量为 2.5 μmol , 反应时间 10 h, 30% 双氧水用量 1 mL (9.79 mmol).

关键词 杂多化合物; 催化; 氧化; 苯甲醇; 苯甲醛

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

苯甲醛是精细化工中重要的中间体, 广泛用于染料、医药、农药、食品和香料等的工业生产中^[1]. 多年来工业上生产苯甲醛都是以甲苯为原料, 通过甲苯侧链氯化然后水解或甲苯氧化法制得. 这些方法反应工艺复杂, 对环境污染严重, 甲苯的转化率和醛的产率均很低. 近年来, 合成苯甲醛的方法不断被改进. 如在铬化合物及相转移催化剂存在下利用次氯酸盐催化氧化苧基氯^[2]; 在介质及配体存在下利用 CrO_3 氧化苯甲醇^[3] 等方法. 这些方法虽然不同程度地提高了反应物的转化率和苯甲醛选择性, 但卤化物和高价态金属化合物的存在带来了环境问题. 苯甲醇在一定条件下氧化能生成苯甲醛, 当反应条件和所使用氧化剂的类型不同时, 往往会伴随有苯甲酸和苯甲酸酯副产品的生成^[4, 5]. 我们曾报到^[6], 在以 Dawson 型磷钼钨杂多酸盐为相转移催化剂, 过氧化氢为氧化剂的催化氧化体系中, 催化氧化苯甲醇成苯甲醛可以取得较好的效果. 在前期工作基础上, 合成了几种新型的金属取代 Dawson 型磷钼钨杂多化合物, 并以其为催化剂, 通过正交实验系统地研究了它们对苯甲醇催化氧化制苯甲醛的反应性能, 从中筛选出了性能最好的催化剂和最优反应条件.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

傅里叶变换红外光谱分析 (FT-IR) (Bruker IFS 120HR 红外仪); 气相色谱 (VARIAN CP-3800).

所有试剂为分析纯.

1.2 催化剂的制备

参照文献^[7]的方法, 将 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.615 g, 2.49 mmol) 在强力搅拌下溶于 80 mL 水, 然后加入 (9.4 g, 2 mmol) 1, 2- $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{O}_{61} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ^[8, 9]. 将混合物加热到一定温度, 然后冷却到 5 °C, 静置 12 h 后过滤, 得到白色晶体, 依次用乙醇、乙醚洗涤, 在空气中干燥, 即得产品 $\text{K}_8[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{O}_{61}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (简称为 $\text{MgP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2$).

用如上方法可以合成其他几种金属取代的缺位型 Dawson 结构磷钼钨杂多化合物 $\text{MP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Al}$). 用 IR 和元素分析对其进行表征.

1.3 催化反应

催化反应是在带有磁力搅拌的双颈反应瓶中进行. 将一定量的催化剂加入到水和苯甲醇的混合物

收稿日期: 2006-10-31; 修回日期: 2007-01-29.

作者简介: 胡东成, 男, 生于 1975 年, 硕士.

基金项目: 甘肃省教育厅科研基金 (批准号: 2005GJ0281)、兰州理工大学优秀青年教师资助计划 (批准号: Q200208) 资助.

* 通讯联系人, Tel: (0931) 2973305; E-mail: lgxgd@lut.cn.

中,再加入氧化剂,然后在一定温度下反应适当时间,随即在 VARIAN CP-3800 气相色谱上进行产物分析。

色谱条件:采用氢火焰离子检测器,CP-SIL 型 15m × 0.25mm 毛细管柱,程序升温(70℃ → 280℃),升温速率为 20℃/min. 进样口 300℃,检测器 300℃,灵敏度 10⁻¹¹。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

利用 ICP 测定了化合物中金属元素的含量。该

化合物组成的实验值(K: 6.38%, Mg: 0.40%, P: 1.80%, Mo: 4.65%, W: 57.42%)与计算值(K: 6.81%, Mg: 0.52%, P: 1.35%, Mo: 4.18%, W: 60.02%)很接近,说明其组成为 K₈[Mg(H₂O)P₂W₁₅Mo₂O₆₁]·15H₂O。

所合成化合物的 FT-IR 表征数据如表 1 所示。由表 1 可见:所合成催化剂的特征峰与饱和型 Dawson 结构的 IR 光谱吻合的很好,尤其是 FeP₂W₁₅Mo₂、AlP₂W₁₅Mo₂和 NiP₂W₁₅Mo₂的 IR 光谱中,几乎看不到 PO₄的劈裂。由此可见,以该法合成的杂多化合物中,所引入的金属离子确实进入了 Dawson

表 1 MP₂W₁₅Mo₂与 P₂W₁₅Mo₂O₆₁的红外光谱数据

Table 1 Selected IR data for MP₂W₁₅Mo₂ and P₂W₁₅Mo₂O₆₁

Compound	$\nu_{\text{as}}(\text{P-O}_\text{a})$	$\nu_{\text{as}}(\text{M}=\text{O}_\text{d})$	$\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_\text{b}-\text{M})$	$\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_\text{c}-\text{M})$
FeP ₂ W ₁₅ Mo ₂	1 086、1 009	948、914	782	597、563
MnP ₂ W ₁₅ Mo ₂	1 084、1 053、1 014	940	814	718、598
NiP ₂ W ₁₅ Mo ₂	1 083、1 009	942、915	819	714、598
ZnP ₂ W ₁₅ Mo ₂	1 083、1 055、1 014	940、918	815	715、598
CoP ₂ W ₁₅ Mo ₂	1 084、1 059、1 010	941、916	810	714、598
AlP ₂ W ₁₅ Mo ₂	1 089、1 016	951、918	794	596
MgP ₂ W ₁₅ Mo ₂	1 083、1 045、1 015	937	815	722、600
CuP ₂ W ₁₅ Mo ₂	1 083、1 057、1 017	941	834	701、598
P ₂ W ₁₅ Mo ₂ O ₆₁	1 083、1 045、1 015	937、886	812	722、599

结构的骨架中,并填充在去掉 W 原子的“空位”上。因此,由元素分析和 IR 表征结果可以确定所合成的化合物就是目标化合物。

2.2 催化剂种类对反应的影响

参照文献[6],确定在苯甲醇 1.04 mL(10

mmol),30%过氧化氢 1 mL(9.79 mmol),催化剂 1 μmol,溶剂水 5 mL(0.278mol),反应温度 80℃,反应时间 6 h 的反应条件,对催化剂进行初步的筛选。其结果如表 2 所示。

由表 2 可见,在相同条件下,不同催化剂对苯

表 2 催化剂对苯甲醇氧化反应的影响

Table 2 Effect of catalysts on oxidation of benzyl alcohol

Entry	Catalyst	Conversion of benzyl alcohol (%)	Selectivity of benzaldehyde (%)
1	ZnP ₂ W ₁₅ Mo ₂	62.5	95.2
2	MnP ₂ W ₁₅ Mo ₂	55.7	98.7
3	CoP ₂ W ₁₅ Mo ₂	61.6	92.5
4	NiP ₂ W ₁₅ Mo ₂	57.7	94.4
5	FeP ₂ W ₁₅ Mo ₂	50.5	97.5
6	CuP ₂ W ₁₅ Mo ₂	12.6	95.8
7	MgP ₂ W ₁₅ Mo ₂	65.5	96.3
8	AlP ₂ W ₁₅ Mo ₂	46.5	91.9

甲醇的催化氧化反应表现出不同的催化活性,其中以金属 Mg 取代的催化剂 MgP₂W₁₅Mo₂的催化活性最高,其转化率达到 65.5%,而且选择性高达 96.6%,CuP₂W₁₅Mo₂的活性最低,因此选取催化活性相对较高的五种催化剂 ZnP₂W₁₅Mo₂、MnP₂W₁₅Mo₂、CoP₂W₁₅Mo₂、NiP₂W₁₅Mo₂、MgP₂W₁₅Mo₂进行

后续的正交实验。

2.3 正交实验筛选

正交实验各因素及水平如表 3 所示。按 L₂₅(5⁶)安排实验,其结果列于表 4。实验结果分析列于表 5,表中 K₁~K₅表示各因素同一水平转化率之和,k₁~k₅表示各因素同一水平转化率的平均值,

极差 R 表示某一因素中的 K 的最大值与最小值之差； $K_1' \sim K_5'$ 表示表示各因素同一水平选择性之和， $k_1'k_5'$ 表示表示各因素同一水平选择性的平均值，极差 R' 表示某一因素中的 K' 的最大值与最小值之差。

从表 5 中极差 R 可以看出，对转化率影响最大的因素是 A，其次是 E、B 因素，最后是 C 和 D 因素，即 $A > E > B > C > D$ ，这说明反应温度对苯甲醇

表 3 因素水平表

Table 3 The factors and levels of orthogonal test

Level	Factor				
	(A) T (℃)	(B) t (h)	(C) V(H ₂ O ₂) (mmol)	(D) Cat	(E) Cat (μmol)
1	100	8	19.58	ZnP ₂ W ₁₅ Mo ₂	0.5
2	90	7	24.48	MnP ₂ W ₁₅ Mo ₂	1.0
3	80	64.89	CoP ₂ W ₁₅ Mo ₂	1.5	
4	70	9	9.79	NiP ₂ W ₁₅ Mo ₂	2.0
5	110	10	14.69	MgP ₂ W ₁₅ Mo ₂	2.5

表 4 试验方案及结果

Table 4 Experimental methodology and results

Exp. No.	Factor-level						Methodology	Conversion (%)	Selectivity (%)
	A	B	C	D	E	Empty			
1	1	1	1	1	1	1	A ₁ B ₁ C ₁ D ₁ E ₁	54.2	99.8
2	1	2	2	2	2	2	A ₁ B ₂ C ₂ D ₂ E ₂	63.2	99.1
3	1	3	3	3	3	3	A ₁ B ₃ C ₃ D ₃ E ₃	62.9	96.4
4	1	4	4	4	4	4	A ₁ B ₄ C ₄ D ₄ E ₄	86.2	97.7
5	1	5	5	5	5	5	A ₁ B ₅ C ₅ D ₅ E ₅	91.0	97.5
6	2	1	2	3	4	5	A ₂ B ₁ C ₃ D ₄ E ₅	77.3	89.7
7	2	2	3	4	5	1	A ₂ B ₂ C ₃ D ₄ E ₅	64.3	97.8
8	2	3	4	5	1	2	A ₂ B ₃ C ₄ D ₅ E ₁	40.9	93.0
9	2	4	5	1	2	3	A ₂ B ₄ C ₅ D ₁ E ₂	65.6	91.3
10	2	5	1	2	3	4	A ₂ B ₅ C ₁ D ₂ E ₃	65.9	93.8
11	3	1	3	5	2	4	A ₃ B ₁ C ₃ D ₅ E ₂	42.9	94.9
12	3	2	4	1	3	5	A ₃ B ₂ C ₄ D ₁ E ₃	35.1	93.4
13	3	3	5	2	4	1	A ₃ B ₃ C ₅ D ₂ E ₄	45.6	95.5
14	3	4	1	3	5	2	A ₃ B ₄ C ₁ D ₃ E ₅	61.5	89.0
15	3	5	2	4	1	3	A ₃ B ₅ C ₂ D ₄ E ₁	28.3	87.8
16	4	1	4	2	5	3	A ₄ B ₁ C ₄ D ₂ E ₅	41.0	97.9
17	4	2	5	3	1	4	A ₄ B ₂ C ₅ D ₃ E ₁	15.6	98.8
18	4	3	1	4	2	5	A ₄ B ₃ C ₁ D ₄ E ₂	23.2	99.7
19	4	4	2	5	3	1	A ₄ B ₄ C ₂ D ₅ E ₃	37.2	99.3
20	4	5	3	1	4	2	A ₄ B ₅ C ₃ D ₁ E ₄	45.0	98.9
21	5	1	5	4	3	2	A ₅ B ₁ C ₅ D ₄ E ₃	70.6	100.0
22	5	2	1	5	4	3	A ₅ B ₂ C ₁ D ₅ E ₄	74.1	97.9
23	5	3	2	1	5	4	A ₅ B ₃ C ₂ D ₁ E ₅	79.1	93.6
24	5	4	3	2	1	5	A ₅ B ₄ C ₃ D ₂ E ₁	40.3	99.3
25	5	5	4	3	2	1	A ₅ B ₅ C ₄ D ₃ E ₂	67.9	99.7

的转化率影响最大，其次是催化剂的用量，其它因素的影响相对较小。筛选出最优的实验方案是 A₁E₅B₅D₅C₅。从极差 R' 可以看出，对苯甲醛的选择性影响最大的因素是 A，其次是 C、D 因素，最后是 B

和 E 因素，即 $A > C > D > B > E$ ，这说明温度对选择性的影响也最大，其次是氧化剂 H_2O_2 用量和催化剂的种类，而反应时间和催化剂的用量对选择性影响最小。

综合考虑提高转化率和选择性，我们采用方案 $A_1E_5B_5D_5C_4$ 。经实验，测得此方案中苯甲醇的转化

表 5 试验结果分析表

Table 5 Results of orthogonal test and analysis

	Factor						
	A	B	C	D	E	Empty	
Conversion	K ₁	357.5	286.0	278.9	279.0	179.3	269.2
	K ₂	314.0	252.4	285.1	256.1	262.8	281.2
	K ₃	213.3	251.8	255.4	285.2	271.7	271.9
	K ₄	162.0	290.7	271.0	272.6	327.4	289.6
	K ₅	332.1	298.0	288.4	286.0	336.9	266.9
	k ₁	71.5	57.2	55.8	55.8	35.9	53.8
	k ₂	62.8	50.5	57.0	51.2	52.6	56.3
	k ₃	42.7	50.4	51.1	57.0	54.3	54.4
	k ₄	32.4	58.2	54.2	54.5	65.5	57.9
	k ₅	66.4	59.6	57.7	57.2	67.3	53.4
	R	195.5	46.2	33.0	30.0	157.6	22.7
	Order of factors						
	AEBCD						
Selectivity	Optimum method						
	$A_1E_5B_5D_5C_5$						
	K ₁ '	490.5	482.3	480.3	477.0	478.7	492.2
	K ₂ '	465.5	486.9	469.5	485.6	484.7	480.1
	K ₃ '	460.5	478.2	487.3	473.6	482.8	471.2
	K ₄ '	494.7	476.6	481.6	482.9	479.7	478.7
	K ₅ '	490.6	477.7	483.0	482.6	475.7	479.6
	k ₁ '	98.1	96.5	96.1	95.4	95.7	98.4
	k ₂ '	93.1	97.4	93.9	97.1	96.9	96.0
	k ₃ '	92.1	95.6	97.5	94.7	96.6	94.2
	k ₄ '	98.9	95.3	96.3	96.6	95.9	95.7
	k ₅ '	98.1	95.5	96.6	96.5	95.2	95.9
	R'	34.2	10.3	17.8	11.9	9.0	20.9
	Order of factors						
	ACDBE						
	Optimum method						
	$A_4C_3D_2B_2E_2$						

率为 89.7%，选择性为 96.9%。

3 结 论

合成了金属元素 Mg 取代的缺位型 Dawson 结构磷钼钨杂多化合物 $MgP_2W_{15}Mo_2$ ，并以其为催化剂，以 30% 的过氧化氢为氧化剂，在水-苯甲醇的两相体系中进行了苯甲醇的催化氧化反应，并通过正交实验考察了苯甲醇的催化氧化条件。结果表明，最优的反应条件是：温度 100℃，催化剂为 $MgP_2W_{15}Mo_2$ ，用量为 2.5μmol，反应时间 10 h，30% 双氧水用量 1 mL(9.79 mmol)。

参考文献：

[1] Yadav G D, Mistry C K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2001, **172**: 135 ~ 149

[2] Satrio J, Doraiswamy L K. *Chem. Eng. J.* [J], 2001, **82**: 43 ~ 56

[3] LiuXian-liang(刘先良). *Univer. Chem. (Chines)* (大学化学) [J], 1999, **14**: 41 ~ 44

[4] Venturello C, Gambaro M. *J. Org. Chem.* [J], 1991, **56**(20): 59 ~ 24

[5] Abramovici S, Neumann R, Sasson Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 1985, **29**(3): 299

- [6] Li Gui-xian (李贵贤), Wang Jian-min (王建民), Hu Dong-cheng (胡东成), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2005, **19**(3): 182 ~ 187
- [7] Contant R, Abbessi M, Canny J, *et al. Eur. J. Inorg. Chem.* [J], 2000, 567 ~ 574
- [8] Contant R, Abbessi M, Canny J, *et al. Inorg. Chem.* [J], 1997, **36**: 4 961 ~ 4 967
- [9] Vasilevskis, J, De Deken J C, Saxton R J, *et al. Olefin oxidation catalyst system. U. S. [P]* 4723041. 1986

Study of Selective Oxidation of Benzylalcohol to Benzaldehyde over Metal-substituted the Lacunary Dawson-type Molybdotungstophosphoric Compounds

HU Dong-cheng^{1, 2}, LI Gui-xian^{1*}, WANG Xiao-ning¹, NIE Xiao-yan³, SI Hai-juan¹, CHEN Xing-wei¹

- (1. College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;
3. Academe of Gansu Chemical Engineering, Lanzhou 730070, China)

Abstract: A series of metal-substituted lacunary Dawson-type molybdotungstophosphoric compounds $\text{MP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Al}$) were synthesized. The catalyzed oxidation of benzylalcohol to benzaldehyde in water-benzylalcohol biphasic system, using hydrogen peroxide aqueous solution as oxidant, has been investigated in detail. The orthogonal test of catalytic oxidation of benzylalcohol has proved that $\text{MgP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2$ was the best catalyst and the optimum reaction condition was also confirmed.

Key words: Heteropoly compound; Catalysis; Oxidation; Benzyl alcohol; Benzaldehyde