

文章编号: 1001-3555(2008)04-0325-05

缺位 Dawson 型 $K_{10}Na_2H_2P_2W_{16}O_{60}$ 在环己烯 氧化中的催化作用

李家其^{1,2}, 尹笃林^{2*}, 肖毅², 毛丽秋², 蒋太伟¹, 龙俞霖¹

(1. 湖南人文科技学院 化学与材料科学系, 湖南 娄底 417000)

(2. 化学生物学及中药分析教育部重点实验室; 湖南师范大学精细催化合成研究所, 湖南 长沙 410081)

摘 要: 合成了二缺位杂多化合物 $K_{10}Na_2H_2P_2W_{16}O_{60} \cdot 18H_2O$, 用 IR、UV-vis、XRD 及 TG 表征了其结构, 考察了该化合物在过氧化氢氧化环己烯反应中的催化作用. 研究表明, 溶剂种类和反应温度对二缺位杂多化合物的催化性能有显著的影响, 在叔丁醇中主要生成环己烯酮, 在丙酮中主要生成环己二醇. 在乙腈中主要生成环氧环己烷, 其选择性随着反应温度升高和催化剂用量增加而降低, 环己烯酮的选择性则逐步升高. 催化剂与产物可通过温控固-液相分离, 可以重复使用.

关 键 词: 杂多化合物; 催化; 过氧化氢; 环己烯; 氧化.

中图分类号: O643.36 + 1

文献标识码: A

自 Venturello^[1] 和 Ishii^[2] 发现了阳离子被季铵盐交换的钨磷杂多化合物在烯烃催化氧化反应中具有较好的转化率和较高的环氧化选择性以来, 研究者对杂多化合物的修饰与催化过程的改进取得了一些重要进展. 奚祖威等^[3] 发明的有机溶剂中反应控制相转移催化法克服了 Venturello-Ishii 体系产物分离困难的缺点, 使均相催化剂保持其催化效率高的优点的同时又具有多相催化剂易分离的优点, 因而, 获得了更好的使用性能. 这一方法在一系列钨磷酸杂多化合物催化体系^[3~5] 中均有广泛的适应性. 其它类型杂多阴离子的催化作用也在不断探索. Kamata 等^[6] 发现, 缺位的 Keggin 型钨硅杂多阴离子在烯烃氧化中具有较好的催化性能, 丁勇等^[7] 在研究 Keggin 杂多化合物催化 H_2O_2 环氧化环戊烯中通过谱学表征发现二缺位的 $[\gamma-SiW_{10}(H_2O)_2O_{34}](Bu_4N)_4$ 的催化活性最好. 二缺位 Dawson 型杂多化合物的催化氧化作用尚少有研究, 近期蔡磊等^[8] 发现二缺位 Dawson 型 $K_{10}Na_2H_2P_2W_{16}O_{60} \cdot 18H_2O$ 在磺基水杨酸存在下催化 H_2O_2 氧化环己酮可以合成己二酸, 其收率可达 76.7%. 本文研究了二缺位 Dawson 型钨磷酸盐在催化氧化环己烯中的催化性能, 观察到乙腈溶剂中催化剂与产

物可通过温控固-液相分离, 便于催化剂的重复使用.

1 实验部分

1.1 试剂和材料

乙腈, 丙酮, 叔丁醇, 过氧化氢水溶液 (30%), $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 均为分析纯试剂, 环己烯为化学纯, 使用前在 N_2 保护下蒸馏纯化.

1.2 催化剂的制备及表征

二缺位 Dawson 型杂多盐 $K_{10}Na_2H_2P_2W_{16}O_{60} \cdot 18H_2O$ (以下简记为 P_2W_{16}), 参照文献[9]方法合成, 纯化干燥后的催化剂用 Avatar-360 型 FT-IR 光谱仪 (Nicolet 公司) (KBr 压片法)、UV-2501 型紫外-可见光谱仪 (Simazu 公司)、D500 型 X 射线粉末衍射仪 (Siemens 公司) (Cu 靶, $K\alpha$ 射线) 和 Sta409PC 型热分析仪 (Netzsch 公司) 进行表征分析.

1.3 催化氧化反应

在 100 mL 三颈烧瓶中加入计量的环己烯、催化剂及十氢萘 (内标物), 在恒压漏斗中加入计量的 30% 过氧化氢水溶液并滴加, 在一定的温度下加热搅拌并滴加过氧化氢水溶液到规定时间, 冷却反

收稿日期: 2008-05-29; 修回日期: 2008-07-21.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20572021) 和湖南省教育厅科学研究基金资助项目 (05C757)

作者简介: 李家其 (1965-), 男, 副教授, 博士生, E-mail: lijiaqi82@126.com

通讯作者: 尹笃林, 男, 教授, 博士生导师, E-mail: dulinyin@126.com。

应液到 0℃. 取有机层作气相色谱分析, 分析条件为: GC-14 B 型气相色谱仪 (Simazu 公司), SE-30 毛细管柱 (30 m × 0.25 mm), FID 检测器, 柱温 120℃, 进样口温度 200℃, 检测器温度 180℃, 用标样对照定性, 用内标法进行定量分析.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

2.1.1 紫外光谱 合成的催化剂的乙腈溶液在 245nm 处出现了 Dawson 型钨磷杂多化合物的特征峰, 在 260nm 处没有分解产物的尖锐峰 (图 1), 说明催化剂是纯净的 Dawson 型杂多化合物^[9].

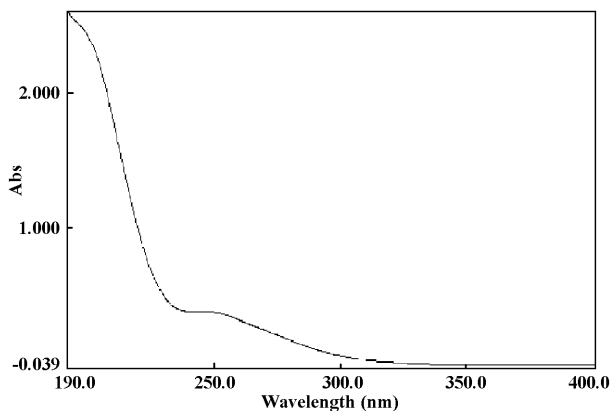


图 1 $K_{10}Na_2H_2P_2W_{16}O_{60} \cdot 18H_2O$ 在乙腈中的紫外光谱图

Fig. 1 UV-vis spectra of $K_{10}Na_2H_2P_2W_{16}O_{60} \cdot 18H_2O$ in CH_3CN

2.1.2 红外光谱 图 2 表明二缺位 Dawson 型杂多盐催化剂样品在 1072 cm^{-1} , 1016 cm^{-1} ($P-O_a$), 943 cm^{-1} ($W-O_d$) 及 834 cm^{-1} , 749 cm^{-1} ($W-O_c-W$) 处出现了特征峰, 与只有 1088 cm^{-1} 的 $P-O_a$ 峰的对称性高饱和 Dawson 结构的 $K_6P_2W_{18}O_{62}$ ^[10] 相比, 由于缺位结构对称性降低, 导致其 $P-O_a$ 振动峰分裂成两个, $W-O_b-W$ 振动峰被掩盖, 说明合成的化合物属不饱和杂多化合物. 合成的催化剂与三缺位的 P_2W_{15} 相比, 两者的 $P-O_a$ 振动峰都有一强一弱的一对峰. 前者强峰在 1072 cm^{-1} , 弱峰在 1016 cm^{-1} ; 后者强峰在 1080 cm^{-1} , 弱峰在 1131 cm^{-1} ^[10]. 两者的强峰比较接近, 这说明两者同属 Dawson 结构, 弱峰相差 115 cm^{-1} , 这是由于三缺位的 P_2W_{15} 失去的三个钨原子在同一端, 此端的 $P-O_a$ 键键强增大, 红外频率高, 而二缺位的 P_2W_{16} 失去的钨原子在两端, 对 $P-O_a$ 键键强影响不大, 因而没有高波数的 $P-O_a$ 峰^[9]. 由此证明合成产物为二缺位的 P_2W_{16} 杂多化

合物.

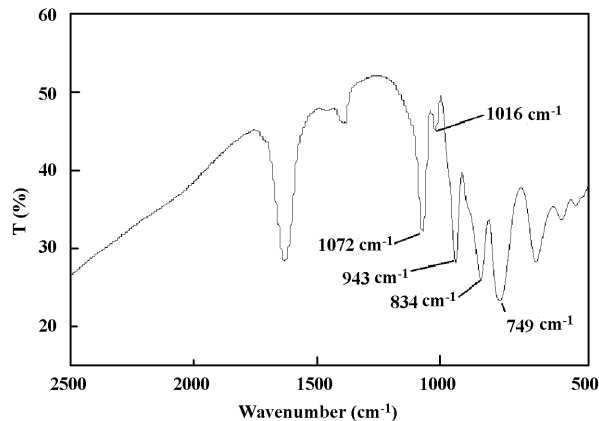


图 2 $K_{10}Na_2H_2P_2W_{16}O_{60} \cdot 18H_2O$ 的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of $K_{10}Na_2H_2P_2W_{16}O_{60} \cdot 18H_2O$

2.1.3 X 射线粉末衍射与 TG 分析 如图 3 所示, 合成的催化剂在 2θ 为 9.9° , 10.0° , 13.2° , 20.5° , 27.7° 和 30.6° 处出现了特征衍射峰, 表明合成产物为 2: 18 系列空缺的 Dawson 型杂多化合物^[11]. TG 分析结果表明催化剂含有 18 个结晶水分子, 与文献^[9]一致.

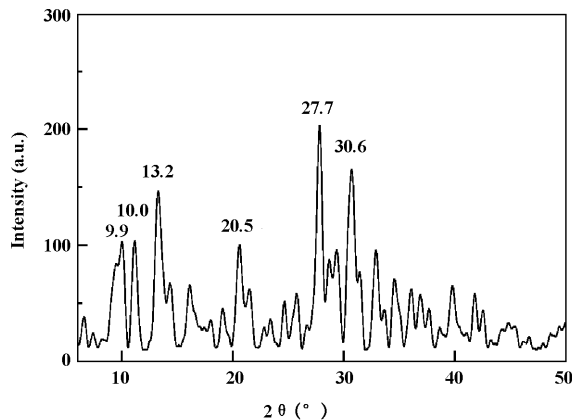


图 3 $K_{10}Na_2H_2P_2W_{16}O_{60} \cdot 18H_2O$ 的 X 射线衍射谱图

Fig. 3 Powder XRD pattern of $K_{10}Na_2H_2P_2W_{16}O_{60} \cdot 18H_2O$

2.2 溶剂和反应条件对转化率及选择性的影响

2.2.1 溶剂对环己烯催化氧化反应的影响 三种典型溶剂中 P_2W_{16} 催化氧化环己烯的反应结果见表 1. 从表 1 中可见, 在乙腈和丙酮中主要发生环己烯双键的环氧化生成环氧环己烷及其水解产物环己二醇; 而在叔丁醇中主要生成双键的烯丙位氧化生成环己烯醇和环己烯酮, 二者之和的选择性接近 95%. 在乙腈中 P_2W_{16} 的催化活性最大, 环氧环己烷的选择性最高. 实验中观察到在乙腈中催化剂全部溶解, 这可能是由于乙腈有较大的极性, 有利于

P_2W_{16} 溶解, 另外, 乙腈分子中的 π 电子能够强化它与催化剂中金属原子的配位^[12], 而且乙腈中氮原子上的碱性孤电子对可以抑制 P_2W_{16} 中的质子酸催化作用, 从而提高环氧化活性和环氧环己烷的选择性; 丙酮对催化剂 P_2W_{16} 的溶解能力较弱, 且不能使催化剂中的氢质子中和, 当环己烯被氧化成环氧

环己烷后, 在丙酮中环氧环己烷几乎全部被酸催化加成开环变成环己二醇. 叔丁醇是极性质子溶剂, P_2W_{16} 中氧化位的酸性环境有利于烯丙位发生氧化, 并使环己烯醇连串氧化生成环己烯酮, 由于催化剂在其中的溶解度太小, 环己烯的转化率不高.

表 1 溶剂对环己烯催化氧化反应的影响^a
Table 1 Influence of solvent on catalytic oxidation of cyclohexene

Solvent	X^b (%)	S^c (%)			
		1 ^d	2	3	4
acetonitrile	59.6	58.5	5.8	29.8	5.9
acetone	24.1	8.3	2.9	13.3	75.5
tert-butyl alcohol	9.0	1.3	4.0	90.7	4.0

a. Reaction conditions: cyclohexene 10 mmol, 30 % H_2O_2 20 mmol, P_2W_{16} 0.02 mmol, solvent 10 mL, 60 °C, 3 h.
b. $X(\%) = (\text{moles of cyclohexene consumed}) / (\text{moles of initial cyclohexene})$
c. $S(\%) = (\text{moles of conduct}) / (\text{moles of cyclohexene consumed})$
d. **1:** cyclohexene oxide, **2:** 2-cyclohexene-1-ol, **3:** 2-cyclohexene-1-one, **4:** 1, 2-cyclohexanediol

2.2.2 反应温度对环己烯催化氧化反应的影响

从以上结果看, 在乙腈溶剂中 P_2W_{16} 除了催化双键环氧化外, 另外的产物主要是环己烯酮, 据此考察了反应条件对催化选择性的影响. 反应温度对环己烯催化氧化反应的影响结果列于表 2. 从表 2 中可以看出随着反应温度升高, 环己烯的转化率依次增加, 环氧环己烷的选择性依次下降, 烯丙位氧化产物却一直增加. 这种催化作用的特点很可能是 P_2W_{16} 的缺位特性造成的, 丁勇^[7]曾认为, 催化剂分子的空缺点可以将底物分子吸住, 从而使 H_2O_2 中

的氧元素比较容易地转移到底物的双键上形成环氧键. 当反应温度升高时, 催化活性增加, 环己烯的转化率升高; 同时, 由于催化剂电离出来的氢离子的作用, H_2O_2 与催化剂迅速形成大量的 $\cdot OOH$ 自由基, 促进烯丙位氧化^[13]; 环氧环己烷也由于氢离子的作用发生连串加成生成环己二醇. 当反应温度超过 70 °C 以后, 催化剂的缺位结构受到破坏, 催化活性下降, 环己烯转化率下降选择 70 °C 作为反应温度为好.

表 2 反应温度对环己烯催化氧化反应的影响^a
Table 2 Influence of reaction temperature on catalytic oxidation of cyclohexene

Reat. Tem. °C	X (%)	$S(\%)$			
		1	2	3	4
30	7.4	90.6	2.1	7.3	0
40	13.6	80.0	3.2	13.7	3.1
50	22.1	72.1	4.4	20.1	3.4
60	59.6	58.5	5.8	29.8	5.9
70	72.6	47.2	6.4	38.3	8.1
80	68.1	41.3	6.1	40.7	11.9

a. Reaction conditions: cyclohexene 10 mmol, 30 % H_2O_2 20 mmol, P_2W_{16} 0.02 mmol, acetonitrile 10 mL, 3 h.
实验还发现, 当反应温度达到 60 °C 以上时, 催化剂全部溶解, 表现为均相反应, 转化率发生突变, 而且, 将在此温度下发生反应后的反应混合物冷却到 0 °C 时, 催化剂从体系中析出, 有效地实现了 P_2W_{16} 与反应产物的“液-固”分离. 奚祖威等^[3]认为供电子的过氧化氢与杂多化合物中的多原子结

合形成活性氧中间体促进了饱和杂多化合物在溶剂中的溶解. 那么, 对于缺位杂多化合物, 过氧化氢更容易进入其空缺位置与钨原子配位形成活性氧中间体, 有利于杂多化合物的溶解; 缺位也使乙腈容易与催化剂中的钨原子配位, 促进催化剂的溶解, 而在温度较低时的配合作用不强, 溶解度相对不大. 因此, 催化剂随着反应体系温度降低和过氧化氢的消耗完而析出.

2.2.3 催化剂用量对环己烯催化氧化反应的影响

表 3 催化剂用量对环己烯催化氧化反应的影响^a

Table 3 Influence of catalyst amount on catalytic oxidation of cyclohexene

Cat. /CH ^b (n)	X (%)	S(%)			
		1 ^b	2	3	4
1 : 1000	60.5	58.3	7.2	31.4	3.1
2 : 1000	72.6	47.2	6.4	38.3	8.1
4 : 1000	80.2	36.1	3.3	46.1	14.5
6 : 1000	87.6	24.9	3.2	53.8	18.1
8 : 1000	88.1	13.9	2.2	60.3	23.6

a. Reaction conditions: cyclohexene 10 mmol, 30 % H₂O₂20 mmol, acetonitrile10 mL, 70 ℃, 3 h.
b. CH-cyclohexene

2.3 重复使用时环己烯催化氧化反应结果

表 4 是催化剂重复使用情况的考察结果, 将过滤分离回收的催化剂直接用于有机催化氧化反应, 转化率下降到 82.1 %, 说明催化剂活性降低; 但将回收的催化剂采用正己烷洗涤, 在水中重结晶, 干

催化剂用量对环己烯催化氧化反应的影响列于表 3, 从中可见, 随着催化剂 P₂W₁₆的用量增加, 环己烯的转化率提高. 当催化剂与环己烯的物质的量之比超过 6:1000 时, 环己烯的转化率不再明显提高. 由于体系中过氧化氢用量一定, 当催化剂用量增加到一定时候氧化活性物不再增多, 转化率变化不大. 环氧化产物的选择性随催化剂增加而降低, 环氧化物开环加成及烯丙位氧化产物的选择性提高, 可能是酸催化的连串反应所致.

燥后再连续使用 2 次仍可得到较高的转化率. 洗涤和重结晶提纯处理恢复了催化剂的二缺位结构, 从而恢复其催化活性, 表明该催化剂可再生, 具有较好的应用价值.

表 4 催化剂重复使用时环己烯催化氧化反应的结果^a

Table 4 Results of reusing catalyst on catalytic oxidation of cyclohexene

C. N. ^b (m)	X(%)	S(%)			
		1	2	3	4
0	87.6	24.9	3.2	53.8	18.1
1	82.1	24.4	3.9	52.8	18.9
2 ^c	87.4	25.2	3.1	51.8	19.9
3 ^c	87.2	25.6	3.7	51.7	19.0

a. Reaction conditions: cyclohexene 10 mmol, 30 % H₂O₂20 mmol, P₂W₁₆ 0.06 mmol, acetonitrile10 mL, 70 ℃, 3 h.
b. C. N. – The circulating ordinal number of the reusing catalyst.
c. The catalysts were purified.

3 结 论

溶剂和反应温度对二缺位杂多化合物 K₁₀Na₂H₂P₂W₁₆O₆₀ · 18H₂O 催化氧化环己烯的反应有显著的影响, 溶剂不同, 环己烯氧化产物的选择性不

同. 在乙腈中环氧环己烷的选择性随反应温度升高和催化剂用量增加而降低, 而环己烯酮的选择性则逐步升高. 催化剂可从体系中通过温控固-液相分离而重复使用.

参考文献:

- [1] Venturello C, Alneri E, Ricci M. *J Org Chem.* [J], 1983, **48**(21): 3831 ~ 3833
- [2] Ishii Y, Yamawaki K, Ura T, *et al.* *J Org Chem.* [J], 1988, **53**(15): 3587 ~ 3593
- [3] Xi Z W, Zhou N, Sun Y, *et al.* *Science* [J], 2001, **292**(5519): 1139 ~ 1141
- [4] Li J, Gao S, Li M, *et al.* *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [J], 2004, **218**(2): 247 ~ 252
- [5] a. Yang X G, Gao S, Xi Z W. *Organic Process Research & Development* [J], 2005, **9**(3): 294 ~ 301
b. Li Jian(李健), Xi Zu-wei(奚祖威), Gao Shuang(高爽). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2006, **20**(5): 395 ~ 398
c. Lu Rui-ling(路瑞玲), Li Zhen(李臻), Chen Jing(陈静), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(3): 268 ~ 271
- [6] Kamata K, Yonehara K, Sumida Y, *et al.* *Science* [J], 2003, **300**(5621): 964 ~ 966
- [7] Ding Yong(丁勇), Gao Qiang(高强), Li Gui-xian(李贵贤), *et al.* *Acta Chimica Sinica* (化学学报)[J], 2005, **63**(13): 1167 ~ 1174, 1151.
- [8] Cai Lei(蔡磊), Liu Shi-yi(刘石毅). *Chinese Journal of Applied Chemistry*(应用化学)[J], 2006, **23**(1): 26 ~ 29
- [9] Wu Xin-guo(吴新国), Jiang An-ren(蒋安仁). *Chinese Science Bulletin*(科学通报)[J], 1991, (8): 590 ~ 592
- [10] Richard G F, Michael W D, Peter J D. *Inorg. Chem.* [J], 1987, **26**(23): 3886 ~ 3896
- [11] Wang En-bo(王恩波), Hu Chang-wen(胡长文), Xu Lin(许林). *Duosuan Huaxue Daolun*(多酸化学导论) Beijing(北京): *Chemical Industry Press*(化学工业出版社)[M], 1998, 22
- [12] Han Z G, Zhao Y L, Peng J, *et al.* *Journal of Molecular Structure* [J], 2005, **738**(1~3): 1 ~ 7
- [13] Balula M S S, Santos I C M S, Simoes M M Q, *et al.* *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [J], 2004, **222**(1~2): 159 ~ 165
- [14] Yang Yu-chuan(杨玉川), Wei Li(魏莉), Jin Zi-lin(金子林). *Chinese Journal of Organic Chemistry* (有机化学)[J], 2004, **24**(6): 579 ~ 584, 571.

The Catalytic Behaviors of Lacunary Dawson-type $K_{10}Na_2H_2P_2W_{16}O_{60}$ in Oxidation of Cyclohexene

LI Jia-qi^{1,2}, YIN Du-lin^{2,*}, XIAO Yi², MAO Li-qiu², JIANG Tai-wei¹, LONG Yu-lin¹

(1. Department of Chemistry and Material Science, Hunan Institute of Humanities, Science and Technology, Loudi 417000, China)

(2. Key Laboratory of Chemical Biology and Traditional Chinese Medicine Research, Ministry of Education, Institute of Fine Catalysis and Synthesis, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

Abstract: The dilacunary heteropoly compound $K_{10}Na_2H_2P_2W_{16}O_{60}$ was synthesized and characterized by IR, UV-vis, XRD and TG. The catalytic properties of the compound in oxidation of cyclohexene with hydrogen peroxide were investigated. The results indicated that the influences of solvent and reaction temperature on the catalytic performances of the heteropoly compound were remarkable. The main product was 2-cyclohexene-1-one and 1, 2-cyclohexanediol in tert-butyl alcohol and acetone respectively. However, the product mainly was cyclohexene oxide in acetonitrile. The selectivity of cyclohexene oxide decreased with the reaction temperature and amount of catalyst, but the selectivity of 2-cyclohexene-1-one gradually increased. The catalyst could be easily isolated from the products by controlling the temperature and be recycle using.

Key words: Heteropoly compound; Catalysis; Hydrogen peroxide; Cyclohexene; Oxidation