文章编号：1001-3555(2007)06-0499-04

醇类氧化反应中杂多酸盐催化剂的光谱研究

张生军[1,2]，赵公大[1]，高　爽[1]，奚祖威[1]，徐　杰[1]
(1. 中国科学院大连化学物理研究所 辽宁 大连 116023；2. 中国科学院研究生院 北京 100049)

摘　要： 一种可回收循环使用的磷钨杂多酸盐(n-$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3)_3[PW_4O_{16}]$)应用于醇类的无溶剂催化氧化反应. 通过 IR 和^{31}P NMR 光谱对醇氧化反应前后以及反应过程中催化剂的结构变化进行表征分析,得出此催化剂为多种磷钨杂多酸盐的混合物，反应中活性中间体为含活性氧物种，多次反应－分离循环后催化剂活性会逐渐降低，催化剂的结构逐渐变为稳定的 keggin 结构.

关　键　词： 醇氧化；磷钨杂多酸盐 IR；^{31}P NMR
中图分类号： O643.32　　**文献标识吗：** A

杂多酸催化剂是指一类由中心原子和配位原子通过氧原子连接的多氧簇金属配合物(polyoxometalate)，通常以酸或盐的形式存在;由于其是一种兼具酸碱性和氧化还原性并且结构稳定的催化剂，因此被广泛应用于催化反应[1]. 目前研究较多的为中心原子是 P，配位原子是 Mo、V 或 W 的杂多酸(盐). 在醇氧化过程中，杂多酸(盐)同样被大量用于催化反应，并且得到了较好的结果[2~5].

本文采用一种磷钨杂多酸盐((n-$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3)_3[PW_4O_{16}]$)为催化剂，在清洁氧源过氧化氢的作用下催化醇氧化反应，反应中催化剂溶解并可在无溶剂条件下催化氧化反应，反应结束后催化剂又会以固态的形式从反应体系中析出，经过简单的洗涤干燥后又可循环使用，且始终保持较高的活性. 本文采用 ICP、IR 和^{31}P NMR 等表征手段对催化剂及其在反应前、中、后的变化进行了考察.

1　实验部分

1.1　催化剂的制备

称取 2.5 g 钨酸在 60 ℃下溶于 7 mL 30% H_2O_2 中，搅拌下依次加入 0.29 g 85% 的浓 H_3PO_4 和 20 mL蒸馏水得到无色溶液;并在剧烈搅拌下将 40 mL溶有 3.43 g 70% 十六烷基三甲基氯化铵的二氯乙烷溶液滴加到上述无色溶液中，室温下搅拌 1 h得到淡黄色固体沉淀，经离心分离、简单水洗和干燥后得到磷钨杂多酸季铵盐催化剂.

1.2　醇的氧化

醇氧化反应在容积约为 70 mL 的玻璃容器内，在 90 ℃下反应 4 ~ 5 h. 物料投入为：醇 15 mmol、H_2O_2(27.5%)10 mmol 和催化剂 0.05 mmol. 在催化剂析出后，再继续反应 1 ~ 2 h 使反应完全，反应结束后于 5 ℃下冷却，随后加入内标与溶剂离心分离出催化剂，取有机相进行 GC 分析.

1.3 ICP、IR 和^{31}P NMR 的表征

ICP-AES 表征在 Thermo Elemental 公司生产的 Atom Scan Advantage 等离子体原子发射光谱仪上进行. IR 表征在 Bruker TENSOR 27 型 FT-IR 红外光谱仪上进行. 固体^{31}P MAS NMR 在 Bruker DRX-400 型核磁共振波谱仪上进行，使用 BBO MAS 探头和 4 mm ZrO_2旋转头，共振频率 161.9 MHz，采用高强度质子去偶，脉冲宽度 2.0 μs，重复时间 2 s，旋转频率 8 kHz. 液体^{31}P NMR 用 BBI 5mm 反向宽峰探头，以 D_2O 内管锁场. 化学位移以 85% H_3PO_4 水溶液为参比.

2　结果与讨论

在无溶剂条件下，此磷钨杂多酸盐可催化过氧化氢氧化各种醇为相应的羰基化合物. 如表 1 所示，此催化剂在催化氧化过程中有很高的活性. 水溶性醇、油溶性醇、脂肪醇以及芳香醇均可被高效的氧化成酮;并且在氧化循环过程(表 1，entry 5)中催化剂催化氧化 2-辛醇进行 4 次循环后仍可获得较高的 2-辛酮产率并保持高的选择性，此催化剂可多次循环，催化剂活性逐渐降低.

该催化剂经 ICP 分析 W/P 摩尔比约为 4.5，元素分析催化剂中含 C33.51%，H6.53%，N2.12%，

收稿日期：2006-11-07；修回日期：2007-05-10.
作者简介：张生军，男，生于 1979 年，博士研究生.

表1 双氧水对醇的氧化[a]

Table 1 Oxidation of alcohols with aqueous hydrogen peroxide over heteropolyphosphatotugstate[a]

Entry	Alcohol	Reaction time(h)	Yield(%)	Selectivity(%)[c]
1	butan-2-ol	4.0	92	>99
2	pentan-2-ol	4.0	97	97
3	cyclohexanol	5.0	93	99
4	4-methylpentan-2-ol	4.5	92	99
5	octan-2-ol	5.5	92	>99
	1st cycle	5.0	90	>99
	2nd cycle	4.3	86	>99
	3rd cycle	4.3	84	>99
	4th cycle	4.3	82	>99
6	1-phenylethanold	5.0	95 (92)[b]	>99

[a] Reaction conditions: alcohol/ H_2O_2/catalyst = 300/200/1 (molar ratio); alcohol 15 mmol, H_2O_2 (27%) 10 mmol and catalyst 0.05 mmol, temperature 90 ℃. [b] the isolated yield was in parentheses. [c] Selectivity based on % alcohol conversion. [d]1-phenylethanol/H_2O_2/catalyst = 200/200/1 (molar ratio).

P1.51%, W40.22%. 结合ICP与元素分析的数据，催化剂的化学组成可能为 $(n\text{-}C_{16}H_{33}N(CH_3)_3)_3[PW_4O_{16}]$. 经红外光谱分析催化剂在指纹区1 085, 1 024, 954, 885, 813 cm^{-1}处有5个特征峰，其中1 085 cm^{-1}与1 024 cm^{-1}处的吸收峰为P-O键的特征吸收峰[6,7,10]，954 cm^{-1}处的吸收峰为W=O键的特征吸收峰[6,7,10]，885 cm^{-1}和813 cm^{-1}两处的吸收峰为W-O-W键的特征吸收峰[12~14]；经^{31}P NMR分析得催化剂的^{31}P谱化学位移在5.9、-0.8、-12.9和-27.7 ppm处有四个信号峰，据文献[7~9,11]可分别归属为不含活性氧的PW_4(5.9 ppm)物种，不含活性氧的PW_3、PW_2或PW等小分子物种(-0.8 ppm左右)，PW_{11}物种(-12.9 ppm)以及其它高聚合度的磷钨杂多酸盐(-27.7 ppm)，其中主要以PW_4和PW_{11}两个物种为主，所以此催化剂为多种磷钨杂多酸盐组成的一种复合催化剂.

图1与图2分别为催化剂在反应不同状态下的IR与^{31}P NMR谱图. 图1由上至下(图1a~图1c)分别为新鲜催化剂、反应过程中以及反应后回收催化剂的红外光谱. 图1b为反应过程中的红外光谱，其中在843 cm^{-1}处有一特征吸收峰，此特征峰归属为含钨的过氧键(W(O_2))的吸收峰[8]，然而在新鲜催化剂的红外光谱中并无此吸收峰，因此其反应过程中应是磷钨杂多酸盐与过氧化氢作用后生成了含钨的过氧键及含活性氧的活性中间体；反应结束后(图1c)活性氧的特征吸收峰消失，过氧键又转化为反应初始时的W=O键，因此催化剂的反应过程可能在过氧化氢的作用下先生成含过氧结构的活性中间体，中间体与底物醇作用后将醇氧化为相应的酮并失去活性氧恢复初始的钨氧双键，通过此反应历程对醇进行氧化. 图2由上至下(图2a-图2f)分别为1-苯乙醇、2-辛醇、环己醇、4-甲基-2-戊醇、2-戊醇及2-丁醇在催化氧化过程中的^{31}P NMR谱图. 由图2可知反应过程中催化剂的中间态主要为化学位移在0 ppm附近的物种，化学位移在0 ppm左右的物种可归属为含活性氧的PW_4、PW_3或PW_2

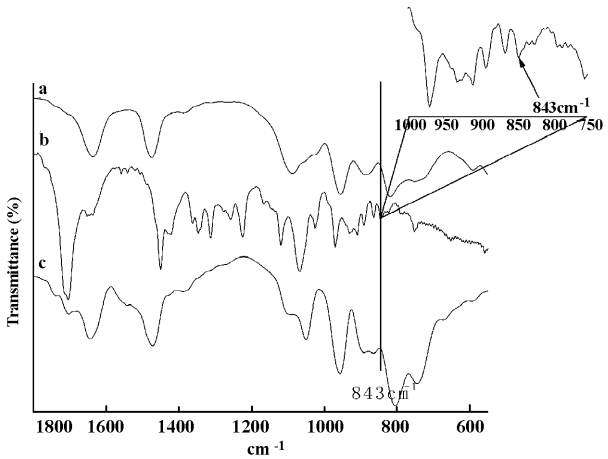

图1 反应前中后催化剂的IR光谱

Fig. 1 The IR spectra of the catalyst before, during and after reaction

(即$[PO_4(WO(O_2)_2)_4]^{3-}$、$[PO_4(WO(O_2)_2)_2(WO(O_2)_2H_2O)]^{3-}$、$[HPO_4(WO(O_2)_2)_2]^{3-}$)[7-9,11]. 个别体系(图 2a, c)由于底物的作用在高场-15 ppm 左右出现一强峰, 可归属为高 W/P 比的 PW_{12}物种, 因其呈稳定笼状结构内部的 W 原子不易与 H_2O_2作用, 故活性较 W/P 比小的物种(如 PW_4、PW_{11})差[11], 反应中主要起催化作用的活性中间体为化学位移在 0 ppm 附近的含活性氧的 PW_4、PW_3和 PW_2物种.

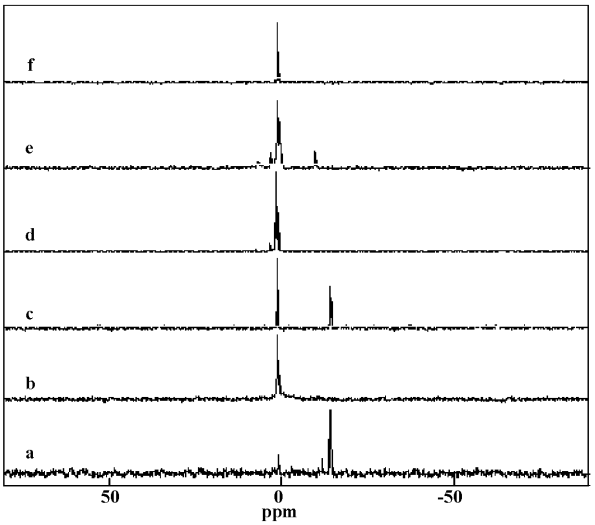

图 2 醇氧化反应过程中催化剂的^{31}P NMR

Fig. 2 The ^{31}P NMR spectra of the catalyst during alcohol oxidation

此外新鲜催化剂及多次反应－分离循环后催化剂的^{31}P MAS NMR 与 IR 分析可知催化剂在循环反应过程中呈规律性的变化. 图 3 所示为催化剂从新鲜状态(图 3a)、1 至 4 次反应－分离循环后回收催化剂(依次为图 3b 至图 3e)和 6 次循环后回收催化剂(图 3f)的^{31}P MAS NMR 谱. 图 4 为新鲜催化剂(图 4a)、1 至 4 次反应－分离循环后回收催化剂(依次为图 4b 至图 4e)和 6 次循环后回收催化剂的 IR 谱. 根据^{31}P MAS NMR, 催化剂经多次循环后逐渐趋于形成高 W/P 比的稳定结构. 如图 3 所示, 此磷钨杂多酸盐催化剂在新鲜反应后变为缺位 keggin 结构的 PW_{11}(δ = -12.8 ppm)物种为主的混合物, 随着催化循环的进行催化剂逐渐由 PW_{11}物种向结构更加稳定的 PW_{12}(δ = -15.4 ppm)物种转变, PW_{11}相对量逐渐减少而 PW_{12}的相对量逐渐增加, 且经过 6 次循环后催化剂基本完全变为 PW_{12}物种(图 3f). 同时对 6 次反应后回收催化剂进行红外表征, 从红外光谱(图 4)中也可得催化剂在不断循环后其特征吸收峰逐渐变为具有典型 keggin 结构的 PW_{12}物种的特征吸收峰, 特征峰分别为 1 084, 981, 898 和 810 cm^{-1}与文献报道相一致[15]. 此磷钨杂多酸盐催化剂在催化醇氧化过程中经多次循环后组成与结构发生变化, 由多组分的混合催化剂逐渐变为单一组分稳定 keggin 结构的 PW_{12}物种;由于低 W/P 比物种的催化活性比高 W/P 比物种的催化活性高, 因此催化剂在经多次反应－分离循环后其催化活性不断降低.

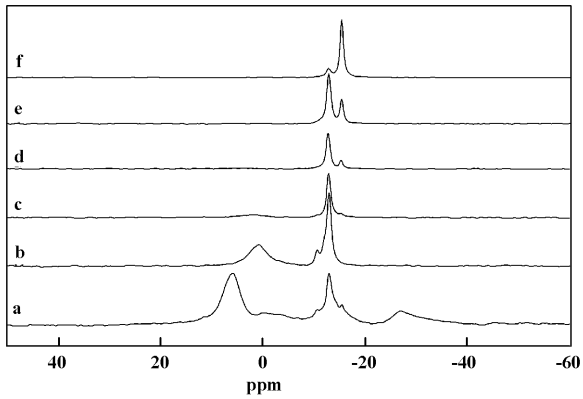

图 3 多次反应－分离循环后催化剂的^{31}P MAS NMR

Fig. 3 The ^{31}P MAS NMR spectra of the catalyst after many reaction-spearation cycles

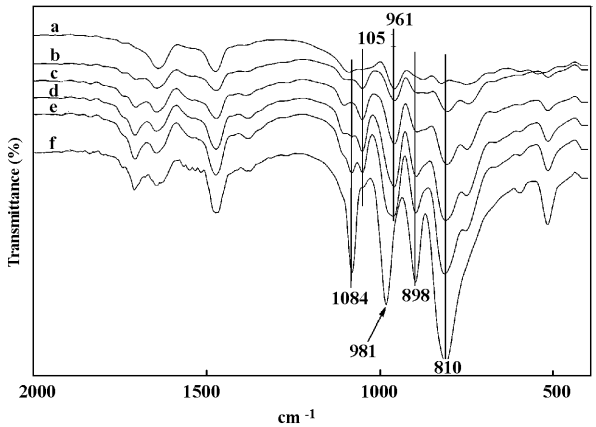

图 4 多次反应－分离循环后催化剂的 IR 光谱

Fig. 4 The IR spectra of the catalyst after many reaction-separation cycles

3 结　论

n-$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3)_3[PW_4O_{16}]$磷钨杂多酸盐催化剂可有效催化双氧水对醇类的氧化, 且催化剂可经简单处理后进行多次循环反应并保持较高的活性. 通过对催化剂在醇氧化过程中反应前后以及反应中的 IR 和^{31}P NMR 光谱研究其结构变化, 发现

此催化剂为多种磷钨杂多酸盐组成的多组分混合催化剂;反应过程中活性中间体为含活性氧的过氧物种;多次反应－分离循环后催化剂的组成与结构有着规律性的变化,由低 W/P 比物种组成的混合催化剂逐渐变为高 W/P 比的具有稳定 keggin 结构的单组分催化剂,且催化活性逐渐降低.

参考文献:

[1] a. Wang En-bo(王恩波), Hu Chang-wen(胡长文), Xu Lin(许 林), Introduction of Polyacid Chemistry (多酸化学导论)[M], 化学工业出版社, 1997
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. Zhou Ning(周 宁), Xi Zu-wei(奚祖威), *J. Mol. Catal.*,(*China*)(分子催化)[J], 2001, **15**(2): 113 ~ 118

[2] Ishii Y, Yamawaki K, Ura T, *et al. J. Org. Chem.* [J], 1988, **53**: 3 587 ~ 3 593

[3] Venturello C, Gambaro M, *J. Org. Chem.* [J], 1991, **56**: 5 924 ~ 5 931

[4] Sakata Y, Ishii Y. *J. Org. Chem.* [J], 1991, **56**: 6 233 ~ 6 235

[5] Sloboda-Rozner D, Alsters P L, Neumann R. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2003, **125**: 5 280 ~ 5 281

[6] Venturello C, D'Aloisio R. *J. Org. Chem.* [J], 1988, **53**: 1 553 ~ 1 557

[7] Aubry C, Chotttard G, Platzer N, *et al. Inorg. Chem.* [J], 1991, **30**: 4 409 ~ 4 415

[8] Sales L, Aubry C, Thouvenot R, *et al. Inorg. Chem.* [J], 1994, **33**: 871 ~ 878

[9] Duncan D C, Chambers R C, Hecht E, *et al. J. Am. Chem. Soc.* [J], 1995, **117**: 681 ~ 691

[10] Frinke R G, Droege M W, Domaille P J. *Inorg. Chem.* [J], 1987, **26**: 3 886 ~ 3 896

[11] Grecley N M, Griffith W P, Laemmel A C, *et al. J. Mol. Catal.* [J], 1997, **117**: 185 ~ 198

[12] Radkov E, Beer R H, *Polyhedron* [J], 1995, **14**: 2 139 ~ 2 143

[13] Kuznetsova N I, Detusheva L G, Kuzentsova L I, *et al. J. Mol. Catal.* [J], 1996, **114**: 131 ~ 139

[14] Pizzio L R, Ceres C V, Blanco M N. *Appl. Surf. Sci.* [J], 1999, **151**: 91 ~ 101

[15] Rocchiccioli-deltcheff C, Fournier M, Franck R, *et al. Inorg. Chem.* [J], 1983, **22**: 207 ~ 216

A Spectroscopic Study on Heteropolyphosphatotungstate in The Alcohol Oxidation

ZHANG Sheng-jun [1,2], ZHAO Gong-da[1], GAO Shuang[1], XI Zu-wei[1], XU Jie[1]

(1. *Dalian Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, Dalian* 116023, *China*;
2. *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*)

Abstract: The IR and ^{31}P NMR spectra of heteropoly-phosphatotugstate before, during and after the alcohol oxidation reaction were analysed. It showed that the catalyst was composed of several heteropolyphosphatotugstates, the active intermediate species was polyoxometalte contained active oxygen, the activity of catalyst was lowered gradually and the catalyst converted into steady keggin structure after many reaction-separation cycles.

Key words: Alcohol oxidation; Heteropolyphosphatotugstate; IR; ^{31}P NMR