

多金属氧酸盐催化的醇类分子氧氧化 研究进展

张腾云, 范洪波

(东莞理工学院化学与环境工程学院, 广东 东莞 523808)

摘要: 多金属氧酸盐作为一类廉价易得的绿色催化剂, 在研究开发醇类分子氧氧化新型催化剂体系过程中起着重要的作用。概述了近十几年来多金属氧酸盐对醇类分子氧氧化的催化作用, 催化剂体系主要有磷钒钼基类、磷钨酸类等, 并介绍了多金属氧酸盐结合超临界二氧化碳体系的研究现状。指出利用多金属氧酸盐结合超临界二氧化碳有可能开发出完全清洁的醇类氧化技术。

关键词: 多金属氧酸盐; 分子氧氧化; 醇类; 催化剂

中图分类号: O643.13

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)07-0024-03

Advances in aerobic oxidation of alcohols catalyzed by polyoxometalates

ZHANG Teng-yun, FAN Hong-bo

(College of Chemistry & Environmental Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China)

Abstract: As a kind of green inexpensive catalyst, polyoxometalates have played an important role in the research to find new catalyst systems for aerobic oxidation of alcohols. The catalytic effects of polyoxometalates based on phosphovanadomolybdates, phosphotungstates and other types for aerobic oxidation of alcohols during the past two decades are described. The polyoxometalate catalytic activity in supercritical carbon dioxide is also introduced. It is pointed out that the ultimate cleaner aerobic oxidation technology for alcohols may be developed with polyoxometalates in supercritical carbon dioxide.

Key words: polyoxometalate; aerobic oxidation; alcohols; catalyst

醇类选择氧化为醛和酮等羰基化合物是有机合成与工业生产中最重要催化氧化反应之一^[1]。近年来以分子氧为氧化剂的醇类氧化研究备受关注^[2-3], 因为分子氧是最理想经济的绿色氧化剂, 其优势在于价廉、易得且不会产生环境危害性的副产品^[4]。但是分子氧的氧化势高不易活化, 且其反应通常为自由基反应而难以控制, 因此对于醇类的分子氧氧化, 必须研究能够有效活化分子氧并能控制有利醛、酮产品生成的催化剂体系, 防止醛、酮的过度氧化^[4-5]。许多过渡金属盐类及其配合物尤其是贵金属组分可作为醇类分子氧氧化的均相或非均相催化剂, 然而多数催化剂只对活泼醇类具有反应活性, 对非活泼醇类的催化性能不理想, 特别是对脂肪仲醇和脂肪伯醇的效果欠佳, 而且需要较高的反应温度、压力和催化剂用量^[2,6]。金属催化剂特别是贵金属组分不仅存在用量大、成本高等缺陷, 而且还容易产生重金属污染。因此, 研究绿色价廉且对非活泼醇类有高效活性和选择性的催化剂体系, 对于使用分子氧为氧化剂的醇类清洁氧化技术具有重要

意义。

近十几年来, 多金属氧酸盐(POMs)成为醇类分子氧氧化新型催化剂体系研究的热点。其机理研究认为, POMs能够活化醇类反应底物而不是氧分子作为终端氧化剂。在反应过程中, POMs经历了一个内在的氧化还原过程, 醇类底物被POMs活化为相应的产品, 其电子向POMs转移, 接受电子的POMs还原态同时被氧分子再氧化为POMs的氧化态^[7]。POMs是一类绿色催化剂, 其不同类型结构已得到充分认识, 不仅价格低廉易于制备, 而且对醇类分子氧氧化有较好的催化活性和选择性, 并能够抑制醇的氧化产品过度氧化为羧酸, 因而有利于醇类特别是伯醇等的选择氧化^[6,8-10]。但是, 以POMs为催化剂的醇类分子氧氧化是一个新的研究领域, 尤其是POMs阴离子和抗衡阳离子的相互影响以及阴离子结构等对醇类分子氧氧化的作用机制都有待深入研究。因此本文概述了近年来不同类型POMs对醇类分子氧氧化的催化促进作用, 以便推动醇类清洁氧化技术的进一步研究。

收稿日期: 2010-03-31

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(8451170003000408); 东莞市科技计划项目(200910814042)

作者简介: 张腾云(1967-), 男, 博士, 副教授, 从事环保化学工艺与清洁生产, bgzhangty@dgut.edu.cn; 范洪波(1964-), 男, 博士, 教授, 从事环境工程方向研究, 通讯联系人, 0769-22861660, fhb666666@126.com。

1 磷钒钼类 POMs 催化的醇类分子氧氧化

1991年, Neumann等^[11]首次报道了以分子氧为氧化剂、POMs催化的醇类选择氧化。Neumann等发现,以活性炭负载磷钒钼类 POMs 的 Keggin 型结构 $\text{Na}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ 为催化剂,在 100°C 和 0.1 MPa 的空气下,苯甲醇可以 100% 地选择氧化为苯甲醛,且 4-Br- 苯甲醇、 4-硝基- 苯甲醇、 4-甲氧基- 苯甲醇、 4-甲基- 苯甲醇等取代苯甲醇均能在同样条件下氧化为相应的醛并获得较好的选择性 ($93\% \sim 98\%$),但饱和伯醇没有反应活性,不活泼仲醇只有一定程度的反应活性。研究中还发现,以 SiO_2 或 Al_2O_3 为载体或 $\text{PV}_2\text{M}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$ 单独存在均对醇类的分子氧氧化没有催化活性,但以聚乙二醇 (PEG) 为溶剂, $\text{PV}_2\text{M}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$ 单独存在能够催化苯甲醇的分子氧氧化^[12]。Neumann等^[13-14]研究还发现,使用二甲亚砜 (DMSO) 为溶剂时, $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ 对环己醇、 3-辛醇 等脂肪醇的分子氧氧化有催化活性,而使用 TEMPO 为助催化剂则可大大改善 $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ 的催化性能。

为了提高磷钒钼基 POMs 催化剂对非活泼仲醇的催化活性以及对伯醇的选择性, Neumann等^[9,15]以贵金属组分取代 POMs 的抗衡阴离子,研究了铂、铑等贵金属和多金属氧酸根 $[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ 对醇类分子氧氧化的协同催化效果,其中, Al_2O_3 负载的 Pt-POM 催化剂可使 2-己酮 的收率达到 54% , 环辛酮的收率达到 95% , 而 1-辛醇 等伯醇氧化为醛的选择性很高,几乎没有羧酸的生成。Desrosiers等^[8]的研究也表明,磷钒钼基的 POMs 催化剂结合其他负载贵金属催化剂,在较高温度和压力下也能对 2-丁基-5-甲基咪唑 、伯醇、仲醇等的分子氧氧化起到有效的催化作用,转化率高达 90% 以上。

2 磷钨酸类 POMs 催化的醇类分子氧氧化

Farhadi等^[16]发现, SiO_2 负载磷钨酸可以催化芳香伯醇与仲醇的分子氧选择氧化,而且负载磷钨酸催化剂要比磷钨酸本身具有更强的催化活性。机理分析表明,负载型催化剂大大提高了 POMs 的分散度,增大了催化剂与醇类反应底物的有效接触面积,有利于反应进行。Heravi等^[17]还发现,经过改性处理,硅胶负载的磷钨酸类 POMs 催化剂 $\text{H}_{14}[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]/\text{SiO}_2$,在乙酸为溶剂的沸点温度下回流,可以更有效地催化脂肪醇、芳香醇、烯醇与

环烷醇等不同醇类的分子氧氧化。Panchenko等^[18]利用氨改性的硅胶载体 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_x-\text{SiO}_2$ 负载钼取代的 $\text{HPW}_{11}\text{CoO}_{39}$ 为催化剂,在 0.3 MPa O_2 、 60°C 、 24 h 下,研究不同比例的催化剂和反应底物用量的影响,尽管苯甲醇氧化为醛转化率不高 (20% 以下),但选择性均达到 100% 。

Farhadi等^[6]利用光催化特性,以 ZrO_2 为载体,采用溶胶-凝胶法制备了负载磷钨酸类的 POMs 光催化剂 (POM/ ZrO_2),该催化剂在光激发下可以在室温下实现醇类的分子氧氧化,进一步降低了分子氧氧化的反应温度和时间。研究表明,这种具有光催化特性的 POMs 催化剂对醇类氧化为醛酮在较短时间内就能获得较高的收率。例如,以乙腈为溶剂、 0.1 MPa O_2 条件下反应 3.25 h ,可使甲基苯甲醇氧化为醛的收率达 95% ,反应 6 h 可使 2-辛醇 氧化为酮的收率达 77% ,正辛醇氧化为醛的收率达 74% ,显示出对伯醇和非活泼仲醇较好的活性和选择性。

3 其他类型 POMs 催化的醇类分子氧氧化

除磷钒钼基和磷钨酸类 POMs 催化剂外, Yamaguchi等^[19]还报道了钌取代的 POMs 的硅钨酸盐催化剂 $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4\text{H}[\text{SiW}_{11}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,在没有助催化剂的情况下也能有效地催化不同醇类的分子氧氧化,只不过需要相对长的反应时间 ($48 \sim 120\text{ h}$),且伯醇由于过度氧化为羧酸导致选择性降低。

张轶等^[20]采用溶胶-凝胶法还制备了负载型 POMs 催化剂 V-Mo-Mg/SiO_2 ($\text{Mg}_{15}\text{V}_6\text{Mo}_6\text{O}_{48}/\text{SiO}_2$),将其用于甲醇的分子氧选择氧化,在 305°C 、空速 $3\ 020\text{ h}^{-1}$ 、氧醇摩尔比 0.45 条件下,甲醇的转化率达到 77.44% ,甲醛的选择性和收率分别达到 85.69% 和 66.35% 。

Wang等^[21-22]在 353 K 、 24 h 、 0.1 MPa 氧气条件下,考察了 $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料制备的 V-Mo-O 晶体的催化效果。实验发现在非极性甲苯溶剂中,苯甲醇分子氧氧化为苯甲醛的选择性达到 99% 以上,烷基伯醇氧化为相应醛的选择性也很高 (其中正丁醇、正戊醇、正己醇氧化为醛的选择性都在 94% 以上),只是仲醇的选择性不好。而且,催化剂具有很好的稳定性,其活性在使用 4 次后与新鲜催化剂也基本没差别。

4 超临界二氧化碳中 POMs 催化的醇类分子氧氧化

醇类的分子氧氧化的催化剂体系大都在有机溶

剂中进行,仍然不能从根本上开发出完全清洁的醇类氧化技术,因此用超临界二氧化碳代替有机溶剂进行醇类分子氧氧化的研究引起了研究者的兴趣。但是迄今为止,超临界二氧化碳中醇类分子氧氧化的研究仅有十几年的历史,现有研究报道的催化剂体系仅有金、钌、铂、钯几种贵金属和多金属氧酸盐(POMs)催化剂^[23]。但贵金属催化剂存在用量大、成本高,且对非活泼醇类的催化活性不理想,特别是对脂肪仲醇和脂肪伯醇效果欠佳^[2]。

Maayan 等^[10]首次探讨了超临界二氧化碳中 POMs 对醇类分子氧氧化的催化作用。Maayan 等将固态的 $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ (一种磷钒钼基 POMs) 分别与 PEG-1000 和中性 Al_2O_3 相匹配,制得 3 种负载催化剂: $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}/PEG$ (溶液)、 $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}/Al_2O_3$ 和 $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}/PEG/Al_2O_3$ 。对比实验表明,3 种负载催化剂的催化选择性较差,只有固态的 $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ 才具有较好的催化选择性,可使苯甲醇氧化为苯甲醛的选择性大于 99%。通过实验条件的优化,当催化剂和反应底物之比大于 1:100 时,在 373 K 和 1.7 MPa 压力下,经过 16 h,苯甲醇完全转化为苯甲醛(收率 100%),但催化转化频率比较小,TOF 不到 $10 h^{-1}$ 。实验中 $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ 的催化活性尽管低于负载型(纳米)钯催化剂,但由于 POMs 价廉易得,因此在未来仍是超临界二氧化碳中研究醇类分子氧氧化很有前途的一类催化剂。

5 结语

POMs 作为一类绿色、价廉的催化剂,在醇类分子氧氧化研究中越来越引起人们的重视。尽管对于 POMs 分子结构、抗衡离子以及载体对醇类分子氧氧化的影响研究得还不充分,但已有的研究表明,POMs 对多数醇类的分子氧氧化具有同贵金属催化剂相比拟的催化性能,特别是对非活泼仲醇和脂肪伯醇的分子氧氧化显示出更加优良的催化活性和选择性。

考虑到金属催化剂和 POMs 在催化性能上的协同效应,将廉价的 POMs 经过特定结构设计后,与一些过渡金属(如铜、钴等)和(或)贵金属催化剂组分(如钯、铂、钌等)耦合在一起,并负载于合适的载体上,得到耦合 POMs 和金属组分的催化剂体系,不仅可减少贵金属组分的使用,降低催化剂的成本,而且通过耦合效应结合催化剂组分各自不同的催化特性,还可以克服各自的缺陷,达到优势互补,有可能开发出适于更多醇类反应底物,特别是适于脂肪仲

醇和伯醇等非活泼醇类分子氧氧化的高效廉价催化剂体系,以克服现有贵金属催化剂体系的缺陷。而将 POMs 与超临界二氧化碳相结合,采用分子氧作氧化剂,利用超临界二氧化碳溶剂的优点,还有可能从根本上开发出既环保又经济适用的醇类清洁氧化技术,完全消除贵金属污染、有毒溶剂和氧化剂的使用。

参考文献

- [1] Enache D I, Edwards J K, Philip L, *et al.* Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO₂ catalysts[J]. *Science*, 2006, 311: 362 - 365.
- [2] Karimi B, Zamani A, Abedi S, *et al.* Aerobic oxidation of alcohols using various types of immobilized palladium catalyst: The synergistic role of functionalized ligands, morphology of support, and solvent in generating and stabilizing nanoparticles[J]. *Green Chem*, 2009, 11: 109 - 119.
- [3] He J L, Wu T B, Jiang T, *et al.* Aerobic oxidation of secondary alcohols to ketones catalyzed by cobalt(II)/ZnO in poly(ethylene glycol)/CO₂ system[J]. *Catal Commun*, 2008, 9: 2239 - 2243.
- [4] Stahl S S. Palladium-catalyzed oxidation of organic chemicals with O₂[J]. *Science*, 2005, 309: 1824 - 1826.
- [5] Karimi B, Zamani A. Recent advances in the homogeneous palladium-catalyzed aerobic oxidation of alcohols[J]. *J Iran Chem Soc*, 2008, 5: S1 - S20.
- [6] Farhadi S, Zaidi M. Polyoxometalate-zirconia (POM/ZrOSUB2) nanocomposite prepared by sol-gel process: A green and recyclable photocatalyst for efficient and selective aerobic oxidation of alcohols into aldehydes and ketones[J]. *Appl Catal A: General*, 2009, 354 (1/2): 119 - 126.
- [7] Sloboda-Rozner D, Neimann K, Neumann R. Aerobic oxidation of aldehydes catalyzed by ϵ -Keggin type polyoxometalates [$Mo_{12}V_3O_{39}(\bar{u}_2-OH)_{10}H_2\{X^II(H_2O)_3\}_4$] (X = Ni, Co, Mn and Cu) as heterogeneous catalysts[J]. *J Mol Catal A: Chemical*, 2007, 262: 109 - 113.
- [8] Desrosiers P, Guram A, Hagemeyer A, *et al.* Selective oxidation of alcohols by combinatorial catalysis[J]. *Catal Today*, 2001, 67(4): 397 - 402.
- [9] Maayan G, Neumann R. Direct aerobic oxidation of secondary alcohols catalysed by Pt(0) nanoparticles stabilized by $PV_2Mo_{10}O_{40}^{5-}$ polyoxometalate[J]. *Catal Lett*, 2008, 123: 41 - 45.
- [10] Maayan G, Ganchequi B, Leitner W, *et al.* Selective aerobic oxidation in supercritical carbon dioxide catalyzed by the $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ polyoxometalate[J]. *Chem Commun*, 2006(21): 2230 - 2232.
- [11] Neumann R, Levin M. Selective aerobic oxidative dehydrogenation of alcohols and amines catalyzed by a supported molybdenum-vanadium heteropolyanion salt $Na_5PMo_2V_2O_{40}$ [J]. *J Org Chem*, 1991, 56(19): 5707 - 5710.
- [12] Haimov A, Neumann R. Polyethylene glycol as a non-ionic liquid solvent for polyoxometalate catalyzed aerobic oxidation[J]. *Chem Commun*, 2002(8): 876 - 877.

组^[2-5]在这方面做出了突出贡献,他们先将稀土硝酸盐水溶液加入到油酸或者亚油酸、水、乙醇和氢氧化钠的微乳体系中,在搅拌条件下逐渐加入 NaF 的水溶液,然后转移至高压反应釜,调节反应温度和反应时间来控制纳米晶的形貌。他们利用这一方法制备了一系列尺寸可调的、不同形貌(球形、立方块、棒状)的 UCNPs。

Zhang 等^[6]利用水热法合成出了 UCNPs(主要成分为 NaYF₄)纳米棒、纳米管和花状纳米盘。发现当反应温度小于 160℃ 时,主要生成立方相 NaYF₄(α -NaYF₄);随着反应温度的升高和时间的延长, α -NaYF₄ 溶解并重结晶成六方相 NaYF₄(β -NaYF₄),即由亚稳态的 α -NaYF₄ 过渡到稳态的 β -NaYF₄,这个过程是不可逆的。在 β -NaYF₄ 生成的过程中,可以通过调节 NaF 和 NaOH 浓度等反应参数来制备 β -NaYF₄ 纳米棒、纳米管和花状纳米盘^[6]。

最近, Wang 等^[1]研究了 Gd³⁺ 掺杂浓度对 NaYF₄ 晶相和发光性能的影响。由于 Gd³⁺ 离子极化半径比较大,因此 β 相比较稳定。而 Y³⁺ 的离子极化半径相对较小,倾向于 α 相;只有在比较苛刻的条件下,比如长时间高温水热条件才能生成 β -NaYF₄。在 NaYF₄ 晶体中引入 Gd³⁺,可以促使 β -NaYF₄ 的快速生成。同时,又因为上转换发光效率对晶相有很强的依赖性,因此也可以通过改变 Gd³⁺ 的掺杂浓度来调节 UCNPs 的上转换发光效率。

1.2 三氟乙酸稀土盐热分解法

三氟乙酸稀土盐热分解法的典型过程为:先制

备各种三氟乙酸稀土盐,将它们添加到高沸点有机溶剂(油酸/1-十八烯、油酸/油胺、纯油胺等体系),氮气保护下升温到 250 ~ 340℃,使三氟乙酸稀土盐热分解生成稀土氟化物纳米材料;也可先将高沸点有机溶剂升温到 250 ~ 340℃,再注入三氟乙酸稀土盐溶液来热分解制备稀土氟化物纳米材料。

北京大学严纯华教授课题组首先利用这种方法制备了单分散的 LaF₃ 三角纳米盘^[7],随后通过改变有机溶剂的比例、温度、加热时间等条件,制备了各种形貌可控的、不同晶相的稀土发光材料^[8],并研究了这种方法的合成机理。他们认为,在不同的有机溶剂体系中,稀土离子的成核自由能是不同的,这直接决定了 UCNPs 的相结构。例如对于 Pr 和 Nd,在油酸/1-十八烯的热解体系中,成核自由能高于 α -NaREF₄ 的能垒,所以就很难形成 α -NaREF₄,但是容易形成棒状的 β -NaREF₄;但是在油酸/油胺/1-十八烯的热解体系中,其成核自由能低于 α -NaREF₄ 的能垒,就可以形成 α -NaREF₄。只要有油胺存在,所有稀土离子的成核自由能都比较低,可以同时形成 α -NaYF₄ 和 β -NaYF₄,这 2 种晶相都比较稳定;但是在高温反应条件下更容易形成 β -NaREF₄。例如,新加坡国立大学(the National University of Singapore)的 Chow 教授课题组^[9]就利用纯油胺体系,在 320℃ 的温度条件下,制备了晶相均一、发光效率较高、单分散的 UCNPs(β -NaYF₄: Yb/Er 和 β -NaYF₄: Yb/Tm)。Boyer^[10]利用这种方法,也制备了形貌可控的 UCNPs。

(上接第 26 页)

- [13] Ben-Daniel R, Alster P, Neumann R. Selective aerobic oxidation of alcohols with a combination of a polyoxometalate and nitroxyl radical as catalysts[J]. J Org Chem, 2001, 66(25): 8650 - 8653.
- [14] Khenkin A M, Neumann R. Oxygen transfer from sulfoxides; Selective oxidation of alcohols catalyzed by polyoxomolybdates[J]. J Org Chem, 2002, 67(20): 7075 - 7079.
- [15] Barats D, Neumann R. Aerobic oxidation of primary aliphatic alcohols to aldehydes catalyzed by a Palladium(II) polyoxometalate catalyst[J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2010, 352(2/3): 293 - 298.
- [16] Farhadi S, Afshari M, Maleki M, et al. Photocatalytic oxidation of primary and secondary benzylic alcohols to carbonyl compounds catalyzed by H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ under an O₂ atmosphere[J]. Tetrahedron Lett, 2005, 46(49): 8483 - 8486.
- [17] Heravi M M, Zadsirjan V, Bakhtiari K, et al. Green and reusable heteropolyacid catalyzed oxidation of benzylic, allylic and aliphatic alcohols to carbonyl compounds[J]. Catal Commun, 2007, 8(3): 315 - 318.
- [18] Panchenko V N, Borbáth I, Timofeeva M N, et al. Amine-modified silica NH₂-(CH₂)_x-SiO₂ (x = 0, 2, 3) as support for cobalt-substituted polyoxometalate TBA₄HPW₁₁CoO₃₉; Effect of the nature of the support on the oxidation activity[J]. J Mol Catal A: Chemical, 2010, 319(1/2): 119 - 125.
- [19] Yamaguchi K, Mizuno N. Heterogeneously catalyzed liquid-phase oxidation of alkanes and alcohols with molecular oxygen[J]. New J Chem, 2002, 26: 972 - 974.
- [20] 张轶, 吴静, 岳宏, 等. V-Mo-Mg/SiO₂ 负载型催化剂的制备及甲醇氧化制甲醛反应性能的研究[J]. 沈阳化工学院院报, 2008, 22(2): 116 - 118.
- [21] Wang F, Ueda W. Aerobic oxidation of alcohols over novel crystalline Mo-V-O oxide[J]. Appl Catal A: General, 2008, 346(1/2): 155 - 163.
- [22] Wang F, Ueda W. Selective oxidation of alcohols using novel crystalline Mo-V-O oxide as heterogeneous catalyst in liquid phase with molecular oxygen[J]. Catal Today, 2009, 144(3/4): 358 - 361.
- [23] 张腾云, 范洪波, 钟理. 超临界 CO₂ 中醇类的分子氧氧化[J]. 化学进展, 2008, 20(9): 1270 - 1275. ■