

# 杂多酸(盐)催化剂在催化氧化反应中的应用进展

李 祥<sup>1</sup>, 施介华<sup>1,2</sup>, 金 迪<sup>1</sup>, 周 亮<sup>1</sup>, 严 巍<sup>1,2</sup>

(1. 浙江工业大学药学院, 浙江 杭州 310014;

2. 浙江工业大学绿色合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310014)

**摘要:**介绍了近几年来杂多酸(盐)催化剂在催化氧化反应中应用研究的最新进展,其中以修饰型杂多酸(盐)和负载型杂多酸(盐)作为重点进行了较全面的综述。认为杂多酸(盐)作为一类性能优良的绿色催化剂,它的研究与开发具有十分重要的意义,在有机合成中将有十分广阔的发展前景。

**关键词:**杂多酸;负载型杂多酸;催化氧化;绿色催化剂;有机合成

中图分类号:O643;TQ426

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)S1-0051-06

## Application of heteropoly acids and their salts catalysts in catalytic oxidation reaction

LI Xiang<sup>1</sup>, SHI Jie-hua<sup>1,2</sup>, JIN Di<sup>1</sup>, ZHOU Liang<sup>1</sup>, YAN Wei<sup>1,2</sup>

(1. College of Pharmaceutical Sciences, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** The latest application of environmentally benign heteropoly acids (HPAs) and their salts in the catalytic oxidation reaction according to various catalyst systems, particularly, the modified HPAs and the differential supported HPAs catalyst are reviewed in detail. The research and exploitation of HPAs as excellent green catalysts has quite important theoretical value and real meanings, and the use of the HPAs and their salts as the excellent green catalysts will possess extensive application prospect in organic synthesis.

**Key words:** heteropoly acid; supported heteropoly acid; catalytic oxidation; green catalyst; organic synthesis

氧化反应是有机合成领域最重要的反应类型之一,目前工业上对于此类反应仍广泛使用具有氧化性的重金属氧化物、盐、二氧化锰、高锰酸钾、重铬酸钾、次氯酸盐和高氯酸盐等作为氧化剂,此类氧化剂由于反应后以更低的价态存在于反应体系中,不仅增加了产物分离提纯的难度,而且这些废液的处理既给企业带来了沉重的负担,也给环境带来了一定的影响。因此,研究和开发环境友好的催化氧化工艺成为解决此类问题的关键所在。

杂多酸(盐)作为一类氧化性相当强的多电子氧化催化剂,其阴离子在获得 6 个或更多个电子后结构依然保持稳定。通过适当的方法,它易氧化各种底物,并使自身呈还原态,这种还原态是可逆的,通过与各种氧化剂如 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、过氧化尿素等相互作用,可使自身氧化为初始状态,如此循环使反应得以继续。在这些氧化剂中,由于氧气和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作为一类清洁氧化剂,反应后对环境几乎没有影响,且来源广

泛,因此普遍受到了人们的关注。同时,杂多酸(盐)的氧化能力强弱由杂原子和配原子共同决定,且配原子的影响较大。某些杂多酸(盐)具有微孔甚至超微孔结构,可引入功能金属加以修饰,以实现双功能性和择形性。因此,从分子水平研究杂多酸催化剂的组成、结构和性能之间的关系,设计出满足需要的新型高效催化剂,将成为今后研究的重点。对于杂多酸(盐)催化剂在催化氧化反应中的应用研究已有大量的文献报道<sup>[1-4]</sup>,本文对近 5 年来杂多酸(盐)在催化氧化反应中的应用新进展进行了综述。

## 1 杂多酸(盐)

近几年来,杂多酸(盐)催化剂的设计已经提高到了分子设计水平,为了满足各类化学反应的需要,人们将传统杂多酸的杂原子、配原子和反荷离子部分或全部取代以合成出新型杂多酸(盐),拓宽了杂多酸(盐)催化剂在有机合成中的应用范围,对于人

收稿日期:2005-12-22;修回日期:2006-06-02

作者简介:李祥(1981-),男,硕士生;施介华(1961-),男,博士,教授,硕士生导师,研究方向为催化有机合成和分析化学,通讯联系人,0517-88320583,88320427,shijh@zjut.edu.cn。

们选择适合的杂多酸(盐)用于特定的反应提供了更加完善的资源宝库。同时,随着人们环保意识的不断加强,绿色催化将是以后发展的一个趋势,越来越引起人们的重视。

### 1.1 非修饰型杂多酸

非修饰型杂多酸作为杂多化合物的基础,其研究与应用起步较早,人们对它的了解也最为透彻。Yamase 等<sup>[5]</sup>利用高选择性和高催化转移数(TON)的杂多酸为催化剂,以 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为氧化剂,催化芳香类化合物制备芳香羟基化合物。在乙腈溶液中,以 K<sub>7</sub>NiV<sub>13</sub>O<sub>38</sub>·16H<sub>2</sub>O 为催化剂催化氧化苯制备苯酚,在 25℃ 下,产物选择性达到 100%,催化剂的 TON 达到 1 714。Hamamoto 等<sup>[6]</sup>以 2,3,6-三甲基苯酚为原料氧化制备 2,3,5-三甲基苯醌。用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作氧化剂、H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 为催化剂,在 70℃ 下反应 1 h,收率达到 40%。Matveev 等<sup>[7]</sup>以磷钼钒杂多酸或其盐为催化剂,以氧气或其他含氧化合物为氧化剂制备 2,3,5-三甲基苯醌,也取得了较好的效果。

### 1.2 修饰型杂多酸(盐)

近年来,通过向传统杂多化合物上引入过渡金属、有机金属、含手性配体的金属及有机分子得到新颖的取代型或复合型杂多酸(盐)催化剂,并将其应用于催化氧化反应中的报道层出不穷,主要以廉价、清洁的 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等为氧源,以实现环境友好的催化氧化。

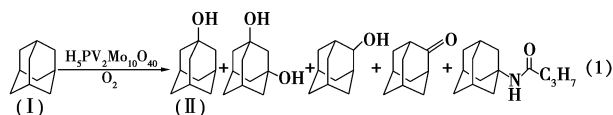
#### 1.2.1 以 O<sub>2</sub> 或空气作为氧化剂

(芳香)烃类化合物广泛存在于自然界中,对此类有机物的利用受到了人们的广泛重视。Ishii 等<sup>[8]</sup>利用 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、NaVO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 和 NH<sub>4</sub>Cl 等合成出了杂多磷钼钒铵盐,其元素原子比为 N/P/Mo/V = 5.0/1.0/4.0/7.8,并以此杂多酸盐和 Pd(OAc)<sub>2</sub> 作为催化剂催化氧化环戊烯制备二甲酯基环戊烷。在含有 NaCl 和 CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H 的 CH<sub>3</sub>OH 溶液中通入 CO/O<sub>2</sub> (2 MPa/0.1 MPa)的混合气,在 40℃ 下反应 8 h,得到 1,2-顺甲酯基环戊烷 29% 及 1,3-顺甲酯基环戊烷

13%。

在杂多化合物中引入钒原子可以有效地改变催化剂的催化性能。Yamaguchi 等<sup>[9]</sup>以钒取代的杂多酸(盐)为催化剂,在乙酸水溶液中以 O<sub>2</sub> 和维生素 C 为氧化还原剂液相氧化苯,产物中只有苯酚生成。光谱分析研究表明,钒是催化剂的主要活性中心,而在催化剂中引入反荷离子 Cs<sup>+</sup>,可以有效地抑制催化剂中的钒发生离解进入反应溶液中。同时,在苯氧化为苯酚的过程中有 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成,且 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对苯酚的生成具有非常大的促进作用,而还原剂维生素 C 的存在对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的生成是必不可少的。Khenkin 等<sup>[10]</sup>以 H<sub>5</sub>PV<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>40</sub> 为催化剂催化羟基化硝基苯制备邻硝基苯酚,硝基苯的邻位被羟基取代,此反应与传统的苯环取代定位规律恰恰相反,应用<sup>15</sup>N 核磁共振(NMR)光谱、电子顺磁共振(EPR)光谱和<sup>18</sup>O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub><sup>18</sup>O 竞争同位素效应实验对反应进行研究,结果表明反应过程中形成了 H<sub>5</sub>PV<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>40</sub>-PhNO<sub>2</sub> 络合物,同时络合物的形成也促使自由基中间体的形成,从而在硝基苯的邻位上发生分子内羟基化反应形成最终产物。

Shinachi 等<sup>[11]</sup>报道了以丁腈为溶剂,在 0.1 MPa 氧气下以磷钼钒杂多酸为催化剂氧化金刚烷(I),主要产物为 1-金刚醇(II),如式(1)所示。以 H<sub>5</sub>PV<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>40</sub> 为催化剂时,金刚烷的转化率达到 84%。作者利用 NMR 和傅里叶变换-红外(FT-IR)光谱对催化剂结构进行了表征,实验表明,磷钼钒杂多酸会分解形成单节显性钒金属类物质和 Keggin 型磷钼酸。同时他们利用 ESR 光谱和动力学数据对反应机理进行了跟踪研究。



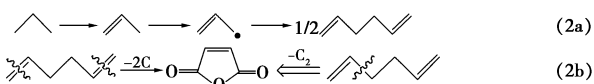
Holles 等<sup>[12-13]</sup>用过渡金属和有机物同时修饰杂多酸盐,以期获得较好的催化活性:首先将杂多酸置于 420℃ 下的惰性气体环境下进行活化,再用钨

(上接第 50 页)

- [22] 刘洪涛,鲍晓军,魏伟胜,等.提高中孔分子筛水热稳定性技术研究进展[J].化工进展,2003,22(6):578-582.
- [23] Doyle A, Hodnett B K. Stability of MCM-48 in aqueous solution as a function of pH[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 63(1/2/3):53-57.
- [24] 翟尚儒,张晔,吴东,等.混合表面活性剂与调节 pH 值法高效合成 MCM-48[J].化学学报,2001,61(3):345-349.

- [25] Wang Lingzhi, Shao Yaofeng, Zhang Jinlong. Short-time formation of well-ordered cubic mesoporous MCM-48 molecular sieve with the aid of fluoride ions[J]. Materials Letters, 2005, 59(28):3604-3607.
- [26] Van Der Voort P, Baltens M, Vansant E F. Synthesis of stable, hydrophobic MCM-48/VO<sub>x</sub> catalysts using alkylchlorosilanes as coupling agents for the molecular designed dispersion of VO(acac)<sub>2</sub>[J]. Phys Chem B, 1999, 103(46):10102-10108.
- [27] Xia Y, Mokaya R. On the hydrothermal of mesoporous aluminosilicate MCM-48 materials[J]. Phys Chem B, 2003, 107:6954-6960. ■

和吡啶来修饰杂多酸制备出了 NbPMo<sub>12</sub>pyr 和 NbPMo<sub>11</sub>Vpyr,并将其用于催化氧化低级烷烃,认为铌和吡啶对催化剂的结构和氧化性具有较大影响;V原子对丁烷制备马来酸的选择性并不是必需的,但却可以影响丙烷氧化制备丙烯酸的反应。将该催化剂用于丁烷氧化制备马来酸,其收率均大于工业所用的磷钒氧化物催化剂;对于丙烷制备丙烯酸反应,收率也高于 Mo/V/Nb/Te 混合催化剂。同时, Dillon 等<sup>[14]</sup>利用此类催化剂在特定条件下氧化丙烷制备马来酸酐,并利用在丙烷中的定位同位素来对反应机理进行跟踪,指出此反应过程为丙烷氧化脱氢得到丙烯,然后再由催化剂的酸催化二聚作用形成含有6个碳原子的烃类中间体,最后经过 C—C 键的断裂进一步转化形成产物马来酸酐[式(2a), (2b)]。



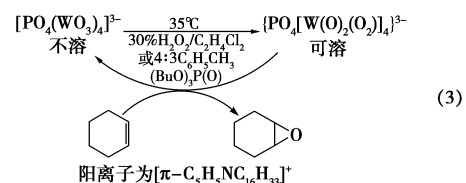
Dimitrats 等<sup>[15]</sup>报道了经过渡金属 M (Co<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Ga<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Sb<sup>3+</sup> 或 Zn<sup>2+</sup>) 修饰后的杂多酸盐 Cs<sub>2.5</sub>H<sub>1.5</sub>PVMMo<sub>10</sub>O<sub>40</sub> 在 340 ~ 400 °C 下用于丙烷的氧化脱氢反应。通过引入过渡金属 M 可以有效地调控催化剂的氧化性和 B 酸性,并以此来提高丙烯的选择性(在 300 ~ 400 °C 下丙烷转化率为 5% ~ 10%, 丙烯选择性为 60% ~ 80%)。

### 1.2.2 以 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作为氧化剂

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 是一种含有高活性氧的氧化剂,由于其利用率高,且清洁廉价,普遍受到了人们的关注。杂多酸(盐)可以和某些金属化合物混合作为催化剂,金属与杂多酸(盐)之间通过电荷的转移完成催化过程。Zhang 等<sup>[16]</sup>研究了以钒取代的磷钼杂多酸为催化剂在室温下液相氧化苯制备苯酚的反应,并首次选取冰醋酸为溶剂,收率达到 26%,选择性为 91%。作者同时考察了不同的反应参数如溶剂、温度、反应时间和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量对反应的影响,也考察了不同钒取代催化剂对反应的影响,根据实验结果确定了反应的最佳工艺条件,并根据 TON 确定了结构最为稳定的 H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub>·13H<sub>2</sub>O 为最优催化剂。

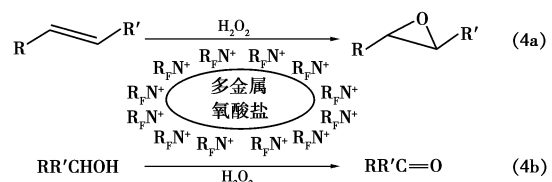
杂多酸经不同季铵盐修饰后会表现出更为优异的催化效果。Hua 等<sup>[17]</sup>合成了一系列杂多化合物 K<sub>4</sub>H<sub>2</sub>[SiW<sub>5</sub>Mo<sub>6</sub>M(H<sub>2</sub>O)<sub>39</sub>]·xH<sub>2</sub>O (M = Mn<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>),并对其结构进行了表征。将其用于氧化环己烯的反应中,实验表明,用过渡金属修饰后的杂多化合物与未修饰前相比表现出较好

的催化效果。Chen 等<sup>[18-19]</sup>研究了具有良好的反应控制相转移作用的环氧化催化剂 [π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NC<sub>16</sub>H<sub>33</sub>]<sub>3</sub><sup>-</sup> [PW<sub>4</sub>O<sub>16</sub>],并利用 <sup>31</sup>P NMR 对反应前后催化剂的组成和结构进行了跟踪研究[式(3)]。结果表明,新鲜催化剂是一种含有多种杂多磷钨酸盐的混合物,当与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应后形成较小的阴离子基团 {PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>}<sup>3-</sup>、{(PO<sub>4</sub>)[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]}<sup>3-</sup> 和 {[PO<sub>3</sub>(OH)][WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}<sup>2-</sup>,且催化剂中的 P/W 原子比和季铵阳离子对杂多磷钨酸盐的组成具有较大的影响。催化剂与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应后形成的离子基团中的 [W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] 含有活性氧,与烯烃反应后形成环氧化合物,随后形成 W—O<sub>b</sub>—W (角氧) 键和 W—O<sub>c</sub>—W (桥氧) 键,且它们和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应后此过氧化基团可以再生。



“三明治”型杂多酸盐由于其独特的结构和优异的催化特性越来越受到人们的关注。Sloboda-Rozner 等<sup>[20]</sup>报道了以“三明治”型多金属氧酸盐 Na<sub>12</sub>[WZn<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][(ZnW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>)<sub>2</sub>] 为催化剂在两相体系中催化氧化醇、二醇、吡啶衍生物、胺及胺类氧化物。<sup>183</sup>W NMR 光谱研究表明,该催化剂在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中能够稳定存在且对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的分解作用非常小。同时作者还对催化剂的回收和循环使用进行了阐述,且催化剂的重复使用性比较理想。

最近,全氟烷基季铵盐作为一种有效的相转移催化剂普遍受到了人们的重视。同样,它作为一种反荷阳离子修饰杂多酸催化剂也得到应用。Maayan 等<sup>[21]</sup>报道了利用多氟季铵阳离子 [CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub><sup>-</sup> CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup> (RFN<sup>+</sup>) 作为反荷离子修饰多金属氧酸盐 [WZnM<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(ZnW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>)<sub>2</sub>]<sup>12-</sup> [M = Mn<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>],合成了 (RFN<sup>+</sup>)<sub>12</sub>[WZnM<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(ZnW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>)<sub>2</sub>] 杂多酸盐催化剂,并将其应用于催化氧化醇、烯醇和烯烃[式(4a), (4b)],考察了含氟溶剂对反应的影响。结果表明,含氟溶剂与普通溶剂相比对催化剂的催化活性和产物的选择性表现出不同的效果,同时指出底物和溶剂的疏水性对此类氧化反应均有不同的影响。



### 1.2.3 其他氧化剂

另外,对于杂多酸盐催化剂来说,除了以  $O_2$  和  $H_2O_2$  作为氧化剂外,其他氧化剂也可有效地提供活性氧,作为氧源催化氧化各类有机底物,常用的有过氧化尿素(UHP)、 $N_2O$  等。Ding 等<sup>[22]</sup>利用经季铵盐修饰的 Keggin 型杂多酸盐为催化剂,以 UHP 为氧化剂在乙腈溶液中环氧化环己烯,取得了较好的效果。实验结果表明,经十六烷基吡啶修饰后的磷钨酸盐(CWP)具有较优的催化效果,在 UHP/ $CH_3CN$  体系中,环己烯的转化率达到 80%,环己烯环氧化物的选择性达到 97%。同时,作者还利用紫外-可见(UV-Vis)光谱和<sup>31</sup>P NMR 光谱对反应进行了跟踪研究,发现 Keggin 型杂多化合物 CWP 在过量的 UHP 存在下发生降解。

硝酸盐在一定的条件下也可以成为有效的氧供体,有助于氧化反应的完成。Khenkin 等<sup>[23]</sup>报道了在乙酸溶液中在 Keggin 型杂多钼酸盐  $H_{3+x}PV_xMo_{12-x}O_{40}$  ( $x = 0 \sim 2$ ) 存在下用硝酸盐选择性氧化烷基芳烃,得到相应的苄基羧酸盐和羰基化合物,其中  $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$  表现出较好的催化效果。对于甲基芳香化合物的氧化,与用硝酸作为氧化剂相比,在这种氧化反应中并没有发现发生过度氧化生成羧基现象,而且体系中水的存在有助于产物醛或酮收率的提高。

Adam 等<sup>[24]</sup>报道了以“三明治”型多金属氧酸盐  $[WZnM_2(ZnW_9O_{34})_2]^{q-}$  ( $M = VO^{4+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Ru^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Pd^{2+}$ 、 $Pt^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ ,  $q = 10 \sim 12$ ) 为催化剂、有机过氧化氢为氧源环氧化丙烯醇,表现出了较好的催化活性。作者首次论证了用氧钒取代后的多金属氧酸盐  $[WZn(VO)_2(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$  对丙烯醇环氧化反应是一种具有高化学选择性、高区域选择性和高立体选择性的清洁型催化剂,以(4*R*,5*R*)-5-[(过氧化氢二苯基)-甲基]-2,2-二甲基-1,3-二氧五环-二苯甲醇(TADOOH)为氧源得到产物的对映选择性最高达到 90%。因此,催化剂在手性环氧化反应中表现出了卓越的催化效果(TON 超过 42 000),为进一步开展此类氧化反应的研究提供了可靠了理论依据。

## 2 负载型杂多酸(盐)

由于杂多酸(盐)自身独特的结构和催化特性,尤其是其具有“假液相”行为,可有效提高其催化活性和选择性,因此可作为性能优异的酸性、氧化还原催化剂或双功能催化剂。但是,均相反应中杂多酸

与产物分离困难;多相反应中由于其颗粒度太细会造成一定的环境污染和昂贵的杂多酸催化剂的流失,并且杂多酸的比表面积较小,影响了催化剂与底物和氧化剂之间的接触,不利于催化氧化反应中活性氧的传递。因此,研究杂多酸的负载并保证其化学特性基本不受影响,以进行非均相催化氧化,使得催化剂既保持低温高活性、高选择性的优点,又解决了催化剂的重复使用问题,已成为多相催化研究中的热点之一。

Kato 等<sup>[25]</sup>报道了以一种新颖的方法将过渡金属修饰的杂多酸负载于改性后的  $SiO_2$  上。作者以负载在  $SiO_2$  上的 Keggin 型 V 取代的磷钼钒杂多酸盐催化剂为例,考察了它在异丁醛存在下在 0.1 MPa 氧气下氧化不同的醇的催化活性,同时指出负载后的催化剂与非负载的磷钼钒杂多酸盐相比表现出了较高的催化活性。Sopa 等<sup>[26]</sup>报道了负载在不同载体( $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ )上的 Keggin 型磷钼钒杂多酸在 250 ~ 400 °C 下催化氧化乙烷制备乙酸的反应。实验结果表明,杂多酸中钒原子的引入增强了催化体系的活性,但同时也降低了乙烷的转化率。同时作者还对载体表面上的酸碱中心对产物分布的影响进行了考察,结果发现,负载在  $SiO_2$  和  $TiO_2$  上的磷钼钒杂多酸表现出较好的催化活性,这主要是因为催化剂结构并未发生改变,而负载在  $Al_2O_3$  的磷钼钒杂多酸催化剂由于载体的作用而使杂多酸发生了部分分解,因此降低了催化活性。

以不同的方法将无机金属与杂多酸催化剂配合形成一种新型催化剂,通过引入具有不同特性的金属对催化剂的酸性、氧化还原性以及假液相行为的调变、控制和协调,筛选出优异的催化剂成为当前研究的重点。Kuznetsova 等<sup>[27]</sup>将金属 M 和杂多酸配合形成 M-HPA 催化剂,并成功将其负载于硅胶表面,在  $O_2-H_2$  混合气下气相羟基化苯制备苯酚,同时考察了不同金属配合后 M-HPA 的催化活性。实验结果表明,Pt- $PMo_{12}/SiO_2$  和 Pd- $PMo_{12}/SiO_2$  表现出了最好的催化活性。最后作者还根据催化剂的高分辨电子显微镜(HREM)扫描结果对反应机理进行了探讨,发现此催化过程与金属颗粒和杂多化合物的界面接触有很大关系。

Bar-Nahum 等<sup>[28]</sup>首次合成出了二噻啶铂-多金属氧酸盐  $[Pt(Mebipym)Cl_2]^+ [H_4PV_2Mo_{10}O_{40}]^-$ ,并将其成功负载于  $SiO_2$  表面上,在较温和的水相条件下选择性催化氧化甲烷制备甲醇和甲醛,产物中并没有检测到甲酸的生成。同时作者首次成功地控制了

甲烷因过度氧化而生成甲酸的副反应,还对催化反应机理进行了较深入的探讨,认为氧化过程是通过金属 Pt 转移活性氧来完成的,而多金属钨酸盐的存在只是为了将  $Pt^{2+}$  氧化为  $Pt^{4+}$ ,同时帮助甲烷转移至 Pt 的活性中心,促使反应的进行。

Kitayama 等<sup>[29]</sup>报道了负载在活性炭(AC)上的 Pd-HPA 催化剂催化氧化(环)烯烃的反应。以环戊烯为例,在丙酮-水体系中以 Pd-H<sub>5</sub>PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>O<sub>40</sub>/AC 为催化剂氧化环戊烯制备环戊酮,收率达到 82%。Umbetkaliev 等<sup>[30]</sup>报道了以负载在 ShAS-2 硅酸盐上的 H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub>为催化剂,以氧气为氧化剂气相催化氧化甲苯制备苯甲酸。考察了温度(*T*)、气速(*v*)和甲苯的初始质量浓度(*c*<sub>0</sub>)对甲苯转化率的影响。实验结果表明,在 *T* = 300℃, *v* = 2 000 h<sup>-1</sup>, *c*<sub>0</sub> = 13.72 g/m<sup>3</sup> 条件下,苯甲酸的最大收率达到 12.6%。Jain 等<sup>[31]</sup>以磷钨酸为催化剂,在 [bmim][BF<sub>4</sub>] 离子液体中以 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化 *N*-羟基精氨酸和其他胍类制备各种醛或酮,取得了较好的效果,产物易于从反应介质中分离,并且催化剂溶解于离子液体后不经分离便可重复使用,催化效果基本没有改变。

Li 等<sup>[32]</sup>将水解硅烷 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> 固定于硅胶微粒上,形成硅烷化硅胶。实验证明,经煅烧后的硅烷化硅胶 (M-silica) 能够有效地吸附杂多酸,提高杂多酸的负载率,并且水的存在对于硅烷分子的水解是必需的,对于硅胶的硅烷化改性也是最基本的条件。作者还根据实验结果对硅烷中的氨基和杂多酸分子的相互作用进行了解释,指出氨基与杂多酸经过简单的反应形成一种酸碱配合物。将负载于 M-silica 上的磷钨酸和硅钨酸作为催化剂用于烃类(环己烷和辛烷)的氧化反应,以磷钨酸/M-silica 为催化剂时得到较好的效果,底物转化率超过 60%。

Kera 等<sup>[33]</sup>报道了用 *N*-(2-氨基乙基)-3-氨基三甲氧基硅烷(DAPS)作为修饰剂,以等量吸附法制备了 [XMo<sub>6</sub>/DAPS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] (X = Fe、Co、Ni) 催化剂,并将其用于甲醇的选择性氧化。在适宜的温度(200~300℃)下甲醇的转化率达到 100%,产物甲醛的选择性达到 80%~90%。光谱研究结果表明,催化剂在饱和的 DAPS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面形成垂直的、浓密的盘状 XMo<sub>6</sub><sup>-</sup> 分子单元,且其结构未被破坏。同时作者指出,将杂多酸(盐)催化剂负载于经硅烷试剂预处理后的载体将作为一种非常有效的技术而被广泛应用。Kholdeeva 等<sup>[34]</sup>利用合成出的 Co 单取代的多金

属钨酸盐 (Co-POM) - (Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>HPW<sub>11</sub>CoO<sub>39</sub> 和 (Bu<sub>4</sub>N)<sub>5</sub>PW<sub>11</sub>CoO<sub>39</sub> 为催化剂,并利用溶胶-凝胶技术将其负载于用 NH<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 改性后的 SiO<sub>2</sub> 表面,分别在不同溶剂中以氧气为氧源催化氧化 2 种有代表性的醛——异丁醛(乙腈)和甲醛(水),考察了负载和未负载型催化剂的催化活性,同时也考察了负载型催化剂中活性组分的溶脱性和催化剂的可重复利用性。作者还对经氨改性后的 SiO<sub>2</sub> 表面的质子化影响和 Co-POM 的负载稳定性和活性进行了评价。

### 3 结语及展望

综上所述,近几年来氧化型杂多酸(盐)催化剂的应用研究受到普遍关注,特别是随着环保要求的日益严格,杂多酸(盐)催化剂作为一种优良的多功能催化剂,既能保持低温高活性、高选择性的优点,又克服了传统氧化催化剂腐蚀设备和严重破坏环境的缺点,尤其是将杂多酸(盐)催化剂负载于高比表面积的无机固体材料(如二氧化硅、活性炭、硅酸盐等)上,使杂多酸(盐)的催化性能得以改进,同时提高其工业利用价值,使其适应范围更加广泛,因此受到越来越多的关注。可以预见,随着人们对杂多酸(盐)催化剂的结构及催化性能研究的不断深入,通过对其氧化还原性和假液相行为进行调变、控制和协调,设计出更为优良的新型催化剂,应用于有机合成反应,必将促使杂多酸(盐)催化剂在催化领域具有更为广泛的应用前景。

### 参考文献

- [1] 胡长文,黄如丹.多金属钨酸盐化学研究进展与展望[J].无机化学学报,2003,19(4):337-344.
- [2] Neumann R. Transition metals for organic synthesis[M]. 2nd Ed. Weinheim, Germany, 2004:415-426.
- [3] 董金辉,李臻,夏春谷.环境友好催化氧化研究进展[J].化学进展,2005,17(1):96-110.
- [4] Misono M. A view on the future of mixed oxide catalysts: The case of heteropolyacids (polyoxometalates) and perovskites[J]. Catal Today, 2005, 100(1/2):95-100.
- [5] Nissan Chemical Ind Ltd. Method of producing aromatic hydroxyl compound: JP, 2002241333[P]. 2002-08-28.
- [6] Ube Industries. Production of 2, 3, 5-trimethylhydroquinone: JP, 09249604[P]. 1997-09-22.
- [7] Borekova Inst Kataliza Sibir. 2, 3, 5-trimethyl-1, 4-benzoquinone production process and catalyst: RU, 2165406[P]. 2001-04-20.
- [8] Daikel Chem. Method for producing carboxylic acid or ester thereof: JP, 2002275128[P]. 2002-09-25.
- [9] Yamaguchi S, Sumimoto S, Ichihashi Y, et al. Liquid-phase oxidation of benzene to phenol over V-substituted heteropolyacid catalysts[J]. In-

- dustrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(1): 1 - 7.
- [10] Khenkin A M, Weiner L, Neumann R. Selective ortho hydroxylation of nitrobenzene with molecular oxygen catalyzed by the  $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$  polyoxometalate[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(28): 9988 - 9989.
- [11] Shinachi S, Matsushita M, Yamaguchi K, *et al.* Oxidation of adamantane with 1 atm molecular oxygen by vanadium-substituted polyoxometalates [J]. J Catal, 2005, 233(1): 81 - 89.
- [12] Holles J H, Dillon C J, Labinger J A, *et al.* A substrate-versatile catalyst for the selective oxidation of light alkanes: I. Reactivity [J]. J Catal, 2003, 218(1): 42 - 53.
- [13] Dillon C J, Holles J H, Davis R J, *et al.* A substrate-versatile catalyst for the selective oxidation of light alkanes: II. Catalyst characterization [J]. J Catal, 2003, 218(1): 54 - 66.
- [14] Dillon C J, Holles J H, Davis M E, *et al.* Heteropolyacid-based catalysts for selective alkane oxidation: Mechanism of formation of maleic anhydride from propane [J]. Catal Today, 2003, 81(2): 189 - 195.
- [15] Dimitrats N, Vedrine J C. Role of acid and redox properties on propane oxidative dehydrogenation over polyoxometalates [J]. Catal Today, 2003, 81(4): 561 - 571.
- [16] Zhang J, Tang Y, Li G Y, *et al.* Room temperature direct oxidation of benzene to phenol using hydrogen peroxide in the presence of vanadium-substituted heteropolymolybdates [J]. Appl Catal A: Gen, 2005, 278(2): 251 - 261.
- [17] Hua C Y, Li W, *et al.* Synthesis, structure and catalytic behavior in oxidation of cyclohexene of  $K_4H_2[SiW_5Mo_6M(H_2O)O_{39}] \cdot xH_2O$  ( $M = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}$ ) [J]. Journal of Chemical Research, 2004(2): 103 - 106.
- [18] Chen Y Y, Zhuang J Q, Liu X M, *et al.* On the nature of reaction-controlled phase transfer catalysts for epoxidation of olefin: A  $^{31}P$  NMR investigation [J]. Catal Lett, 2004, 93(1/2): 41 - 46.
- [19] Gao J B, Chen Y Y, Han B, *et al.* A spectroscopic study on the reaction-controlled phase transfer catalyst in the epoxidation of cyclohexene [J]. J Mol Catal A: Chem, 2004, 210(1/2): 197 - 204.
- [20] Sloboda-Rozner D, Witte P, Alsters P L, *et al.* Aqueous biphasic oxidation: A water-soluble polyoxometalate catalyst for selective oxidation of various functional groups with hydrogen peroxide [J]. Adv Synth Catal, 2004, 346(2/3): 339 - 345.
- [21] Maayan G, Fish R H, Neumann R. Polyfluorinated quaternary ammonium salts of polyoxometalate anions: Fluorous biphasic oxidation catalysis with and without fluoruous solvents [J]. Org Lett, 2003, 5(20): 3547 - 3550.
- [22] Ding Y, Gao Q, Li G X, *et al.* Selective epoxidation of cyclohexene to cyclohexene oxide catalyzed by Keggin-type heteropoly compounds using anhydrous urea-hydrogen peroxide as oxidizing reagent and acetonitrile as the solvent [J]. J Mol Catal A: Chem, 2004, 218(2): 161 - 170.
- [23] Khenkin A M, Neumann R. Oxidation of alkylarenes by nitrate catalyzed by polyoxophosphomolybdates: Synthetic applications and mechanistic insights [J]. J Am Chem Soc, 2004, 126(20): 6356 - 6362.
- [24] Adam W, Alsters P L, Neumann R, *et al.* Chiral hydroperoxides as oxygen source in the catalytic stereoselective epoxidation of allylic alcohols by sandwich-type polyoxometalates: Control of enantioselectivity through a metal-coordinated template [J]. J Org Chem, 2003, 68(21): 8222 - 8231.
- [25] Kato C N, Tanabe A, Negishi S, *et al.* An efficient  $PMo_{11}VVO_4^{4-}$  / silica material having cationic ammonium moiety: Synthesis, characterization, and catalytic performance for oxidation of alcohols with dioxygen [J]. Chem Lett, 2005, 34(2): 238 - 239.
- [26] Sopa M, Waclaw-Held A, Grossy M, *et al.* Ethane to acetic acid oxidation over supported heteropoly acids [J]. Appl Catal A: Gen, 2005, 285(1/2): 119 - 125.
- [27] Kuznetsova N I, Kuznetsova L I, Likholobov V A, *et al.* Hydroxylation of benzene with oxygen and hydrogen over catalysts containing group VIII metals and heteropoly compounds [J]. Catal Today, 2005, 99(1/2): 193 - 198.
- [28] Bar-Nahum I, Khenkin A M, Neumann R. Mild, aqueous, aerobic, catalytic oxidation of methane to methanol and acetaldehyde catalyzed by a supported bipyrimidinylplatinum-polyoxometalate hybrid compound [J]. J Am Chem Soc, 2004, 126(33): 10236 - 10237.
- [29] Daicel Chem. Oxidation catalyst and method producing carbonyl compound using the catalyst [P]. JP, 2002191979, 2002 - 07 - 10.
- [30] Umbetkaliev A K, Dosumov K, Asilova G M, *et al.* Partial gas-phase oxidation of toluene by the heteropoly acid  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  supported on ShAS-2 aluminosilicate [J]. Kinetics and Catalysis, 2004, 45(4): 578 - 579.
- [31] Jain N, Kumar A, Chauhan S S. Metalloporphyrin and heteropoly acid catalyzed oxidation of CNOH bonds in an ionic liquid: Biomimetic models of nitric oxide synthase [J]. Tetrahedron Lett, 2005, 46(15): 2599 - 2602.
- [32] Li H L, Perkas N, Li Q L, *et al.* Improved silanization modification of a silica surface and its application to the preparation of a silica-supported polyoxometalate catalyst [J]. Langmuir, 2003, 19(24): 10409 - 10413.
- [33] Kera Y, Oonaka T, Yamanaka K, *et al.* Highly dispersed transition-metal-containing polyoxomolybdates [ $XM_6O_4^{n-}$ ; X = Fe, Co, and Ni] on alumina modified with a silane agent and their catalytic features for partial-methanol-oxidation [J]. Appl Catal A: Gen, 2004, 276(1/2): 187 - 195.
- [34] Kholdeeva O A, Vanina M P, Timofeeva M N, *et al.* Co-containing polyoxometalate-based heterogeneous catalysts for the selective aerobic oxidation of aldehydes under ambient conditions [J]. J Catal, 2004, 226(2): 363 - 371. ■

您想了解粉体加工技术及相关行业信息吗?

请浏览 中国粉体工业信息网 [www.chinapowder.cn](http://www.chinapowder.cn)

粉碎 分级 纳米颗粒制备 混合 分散 改性 造粒 干燥 烧结 散料输送 储存 粉体检测 粉尘爆炸控制等

010 - 62772725 62772135(Fax)

清华大学材料系逸夫技术科学楼 2713 室