

三核钨簇合物- V_2O_5 催化剂对苯乙烯氧化反应的催化赵玉英^{*} 段莉梅[✓] 李瑞廷

(内蒙古民族师范学院化学系, 通辽 028043)

0625.41

0643.36

本文研究了三核钨簇合物 $[W_3O_{12}(CH_3CO_2)_6(H_2O)_3]Br_3 \cdot 2H_2O$ 与一些物质组成的二元催化剂对苯乙烯氧化反应的催化作用, 结果表明: 钨簇合物- V_2O_5 催化剂对苯乙烯氧化反应的催化效果特别显著, 而且在反应前后其重量、结构及催化活性基本不变, 可以多次回收重复使用。对影响钨簇合物- V_2O_5 催化剂催化性能的几个因素进行了讨论, 测定了催化剂及其吸附氧气的红外光谱, 说明钨簇合物及 V_2O_5 可以与 O_2 形成分子氧配合物及超氧(O_2^-)配合物。

关键词: 钨簇合物 五氧化二钒 苯乙烯 氧化 催化剂
分类号: O641.4

苯甲醛

Takao, K. 等^[1~3]采用 Ru、Rh、Os、Ir 等金属的三苯基膦配合物作催化剂, 使苯乙烯的氧化可以在温和的条件下(80~110℃, 8 h)进行。此后, 催化氧化苯乙烯的研究逐渐增多, 常用的氧化剂是 O_2 及 H_2O_2 , 而采用的催化剂种类繁多, 例如: 金属卟啉配合物^[4~6]; Ti-ZSM-11 型分子筛^[7]; $Mn(OAc)_2$ 、 $VO(OEt)Cl_2$ ^[8]; $M(Ph_3P)_2$ ^[9] ($M=Pt^{2+}$ 、 Pd^{2+} 、 Ni^{2+}); 高价过渡金属的氧化物如 CrO_3 、 RhO_2 ^[10, 11] 以及含各类有机配体的 Ru、Rh、Fe、Mn 等金属配合物。随催化剂种类、溶剂体系、氧化剂的不同和反应温度、反应时间等条件的改变, 相应的氧化产物(苯甲醛、苯乙醛、苯乙酮、苯基环氧乙烷等)及其产率也各不相同。赵玉英等^[12]首次利用三核钨簇合物 $[W_3O_{12}(CH_3CO_2)_6(H_2O)_3]Br_3 \cdot 2H_2O$ 作催化剂对苯乙烯的氧化反应进行研究, 发现该簇合物有显著的催化作用, 同样条件下比使用 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $IrClCO(PPh_3)_2$ 等催化剂效果好得多。在此基础上, 我们进一步研究了该三核钨簇合物(以下简称为 W')分别与 V_2O_5 、 TiO_2 、 Co_3O_4 、 Ni_2O_3 等氧化物共同存在下对苯乙烯氧化反应的催化作用, 其中 $W'-V_2O_5$ 的催化效果特别显著, 因而我们进一步分析了催化剂配比、反应温度、反应时间等因素对该二元催化剂催化性能的影响, 并对有关催化剂及其吸附氧气的红外光谱进行了测定。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

$[W_3O_{12}(CH_3CO_2)_6(H_2O)_3]Br_3 \cdot 2H_2O$: 按文献^[13]合成, 所用试剂 Na_2WO_4 、 $(CH_3CO)_2O$ 为 A. R. 级, 锌粉为 A. R. 级, 阳离子交换树脂为 SP-Sephadex C-25; V_2O_5 : 由 NH_4VO_3 缓慢加热制得并在 540℃ 焙烧 2.5 小时; TiO_2 在 400℃ 下焙烧 2 小时; Co_3O_4 、 Ni_2O_3 分别由 $Co(NO_3)_2$ 、

收稿日期: 1997-05-23, 收修改稿日期: 1998-03-31。

内蒙古自治区自然科学基金资助课题(No. 9610E02)。

* 通讯联系人。

第一作者: 赵玉英, 女, 37 岁, 副教授, 研究方向: 簇合物的合成及其催化作用。

NiSO_4 制得并在一定温度下活化;以上催化剂均过 140 目筛。苯、苯乙烯为 A. R. 试剂。日本岛津气相色谱仪 GC-16A, 带 C-R3A 数据处理机;日本 IRA-1 型红外光谱分析仪;日本岛津 UV-265 光谱分析仪。

1.2 催化反应操作

二元催化剂的制法:三核钨簇合物 W' 分别与 V_2O_5 、 TiO_2 、 Co_3O_4 、 Ni_2O_3 等按一定比例充分混合,粉碎,过 140 目筛而成。

在 250 mL 三口瓶中放入 25 mL 苯和 10 mL 苯乙烯,然后加入一定量已制好的催化剂,在恒温搅拌条件下按 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 通入氧气,反应 8 小时后,在气相色谱仪上分析结果,计算产物的产率。

2 结果和讨论

2.1 各催化剂的催化性能

$\text{W}'\text{-Co}_3\text{O}_4$ 或 $\text{W}'\text{-Ni}_2\text{O}_3$ 作为苯乙烯氧化反应的催化剂时, W' 失去其催化活性,即各产物的产率为零,其他催化剂对产物及产率的影响列于表 1。由表可见,相同反应条件下, $\text{W}'\text{-TiO}_2$ 的催化效果与 W' 差别不大,而使用 $\text{W}'\text{-V}_2\text{O}_5$ 催化剂时,其催化效果比单独使用 V_2O_5 或 W' 好得多。在 V_2O_5 催化下,乙烯基的双键断裂,苯乙烯被氧化为苯甲醛,而有 W' 存在时,主要产物苯甲醛的产率增大,同时有部分苯乙酮生成。

表 1 不同催化剂对苯乙烯氧化反应的催化性能^{*}

Table 1 Catalytic Performance of Different Catalysts for the Oxidation of Styrene

catalyst	product and its yield ^{**} / %	
	benzaldehyde	acetophenone
V_2O_5	3.2	0
W'	12.0	0.5
$\text{W}'\text{-TiO}_2$	12.1	0.5
$\text{W}'\text{-V}_2\text{O}_5$	31.2	9.3

^{*} reaction conditions: 80°C , 8 h; solvent: benzene

^{**} yield based on conversion of styrene to different product

2.2 影响 $\text{W}'\text{-V}_2\text{O}_5$ 二元催化剂催化性能的因素

2.2.1 催化剂的组成

钨簇合物 W' 与 V_2O_5 的配比不同时,产物的产率也各不相同,结果列于表 2。随催化剂配比的改变,苯甲醛的产率增加时,苯乙酮的产率也随之增大。当 W' 与 V_2O_5 的重量比约为 1.3 时,产率最高,相近条件下,比单独使用 W' 或 V_2O_5 时的产率之和的高得多,这应归于 W' 与 V_2O_5 的协同作用。

2.2.2 反应温度

在 $\text{W}'\text{-V}_2\text{O}_5$ (重量比为 1.3) 催化下苯乙烯氧化反应的产率随温度而变化,见图 1 (反应条件:苯为溶剂,8 h)。反应温度在 85°C 左右时产率最高,继续升温时产率降低,这可能是温度较高时苯乙烯易于聚合的缘故。

表2 二元催化剂的组成对苯乙烯氧化反应的影响^{*}
Table 2 Effects of the Composition of Binary Catalysts on Oxidation of Styrene

composition of the catalyst		product and its yield/%	
W ⁺ /g	V ₂ O ₅ /g	benzaldehyde	acetophenone
0.2000	0	12.0	0.5
0.2000	0.1000	13.6	3.8
0.2000	0.1250	23.1	5.2
0.2000	0.1500	31.2	9.3
0.2000	0.1750	29.6	9.0
0.2000	0.2000	28.2	7.0
0.2000	0.2500	21.4	2.3
0.2000	0.3000	17.5	0.3
0	0.3000	3.2	0

^{*} reaction conditions: 80°C, 8 h; solvent: benzene

2.2.3 反应时间

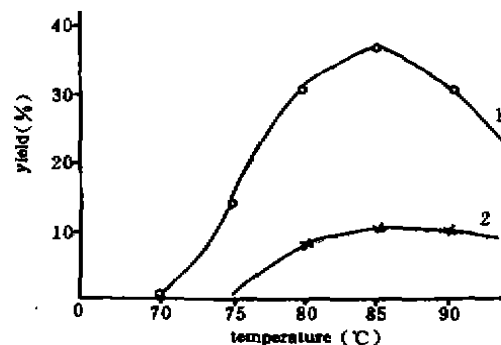
在 W⁺-V₂O₅ (重量比为 1.3) 催化下苯乙烯氧化反应的产率随时间的变化见图 2 (反应条件: 苯为溶剂, 80°C)。起初, 随着时间的延长, 产率增加较快, 但当时间超过 8 小时后, 产率随时间的变化增加幅度较小。

2.2.4 催化剂的重复使用

W⁺-V₂O₅ 催化剂在反应前后的重量和活性基本不变, 可以回收重复使用 (6 次以上)。红外和紫外光谱测试也表明反应前后催化剂的结构未发生变化。

2.3 红外光谱

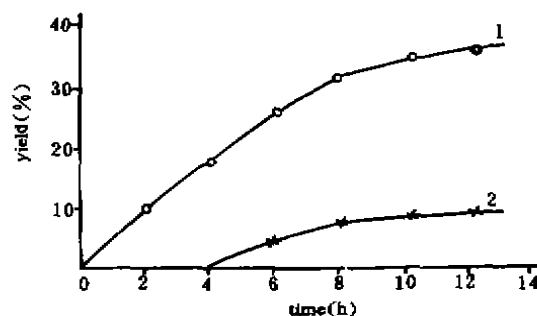
催化剂 W⁺、V₂O₅、W⁺-V₂O₅ 以及它们吸附氧气后所测的红外光谱见图 3。分析谱图可知, 催化剂 W⁺、V₂O₅、W⁺-V₂O₅ 吸附氧气后, 均在 1550—1560 cm⁻¹、1116—1120 cm⁻¹ 附近出现了新吸收峰, 它们分别相应于各催化剂与氧形成了分子氧 (O₂) 配合物、超氧配合物的 ν_{O-O} 谱带^[14]; 在 1400 cm⁻¹ 附近均出现了强的新峰, 似应归于 O₂ 部分离子化出现的 ν_{O-O} 谱带; 另外, W⁺-V₂O₅ 吸附氧的谱图中, 在 1445—1558 cm⁻¹ 处出现了连续的“杂峰”, 这可能和 W⁺-V₂O₅ 催化剂与 O₂ 发生了不同程度的配位作用有关。对 W⁺-Co₃O₄、W⁺-Ni₃O₃ 等催化剂吸附氧后所测的红外光谱中, 则未出现相应的新吸收峰。



1: benzaldehyde 2: acetophenone

图1 W⁺-V₂O₅ 催化下温度对产率的影响

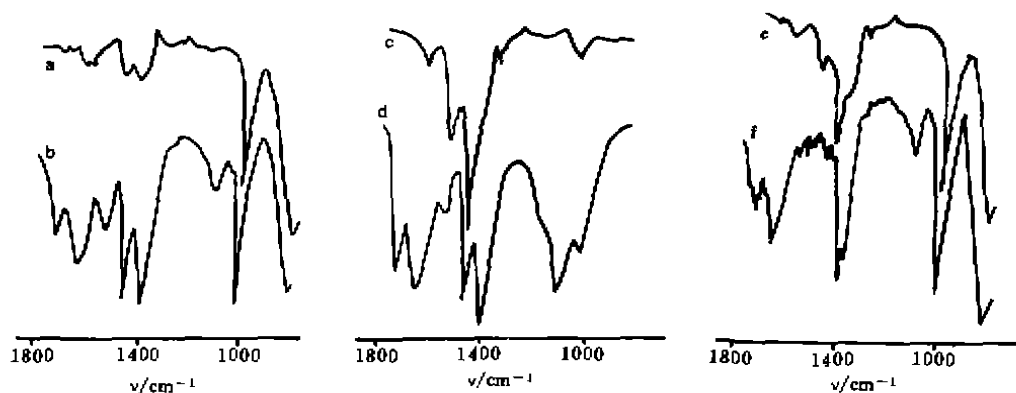
Fig. 1 Effects of temperature on yield in the presence of W⁺-V₂O₅



1: benzaldehyde 2: acetophenone

图2 W⁺-V₂O₅ 催化下时间对产率的影响

Fig. 2 Effects of time on yield in the presence of W⁺-V₂O₅



a: V_2O_5 b: $V_2O_5 + O_2$ c: W' d: $W' + O_2$ e: $W'-V_2O_5$ f: $W'-V_2O_5 + O_2$

图 3 红外吸收光谱

Fig. 3 IR absorption spectra

总之,实验结果表明了 $W'-V_2O_5$ 二元催化剂对苯乙烯的氧化有良好的催化活性,可以认为 W' 为主催化剂, V_2O_5 为共催化剂,两者共同参与催化过程,其中高价金属 $Mo(VI)$ 、 $V(V)$ 可能起着重要的作用,与氧配合形成分子氧及超氧配合物,削弱了氧分子的双键,从而使苯乙烯的氧化反应易于进行。 W' 与 V_2O_5 具有催化协同效应,而 TiO_2 对 W' 的催化活性基本无影响, Co_3O_4 、 Ni_2O_3 却使 W' 失去催化活性,对于这些物质所起的不同作用、 $W'-V_2O_5$ 的催化机理、催化剂结构与性能的关系等问题有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Takao K., Fujiwara Y., Imanaka T. et al *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1970, 43, 1153.
- [2] Takao K., Fujiwara Y., Imanaka T. et al *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1970, 43, 3898.
- [3] Lyons J. E., Turner J. O. *Tetrahedron Letters*, 1972, 29, 2903.
- [4] Shulpin G. B., Druzhinina A. N. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1991, 12, 2739.
- [5] Vedernikov A. N., Kochnev D. O., Solomonov B. N. *Zh. Obshch. Khim.*, 1992, 62, (12), 2663.
- [6] LIU Yu-Wen(刘玉文), WANG Li-Bo(王立波), WANG Xing-Qiao(王杏乔) et al *Jilin Daxue Ziran Hexue Xuebao (Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis)*, 1994, (2), 91.
- [7] ZHANG Fu-Shun(张福顺), WU Zhi-Yun(吴志芸), ZHANG Chun-Lei(张春雷) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, 1995, 16(4), 603.
- [8] Hirao Toshikazu, Mikami Satoshi, Ohshiro Yoshiki, *Synlett*, 1990, (9), 541.
- [9] CHO Young-Je, LEE Dong-Cheol, LEE Hwa-Jung et al *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1997, 18(3), 334.
- [10] Shulpin G. B., Druzhinina A. N., Kats M. M. *Neftekhimiya*, 1989, 29(5), 697.
- [11] McMillan J. W., Fischer H. E., Schwartz J. J. *Am. Chem. Soc.*, 1991, 113(10), 4014.
- [12] ZHAO Yu-Ying(赵玉英), ZHAO Ri-Ge-Tu(照日格图), Wu Di(乌迪) et al *Yingyong Huaxue (Chinese Journal of Applied Chemistry)*, 1992, 9(3), 97.
- [13] Bino A., Cotton F. A., Dori Z. et al *Inorg. Chem.*, 1978, 17, 3245.

- [14] Nakamoto K. . Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Edition. (无机和配位化合物的红外和拉曼光谱), Beijing: Chemical Industry Press, 1986, 9, p307.

OXIDATION OF STYRENE IN THE PRESENCE OF TUNGSTEN CLUSTER- V_2O_5 COMPOSITE CATALYST

ZHAO Yu-Ying DUAN Li-Mei LI Rui-Yan

(Department of Chemistry, Inner Mongolia Teachers' College for Naturalities, Tongliao 028043)

The catalytic performance of some composite catalysts for the oxidation of styrene were studied. The results show that tungsten cluster- V_2O_5 composite catalyst has remarkable catalytic activity and it can be used repeatedly without change in its weight, structure and activity. The factors that influence catalytic performance of tungsten cluster- V_2O_5 composite catalyst were discussed. The infrared spectra were measured for catalysts and ones absorbed oxygen. The results indicate that tungsten cluster and V_2O_5 can form molecular oxygen (O_2) complexes and superoxide ion (O_2^-) complexes with oxygen.

Keywords: tungsten cluster divanadium pentoxide styrene oxidation catalysis