

钒钼杂多酸盐相转移催化环戊烯氧化制备戊二醛

张旭征^a 于凤丽^{*,b} 袁冰^b 解从霞^b 于世涛^{*,a}^(a) 青岛科技大学化工学院 生态化工国家重点实验室培育基地 青岛 266042^(b) 青岛科技大学化学分子与工程学院 青岛 266042

摘要 设计合成了一系列含高价态钼、钒等金属的杂多酸类相转移催化剂,用于催化环戊烯(CPE)氧化制备戊二醛的反应,筛选出催化活性最优的咪唑基钼钒酸盐催化剂 $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$,并对溶剂种类、 H_2O_2 用量、催化剂用量、反应温度、时间等进行了条件优化。在优化的反应条件 $[V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{水})=4:1, n(\text{Cat.}):n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{CPE})=1:170:41.6, 50\text{ }^\circ\text{C}, 6\text{ h}]$ 下,得到了88.7%的环戊烯转化率和62.1%的戊二醛选择性,并且催化剂在经过7次循环使用后仍能保持较高的催化活性。

关键词 过氧化氢; 环戊烯; 戊二醛; 相转移催化; 杂多酸离子液体

Phase Transfer Catalytic Oxidation of Cyclopentene to Glutaraldehyde by Vanadium Molybdenum Heteropolyacid Salts

Zhang, Xuzheng^a Yu, Fengli^{*,b} Yuan, Bing^b Xie, Congxia^b Yu, Shitao^{*,a}^(a) State Key Laboratory Base of Eco-chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042^(b) College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042

Abstract A series of heteropolyacid phase transfer catalysts containing high-valent molybdenum, vanadium and other metals were designed and synthesized to catalyze the oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde, and the best imidazolyl molybdate-vanadate catalyst $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$ was screened out. The conditions of solvent type, H_2O_2 dosage, catalyst dosage, reaction temperature and time were optimized. Under the optimized reaction conditions $[V(\text{ethyl acetate}):V(\text{water})=4:1, n(\text{Cat.}):n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{CPE})=1:170:41.6, 50\text{ }^\circ\text{C}, 6\text{ h}]$, 88.7% cyclopentene conversion and 62.1% glutaraldehyde selectivity were obtained, and the catalyst still maintained high catalytic activity after 7 cycles of use.

Keywords hydrogen peroxide; cyclopentene; glutaraldehyde; phase transfer catalysis; heteropolyacid ionic liquid

戊二醛(GA)是重要的化工中间体及精细化工产品,它不仅是广谱的杀菌剂,而且在制革工业、石油化工、造纸、金属加工和油田注水中也得到了广泛应用^[1]。戊二醛的合成方法主要包括吡喃法、吡啶法、戊二酸法、环戊烯氧化法和戊二醇氧化法等,目前最受关注的是 H_2O_2 氧化法,其具有操作简单、成本低廉、副产物为水等优点,被广泛应用于各种工艺路线中,对实现戊二醛的工业化生产有重要意义^[2-3]。

目前国内外最新的研究较多采用多相催化氧化,催化剂通常为含钨、钼等元素的多相催化剂,该类催化剂的催化活性较高,通常能得到较高的环戊烯转化率,缺

点是其目标产物戊二醛的选择性较低^[4-6],而在均相体系中,反应的温度和压力条件适中,转化率和收率也较高,但是均相催化反应结束后催化剂不易回收,因此要想实现催化体系的高效催化以及催化剂的高效回收利用,仍需进一步探究^[7]。

离子液体因其热稳定性高、结构可设计、易于调控等独特的优点,受到了学术界的广泛关注^[8-9]。鉴于 H_2O_2 氧化环戊烯制备戊二醛的反应需要在有机/水两相中进行,依据离子型催化剂具有的潜在相转移催化特性的原理,设计了以下过程:反应开始前,催化剂不溶于含有环戊烯的有机相,当加入 H_2O_2 后,催化剂立即与

* Corresponding authors. E-mail: yufliqst@163.com; yushitaoqst@126.com

Received September 21, 2022; revised October 14, 2022; published online December 14, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21878166) and the Natural Science Foundation of Shandong Province (No. ZR2020MB131).

国家自然科学基金(No. 21878166)和山东省自然科学基金(No. ZR2020MB131)资助项目。

H_2O_2 作用, 形成可进入到有机相的氧化活性物种, 使环戊烯氧化反应在均相中迅速进行, 生成的戊二醛快速进入水相; 反应结束, 催化剂从有机相中析出, 又恢复到起始状态, 此时即可烘干回收催化剂, 用于下一次的反应. 目标催化剂以钒、钼杂多酸根为阴离子, 结合含有不同长度烷基链的吡啶、咪唑阳离子, 筛选出的最优催化剂 $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$ 实现了环戊烯体系的高选择性催化及催化剂高效回收^[10].

1 结果与讨论

1.1 催化剂的催化性能

由表 1 可知, 在反应体系中不加入催化剂时, 环戊烯基本不会发生转化(Entry 1). 当以吡啶基八钼酸盐催化反应时, 环戊烯只有 58.5% 的转化率和较低的戊二醛选择性(Entry 2). 为了考察酸强度的影响, 增加了催化剂中取代氢质子的个数, 结果表明酸强度的增加对目标产物并无正向作用, 反而促进了环氧产物的酸性水解, 导致副产物环戊二醇的选择性上升. 相反, 较低的酸强度明显地抑制了环氧化合物到环戊二醇的反应路线, 提高了目标产物的选择性(Entries 3, 4). 于是又在八钼酸盐的基础上进行高价态金属钒的掺杂来考察氧化性的影响, 结果发现掺杂金属钒的催化剂表现出更高的催化活性, 这主要是因为其氧化能力的提高很好地促进了环氧化合物的氧化开环, 从而使目标产物的选择性上升(Entry 5), 并且阳离子为咪唑基团相较吡啶基团有了更高的环戊烯转化率以及更高的戊二醛选择性(Entry 6). 为使催化剂能更好地回收, 进一步考察了咪唑基团上烷基链长短对反应的影响. 当碳链长度较短时环戊烯的转化率有所降低, 这是因为催化剂油溶性较差不能很好地进入有机相催化反应(Entry 7), 但同时较长的碳链虽然使其催化活性有所增加, 但是催化剂的回收率会有所降低(Entry 8). 综上所述, 筛选出既具有较高催化活性又同时具有较好回收率的催化剂为 $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$.

表 1 不同催化剂对催化性能的影响^a

Table 1 Effects of different catalysts on the catalytic performance

Entry	Catalyst	Acid strength/mV	Conversion/%	Selectivity/%		
				Glutaraldehyde	Cyclopentanediol	Others
1			2			
2	$[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NC}_5\text{H}_5]_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$	145	58.5	32.4	40.1	27.5
3	$[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NC}_5\text{H}_5]_3\text{HMo}_8\text{O}_{26}$	158	52.0	31.3	40.5	28.2
4	$[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NC}_5\text{H}_5]\text{H}_3\text{Mo}_8\text{O}_{26}$	209	55.9	30.7	45.2	24.1
5	$[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NC}_5\text{H}_5]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$	24	83.2	51.6	43.7	4.7
6	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$	34	88.7	62.1	32.2	5.7
7	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$	37	77.9	57.1	30.3	12.6
8	$[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$	29	90.1	61.3	34.5	4.2

^a Reaction conditions: 4 mL of ethyl acetate and 1 mL of water, 45 °C, $n(\text{Cat.}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{CPE}) = 1 : 170 : 41.6$, 8 h; Acid strength determination conditions: 0.08 mmol, 10 mL of DMSO.

1.2 催化剂表征

如图 1 所示, a, b 曲线分别为催化剂 $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$ 反应前后的 FT-IR 红外表征. 谱线中 3142, 3105, 2925, 1566, 1461, 1158 cm^{-1} 归属为 N-丁基咪唑阳离子的特征峰. Mo—O 键的伸缩振动出现在 935 cm^{-1} , V—O 键的伸缩振动出现在 894 cm^{-1} , 在 500~840 cm^{-1} 的范围内对应 Mo—O—Mo 和 Mo—O—V 的反对称和对称变形振动, 并且催化剂在反应前后的红外谱图基本一致, 说明该催化剂在环戊烯体系中具有良好的稳定性.

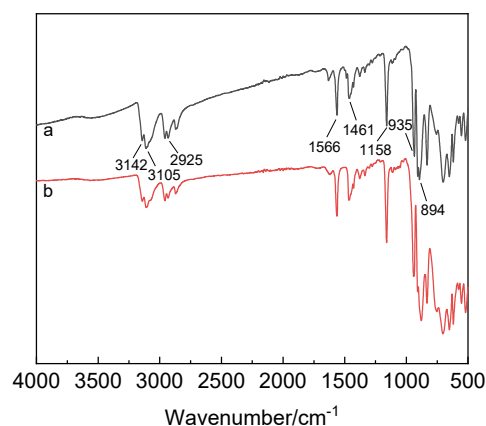


图 1 催化剂 $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$ 反应前后的 FT-IR 光谱

Figure 1 FT-IR spectra of catalyst $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$ before and after reaction

图 2 为催化剂 $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$ 的核磁共振氢谱, 该 ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) 谱图中各峰的归属分别为 δ 0.89 (t, $J=7.4$ Hz, 3H), 1.27 (h, $J=7.5$ Hz, 2H), 1.83~1.73 (m, 2H), 3.91 (s, 3H), 4.24 (t, $J=7.1$ Hz, 2H), 7.71 (d, $J=1.9$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J=1.9$ Hz, 1H), 9.08 (s, 1H). 由图 2 可知, 其中峰 a 的化学位移为 δ 0.89 左右, 三重峰, 有 3 个 H, 是烷基链端的甲基氢; 峰 b 化学位移在 δ 1.27 左右, 有 2 个 H, 是烷基链中间的亚甲

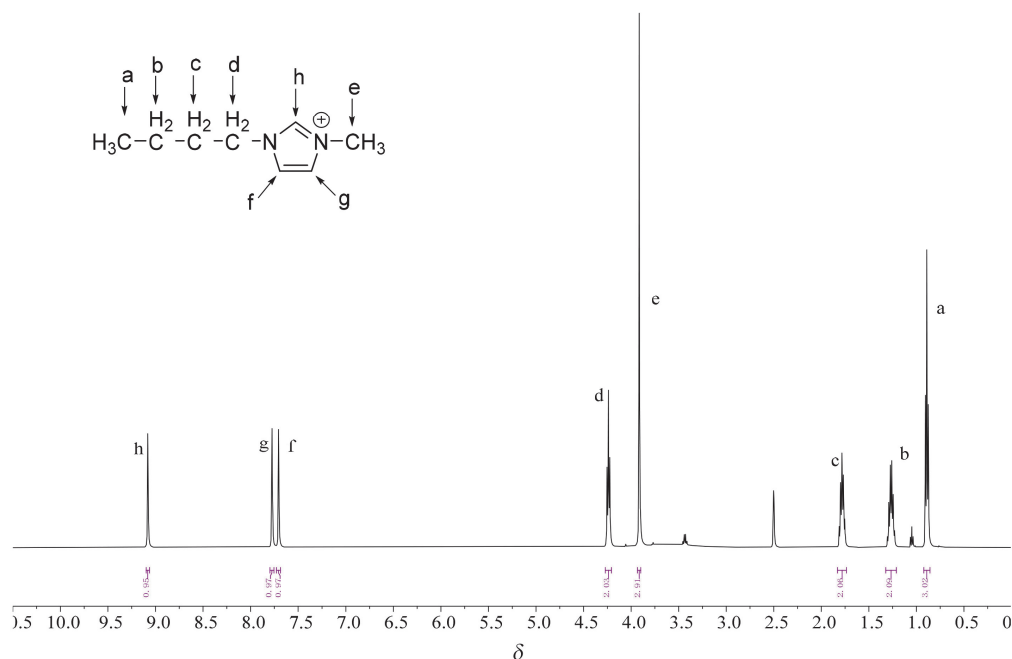


图2 催化剂 $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$ 的 ^1H NMR
Figure 2 ^1H NMR spectrum of the catalyst $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$

基氢；峰c化学位移在 δ 1.77左右，有2个H，是与N相连的烷基链上第二个亚甲基氢；峰d的化学位移在 δ 4.24左右，含有2个H，是与N相连的烷基链上第一个亚甲基氢；峰e的化学位移在 δ 3.91左右，有3个氢，是与N相连的甲基氢；峰f、g、h分别归于咪唑环上的氢。由图3可知，催化剂 $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$ 的初始热分解温度为300 $^\circ\text{C}$ ，在300 $^\circ\text{C}$ 时质量损失30%，是咪唑环的率先分解；随着温度的继续升高，在达到800 $^\circ\text{C}$ 质量损失5%，归因于催化剂阴离子部分的分解。总体催化剂具有较高的热稳定性。

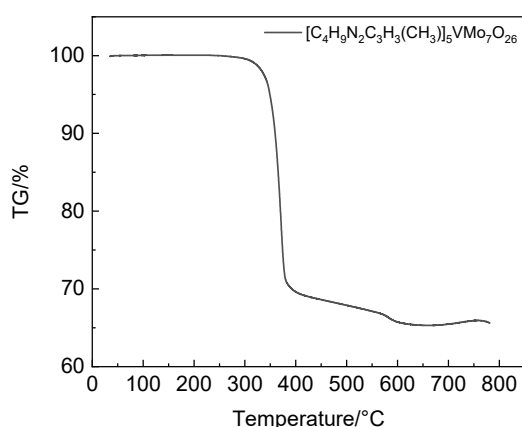


图3 催化剂 $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$ 的TG曲线
Figure 3 TG curve of the catalyst $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$

图4为催化剂 $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$ 的X射线衍射图，清楚地显示了产物的结晶性质，其反射峰主

要存在于 $7^\circ\sim 10^\circ$ ， $14^\circ\sim 16^\circ$ ， $22^\circ\sim 30^\circ$ 三个 2θ 范围内，表明即使在一级结构中引入了钒， $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$ 仍保持着八钼酸结构^[11]。

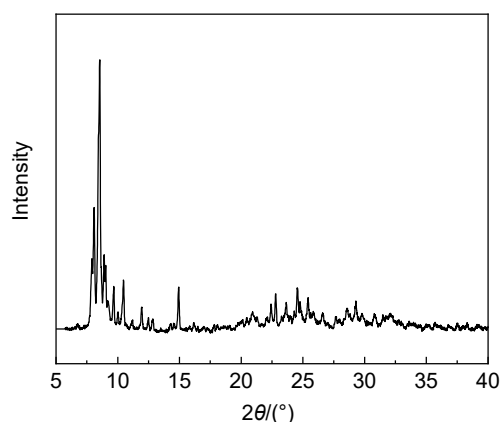


图4 催化剂 $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$ 的XRD谱图
Figure 4 XRD spectrum of the catalyst $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$

1.3 反应条件优化

对 $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$ 催化的环戊烯体系进行条件优化，以获得更高的戊二醛收率。

1.3.1 油水比对反应的影响

反应体系的溶剂对催化活性有重要影响。由文献可知，水通过促进催化剂活性组分过氧配合物的形成，在加速催化烯烃氧化中起关键作用，并且产物戊二醛能更好地保存在水相，而底物环戊烯的催化氧化过程需要油相条件^[12]。为了更好地考察催化剂的相转移能力，设计

了不同油水比之下的催化实验,即不同体积比的乙酸乙酯与水作为溶剂.由表2可知,水相的增加会显著地降低戊二醛的选择性,因为在水相条件下更容易发生环氧化化合物的水解,生成环戊二醇从而降低戊二醛的选择性,但缺少水相并不利于相转移过程的进行和氧化反应的开始.结合表2,当油水体积比为4:1时反应效果相对最好,过程中能明显地观察到催化剂从不溶到加入 H_2O_2 后逐渐溶解,到反应结束又析出的过程,并且在反应结束后离心,催化剂沉淀于最下层,油相水相分层明显.综上,此处选择最佳油水体积比为4:1.

表2 不同油/水比对反应的影响^a

Table 2 Influence of different oil/water ratios on the reaction

Ethyl acetate/mL	Water/mL	CPE conversion/%	GA selectivity/%
5	0	89.1	47.2
4	1	88.5	61.9
3	2	83.0	55.2
2	3	78.2	53.6
1	4	70.6	44.1

^a Reaction conditions: 45 °C, $n(\text{Cat.}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{CPE}) = 1 : 170 : 41.6$, 6 h

1.3.2 过氧化氢用量对反应的影响

图5为过氧化氢用量与环戊烯转化率和戊二醛选择性之间的关系.由图可知,随着 H_2O_2 用量增加,底物转化率和戊二醛选择性均逐渐提高,戊二醛选择性在过氧化氢与底物物质的量比为4.1:1时达到最大值,随后降低.其主要原因是当 H_2O_2 的用量较低时,环戊烯的转化效率低且只发生部分氧化,反应生成中间环氧化合物,随着 H_2O_2 用量的增加,氧化逐渐完全至戊二醛,但如果 H_2O_2 量继续增加,反应更倾向于深度氧化生成酸,从而降低戊二醛的选择性.所以 H_2O_2 最佳用量为5.1 mmol,即 $n(\text{Cat.}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{CPE}) = 1 : 170 : 41.6$.

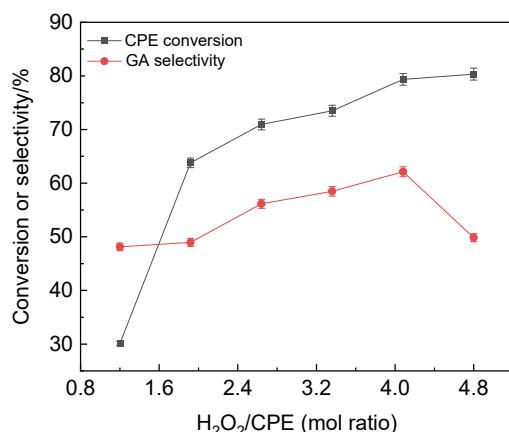


图5 过氧化氢用量对反应的影响

Figure 5 Influence of hydrogen peroxide dosage on the reaction
Reaction conditions: 4 mL of ethyl acetate and 1 mL of water, 45 °C, 6 h

1.3.3 催化剂用量对反应的影响

考察了催化剂用量对环戊烯转化率和戊二醛选择性的影响,如图6所示,当催化剂的用量从0.01 mmol增加到0.03 mmol时,环戊烯的转化率显著提高,主要是因为足量的催化剂可以与环戊烯充分接触,接触面积越大反应速率越快,但催化剂过量时易发生团聚现象,反而不利于反应的进行,综上催化剂的最佳用量为0.03 mmol.

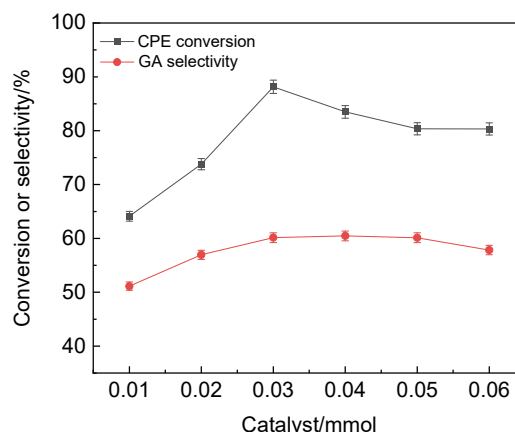


图6 催化剂用量对反应的影响

Figure 6 Influence of the catalyst dosage on the reaction
Reaction conditions: 4 mL of ethyl acetate and 1 mL of water, $n(\text{Cat.}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{CPE}) = 1 : 170 : 41.6$, 45 °C, 6 h

1.3.4 温度对反应的影响

考察了不同温度下环戊烯的转化率和戊二醛选择性的变化关系.由图7可知,反应温度在45 °C之前时,环戊烯转化率和戊二醛选择性均呈上升趋势,并在45 °C时达到最大值,之后便开始呈现下降趋势,其主要原因是随着温度的升高, H_2O_2 与催化剂充分反应,其

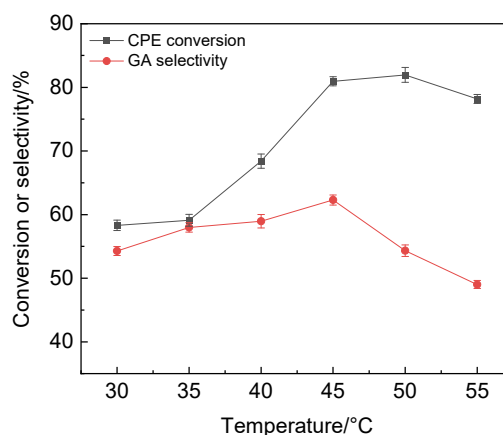


图7 反应温度对反应的影响

Figure 7 Influence of reaction temperature on the reaction
Reaction conditions: 4 mL of ethyl acetate and 1 mL of water, $n(\text{Cat.}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{CPE}) = 1 : 170 : 41.6$, 6 h

产生的活性组分中间体提供了断裂环戊烯双键和进一步催化氧化的能量,但随着温度的继续升高, H_2O_2 开始发生分解,催化活性组分减少导致戊二醛选择性变低.所以确定 45°C 为最佳反应温度.

1.3.5 时间对反应的影响

图8为反应时间与环戊烯转化率和戊二醛选择性之间的关系.环戊烯转化率随着反应时间的延长逐渐增加,当反应时间为6 h时,戊二醛选择性可达到62.1%,随后选择性下降,在反应时间为8 h时降低至54.6%,12 h时降至46.5%,这是因为随着反应时间的持续增加,戊二醛逐渐被深度氧化生成了戊醛酸、戊二酸等一系列副产物.综合比较转化率和戊二醛选择性,最终确定6 h为最佳反应时间.

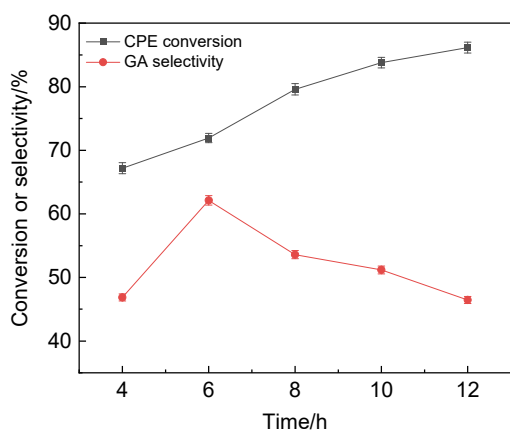


图8 反应时间对反应的影响

Figure 8 Influence of reaction time on the reaction

Reaction conditions: 4 mL of ethyl acetate and 1 mL of water, $n(\text{Cat.}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{CPE}) = 1 : 170 : 41.6$, 45°C , 6 h

1.4 催化剂的回收利用

催化剂的循环利用性对考察催化剂的性能来说意义重大,在最佳反应条件下反应结束后,催化剂以沉淀的形式存在于水层底部,对反应体系静置处理便可实现催化剂96%的回收.将回收后的催化剂烘干并收集进行重复实验(图9).由图1的红外表征可知,催化剂在反应前后结构稳定,即循环多次后,环戊烯转化率的降低主要是由分离过程催化剂质量少量损失所致,在七次循环后将催化剂的质量补充至初始质量,发现其环戊烯转化率上升到88%,以上表明催化剂具有良好的循环利用性.

1.5 环戊烯催化氧化机理

图10是配备衰减全反射(ATR)探头的红外光谱仪对反应体系进行连续在线采集的红外光谱图, 1040 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{H}$ 键面内弯曲振动,归因于环戊烯的 $\text{CH}=\text{CH}$ 键. 1240 cm^{-1} 处为乙酸乙酯的 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动,

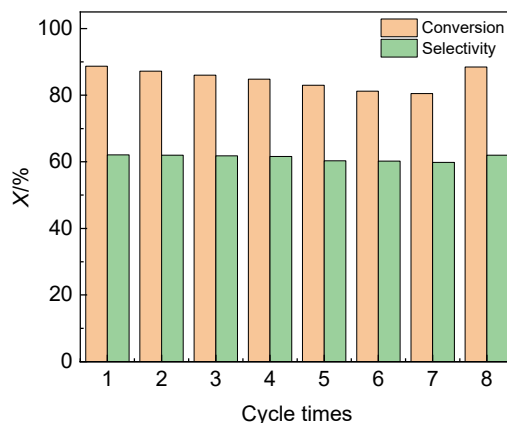


图9 催化剂在反应中的可重复使用性

Figure 9 Reusability of the catalyst on the reaction

Reaction conditions: 4 mL of ethyl acetate and 1 mL of water, $n(\text{Cat.}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{CPE}) = 1 : 170 : 41.6$, 45°C , 6 h

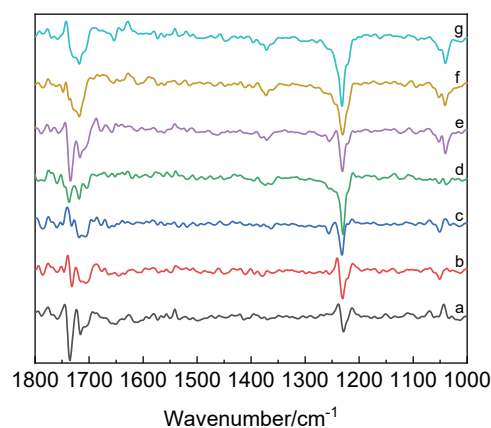
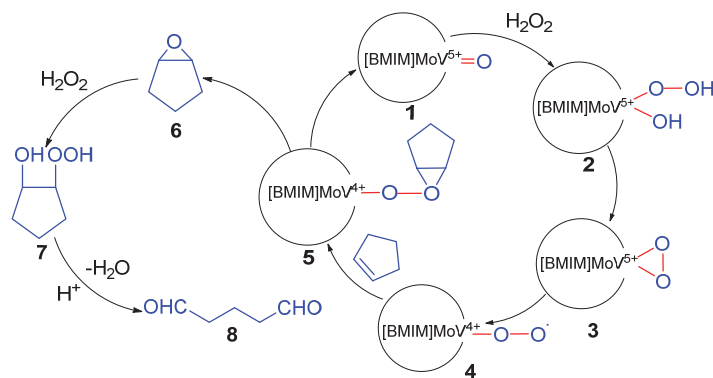


图10 环戊烯反应体系的连续在线 FT-IR 光谱

Figure 10 Continuous on-line FT-IR spectra of cyclopentene reaction system

Reaction time: a, 0 min; b, 5 min; c, 10 min; d, 15 min; e, 20 min; f, 25 min; g, 30 min

1740 cm^{-1} 为乙酸乙酯 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动.谱线自下向上分析,随着反应的初步进行,在 1250 cm^{-1} 出现了 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键的反对称伸缩振动,以及 1050 cm^{-1} 处 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键的对称伸缩振动,这与初步产物环氧化合物的生成有关.反应进行到20 min时,在 1360 cm^{-1} 处观察到了归属于戊二醛的 $\beta\text{-CH}_2$ 的伸缩振动,并且 1730 cm^{-1} 处的峰变宽,可能是因为戊二醛醛基的 $\text{C}=\text{O}$ 键与酯基中的 $\text{C}=\text{O}$ 键有所重叠导致,以上表明反应体系在20 min时产生了目标产物戊二醛^[13].综上所述,结合连续在线采集红外光谱图和已报道的文献,推测的环戊烯氧化制备戊二醛的路线如 Scheme 1 所示.首先,催化剂 **1** 在 H_2O_2 的氧化作用下形成了不稳定的钪羟基-氢过氧化物物种 **2**,并进一步得到可能的活性组分氧化活性物种 **3**,**3** 接着以中间体 **4** 的形态存在,这种氧化形态会迅速和加入的环戊烯反应,形成金属过氧环戊烯中间体 **5**,



图式 1 CPE 选择性氧化成 GA 的可能反应机理

Scheme 1 Possible reaction mechanism of CPE selective oxidation to GA

之后中间体 **5** 中氧原子之间的键断裂, 形成环氧化合物 **6**, 环氧化合物继续与 H_2O_2 作用形成了 β -羟基环戊基过氧化氢 **7**, 之后在酸性条件下进行脱水反应得到目标产物戊二醛 **8**^[14].

2 结论

设计合成了一系列钼钒杂多酸盐相转移催化剂, 并首次应用于环戊烯氧化制备戊二醛的反应, 筛选出具有较高催化活性并具有良好的循环利用性能的杂多酸盐催化剂 $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$. 优化出最佳反应条件为: $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{水})=4:1$, $n(\text{Cat}):n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{CPE})=1:170:41.6$, $45\text{ }^\circ\text{C}$, 6 h . 在此条件下环戊烯的转化率为 88.7% , 目标产物戊二醛的选择性为 62.1% . 催化剂在七次循环后, 戊二醛的选择性仍能保持在 60% 以上. 该催化体系克服了目前环戊烯氧化制备戊二醛工艺中, 高的催化活性和良好的催化剂回收性能不可兼得的问题, 为戊二醛的绿色高效制备提供了一条新路线, 并为杂多酸类相转移催化剂在其他氧化反应中的应用提供了有效借鉴.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

GC-9790 型气相色谱仪(浙江福立分析仪器有限公司); 核磁共振波谱仪型号 Agilent DD2-500 MHz(美国 Agilent 公司); 7890A/5975C 型色谱-质谱分析仪(美国 Agilent 公司); SDTQ600 型热重-差热分析仪(美国 TA 公司); Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔公司).

乙腈(分析纯)、环己酮(分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司; 乙酸乙酯(分析纯)购自天津市富宇精细化工有限公司; 钼酸钠二水合物($w=99.9\%$)、环戊烯($w=98\%$)、正丁基溴化吡啶($\text{C}_9\text{H}_{14}\text{BrN}$, $w=99.9\%$)、戊

二醛($w=50\%$ in water)、1-己基溴化吡啶($\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{BrN}$, $w=98\%$)、硫酸氧钒($w=17\%\sim 23\%\text{ V}$)、1-己基-3-甲基溴化咪唑啉($\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{BrN}_2$, $w=99.9\%$)、1-丁基-3-甲基氯化咪唑啉($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClN}_2$, $w=99.9\%$)购自上海市泰坦科技股份有限公司; 磷酸(分析纯)、氯代十六烷基吡啶($\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN}$, $w=98\%$)、三氧化钼($w=99.9\%$)、五氧化二钒($w=99.9\%$)、磷酸氢二钠($w=99\%$)、1-辛基咪唑($\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2$, $w=99\%$)购自上海麦克林生化科技有限公司; 偏钒酸钠($w=99.9\%$)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司.

3.2 实验方法

3.2.1 催化剂的制备

催化剂 $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NC}_5\text{H}_5]_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 、 $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NC}_5\text{H}_5]_3\text{H-Mo}_8\text{O}_{26}$ 、 $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NC}_5\text{H}_5]_3\text{H}_3\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 参照文献方法制备^[15]. 以合成四吡啶基钼酸盐催化剂($[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NC}_5\text{H}_5]_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$)举例, 向 50 mL 三口烧瓶中加入 10 mL 去离子水, 升温至 $70\text{ }^\circ\text{C}$, 将含有 0.005 mol 钼酸钠二水合物的 4 mL 水溶液和 1.9 mL 质量分数为 12% 的稀盐酸混合物滴加至三口烧瓶中, 在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌下加入 2.2700 g 正己基溴化吡啶, 此时瓶中立即形成一种黄绿色沉淀物, 连续搅拌 2 h 后, 抽滤、水洗、干燥, 得到 $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NC}_5\text{H}_5]_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 固体.

催化剂 $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NC}_5\text{H}_5]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$ 、 $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$ 、 $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$ 参照文献方法制备^[16]. 以合成五正己基吡啶钒钼酸盐($[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NC}_5\text{H}_5]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$)举例, 首先, 取 40 mL 的去离子水加入三口烧瓶中, 在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热, 称取 1.6936 g 的 $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体粉末和 0.2000 g 的 $\text{VOSO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$, 将两种反应物倒入装有 40 mL 去离子水的三口烧瓶中, 加热搅拌至完全溶解后, 加入 0.7 mL 质量分数为 $36\%\sim 38\%$ 的浓盐酸, 调节温度至 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 加入 0.1 mL 质量分数为 30% 的 H_2O_2 , 溶液颜色由深紫色变为橙色. 之后升温至溶液沸腾, 煮沸 1

min, 再用 NaOH 溶液将 pH 调至 3.1. 冷却后取上述橙色溶液于三口烧瓶, 升温至 60 °C, 加入 0.2442 g 正己基溴化吡啶, 立即形成一种黄色沉淀物, 连续搅拌 4 h 后反应结束. 抽滤、水洗、干燥, 得到 $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NC}_5\text{H}_5]_5\text{V-Mo}_7\text{O}_{26}$ 固体催化剂.

3.2.2 催化反应

同样以吡啶基钼酸盐 $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NC}_5\text{H}_5]_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 催化剂催化反应为例, 首先, 向配有球形冷凝管的 50 mL 三口烧瓶中加入 0.0552 g $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NC}_5\text{H}_5]_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 催化剂, 量取 4 mL 乙酸乙酯、1 mL 去离子水(即油水体积比为 4 : 1)加入烧瓶中作为反应溶剂, 然后加入 152 μL 30% H_2O_2 到三口烧瓶中, 在 35 °C 下持续搅拌 10 min, 使 H_2O_2 对催化剂进行充分活化形成氧化活性物种. 10 min 后取 110 μL 环戊烯加入反应液中, 此时 $n(\text{Cat.}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{CPE}) = 1 : 50 : 41.6$, 该条件下持续反应 6 h. 待反应结束后, 将三口烧瓶中产物倒入离心管中, 对产物离心, 可以观察到离心管中出现明显的分层现象, 上层为乙酸乙酯相, 中间层为水相, 下层为析出的催化剂固相, 另取离心管将上层油相倾出, 中间水相用氯仿等体积(1 : 1)多次萃取. 萃取后静置分层, 将下层氯仿相转入到乙酸乙酯相中, 混合均匀, 以环己酮为内标物, 用氢火焰离子化检测器的气相色谱质谱仪进行定性定量分析.

1-甲基-3-丁基咪唑钒钼酸盐 $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{V-Mo}_7\text{O}_{26}$: ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.08 (s, 1H), 7.78 (d, $J=1.9$ Hz, 1H), 7.71 (d, $J=1.9$ Hz, 1H), 4.24 (t, $J=7.1$ Hz, 2H), 3.91 (s, 3H), 1.83~1.73 (m, 2H), 1.30~1.23 (m, 2H), 0.89 (t, $J=7.4$ Hz, 3H); IR (KBr) ν : 3142, 3105, 2925, 1566, 1461, 1158, 935, 894, 626 cm^{-1} .

正己基吡啶八钼酸盐 $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NC}_5\text{H}_5]_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$: ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.08 (d, $J=6.0$ Hz, 2H), 8.58 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 8.14 (t, $J=7.0$ Hz, 2H), 4.58 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 1.88 (tt, $J=7.3$, 7.2 Hz, 2H), 1.26~1.19 (m, 6H), 0.82 (t, $J=6.6$ Hz, 3H); IR (KBr) ν : 3063, 2922, 1636, 1487, 1172, 522 cm^{-1} .

正己基吡啶一氢八钼酸盐 $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NC}_5\text{H}_5]_3\text{HMo}_8\text{O}_{26}$: ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.07 (d, $J=6.0$ Hz, 2H), 8.58 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 8.14 (t, $J=7.0$ Hz, 2H), 4.56 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 1.89 (tt, $J=7.3$, 7.2 Hz, 2H), 1.25~1.19 (m, 6H), 0.82 (t, $J=6.6$ Hz, 3H); IR (KBr) ν : 3060, 2922, 1657, 1487, 1172, 523 cm^{-1} .

正己基吡啶三氢八钼酸盐 $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NC}_5\text{H}_5]_3\text{H}_3\text{Mo}_8\text{O}_{26}$: ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.06 (d, $J=5.9$ Hz, 2H), 8.58 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 8.13 (t, $J=7.0$ Hz, 2H), 4.57 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 1.89 (tt, $J=7.4$, 7.3 Hz, 2H),

1.28~1.21 (m, 6H), 0.83 (t, $J=6.7$ Hz, 3H); IR (KBr) ν : 3066, 2922, 1657, 1488, 1172, 522 cm^{-1} .

正己基吡啶钼钒酸盐 $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NC}_5\text{H}_5]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$: ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.09 (d, $J=5.8$ Hz, 2H), 8.60 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 8.17 (t, $J=6.8$ Hz, 2H), 4.65 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 1.91 (tt, $J=7.2$, 7.1 Hz, 2H), 1.29~1.18 (m, 6H), 0.80 (t, $J=6.2$ Hz, 3H); IR (KBr) ν : 3147, 3053, 2956, 1572, 1439, 935, 894, 625 cm^{-1} .

1-甲基-3-乙基咪唑钒钼酸盐 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{V-Mo}_7\text{O}_{26}$: ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.31 (s, 1H), 7.83 (d, $J=1.9$ Hz, 1H), 7.74 (d, $J=1.8$ Hz, 1H), 4.19 (q, $J=7.3$ Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 1.37 (t, $J=7.3$ Hz, 3H); IR (KBr) ν : 3144, 3105, 2920, 1461, 1159, 936, 894 cm^{-1} .

1-甲基-3-辛基咪唑钒钼酸盐 $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$: ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.07 (s, 1H), 7.74 (d, $J=1.9$ Hz, 1H), 7.68 (d, $J=1.9$ Hz, 1H), 4.18 (t, $J=7.1$ Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 1.77~1.72 (m, 2H), 1.27~1.20 (m, 10H), 0.87 (t, $J=7.3$ Hz, 3H); IR (KBr) ν : 3145, 3105, 2925, 1462, 1158, 930, 895, 625 cm^{-1} .

戊二醛: GC-MS (70 eV) m/z (%): 41.1, 43.1, 44.1, 57.0, 72.0, 81.0, 82.0, 100.0.

环戊二醇: GC-MS (70 eV) m/z (%): 41.1, 43.1, 44.0, 55.1, 56.0, 57.0, 83.0, 84.0, 97.9.

辅助材料(Supporting Information) 催化剂 $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NC}_5\text{H}_5]_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 、 $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NC}_5\text{H}_5]_3\text{HMo}_8\text{O}_{26}$ 、 $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NC}_5\text{H}_5]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$ 、 $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NC}_5\text{H}_5]_3\text{H}_3\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 、 $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NC}_5\text{H}_5]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$ 、 $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)]_5\text{VMo}_7\text{O}_{26}$ 的红外谱图和核磁共振氢谱, 以及主要产物戊二醛、1,2-环戊二醇的质谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Song, X. Y.; Guo, J. W.; Cui, Y. D.; Zhang, K. *Fine Petrochem.* **1999**, 16, 46 (in Chinese). (宋晓锐, 郭建维, 崔英德, 张昆, 精细石油化工, **1999**, 16, 46.) (b) Jiang, Z. H. *Petrochem. Ind. Appl.* **2009**, 28, 8 (in Chinese). (江镇海, 石油化工应用, **2009**, 28, 8.) (c) Jiang, Z. H. *Shanghai Chem. Ind.* **2009**, 34, 33 (in Chinese). (江镇海, 上海化工, **2009**, 34, 33.)
- [2] (a) Li, X. C.; Chen, J. F.; Li, S. Y.; Zhang, Z. Z. *Chem. Ind. Eng. Prog.* **2002**, 22, 222 (in Chinese). (李兴存, 陈进富, 李术元, 张忠智, 化工进展, **2002**, 22, 222.) (b) Li, Y.; Zhang, C. P. *Chem. Intermed.* **2002**, 2, 8 (in Chinese). (刘颖, 张传平, 化工中间体, **2002**, 2, 8.) (c) Chen, M. M.; Fang, Y. X.; Zhang, Y. C. *Guangzhou Chem. Ind.* **2003**, 31, 51 (in Chinese). (陈敏敏, 方岩雄, 张永成, 广州化工, **2003**, 31, 51.) (d) Zhang, X. X.; Song, Y. Y.; Li, M. *Chem. Technol. Mark.* **2005**, 28, 13 (in Chinese). (张学旭, 宋云英, 李明, 化工科技市场, **2005**, 28, 13.) (e) Hao, C. L. *Chem. Technol. Mark.* **2010**, 33, 38 (in Chinese).

- (郝春来, 化工科技市场, **2010**, 33, 38.)
- [3] (a) Yan, Q. D.; Gao, J. R. *Chem. Times* **2007**, 21, 57 (in Chinese).
(闫启东, 高建荣, 化工时刊, **2007**, 21, 57.)
(b) Qian, B. Z.; Zhu, J. F. *Petrochem. Technol. Appl.* **2008**, 26, 86 (in Chinese).
(钱伯章, 朱建芳, 石化技术与应用, **2008**, 26, 86.)
- [4] (a) Jin, R.; Xia, X.; Dai, W.; Deng, J. F.; Li, H. *Catal. Lett.* **1999**, 62, 201.
(b) Jin, R.; Xia, X.; Xue, D.; Deng, J. F. *Chem. Lett.* **1999**, 28, 371.
(c) Chen, H.; Dai, W. L.; Deng, J. F. *Catal. Lett.* **2002**, 81, 131.
- [5] Wu, P. *Ph.D. Dissertation*, Hebei University of Technology, Shijiazhuang, **2013** (in Chinese).
(吴鹏, 博士论文, 河北科技大学, 石家庄, **2013**.)
- [6] Zhang, J.; Mai, J.; Chen, J.; Wang, X.; Mai, Y. *ChemistrySelect* **2022**, 7, 4.
- [7] (a) Furukawa, H.; Nakamura, T.; Inagaki, H. *Chem. Lett.* **1988**, 17, 877.
(b) Lee, K. Y.; Itoh, K.; Hashimoto, M.; Mizuno, N.; Misono, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 82, 583.
- [8] Amarasekara, A. S. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 6133.
- [9] (a) Wang, Z. N.; Wang, J. Y.; Si, Y. H. *Chem. Ind. Eng. Prog.* **2008**, 28, 1057 (in Chinese).
(王仲妮, 王洁莹, 司友华, 化学进展, **2008**, 28, 1057.)
(b) Zhang, S. J.; Liu, X. M.; Yao, X. Q. *Sci. China, Ser. B: Chem.* **2009**, 39, 1134 (in Chinese).
(张锁江, 刘晓敏, 姚晓倩, 中国科学 B 辑: 化学, **2009**, 39, 1134.)
(c) Jiang, P. P.; Li, X. T.; Leng, Y.; Zhang, P. B. *Chem. Ind. Eng. Prog.* **2014**, 33, 2815 (in Chinese).
(蒋平平, 李晓婷, 冷炎, 张萍波, 化工进展, **2014**, 33, 2815.)
- [10] Ding, Y. N.; Xie, C. X.; Yu, F. L. *Chem. Bull.* **2019**, 82, 231 (in Chinese).
(丁亚男, 解从霞, 于凤丽, 化学通报, **2019**, 82, 231.)
- [11] Zhang, C. J.; Liu, X.; Cui, G. N.; Dong, L. M.; Sui, F. Y.; Pang, H. *J. Mol. Struct.* **2022**, 8, 15.
- [12] Verma, S.; Joshi, A.; De, S. R.; Jat, J. L. *New J. Chem.* **2021**, 46, 2005.
- [13] Qi, Y.; Han, Q.; Wu, L.; Li, J. *New J. Chem.* **2021**, 45, 19264.
- [14] Raj, N. K. K.; Ramaswamy, A. V.; Manikandan, P. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 277, 37.
- [15] Zhou, M. D.; Liu, M. J.; Huang, L. L. *Green Chem.* **2014**, 17, 1186.
- [16] Krivosudský, L.; Roller, A.; Rompel, A. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2019**, C75, 872.

(Cheng, F.)