

## SBA-15 负载硅钨酸催化环己酮 Baeyer-Villiger 氧化

杨志旺, 马振宏, 牛棱渊, 马国富, 马恒昌, 雷自强

西北师范大学化学化工学院, 生态环境相关高分子材料教育部重点实验室, 甘肃省高分子材料重点实验室, 甘肃兰州 730070

**摘要:** 采用浸渍法制备了  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}/\text{SBA-15}$  催化剂, 通过红外光谱、X 射线衍射、 $\text{N}_2$  吸附-脱附和透射电镜等方法对催化剂进行了表征. 结果表明,  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}$  能均匀分散于 SBA-15 的孔道中, 催化剂仍保持载体的介孔结构和硅钨酸的 Keggin 型结构. 将催化剂用于环己酮的 Baeyer-Villiger 氧化反应中, 考察了催化剂用量、温度和时间等对反应性能的影响. 当催化剂用量为 10 mg, 在  $70^\circ\text{C}$  反应 8 h 时, 环己酮转化率达 86%, 产物内酯选择性可达 99%. 同时, 催化剂具有一定的重复使用性能.

**关键词:** 环己酮; Baeyer-Villiger 氧化反应; 内酯; 硅钨酸; SBA-15 分子筛

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Baeyer-Villiger Oxidation of Cyclohexanone Catalyzed by SBA-15 Supported Silicotungstic Acid

YANG Zhiwang, MA Zhenhong, NIU Lengyuan, MA Guofu, MA Hengchang, LEI Ziqiang\*

Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials of Ministry of Education, Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, Gansu, China

**Abstract:** Silicotungstic acid ( $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}$ ) was supported on SBA-15 with the content of 20% by impregnation. The structure and properties of the catalyst were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction,  $\text{N}_2$  adsorption-desorption, and transmission electron microscopy.  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}$  was highly dispersed on SBA-15 without structural change. The material was applied as an efficient catalyst for the Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone under different conditions such as the catalyst amount, reaction temperature, and reaction time. When 10 mg of catalyst was used, the cyclohexanone conversion and selectivity for lactone were up to 86% and 99%, respectively, at  $70^\circ\text{C}$  for 8 h. The catalyst had moderate reusability in the oxidation system.

**Key words:** cyclohexanone; Baeyer-Villiger oxidation; lactone; silicotungstic acid; SBA-15 zeolite

Baeyer-Villiger 氧化是一类将酮或环酮转化成酯或内酯反应的总称; 它为有机合成中官能团的转化和环的扩张带来极大的方便, 广泛应用于天然产物、药物中间体及高分子材料单体等的合成<sup>[1-3]</sup>. 传统的 Baeyer-Villiger 氧化反应多以过氧酸为氧化剂, 反应后产生大量废酸, 造成较为严重的环境污染, 因此在工业上这种氧化剂逐渐被一些温和的氧化剂所取代. 目前 Baeyer-Villiger 氧化反应中常采用的氧化剂为低浓度的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 反应后的副产物只有水, 无污染且易于与产物分离.

Baeyer-Villiger 氧化反应中常用催化剂主要有均相催化剂和多相催化剂两大类. 常见的均相催化剂有  $\text{Re}^{[4]}$ ,  $\text{Zr}^{[5]}$ ,  $\text{Pt}^{[6]}$  和  $\text{W}^{[7]}$  等金属配合物, 而多相催化剂主要有聚合物负载  $\text{Pt}^{[8]}$ 、甲基三氧化铍<sup>[9]</sup>配合物, 以及  $\beta$ -沸石<sup>[10,11]</sup>、MCM-41<sup>[12]</sup>、水滑石<sup>[13]</sup>、坡缕石<sup>[14,15]</sup>、纤维素<sup>[16]</sup>和蒙脱土<sup>[17]</sup>负载的 Sn 配合物等. 其中, 以负载 Sn 配合物的催化剂研究得最多, 在酮类的 Baeyer-Villiger 氧化反应中表现出优越的催化性能; 但存在着活性中心 Sn 自身酸强度有限和催化剂制备过程复杂等不足. 因此, 非常有必要开发

收稿日期: 2010-10-21. 接收日期: 2010-11-15.

联系人: 雷自强. Fax: (0931)7971687; E-mail: leizq@nwnu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20774074); 甘肃省自然科学基金 (3ZS061-A25-018); 西北师范大学创新基金 (NWNNU-KJCXGC-03-56).

非 Sn 中心催化氧化体系. 典型的 Baeyer-Villiger 氧化反应是酸催化的亲核加成-重排反应的综合过程. 作为一种强酸, 杂多酸受到了广泛的重视; 它由杂原子 (如 P, Si, Fe 和 Co 等) 和多原子 (如 Mo, W, V, Nb 和 Ta 等) 按一定的结构通过氧原子配位桥联而成, 是强度均匀的质子酸, 其催化活性高, 选择性好, 对环境无污染, 是一类大有前途的绿色催化剂. 然而, 杂多酸在均相反应中回收困难, 比表面积小以致不能充分发挥其催化性能<sup>[18]</sup>.

SBA-15 分子筛具有较大的比表面积及可供大分子自由出入的介孔孔道, 且具有丰富的表面羟基及较高的水热稳定性. 因此, 本文采用浸渍法制备了  $H_4O_{40}SiW_{12}/SBA-15$  催化剂, 用于环己酮 Baeyer-Villiger 氧化反应中, 考察了不同条件 (催化剂用量、反应温度和时间等) 下的催化性能.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

取 4 g 模板剂  $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$  (P123, AR, 德国 Aldrich 化学品公司) 溶于 150 g 盐酸 (1.6 mol/L) 中, 在 35 °C 恒温电磁油浴中加热搅拌, 待其完全溶解后加入 8.50 g 正硅酸乙酯 (AR, 天津市巴斯夫化工有限公司), 继续在油浴中搅拌 15 min, 置于烘箱中在 35 °C 静置 24 h, 100 °C 静置 24 h, 过滤, 于 100 °C 干燥, 用乙醇洗涤, 在 550 °C 焙烧 6 h, 即制得 SBA-15 分子筛.

取一定量 SBA-15 浸渍于 5 ml 含有一定量硅钨酸 (AR, 上海中泰化学试剂有限公司) 的水溶液中, 在 40 °C 油浴下搅拌 24 h, 取出, 在 100 °C 下将滤液蒸干, 再于 130 °C 下焙烧 3 h, 即制得  $H_4O_{40}SiW_{12}/SBA-15$  催化剂, 硅钨酸负载量为 20%.

### 1.2 催化剂的表征

样品的红外光谱 (FT-IR) 用 Nicolet AVA TAR360 型 FT-IR 光谱仪测定, 采用 KBr 压片法, 扫描范围 4000~400  $cm^{-1}$ . 产物环己内酯的结构用美国 Varian JNM-ECP400 超导核磁共振波谱 (NMR) 仪确认. 样品的 X 射线粉末衍射 (XRD) 分析在 Bruker D8 型 X 射线衍射仪上进行,  $Cu K\alpha$  射线, 石墨单色器, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA.  $N_2$  吸附-脱附实验在 Quantachrome Autosorb-3B 型吸附仪上进行, 样品先在 100 °C 下脱气 6 h, 采用 BET 法计算样品的

比表面积, BJH 模型根据吸附等温线计算孔径分布. 透射电镜 (TEM) 照片在 JEOL JEM-2010 型 TEM 上测得. 反应液中 W 含量用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 在 Leeman Plasma-spec-II 型光谱仪上测定.

### 1.3 环己酮氧化反应

环己酮 (AR, 烟台双双化工有限公司) 氧化反应在 10 ml 圆底烧瓶中进行. 以 30%  $H_2O_2$  (AR, 莱阳化工实验厂) 为氧化剂, 1,2-二氯乙烷为溶剂, 在不同条件下考察  $H_4O_{40}SiW_{12}/SBA-15$  催化氧化环己酮反应性能. 反应后的混合液组分采用 Shimadzu GC-2010 型气相色谱分析, RTX-1 色谱柱 (15 m × 0.53 mm),  $N_2$  为载气, FID 检测. 进而计算出环己酮转化率和环己内酯选择性. 空白实验表明, 不用催化剂时, 氧化反应不能发生.

将环己酮氧化产物环己内酯进行柱层析, 用正己烷和乙酸乙酯 (体积配比为 5:1) 作为洗脱液, 得到分离产物, 用  $^1H$ NMR 和  $^{13}C$ NMR 表征其结构.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征结果

#### 2.1.1 FT-IR 结果

图 1 为  $H_4O_{40}SiW_{12}$ , SBA-15 和  $H_4O_{40}SiW_{12}/SBA-15$  样品的 FT-IR 谱. 可以看出, SBA-15 的吸收峰出现在 1083, 970, 805 和 461  $cm^{-1}$  处,  $H_4O_{40}SiW_{12}$  的 Keggin 结构特征吸收峰出现在 1018,

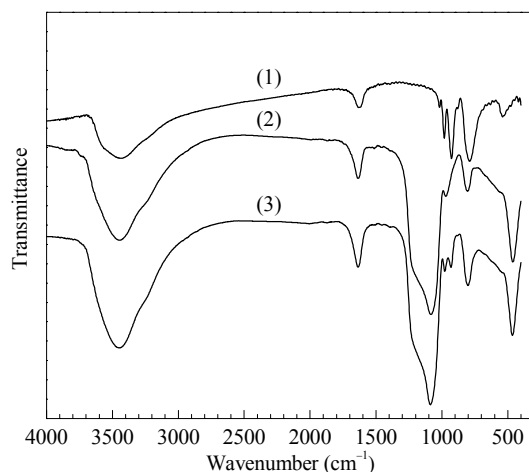


图 1 各样品的 FT-IR 谱

Fig. 1. The FT-IR spectra of different samples. (1)  $H_4O_{40}SiW_{12}$ ; (2) SBA-15; (3)  $H_4O_{40}SiW_{12}/SBA-15$ .

981, 927, 879 和  $790\text{ cm}^{-1}$  处, 而在  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}/\text{SBA-15}$  催化剂上, 硅钨酸部分特征吸收峰被 SBA-15 的强背景吸收峰所掩盖, 可观察到的 927 和  $790\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰依次归属为  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}$  八面体中 Si-Oa 的振动吸收峰和 W-Oc-W 的吸收峰. 这表明催化剂中的  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}$  仍保持其 Keggin 结构<sup>[19]</sup>.

### 2.1.2 XRD 结果

图 2 为 SBA-15 和  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}/\text{SBA-15}$  的 XRD 谱. 由图 2(a) 可见, 两样品于  $2\theta = 1.0^\circ$  左右的强峰和  $2\theta = 2.0^\circ$  左右的弱峰分别对应于 SBA-15 的 (100) 和 (200) 晶面; 但随着  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}$  的负载该特征峰强度减弱. 另外, 由图 2(b) 可见,  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}/\text{SBA-15}$  样品上未见明显的  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}$  衍射峰, 表明  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}$  均匀分散于 SBA-15 中.

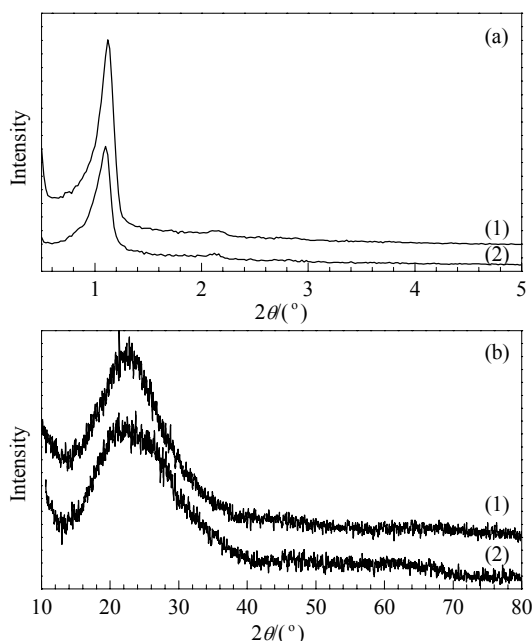


图 2 SBA-15 和  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}/\text{SBA-15}$  样品的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of different samples. (a) Small angles; (b) Wide angles. (1) SBA-15; (2)  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}/\text{SBA-15}$ .

### 2.1.3 样品比表面积与孔径

图 3 为不同样品的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布. 实验测得  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}/\text{SBA-15}$  的比表面积为  $446.53\text{ m}^2/\text{g}$ , 较 SBA-15 ( $718.39\text{ m}^2/\text{g}$ ) 有所减小. 由图 3(a) 可以看出, 各样品均保持了第 IV 类型吸附-脱附等温线和 H1 型滞后环, 表明  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}$  的负载并没有破坏 SBA-15 的介孔结构. 由图 3(b) 可以看出,  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}/\text{SBA-15}$  催化剂的孔径分布 (2.5 nm)

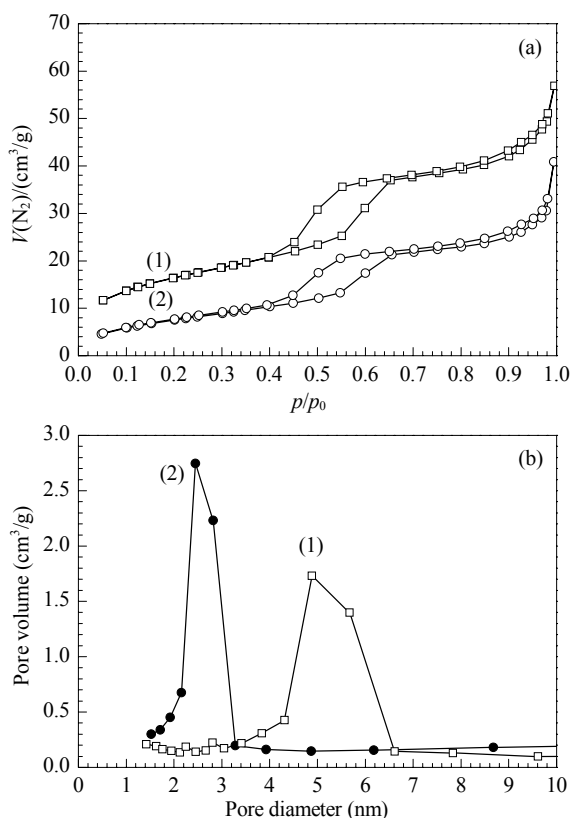


图 3 不同样品的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布

Fig. 3.  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of different samples. (1) SBA-15; (2)  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}/\text{SBA-15}$ .

比 SBA-15 (4.8 nm) 窄, 说明负载后,  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}$  与 SBA-15 的表面硅羟基结合, 进入孔道内部. 由此可见,  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}$  的负载减小了 SBA-15 的比表面积和孔径.

### 2.1.4 TEM 结果

图 4 为 SBA-15 和  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}/\text{SBA-15}$  样品的 TEM 照片. 可以看出,  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}/\text{SBA-15}$  样品在垂直孔道方向上具有非常规整的孔道, 呈蜂窝形状 (见图 4(c)); 而在平行孔道方向上也呈现出长程有序规则的排列形状. 这说明  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}$  负载后没有改变 SBA-15 结构特征.

## 2.2 影响催化反应性能的因素

### 2.2.1 催化剂用量的影响

图 5(a) 为催化剂用量对环己酮氧化反应性能的影响. 可以看出, 随着催化剂用量由 5 mg 增至 10 mg 时, 环己酮转化率由 47% 增至 82%; 继续增加催化剂用量, 环己酮转化率逐渐降低. 这是由于催化剂用量过多, 不利于传质过程所致<sup>[20]</sup>. 还可以看

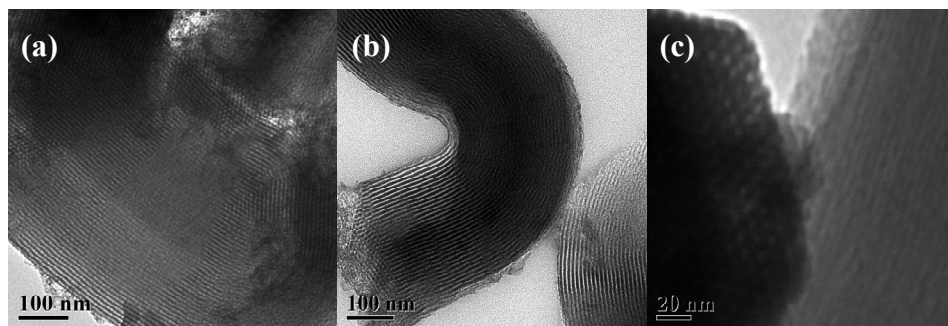
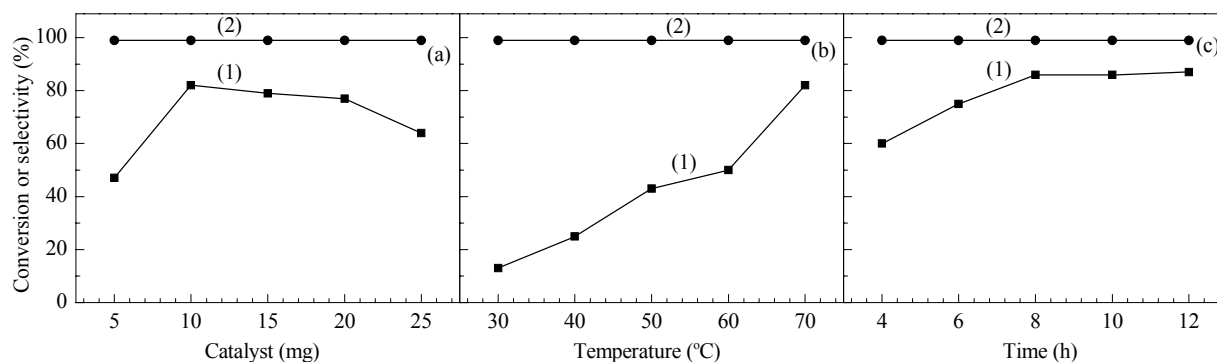
图 4 SBA-15 和  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}/\text{SBA-15}$  样品的 TEM 照片Fig. 4. TEM images of SBA-15 (a) and  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}/\text{SBA-15}$  (b,c) samples.图 5  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}/\text{SBA-15}$  催化剂用量、反应温度和反应时间对环己酮氧化反应的影响

Fig. 5. The effect of catalyst amount (a), reaction temperature (b), and reaction time (c) on the performance of  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}/\text{SBA-15}$  for Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone to lactone. (1) Cyclohexanone conversion; (2) Lactone selectivity. Reaction conditions: cyclohexanone 0.1 mmol, 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  40  $\mu\text{l}$ , 1, 2-dichloroethane 3 ml; (a) 70 °C, 12 h; (b) Catalyst 10 mg, 12 h; (c) Catalyst 10 mg, 70 °C.

出, 催化剂用量对产物选择性的影响很小, 均保持在 99% 左右. 可见, 催化剂的适宜用量为 10 mg.

### 2.2.2 反应温度的影响

图 5(b) 为反应温度对  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}/\text{SBA-15}$  催化环己酮氧化反应的影响. 由图可见, 当反应温度为 30 °C 时, 环己酮转化率只有 13%; 当温度升至 70 °C 时, 环己酮转化率急剧升到 82%, 而环己内酯选择性几乎不变.

### 2.2.3 反应时间的影响

图 5(c) 为反应时间对环己酮氧化反应性能的影响. 可以看出, 环己酮转化率随时间延长而逐渐升高, 在反应初始的 8 h 内, 环己酮转化率迅速升至 86%, 但此后保持不变, 故反应 8 h 比较适宜.

### 2.2.4 催化剂的重复使用性能

反应结束后, 过滤反应液, 将得到的催化剂直接用于下一次氧化反应, 结果示于图 6. 由图可见, 使用第 5 次后, 环己酮转化率由原来的 82% 降至 51%. 这可能是由于  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}$  在反应过程中流失

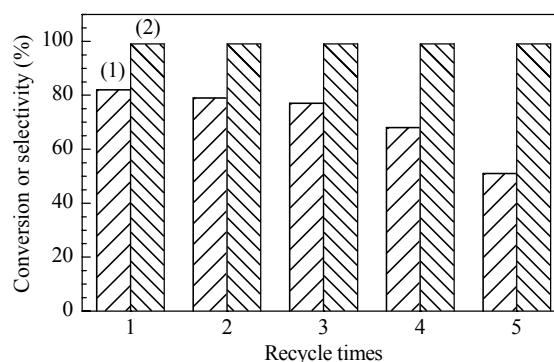
图 6  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}/\text{SBA-15}$  的重复使用性能

Fig. 6. The reusability of  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}/\text{SBA-15}$ . (1) Cyclohexanone conversion; (2) Lactone selectivity. Reaction conditions: cyclohexanone 0.1 mmol, 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  40  $\mu\text{l}$ , catalyst 10 mg, 70 °C, 1, 2-dichloroethane 3 ml, 8 h.

所致. ICP-AES 测定表明, 反应后溶液中 W 含量为 0.9873  $\mu\text{g}/\text{ml}$ , 折算后可知, 催化剂在每次循环过程中有约 0.20% 左右活性组分的流失, 因而催化剂的活性随使用次数增多而下降. 可见, 该催化剂具有一定的重复使用性能.

### 3 结论

采用浸渍法制备了  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}/\text{SBA-15}$  催化剂. 负载的  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}$  进入到载体 SBA-15 的孔道中, 使其孔径、孔体积和比表面积都相应减小, 但依然保持了  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}$  的 Keggin 型结构和 SBA-15 的介孔结构. 将  $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}/\text{SBA-15}$  应用于温和条件下催化环己酮 Baeyer-Villiger 氧化反应中, 它表现出良好的催化性能, 且具有一定的重复使用性能.

### 参 考 文 献

- 1 De Mattos M C S, Kover W B. *Synth Commun*, 1993, **23**: 2895
- 2 Beauhaire J, Ducrot P H. *Bioorg Med Chem*, 1996, **4**: 413
- 3 Hagiwara H, Nagatomo H, Kazayama S, Sakai H, Hoshi T, Suzuki T, Ando M. *J Chem Soc, Perkin Trans I*, 1999: 457
- 4 Bernini R, Coratti A, Fabrizi G, Goggiamani A. *Tetrahedron Lett*, 2003, **44**: 8991
- 5 Bolm C, Beckmann O. *Chirality*, 2000, **12**: 523
- 6 Michelin R A, Pizzo E, Scarso A, Sgarbossa P, Strukul G, Tassan A. *Organometallics*, 2005, **24**: 1012
- 7 Yoshida A, Yoshimura M, Uehara K, Hikichi S, Mizuno N. *Angew Chem, Int Ed*, 2006, **45**: 1956
- 8 Palazzi C, Pinna F, Strukul G. *J Mol Catal A*, 2000, **151**: 245
- 9 Bernini R, Mincincione E, Cortese M, Saladino R, Gualandi G, Belfiore M C. *Tetrahedron Lett*, 2003, **44**: 4823
- 10 Bare S R, Kelly S D, Sinkler W, Low J J, Modica F S, Valencia S, Corma A, Nemeth L. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**: 12924
- 11 Corma A, Nemeth L, Renz M, Valencia S. *Nature*, 2001, **412**: 423
- 12 Corma A, Navarro M T, Nemeth L, Renz M. *Chem Commun*, 2001: 2190
- 13 Pillai U R, Sahlc-Demessie. *J Mol Catal A*, 2003, **191**: 93
- 14 Lei Z Q, Zhang Q H, Luo J J. *Tetrahedron Lett*, 2005, **46**: 3505
- 15 Lei Z Q, Zhang Q H, Wang R M, Ma G F, Jia C G. *J Organomet Chem*, 2006, **691**: 5767
- 16 Li C L, Wang J Q, Yang Z W, Hu Z G, Lei Z Q. *Catal Commun*, 2007, **8**: 1202
- 17 Lei Z Q, Ma G F, Jia C G. *Catal Commun*, 2007, **8**: 305
- 18 Liu Y, Xu L, Xu B B, Li Z K, Jia L P, Guo W H. *J Mol Catal A*, 2009, **297**: 86
- 19 杨丽娜, 亓玉台, 袁兴东, 沈健, 杨晓勇. 石油化工 (Yang L N, Qi Y T, Yuan X D, Shen J, Yang X Y. *Petrochem Technol*), 2005, **34**: 222
- 20 刘蕊, 强亮生, 马晶, 李寒阳, 唐冬雁. 无机化学学报 (Liu R, Qiang L Sh, Ma J, Li H Y, Tang D Y. *Chin J Inorg Chem*), 2009, **25**: 1779