

精细化学品的催化合成： 多酸化合物及其催化

[俄] 伊万·科热夫尼科夫 著

唐培 李祥高 王世荣 译



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

精细化学品的催化合成:多酸化合物及其催化/[俄]科热夫尼科夫(Kozhevnikov, I. V.)著;唐培,李祥高,王世荣译. —北京:化学工业出版社, 2005. 2

书名原文: Catalysis by Polyoxometalates (Catalysis for Fine Chemical Synthesis; Vol. 2)

ISBN 7-5025-6666-X

I. 精… II. ①科…②唐…③李…④王… III. 多酸-化合物 IV. O641.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 011188 号

Catalysis by Polyoxometalates (Catalysis for Fine Chemical Synthesis; Vol. 2) /by Ivan V. Kozhevnikov.

ISBN 0-471-62381-4

Copyright©2002 by John Wiley & Sons Ltd. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by John Wiley & Sons Ltd.

本书中文简体字版由 John Wiley & Sons Ltd 出版公司授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2004-3026

精细化学品的催化合成:多酸化合物及其催化

[俄]伊万·科热夫尼科夫 著

唐培 李祥高 王世荣 译

责任编辑:杜进祥

文字编辑:咎景岩

责任校对:王素芹

封面设计:郑小红

*

化学工业出版社 出版发行

化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

发行电话:(010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京红光印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 7³/₄ 字数 186 千字

2005 年 4 月第 1 版 2005 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6666-X/TQ·2158

定 价: 20.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

序言

在 20 世纪 90 年代初期和中期，我们发表了大量详细叙述在合成有机化学中使用生物转化法的实验报告。其实验方法曾经以实验室手写记录活页本的形式首次发表。近年来已经把所有的实验报告收集在一起，以书的形式出版（《制备用生物转化》，Wiley-VCH，1999）。

在过去几年里，在实现选择性有机反应方面，利用酶和全细胞作催化剂已经变得越来越普遍。现在，只有很少几个研究团体对于使用经济而有效的生物催化剂（例如脂肪分解酶）还有所保留。生物转化法已经成为合成有机化学中可以接受的特别有效的方法。

一个新手也许对于将生物催化用作合成化学中的一个关键步骤这一特殊领域还不太熟悉，而宁愿使用另一种可供选择的非天然催化剂，为此我们专门编写生物催化方法，其目的是试图推广《制备用生物转化》，以概括可被合成化学家采用的所有催化方法的全貌。

与以前的出版物一样，我们的目的是向读者提供关于有重要意义的催化剂的制备及其成功使用的侧重实际的详细叙述。连同这些具体实例写成一本关于用特殊技术可以制得的产品选集。

在《精细化学品的催化合成》系列图书中，我们将专集编写用于氧化、还原和水解反应的催化剂，尤其是用于碳-碳键生成反应的催化剂体系的实验报告。许多催化剂的特征是手性，现在它们的重要性在于制备单一对映体精细化学品。在编辑时，将专门编写可以进行各种各样转化反应的催化剂类型。在书中，所叙

述的实验数据的数量将适当减少，而把重点集中在这个体系以前的使用和将来的潜力上。

对于催化作用的这一特殊领域的新手，可以利用这些分册来验证它们的技术，而且，当一种方法的选择是有用的时候，还可以利用其背景信息较好地拟订出最佳方案，力图完成一个前所未有的转化反应。

S. M. Roberts

I. Kozhevnikov

E. Derouane

利物浦 2002

前言

多酸化合物（杂多酸和杂多酸盐）的化学是由 Berzelius 早在 1826 年开创的，现在已经发展成熟。但是它仍然是一个与许多学科相互关联的快速成长的领域。在多酸化合物的许多应用中（第 8 章），催化作用是最最重要的。可以认为，在基础催化和应用催化领域中，多酸化合物是近几十年来最成功的领域之一。现在工业上已经有好几个大型化工过程使用多酸化合物作催化剂（第 7 章）。另外，多酸化合物的巨大多功能性给精细化学品和专用化学品的清洁合成提供了重要的可能性。因此，大量现行的研究工作都集中在利用多酸化合物的催化作用的各个方面。有关这个领域的专题已经有大量的综述（见第 1 章的参考文献）。

本书叙述多酸化合物在催化领域（包括均相和非均相）中最新发展的概况，重点是它的两个主要方面，即酸催化和选择性氧化。本书主要面向从事与有机合成和催化作用的研究和开发有关的理论化学家和工业化学家，主要目的是帮助读者对多酸化合物在有机化学中的催化作用有更好的理解，并促进它更多的应用。

本书是按以下次序编写的：第 1 章概述，简述多酸化合物的发展史，以及范畴、定义和命名。第 2 章给出催化过程所用多酸化合物的主要物理化学性质。这些性质对于这个领域的理解和实践都是重要的。第 3 章简述多酸化合物的一般制备方法，并为读者提供在有机合成中经常用作催化剂的多酸化合物的实验室制备方法的选编，还给出某些特定的酸催化剂和氧化

催化剂的实用制备方法。在下面两章还给出使用多酸化合物的催化作用的主要信息。第 4 章详述使用杂多酸和杂多酸盐的均相和非均相催化。第 5 章叙述用于选择性氧化的催化剂。第 6 章叙述多酸化合物的催化作用的各种应用和某些新的研究。第 7 章重点叙述在化学工业中用作催化剂的多酸化合物的使用情况。最后，第 8 章简述多酸化合物在催化作用以外的各种应用。

因为这是一个几个学科交叉的非常庞大的领域，因此本书不可能对每一个实质性的研究工作进行详细的叙述。我建议感兴趣的读者查阅有更多基础知识的参考文献。我不企图提供全面的参考书目，但是希望能包括直到 2001 年中期的大多数重要论文和综述。

作者衷心地感谢对本书直接和间接做出贡献的人。我特别感谢 Klavdii I. Matveev 教授，他在 20 世纪 70 年代初期最先向我介绍了令人振奋的多酸化合物的化学和催化作用，而且他在 20 世纪 70~80 年代在 Boreskov 催化作用研究所 (Novosibirsk) 还鼓励和支持我们的研究工作。我还感谢前任的 Kirill Zamaraev 教授，当时对我们有益的讨论和支持。我真诚地感谢 Herman van Bekkum 教授，当我于 1993~1996 年在 Delft 工作时的友谊和许多愉快的合作。我衷心地感谢 Yusuke Izumi 教授、Makoto Misono 教授和 Yoshio Ono 教授，在我访问日本期间的热情接待和许多有关多酸化合物催化作用的有益讨论。我还要感谢 Michel Fournier 教授，我在 Lille 逗留期间的有益讨论与合作。我感谢 Liverpool 大学的 Eric Derouane 教授和 Stan Roberts 教授以及 John Wiley & Sons 公司的 Martin Röthlisberger 博士对整个项目的赞助和支持。

我感谢对我们的研究工作做出贡献的，名字出现在参考文献中的所有毕业生、博士后校友和同事们。感谢 Geraldine Poignant 博士和 Rafiq Siddiqui 博士对手稿编纂的

帮助。最后，也是最重要的，我感谢我的妻子 Elena 的关心和支持。

Ivan Kozhevnikov

利物浦 2002

目 录

1	概述	1
1.1	范围和定义	1
1.2	命名	2
1.3	发展史	3
1.4	多酸化合物的催化作用简介	4
	参考文献	6
2	多酸化合物的性质	10
2.1	多酸化合物的结构	10
2.1.1	一般原则	10
2.1.2	Keggin 结构	11
2.1.3	Wells-Dawson 结构	13
2.1.4	Anderson-Evans 结构	14
2.1.5	Dexter-Silverton 结构	14
2.2	杂多化合物的晶体结构	15
2.3	热稳定性	17
2.4	溶解度	21
2.5	在溶液中的形成和状态	21
2.5.1	多酸化合物在溶液中的稳定性	22
2.5.2	多酸化合物用作配体	25
2.5.3	同位素交换	27
2.5.4	多酸化合物取代反应的动力学和机理	27
2.6	多酸的性质	28

2.6.1	质子结构	28
2.6.2	溶液中的杂多酸	33
2.6.3	固体杂多酸的酸性	37
2.7	氧化还原性	42
参考文献		49
3	多酸化合物的合成	54
3.1	一般合成方法	54
3.2	Keggin 多酸化合物	57
3.2.1	12-钼硅酸 $\alpha\text{-H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$	57
3.2.2	12-钨硅酸 $\alpha\text{-H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$	57
3.2.3	12-钨磷酸 $\alpha\text{-H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	58
3.2.4	12-钼磷酸 $\alpha\text{-H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$	58
3.2.5	12-钨锆酸 $\alpha\text{-H}_4[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}]$	59
3.2.6	11-钼-1-钒磷酸 $\text{H}_4[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]$	60
3.2.7	10-钼-2-钒磷酸 $\text{H}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$	60
3.2.8	9-钼-3-钒磷酸 $\text{H}_6[\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]$	61
3.2.9	过渡金属取代的钨磷酸盐 $\{\text{PW}_{11}\text{MO}_{39}\}$	61
3.3	Wells-Dawson 多酸化合物	62
3.4	Sandwich 型金属多氧化物	62
3.4.1	$\text{Na}_{12}[\text{WZn}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$	62
3.4.2	$\text{Na}_{12}[\text{WCo}_3^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_9\text{O}_{34})_2]$	63
3.4.3	$\text{K}_{11}[\text{WZnRu}_2^{\text{III}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$	63
3.4.4	$\text{K}_{10}[\text{WZnRh}_2^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$	64
3.5	过氧化多酸化合物	64
3.6	多酸化合物催化剂	65
3.6.1	固体酸催化剂	65
3.6.2	均相催化剂	66
参考文献		68

4 杂多化合物用于酸催化	70
4.1 概述	70
4.1.1 应用范围	70
4.1.2 机理	71
4.2 均相酸催化	75
4.2.1 简介	75
4.2.2 酸催化反应	77
4.3 在液-液两相体系中的酸催化反应	86
4.3.1 简介	86
4.3.2 两相反应	86
4.4 非均相酸催化	89
4.4.1 杂多酸催化剂	90
4.4.2 在液-固相体系中的非均相催化	101
4.4.3 在气-固相体系中的非均相催化	113
4.5 固体杂多酸催化剂的减活和再生	124
参考文献	126
 5 多酸化合物用作选择性氧化的催化剂	 136
5.1 液相氧化	136
5.1.1 用分子氧氧化	137
5.1.2 用过氧化氢氧化	159
5.1.3 用有机过氧化物氧化	173
5.1.4 其他氧化	174
5.2 气相氧化	175
5.2.1 概述	175
5.2.2 氧化催化剂	176
5.2.3 反应	177
参考文献	187

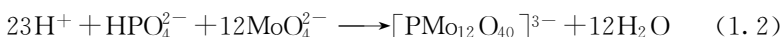
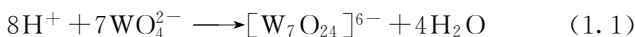
6 多酸化合物的其他催化应用	197
6.1 加氢、羰基化和相关反应	197
6.2 用多负离子稳定化的簇	199
6.3 多酸化合物用作催化剂前体	201
参考文献	203
7 在工业上用多酸化合物催化	205
7.1 酸催化	206
7.1.1 烯烃的水合	206
7.1.2 从乙烯和乙酸合成乙酸乙酯	208
7.2 选择性氧化	209
7.2.1 2-甲基丙烯醛氧化成甲基丙烯酸	209
7.2.2 乙烯氧化成乙酸	210
参考文献	213
8 多酸化合物的其他应用	215
8.1 分析化学	216
8.1.1 元素分析	216
8.1.2 生物材料的分析	217
8.2 分离	218
8.2.1 放射性废料的处理	218
8.2.2 气体的吸附	219
8.3 耐腐蚀涂层	219
8.4 多酸化合物用作无机和有机基质的添加剂	221
8.4.1 溶胶-凝胶基质的添加剂	221
8.4.2 聚合物基质的添加剂	221
8.5 膜	222
8.5.1 燃料电池	223

8.5.2	选择性电极	224
8.5.3	气体检测器	225
8.6	多酸化合物在药物中的应用：抗病毒活性和抗癌 活性	225
	参考文献	226

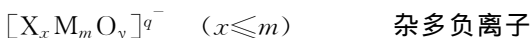
1 概述

1.1 范围和定义

多酸化合物属于纳米级的金属-氧负离子群的一个大类^[1,2]。它们是按照自组合方式形成的,这类负离子可以与适当的抗衡正离子,例如 H^+ 、碱金属正离子、 NH_4^+ 等,以固态从水溶液中分离出来,在酸性水溶液中的典型示例如式 (1.1) 和式 (1.2) 所示。



通常,将多酸化合物按照它们的化学组成为两种类型,即同多负离子型和杂多负离子型。这两类负离子可以用以下通式来表示^[1,2]:



式中, M 是配原子; X 是杂原子,当 X 位于聚负离子的中心时,又称作中心原子。两种类型负离子之间的区别常常是人为的,特别是对于具有混合配原子的多酸化合物而言^[2]。杂多化合物的催化作用比其他应用重要得多,因此本书主要叙述其催化作用。杂多酸是由杂多负离子和以质子为抗衡正离子所组成的强酸,它是杂多化合物的一种特殊情况,它对于催化应用特别重要。

最常见的配原子是处于最高氧化态 (d^0 , d^1) 的钼和钨, 有时是钒或铌, 或这些元素的混合物。很多种元素可以起杂原子的作用, 就此而论, 几乎周期表中所有的元素都可以结合在杂多负离子中, 最典型的是 P^{5+} 、 As^{5+} 、 Si^{4+} 、 G_e^{4+} 和 B^{3+} 等。钼 (VI) 和钨 (VI) 是形成多酸化合物的最好元素, 这是因为它们离子半径的良好配合, 以及电荷对于金属-氧 π 键空轨道的易接近性^[2]。

1.2 命名

多酸化合物的系统命名法已经提出^[2,3]。对于金属原子采用符号体系, 为了避免意义不明确, 有时对于氧原子也采用符号体系。然而, 得出的名字太长, 而且太复杂; 实际上, 在日常工作中并不使用。

在催化剂的应用中, 只涉及很少数已知类型的多酸化合物, 就其范围而言, 主要局限于 Keggin 化合物及其衍生物。为了便于本领域中信息的报道和检索, 通常都使用简化了的传统命名, 有时甚至使用俗名。在本书, 我们采用传统的命名, 即将多酸化合物 (包括杂多负离子、多氧负离子或多负离子) 看作是准配位的配合物^[2]。如果有杂原子, 就把它看作是配合物的中心原子, 而把配原子看作是配体。在杂多负离子的分子式中, 把杂原子放在配原子的前面, 把抗衡正离子放在杂原子前面, 把杂多负离子放在方括号里, 并且与抗衡正离子分开, 如下例所示:

$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ 12-钨硅酸盐或十二钨硅酸根

$H_3[PMo_{12}O_{40}]$ 12-钼磷酸

$Na_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ 十钼二钒磷酸钠

为了简便, 可以把抗衡正离子和负离子的电荷省略掉, 甚至还可以把氧原子省略掉, 例如: $Na_6[P_2Mo_{18}O_{62}]$ 可以简化为

$\{\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\}$ 或 P_2Mo_{18} 。

1.3 发展史

多酸化合物的历史可以追溯到 1826 年 Berzelius^[4] 发现第一个杂多酸盐——12-钼磷酸铵。后来, 在 1948 年, Svanberg 和 Struve^[5] 把这个化合物引用于分析化学中作为测定磷的基准物, 并且此后广泛沿用。到 1908 年, 已经报道了大约 750 种杂多化合物。然而, 多酸化合物的结构从它们的发现起, 经过一个多世纪仍然是个谜。Werner^[6]、Miolati^[7]、Rosenheim^[8] 和 Pauling^[9] 等人提出了以共价金属-氧多面体为基础的结构。1933 年, Keggin 用 $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的粉末 X 衍射研究解决了非常重要的 12:1 型杂多负离子的结构^[10]。现在这个结构以它的发现者命名, 它含有 12 个 WO_6 八面体, 它们由边和角共价连接, 杂原子位于四面体孔穴的中心。1948 年, Evans^[11] 通过 $[\text{Te}^{6+}\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ 的盐类的单晶 X 衍射分析法确定了另一种广泛类型的 6:1 系列 Anderson 杂多负离子的结构。现在这个结构通常被称作 Anderson-Evans 结构。1953 年, Dawson^[12] 报道了另一类新的 18:2 的杂多负离子 $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 的结构, 现在它通常被称作 Wells-Dawson 结构。这个结构被证明与 Keggin 结构有密切关系。1968 年, Dexter 和 Silvertown^[13] 报道了 $[\text{Ce}^{4+}\text{Mo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$ 的 X 衍射结构, 并指出: 大的 Ce 杂原子位于以 CeO_{12} 为中心的正二十面体中。早在 20 世纪 70 年代, 多酸化合物的化学已经有了很大的发展。这个时期的大量研究工作与许多科研团体有关, 特别与 Souchay (法国)、Ripan (罗马尼亚)、Spitysn (前苏联) 和 Baker (美国) 等科研组有关。20 世纪 80~90 年代, 涉及这个领域的科研团体的数目随着多酸化合物的广泛应用而大大增加。最近 Baker 和 Glick^[14] 综述了迄今为止多酸化合物化学的发展史和各科研团体的贡献。到 1995 年已经

报道了大约 180 种多酸化合物的 X 射线衍射结构^[15]。其中大分子的杂多负离子（例如 $[\text{La}_{16}\text{As}_{12}\text{W}_{148}\text{O}_{524}]^{76-}$ ，其离子相对质量约 40000，离子直径为 4nm）的盐类是由 Müller 等人制备和表征的^[16]。利用现代表征技术，已经能对多酸化合物的结构原理及其性质有更好的理解。然而，在这个领域中，对于进一步的研究，仍有大量的工作要做，因为有关多酸化合物的结构原理、合成机理和反应性等许多基本问题仍然没有解答。

多酸化合物的化学已经有很多综述。这包括 Souchay^[1,17]、Pope^[2]和 Nikitina^[18]等人的经典著作，另外还有许多专题综述，例如参考文献 [15, 19~26]。关于多酸化合物的化学和各种应用的有价值的信息都可以在最近的文献和专著中找到，这些信息包括多酸化合物的有机衍生物和有机金属衍生物的命名与合成、电子传递反应、大分子的多酸化合物簇、溶液平衡、以多酸化合物为基础的材料、多酸化合物表面的扫描探测显微技术、光致变色、电致变色以及多酸化合物在医药方面的应用，等等^[27,28]。

1.4 多酸化合物的催化作用简介

在杂多化合物的各种应用中，催化作用是最重要的。现在，在涉及多酸化合物的专利申请中，有 80% 以上与催化作用有关^[29]。用多酸化合物作催化剂的首次尝试可以追溯到 20 世纪初，直到 1973 年的早期研究工作已有汇编^[30]。

多酸化合物催化作用的系统性研究开始于 20 世纪 70 年代初期，当时这类化合物对于催化应用的潜力已经显现出来。在此期间，许多开发性的研究工作是在日本（Izumi、Misono、Ono、Otaka、Yoneda 及其合作者）和俄罗斯（Matveev 及其合作者）完成的。70~80 年代，多酸化合物成功地应用于工业，使这个领域的创新研究得到迅速发展并持续至今，而且在将来还会进一步发展。

用杂多化合物作催化剂有许多优点，最重要的优点是它们的多功能性和结构易调性。一方面，杂多酸具有很强的 Brønsted 酸性；另一方面，杂多化合物是高效的氧化剂，在温和条件下就表现出快速可逆的多电子氧化-还原转变。它们的酸-碱性和氧化-还原性可以通过改变其化学组成而在很大的范围内调整。固体杂多化合物具有分散的离子结构，由完全游离的结构单元（杂多负离子和抗衡正离子）组成，这不同于类似沸石和金属氧化物的网状结构。其结构常常依靠取代作用或氧化/还原作用来维持，而自身呈现出非常高的质子流动性和一个“假液相”（第 2 章）。另外，许多杂多化合物在极性溶剂中具有很高的溶解度，而且在固态时有很高的热稳定性。

杂多化合物由于它们的独特性质，是很有发展前景的酸催化剂和氧化/还原催化剂以及双功能催化剂（酸催化和氧化/还原催化）。这些催化反应可以在均相体系中进行，也可以在非均相体系（气-固相、液-固相或液-液两相）中进行。杂多化合物常常用作基础研究的模型体系，以提供在分子水平条件下研究机理的特殊可能性。同时，杂多化合物在应用催化领域中的作用也变得日益重要。

在 20 世纪 70~80 年代，有几个使用多酸化合物作催化剂的新的化工过程在日本开发成功，并实现了工业化^[31,32]。第一个工业化过程是 1972 年投产的丙烯的液相水合制 2-丙醇。然后是 1982 年投产的甲基丙烯醛的气相氧化制甲基丙烯酸，1984 年用液相水合法从丁烷-丁烯混合物馏分中分离异丁烯，1985 年四氢呋喃的两相聚聚合制聚合二醇，1989 年的 1-丁烯水合制 2-丁醇和其他过程。最近，在 1997 年，乙烯的直接氧化制乙酸已经由 Showa Denko 工业化，在 2001 年用杂多酸催化剂生产乙酸乙酯已经由 BP Amoco 工业化（第 7 章）。

已经发表了许多用多酸化合物催化的综述。Otake 和 Onoda^[33] (1976) 综述了非均相催化的早期研究工作；Matveev^[34]