

# 二氧化硅负载磷钨酸铵催化苯酚氧化溴代反应

丁俊红 龚树文\* 刘丽君 李考真 崔庆新  
(聊城大学化学化工学院 聊城 252059)

**摘要** 以溶胶-凝胶法制备的二氧化硅负载磷钨酸铵为催化剂,溴化钾为溴源,双氧水为氧化剂,冰醋酸为溶剂,实现了苯酚的催化氧化溴代反应。探讨了催化剂负载量、催化剂用量和反应时间等反应参数对氧化溴代反应的影响。结果表明,溶胶-凝胶法制备的负载磷钨酸铵仍具有典型的 Keggin 结构;在室温的温和条件下,该催化剂表现出较强的催化苯酚氧化溴代反应活性和较高的对溴苯酚选择性,在实验优化条件下,苯酚转化率达到 95.4%,对邻比达到 3.2;而且催化剂易回收,重复 4 次使用后,催化活性有所降低,苯酚转化率为 87.4%,对邻比为 1.6。

**关键词** 磷钨酸铵,催化,苯酚,溴代

中图分类号:O643.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)02-0135-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00094

芳香族溴代化合物是重要的有机合成中间体,特别是溴代苯酚,可用于合成医药、农药、溴系阻燃剂、防腐防霉剂及其它精细化学品,还可用作塑料及橡胶的添加剂<sup>[1-2]</sup>,因此苯酚的溴代反应得到了广泛的研究。传统的苯酚溴代方法是直接溴代法,由苯酚和液溴在四氯化碳或二硫化碳溶剂中,在无机酸或金属卤化物(如无水三氯化铝)催化剂作用下溴代合成,该方法需大量的液溴,生产中一半的液溴会转化为溴化氢而浪费,且污染环境,对设备腐蚀严重<sup>[1-4]</sup>,另外催化剂不易分离,后处理困难。后来发展的催化氧化溴代法<sup>[3-4]</sup>,选用过氧化氢作为氧化剂,溴化氢作为溴源进行苯酚溴代反应。该法具有良好的对位选择性,但是溴代物的产率较低,只能达到 30% 左右,同时未反应的溴化氢也会腐蚀设备、污染环境。为避免溴代反应中生成的溴化氢造成浪费、腐蚀和污染等问题,溴化钾成为催化氧化溴代反应常选溴源<sup>[5-7]</sup>。

近年来,由于固体酸催化剂易与产物分离、不腐蚀设备、不污染环境、酸强度高、后处理简单及可重复利用等许多优点,国内外报道了许多用于溴代反应的固体酸催化剂<sup>[6-9]</sup>,如 HPA-TiP<sup>[8]</sup> 和 HPA-ZrP<sup>[9]</sup> 等,尤其是杂多酸催化剂,因其独特的结构以及表现出的准液相行为等特点,更吸引了化学工作者的广泛关注,但将杂多酸铵盐用于苯酚催化氧化溴代反应还未见报道<sup>[5,10]</sup>。

本研究以正硅酸乙酯为硅源,采用溶胶-凝胶法制备了二氧化硅负载磷钨杂多酸铵盐催化剂,以双氧水为氧化剂,溴化钾为溴源,系统地评价了催化剂对苯酚的催化氧化溴代反应性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

磷酸二氢铵,苯酚,溴化钾,碳酸氢钠,无水乙醇,双氧水(30%),冰醋酸,钨酸铵,正硅酸乙酯,65% 硝酸,以上试剂均为分析纯。DF-101S 型数显集热式磁力搅拌器(江苏省金坛市新航仪器厂);FT6700 型傅里叶变换红外光谱仪(美国热电公司),KBr 压片,波数范围 400 ~ 4 000  $\text{cm}^{-1}$ ;XD-3 型 X 射线粉末衍射仪(XRD,北京谱析通用有限责任公司),铜靶,石墨弯晶单色器,工作电压 36 kV,电流 20 mA;9790 型气相色谱仪(浙江温岭分析仪器有限公司),OV-101 毛细管柱,氢火焰离子化检测器。

2011-03-11 收稿,2011-05-13 修回

山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(BS2010CL011)、山东省教育厅科研基金(J09LB58)资助项目

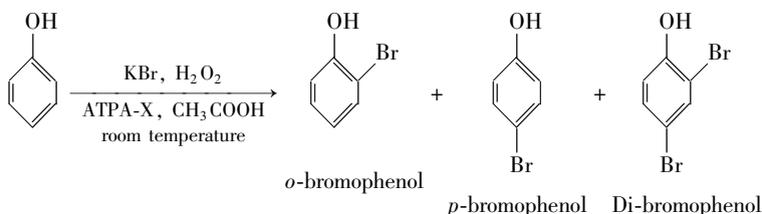
通讯联系人:龚树文,副教授;Tel:0635-8230606; Fax:0635-8239121; E-mail:gongshw@lccu.edu.cn; 研究方向:工业催化

## 1.2 催化剂制备

催化剂制备参考文献[11]方法。按 P 与 W 摩尔比 1:12, 将适量钨酸铵和磷酸二氢铵溶解在去离子水中, 加入硝酸调节 pH = 1, 在 70 °C 搅拌反应 5 h 后, 加入预先配制的正硅酸乙酯、去离子水、乙醇的混合溶液(体积比为 1:2:2, 在 70 °C 搅拌 30 min), 继续在 70 °C 搅拌, 至凝胶形成, 室温陈化 24 h, 120 °C 干燥后制备得到负载的磷钨酸铵催化剂。调整钨酸铵、磷酸二氢铵以及正硅酸乙酯的用量, 制备不同负载量的催化剂, 标记为 ATPA-X, 其中 X 为负载量, 以  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  的质量比计。催化剂的物相和微观结构利用 XRD 和 FTIR 进行测定。

## 1.3 催化剂催化性能评价

苯酚的催化氧化溴代反应在装有磁搅拌的圆底烧瓶内进行<sup>[12]</sup>。烧瓶内加入苯酚与溴化钾各 2 mmol, 5 mL 冰醋酸以及 3 mL 的双氧水(30%)和催化剂, 室温搅拌反应 5 h (Scheme 1), 反应结束后过滤回收催化剂, 滤液利用碳酸氢钠粉末中和至无气泡生成, 乙醚萃取分离有机相和水相, 对有机相进行气相色谱分析, 外标法定量。



Scheme 1 Oxidative bromination reaction of phenol

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的 IR 分析

图 1 为合成催化剂的 FTIR 谱图。非负载催化剂(ATPA)在 700 ~ 1 100  $\text{cm}^{-1}$  指纹区内出现了明显的 Keggin 结构杂多阴离子的 4 个特征吸收峰, 其中 1 080  $\text{cm}^{-1}$  为 P—O<sub>a</sub> 键反对称伸缩振动, 980  $\text{cm}^{-1}$  为 W—O<sub>d</sub> 键的反对称伸缩振动, 890 与 812  $\text{cm}^{-1}$  分别为 W—O<sub>b</sub>—W 与 W—O<sub>c</sub>—W 的桥键反对称伸缩振动。对于负载催化剂, 负载量为 10% 时, 催化剂在 980 和 890  $\text{cm}^{-1}$  附近表现出归属于 ATPA 的 IR 特征吸收峰, 而且随着负载量的增大, 这些吸收峰强度增强, 但对于 1 079  $\text{cm}^{-1}$  处归属于 P—O 伸缩振动的吸收峰被归属于载体的吸收峰所覆盖。

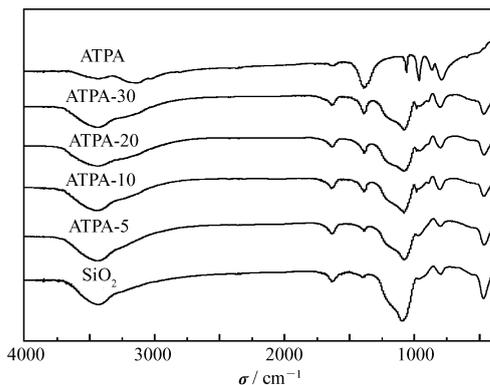


图 1 溶胶-凝胶法制备负载催化剂的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of supported catalysts prepared by sol-gel method

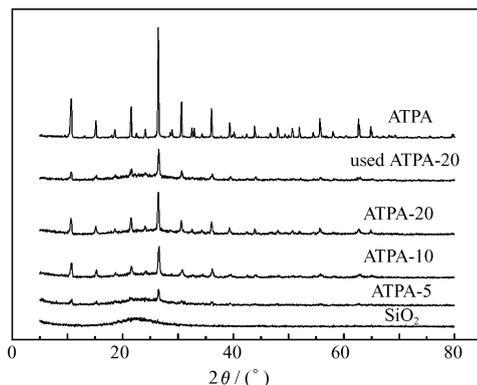


图 2 溶胶-凝胶法制备负载催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of supported catalysts prepared by sol-gel method

### 2.2 催化剂的 XRD 分析

图 2 为合成催化剂的 XRD 谱图。以正硅酸乙酯为硅源, 采用溶胶-凝胶法合成载体的 XRD 谱图只展现了一个宽峰, 说明合成的载体呈非晶态。合成 ATPA 的 XRD 谱图与  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  的标准 PDF 卡

片(50-0305)标准数据完全吻合,而且没有其它杂峰出现,表明实验所合成的磷钨酸铵具有较高的纯度。负载的催化剂 ATPA 的 XRD 谱图比较可以看出,在负载量 5% 时,在  $10.8^\circ$ 、 $15.2^\circ$ 、 $26.5^\circ$  和  $36.2^\circ$  可观察到归属于  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  的  $\{110\}$ 、 $\{200\}$ 、 $\{222\}$  和  $\{332\}$  晶面的衍射特征峰,而且随着负载量的增大,这些归属于 ATPA 的特征衍射峰更加明显,说明 ATPA 负载在二氧化硅载体上后,仍表现出典型的 Keggin 结构,这一结果与 IR 结果相吻合。

### 2.3 负载催化剂催化苯酚溴代反应

2.3.1 负载量对催化苯酚溴代反应的影响 以溴化钾为溴源,冰醋酸为溶剂,双氧水为氧化剂,不同负载量 ATPA 为催化剂催化氧化苯酚溴代反应的实验结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,在实验条件下,非负载 ATPA 表现出了较强的苯酚氧化溴代反应催化活性,苯酚的转化率达到 92.6%,对溴苯酚产率达到 61.6%,对/邻溴苯酚产率比值达到 2.3,但反应结束后,ATPA 催化剂较难从反应体系分离。对于负载催化剂,负载量为 10% 时,苯酚转化率仅为 75.5%,但当负载量增大为 20% 时,苯酚的转化明显增强,转化率达到 95.4%,而且对/邻溴苯酚产率比值达到 3.2。因此,以二氧化硅为载体,可较好地改善催化剂的催化活性和对位产物选择性,尤其是利于催化剂的分离和重复使用。进一步增大负载量,负载量为 40% 时,苯酚转化率、对溴苯酚产率和对/邻溴苯酚产率比值与非负载催化剂的催化活性相差不多。

表 1 不同负载量催化剂催化苯酚氧化溴代反应

Table 1 Oxidative bromination reaction of phenol catalyzed by ammonium tungstophosphate catalyst

Catalyst	Catalyst dosage/g	Reaction time/h	Conversion/%	Selectivity/%			<i>p/o</i>
				<i>o</i> -	<i>p</i> -	Di-	
ATPA	0.5	5	92.6	27.2	61.6	11.2	2.3
ATPA-10	0.5	5	75.5	32.3	61.7	6.0	1.9
ATPA-20	0.5	5	95.4	20.2	64.6	15.2	3.2
ATPA-40	0.5	5	93.0	26.9	63.8	9.3	2.4

2.3.2 催化剂用量对催化苯酚溴代反应的影响 表 2 所示为 ATPA-20 催化剂不同用量时催化苯酚氧化溴代反应实验结果。从表 2 可以看出,催化剂用量为 0.2 g 时,苯酚转化率仅有 72.0%,对/邻溴苯酚产率比值为 2.2,当催化剂用量增大为 0.5 g 时,苯酚的转化明显增强,转化率达到 95.4%,对/邻溴苯酚产率比值达到 3.2,对溴苯酚的含量达到 64.6%,这表明催化剂用量增加,增强了催化剂的催化活性和对位取代反应的选择性。但进一步增大催化剂用量,苯酚转化率、对溴苯酚产率和对/邻溴苯酚产率比值均变化不大。因此在实验条件下,催化剂用量最佳为 0.5 g。

表 2 催化剂的用量对苯酚氧化溴代反应的影响

Table 2 Effect of catalyst dosage on the oxidative bromination reaction of phenol

Catalyst dosage/g	Reaction time/h	Conversion/%	Selectivity/%			<i>p/o</i>
			<i>o</i> -	<i>p</i> -	Di-	
0.2	5	72.0	29.0	65.1	5.8	2.2
0.5	5	95.4	20.2	64.6	15.2	3.2
0.7	5	93.2	23.7	63.3	13.0	2.7
1	5	94.8	22.4	64.7	12.9	2.9

2.3.3 反应时间对催化苯酚溴代反应的影响 以 ATPA-20 为催化剂,表 3 所示为催化苯酚氧化溴代反应不同时间的实验结果。催化苯酚溴代反应 1 h 后,仅 36.9% 的苯酚转化,而且产物中对溴苯酚产率仅有 47.4%。随着反应时间的延长,苯酚转化明显增强,反应 3 h 后转化率达到 84.4%,而且对溴苯酚的产率随着反应时间也明显提高,当反应时间延长至 5 h 时,对/邻溴苯酚产率比值达到 3.2。进一步延长反应时间至 7 h,苯酚转化率变化不大,但二溴代产物增多,对溴苯酚产率和对/邻溴苯酚产率比值有所降低。

表3 反应时间对苯酚氧化溴代反应的影响

Table 3 Effect of the reaction time on oxidative bromination reaction of phenol

Reaction time/h	Catalyst dosage/g	Conversion/%	Selectivity/%			<i>p/o</i>
			<i>o</i> -	<i>p</i> -	Di-	
1	0.5	36.9	49.9	47.4	2.7	0.9
3	0.5	84.4	25.8	62.3	11.9	2.4
5	0.5	95.4	20.2	64.6	15.2	3.2
7	0.5	96.2	23.7	49.4	26.9	2.1

## 2.4 催化剂重复使用效果

以 ATPA-20 为催化剂,催化反应后,仅对催化剂进行干燥处理,考察催化剂的重复利用性能,表 4 所示为催化剂使用 4 次后苯酚氧化反应的实验结果。从表 4 可以看出,随着使用次数的增加,虽然催化剂的活性有所降低,但 4 次使用后,催化剂仍表现出较高的苯酚氧化溴代催化活性,苯酚转化率仍达到 87.4%。

表4 催化剂重复使用效果

Table 4 Effect of the catalyst recycling on the oxidative bromination reaction of phenol

Used times	Catalyst dosage/g	Reaction time/h	Conversion/%	Selectivity/%			<i>p/o</i>
				<i>o</i> -	<i>p</i> -	Di-	
1	0.5	5	95.4	20.2	64.6	15.2	3.2
2	0.5	5	92.9	23.3	63.4	13.3	2.7
3	0.5	5	91.1	26.9	59.5	13.6	2.2
4	0.5	5	87.4	33.9	53.7	12.4	1.6

使用 4 次后催化剂的 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2 可以看出,使用 4 次后,催化剂仍表现出归属于磷钨酸铵的衍射峰,与反应前相比,只是相应衍射峰的强度有所降低,表明在反应过程中,虽然催化剂的活性组分有所损失,但基本保持了磷钨酸铵催化剂的物相。

## 3 结 论

以硅酸乙酯为硅源,采用溶胶-凝胶法制备了二氧化硅负载磷钨酸铵催化剂,XRD 和 IR 分析结果表明,负载后,磷钨酸铵仍具有典型的 Keggin 结构。以负载磷钨酸铵为催化剂,溴化钾为溴源,双氧水为氧化剂,在冰醋酸溶剂中,实现了苯酚的催化氧化溴代反应,可将苯酚高效转化为溴代苯酚,而且反应表现出了高的对位溴代反应选择性。催化剂负载量、催化剂用量以及反应时间对催化氧化溴代反应有明显的影响。重复使用实验结果表明,催化剂易分离回收,可重复使用,多次使用后,催化活性相虽有所损失,但仍表现出较强的催化活性。

## 参 考 文 献

- [1] XING Qiyi, PEI Weiwei, XU Ruiqiu, *et al.* Organic Chemistry[M]. 3rd Ed. Beijing: Higher Education Press, 2005: 835-836 (in Chinese).  
邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 等. 基础有机化学[M]. 第 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 835-836.
- [2] XU Kexun. Handbook on Fine Organic Chemical Raw Materials and Intermediates[M]. 1st Ed. Beijing: Chemical Industry Press, 1998: 117-118 (in Chinese).  
徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 第 1 版. 北京: 化学工业出版社, 1998: 117-118.
- [3] JU Jie, GAO Jianrong, LI Yujin. Recent Progress in Oxidative Bromination of Organic Compounds[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2010, **27**(6): 621-625 (in Chinese).  
居洁, 高建荣, 李郁锦. 有机化合物的氧化溴化研究进展[J]. *应用化学*, 2010, **27**(6): 621-625.
- [4] Barhate N B, Gajare A S, Wakharkar R D, *et al.* Simple and Efficient Chlorination and Bromination of Aromatic Compounds with Aqueous TBHP (or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and a Hydrohalic Acid[J]. *Tetrahedron Lett*, 1998, **39**(36): 6349-6350.
- [5] Mallick S, Parida K M. Studies on Heteropoly Acid Supported Zirconia: II. Liquid Phase Bromination of Phenol and Various Organic Substrates[J]. *Catal Commun*, 2007, **8**(6): 889-893.
- [6] Wong Shetin, Hwang Chichau, Mou Chunguan. Tungstated Zirconia Catalyzed Bromination of Phenol Red Under Nearly

- Neutral Solution[J]. *Appl Catal B*,2006,**63**(1):1-8.
- [7] Parida K M, Parija S, Das J, *et al.* Preparation, Characterisation of Molybdophosphoric and Tungstophosphoric Acid Intercalated Zinc Aluminium Hydrotalcite-like Compounds and Their Catalytic Evaluation Towards the Oxidative Bromination of Phenol[J]. *Catal Commun*,2006,**7**(11):913-919.
- [8] Das D P, Parida K M. Liquid Phase Bromination of Phenol: III. Over Heteropoly Acid (HPA)-impregnated Titanium Phosphate(TiP)[J]. *J Mol Catal A:Chem*,2006,**253**(1):70-78.
- [9] Das D P, Parida K M. Liquid Phase Bromination of Phenol: II. Over Heteropoly Acid (HPA)-impregnated Zirconium Phosphate(ZrP)[J]. *Appl Catal A*,2006,**305**(1):32-38.
- [10] Mallik S, Parida K M, Dash S S. Studies on Heteropoly Acid Supported Zirconia; III. Oxidative Bromination of Phenol Using Phosphotungstic Acid Supported on Zirconia[J]. *J Mol Catal A:Chem*,2007,**261**(1):172-179.
- [11] GONG Shuwen, WANG Xiangyu, LIU Lijun, *et al.* Nitration of Benzene Catalyzed by Supported Ammonium Phosphotungstate Catalyst[J]. *Chem Reag*,2010,**32**(4):341-344(in Chinese).  
龚树文,王向宇,刘丽君,等. 负载磷钨酸铵催化苯硝化的研究[J]. 化学试剂, 2010,**32**(4):341-344.
- [12] Das D P, Parida K M. Liquid Phase Bromination of Phenol over Titania Pillared Zirconium Phosphate and Titanium Phosphate[J]. *Catal Commun*,2006,**7**(1):68-72.

## Oxidative Bromination Reaction of Phenol Catalyzed by Ammonium Tungstophosphate Catalyst Supported on Silica

DING Junhong, GONG Shuwen\*, LIU Lijun, LI Kaozhen, CUI Qingxin  
(*Department of Chemistry, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China*)

**Abstract** An efficient oxidative bromination reaction of phenol by  $\text{KBr-H}_2\text{O}_2$  has been achieved in the presence of ammonium tungstophosphate catalyst supported on silica with different loadings, which were synthesized by sol-gel method. The effects of the reaction time and catalyst amount on the oxidative bromination reaction were also investigated. The results indicated that the Keggin structure of ammonium tungstophosphate could be retained after supported on silica, and these catalysts exhibited high bromination reaction catalytic activity with a yield of 96.4% and high selectivity of *p*-bromophenol with a *p/o* ratio of 3.2. After reaction, these catalysts can be recycled and still exhibited catalytic activity with a yield of 87.4% and a *p/o* ratio of 1.6 after four cycle reactions.

**Keywords** ammonium tungstophosphate, catalysis, phenol, bromination