

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C07F 9/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02155320.3

[43] 公开日 2003 年 5 月 14 日

[11] 公开号 CN 1417214A

[22] 申请日 2002.12.10 [21] 申请号 02155320.3

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 杨向光 朱宇君 李 静 吴 越

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 乙酰丙酮铜插入层状磷酸钒的制备方法

[57] 摘要

本发明属于乙酰丙酮铜插入层状磷酸钒的制备方法，选择五氧化二钒、异丁醇、苯甲醇、磷酸、乙酰丙酮铜为原料，把五氧化二钒与异丁醇和苯甲醇混合，在回流条件下反应 8—12 小时，冷却、加入乙酰丙酮铜，控制温度 40—70℃，加热搅拌，滴加磷酸，冷却、过滤，丙酮洗涤，所得产物常压室温下干燥，产物呈浅绿色。制备工艺简单、合成操作条件简便易行，在合成层状磷酸钒的同时引入插入物种——乙酰丙酮铜，是直接制备乙酰丙酮铜嵌入层状磷酸钒的较佳方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1.一种乙酰丙酮铜插入层状磷酸钒化合物，其化学组成为



其中 acac 为乙酰丙酮

2.一种乙酰丙酮铜插入层状磷酸钒的制备方法，其特征在于选择五氧化二钒、异丁醇、苯甲醇、磷酸和乙酰丙酮铜为原料，首先，把五氧化二钒与异丁醇和苯甲醇混合，异丁醇与苯甲醇的体积比为 2-3: 1，每摩尔五氧化二钒需异丁醇和苯甲醇混合液 3000 毫升，在回流条件下反应 8-12 小时，然后冷却、加入乙酰丙酮铜，物质的量比为五氧化二钒：乙酰丙酮铜=1: 1-2，控制温度 40-70℃，加热搅拌，缓慢滴加 85%磷酸，磷酸的加入量为五氧化二钒物质量的 2.0-2.4 倍，搅拌 8-15 小时；冷却、过滤、丙酮洗涤、室温干燥，得浅绿色产物。

乙酰丙酮铜插入层状磷酸钒的制备方法

技术领域

本发明属于乙酰丙酮铜插入层状磷酸钒的制备方法。

背景技术

由于 $(VO)_2P_2O_7$ 在丁烷制顺酐反应中的特殊催化作用，V-P-O类化合物在催化中的应用日益受到人们的关注，特别是为了能有效提高 $(VO)_2P_2O_7$ 的催化活性，希望通过对层状V-P-O前驱体进行结构调变，通过引入过渡金属，实现微观结构-性能间的可控。

目前，对层状VPO化合物的修饰主要集中在一些含醇类、有机胺类等有机物嵌入型层状化合物的合成，如Horowitz Harold S在专利W0981535 Vanadyl Pyrophosphate Oxidation Catalyst Precursors中描述了各种层间含有醇类VPO化合物的合成；对过渡金属杂化层状磷酸钒研究的较少，Atsushi Satsuma等人在Catal. Today 2001, 71: 161 Insertion of iron-complex to lamellar vanadyl benzylphosphate for preparation of well-defined catalyst中报道了间接合成乙酰丙酮铁插入层状磷酸钒的方法，该方法首先利用五氧化二钒与五氧化二磷在异丁醇、苯甲醇混合液中合成异丁醇插层的磷酸钒，然后利用交换把乙酰丙酮铁引入到磷酸钒层中，该方法由于使用五氧化二磷，要求操作条件苛刻，同时，合成的化合物磷酸钒层间含有苯甲醇。

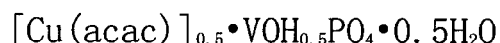
发明内容

本发明的目的是提供一种层状乙酰丙酮铜嵌入磷酸钒化合物。

本发明的另一目的是提供一种层状乙酰丙酮铜嵌入磷酸钒化合物的制备方法。

利用五氧化二钒在异丁醇和苯甲醇混合液中被还原为四价钒氧阳离子，四价钒氧阳离子具有孤立 V=O 键，氧原子具有较强的配位能力，可与过渡金属进行配位作用，因此，在磷酸与四价钒氧阳离子反应形成磷酸钒的同时，可把乙酰丙酮铜引入层间，形成稳定的层状乙酰丙酮铜嵌入磷酸钒。

本发明制备的乙酰丙酮铜插入层状磷酸钒化合物的化学式为



其中 acac 为乙酰丙酮

本发明选择五氧化二钒、异丁醇、苯甲醇、磷酸和乙酰丙酮铜为原料，首先，把五氧化二钒与异丁醇和苯甲醇混合，异丁醇与苯甲醇的体积比为 2-3: 1，每摩尔五氧化二钒需异丁醇和苯甲醇混合液 3000 毫升，在回流条件下反应 8-12 小时，然后冷却、加入乙酰丙酮铜，物质的量比为五氧化二钒：乙酰丙酮铜=1: 1-2，控制温度 40-70℃，加热搅拌，缓慢滴加 85%磷酸，磷酸的加入量为五氧化二钒质量的 2.0-2.4 倍，搅拌 8-15 小时；冷却、过滤、丙酮洗涤、室温干燥，得浅绿色产物。经 XRD、IR、TGA、ICP 分析，产物为乙酰丙酮铜插入层状磷酸钒。

本发明的制备工艺简单、合成操作条件简便易行，在合成层状磷酸钒的同时引入插入物种-乙酰丙酮铜，是直接制备乙酰丙酮铜嵌入层状磷酸钒的较佳方法。

具体实施方式

实施例 1:

将 18.2g V_2O_5 置于烧瓶中, 加入体积比为 3: 1 的异丁醇-苯甲醇混合液 300ml, 加热回流 12h, 冷却, 再加入 26.2g 乙酰丙酮铜配合物, 加热至 70 $^{\circ}C$, 搅拌 1 小时, 然后把 23.0g 85%的浓磷酸溶于 100ml 苯甲醇中, 缓慢地滴加到上述溶液中, 于室温搅拌 15h。反应结束后, 过滤, 用丙酮洗涤, 所得产物常压室温下干燥, 产物呈浅绿色。

实施例 2:

将 18.2g V_2O_5 置于烧瓶中, 加入体积比为 2: 1 的异丁醇-苯甲醇混合液 300ml, 加热回流 8h, 冷却, 再加入 26.2g 乙酰丙酮铜配合物, 加热至 70 $^{\circ}C$, 搅拌 1 小时, 然后把 23.0g 85%的浓磷酸溶于 100ml 苯甲醇中, 缓慢地滴加到上述溶液中, 于室温搅拌 15h。反应结束后, 过滤, 用丙酮洗涤, 所得产物常压室温下干燥, 产物呈浅绿色。

实施例 3:

将 18.2g V_2O_5 置于烧瓶中, 加入体积比为 2: 1 的异丁醇-苯甲醇混合液 300ml, 加热回流 8h, 冷却, 再加入 52.4g 乙酰丙酮铜配合物, 加热至 70 $^{\circ}C$, 搅拌 1 小时, 然后把 27.6g 85%的浓磷酸溶于 100ml 苯甲醇中, 缓慢地滴加到上述溶液中, 于室温搅拌 15h。反应结束后, 过滤, 用丙酮洗涤, 所得产物常压室温下干燥, 产物呈浅绿色。

实施例 4:

将 18.2g V_2O_5 置于烧瓶中, 加入体积比为 2: 1 的异丁醇-苯甲醇混合液 300ml, 加热回流 8h, 冷却, 再加入 39.3g 乙酰丙酮铜配合物, 加热至 70

℃，搅拌 1 小时，然后把 23.0g 85%的浓磷酸溶于 100ml 苯甲醇中，缓慢地滴加到上述溶液中，于室温搅拌 15h。反应结束后，过滤，用丙酮洗涤，所得产物常压室温下干燥，产物呈浅绿色。

实施例 5:

将 18.2g V_2O_5 置于烧瓶中，加入体积比为 2.5: 1 的异丁醇-苯甲醇混合液 300ml，加热回流 10h，冷却，再加入 26.2g 乙酰丙酮铜配合物，加热至 40℃，搅拌 1 小时，然后把 23.0g 85%的浓磷酸溶于 100ml 苯甲醇中，缓慢地滴加到上述溶液中，于室温搅拌 15h。反应结束后，过滤，用丙酮洗涤，所得产物常压室温下干燥，产物呈浅绿色。

实施例 6:

将 18.2g V_2O_5 置于烧瓶中，加入体积比为 2: 1 的异丁醇-苯甲醇混合液 300ml，加热回流 8h，冷却，再加入 26.2g 乙酰丙酮铜配合物，加热至 70℃，搅拌 1 小时，然后把 23.0g 85%的浓磷酸溶于 100ml 苯甲醇中，缓慢地滴加到上述溶液中，于 70℃搅拌 8h。反应结束后，过滤，用丙酮洗涤，所得产物常压室温下干燥，产物呈浅绿色。

实施例 7:

将 18.2g V_2O_5 置于烧瓶中，加入体积比为 2: 1 的异丁醇-苯甲醇混合液 300ml，加热回流 8h，冷却，再加入 26.2g 乙酰丙酮铜配合物，加热至 70℃，搅拌 1 小时，然后把 27.6g 85%的浓磷酸溶于 100ml 苯甲醇中，缓慢地滴加到上述溶液中，于室温搅拌 15h。反应结束后，过滤，用丙酮洗涤，所得产物常压室温下干燥，产物呈浅绿色。

实施例 8:

将 18.2g V_2O_5 置于烧瓶中，加入体积比为 2: 1 的异丁醇-苯甲醇混合液 300ml，加热回流 8h，冷却，再加入 39.3g 乙酰丙酮铜配合物，加热至 70 °C，搅拌 1 小时，然后把 25.3g 85%的浓磷酸溶于 100ml 苯甲醇中，缓慢地滴加到上述溶液中，于室温搅拌 15h。反应结束后，过滤，用丙酮洗涤，所得产物常压室温下干燥，产物呈浅绿色。

实施例 9:

将 18.2g V_2O_5 置于烧瓶中，加入体积比为 2: 1 的异丁醇-苯甲醇混合液 300ml，加热回流 8h，冷却，再加入 26.2g 乙酰丙酮铜配合物，加热至 70 °C，搅拌 1 小时，然后把 23.0g 85%的浓磷酸溶于 100ml 苯甲醇中，缓慢地滴加到上述溶液中，于 50°C 搅拌 10h。反应结束后，过滤，用丙酮洗涤，所得产物常压室温下干燥，产物呈浅绿色。

实施例 10:

将 18.2g V_2O_5 置于烧瓶中，加入体积比为 2: 1 的异丁醇-苯甲醇混合液 300ml，加热回流 8h，冷却，再加入 26.2g 乙酰丙酮铜配合物，加热至 50 °C，搅拌 1 小时，然后把 23.0g 85%的浓磷酸溶于 100ml 苯甲醇中，缓慢地滴加到上述溶液中，于 50°C 搅拌 12h。反应结束后，过滤，用丙酮洗涤，所得产物常压室温下干燥，产物呈浅绿色。