

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOS}(\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$ 的晶体结构和催化性能

杜治平^{1,*}, 袁刚², 王飞¹, 杜嘉文¹, 刘亮¹

(1. 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 湖北 武汉 430074; 2. 中昊晨光化工研究院, 四川 自贡 643201)

摘要: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOH}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ 通过回流反应合成了有机锡复合物 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOS}(\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$, 并采用元素分析、IR 和 X-射线单晶衍射对其进行了表征。结果表明: 化合物属单斜晶系, 空间群 $\text{P}2_1/\text{n}$, 晶胞参数 $a = 0.689\,0(1)\text{ nm}$, $b = 1.637\,1(3)\text{ nm}$, $c = 1.937\,6(2)\text{ nm}$, $\beta = 96.379(9)^\circ$, $V = 2.172\,0(6)\text{ nm}^3$, $Z = 4$; 它是通过苯磺基的桥联而形成的一维链状聚合物, 且配合物的锡原子呈略微畸变的五配位三角双锥构型; 当其催化碳酸二甲酯与苯酚酯交换合成碳酸二苯酯时, 受苯磺基空间位阻效应的影响, 其催化活性较低, 碳酸二甲酯的转化率仅为 7.2%。

关键词: 三苯基锡磺酸酯; 晶体结构; 酯交换; 碳酸二苯酯

中图分类号: O614.43⁺2; O643.36⁺1 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2010.07.004

0 引言

有机锡化合物不仅具有丰富多变的空间结构, 不同于其它有机金属化合物的结构稳定性、对空气和水分的敏感性, 而且在有机合成反应中体现出了良好的催化活性, 因而广泛应用于羰基缩醛的保护和脱保护、酯化反应、酯交换反应、开环聚合等领域^[1-5]。作为一种新型的 Lewis 酸催化剂, 有机锡化合物不仅催化活性和选择性高、不含腐蚀金属设备的卤离子, 而且还可以通过改变与中心锡原子配位的配体的类型来调整其催化性能^[6]。

笔者的前期研究发现^[7-8], 将具有吸电子诱导效应的羧酸配位到 $n\text{-BuSn}(\text{O})\text{OH}$ 分子中后, 受羧基吸电子诱导效应的影响, 活性锡的 Lewis 酸性增加, 其对碳酸二甲酯 (DMC) 与苯酚酯交换合成碳酸二苯酯 (DPC) 反应有很高的催化活性, 因此, 本实验将吸电子效应比羧基更强的磺基配位到三苯基氢氧化锡 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOH}]$ 分子中, 合成了有机锡磺酸酯 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOS}(\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$, 采用单晶衍射仪测定了其晶体结构, 并研究了其在 DMC 与苯酚酯交换反应中的催化活性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三苯基氯化锡 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}]$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOH}$ (Fluka Co.), DMC (石油大学华生有限公司, 使用前先精馏, 然后用 4A 分子筛干燥), 甲基苯基碳酸酯 (自制), DPC (Aldrich Co.), 其它试剂均为分析纯试剂。

Siemens P4 型全自动四圆衍射仪, Nicolet FTIR-750 型红外光谱仪 (KBr 压片), Vario EL III 元素分析仪, WRS-1 A 数字熔点仪, HP GC/MS (6890/5973) 联用仪, CC-14B (Shimadzu) 气相色谱仪。

1.2 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOS}(\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$ 的合成

将 20 mmol $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOH}$ 、20 mmol 苯磺酸 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H})$ 以及 70 mL 甲苯分别加入到 100 mL 锥形瓶中, 采用 Dean-Stark 分水器分水反应 5 h; 反应结束后趁热过滤, 冷却, 结晶, 得白色粉末状固体, 收率 92.5%。m. p. 185.2 ~ 187.1 $^\circ\text{C}$; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3 067.3、3 051.3、1 278.0、1 194.9、1 121.5、1 086.2、1 061.6、560.0、452.4; $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{SSn}$ 元素分析实测值 (%), 计算值): C 56.62 (56.78), H 3.89 (3.94), S 6.25 (6.31)。

收稿日期: 2009-09-04

基金项目: 湖北省自然科学基金重点项目 (2008CDA009) 和武汉工程大学研究生创新基金资助

作者简介: 杜治平 (1971-), 男, 湖北仙桃人, 副教授, 博士, 硕士研究生导师。研究方向: 绿色合成及催化。

1.3 晶体结构分析

白色固体粉末用氯仿-石油醚重结晶.选取大小为 $0.42\text{ nm} \times 0.40\text{ nm} \times 0.14\text{ mm}$ 的晶体于 299(2) K 下,以经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 辐射为光源 ($0.071\ 073\text{ nm}$),在 Siemens P4 型四圆衍射仪上测定晶体结构.在衍射角 $1.63 \sim 25.50^\circ$, $0 \leq h \leq 8$, $0 \leq k \leq 19$, $-23 \leq l \leq 23$ 范围内,以 $\omega/2\theta$ 方式扫描,收集衍射点 4 723 个,其中独立衍射点 4 045 个 [$R(\text{int}) = 0.020\ 6$].晶体结构由直接法解出,氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正,其中部分非氢原子是在差值 Fourier 合成中陆续确定的.全部结构的分析计算工作使用 SHELXTL 程序系统完成.最终差值 Fourier 图上的最大和最小残余峰分别为 335 和 $-312\text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$;最终一致性因子为 $R = 0.031\ 6$, $wR_2 = 0.056\ 7$.

1.4 酯交换反应及产品分析

在氮气保护下,往 100 mL 配备有氮气导管、温度计、分馏柱和恒压滴液漏斗的三口烧瓶中依次加入苯酚和催化剂,并缓慢加热升温.当反应液的温度上升到 175°C 时,开始缓缓滴加 DMC,DMC 在 3 h 滴加完毕后,反应液继续反应 5 h 结束.反应

中,不断收集蒸馏出的 DMC 和甲醇共沸物.

反应产物和共沸物用 GC-14B (Shimadzu) (配备有 SE-30 毛细管柱和氢离子火焰检测器)定量;产物用 HP GC/MS (6890/5973) 联用仪定性.

2 结果与讨论

2.1 晶体化合物红外光谱分析

晶体化合物的红外光谱图中, $3\ 067.3$ 和 $3\ 051.3$ 归属于苯基不饱和 C—H 的伸缩振动吸收峰; $1\ 278.0$ 、 $1\ 194.9$ 、 $1\ 121.5$ 、 $1\ 086.2$ 和 $1\ 061.6\text{ cm}^{-1}$ 处归属于磺酸酯的不对称和对称伸缩振动吸收峰^[9]; Sn—C 的振动吸收峰出现在 560.0 cm^{-1} ; Sn—O 的振动吸收峰则在 452.4 cm^{-1} .

2.2 晶体结构

晶体化合物的结构属单斜晶系,空间群为 $P2_1/n$,晶胞参数 $a = 0.689\ 0(1)\text{ nm}$, $b = 1.637\ 1(3)\text{ nm}$, $c = 1.937\ 6(2)\text{ nm}$, $\beta = 96.379(9)^\circ$, $V = 2.172\ 0(6)\text{ nm}^{-3}$, $Z = 4$, $F(000) = 1\ 016$, $D_c = 1.551\text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\mu = 1.294\text{ mm}^{-1}$, $R_1 = 0.047\ 1$, $wR_2 = 0.059\ 7$.晶体结构如图 1 所示,部分键长和主要键角列于表 1.

表 1 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOS}(\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$ 的重要键长 (nm) 与键角 ($^\circ$)
Table 1 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOS}(\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$

原子	键长或 键角	原子	键长或 键角	原子	键长或 键角
Sn—O(1)	0.228 2(2)	Sn—O(#1)	0.226 7(2)	O(2)—Sn(A)	0.226 7(2)
Sn—C(7)	0.210 8(4)	Sn—C(13)	0.212 4(3)	Sn—C(19)	0.213 5(4)
S—O(3)	0.141 2(3)	S—O(1)	0.146 6(2)	S—O(2)	0.147 3(2)
C(7)—Sn—C(13)	117.37(14)	C(7)—Sn—C(19)	119.73(14)	C(13)—Sn—C(19)	122.89(14)
C(7)—Sn—O(1)	90.82(11)	C(13)—Sn—O(1)	90.30(11)	C(19)—Sn—O(1)	88.47(12)
C(7)—Sn—O(#1)	93.15(11)	C(13)—Sn—O(#1)	89.35(11)	C(19)—Sn—O(#1)	88.12(12)
O(#1)—Sn—O(1)	175.70(9)	O(3)—S—O(1)	113.86(15)	O(3)—S—O(2)	114.87(17)
O(1)—S—O(2)	105.96(14)	O(3)—S—C(1)	108.21(18)	O(1)—S—C(1)	107.00(16)
O(2)—S—C(1)	106.45(17)	S—O(1)—Sn	141.79(14)	S—O(2)—Sn(A)	139.72(16)
C(8)—C(7)—Sn	122.3(3)	C(12)—C(7)—Sn	119.4(3)	C(14)—C(13)—Sn	121.0(3)
C(18)—C(13)—Sn	120.9(3)	C(24)—C(19)—Sn	120.8(3)	C(20)—C(19)—Sn	121.9(3)

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOS}(\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$ 是以 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOS}(\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ 为结构单元,通过磺基氧原子的桥联作用而形成的一维链状结构.结构单元中的 Sn 原子与三个苯基、配位磺基以及桥联磺基相连构成了五配位的三角双锥结构.其中,三个苯基的碳原子 C(7)、C(13)、C(19) 和中心 Sn 原子构成的键角总和 (C(7)—Sn—C(19)、C(7)—Sn—C(13) 和 C(13)—Sn—C(19)) 为 359.99° ,这表明 Sn、C(7)、C(13) 和 C(19) 四个原子位于同一平面,并组成了三角双锥构型的赤道面. C(7)—Sn—O(1)、

C(13)—Sn—O(1) 和 C(13)—Sn—O(#1) 的键角分别为 $90.82(11)^\circ$ 、 $90.30(11)^\circ$ 和 $89.35(11)^\circ$,都接近 90° ,但是 C(19)—Sn—O(1)、C(7)—Sn—O(#1) 和 C(19)—Sn—O(#1) 的键角分别为 $88.47(12)^\circ$ 、 $93.15(11)^\circ$ 和 $88.12(12)^\circ$,不同程度地偏离 90° 直角;尽管 C(7)—Sn—C(19) 的键角 $119.73(14)^\circ$ 接近 120° ,但是 C(7)—Sn—C(13) 和 C(13)—Sn—C(19) 的键角 $117.37(14)^\circ$ 和 $122.89(14)^\circ$ 明显偏离 120° ;同时 O(#1)—Sn—O(1) 的键角为 $175.70(9)^\circ$,偏离直

线角 4.30° , 这说明配位磺基的氧原子 [O(1)] 和桥联磺基的氧原子 [O(#1)] 虽分居赤道平面两侧的轴向位置, 但都不同成度的偏离了标准的三角双锥配位结构, 而形成了一种略微畸变的三角双锥构型。

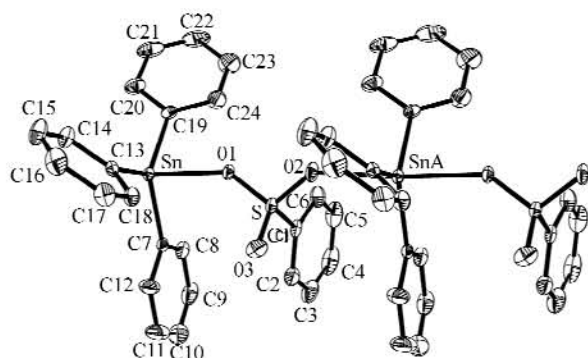


图1 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOS}(\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$ 的不对称单元结构

Fig. 1 Unsymmetrical structure unit of $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOS}(\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOS}(\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$ 中的 S—O、S—C、Sn—C 键长以及 O—S—O、O—S—C 键角是典型的共价结构, 但是 Sn—O(磺基氧) 键长 (Sn—O(1) 0.228 2(2) nm 和 Sn—O(#1) 0.226 7(2) nm) 稍微超出正常的 Sn—O 共价键长 (0.19 ~ 0.21 nm), 但低于锡和氧的范德华半径之

和 (0.37 nm)^[10-11], 反映了该化合物具有一定的离子特征, 体现出一定的 Lewis 酸性。

2.3 催化活性研究

根据前期的研究^[7], 具有吸电子诱导效应的基团配位到有机锡化合物的锡原子上时, 催化活性能大幅提高, 因此, 将配位有强吸电子效应磺基的有机锡磺酸酯 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOS}(\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$ 用于催化 DMC 与苯酚酯交换合成 DPC, 同时为了比较, 也研究了传统的 Lewis 酸、 $(n\text{-BuO})_4\text{Ti}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOH}$ 对 DMC 与苯酚酯交换合成 DPC 的影响, 结果如表 2 所示。

从表 2 可知, 尽管 FeCl_3 和 SnCl_4 对酯交换反应有很高的选择性 (接近 100%), 但是催化活性却很低, DMC 的转化率分别仅为 6.6% 和 11.4%; AlCl_3 的催化活性虽较 FeCl_3 和 SnCl_4 的高, 但酯交换选择性下降到 91.8%。相比这些 Lewis 酸催化剂, $(n\text{-BuO})_4\text{Ti}$ 催化活性更高, DMC 的转化率为 20.2%, 而且酯交换选择性也接近 100%。当采用 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ 为酯交换反应催化剂时, DMC 的转化率达到 38.1%, 但酯交换选择性只有 66.0%, 这表明磺酸酯在酸性较强的质子酸环境中不稳定, 易脱磺分解^[8,12]。

表2 催化剂对 DMC 与苯酚酯交换反应的影响

Table 2 Effect of different catalysts on the transesterification of DMC and phenol

催化剂	X(DMC) ^a /%	效率 /%		酯交换选择性 /% ^c
		MPC ^b	DPC	
FeCl_3	6.6	6.6	0	> 99.9
SnCl_4	11.4	10.2	1.2	> 99.9
AlCl_3	18.2	13.8	2.9	91.8
$(n\text{-BuO})_4\text{Ti}$	20.2	18.7	1.5	> 99.9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	26.2	18.0	1.9	75.9
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$	50.4	36.3	9.6	91.1
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOH}$	51.0	35.1	14.7	97.6
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOS}(\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$	7.2	6.7	0.2	95.8

注: a 为 X(DMC) 是指 DMC 的转化率; b 为 MPC: 甲基苯基碳酸酯; c 为酯交换选择性是指 MPC 和 DPC 的选择性之和。

反应条件: DMC 与苯酚的摩尔比为 1: 2, 催化剂用量占原料总摩尔数的 1.2%, 反应时间 8 h, 反应温度 150 ~ 180 $^\circ\text{C}$ 。

当使用新型 Lewis 酸 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ 为催化剂时, 与 FeCl_3 、 SnCl_4 和 $(n\text{-BuO})_4\text{Ti}$ 相比, 虽然其酯交换选择性略有下降, 但 DMC 的转化率高达 50.4%。这可能是由氯原子的吸电子诱导效应和苯环的共轭效应共同作用的结果: 首先, 氯原子的吸电子性使得 Sn 原子的 Lewis 酸性能增强, 从而使 Sn 原子和 DMC 中羰基氧原子间的相互作用变得比较容易; 其次, Sn 原子上的三个苯基可以通过共轭效应稳定反应过程中生成的中间体 (I) (如图 2 所示), 因此两者的共同作用使 Ph_3SnCl 的催化活性很高。基于同样的原因, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOH}$ 也显示出

了较高的催化活性, DMC 的转化率达到 51.0%。当将 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ 配位到 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOH}$ 分子中得到 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOS}(\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$ 后, 相比 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOH}$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOS}(\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$ 的催化活性不仅没有提高, 反而大幅降低。从 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOS}(\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$ 的晶体结构数据来看, 尽管磺基为强吸电子效应基团, 但当其配位到 Sn 原子上后, Sn—O(磺基氧) 键长虽然超出正常的 Sn—O 共价键长, 但其与 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOH}$ 中的 Sn—O 键长 (0.226 8 nm) 相当^[12], 所以活性中心 Sn 的 Lewis 酸性并没有增加; 相反, 由于磺基的体

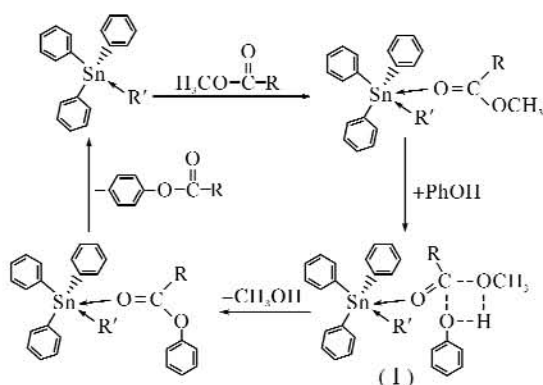


图2 苯酚和DMC酯交换反应的可能机理

Fig. 2 The plausible mechanism of the transesterification of phenol and DMC

注: $R = OCH_3$ 或 OPh , $R' = Cl$ 或 OH .

积较大,使 $[(C_6H_5)_3SnOS(O)_2(C_6H_5)]_n$ 中活性Sn周围的空间位阻大大地增加,严重阻碍了活性Sn与DMC羰基氧的配位,即苯磺基空间位阻的影响远大于其吸电子效应的影响,所以酯交换反应的难以进行,催化活性迅速降低,DMC的转化率为7.6%.

3 结 语

以等摩尔比的 $(C_6H_5)_3SnOH$ 和 $C_6H_5SO_3H$ 为原料、甲苯为溶剂,采用回流分水反应合成了有机锡复合物 $[(C_6H_5)_3SnOS(O)_2(C_6H_5)]_n$.该化合物是通过二齿配位的苯磺基的桥联形成的一维无限链聚合物,且配合物的锡原子呈略微畸变的五配位三角双锥构型.当其催化DMC与苯酚酯交换合成DPC时,苯磺基大的空间位阻阻碍了活性Sn与DMC羰基氧的配位,影响了苯酚对羰基碳的亲核进攻,其催化活性很低,碳酸二甲酯的转化率为7.2%.

参考文献:

[1] 尹汉东,高中军,徐浩龙,等.具有 $Cl \cdots Cl$ 作用的一维链状有机锡化合物四(2,4-二氯苄基)锡的合成、表征和晶体结构[J].无机化学学报,2006,22(2):371-374.

- [2] 赵立芳,王宏社,苗建英.二丁基锡(IV)磺酸酯催化合成缩醛(酮)[J].有机化学学报,2008,28(10):1792-1796.
- [3] 高中军,牟金秀,王广辉.一维链状有机锡配合物 $[Ph_3Sn(OCOC_5H_4NO)]_n$ 的合成和晶体结构[J].无机化学学报,2008,24(11):1916-1918.
- [4] Wang J Q, Zhang F X, Kang D Z, et al. Synthesis, crystal structure and quantum chemical study of the ladder organotin compound $\{[(C_6H_5CH_2)_2Sn]_2(O)(Cl_2)\}_2$ [J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2009, 28(4):487-492.
- [5] 吕妍,谢庆兰.有机锡氧簇合物在有机合成中的催化作用[J].合成化学,2001,9(6):477-482.
- [6] Durand S, Sakamoto K, Fukuyama T, et al. Cationic organotin clusters for highly efficient alcohol acylation catalysts[J]. Organometallics, 2000, 19: 3220-3223.
- [7] Du Z P, Kang W K, Chen T, et al. Novel catalytic systems containing $n-BuSn(O)OH$ for the transesterification of dimethyl carbonate and phenol[J]. Journal Molecular Catalysis A: Chem, 2006, 246: 200-204.
- [8] Du Z P, Xiao Y H, Chen T, et al. Catalytic study on the transesterification of dimethyl carbonate and phenol to diphenyl carbonate [J]. Catalysis Communications, 2008, 9:239-243.
- [9] 李庆祥,沈云军.二对甲苯磺酸乙二醇酯的合成与表征[J].武汉工程大学学报,2007,29(4):8-10.
- [10] Sakamoto K, Ikeda H, Akashi H, et al. Synthesis and structural studies on dimeric organotin cations[J]. Organometallics, 2000, 19:3242-3248.
- [11] 王越,姚洁,曾毅,等.二丁基氧化锡催化碳酸二甲酯与苯酚酯交换反应机理研究[J].化学学报,2005,63:603-611.
- [12] 裴志,王庶,梅付名,等. Mg/Al 水滑石对酯交换催化活性的研究[J].武汉化工学院学报,2004,26(40):20-23.
- [13] 付彩霞,张军红,马春林,等.羟化三苯基锡和(双三苯基锡)氧化物的合成及晶体结构研究[J].合成化学,2003,11(3):189-192.

(下转第23页)

- [4] 李小明,宋芙蓉.催化裂解制烯烃的技术进展[J].石油化工,2002,31(7):569-573.
- [5] 柯明,汪燮卿,张凤美,等.高温水热处理后磷改性HZSM-5分子筛的结构变化[J].石油化工,2005,34(3):226-231.
- [6] Aedewuyi Y C, Klocke D J, Buchanan J S. Effect of high level addition of ZSM-5 to a fluid catalytic cracking(FCC) Re-USY catalyst[J]. Appl Cat A, 1995,131(1):121-131.
- [7] 王敏.轻汽油催化裂解多产丙烯催化剂制备与工艺研究[J].辽宁石油化工大学学报,2007,27(2):202-208.
- [8] Song Chun Shan. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel[J]. Catalysis Today,2003,86(1-4):211-263.
- [9] 施岩,柳璐,王莹光,等.还原条件对柴油加氢脱氮催化剂性能的影响[J].武汉工程大学学报,2010,32(1):26-29.

Study on new phosphorus modified catalyst of catalytic cracking for propylene

WANG Hai-yan¹, BAI Ying-zhi^{1,2}, WEI Min¹

(1. Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China; 2. China University of Petroleum, Dongying 257061, China)

Abstract: Using catalytic reforming of naphtha as raw material, and hydrothermal phosphorus modified HZSM-5 as a catalyst, modified hydrothermal treatment of catalytic cracking catalyst performance was carried out. ZSM-5 zeolite catalyst hydrothermally treated acid modulation can achieve the purpose of increased propylene production. The best catalyst modified conditions are as follows: steaming temperature 700 °C, the steam-treated time for 2 h, the steam-treated space velocity 1 h⁻¹. The results showed that the PZSM-5 after hydrothermal treatment, significantly improved the hydrothermal stability and activity of catalyst, and increased the selectivity of propylene.

Key words: propylene; SM-5 zeolite; phosphorus modification; hydrothermal treatment

本文编辑:张瑞

☆

(上接第 18 页)

Crystal structure and catalytic performance of one-dimensional chained $[(C_6H_5)_3SnOS(O)_2(C_6H_5)]_n$

DU Zhi-ping¹, YUAN Gang², WANG Fei¹, DU Jia-wen¹, LIU Liang¹

(1. Hubei Key Laboratory of Novel Reactor & Green Chemical Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China; 2. Zhonghao Chenguang Research Institute of Chemical Industry, Zigong 64320, China)

Abstract: The organotin complex $[(C_6H_5)_3SnOS(O)_2(C_6H_5)]_n$ was synthesized by the reflux reaction of $(C_6H_5)_3SnOH$ with $(C_6H_5)_3SO_3H$ and determined by elemental analysis, IR and X-ray diffraction single crystal structure analysis. The results show that the crystal belongs to monoclinic, space group $P2_1/n$ with $a = 0.689 0(1)$ nm, $b = 1.637 1(3)$ nm, $c = 1.937 6(2)$ nm, $\beta = 96.379(9)^\circ$, $V = 2.172 0(6)$ nm³, $Z = 4$. The compound is a one-dimensional chained polymer by virtue of the bridging benzenesulfonate groups, and the tin atom is five-coordinated in a slightly distorted trigonal bipyramidal configuration. When it catalyzed the transesterification of dimethyl carbonate and phenol to diphenyl carbonate, it showed the very low catalytic activity due to the steric hindrance effect of the benzenesulfonate, and the conversion of dimethyl carbonate was only 7.2%.

Key words: triphenyltin sulfonate; crystal structure; transesterification; diphenyl carbonate