

硅胶固载聚 4-乙烯吡啶-Cu(II) 配合物催化分子氧氧化乙苯的性能研究

孔德轮, 高保娇¹⁾, 章 艳

(中北大学 化学工程系, 山西 太原 030051)

摘 要: 以固载于微米级硅胶表面的聚 4-乙烯吡啶-铜(II) 配合物(P4VP-Cu(II)/SiO₂)为催化剂, 以分子氧为氧化剂, 在常压下实施了将乙苯氧化为苯乙酮的催化氧化反应; 用红外光谱、紫外光谱及液相色谱对产物的化学结构进行了表征; 重点研究了催化剂的催化性能, 以及各种条件(温度、催化剂性质、催化剂用量等)对催化氧化反应的影响; 并分析了催化氧化反应的机理. 研究表明, 固载于硅胶表面的聚 4-乙烯吡啶-Cu(II) 配合物能有效地活化分子氧, 显著地催化氧化乙苯为苯乙酮的反应过程; 该催化剂具有优良的催化活性与选择性, 于 130 ℃ 常压下通氧气反应 10 h, 可使约 60% 的乙苯转化为苯乙酮, 另一氧化产物 α -甲基苄醇的含量则极少. 另外, 该催化剂具有较好的重复使用稳定性.

关 键 词: 聚 4-乙烯吡啶; 铜(II) 配合物; 催化氧化; 乙苯; 分子氧

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

通过氧化反应使碳氢化合物官能团氧化, 合成各种含氧的有机物, 得到各种有机合成中间体, 这在精细化学品生产中是最重要的化学反应过程^[1~3]. 与用化学计量的传统强氧化剂(如 K₂Cr₂O₇ 及 KMnO₄ 等)相比, 分子氧(O₂)是一种既廉价又洁净的氧化剂, 但由于分子氧三重基态的电子构型, 导致其氧化作用的化学惰性, 需要借助有效的催化剂对分子氧进行活化^[4~6], 才能在较温和条件下高效地实现有机物的氧化转化, 这是有机合成工业面临的重大课题. 近年来, 人们已研究发展了若干种催化剂体系, 其中重要的一类催化剂是过渡金属配合物, 如金属卟啉、金属酞菁、以及金属席夫碱配合物等^[7~9], 它们能有效地活化分子氧, 高活性高选择性地使烃类化合物得以氧化^[10,11]. 为提高催化剂的稳定性且便于从反应体系中分离及重复使用, 设法将金属配合物催化剂负载到聚合物或无机载体上(如沸石、分子筛及硅胶等), 进行多相催化氧化, 这是近年来有机合成的重要研究领域^[12~16].

聚 4-乙烯吡啶(P4VP)是一种功能性有机高分子, 每个链节上均有一个吡啶环, 吡啶氮原子对过渡金属离子具有强的配合作用, P4VP 可与多种过

渡金属离子形成稳定的配合物, 人们已发现此类配合物对若干类有机反应具有良好的催化活性^[17,18], 因此, 关于 P4VP-金属离子配合物的结构, 不少学者进行了研究, 关于配合物 P4VP-Cu(II) 的结构, Jeschke 采用电子顺磁共振(EPR)与电子-核双共振(ENDOR)两种光谱测定法并与基于分子模型的密度函数计算法相配合, 提出配位数可能是 3 或小于 3^[19]的观点. 本课题组在前期的研究中, 较深入地研究了配合物 P4VP-Cu(II) 的结构, 通过实验证实了 Jeschke 的观点^[20]. 在此基础上, 本课题组又将配合物 P4VP-Cu(II) 接枝于微米级硅胶微粒表面, 制备了硅胶固载化的配合物(P4VP-Cu(II)/SiO₂)并进行了相关的表征, 研究结果见参考文献[21]. 我们则将该固载化的配合物用于乙苯-分子氧的催化氧化体系, 研究其将乙苯催化氧化为苯乙酮的催化活性与选择性, 考察了各种因素对催化氧化作用的影响, 并探索了反应机理. 初步的研究得到了令人满意的结果, 催化剂 P4VP-Cu(II)/SiO₂ 在乙苯被分子氧氧化为苯乙酮的过程中, 显示出良好的催化活性与选择性, 该催化剂将聚 4-乙烯吡啶-Cu(II) 配合物的催化性能与硅胶微粒的高比表面、优

收稿日期: 2006-12-23; 修回日期: 2007-03-19.

基金项目: 山西省自然科学基金(20040402).

作者简介: 孔德轮, 男, 生于 1980 年, 硕士研究生.

1) 通讯联系人; E-mail: gaobaojiao@126.com.

良的机械性能及热稳定性相结合,在催化氧化合成中具有重要的应用前景,类似的研究尚未见文献报道。

1 实验部分

1.1 药品与试剂

硅胶,粒径 0.125 – 0.090 mm,试剂级,青岛海洋化工有限公司; γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(3-methacryloxypropyl trimethoxysilane, MPS, 商品名 KH-570),分析纯,南京创世化工助剂有限公司;甲基磺酸,化学纯,北京金龙化学试剂有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯,上海化学试剂厂;4-乙烯基吡啶(4-VP),化学纯,英国 Alfa Aesar 公司;氯化铜,分析纯,天津市化学试剂三厂;乙苯(Ethylbenzene),分析纯,北京兴津化工厂;苯乙酮(Acetophenone),分析纯,北京益利精细化学品有限公司;其它所用试剂均为市售分析纯试剂。

美国 Perkin-Elmer 公司 1700 型傅立叶红外光谱仪;上海尤尼柯公司的 UV-2602 分光光度计;LC-10ATvp 高效液相色谱仪,UV 检测器,反相 ODS 色谱柱。

1.2 催化剂的制备与表征

制备催化剂 P4VP-Cu(II)/SiO₂ 的典型过程如下:首先使用甲基磺酸水溶液对硅胶进行活化处理,以增加硅胶表面的羟基数量;以乙醇/水的混合物为溶剂,在 50 °C 下使用 KH-570 对硅胶进行表面化学改性,从而制得了表面键合有双键的改性硅胶(MPS-SiO₂);以乙醇为溶剂,AIBN 为引发剂,于 60 °C 下实施 4-乙烯基吡啶在 MPS-SiO₂ 表面的接枝聚合,制得表面接枝有聚 4-乙烯基吡啶的复合微粒(P4VP/SiO₂),并通过改变接枝聚合时间,制得接枝度(g/100 g)不同的复合微粒;将复合微粒 P4VP/SiO₂ 置于含有 CuCl₂ 的乙醇/水混合溶剂中,加热回流 5 h,制得表面固载有兰色配合物 P4VP-Cu(II) 的固体催化剂 P4VP-Cu(II)/SiO₂,真空干燥后备用。曾采用红外光谱、热分析法(热失重)、扫描电镜以及化学分析法等方法对催化剂的化学结构及组成进行了表征,催化剂 P4VP-Cu(II)/SiO₂ 的详细制备过程与表征结果见另文报道。

1.3 催化乙苯氧化反应

在 100 mL 装有电动搅拌器、回流冷凝管及温度计的四口烧瓶中,加入 10 mL 乙基苯与 40 mL 液体石蜡,加入一定量的催化剂,常压下以固定的流

速通入氧气,升至一定温度,搅拌下于油浴中恒温反应,间隔一定的时间取样,在容量瓶用环己烷将液体试样稀释定容,使用紫外分光光度计,测定苯乙酮的在 279 nm 特征吸收处的吸光度,根据预先绘制的苯乙酮标准曲线,确定反应混合物中苯乙酮的含量,进一步计算苯乙酮的得率。

对转化率高的产物混合物进行了液相色谱分析(色谱条件:流动相为甲醇:水(82:18, V/V),流速为 1.0 mL/min,进样量为 10 μ L),以考察催化反应的选择性;采用液体涂片法测定产物混合物的红外光谱,以进一步表征产物的化学结构。

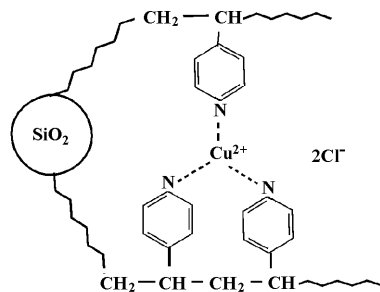
1.4 考察各种因素对催化氧化反应的影响

改变反应条件,进行催化氧化反应,考察各种因素对苯乙酮得率的影响,并确定适宜的反应条件。改变的反应条件有:反应时间、反应温度、催化剂的用量及催化剂的性质(采用接枝度不同的复合微粒 P4VP/SiO₂,制备了配合物固载量不同的催化剂)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂 P4VP-Cu(II)/SiO₂ 的化学结构

通过 KH-570 的媒介,采用“接枝于法”(“Grafting from^[22]”)的方法,将 4-乙烯基吡啶接枝聚合到硅胶微粒表面,硅胶表面的聚 4-乙烯基吡啶再与 Cu(II) 离子发生配合作用,形成了化学固载于硅胶微粒表面的配合物 P4VP-Cu(II),最终制得了固体催化剂 P4VP-Cu(II)/SiO₂,该催化剂的化学结构可由图式 1 表示之。



图式 1 催化剂 P4VP-Cu(II)/SiO₂ 的化学结构

Scheme 1 Schematic expression of chemical structure of catalyst P4VP-Cu(II)/SiO₂

2.2 P4VP-Cu(II)/SiO₂ 的催化活性与选择性

在溶解有乙苯的石蜡油中分别加入与不加固体催化剂 P4VP-Cu(II)/SiO₂,常压下通入固定流速的氧气,于 100 °C 下进行反应,苯乙酮的得率随反应时间变化的曲线示于图 1。图中显示,不加催化剂

的体系, 100 ℃ 下基本无反应发生, 而加有一定量催化剂的体系, 100 ℃ 下有苯乙酮产生, 且得率随时间的延长而提高. 实验结果表明, 配合物 P4VP-Cu(II) 能有效地活化分子氧, 在分子氧氧化乙苯为苯乙酮的过程中具有明显的催化活性.

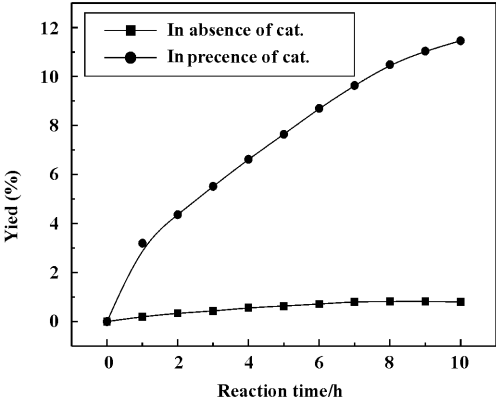


图 1 苯乙酮产率随时间的变化

Fig. 1 Variation of acetophenone yield with time
Catalyst amount: 0.25 g; Temperature: 100 ℃

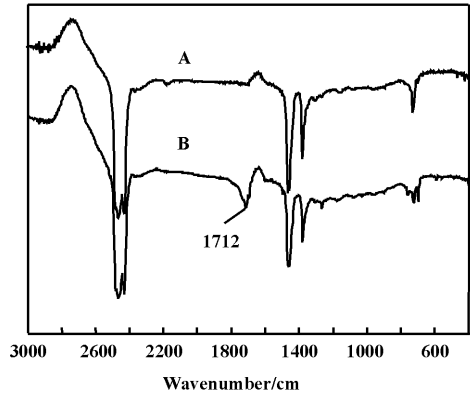


图 2 乙基苯和产物混合物的红外光谱

Fig. 2 FTIR spectra of product mixture

A: Ethylbenzene; B: Product mixture

图 2 为产物混合物与乙苯的红外光谱. 在产物混合物的红外光谱中, 除显示未反应的乙苯的所有特征吸收峰外, 在 1712 cm^{-1} 处出现了羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收, 除此之外, 未有其它新峰产生, 上述谱峰情况表明乙苯侧链上的 α - 碳原子已被氧化, 产物为苯乙酮.

图 3 为乙苯、苯乙酮及产物混合物的紫外吸收光谱. 从图中看出, 产物混合物的紫外吸收光谱是反应物乙苯与产物苯乙酮紫外吸收光谱叠加的结果; 产物苯乙酮分子由于苯环 π 电子与羰基双键形成更大的共轭体系, 因此紫外吸收谱带变宽且具有

强吸收; 在 279 nm 处苯乙酮也具有特征吸收, 而反应物乙苯在此波段附近则完全没有吸收, 因此, 本研究采用 279 nm 处的吸光度值定量分析产物苯乙酮的得率. 图 4 为催化反应体系在不同反应时间取样, 产物混合物的稀释液在 270 ~ 300 nm 范围内吸收光谱的变化情况, 显然, 随着反应的持续进行, 苯乙酮的含量越来越多, 279 nm 处吸光度值持续增大.

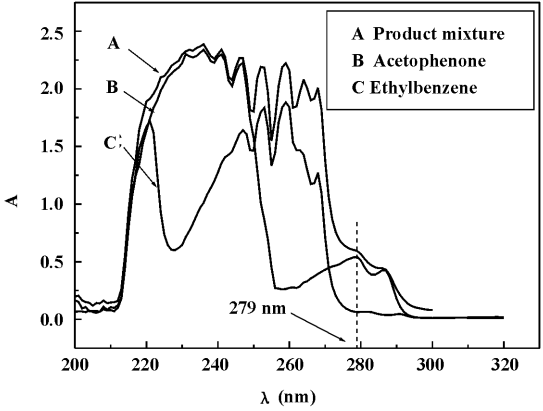


图 3 乙基苯、苯乙酮及产物混合物的紫外光谱

Fig. 3 UV spectra of ethylbenzen, acetophenone
and product mixture

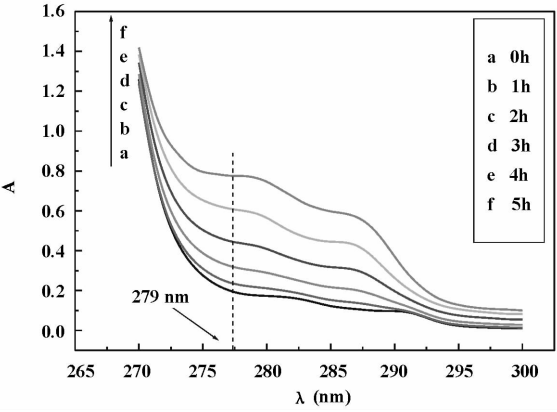


图 4 产物混合物的紫外光谱随时间的变化

Fig. 4 Varying of UV spectra of product mixture
with reaction time

将产物混合物稀释后, 于液相色谱仪上检测, 结果见图 5. 根据乙苯的分子结构, 氧化产物除苯乙酮外, 也很可能生成 α -甲基苄醇(α -methyl benzyl alcohol). 在产物混合物的谱图中, 主峰为苯乙酮, 还有未反应的乙苯峰, 而 α -甲基苄醇的谱峰很小. 液相色谱表明催化剂 P4VP-Cu(II)/SiO₂ 在分子氧氧化乙苯过程中具有优良的选择性, 氧化产物苯乙酮占到 98% 以上, 与 Bennur 等采用 Cu(II) 与含

氮大环配合物催化氧化乙苯的结果(苯乙酮 97%)相一致^[23].

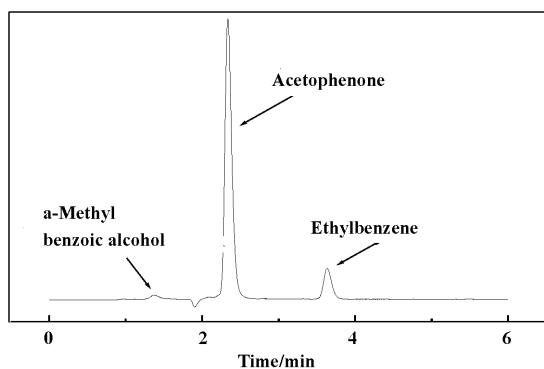


图5 产物混合物的液相色谱

Fig. 5 Chromatographs of product mixture

2.3 各种因素对催化氧化作用的影响

2.3.1 温度的影响 分别在不同温度下进行了催化氧化反应,并在固定的两个时间段(6 h与10 h)取样分析,图6为苯乙酮得率随反应温度的变化曲线.图中清楚地显示,反应的速率对温度很敏感,在100℃时苯乙酮仅为10%左右,随着温度的升高,由于反应速度加快,苯乙酮的得率迅速提高,当反应在130℃下进行10 h,苯乙酮的得率可达到近于60%.考虑到催化剂的热稳定性以及能耗成本,本研究取130℃为适宜的反应温度,且取10 h为适宜的反应时间.

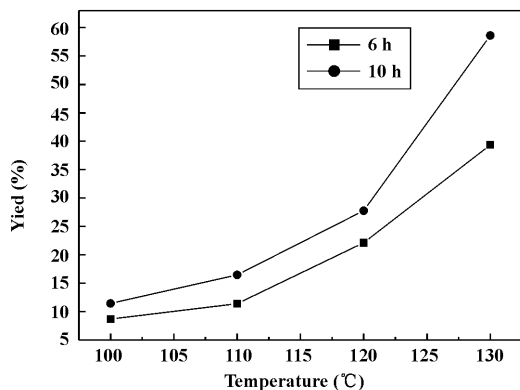


图6 温度对催化氧化反应的影响

Fig. 6 Effect of temperature on catalytic oxidation

Used amount of catalyst: 0.25 g

2.3.2 催化剂用量的影响 在10 mL乙苯与40 mL液体石蜡的反应混合物中,改变催化剂的加入量,于120℃下分别进行催化氧化反应,在固定的两个时间段(6 h与10 h)取样分析,图7为苯乙酮得率随催化剂用量的变化曲线.图中显示,在催化剂加入量较少时,随催化剂加入量增加苯乙酮得率

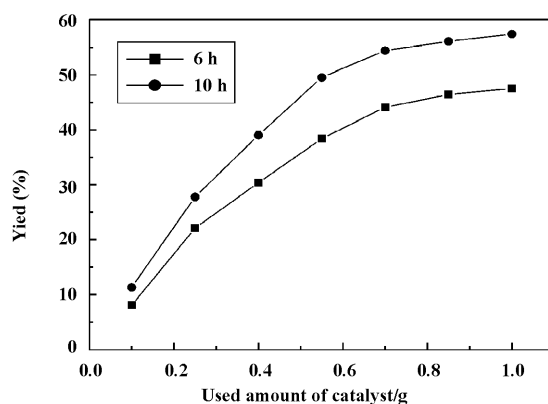


图7 催化剂用量对催化氧化反应的影响

Fig. 7 Effect of used amount of catalyst on catalytic oxidation

Reaction temperature: 120℃

迅速提高,当催化剂用量达到0.7 g以后,苯乙酮得率的变化变得缓慢,故本研究取0.7 g为催化剂的适宜用量.

2.3.3 催化剂性质的影响 在制备接枝微粒P4VP/SiO₂时,通过改变接枝聚合时间,制得了两种接枝度不同(A: 15.4 g/100 g; B: 20.1 g/100 g)的复合微粒,与Cu(II)配合后得到了配合物键合量不同的两种固体催化剂,使用两种催化剂分别进行了催化氧化反应,图8为实验结果.显然,硅胶表面接枝键合的配合物P4VP-Cu(II)含量越高,催化剂P4VP-Cu(II)/SiO₂的催化活性越高.

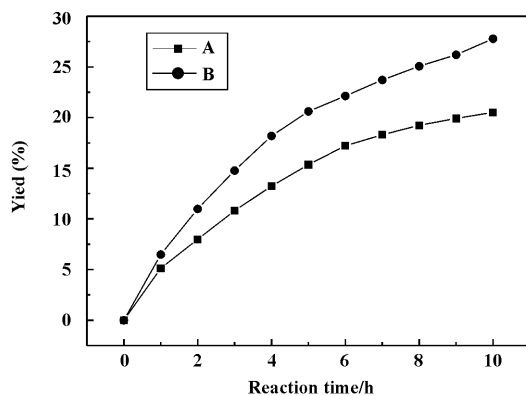


图8 催化剂接枝度对催化氧化反应的影响

Fig. 8 Effect of grafting degree on catalytic oxidation

A: 15.4 g/100g; B: 20.1 g/100g

Used amount of catalyst: 0.25 g; Reaction temperature: 120℃

2.4 催化剂重复使用稳定性

将于120℃下使用过10 h的催化剂用乙醚洗涤三次,再在相同的条件下,重复循环使用,实验结果如图9所示.第2次使用时,催化活性有明显

的下降,这可能是由于在催化剂第1次使用过程中物理缠结(未化学键合于硅胶表面)的P4VP-Cu(II)的脱落而导致的.第2次使用后,再循环使用,催化活性基本保持稳定,表明本文所研究的二氧化硅微粒化学接枝P4VP-Cu(II)的催化剂,具有较好的使用稳定性.

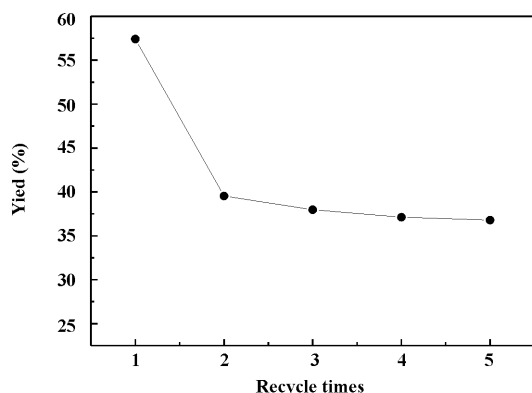


图9 催化剂重复使用性能

Fig.9 Recycling of catalyst

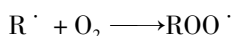
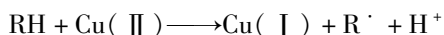
Reaction temperature: 120 °C; Time:10 h

Used amount of catalyst: 1.0 g;

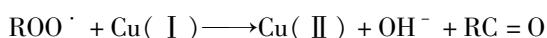
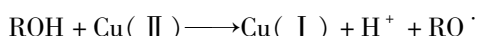
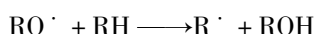
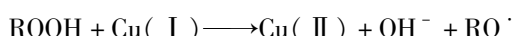
2.5 反应机理的探讨

分子氧对烃类物质的氧化反应一般遵循自由基链反应历程.乙苯侧链 α -碳上的C-H键具有化学不稳定性,在Cu(II)离子的作用下,此键会首先发生断裂,产生初级自由基,继而分子氧参与反应,产生过氧化自由基,使链反应得以被引发;在变价离子Cu(II) $\leftrightarrow$ Cu(I)的相互转变过程中,链增长反应持续不断地进行,反应物乙苯不断地被消耗,产物苯乙酮不断地产生.可能的反应机理可表示如下^[24,25],而关于分子氧如何在配合物P4VP-Cu(II)配位场的作用下,形成超分子结构Cu(II)-O₂,从而诱导分子氧被活化的机制,有待于进一步研究.

Initiation:



Propagation



3 结 论

我们采用在硅胶表面接枝聚合的方式,将功能大分子聚4-乙烯吡啶化学键合在微米级硅胶表面,然后与Cu(II)离子配合,制备了固载有金属配合物的固体催化剂P4VP-Cu(II)/SiO₂,重点研究了该催化剂对分子氧氧化乙苯为苯乙酮的催化性能.研究表明,该催化剂具有良好的催化活性与选择性.催化剂P4VP-Cu(II)/SiO₂使配合物P4VP-Cu(II)对氧化反应的催化活性与硅胶微粒的高比表面、优良的机械性能、热稳定性、化学稳定性得以结合,在氧化催化领域将有潜在的应用前景.该种制备固载型金属配合物催化剂的方法独特、简便,是制备多相催化剂的新途径,本研究为功能大分子在催化剂领域中的应用提供了理论参考.

参考文献:

- [1] Murahashi S-I, Komiya N. *Catalysis Today* [J], 1998, **41**(4): 339 ~ 349
- [2] Georgiy B. Shul'pin. *Comptes Rendus Chimie* [J], 2003, **6**(2): 163 ~ 178
- [3] Li Jin-wei(李经纬), Sun Wei(孙伟), Xu Li-wen(徐利文). *Acta Chimica Sinica* (化学学报) [J], 2004, **62**(6): 637 ~ 640
- [4] Niño M E, Giraldo S A, Páez-Mozo E A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2001, **175**(1~2): 139 ~ 151
- [5] Yoshihiko Moro-oka. *Catal. Today* [J], 1998, **45**(1~4): 3 ~ 12
- [6] Akita M, Moro-oka Y. *Catal. Today* [J], 1998, **44**(1~4): 183 ~ 188
- [7] Qi Jian-ying(戚建英), Hu Jia-yuan(胡家元), Li Xian-jun(李贤均). *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 1999, **20**(4): 463 ~ 466
- [8] Haber J, Pamin K, Poltowicz J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2004, **224**(1~2): 153 ~ 159
- [9] Armengol E, Corma A, Fornés V, et al. *Appl. Catal. A: Gener.* [J], 1999, **181**(2): 305 ~ 312
- [10] Wang Hai-ping(王海平), Xi Zu-wei(奚祖威), Cao Guo-ying(曹国英). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2000, **14**(1): 74 ~ 80
- [11] Zhou Ning(周宁), Xi Zu-wei(奚祖威), Cao Guo-ying(曹国英). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2001, **15**(2): 113 ~ 118
- [12] Vaibhav B. Valodkar, Gopal L. Tembe, Marayil Ravindranathan. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2004, **223**

- (1~2): 31~38
- [13] Carvalho W A, Wallau M, Schuchardt U. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 1999, **144**(1): 91~99
- [14] Xavier KO, Chacko J, Yusuff K K M. *Appl. Catal. A: Gener.* [J], 2004, **258**(1): 25~31
- [15] Feng H-X, Wang R-M, He Y-F. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2000, **159**(1): 25~29
- [16] Duan Zong-fan (段宗范), Wang Rong-min (王荣民), He Yu-feng (何玉凤). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2005, **19**(5): 383~387
- [17] Sulman E, Bodrova Y, Matveeva V, *et al.* *Appl. Catal. A: Gener.* [J], 1999, **176**(1): 75~81
- [18] Kim H S, Kim J J, Kwon H N, *et al.* *J. Catal.* [J], 2002, **205**(1): 226~229
- [19] Gunnar Jeschke. *J. Phys. Chem. B* [J], 2000, **104**(35): 8382~8390
- [20] Kong De-lun (孔德轮), Gao Bao-jiao (高保娇), Li Gang (李 钢). *Acta Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报) [J], 2006, **22**(11): 1399~1403
- [21] Kong De-lun (孔德轮), Gao Bao-jiao (高保娇), Jiang Li-ding (江立鼎). *J. North Univer. Chin.* (中北大学学报) [J], in press
- [22] Timothy V W, Timothy E P, *J. American Chem. Soc.* [J], 2001, **123**(31): 7497-7505
- [23] Bennur TH, Srinivas D, Sivasanker S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2004, **207**(2): 163~171
- [24] 区灿棋, 吕德伟编著. 石油化工氧化反应工程与工艺 [M]. 中国石化出版社, 1992. p146~147
- [25] Wang R M, Chai C P, He Y F. *European Polymer Journal* [J], 1999, **35**(11): 2051~2055

Studies on Catalytic Property of Complex P4VP-Cu(II) Supported on Silica Gel Particles

KONG De-lun, GAO bao-jiao, ZHANG Yan

(Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: In this work, the catalytic oxidation of ethylbenzene to acetophenone was performed using the complex of poly(4-vinyl pyridine) and Cu(II) as catalyst, which had been grafted on the surface of silica gel particles (i. e. catalyst P4VP-Cu(II)/SiO₂), and with molecular oxygen as oxidant under atmospheric pressure. The chemical structure of the product was characterized by UV, IR and liquid chromatography. The catalytic properties of the catalyst and the effects of various factors on the catalytic oxidation were studied, such as reaction temperature, reaction time, the used amount of the catalyst. The experiment results show that the catalyst P4VP-Cu(II)/SiO₂ has excellent catalytic activity and fine selectivity for transferring ethylbenzene into acetophenone, the product nearly is acetophenone, and the other product, α -methyl benzoic alcohol is few. As O₂ was blown in the reaction system at 130 °C for 10 h under atmospheric pressure, the yield of acetophenone can get up to 60%. The experiment fact indicates that the catalyst P4VP-Cu(II)/SiO₂ can effectively activate dioxygen, and promote the oxidation of hydrocarbons.

Key words: Poly (4-vinyl pyridine); Cu(II) complex; Oxidation catalysis; Ethylbenzene; Dioxygen