

担载树状高分子铜配合物催化氧化乙基苯性能研究

李翠林^{1*}, 雷自强², 马恒昌², 杨全录¹

(1. 甘肃联合大学 化工学院, 甘肃 兰州 730000; 2. 西北师范大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730070)

摘 要: 应用简单、洁净的固相合成方法合成了氯球(氯甲基聚苯乙烯)担载的 1-6 代聚酰胺-胺树状分子金属铜配合物, 通过 IR、ICP 和 XPS 对配体和配合物的结构进行了表征, 将此类配合物用作在无溶剂情况下分子氧氧化乙基苯的催化剂, 研究了其催化性能, 并探讨了反应温度、反应时间、催化剂用量、酸碱添加剂以及催化剂重复利用对反应的影响. 研究结果表明此类配合物对乙基苯的氧化反应具有一定的催化活性, 反应以苯甲酮, 1-苯基乙醇, 苯偶姻为主要产物. 此催化体系使用环境友好的氧化剂, 催化剂制备方法简单、催化剂在多次重复利用后活性没有明显降低, 可回收和重复利用.

关 键 词: 树状高分子; 铜配合物; 乙基苯; 催化氧化

中图分类号: O631

文献标识码: A

树枝状高分子的合成, 开创了高分子合成化学领域一个新的研究方向^[1-3]. 而树枝状高分子金属配合物的出现, 则大大拓宽了该类大分子的应用范围. 树枝状高分子金属配合物由于其分子结构的独特性, 金属-配体相互作用较传统的金属配合物有很大的不同, 因而, 赋予了该类化合物多种特殊的性能和应用, 如药物的传输与缓释、独特的光电及磁性能等, 其中, 树枝状高分子金属配合物作为催化剂的应用更为多见^[4-8]. 然而树状大分子通常为粘性油状液体, 在合成过程中每步反应后均需减压蒸馏除去过量的反应物与溶剂, 较难得到纯净的产物, 这明显的限制了树状大分子金属配合物的合成和应用. 用逐步接枝的方法将树状大分子担载于有机或无机高分子上, 反应后只需过滤和洗涤就可除去过量的试剂和溶剂, 得到纯净的产物, 解决了产物纯化难的问题^[9-17].

应用清洁有效的固相合成方法首次合成了一批氯球(氯甲基聚苯乙烯)担载的树状分子聚酰胺-胺 PAMAM 铜配合物 P-PAMAM (1.0 ~ 6.0G)-SA-Cu (II) (其中 P 为氯球, SA 为水杨醛, G 为代数). 将所得 6 代树状分子铜配合物作为乙基苯氧化反应的催化剂, 研究结果表明此类配合物在无溶剂情况下对分子氧氧化乙基苯具有一定的催化活性. 反应以苯甲酮, 1-苯基乙醇, 苯偶姻为主要产物, 其中苯

偶姻由乙基苯氧化直接得到, 为此类催化反应中首次报道. 此反应体系为非均相催化, 可实现催化剂的回收和重复利用.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

氯球: 交联度 6%, 氯含量 15%, 南开大学; 乙二胺(EDA): A. R, 西安化学试剂厂; 丙烯酸甲酯(MA): A. R, 北京新光化学试剂厂; 水杨醛(SA): C. P, 上海化学站中心化工厂; 乙基苯: C. P, 上海化学试剂采购供应站联营企业中心化工厂, 用前均经减压蒸馏. $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: A. R, 上海振兴试剂厂, 其它试剂和溶剂均为分析纯, 未经处理直接应用.

IR: Nicolet AVATAR 360TF-IR 红外分光光度计, KBr 压片, 4 000 ~ 400 cm^{-1} 范围摄谱. ICP: 岛津 ICPV-1000S 以及美国 ICPV-5600 电感耦合等离子体光谱仪, 按照标准条件进行测定. XPS: PHI-5702/ESCA/SAM 多功能电子能谱仪, 美国物理电子公司, Al 靶, 功率 250 W, 电压 14 kV, 电子通过能 29.35 eV, C_{1s} = 284.80 eV 定标. GC: Shimadzu GC-16A 气相色谱仪, OV-17 (3 m×3 mm) 填充柱, FID 检测, 载气为氮气.

GC/MS: Trace QP-1000A GC/MS, SE-54 (30

收稿日期: 2012-07-13; 修回日期: 2012-09-20.

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 20474052).

作者简介: 李翠林, 女, 1973 年生, 高分子化学与物理专业博士, 英国约克大学访问学者, 甘肃联合大学副教授, 主要从事高分子催化剂的研究. E-mail: licl7305@163.com.

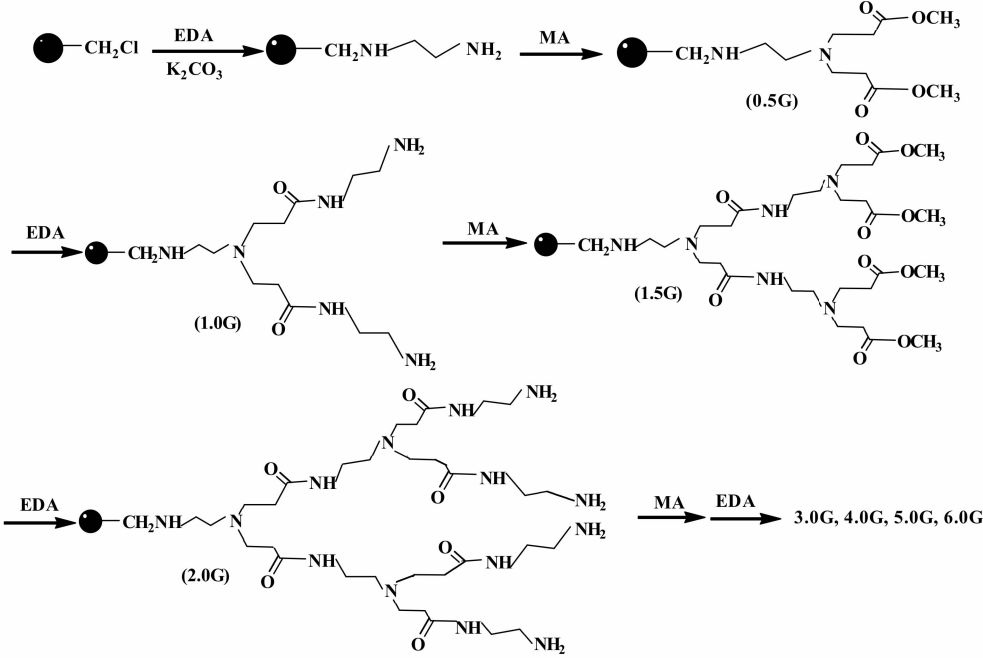
m×0.25 mm) 填充柱, 载气为氮气, EI 源, 70 eV, NIST 数据库.

1.2 催化剂的合成

将氯球在 THF 中溶胀 24 h 后, 与过量 5 倍的 EDA 及无水 K₂CO₃ 在甲醇中 50 ℃ 反应 24 h, 过滤、洗涤, 得到担载的零代树状高分子. 再将产物与过量 5 倍的 MA 在甲醇中反应 24 h(50 ℃), 过滤、洗涤, 得到 P-0.5 G. 多次重复以上两步反应, 即可得到担载的不同整代(端基为氨基)和半代(端基为酯基)的树状高分子白色小球 P-PAMAMA

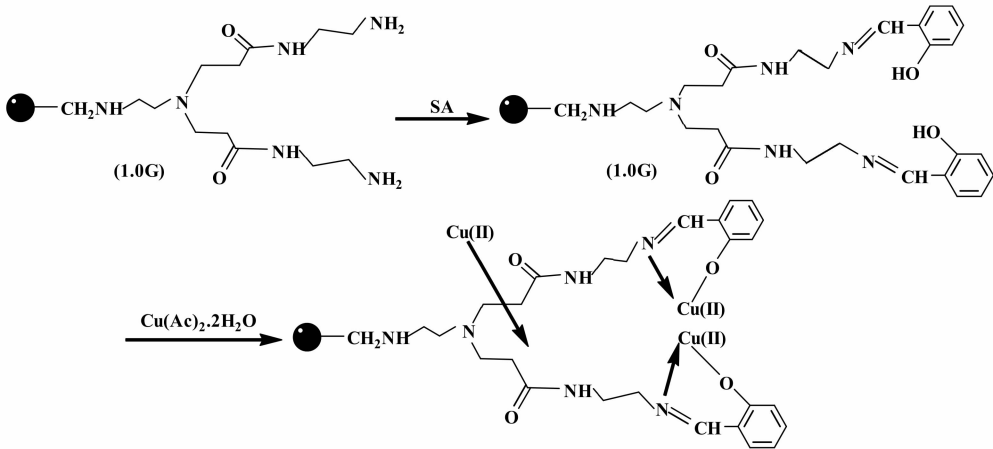
(1.0 ~ 6.0 G)^[16], 反应过程见图示 1.

将所得的各代担载树状高分子与适量的 SA 在 THF 中反应 24 h(50 ℃)后, 过滤、洗涤, 即得黄色球状配体 P-PAMAM (1.0 ~ 6.0 G) -SA. 将所得配体按与铜离子 1 : 2(摩尔比)的比例加入到甲醇中, 再加入计算量的 Cu(OAc)₂ · H₂O, 反应后用甲醇、水分别洗涤所得固体, 直至洗涤液无色, 真空干燥, 即可得到蓝色球状铜配合物 P-PAMAM(1.0 ~ 6.0 G)-SA-Cu(II), 反应过程见图示 2(以 1.0 G 为例).



图示 1 氯球担载树状高分子的合成过程

Scheme 1 The procedure for the preparation of the chloromethyl polystyrene supported dendrimers.



图示 2 第一代铜配合物的合成过程

Scheme 2 The procedure for the preparation of the copper complex of first generation dendrimer

这种逐步将 EDA 与 MA 接枝到氯球上形成扇型树状高分子的固载方法,其纯化过程简单,每一步反应完成后,只需简单的过滤和洗涤就可将产物分离与提纯,避免了 PAMAM 液相合成过程中减压蒸馏的纯化过程^[18-19]. 同时每步反应后过量的 EDA 或 MA 的甲醇溶液在过滤后可继续使用,避免了 EDA 和 MA 的大量浪费. 而且,所合成的铜配合物与 Yang 等^[19]合成的 PAMAMSA-Mn(II) 相比,不溶于水与一般有机溶剂,将其作为催化剂使用时,催化剂与底物较易分离,可重复利用.

1.3 催化反应实验方法

将一定量的底物与催化剂加入带有支管的玻璃烧瓶中,烧瓶的标准口与一装有氧气的可测量气体体积的储气瓶相连,当储气瓶中的氧气进入烧瓶时,烧瓶中的空气通过支管被排除,这时密封烧瓶的支管,在油浴中加热搅拌,反应过程中可从储气瓶中读出氧气的消耗量,反应后对所得产物用 GC 和 GC/MS 进行表征.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 IR P-PAMAMSA (6.0)-Cu(II) 的红外光谱图见 Fig. 1.

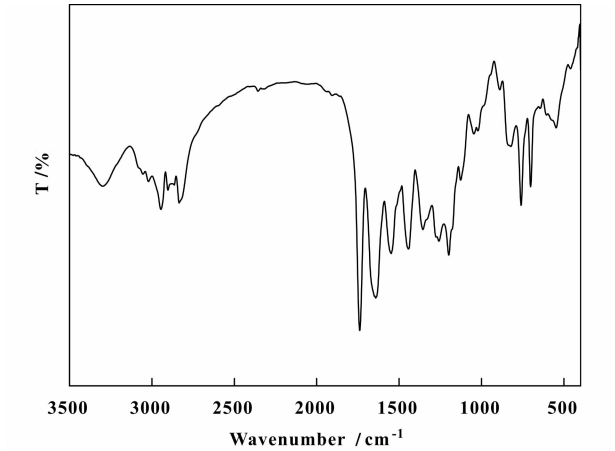


图 1 P-PAMAMSA (6.0G)-Cu(II) 的红外光谱
Fig. 1 The FT-IR spectrum of P-PAMAM-SA (6.0G)-Cu(II)

用红外光谱表征了配体及其配合物的结构,各代配合物的谱图显示:在 3 300 cm⁻¹ 左右出现了仲胺的强 N-H 振动吸收峰,在 1 650 cm⁻¹ 和 1 550 cm⁻¹ 左右出现-CONH 面外变形振动吸收峰,表明乙二胺与丙烯酸甲酯的迈克尔加成反应已经完成. 1 200 cm⁻¹ 左右出现酚的 C-O 伸缩振动峰,说明席

夫碱配体已经形成. 另外,在 1 739 cm⁻¹ 出现酯的 C=O 吸收峰,说明乙二胺与丙烯酸甲酯的迈克尔加成反应进行的并不完全. 另外,在不同代数铜配合物的红外光谱中,在 550 cm⁻¹ 和 450 cm⁻¹ 左右都出现了 O-Cu 和 N-Cu 的特征吸收峰,而且不同代数配合物的出峰位置变化不大,表明所有铜配合物都已经形成.

2.1.2 ICP 对所合成的 6 种配合物中铜含量用 ICP 分析法进行了定量测定所得结果见 Table 1. 由表中数据可见,1 到 6 代配合物的铜含量随代数的增加而降低,测定值与按金属离子只与外围的席夫碱和羟基配位来计算的理论值有差异,这说明铜离子除了与外围形成的席夫碱配位以外,也可与树枝状配体内部存在的大量 N 原子进行配位;树枝状高分子配体内部存在较大的空腔,将有可能包容小分子金属盐,形成类似“包结”型的高分子与小分子的复合物;树枝状高分子配体在自身的形成过程中,由于反应的不完全而存在一些“缺陷”. 这些原因都将导致测量值与理论值上的偏差.

表 1 1 到 6 代配合物的 ICP 数据
Table 1 ICP data of complexes P-PAMAM
(1.0 ~ 6.0 G)-SA-Cu(II)

Catalyst	ICP data/%
1.0G-Cu(II)	6.26
2.0G-Cu(II)	5.28
3.0G-Cu(II)	2.74
4.0G-Cu(II)	1.39
5.0G-Cu(II)	1.14
6.0G-Cu(II)	1.03

2.1.3 XPS 用 XPS 表征了配体、配合物以及 Cu(OAc)₂ · H₂O 中 N、O、Cu 的结合能的变化情况(以 3.0 G 为例). 在配合物中出现了两组 O1s 信号,这分别来自配体中的酰胺键和苯环上的羟基,但酰胺键中 O 的结合能几乎没有发生变化,因而这个 O 没有参加配位,而苯环羟基上 O 的结合能降低了 1.8 eV,这说明在配合物形成过程中,Cu 上的电子向羟基 O 转移,形成 O-Cu 键,从而使 O 的电子云密度升高,结合能下降. 同时在配合物中出现四组 N1s 信号,这分别来自配体中的仲胺、叔胺、酰胺和席夫碱. 4 个 N 的结合能分别降低了 0.4 eV、0.5 eV、1.3 eV 和 1.9 eV,说明除仲胺外其它 3 种 N 都

参加了配位. 对于 Cu 而言, 则通过外层电子, 使核外电子云密度升高, 导致结合能降低 2.0 eV.

表 2 配合物 P-PAMAM(1.0 G)-SA-Sn(II)、配体 P-PAMAM(1.0 G)-SA 和金属盐 SnCl₂ · 2H₂O 的 XPS 数据

Table 2 XPS data of the complex P-PAMAM(3.0 G)-SA-Cu(II), ligandP-PAMAM(3.0 G)-SA and the salt Cu (Ac)₂ · 2H₂O

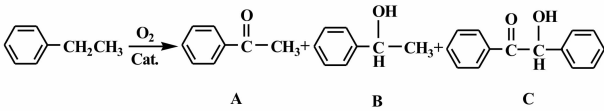
XPS peaks	Binding energy/eV			ΔE_b /eV
	salt	ligand	complex	
Cu2p _{3/2}	932.7	—	930.7	-2.0
Ni1s _{1/2}	—	399.0	400.9	+1.9
	—	399.2	400.5	+1.3
	—	399.0	399.5	+0.5
	—	398.6	399.0	+0.4
O1s _{1/2}	—	531.6	531.4	-0.2
	—	532.5	530.7	-1.8

XPS 数据说明, Cu 不仅与外围 N、O 原子配位, 形成 O-Cu 键和 N-Cu 键, 而且也在树状高分子的空腔中与部分的 N 原子配位.

经过 IR、ICP 和 XPS 等表征以及反应过程中氯球颜色的变化表明: 氯球担载的 PAMAM 树状高分子已经形成; 水杨醛已与 PAMAM 形成席夫碱型的配体, 并成功与铜离子配位; 树状高分子合成过程中不可避免的存在反应不完全的问题, 使得所合成的高分子接枝不完全, 形成非理想结构; 铜离子除了与外围形成的席夫碱配位以外, 也与树枝状配体内部存在的大量可以提供配位的 N 原子进行配位, 形成复杂的铜配合物.

2.2 反应条件考察

在 0.1 MPa O₂ 压, 110 ℃, 无溶剂的条件下, 考查 6 代铜配合物对分子氧氧化乙基苯的催化性能. 实验结果表明, 在每代催化剂作用下, 反应的主产物都为苯甲酮(A), 1-苯基乙醇(B)和苯偶姻(C), 见反应式 1.



反应式 1 乙基苯的催化氧化反应

Eq. 1 The catalytic oxidation of ethylbenzene

2.2.1 催化剂代数对反应的影响 将所得的 6 代铜配合物在相同反应条件下用于乙基苯分子氧氧化体系的催化剂, 以考察不同代数铜配合物的催化性能差异, 反应结果见 Table 3 .

反应结果表明: 六代铜配合物都对乙基苯的催化氧化表现出一定的催化活性, 产物中均以 1-苯基乙醇的选择性为最高, 其次为苯偶姻. 3 种产物的总选择性在总反应产物中所占的比例达到 99% 以上, 而且 3 种产物的选择性随代数的不同变化不大. 就氧气转化数来看, 随着代数的增加, 氧气的转化数明显增加, 以 6.0 G 配合物催化下氧气的转化数最大, 这说明高代数的催化剂由于外围具有较多的催化活性点而具有较好的催化效率.

表 3 P-PAMAM (1.0 ~6.0 G)-SA-Cu(II) 催化氧化乙基苯反应结果

Table 3 The results of the oxidation reactions by P-PAMAM (1.0 ~6.0 G)-SA-Cu(II)

Catalyst	TON (mol/mol)	Selectivity/%		
		A	B	C
1.0 G	1031	7	60	32
2.0 G	1158	6	61	33
3.0 G	2625	8	61	30
4.0 G	5246	7	60	32
5.0 G	6658	8	61	31
6.0 G	8044	9	61	30

Reaction conditions: cat. 2 mg, ethylbenzene 5 mL, 0.1 MPa of O₂, 6 h at 110 ℃.

2.2.2 反应温度的影响 保持其余实验条件不变, 分别将反应温度控制在 80、90、100、110 和 120 ℃ 下进行, 以 6.0 G 配合物催化乙基苯氧化反应为研究对象, 考察不同反应温度下配合物催化乙基苯氧化反应中氧气消耗量和产物选择性的变化情况. 实验结果表明: 随着反应温度的升高, 氧气的消耗量不断增加, 110 ℃ 时达到最大值, 以后又开始下降. 可见, 110 ℃ 为反应的最佳温度, 温度过低不利于反应的进行, 温度过高则底物容易挥发, 不利于氧气与底物的充分接触. 另外, 温度由 80 ℃ 上升到 120 ℃, 1-苯基-乙醇的选择性从 83% 下降到 36%, 苯偶姻的选择性从 0 上升到 49%, 苯甲酮的选择性基本保持不变. 可见在温度升高的过程中 1-苯基-乙醇逐渐转变为苯偶姻, 所以升高温度有利于苯偶姻的生成.

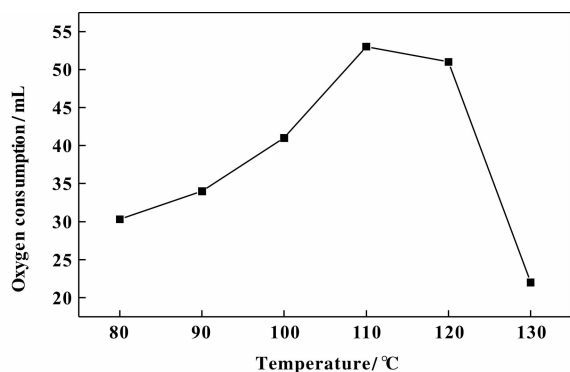


图2 反应温度对氧气消耗量的影响

Fig. 2 The relationship between oxygen consumption and the reaction temperature.

Reaction conditions; cat. 2 mg, ethylbenzene 5 mL, 0.1 MPa of O_2 , 6 h

2.2.3 反应时间的影响 在6.0 G 配合物催化乙基苯氧化体系中, 保持其它反应条件不变, 在1~9 h内连续取样, 用GC进行表征, 考察不同时间段的反应进行情况. 结果显示: 随着反应时间的延长, 氧气的消耗量不断增加, 1~6 h区间, 氧气的消耗量为每小时9 mL, 6~8 h区间, 氧气的消耗量为每小时1.5 mL, 可见, 6 h后反应进程开始减慢, 8 h后反应基本停止. 从产物的分布来看, 随着反应时间的延长, 苯偶姻的选择性从1 h的22%增加到8 h的58%, 而1-苯基-乙醇的选择性相应的降低, 可见随着反应时间的延长1-苯基-乙醇在逐渐转化为苯偶姻.

2.2.4 催化剂用量对催化活性的影响 在保持其它实验条件不变的前提下, 改变催化剂的用量, 考察催化剂用量对反应进程的影响. 实验结果显示: 在催化剂从0.5 mg增加到2 mg时, 氧气消耗量增加了32 mL, 而催化剂从2 mg增加到15 mg时, 氧气消耗量仅增加了8 mL, 可见催化剂的用量增加到2 mg以后, 再增加催化剂用量对反应进程的影响微弱, 从经济的角度来看, 催化剂与底物的用量比以2 mg/5 mL为宜.

2.2.5 添加剂的影响 以HAc和吡啶分别作为该催化氧化体系酸性添加剂和碱性添加剂, 考察不同添加剂及其用量对反应的影响.

不改变其它反应条件, 在催化氧化反应体系中分别加入不同量的醋酸进行实验, 考察其对反应的影响, 结果如图3所示. 实验结果显示, 加入0.5~1.5 mL醋酸时, 氧气的消耗量均较未加入醋酸时

增加, 其中加入0.5 mL醋酸时, 氧气的消耗量比未加入醋酸时高出102 mL, 为最佳加入量. 加入醋酸量超过0.5 mL时氧气消耗量又逐渐降低. 当醋酸的加入量超过2.0 mL时, 加入醋酸反而使氧气消耗量降低. 可见一定量醋酸的加入可显著促进反应的进行, 其中底物与醋酸的体积比以10:1为最佳. 另外醋酸的加入使得苯偶姻的选择性降低, 可见产物中的1-苯基-乙醇在酸性条件下比较稳定. 这与反应机理相一致(见图示3): 适当氢离子的加入可以中和反应机理引发步骤(b)中产生的氢氧根离子, 有利于自由基的生成, 而大量氢离子的加入则抑制了链转移中步骤(a)和步骤(d)的正向进行, 不利于苯乙酮和苯偶姻的生成.

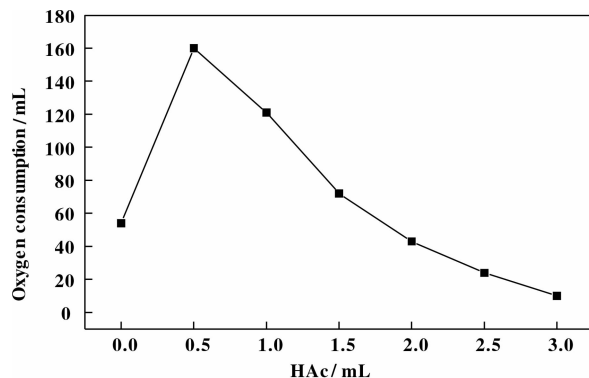


图3 醋酸对氧气消耗量的影响

Fig. 3 Effect of HAc on the oxygen consumption

Reaction condition; cat. 2 mg, ethylbenzene 5 mL, 0.1 MPa of O_2 , for 6 h, at 110 °C

不改变其它条件, 在反应体系中, 分别加入0.5、1.0、1.5、2.0、2.5和3.0 mL吡啶, 考察体系碱性大小对反应的影响. 结果显示: 随着吡啶加入量从0.5 mL增加到2.0 mL, 氧气的消耗量明显减少. 当加入吡啶的量大于2.5 mL时, 反应不能发生. 所以, 吡啶的加入不利于反应的进行, 加入过多甚至会使反应停止, 可见碱性条件不利于此反应的进行, 会抑制链的引发(见图示3). 另外加入的吡啶有可能与铜离子配位, 影响催化剂的催化活性.

2.2.6 催化剂的重复利用 此类催化剂不溶于一般的有机溶剂, 催化反应是在非均相体系中进行的, 反应结束后, 只需简单的过滤、洗涤就可将催化剂从溶液中分离出来, 再加入相同量的底物, 在相同反应条件下, 考察催化剂重复使用对其活性的影响, 所的结果见图4.

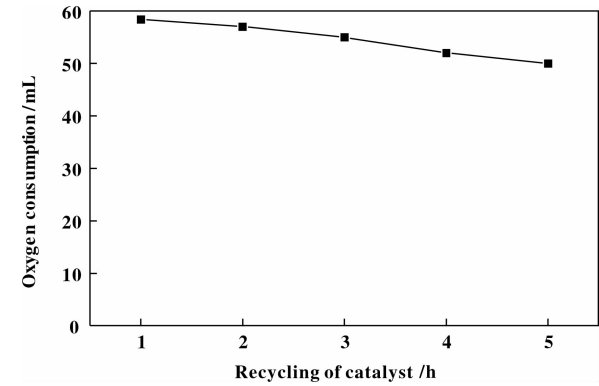


图 4 催化剂重复利用对氧气消耗量的影响
Fig.4 Effect of cycling times of catalyst on the oxygen consumption

Reaction condition: cat. 2 mg, ethylbenzene 5 mL,
0.1 MPa of O₂, for 6 h at 110 °C

由图 4 可以看出，在相同的反应条件下，催化剂每重复使用一次，催化剂活性平均下降约 3%，这表明氧化过程中催化剂中的金属离子流失较少，催化剂较稳定，分别选取环己烷、苯、硝基苯、二氧六环，N,N-二甲基甲酰胺和二甲基亚砜为反应体系的溶

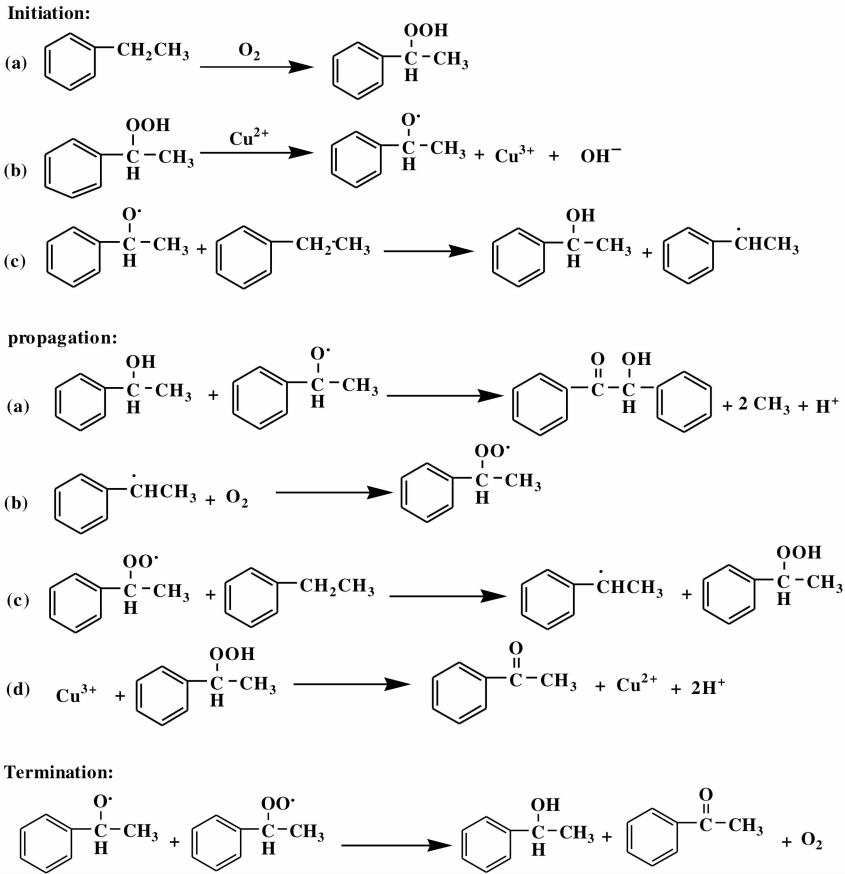
剂，考察反应中不同溶剂对乙基苯催化氧化反应的影响，结果显示：加入以上几种溶剂时，催化剂都失活，可见此反应宜在无溶剂条件下进行。

考察 P-PAMAM (1.0 ~ 6.0 G)-SA-Co(II)、P-PAMAM(1.0 ~ 6.0 G)-SA-Ni(II)、P-PAMAM(1.0 ~ 6.0 G)-SA-Mn(II)等不同代数的不同金属配合物催化分子氧氧化乙基苯，发现这些金属配合物基本没有催化活性，可见铜离子是分子氧氧化乙基苯的活性中心。

考察在 P-PAMAM (1.0 ~ 6.0 G)-SA 配体或金属盐 Cu(Ac)₂ · H₂O 存在下分子氧氧化乙基苯，发现这些物质存在下和无催化剂时的情况相同，此反应没有发生，由此可见此类催化剂的活性中心是聚酰胺-胺树状分子与铜离子形成的配合物。

3 反应机理

为了解释此氧化反应发生的原因和过程，根据文献[20-21]及各种因素对反应影响的分析，我们认为此反应可能的机理是自由基反应，反应机理如图示 3 所示。



图示 3 催化氧化乙基苯的机理

Scheme 3 The mechanism proposed for the oxidation of ethylbenzene by the P-PAMAMSA(1.0-6.0G)-Cu(II) complexes

4 结 论

在 110 ℃ 和 0.1 MPa 下分子氧作用下, 六代铜配合物催化下乙基苯氧化的主要产物为苯乙酮, 1-苯基乙醇和苯偶姻, 其中苯偶姻为此类催化反应中首次报道. 影响反应物转化率和产物选择性的因素主要有反应温度、反应时间、催化剂与底物的用量比、酸碱添加剂和溶剂, 其中升高温度和延长反应时间均有利于苯偶姻的生成. 此反应的最佳反应条件为: 乙基苯/催化剂 = 5 mL/2 mg, 0.1 MPa 分子氧, 110 ℃, 6 h, 无溶剂, 少量醋酸的加入可显著提高反应物的转化率. 此催化体系使用了环境友好的氧化剂在无溶剂条件下进行, 而且此催化体系以有机高分子氯球做为树状分子的载体, 实现了合成的固相化, 使催化剂的制备方法简单、洁净, 此类催化剂不溶于一般溶剂与水、在空气与水中不失活、易回收、可重复利用, 减少了金属的使用量和反应废物的排放, 有望得到广泛应用.

感谢: 感谢国家自然科学基金(20474052)的大力支持.

参考文献:

- [1] Yates C R, Hayes W. Synthesis and applications of hyperbranched polymers [J]. *European Polymer Journal*, 2004, **40**: 1257-1281
- [2] Scholl M, Kadlecova Z, Klok H A. Dendritic and hyperbranched polyamides [J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, **34**: 24-61
- [3] Wurm F, Frey H. Linear-dendritic block copolymers: the state of the art and exciting perspectives [J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, **36**: 1-52
- [4] Denise M, Didier A. Dendritic catalysis: Major concepts and recent progress [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2006, **250**: 1965-1979
- [5] Servin P, Laurent R, Dib H, *et al.* Number of terminal groups versus generation of the dendrimer, which criteria influence the catalytic properties? [J]. *Tetrahedron Letters*, 2012, **53**: 3876-3879
- [6] Manuel A A, Ricardo M, Francisco Z. Dendrimer-based synthesis of Pt catalysts for hydrocarbon conversion [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, **391**: 386-393
- [7] Rajesh R, Venkatesan R. Encapsulation of silver nanoparticles into graphite grafted with hyperbranched poly (amidoamine) dendrimer and their catalytic activity towards reduction of nitro aromatics [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012, **359**: 88-96
- [8] Karakhanov E A, Maximov A L, Tarasevich B N, *et al.* Dendrimer-based catalysts in Wacker-oxidation: Unexpected selectivity to terminal double bonds [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, **297**: 73-79
- [9] Biradar A V, Biradar A A, Asefa T. Silica-dendrimer core-shell microspheres with encapsulated ultrasmall palladium nanoparticles: efficient and easily recyclable heterogeneous nanocatalysts [J]. *Langmuir*, 2011, **27**: 14408-14418
- [10] Liu D X, Jesús Y M L D, Monnier J R, *et al.* Preparation, characterization, and kinetic evaluation of dendrimer-derived bimetallic Pt-Ru/SiO₂ catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, **269**: 376-387
- [11] Yang F, Cheng K, Mo Y H, *et al.* Direct peroxide-peroxide fuel cell Part 1: The anode and cathode catalyst of carbon fiber cloth supported dendritic Pd [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, **217**: 562-568
- [12] Jayamurugan G, Umesh C P, Jayaraman N. Preparation and catalytic studies of palladium nanoparticles stabilized by dendritic phosphine ligand-functionalized silica [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, **307**: 142-148
- [13] Krishnan G R, Sreekumar K. Polystyrene-supported poly (amidoamine) dendrimer-manganese complex: Synthesis, characterization and catalysis [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, **353**: 80-86
- [14] Dahan A, Portnoy M. Dendrons and dendritic catalysts immobilized on solid support: synthesis and dendritic effects in catalysis [J]. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2005, **43**: 235-262
- [15] Li Cui-lin, Wang Jia-qing, Lei Zi-qiang, *et al.* Baeyer-Villiger oxidation of ketones with hydrogen peroxide catalyzed by cellulose-supported dendritic Sn complexes [J]. *Cata. Commun*, 2007, **8**: 1202-1208
- [16] Li Cui-lin, Yang Zhi-wang, Lei Zi-qiang, *et al.* Chloromethyl polystyrene supported dendritic Sn complexes preparation and catalytic Baeyer-Villiger oxidation [J]. *React. & Funct. Polym.*, 2007, **67**: 53-59
- [17] Li Cui-lin, Lei Zi-qiang, Ma Heng-chang, *et al.* Baeyer-Villiger Oxidation of Ketones with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Chitosan-supported Dendritic Sn Complexes [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2012, **33**(7): 983-989
- [18] Tomalia D A, Baker H, Dewald J R, *et al.* A New class of polymers: starburst-dendritic macromolecules [J]. *Polym. J.*, 1985, **17**(1): 117-132
- [19] Yang Zhi-wang, Kang Qiao-xiang, Ma Heng-chang, *et*

- al.* Oxidation of cyclohexene by dendritic PAMAMSA-Mn (II) complexes [J]. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 2004, **213**: 169–176
- [20] Ma Hong, Xu Jie, Zhang Qiao-hong, *et al.* Selective oxidation of ethylbenzene by a biomimetic ombination; hemin and N-hydroxyphthalimide (NHPI) [J]. *Cata. Commun.*, 2007, **8**: 27–30
- [21] Masoud S N. Host (nanocavity of zeolite-Y)/guest ($[\text{Cu}(\text{R})_2\text{-N}_2\text{X}_2]^{2+}$ (R=H, CH₃; X= NH, O, S) nano-composite materials: Synthesis, characterization and catalytic oxidation of ethylbenzene [J]. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 2008, **284**: 97–107

Catalysis of Polymer Supported Dendritic Copper Complexes for Oxidation of Ethylbenzene

LI Cui-lin^{1*}, LEI Zi-qiang², MA Heng-chang², YANG Quan-lu¹

(1. Collage of Chemical Engineering, Gansu Lianhe University, Lanzhou 730000, China;

2. Collage of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Chloromethyl polystyrene supported dendritic copper complexes were prepared by solid phase synthesis method. The complexes were characterized by IR spectroscopy, XPS and ICP. These complexes all show promising catalytic activities for the oxidation of ethylbenzene under 110 °C and 0.1 MPa pressure of molecular oxygen. The oxidation gives acetophenone, 1-phenylethanol and benzoin as major products. Benzoin is directly formed from the oxidation of ethylbenzene and the result is first reported in this type of oxidation system. The factors that affect the oxidation were also primarily discussed. The catalysts could be obtained in a simple and efficient manner. Moreover, the catalysts can be recycled for several times without the obvious decrease of the activity.

Key words: dendrimer; copper complexes; ethylbenzene; catalytic oxidation