

固载化 N, N-双齿席夫碱型氧钒(IV)配合物的制备及其在分子氧氧化乙苯中的催化作用

李艳飞, 高保娇*, 余依玲

(中北大学化工系, 太原 030051)

摘要: 以交联聚苯乙烯(CPS)微球为初始物质, 通过大分子反应, 制备了键合有苯甲醛(BA)的聚合物微球 BA-CPS, 又以 3-氨基吡啶(AP)为试剂, 使微球 BA-CPS 与之发生席夫碱反应, 制得了键合有 N, N-双齿席夫碱配基的微球 BAAP-CPS; 然后使微球 BAAP-CPS 与硫酸氧钒发生配位螯合反应, 成功制备了固载有 N, N-双齿席夫碱型氧钒(IV)配合物的微球 CPS-[VO(BAAP)₂]. 用红外光谱(FTIR)和固体紫外吸收光谱等手段对微球 CPS-[VO(BAAP)₂]的化学结构进行了表征. 将微球 CPS-[VO(BAAP)₂]用于乙苯的分子氧催化氧化过程, 考察了其催化活性及主要因素对乙苯催化氧化反应的影响, 探索研究了催化反应机理. 实验结果表明, 在分子氧氧化乙苯的反应中, 微球 CPS-[VO(BAAP)₂]具有很高的催化活性和优良的催化选择性, 可将乙苯高效地(45%的转化率)转化为单一产物苯乙酮. 氧化反应可能遵循自由基反应历程, 乙苯侧链氢过氧化物可能是关键的中间物. 适宜的反应温度为 110 ℃, 且体系中催化剂有一适宜用量.

关键词: 螯合树脂; Schiff 碱; 交联聚苯乙烯; 单分子亲核取代反应

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

席夫(Schiff)碱化合物是由含活泼羰基和伯氨基的两类物质通过缩水反应而形成, 所含亚氨基($C=N$)中的 N 原子具有孤对电子, 因而 Schiff 碱化合物可与大部分金属元素形成金属配合物, 如果其分子中还含有其它配基, 还可与金属离子形成双齿、三齿以及多齿型金属配位螯合物^[1-3], 且根据配基中给体原子的不同, 可区分为 N, O 型、N, N 型以及 N, P 型等不同类型的金属配位螯合物^[4-6]. Schiff 碱型过渡金属配位螯合物具有优良的热稳定性^[7-8], 且对多类化学反应(如烃类物质的氧化及环氧化反应、醇类物质的氧化反应、烯烃的聚合反应等等)具有良好的催化活性^[9-12], 故近年来 Schiff 碱过渡金属配位螯合物被广泛用作有机反应的催化剂. 在各种 Schiff 碱过渡金属配位物中, 席夫碱氧钒(IV)配合物具有很强的催化氧化活性, 可在温和条件下有效地催化有机化合物的氧化转变^[13-15], 目前, 席夫碱氧钒配合物的催化氧化的研究十分活跃, 本课题组在前期研究中, 研究制备了固载化 N, O 型双齿席夫碱型氧钒(IV)配合物催化剂,

并将其用于苯甲醇的分子氧氧化过程^[16], 我们则探索制备固载化 N, N-双齿席夫碱型氧钒(IV)配合物催化剂, 并用于乙苯的分子氧氧化过程.

实现均相催化剂的固载化, 即变均相催化剂为非均相催化剂, 是实现催化过程的环境友好、提高催化过程效率的重要途径, 已经成为催化剂科学中重要的发展趋势. 近年来, 使用无机载体和聚合物载体, 实现 Schiff 碱过渡金属配合物催化剂的固载化备受关注^[17-18]. 我们以分子设计为基础, 以交联聚苯乙烯微球(CPS)为载体, 通过几步大分子反应, 在聚合物微球表面键合新型 N, N-双齿席夫碱配基, 从而制得了聚合物微球固载的新型 N, N-双齿席夫碱型氧钒(IV)配合物催化剂, 该固体催化剂在分子氧氧化乙苯的催化氧化过程中, 表现出优良的催化性能, 可将乙苯高效地转化为苯乙酮. 我们的研究结果, 在促进有机化合物绿色、高效的催化氧化转变方面, 在促进以聚合物为载体发展非均相席夫碱配合物催化剂方面, 提供了有价值的参考, 类似的研究尚未见文献报道.

收稿日期: 2013-04-05; **修回日期:** 2013-05-10.

基金项目: 山西省自然科学基金资助项目(201002100843).

作者简介: 李艳飞(1983-), 男, 硕士生.

* 通讯联系人, E-mail: gaobaojiao@126.com.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

交联聚苯乙烯微球(CPS, 白球, 常州市腾龙化工有限公司), 交联度 4%, 粒径为 0.315 ~ 0.45 mm; 1,4-二氯甲氧基丁烷(BCMB), 自制^[19]; 对羟基苯甲醛(p-Hydroxybenzaldehyde, HBA, 天津市科密欧化学试剂开发中心), 分析纯; 3-氨基吡啶(AP, 合肥市凯华化工有限公司), 分析纯; 硫酸氧钒(沈阳海中天精细化工), 分析纯; N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 天津市博迪化工有限公司), 分析纯; 其他物质均为市售分析纯试剂。

美国 Perk in-Elmer 公司的 1700 型傅里叶红外光谱仪; 上海尤尼柯公司的 UV-2602 型紫外/可见分光光度计。

1.2 CPS 键合 N, N-双齿席夫碱型氧钒(IV)配基

1.2.1 CPS 微球的氯甲基化 参照文献[19]所述的步骤, 制备氯甲基交联聚苯乙烯(CMCPS)微球(简称为氯球), 主要步骤为: 在装有搅拌器及温度计的三口烧瓶中, 加入交联聚苯乙烯微球(简称为白球)和二氯甲烷, 使白球充分溶胀 12 h, 再加入 BCMB 与 Lewis 酸催化剂 SnCl_4 , 于室温下反应 9 h, 洗涤干燥后, 即得 CMCPS 微球。采用氧氮燃烧-佛尔哈德滴定法测定 CMCPS 的氯含量, 本研究制备的氯球其含量为 15%。KBr 压片法测定 CMCPS 微球的红外光谱。

1.2.2 对羟基苯甲醛在 CPS 微球表面的键合 在装有电动搅拌器、冷凝回流管及温度计的四口瓶中, 加入 1 g 氯球和 20 mL DMF, 将微球浸泡 24 h, 使之充分溶胀。将 0.90 g 的对羟基苯甲醛(HBA)溶解于 30 mL DMF 溶剂中, 加入到上述四口烧瓶中, 并加入缚酸剂 Na_2CO_3 (0.40 g), 恒温于 90 °C, 在 N_2 气氛及搅拌条件下, 使氯球的氯甲基与 HBA 的羟基之间发生亲核取代反应, 12 h 后结束反应。紫外分光光度法($\lambda = 286 \text{ nm}$)测定反应液中未反应的 HBA 浓度, 从而计算微球表面 HBA 的键合量, 进一步计算氯球表面氯甲基的转化率, 测得转化率为 80%。抽滤, 收集产物微球, 用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤, 真空干燥至恒重, 即得表面键合有苯甲醛(BA)的交联聚苯乙烯微球 BA-CPS。采用 KBr 压片法测定改性微球的红外光谱, 确认其化学结构。

1.2.3 实施微球 BA-CPS 与氨基吡啶之间的席夫碱反应 将 BA-CPS 微球(1 g)置于三口烧瓶中, 加

入 50 mL DMF, 浸泡 12 h, 使微球充分溶胀, 再加入 3 g 3-氨基吡啶(AP), 恒温于 60 °C, 搅拌下使 BA-CPS 微球与 AP 之间的席夫碱反应进行 12 h。结束反应, 紫外分光光度法($\lambda = 304 \text{ nm}$)测定反应液中剩余 AP 的浓度, 计算 APCPS 微球表面伯氨基席夫碱反应的转化率, 测得转化率为 78%。抽滤分离出微球, 用无水乙醇和蒸馏水充分洗涤, 得到深黄色产物微球, 真空干燥至恒重, 即得表面键合 N, N-双齿席夫碱型氧钒(IV)配基的聚合物微球 BAAP-CPS。KBr 压片法测定微球的红外光谱, 确认其化学结构; 测定固体紫外, 进一步确认其化学结构。

1.3 CPS-[VO(BAAP)₂]的制备与表征

在装有搅拌及冷凝回流的四口瓶中加入 2 g 硫酸氧钒和 40 mL DMF, 使硫酸氧钒充分溶解, 再加入 1 g BAAP-CPS 微球, 恒温于 80 °C, 在搅拌条件下使 BAAP-CPS 微球与氧钒离子之间的配位螯合反应进行 14 h, 滤出微球, 使用无水乙醇与蒸馏水反复洗涤, 并真空干燥至恒重, 即得暗绿色的固载有 N, N-双齿席夫碱型氧钒(IV)配合物的微球 CPS-[VO(BAAP)₂]。KBr 压片法, 测定微球的红外光谱, 确认其化学结构; 测定固体紫外, 进一步确认其化学结构; 采用高锰酸钾氧化—硫酸亚铁铵滴定法(GBT 7315. 1-1987)测定配位螯合反应后溶液中剩余的硫酸氧钒量, 从而计算出微球 CPS-[VO(SAAM)₂]表面氧钒物种 $\text{V}=\text{O}$ 的固载量。本研究制备的微球 CPS-[VO(BAAP)₂]其表面氧钒物种 $\text{V}=\text{O}$ 的固载量为 0.95 mmol/g。

1.4 乙苯的分子氧催化氧化实验

在 100 mL 装有电动搅拌器的四口瓶中, 加入 20 mL 乙苯与 0.11 g 催化剂 CPS-[VO(BAAP)₂], 常压下以固定的流速通入氧气, 于 110 °C 下恒温反应, 每间隔 2 h 取样, 用气相色谱仪鉴定产物(N_2 为载气, HP-5 毛细管色谱柱, FID 检测), 主产物是苯乙酮(痕量的副产物为 α -甲基苄醇), 内标法进行定量分析, 测得乙苯转化率(最高可达 45%)与选择性(苯乙酮的选择性在 99% 以上)。并系列地考察了反应温度和催化剂用量等主要因素对苯乙酮得率的影响, 从而优化了反应条件。

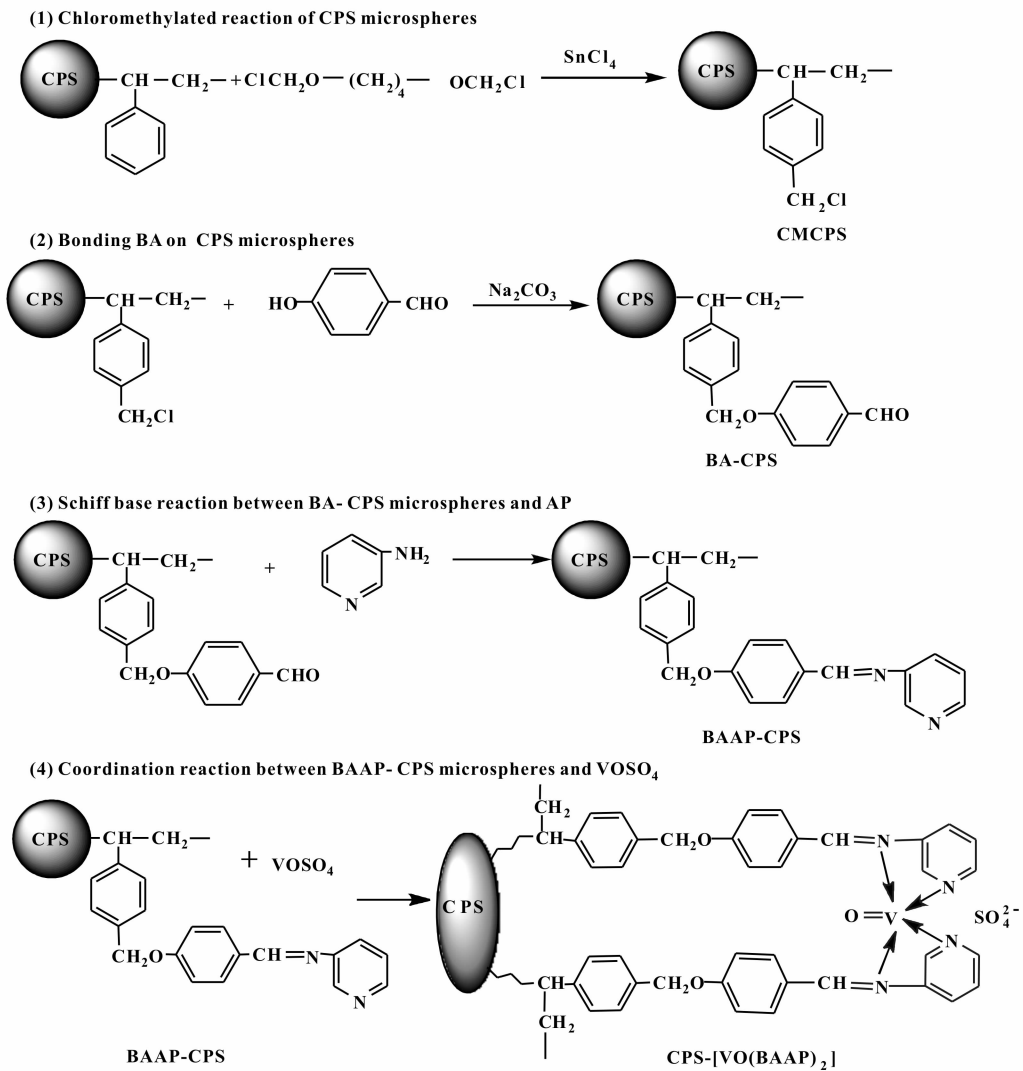
回收使用过的固体催化剂, 用乙苯和乙醇依次浸泡, 洗涤多次, 至滤液无氧化产物的紫外特征吸收, 以保证催化剂表面无吸附的氧化产物, 然后加以回收再使用, 以考察固体催化剂的循环使用性能。

2 结果与讨论

2.1 制备固体催化剂 CPS-[VO(BAAP)₂]₂的过程

本研究通过三步高分子反应与配合反应, 制备固载有 N, N-双齿席夫碱型氧钒(Ⅳ) 配合物的聚合物微球. 首先以 1, 4-二氯甲氧基丁烷(BCMB) 为氯甲基化试剂, 制备氯球; 然后使氯球表面的氯甲基与对羟基苯甲醛的羟基之间发生亲核取代反应, 将苯甲醛(BA) 键合于 CPS 微球表面, 制得微球

BA-CPS; 再使微球 BA-CPS 表面的醛基与 3-氨基吡啶(AP) 之间发生席夫碱反应, 制得表面键合 N, N-双齿席夫碱配基的聚合物微球 BAAP-CPS; 最后通过配基 BAAP 与硫酸氧钒之间的配位螯合反应, 形成了固载有 N, N-双齿席夫碱型氧钒(Ⅳ) 配合物的微球 CPS-[VO(BAAP)₂]₂, 即制得了非均相氧钒配合物催化剂. 制备 CPS-[VO(BAAP)₂]₂ 的化学过程如图式 1 所示.



图式 1 制备微球 CPS-[VO(BAAP)₂]₂ 的化学过程

Scheme 1 Chemical process of preparing CPS-[VO(BAAP)₂]₂ microspheres

2.2 固体催化剂 CPS-[VO(BAAP)₂]₂ 的表征

2.2.1 红外光谱 图 1 为氯球 CMCPs、键合苯甲醛的微球 BA-CPS 与表面键合 N, N-双齿席夫碱配基的微球 BAAP-CPS 等 3 种微球的红外光谱图, 图

2 为固载氧钒配合物微球 CPS-[VO(BAAP)₂]₂ 的红外光谱图.

在氯球的红外光谱图中, 除具有交联聚苯乙烯的全部特征吸收峰外, 还含有氯甲基-CH₂Cl 的 2 个

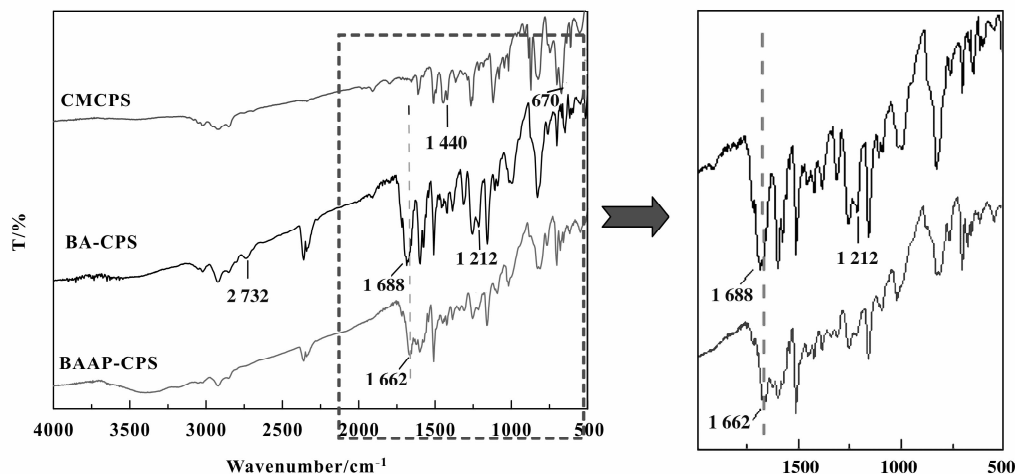


图 1 三种微球的红外光谱
Fig. 1 Infrared spectra of three microspheres

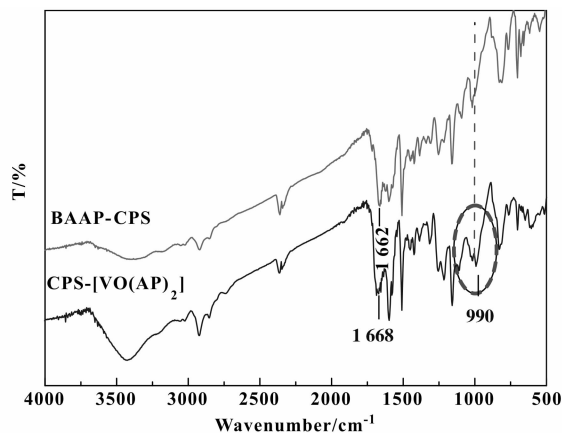


图 2 微球 CPS-[VO(BAAP)₂] 的红外光谱
Fig. 2 Infrared spectra of CPS-[VO(BAAP)₂] microspheres

特征吸收峰: 670 cm^{-1} (C—Cl 键的伸缩振动吸收) 和 1440 cm^{-1} . 在 BA-CPS 的红外光谱图中, 在 670 cm^{-1} 和 1440 cm^{-1} 处的氯甲基- CH_2Cl 特征吸收大为减弱, 与此同时出现了 3 个新峰: 在 1688 cm^{-1} 处出现了醛基的特征吸收; 2732 cm^{-1} 处出现了醛基上的 C—H 键伸缩振动吸收峰, 在 1212 cm^{-1} 出现的峰为芳香醚键的伸缩振动吸收. 上述谱峰数据的变化表明, CMCPS 微球的甲基已与 HBA 发生亲核取代反应, 形成了键合苯甲醛的微球 BA-CPS.

在微球 BAAP-CPS 的谱图中, 1688 cm^{-1} 与 2732 cm^{-1} 处的醛基特征吸收已明显减弱, 与此同时, 在 1662 cm^{-1} 处出现了席夫碱(亚胺)C=N 键的伸缩振动吸收(吡啶基的吸收峰则与苯环吸收峰重叠), 上述变化充分证实, 微球 BA-CPS 的醛基与

氨基吡啶的伯胺基已发生了席夫碱反应, 形成了表面键合 N, N-双齿席夫碱配基的微球 BAAP-CPS.

在微球 CPS-[VO(BAAP)₂] 的红外光谱图上, 出现了位于 990 cm^{-1} 处的 V=O 键的特征吸收峰, 由此可见, 微球 BAAP-CPS 表面配体 BAAP 已与氧钒离子配位整合形成了图式 1 所示的固载氧钒配合物的微球 CPS-[VO(BAAP)₂].

2.2.2 电子吸收光谱 图 3 为表面键合 N, N-双齿席夫碱配基的微球 BAAP-CPS 和固载氧钒配合物的微球 CPS-[VO(BAAP)₂] 的固体紫外吸收光谱. 在微球 BAAP-CPS 的谱图中, 分别于 260、293 和 345 nm 处存在 3 个吸收峰, 第一与第二个吸收峰分别归属于苯环与亚胺键(C=N)的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁; 第三吸收峰则归属于亚胺基团中 N 原子的 $n \rightarrow \pi^*$

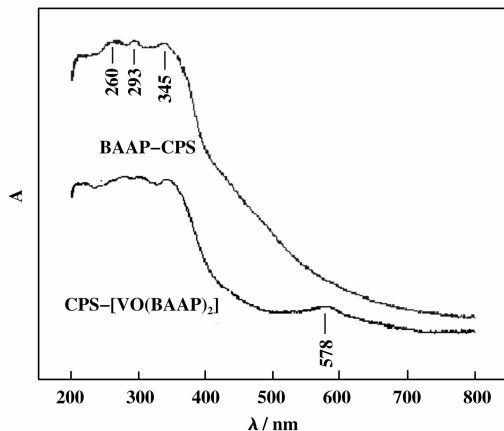


图 3 微球 BAAP-CPS 和 CPS-[VO(BAAP)₂] 的电子吸收光谱
Fig. 3 Electronic absorption spectra of BAAP-CPS and CPS-[VO(BAAP)₂]

跃迁; 在和固载氧钒配合物的微球 CPS-[VO(BAAP)₂]₂] 的谱图中, 上述 3 个吸收峰无实质性变化; 但是在 578 nm 处出现了 V 原子 d-d 跃迁所导致的在可见光区的吸收峰, 这与其它氧钒配合物的电子吸收光谱十分相似^[13, 20]. 电子吸收光谱的数据进一步证实了两种微球的化学结构.

2.3 CPS-[VO(BAAP)₂]₂ 在氧化乙苯过程中的特性

2.3.1 CPS-[VO(BAAP)₂]₂ 的催化活性与催化氧化反应机理 在 1.4 所述的氧化体系中, 加入 0.11 g 的微球 CPS-[VO(BAAP)₂]₂, 以氧气为氧化剂, 常压下分别进行乙苯的催化氧化过程, 同时也进行了不加催化剂的空白实验, 图 4 给出反应体系中苯乙酮的收率随反应时间的变化曲线.

图 4 显示, 不加催化剂的体系, 基本无反应发生; 而加有催化剂的体系, 苯乙酮的收率随着反应时间的延长不断地提高; 反应 10 h 后, 可能由于反应开始趋于平衡, 苯乙酮的收率上升变得缓慢; 反应 14 h 后, 苯乙酮的收率可高达 45%, 充分显示出本研究通过分子设计所构思制备的非均相 N, N-双齿席夫碱型氧钒(IV) 配合物催化剂 CPS-[VO(BAAP)₂]₂ 在分子氧氧化乙苯的过程中具有很高的催化活性, 可将乙苯高选择、高转化率地氧化为苯乙酮(气相色谱分析结果表明, 苯乙酮几乎是唯一产物).

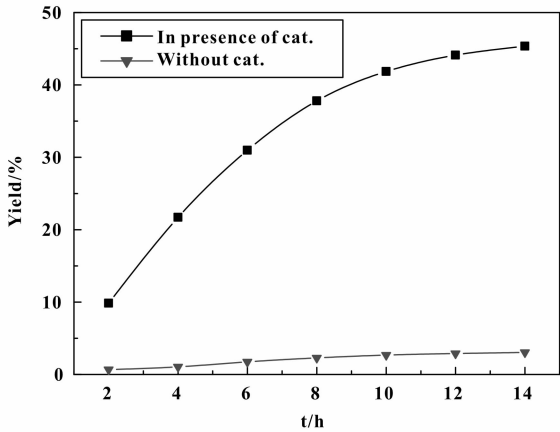
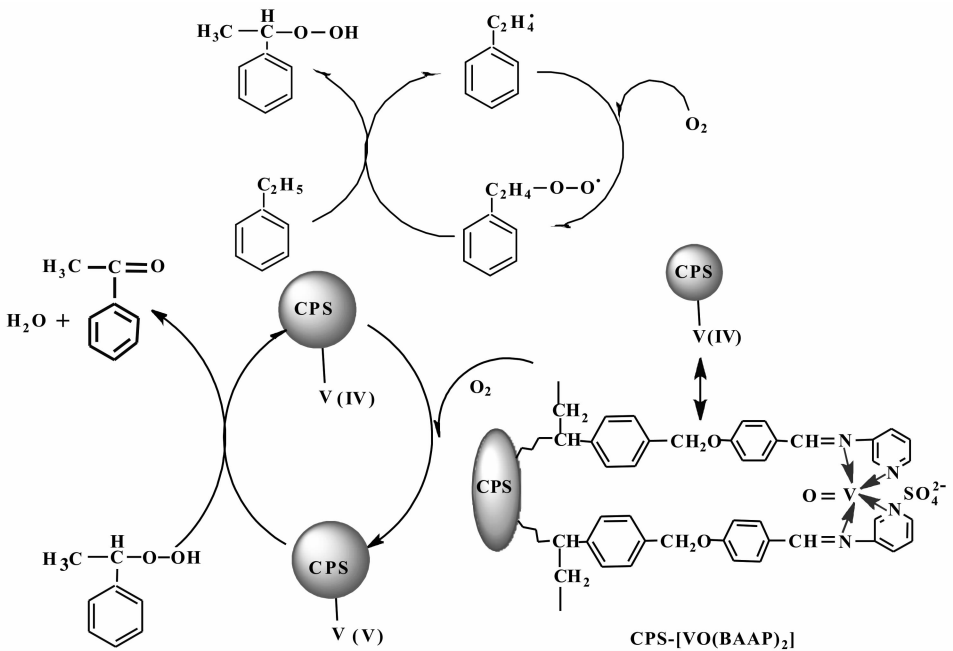


图 4 苯乙酮得率随时间的变化曲线
Fig. 4 Variation curves of acetophenone yield with time
Temperature: 110 °C ; Dioxygen pressure: ordinary pressure

氧钒配合物中的钒原子, 具有几种容易互换的高价氧化态, 这是其能催化烃类化合物氧化过程的关键所在. 参考已报道的氧钒配合物催化碳氢化合物氧化反应的研究^[21-23], 上述固体催化剂 CPS-[VO(BAAP)₂]₂ 催化分子氧氧化乙苯的反应应当是按照自由基反应途径进行, 乙苯侧链烷基氢过氧化物 C₆H₅-ROOH 是关键的中间物, 可能的反应机理如下: 氧分子先与乙苯侧链烷基反应, 使 C-H 键发生均裂(此过程具有慢的诱导期), 产生乙苯侧链基



图式 2 在乙苯氧化为苯乙酮过程中 CPS-[VO(BAAP)₂]₂ 的催化机理
Scheme 2 Catalytic mechanism of CPS-[VO(BAAP)₂]₂ in oxidation of ethylbenzene to acetophenone

自由基 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_4\cdot$ (在图式 2 中未写出此步骤);该自由基进一步被分子氧氧化为过氧自由基 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-ROO}\cdot$;该自由基从乙苯分子侧基 α 碳原子上提取氢原子,形成中间产物乙苯侧烷基氢过氧化物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-ROOH}$;伴随着钒物种 V(IV) 的被氧化及钒物种 V(V) 的被还原, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-ROOH}$ 发生进一步复杂的分解反应,最终生成苯乙酮. 乙苯分子可能按图式 2 所示的循环方式持续不断地被分子氧氧化为苯乙酮.

2.3.2 温度对催化氧化反应的影响 在 1.4 所述的氧化体系中,固定催化剂加入量(0.11 g),改变反应温度,进行了乙苯的催化氧化反应,图 5 给出了不同温度下苯乙酮收率随时间的变化曲线.

由图 5 看到,随着温度的提高,反应速率加快,相同时间内苯乙酮收率增大. 但是,当反应温度升至 110 $^{\circ}\text{C}$ 后,反应速率已变化很小,考虑到交联聚苯乙烯的玻璃化转变温度在 100 $^{\circ}\text{C}$ 附近,故 110 $^{\circ}\text{C}$ 为本反应体系适宜的反应温度.

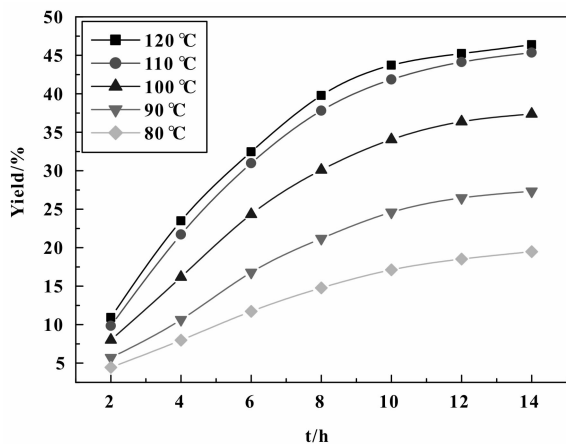


图 5 不同温度下苯乙酮收率随时间的变化曲线
Fig.5 Variation curves of acetophenone yield with reaction time at different temperatures

2.3.3 催化剂用量对催化氧化反应的影响 固定反应温度(110 $^{\circ}\text{C}$),将不同质量的固体催化剂 $\text{CPS-}[\text{VO}(\text{BAAP})_2]$ 微球加入到在 1.4 所述的体系中,进行乙苯的催化氧化反应,图 6 给出催化剂用量不同时苯乙酮收率随时间的变化曲线.

图 6 显示,随着 $\text{CPS-}[\text{VO}(\text{BAAP})_2]$ 用量的增加,氧化反应速率加快,相同反应时间内苯乙酮的收率提高,符合一般非均相反应的规律;但是当体系中催化剂增加至 0.11 g 以后,过多催化剂的加入对反应所产生作用已很小,因此,本研究体系选择

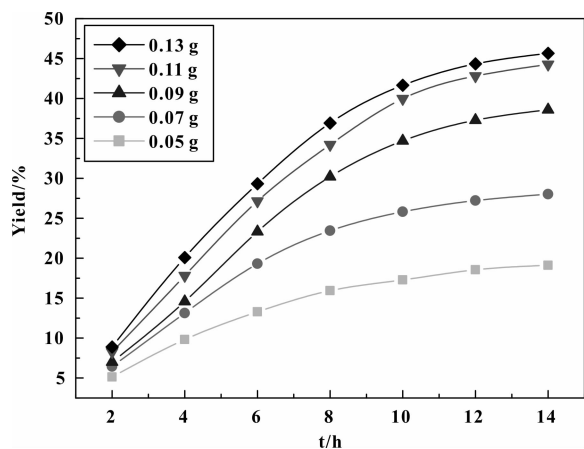


图 6 催化剂用量不同时乙苯收率随反应时间的变化曲线
Fig.6 Variation curves of acetophenone yield with reaction time with different used amounts of catalyst
Temperature: 110 $^{\circ}\text{C}$; Dioxygen pressure: ordinary pressure

0.11 g 为催化剂的适宜用量.

2.4 CPS- $[\text{VO}(\text{BAAP})_2]$ 的循环使用性能

固体催化剂 $\text{CPS-}[\text{VO}(\text{BAAP})_2]$ 循环使用 7 次,图 7 给出了循环使用过程中(每次反应 14 h)反应体系中苯乙酮收率的变化情况.

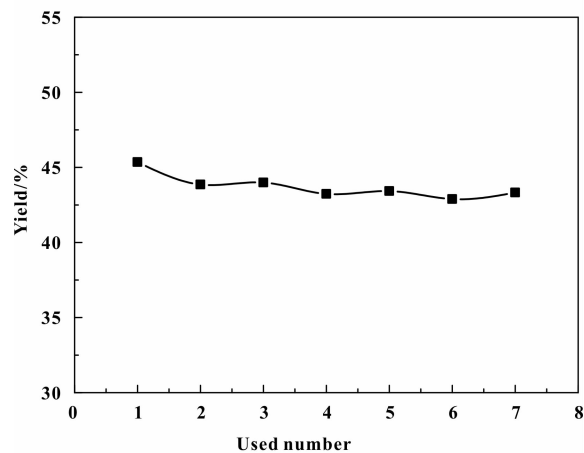


图 7 循环使用次数对催化剂活性的影响
Fig.7 Effect of cycle number on catalyst activity

图 7 显示,在第 2 次使用时,固体催化剂 $\text{CPS-}[\text{VO}(\text{BAAP})_2]$ 的催化活性有明显下降(苯乙酮收率由 45.3% 下降至 43%),但此后再循环使用时,催化活性基本保持稳定(苯乙酮的收率保持在 42%~43%),且固体催化剂的颜色一直保持暗绿色,表明本研究所制备的非均相氧钒(IV)配合物催化剂 $\text{CPS-}[\text{VO}(\text{BAAP})_2]$,具有优良的重复使用稳定性.

3 结 论

经过分子设计, 通过几步大分子反应与配合反应, 制备了键合有 N, N-双齿席夫碱型氧钒(IV) 配合物的聚合物微球 CPS-[VO(BAAP)₂], 即成功地制得了非均相的氧钒(IV) 配合物催化剂. 在分子氧氧化乙苯的反应中, 微球 CPS-[VO(BAAP)₂] 具有很高的催化活性和优良的催化选择性, 可将乙苯高效地(45% 的转化率) 转化为单一产物苯乙酮. 提出了可能的催化氧化反应机理, 氧化反应可能遵循自由基反应历程, 乙苯侧烷基氢过氧化物可能是关键的中间物. 反应温度与催化剂用量对乙苯的催化氧化反应有较大的影响, 适宜的反应温度为 110 °C. 催化剂 CPS-[VO(BAAP)₂] 还具有优良的循环使用性能.

参考文献:

- [1] Dolaz M, McKee V, Urus S, *et al.* Synthesis, structural characterization, catalytic, thermal and electrochemical investigations of bidentate Schiff base ligand and its metal complexes [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2010, **76**: 174–181.
- [2] Sheikhsaie I, Rezaeifard A, Monadi N, *et al.* A novel tridentate Schiff base dioxo-molybdenum(VI) complex: Synthesis, crystal structure and catalytic performance in green oxidation of sulfides by urea hydrogen peroxide [J]. *Polyhedron*, 2009, **28**: 733–738.
- [3] Rayati S, Torabi N, Ghaemi A, *et al.* Vanadyl tetradentate Schiff base complexes as catalyst for C—H bond activation of olefins with *tert*-butylhydroperoxide: Synthesis, characterization and structure [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2008, **361**: 1239–1245.
- [4] He Y, Cai C. Polymer-supported macrocyclic Schiff base palladium complex: An efficient and reusable catalyst for Suzuki cross-coupling reaction under ambient condition [J]. *Catalysis Communications*, 2011, **12**: 678–683.
- [5] Sasi S, Sithambaresan M, Kurup M R P, *et al.* Syntheses, EPR spectral studies and crystal structures of manganese(II) complexes of neutral N, N-donor bidentate Schiff bases and azide/thiocyanate as coligand [J]. *Polyhedron*, 2010, **29**: 2643–2650.
- [6] Gupta K C, Sutar A K. Catalytic activities of schiff base transition metal complexes [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2008, **252**: 1420–1450.
- [7] Sabaa M W, Mohamed R R, Oraby E H. Vanillin-Schiff's bases as organic thermal stabilizers and co-stabilizers for rigid poly(vinyl chloride) [J]. *European Polymer Journal*, 2009, **45**: 3072–3080.
- [8] Lagadic I L. Schiff base chelate-functionalized organo-clays [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, **95**: 226–233.
- [9] Chang Y, Lv Y-R, Lu F, *et al.* Efficient allylic oxidation of cyclohexene with oxygen catalyzed by chloromethylated polystyrene supported tridentate Schiff-base complexes [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, **320**: 56–61.
- [10] Mirkhani V, Moghadam M, Tangestaninejad S, *et al.* Oxidation of alkanes with hydrogen peroxide catalyzed by Schiff base complexes covalently anchored to polyoxometalate [J]. *Catalysis Communications*, 2008, **9**: 2171–2174.
- [11] Mardani H R, Golchoubian H. Effective oxidation of benzylic and aliphatic alcohols with hydrogen peroxide catalyzed by a manganese(III) Schiff-base complex under solvent-free conditions [J]. *Tetrahedron Letters*, 2006, **47**: 2349–2352.
- [12] Seitz M, Alt H G. Transition metal complexes of polymeric Schiff bases as catalyst precursors for the polymerization of ethylene [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, **257**: 73–77.
- [13] Marchetti F, Pettinari C, Nicola C D, *et al.* Synthesis and characterization of novel oxovanadium(IV) complexes with 4-acyl-5-pyrazolone donor ligands: Evaluation of their catalytic activity for the oxidation of styrene derivatives [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2010, **378**: 211–220.
- [14] Reddy S R, Das S, Punniyamurthy T. Polyaniline supported vanadium catalyzed aerobic oxidation of alcohols to aldehydes and ketones [J]. *Tetrahedron Letters*, 2004, **45**: 3561–3564.
- [15] Maurya M R, Kumar A, Manikandan P, *et al.* Synthesis, characterisation and catalytic potential of oxovanadium(IV) based coordination polymers having a bridging methylene group [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, **277**: 45–53.
- [16] Dai Xin(代新), Gao Bao-jiao(高保娇), Lei Hai-bo(雷海波). Catalytic oxidation of benzyl alcohol by dioxxygen over bidentate schiff base-type oxovanadium(IV) complex immobilized on crosslinked polystyrene microspheres(交联聚苯乙烯微球固载的双齿席夫碱型氧钒(IV) 配合物催化分子氧氧化苯甲醇) [J]. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2012, **33**: 885–890.

- [17] Dutta B, Jana S, Bera R, *et al.* Immobilization of copper Schiff base complexes in zeolite matrix: Preparation, characterization and catalytic study [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, **318**: 89–94.
- [18] Gupta K C, Sutar A K, Lin C-C. Polymer-supported Schiff base complexes in oxidation reactions [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, **253**: 1926–1946.
- [19] Shen Yan-ling (申艳玲), Gao Bao-jiao (高保娇), Li Gang (李刚). New method of preparing chloromethylated crosslinking polystyrene microspheres (制备氯甲基化聚苯乙烯交联微球的新方法) [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2007, **28**: 580–583.
- [20] Rayati S, Koliaei M, Ashouri F, *et al.* Oxovanadium (IV) Schiff base complexes derived from 2, 2'-dimethylpropandiamine: A homogeneous catalyst for cyclooctene and styrene oxidation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, **346**: 65–71.
- [21] Silva J A L da, Silva J J R F da, Pombeiro A J L. Oxovanadium complexes in catalytic oxidations [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, **255**: 2232–2248.
- [22] Mishra G S, Pombeiro A J L. Oxyfunctionalization of *n*-pentane and *n*-hexane by oxovanadium complexes supported on carbamated modified silica gel [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, **304**: 185–194.
- [23] Mishra G S, Pombeiro A J L. Selective single-pot oxidation of cyclohexane by molecular oxygen in presence of bis(maltolato)oxovanadium complexes covalently bonded to carbamated modified silica gel [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, **239**: 96–102.

Preparation of N, N-Bidentate Schiff Base-Type Oxovanadium(IV) Complex Immobilized on CPS Microspheres and Catalytic Property in Oxidation of Ethylbenzene by Molecular Oxygen

LI Yan-fei, GAO Bao-jiao, YU Yi-ling

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

Abstract: With crosslinked polystyrene (CPS) microspheres as starting substance, the polymer microspheres BA-CPS, on which benzaldehyde (BA) was bonded, via polymer reaction. Then the microspheres BA-CPS were allowed to produce Schiff reaction with 3-aminopyridine (AP) as reagent, preparing BAAP-CPS microspheres, on which N, N-bidentate Schiff base ligand was bonded. Finally, the coordination reaction between BAAP-CPS microspheres and vanadyl sulfate was performed, obtaining N, N-bidentate Schiff base-type oxovanadium(IV) complex-immobilized microspheres CPS-[VO(BAAP)₂], namely successfully achieving the heterogeneous oxovanadium(IV) complex catalyst. The microspheres CPS-[VO(BAAP)₂] were fully characterized by FTIR and solid ultraviolet spectrum. The microspheres CPS-[VO(BAAP)₂] were used in the oxidation reaction of ethylbenzene by molecular oxygen, and their catalytic activity was examined. The experimental results show that in the oxidation reaction of ethylbenzene by molecular oxygen, the heterogeneous oxovanadium(IV) complex catalyst CPS-[VO(BAAP)₂] have very high catalytic activity and excellent catalytic selectivity. At ordinary pressure of dioxygen, ethylbenzene can be transformed to acetophenone as a single product with a yield of 45%. The oxidation reaction of ethylbenzene is carried according to a radical reaction pathway possibly, and the side alkyl hydroperoxide C₆H₅-ROOH is possibly the key intermediate. The suitable reaction temperature is 110 °C, and there is an appropriate used amount of the catalyst. The catalyst CPS-[VO(BAAP)₂] has excellent cycle and reuse property.

Key words: crosslinked polystyrene microspheres; oxovanadium(IV) complex; heterogeneous catalysis; ethylbenzene; dioxygen