

文章编号: 1001-3555(2018)02-0133-09

# 聚苯乙烯微球固载 2,6-双(2-苯并咪唑)吡啶的 Fe(III) 配合物催化氧化活性研究

伍成城, 聂仁峰, 龙宝俊, 樊晓慧, 胡泉源\*

(湖北省有机化工新材料协同创新中心(湖北大学), 有机功能分子合成与应用教育部重点实验室(湖北大学), 湖北 武汉 430062)

**摘要:** 2,6-双(2-苯并咪唑)吡啶(bbp)在氯甲基化交联聚苯乙烯(CPS)微球上进行烷基化反应制得 CPS-bbp, 然后与  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  进行配合得到配合物 CPS-Fe(III)-bbp. 以该配合物为催化剂分别使用过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )和叔丁基过氧化氢(TBHP)作氧化剂对苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯和环己烯进行了催化氧化反应研究. 过氧化氢氧化能力强, 15 min 内反应基本完成,  $\alpha$ -甲基苯乙烯和苯乙烯的氧化产物苯乙酮和苯甲醛选择性分别高达 98.49% 和 95.87%; TBHP 的氧化缓慢而平稳, 24 h 后反应基本完成, 对  $\alpha$ -甲基苯乙烯和环己烯的氧化选择性较好, 分别达到 97.44% 和 94.82%.

**关键词:** 催化氧化; 过氧化氢; 铁(III)配合物; 2,6-双(2-苯并咪唑)吡啶; 聚苯乙烯微球

**中图分类号:** O643.32      **文献标志码:** A

具有共轭结构的双苯并咪唑基吡啶及其衍生物可以与多种金属离子配合, 生成结构稳定的配合物, 在生物医疗<sup>[1-4]</sup>、光电材料<sup>[5-8]</sup>、催化<sup>[9-12]</sup>等领域都有着广泛应用. 在仿生催化研究领域卟啉类<sup>[13-15]</sup>、salen 类<sup>[16-17]</sup>金属配合物有极多的文献报道, 廉价易得的金属铁的配合物更是人们关注的重点<sup>[18-21]</sup>, 众所周知的卟啉铁(II)是血红蛋白中运输氧的载体. 铁与三齿配体形成的螯合物的催化活性很少见诸报道, 值得尝试, 这对研究仿生催化的研究也有一定意义.

配合物杂相催化剂一直是有机氧化反应研究的热点之一<sup>[22-24]</sup>, 结合本实验室之前的工作<sup>[25]</sup>, 我们将三齿配体双苯并咪唑基吡啶负载在聚合物上然后与铁配合形成的杂相催化剂, 初步探讨了其对烯烃的催化氧化能力, 分别考察了以  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 TBHP 为氧化剂时的催化效果.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

氯甲基聚苯乙烯微球(CMCPS)购自湖北鹤壁树脂化工厂有限公司, 先对其预处理: 分别用二恶

烷和水的 1:1 混合溶液和甲醇常温下洗涤, 后在真空 90 °C 条件下干燥 8 h; 甲醇、乙醇、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、叔丁基过氧化氢(TBHP)、30%过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、80%氢氧化钠、六水合三氯化铁、二恶烷均为分析纯.

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌(巩义市予华仪器有限责任公司)、RE-52C 旋转蒸发器(巩义市予华仪器有限责任公司)、WIPM400 核磁共振仪(中科开物公司)、Prestige-21 红外光谱仪(日本岛津公司)、UV-2450 紫外光谱仪(日本岛津公司)、扫描电镜/X 线能谱仪(SEM/EDX JSM6510LV 日本电子)、热重、差热分析(DIAMOND TG/DTA 美国 PERKIN ELMER 公司)、AOC-20i 气相色谱仪(日本岛津公司)、K-Alpha XPS (Thermo Scientific 公司).

### 1.2 实验过程

2,6-双(2-苯并咪唑)吡啶(bbp)的合成参照文献<sup>[26]</sup>.

1.2.1 配合物催化剂的制备      3.11 g bbp (10 mmol)、1.50 g NaH (80%, 40 mmol) 和 20 mL DMF 于圆底烧瓶中室温搅拌 2 h, 再加入 3.12 g 经预先

收稿日期: 2017-11-22; 修回日期: 2018-01-30.

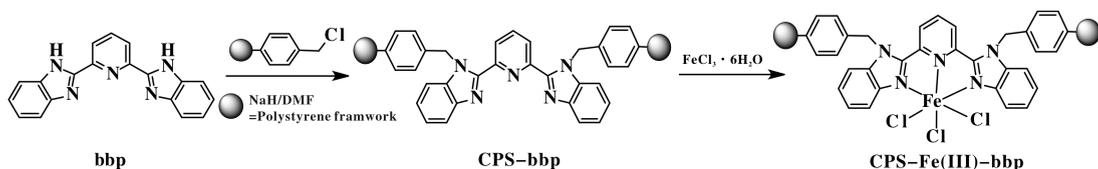
基金项目: 湖北省自然科学基金“液相氧化羰基化反应催化剂的设计、合成与性能研究”(2011CDB068)(The synthesis and properties of the catalysts for liquid-oxidative carbonylation(2011CDB068)).

作者简介: 伍成城(1992-), 男, 硕士(Wu Cheng-cheng(1992-), Male, Master candidate).

\* 通讯联系人, E-mail: chqyhu@126.com.

处理的氯甲基聚苯乙烯微球 (CMCPS), 60 °C 下继续搅拌 2 d, 冷却至室温、静置 24 h, 用热水和热的

乙醇溶液洗涤至中性, 真空干燥后称重, 得 4.25 g 微棕色固体 CPS-bbp.



图示 1 CPS-Fe(III)-bbp 的制备

Scheme 1 Preparation of CPS-Fe(III)-bbp

在圆底烧瓶中投入 2.50 g CPS-bbp、1.50 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 20 mL 乙醇, 室温搅拌 1 h 后升温回流 24 h, 冷却至室温、过滤、洗涤, 得到褐色 CPS-Fe(III)-bbp 配合物催化剂, 真空干燥备用.

**1.2.2 催化氧化反应** 分别称取 5 mmol  $\alpha$ -甲基苯乙烯、苯乙烯、环己烯 3 种底物放入圆底烧瓶, 加入 20 mL 乙腈和 0.15 g CPS-Fe(III)-bbp, 最后加入一定量的氧化剂 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  或 TBHP), 70 °C 条件下搅拌. 反应过程中取 2~3 滴反应混合物, 然后与乙腈 1 : 4 (v/v) 混合, 气相色谱监测反应结果, 每个样品重复两次. 以校正面积归一法积分, 计算原料的转化率及产物选择性. 分离条件: 采用 HP-5 石英毛细管柱 (30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 mm), 柱温 80 °C、进样器 250 °C、检测器 250 °C; 使用程序升温 80 °C 保留 3 min, 然后 10 °C/min 升温到 160 °C 保留 2 min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的制备与表征

**2.1.1 催化剂的 XPS 分析** 配合物催化剂 CPS-Fe(III)-bbp 样品的 XPS 分析见图 1. 其中 C, 86.1% (质量百分比); N, 0.07% (质量百分比); Cl, 4.9%

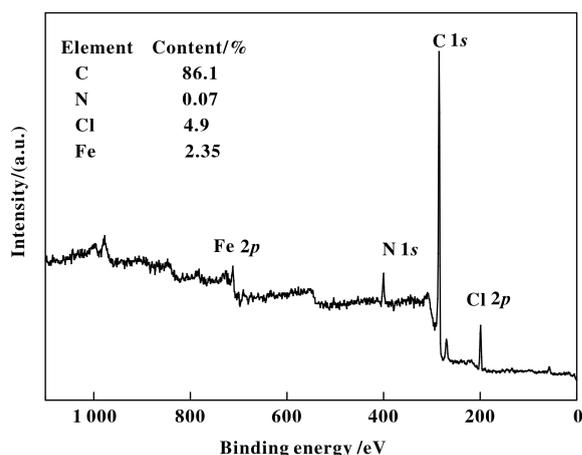


图 1 CPS-Fe(III)-bbp 的 X 射线电子能谱

Fig.1 XPS spectrum of the CPS-Fe(III)-bbp

(质量百分比); Fe, 2.35% (质量百分比). 铁的负载量为 0.420 mmol/g. CPS-Fe(III)-bbp, 氯的负载量为 1.380 mmol/g. CPS-Fe(III)-bbp.

**2.1.2 催化剂的红外光谱分析** 采用 FTIR 对 CPS、CPS-bbp 及 CPS-Fe(III)-bbp 进行了表征, 结果如图 2 所示. 在 CPS 的红外光谱中, 674 和 1 265  $\text{cm}^{-1}$  处分别为 C—Cl 的弯曲振动和伸缩振动吸收

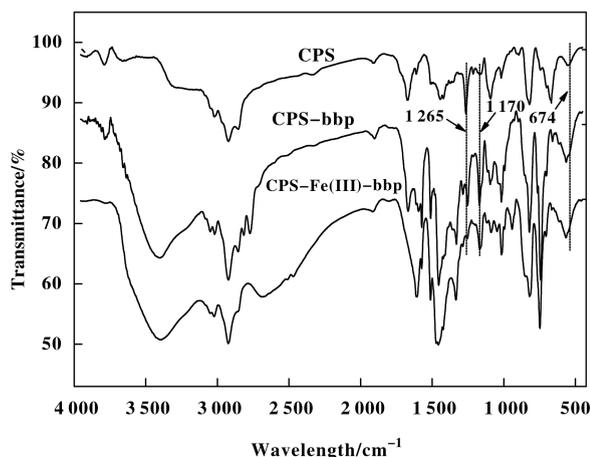


图 2 CPS、CPS-bbp 及 CPS-Fe(III)-bbp 的红外光谱

Fig.2 FTIR spectra of CPS, CPS-bbp and CPS-Fe(III)-bbp

峰, 烷基化形成 CPS-bbp 后, 这两处的吸收峰基本消失, 并在 1 170  $\text{cm}^{-1}$  处出现了咪唑环上的 C—N 伸缩振动信号, CPS-bbp 和 CPS-Fe(III)-bbp 谱图中明显新增了苯并咪唑环相关信号, 如 3 021、1 611、1 500 和 1 482  $\text{cm}^{-1}$ , 说明苯并咪唑已经连接到氯球上.

**2.1.3 催化剂的紫外可见光谱分析** 利用固体紫外分别测试了氯球 (CPS)、烷基化的氯球 (CPS-bbp) 和配位配合的氯球 (CPS-Fe(III)-bbp) 电子跃迁吸收信号, 在 UV-vis 谱图 (图 3) 中 CPS 的 270 nm 附近宽峰为苯环的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁, 图谱中 CPS-bbp 的 240 和 310 nm 吸收峰分别为  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁和  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁信号. 在 CPS-bbp 与  $\text{Fe}^{3+}$  配合后,  $\pi \rightarrow \pi^*$

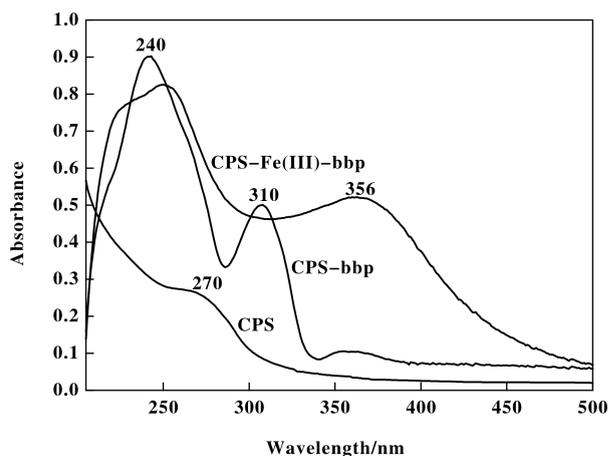
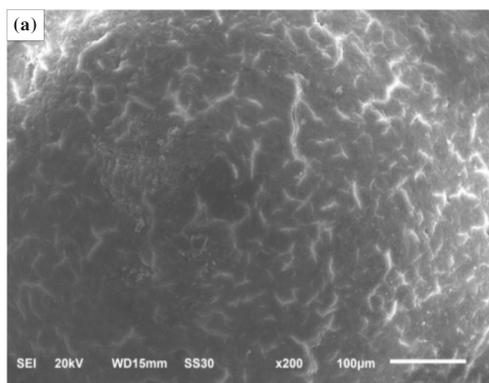


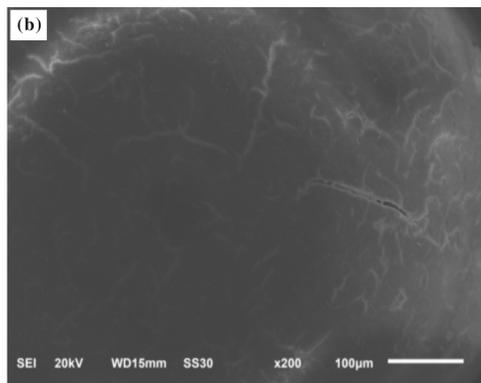
图3 CPS, CPS-bbp 和 CPS-Fe(III)-bbp 的紫外-可见吸收光谱  
Fig.3 UV-Vis spectra of CPS, CPS-bbp and CPS-Fe(III)-bbp

跃迁红移至 260 nm,  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁信号消失, 356 nm 明显来自于金属离子与配体之间的电荷转移效应 (MLCT).

2.1.4 催化剂的热重分析 对 CPS-bbp 和 CPS-Fe(III)-bbp 的热稳定性进行了分析, 结果如图 4 所示. 改性后的氯球 CPS-bbp 从 300 °C 开始分解, 经金属离子配合后, 热稳定性提高, 150 和 270 °C 为



(a) CPS-bbp



(b) CPS-Fe(III)-bbp

图5 CPS-bbp 和 CPS-Fe(III)-bbp 的电镜扫描

Fig.5 SEM images of CPS-bbp(a) and CPS-Fe(III)-bbp(b)

## 2.2 催化剂的活性测试

2.2.1  $\alpha$ -甲基苯乙烯的氧化 不同氧化剂对  $\alpha$ -甲基苯乙烯的氧化结果见表 1.

在催化剂存在条件下,  $H_2O_2$  做氧化剂对  $\alpha$ -甲基苯乙烯有良好的氧化效果, 转化率高, 选择性好, 不同用量的  $H_2O_2$  对实验结果影响极大. 使用 20 mmol  $H_2O_2$  时转化率随着时间的延长增加不明显, 这可能是由于  $H_2O_2$  在较短时间内受金属离子诱导

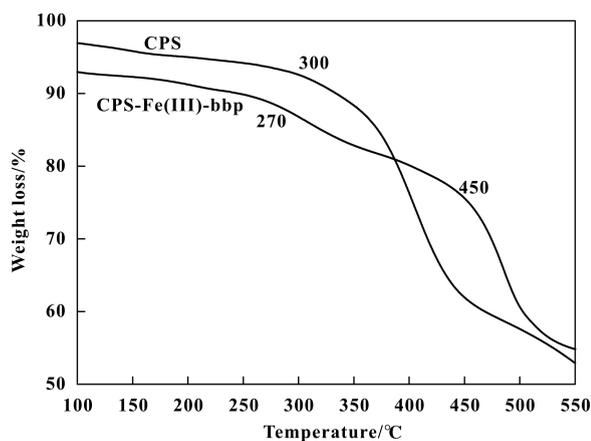


图4 CPS 和 CPS-Fe(III)-bbp 的热重分析  
Fig.4 TGA curves of CPS and CPS-Fe(III)-bbp

结晶水的分解, 450 °C 为配合物的分解温度, 这说明配合物是相当稳定的.

2.1.5 SEM 分析 采用 SEM 对 CPS-bbp 和负载  $Fe^{3+}$  的 CPS-Fe(III)-bbp 进行催化剂表面分析. 从图 5 中可以看出, 在金属离子配位前(a), 氯球表面裂痕明显, 有金属负载后(b), 氯球表面变得更光滑, 形貌有明显变化, 可能是氯球表面分散的有机基团被铁离子配合后整体性更强, 覆盖了裂痕.

分解, 消耗过快, 造成实际氧化剂用量不足, 底物的氧化反应减缓甚至终止. 当  $H_2O_2$  使用量增加为 40 mmol 时, 情况发生根本性变化, 15 min 内反应基本完成, 原料转化率达 99% 以上, 主要产物的选择性高达 98.5%, 可能是因为  $H_2O_2$  未分解部分发挥了很好的氧化效果. 使用 TBHP 作氧化剂, 反应缓慢, 随着反应时间的延长转化率逐步增加, 主要产物的选择性随之增加. TBHP 氧化作用缓慢是由于反应中

表 1 不同氧化剂对  $\alpha$ -甲基苯乙烯的氧化反应的催化活性Table 1 Oxidation of  $\alpha$ -methyl styrene over CPS-Fe(III)-bbp with different oxidants

Oxidants	Amount /mmol	Time /h	Conversion /%	Selectivity/%		
				A	B	C
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20	3	39.52	94.00	1.67	4.33
		6	44.14	91.57	3.90	4.53
		9	47.38	91.16	4.56	4.28
		12	48.82	89.70	6.33	3.97
		24	52.08	85.45	9.71	4.84
	40	0.25	99.51	98.49	0.80	0.70
		0.50	99.20	98.56	0.80	0.65
TBHP	20	3	41.94	93.56	0.93	5.51
		6	58.10	94.03	0.67	4.94
		9	67.71	95.85	0.58	3.08
		12	74.12	96.37	0.53	2.54
		24	91.07	97.44	0.43	1.34

A - acetophenone, B -  $\alpha$ -methylphenyl epoxyethane, C - 2-Phenyl-1,2-propanediol

氧化剂进攻底物时 TBHP 分子空间位阻较 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 大, 且 O—O 键较稳定造成的。

从产物的选择性来看, 反应的主要产物为苯乙酮, 而  $\alpha$ -甲基环氧苯乙烷和  $\alpha$ -甲基苯乙醛为副产物. 当使用足量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作氧化剂时, 反应迅速完成, 选择性高, 副产物少. 而使用 TBHP 作氧化

剂时, 苯乙酮的选择性随时间的延长而增加,  $\alpha$ -甲基环氧苯乙烷和 2-苯基-1,2-丙二醇都有微量的减少.

为了验证催化剂的存在与否对反应的影响, 在 70 °C 条件下用 40 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对  $\alpha$ -甲基苯乙烯的氧化进行了空白对照, 结果见表 2.

表 2 有无催化剂对  $\alpha$ -甲基苯乙烯的氧化反应的影响Table 2 Oxidation of  $\alpha$ -methyl styrene when CPS-Fe(III)-bbp used or not

Catalysts	Time/h	$\alpha$ -Methyl styrene conversion/%	Acetophenone selectivity/%
None	2	13.00	94.58
	4	20.84	95.18
	6	27.16	93.63
CPS-Fe(III)-bbp	0.25	99.51	98.49

从表 2 可以看出, 不使用催化剂时的反应是一个原料的自氧化过程, 选择性较高, 但反应非常缓慢, 催化剂的加入极大地提高了反应速度, 在极短的时间内原料基本转化完成, 而且主要产物苯乙酮的选择性更好, 充分体现了催化剂的良好催化能力.

2.2.2 苯乙烯的氧化 不同氧化剂对苯乙烯的氧化结果见表 3.

从表 3 可以看出, 在催化剂存在条件下, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 做氧化剂对苯乙烯同样显示了良好的综合催化氧化效果, 情况与  $\alpha$ -甲基苯乙烯的氧化类似, 使用少量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 时, 氧化效果不佳, 但当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 使用足量时, 15 min 内反应基本完成, 原料转化率达 93% 以上. 而使用 TBHP 时, 转化率随时间延长稳定增加, 但是氧化产物复杂, 除环氧苯乙烷和 1-苯基-1,2-乙二醇外, 还有其它新的杂质产生.

表 3 不同氧化剂对苯乙烯的氧化反应的催化活性

Table 3 Oxidation of styrene over CPS-Fe(III)-bbp with different oxidants

Oxidants	Amount /mmol	Time/h	Conversion /%	Selectivity/%			
				A	B	C	D
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20	3	21.60	92.12	7.88	-	-
		6	23.75	92.84	7.16	-	-
		9	27.33	93.41	6.59	-	-
		12	24.49	93.18	6.82	-	-
		24	28.63	93.92	6.08	-	-
	40	0.25	93.54	95.87	4.13	-	-
	0.50	93.76	97.91	2.09	-	-	
TBHP	20	3	36.46	88.15	8.53	2.11	1.21
		6	59.61	71.41	20.27	5.96	2.37
		9	64.61	68.02	22.82	6.30	2.85
		12	74.28	55.01	34.27	7.51	3.21
		24	96.99	51.60	35.85	8.86	3.69

A -benzaldehyde, B - phenyl epoxyethane, C - 1,2-ethanediol, D - others

从反应的选择性来看, 反应的主要产物为苯甲醛. 使用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 做氧化剂时产物只有苯甲醛和环氧苯乙烷, 苯甲醛的选择性很高, 反应 30 min 时选择性接近 98%, 比反应 15 min 时略有提高, 增加部分应该是由环氧苯乙烷转化而来. 使用 TBHP 时, 苯甲醛选择性随着时间的延长在逐渐降低, 环氧苯乙烷含量逐渐增加, 同时也引入了少量其它杂质.

苯乙烯的氧化可能按照两个不同的反应途径进行(见图 6), 即直接的 C=C 双键氧化断裂或通过环氧化物途径, 第一种是常见途径, 实验中我们以环氧苯乙烷为原料验证了第 2 种途径的存在, 结果见表 4, 说明在催化剂存在时, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的确可以直接将中间体环氧苯乙烷氧化为苯甲醛, 且避免了其水解为二醇的过程.

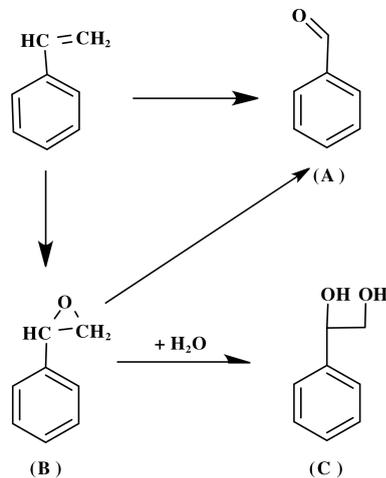


图 6 苯乙烯氧化的可能途径

Fig.6 Probable oxidative routes of styrene

表 4 过氧化氢对环氧苯乙烷的氧化反应的催化活性

Table 4 Oxidation of phenylepoxyethane over CPS-Fe(III)-bbp with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Oxidants	Time/h	Phenylepoxyethane conversion/%	Benzaldehyde selectivity/%
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (20 mmol)	0.25	32.07	95.24
	0.5	36.70	94.32
	0.75	40.24	94.71
	1	42.62	94.63
	2	44.38	94.47

使用 CPS-Fe(III)-bbp 为催化剂, 在采用不同氧化剂催化时, 苯乙烯和  $\alpha$ -甲基苯乙烯的表现各有异同. 相同之处是两者都在具有芳香性的烯烃的端基发生氧化, 并且都是 C=C 双键在自由基机理下发生断裂, 不同之处是两者环氧中间体产

物的生成量不同, 具有甲基结构的  $\alpha$ -甲基环氧苯乙烯的量更少, 可能是甲基的偶极矩作用使之不稳定造成的.

2.2.3 环己烯的氧化 不同氧化剂对环己烯的氧化结果示于表 5.

表 5 不同氧化剂对环己烯的氧化反应的催化活性

Table 5 Oxidation of cyclohexene over CPS-Fe(III)-bbp with different oxidants

Oxidants	Amount /mmol	Time/h	Conversion /%	Selectivity/%			
				A	B	C	D
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20	3	70.43	57.30	18.00	15.15	9.55
		6	69.38	58.89	17.61	17.56	5.94
		9	73.17	51.99	19.37	19.19	9.45
		12	72.01	52.66	19.34	20.54	7.46
	40	24	73.44	57.03	18.40	17.95	6.63
		0.25	95.53	32.56	27.76	23.56	16.12
TBHP	20	0.50	97.46	31.64	28.82	24.36	15.18
		3	77.26	71.80	27.49	-	0.58
	24	6	82.06	74.06	24.88	-	1.00
		9	86.56	83.57	15.27	-	1.20
		12	88.98	86.67	12.52	-	0.90
		24	96.53	94.82	5.01	-	0.18

A - cyclohexen-1-one, B - cyclohexen-1-ol, C - epoxy cyclohexane, D - others

从表 5 可以看出, 环己烯氧化反应的主要产物是  $\alpha$ -环己烯酮、 $\alpha$ -环己烯醇和环氧环己烷. 使用足量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 时氧化迅速, 转化率高, 但产物的选择性不佳. 而使用 TBHP 时, 虽然反应速度较慢, 但底物在 24 h 后几乎全部转化成  $\alpha$ -环己烯酮, 选择性高, 中间体检测只发现  $\alpha$ -环己烯醇, 而没有环氧环己烷.

反应结果更加验证了氧化环己烯是典型的自由基反应历程. 环己烯氧化路径见图 7. 非芳香体系的烯烃由于 C=C 的吸电子效应, 使得  $\alpha$ -H 被活化, 容易形成  $\alpha$ -C 自由基的活泼中间体, 继而转化为  $\alpha$ -环己烯醇和  $\alpha$ -环己烯酮. 环己二醇主要由环氧环己烷水解产生, 二醇的含量低, 说明对 C=C 双键的直接反应微弱.

### 2.3 催化剂的重复使用试验

考察了催化剂 CPS-Fe(III)-bbp 在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化  $\alpha$ -甲基苯乙烯时的重复使用情况 (见图 8). 在上述体系中重复反应 4 次, 原料转化率分别为 99.51%、

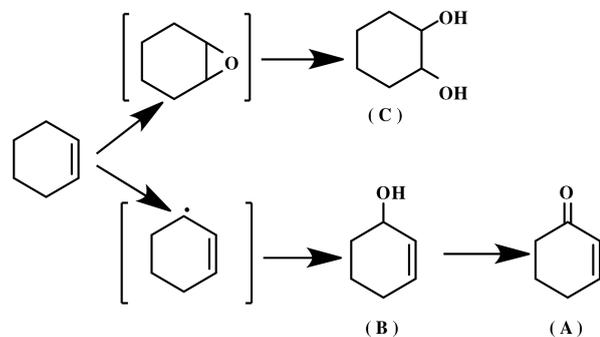


图 7 环己烯氧化的可能途径

Fig.7 Probable oxidative routes of cyclohexene

98.14%、97.38%、95.24% 和 95.47%, 产物苯甲醛选择性依次为 98.49%、97.25%、96.37%、96.24% 和 96.35%. 转化率和选择性虽然略有降低, 但依然保持在 95% 以上, 催化剂的活性降低不明显, 说明催化剂的螯合配位结构相当稳定. 该催化剂活性略有降低的原因可能是搅拌和反复洗涤, 导致载体氯

球破碎, 其微观结构遭到部分破坏。

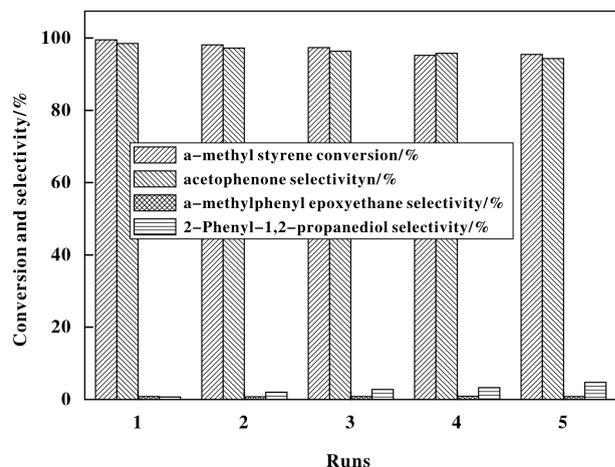


图8 CPS-Fe(III)-bbp 对  $\alpha$ -甲基苯乙烯氧化反应的重复使用活性

Fig.8 The re-usable activity of oxidation on  $\alpha$ -methyl styrene with CPS-Fe(III)-bbp

### 3 结论

将气球(CPS)与三齿配体 bbp 进行烷基化反应后再与  $\text{FeCl}_3$  反应, 成功合成了一种新的配合物催化剂 CPS-Fe(III)-bbp, 分别以  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 TBHP 做氧化剂探讨了这种铁配合物催化剂对  $\alpha$ -甲基苯乙烯、苯乙烯、环己烯的催化氧化反应活性. 在 CPS-Fe(III)-bbp 催化条件下,  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化反应迅速, 15 min 内原料几乎转化完毕, 对  $\alpha$ -甲基苯乙烯和苯乙烯的主要产物苯乙酮和苯甲醛的选择性分别高达 98.49% 和 95.87%; TBHP 氧化作用缓慢而平稳, 24 h 转化才基本完成, 对  $\alpha$ -甲基苯乙烯和环己烯的氧化选择性较好, 可分别达到 97.44% 和 94.82%. 这些结论对于进一步设计和合成配合物型催化剂、筛选有机化工氧化反应的应用催化剂具有重要的参考价值。

### 参考文献:

[1] Kose M. Synthesis, characterization, and antimicrobial properties of two Cu(II) complexes derived from a benzimidazole ligand[J]. *J Coord Chem*, 2014, **67**(14): 2377-2392.

[2] Aghatabay N M, Neshat A, Karabiyik T, et al. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of Fe(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) complexes with 2, 6-bis(benzimidazol-2-yl) pyridine ligand[J]. *Eur J Med Chem*, 2007, **42**(2): 205-213.

[3] Peralta G A, Seth M, Zhekova H, et al. Thiourea recognition by 2,6-bis(2-benzimidazolyl)pyridine using spectroscopic techniques and DFT[J]. *J Mol Stru*, 2013, **1042**(12): 32-36.

[4] Gabriel Canard, Sylvain Koeller, Gérald Bernardinelli A, et al. Effective concentration as a tool for quantitatively addressing preorganization in multicomponent assemblies: Application to the selective complexation of lanthanide cations[J]. *J Amer Chem Soc*, 2008, **130**(3): 1025-1040.

[5] Zhang J, Campolo D, Dumur F, et al. Visible light-sensitive photoredox catalysis by iron complexes: Applications in cationic and radical polymerization reactions[J]. *J Poly Sci Part A Poly Chem*, 2016, **54**(14): 2247-2253.

[6] Zare D, Suffren Y, Guénee L, et al. Smaller than a nanoparticle with the design of discrete polynuclear molecular complexes displaying near-infrared to visible upconversion.[J]. *Dalt Trans*, 2015, **44**(6): 2529-2540.

[7] Inkaya E, Günnaz S, Özdemir N, et al. Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and DFT studies on 2, 6-bis(1-benzyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)pyridine[J]. *Spectrochim Acta Part A Mol & Biomo Spectro*, 2013, **103**(4): 255-263.

[8] Nozary H, Piguet C, Rivera J P, et al. Extended rodlike polyaromatic receptors with bent tridentate units complexed to lanthanide metal ions.[J]. *Inorg Chem*, 2000, **39**(23): 5286-5298.

[9] a. Arslan H, Cigem Avci, Tutkun B, et al. 2, 6-Bis-benzimidazolylpyridines as new catalyst in copper-based AT-RP[J]. *Poly Bull*, 2017, **74**(4): 931-948.  
b. Li Chun-yu (李春雨), Xin Jia-ying (辛嘉英), Lin Hui-ying (林惠颖), et al. Study on functionalized gold nanoparticles of methanobactin by copper ion coordination used as simulated peroxidase (铜离子配位甲烷氧化菌素功能化纳米金模拟过氧化物酶的研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2017, **31**(5): 480-485.

[10] Tenza K, Hanton M J, Slawin A M Z. Ethylene oligomerization using first-row transition metal complexes featuring heterocyclic variants of bis(imino)pyridine ligands[J]. *Organ*, 2009, **28**(16): 4852-4867.

[11] Özdemir N, Dayan O, Yavaşoğlu M T, et al. Synthesis and characterization of 2,2'-(pyridine-2,6-diyl)bis(1H-benzo[d]imidazol-3-ium) 2,4,6-trimethylbenzenesulfonate chloride by experimental and theoretical methods[J]. *Spectrochim Acta Part A Mol & Biomo Spectro*, 2014, **131**(11): 145-152.

- [12] Dey S, Sarkar S, Paul H, *et al.* Copper (II) complex with tridentate N donor ligand: Synthesis, crystal structure, reactivity and DNA binding study[J]. *Polyhedron*, 2010, **29**(6): 1583–1587.
- [13] Mirko Magni, Paolo Biagini, Alessia Colombo, *et al.* Versatile copper complexes as a convenient springboard for both dyes and redox mediators in dye sensitized solar cells[J]. *Coord Chem Rev*, 2016, **322**: 69–93.
- [14] Malthus S J, Cameron S A, Brooker S. First row transition metal complexes of di-o-substituted-diarylamine-based ligands (including carbazoles, acridines and dibenzoazepines) [J]. *Coord Chem Rev*, 2016, **316**: 125–161.
- [15] Yang Wei-jun(阳卫军), Zhang Lei(张磊), Guo Can-cheng(郭灿城), *et al.* Effect of phenyl Cl substituent position on the catalytic performance for olefin epoxidation of tetraphenylmetalporphyrins(苯环上氯取代位对四苯基金属卟啉催化烯烃环氧化性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2012, **26**(4): 314–321.
- [16] Clarke R M, Herasymchuk K, Storr T. Electronic structure elucidation in oxidized metal-salen complexes[J]. *Coord Chem Rev*, 2017, **352**: 67–82.
- [17] Martínez-Vargas D X, Rosa J R D L, Sandoval-Rangel L, *et al.* 5-hydroxymethylfurfural catalytic oxidation under mild conditions by Co (II), Fe (III) And Cu (II) salen complexes supported on SBA-15: Synthesis, characterization and activity[J]. *Appl Catal A Gener*, 2017, **547**(25): 132–145.
- [18] Mahyari M, Bide Y, Gavgani J N. Iron(III) porphyrin supported on S and N codoped graphene quantum dot as an efficient photocatalyst for aerobic oxidation of alcohols under visible light irradiation[J]. *Appl Catal A Gener*, 2016, **517**: 100–109.
- [19] Davidovich P B, Gurzhiy V V, Sanina N A, *et al.* Synthesis and structure of dinitrosyl iron complexes with secondary thiolate bridging ligands [Fe<sub>2</sub>(μ-SCHR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO)<sub>4</sub>], R = Me, Ph [J]. *Polyhedron*, 2015, **90**: 197–201.
- [20] Rubavathi S R, Subramanian B, Pathakaramuthu B. Iron (III)-salen-catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of dibenzyl sulfide in reverse micelles [J]. *Mater Today Proce*, 2016, **3**(6): 2008–2017.
- [21] Kadwa E, Bala M D, Friedrich H B. Characterisation and application of montmorillonite-supported Fe Schiff base complexes as catalysts for the oxidation of n-octane [J]. *Appl Clay Sci*, 2014, **95**(6): 340–347.
- [22] Yang L, Li X, Sun Y, *et al.* Selective oxidation of glycerol in base-free conditions over N-doped carbon film coated carbon supported Pt catalysts[J]. *Catal Commun*, 2017, **101**: 107–110.
- [23] Xu P F, Wang W. Multiple-Catalyst-Promoted Cascade Reactions[M]. *Catal Cas Rea John Wil & Sons, Inc*, 2013. 363–418.
- [24] Yu Jiang-qiang(于健强), Li Can(李灿), Liu Zhong-min(刘中民), *et al.* Synthesis of Ti-MCM-41 using colloidal silica and titanium trichloride III. Catalytic activity of Ti-MCM-41 molecular sieve(以硅溶胶和三氯化钛为原料合成 Ti-MCM-41 分子筛 III.Ti-MCM-41 分子筛的催化活性)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2001, **22**(4): 331–334.
- [25] Li Hai-xia(李海霞), Xue Chao(薛超), Hu Quan-yuan(胡泉源), *et al.* Studies on the catalytic oxidation of Cu(II) complexes with CPS-bbp ligand.(氯球(CPS)表面固载 2, 6-双(2-苯并咪唑)吡啶(bbp)金属 Cu(II)配合物的催化氧化反应研究)[J]. *J Hubei Univer(Nat Sci)*(湖大学学报), 2016, **38**(4): 355–360.
- [26] Peralta G A, Seth M, Zhekova H, *et al.* Thiourea recognition by 2,6-bis(2-benzimidazolyl)pyridine using spectroscopic techniques and DFT [J]. *J Mol Str*, 2013, **1042**(12): 32–36.

## Catalytic Oxidation of Fe(III) Complex of 2,6-Bis-(2-benzimidazole) Pyridine Immobilized on Polystyrene Microspheres

WU Cheng-cheng, NIE Ren-feng, LONG Bao-jun, FAN Xiao-hui, HU Quan-yuan\*

(Hubei Collaboration Center for Advanced Organic Chemical Materials(Hubei University), Ministry of Education Key Laboratory for the Synthesis and Application of Organic Functional Molecules(Hubei University), Wuhan 430062, China)

**Abstract:** CPS-bbp was prepared by alkylation of 2,6-bis(2-benzimidazole)pyridine(bbp) and crosslinked chloromethylpolystyrene microspheres(CPS-Cl), which was then coordinated with  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  to obtain a supported substance of Fe(III)-CPS-bbp. The catalytic activities of the iron-complex were studied in the oxidation of styrene,  $\alpha$ -methylstyrene and cyclohexene in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) and *t*-butyl peroxide (TBHP) used as the oxidants respectively.  $\text{H}_2\text{O}_2$  showed strong oxidative ability and the reactions finished within 15 minutes. The selectivity of the major products prepared from  $\alpha$ -methylstyrene and styrene were 98.49% and 95.87%, respectively for acetophenone and benzaldehyde. Oxidation with TBHP was slow and steady, the reactions finished after 24 hours, with favorable values of selectivity on  $\alpha$ -methylstyrene and cyclohexene obtained, 97.44% and 94.82% for acetophenone and  $\alpha$ -cyclohexenone respectively.

**Key words:** catalytic oxidation; hydrogen peroxide; Iron(III) complexes; 2,6-bis(2-benzimidazole)pyridine(bbp); crosslinked polystyrene microspheres(CPS)