文章编号: 1001-3555(2018)02-0163-11

氧化石墨烯固载四(*p*-硝基苯基) 钴卟啉 催化氧化乙苯的性能

晏 超¹, 黄 冠^{1*}, 高钰贵¹, 周志富¹, 郭勇安¹, 危华玲² (1. 广西大学 化学化工学院, 广西 南宁 530004; 2. 广西壮族自治区人民医院, 广西 南宁 530021)

摘要:为了模拟细胞色素 P450 酶的催化活性功能,提高金属卟啉的重复使用催化效率,通过 π-π 叠加相互作用 将 Co TNPP 固载在氧化石墨烯(GO)上,形成一种仿生催化材料(Co TNPP/GO).用紫外可见光谱(UV-Vis)、傅里 叶红外光谱(FT-IR)、比表面测试(BET)、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电镜(SEM)和热重分析(TG)技术对该 催化材料进行表征,并用于催化分子氧氧化乙苯.在最佳的反应温度和氧气压力(150 ℃和 0.8 MPa)条件下,0.25 g 固载催化材料可重复使用 8 次,平均的乙苯转化率和醇酮产率分别为 24.5%和 16.3%.

关键词:四对硝基苯基钴卟啉;氧化石墨烯;催化氧化;乙苯

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A

苯乙酮是一种重要的化工原料. 传统工艺主要 以 KMnO₄、CrO₃-SiO₂以及叔丁基过氧化氢等氧化 乙苯制备苯乙酮,但这些方法成本高、用量大且三 废严重^[1-2],亟待改进. 近年来,催化分子氧或双氧 水氧化乙苯制备苯乙酮是一种绿色转化途径,其相 关的催化材料备受关注^[3-7]. 如过渡金属氮参杂材 料^[4]、介孔分子筛负载过渡金属^[5-6]和席夫碱金属 配位螯合物^[7]都表现出较高的催化活性及可重复 使用率. 但是其催化材料合成比较复杂,合成过程 需要高温及大量的有机溶剂. 这些因素的存在都有 可能制约苯乙酮的产业化.

细胞色素 P450 酶是一种在生命体中起到绿色 催化作用的单加氧酶^[8-9],在温和条件下能羟基化 烃类成为醇. 然而,在生物体外它的稳定性及其活 性都很低,限制了它的实际应用^[9-10].金属卟啉是 一种在结构和功能上都能较好地模拟 P450 酶的仿 生催化剂,并具有很高的催化反应活性,尤其是卟 啉环上有强吸电子取代基时其催化活性更高^[11].只 是在均相催化反应体系中,金属卟啉易二聚或降解 失活,造成价格昂贵的金属卟啉回收利用率极低, 制约了它在工业上的应用.但如果将金属卟啉固载 在某些载体上可以有效地提高金属卟啉的重复使用 率及其催化活性^[12-13].虽然国内外有用各种各样的 载体来固载金属卟啉,取得了较好的催化效 果^[12,14-20],但是其中介孔氧化硅(MeP-HMS)^[12]、 多水高岭土(Fe-Hallo、FeMn-Hallo)^[15-16]及微球聚 合体材料(Fe₃O₄@ SiO₂-IL-FeTPPS)^[17]固载金属卟 啉过程比较复杂,并且还以碘酰苯或过硫酸氢钾作 为氧化剂,而壳聚糖不耐高温,在酸性条件下易分 解^[20]等不足.因此,寻求一种尽可能环保的有效催 化氧化体系依然是一种挑战.

氧化石墨烯是由碳原子采用 sp²杂化构成的蜂 窝状大 π 共轭结构,利用此特性可以通过 π-π 叠 加相互作用将具有大 π 共轭结构的金属卟啉固载 到氧化石墨烯上;其结构上还随机分布着一些含氧 官能团,如羧基、羟基、环氧基等^[21],所以氧化石

收稿日期: 2017-11-10; 修回日期: 2018-02-10.

- 基金项目:国家自然科学基金(No. 51363001);广西自然科学基金(No. 2014GXNSFDA118009);广西科技项目(No. 12118008-12-3);广西大 学创新计划项目基金(No. 201610593032);广西壮族自治区卫生厅中医药科技专项课题(No.GZBZ14-19); (National Natural Science Foundation of China (No. 51363001); Guangxi Natural Science Foundation (No. 2014GXNSFDA118009); Guangxi scientific and technological project (No. 12118008-12-3); Innovation Program Project Foundation of Guangxi University (No. 201610593032); TCMST specific project of health department of Guangxi Zhuang autonomous region(No.GZBZ14-19)).
- 作者简介: 晏超(1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 仿生催化研究, E-mail; yanchao6336@163.com (YAN Chao(1992-), male, master. Research area: biomimetic catalysis).
- * 通讯联系人, E-mail: huangg66@126.com.

墨烯能够通过 N 掺杂、共价键或叠加相互作用固载 某些有机金属、金属氧化物等催化剂,而且固载后 的催化材料都表现出更高的催化活性^[22-31].此外, 氧化石墨烯中的酸性基团还有一定的催化活性,能 在催化过程中以氢键、配合、自由基的稳定化等形 式协同催化,使得催化反应活性得到进一步提 高^[32-34].特别是氧化石墨烯对环境无污染,符合绿 色化学理念.因此,氧化石墨烯应该是一种较为理 想的催化剂载体.

我们试图选择具有强吸电子基的四(*p*-硝基苯基) 钴卟啉来模拟细胞色素 P450 酶的催化中 心——亚铁原卟啉配合物,以介孔氧化石墨烯作为 载体来模拟细胞色素 P450 酶的蛋白质空腔,通过 π-π叠加相互作用将金属卟啉固载在氧化石墨烯表 面上,研究固载四(*p*-硝基苯基)钴卟啉中关键元素 的电子结合能变化对催化性能的影响,考察该催化 材料在没有任何溶剂的反应条件下催化分子氧氧化 乙苯的性能.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

我们试验中所用所有试剂均为分析纯;所用仪器为:JP-040型超声波清洗机(深圳市洁盟清洗设备有限公司),S-3400型扫描电子显微镜(日本 Hitachi Limited 公司),Gemini WI 2390型比表面测定 仪(USA 麦克仪器公司),UV-1800型紫外-可见分 光光度计(岛津仪器(苏州)有限公司),Nexus470 型红外光谱仪(美国尼高力公司),LABSYS高温同 步热分析仪(法国塞塔拉姆仪器公司),Thermo ES-CALAB 250XI 多功能成像电子能谱仪(美国库塔公 司),GC-7900型气相色谱(上海天美有限科技公 司),GSH-0.25 L高压反应釜(威海市汇鑫化工机 械有限公司).

1.2 催化剂的合成

1.2.1 合成四-(4-硝基苯基) 卟啉(TNPP)^[35]在 250 mL 的三口瓶中加入 25 mL 硝基苯与 7 mL 乳酸,加热搅拌至沸,再缓慢滴加 12 mL 溶有 4 g 对硝基苯甲醛和 1.71 g 吡咯的硝基苯混合液, 2 h 后停止加热并冷却至 60 ℃,加入 15 mL 甲醇, 搅拌 30 min,静置 8 h 后抽滤,用甲醇洗涤至滤液 无色,滤饼 60 ℃下真空干燥得到亮紫色 TNPP 晶体. 在 250 mL 的三口瓶中加入 150 mL 的 DMF, 加热 搅拌至回流后加入 TNPP 300 mg, 待其溶解后再缓 慢加入 600 mg 的 CoCl₂ · 6H₂O, 加热回流搅拌 1.5 h后, 冷却至室温, 过滤, 用去离子水洗至滤液 无色, 滤饼 60 ℃下真空干燥 12 h; 将制得粗产品溶 于 50 mL ClCH₂CH₂Cl, 以活化后的 A1₂O₃填柱, 含 1% CH₃OH 的 ClCH₂CH₂Cl 为淋洗剂进行柱层析, 收集第二馏分, 蒸干溶剂得红棕色固体.

1.2.3 使用改进的 Hummers 法及微波固相剥离 法^[37-38]制备 GO 在1500 mL 三口瓶中加入100 mL浓硫酸,冰水浴搅拌5min之后缓慢加入4g石 墨粉、2g硝酸钠,反应30min 再缓慢加入14g高 锰酸钾,再反应45 min之后将三口瓶从冰水浴中移 至 35 ℃恒温水浴, 搅拌 45 min, 缓慢加入 180 mL 的去离子水后反应2h后再加入400mL去离子水, 再滴加 5%的过氧化氢至溶液无气泡,静置分层, 上层清液倒去,下层物质以 5%的 HCl 洗涤至洗出 液无硫酸根离子后 60 ℃真空干燥 24 h 得黑色固体 物质,取1g上述物质于圆底烧瓶中,置于微波炉 中加热 2 min 后取出,既得黑色灰状氧化石墨烯. 1.2.4 合成催化材料 Co TNPP/GO(四-(4-硝基苯 基) 钴卟啉)^[39] 在三口烧瓶中加入 0.01 g 的 Co TNPP 及5 mL 的 DMF, 超声至溶解, 再加入含5g GO 的水分散液, 50 ℃水浴超声 5 h 后抽滤、洗涤、 60 ℃烘干,得 Co TNPP/GO. 用紫外可见分光光度 法^[40]定量测定钴卟啉的固载量为: 2 mg/ 1 g(Co TNPP/GO).

1.3 石墨烯固载四-(4-硝基苯基) 钴卟啉氧化乙苯

将 200 mL 乙苯和一定量的 Co TNPP/GO 投入 500 mL 高压反应釜中,搅拌并加热至指定温度 后,持续通入氧气使反应釜内达到所需压力,通 过转子流量计控制尾气流速为 0.04 m³/h,反应开 始后,每隔 0.5 h 从反应釜中取出 2 mL 左右的样 品,4 h 后结束反应.以对二氯苯为内标物,用气 相色谱测定样品中的主要产物苯甲醛、DL-1-苯乙 醇、苯乙酮的含量,以常规酸碱滴定法测定副产 物(苯甲酸和苯甲酸苯乙酯)的质量百分含量.反 应结束后,对反应混合物过滤,用乙醇洗涤滤饼, 自然风干后,即可回收固载催化剂,用于下一次 催化反应. Co TNPP/GO 催化空气氧化乙苯的反应 式如图示 1.





2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 紫外可见光谱表征 从图中 1(a)可知, TNPP 的 Soret 吸收峰在 424 nm 处, 另外 4 个 Q 带 峰则在 516、552、591 和 647 nm 处. 生成 Co TNPP 后,其 Soret 吸收峰蓝移至 416 nm, 且 Q 带峰减少 为一个,出现在 532 nm 处,与文献 [41]报道基本 一致. 这说明已有效合成了 Co TNPP. 而 Co TNPP/ GO 的 Soret 吸收峰在 415 nm 处, Q 带峰则位于 531 nm 处, 与 Co TNPP 的吸收峰基本相同,这说明 Co TNPP 已经通过 π - π 相互叠加作用固载到 GO 上. 对比 Co TNPP 和 GO 的固体紫外吸收峰(图 1 (b)), Co TNPP/GO 在 513、575 nm 处有新的强烈 吸收峰出现,这是因为 Co TNPP 通过 π - π 叠加相 互作用固载到 GO 表面上所致^[42].





2.1.2 红外光谱表征 图 2 是 Co TNPP, GO 和 Co TNPP/GO 的红外光谱图,其中 1 345 和 1 517 cm⁻¹ 是 Co TNPP 中硝基的对称及反对称伸缩振动峰,而 1 595 和 3 110 cm⁻¹为卟啉环外的苯基振动峰,在 823 cm⁻¹处出峰则表明硝基处于苯环的对位,在 3 321cm⁻¹处的 N—H 伸缩振动峰的消失.在 485、 1 008和 1 079 cm⁻¹处的金属敏感带红外峰的出现表 明了相应钴卟啉的生成^[43-44].对于 GO,在 3 434 和 1 610 cm⁻¹处的峰分别对应于羟基(-OH)的伸缩振 动及碳碳双键(C = C)的伸缩振动峰.位于 1 725 cm⁻¹处的羰基峰(C = O)、1 405 cm⁻¹处羧基的碳氧 峰(-C-O-)和 1 236 cm⁻¹处环氧基团的碳氧峰(-C-O-)明显减弱,这表明GO表层的许多含氧官能团



图 2 Co TNPP, GO 和 Co TNPP/GO 的傅立叶红外光谱 Fig.2 FTIR spectra of Co TNPP, Co TNPP/GO and GO

分解成水分子或二氧化碳分子离去^[45]. 对于 Co TNPP/GO, 原本位于 1 595 cm⁻¹卟啉的苯环振动峰 及 1 610 cm⁻¹ GO 的碳碳双键(C = C)伸缩振动峰 都蓝移至 1 630 cm⁻¹, 这是由 Co TNPP 与 GO 之间 的 π-π 叠加相互作用所引起的^[46].这些现象表明 Co TNPP 已经固载到 GO 表面上.

2.1.3 BET 和 SEM 表征 从图 3 中的 a 和 b 可以 明显看出固相微波剥离后的氧化石墨烯具有卷曲结



图 3 GO(a)和 Co TNPP/GO(b)的扫描电镜图和 GO(c)和 Co TNPP/GO(d)在-196 ℃的氮气吸附等温线及孔径分布图 Fig.3 SEM images of GO(a) and Co TNPP/GO(b), Nitrogen sorption and desorption isotherms at -196 ℃ and pore size distribution for Co TNPP/GO(c) and GO(d)

构^[47],其边缘能观察到一些剥离出来的单层氧化 石墨烯.这些结构会使金属卟啉更容易通过 π-π 相 互叠加作用负载于 GO 表面,而固载前后 GO 的比 表面积、孔径和孔容有发生明显改变.从图 3 中的 c 和 d 可以看到两种材料在 0.4~1.0 有滞后回线, 这 说明这两种材料是介孔材料,并有较高的比表 面^[48](表 1): GO 负载 Co TNPP 以后,比表面积 有 所增加,这可能是由于固载过程中超声5 h使得

表 I GO 和 Co TNPP/GO 材料的结构符

Table 1 Structural characteristics of GO and Co INPP/G
--

Samples	Surface area/ $(m^2 \cdot g^{-1})$	Pore diameter/nm	Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)
GO	105.7	10.6	0.41
Co TNPP/GO	115.7	6.4	0.35

GO 分子层进一步被剥离所致;而孔径及孔容明显降低,这可能是由于 Co TNPP 分子填充到 GO 孔洞

内所致. 由于 Co TNPP 分子直径约为 2 nm^[49], 按 单分子层分布计算 2 mg 的 Co TNPP 分子面积约为

4.2 m²,这表面积远小于 GO 的.因此,Co TNPP 催 化中心得以充分暴露于 GO 表面上,与氧分子充分 接触并活化氧分子,进一步氧化底物,从而提高其

催化活性[26].

2.1.4 X 射线光电子能谱分析GO、Co TNPP 及Co TNPP/GO 的 XPS 测试结果如表 2 所示. Co TNPP

VDC	Existential form of the key elements	Existential form of the key elements				
Ar 5 spectra		Co TNPP	Co TNPP/GO	GO		
Со 2р	Co—N	780.1	782.5	_		
	Co—Cl	795.5	799.7	_		
Cl $2p$	Cl-Co	199.5	193.8	_		
		204.9	200.4	_		
N 1s	$\mathbf{N}=0$	405.8	400.3			
	N-C = (N = C)	398.7	400.1	_		
	N—Co	398.7	399.9	_		
C 1 <i>s</i>	$\mathbf{C} = \mathbf{C}(\mathbf{C} - \mathbf{C})$	288.8	284.8	284.8		
	C-0	_	286.2	286.2		
	$\mathbf{C} = 0$	_	289.7	288.9		

表 2 GO、Co TNPP 和 Co TNPP/GO 中关键元素的内层电子结合能

Table 2 Binding energy of core electrons for the key elements of Co TNPP/GO, Co TNPP and GO

中的 Co 2p 的结合能分别为 780.1 和 795.5 eV, 而 Co TNPP/GO 的 Co 2p 的结合能升高至782.5 和 799.7 eV, 固载后 Co 2p 结合能的提高说明其电子 云密度降低,正电性增强^[3]. GO 固载 Co TNPP 成 Co TNPP/GO 后, Cl 2p 结合能分别从 199.5 和204.9 eV 降低至 193.8 和 200.4 eV, 电子结合能的降低说 明 Cl 2p 的电子云密度升高, 固载之后 Cl-Co 间的 配位电子对更偏向于 Cl, 这对 Co 的正电性起到了 增高作用; N 1s 的电子结合能(398.7 eV)则分别升 高至400.1和399.9 eV, 说明固载后的金属卟啉的 N 1s 电子云密度降低, 表明卟啉环中的氮原子对钴 离子的配位作用增强, 钴的配位稳定性增强, 这有 利于关键钴催化剂的回收和重复使用. 虽然卟啉环 的氮元素对钴催化中心的电子云密度是稍有增高作 用,但是,氯元素的反作用要比氮元素要大几乎3 倍以上,其总结果就导致了钴离子的正电性增高. 这将增强固载催化剂的催化活性[50]. 硝基中的氮元 素在固载后的电子结合能也显著降低,这可能是 GO 的 π 电子对其作用的结果. GO 的 C 1 电子结合 能有3种分别为284.8 eV(C = C(C-C))、286.2 eV(C-O)及 288.9 $eV(C=O)^{[51]}$, 金属卟啉的 C 1s只有一种为 288.8 eV(C = C(C-C)),在固载 之后结合能变化为 284.8 eV(C = C(C-C))、 286.2 eV(C-O)和 289.7 eV(C = O),这说明固载 之后的电子云密度有所变化,这也是金属卟啉 π - π 相互叠加作用吸附到氧化石墨烯上,使得卟啉环及 GO的 π 电子互相转移分散造成的结果^[52].以上事 实都说明 Co TNPP 通过 π - π 叠加相互作用成功固 载在 GO 上^[53].

2.1.5 热重表征 从图 4Co TNPP/GO 的热重分析 曲线可知,温度升至150℃,催化材料失重约为



图 4 Co TNPP/GO 和 GO 的热重、热流曲线 Fig.4 TG and DSC curve of Co TNPP/GO and GO

2.3%,这应归为催化材料吸附水的蒸发.从150升 温至200℃催化材料的失重约1.4%,这是由于GO 表面含氧官能团的分解(如羟基、羧基、环氧基). 升温至200℃以后的失重是因为更为稳定的含氧官 能团的脱除(如醌、羰基)^[54].这些说明:CoTNPP/ GO 在本实验温度下具有良好的热稳定性.

2.2 Co TNPP/GO 催化氧化乙苯

2.2.1 Co TNPP/GO 催化氧化乙苯的探索 图 5
(a)是在反应压力为 0.8 MPa、Co TNPP/GO 用量为
0.25 g、反应时间为4 h时,温度对乙苯转化率及



图 5 在不同反应温度(a)、反应压力(b)、催化剂用量(c)和反应时间(d)下,固载金属卟啉催化乙苯氧化的 转化率及醇酮产率随反应的变化,反应条件: 200 mL 乙苯, O²流速为 0.04 m³ h⁻¹,反应时间 4 h Fig.5 Changes in conversion rate and yields (ketone + alcohol) with reaction temperature, pressure, time, and amount of catalyst for the first run in oxygen oxidation of ethylbenzene over the supported catalyst Reaction conditions: 200mL ethylbenzene, 0.040 m³ h⁻¹ airflow, and 4 h reaction time

醇酮产率的影响.在150℃之前随着温度升高反应 活性显著增强,在150℃时达到最大,之后随温度 升高而下降,这是由于过高的温度会破坏催化剂的 结构^[55-56].图5(b)是在不同反应压力下,固载钻 卟啉催化氧化乙苯的性能,最佳的反应压力为0.8 MPa,因为在此压力条件下的乙苯转化率及醇酮产 率都达到最高,再加大反应压力催化活性反而显著 降低,这是因为高浓度氧气会将一小部分固载在 GO上的金属卟啉氧化破坏而失活^[55-56].图5(c)呈 现催化剂用量对催化氧化反应的影响,当催化剂用 量达到0.25g时反应活性达到最佳,随后继续加大 催化剂当量乙苯转化率及醇酮产率下降,这可能是 一种催化剂抑制现象^[57-58].图5(d)是在上述最佳 催化氧化反应条件下,反应时间对催化氧化反应活性的影响.随着反应的进行,乙苯转化率及醇酮产率增增加,但反应至3.5、4 h 时醇酮产率增长比乙苯转化率增长慢,说明氧化反应进行到3.5 h 以后,副产物增多而醇酮产率增长率减小.考虑到随反应时间增长,产率不会再明显增加;再考虑到催化剂的重复使用效率,较佳反应时间定在4 h.综上所述,Co TNPP/CO 催化氧化乙苯的最佳反应条件为:反应温度150℃、反应压力为0.8 MPa、催化剂用量为0.25 g 和反应时间为4 h.

2.2.2 Co TNPP/GO 与 Co TNPP 性能比较 如表 3 所示,在最佳氧化反应条件下,Co TNPP/GO 能 重复催化氧气氧化乙苯 8 次,每次催化的转化率、

表3最佳反应条件下,两种催化剂的的催化性能对比

Table 3 Comparison of the catalytic performance of Co TNPP/GO with that of

Co TNPP under the optimal reaction conditions

C + 1 +	Recycling Conversion times /(mol%)	Yield	Selectivity/%				^a TON		
Catalysts		/(mol%)	/(mol%)	-on	-ol	-al	-ac	-es	$/(\times 10^{5})$
Co TNPP/GO	1	25.8	16.3	51.6	11.7	1.6	14.4	20.7	3.1
	2	24.2	16.5	52.8	15.5	2.8	12.1	16.8	3.1
	3	24.7	17.1	55.9	13.5	2.0	12.0	16.6	3.0
	4	25.2	17.2	54.6	13.4	2.0	12.0	18.0	3.0
	5	23.6	16.2	51.6	17.3	3.1	13.8	14.2	3.0
	6	24.1	16.3	51.6	15.8	2.4	14.1	16.1	3.0
	7	24.9	15.8	47.8	15.5	3.1	14.8	18.8	3.1
	8	23.4	15.0	53.8	13.4	2.5	12.6	17.7	2.9
	Average	24.5	16.3	52.5	14.5	2.4	13.2	17.4	3.0
GO	1	17.4	10.1	39.4	18.6	1.9	19.9	20.2	2.1
Co TNPP	1	19.2	13.8	59.8	11.9	2.9	12.1	13.3	2.4
no catalyst catalyst	1	15.4	9.7	43.5	19.7	1.8	16.2	18.8	1.9

a. TON = catalyst turnover numbers; -on: acetophenone; -ol: 1-phenylethanol; -al: benzaldehyde; -ac: benzoic acid; -es: 1-phenylethy l benzoate.

产率、醇酮选择性及转化数都相差较小. 这说明: 在连续使用8次催化氧化过程中,都能保持良好的 催化性能基本不变,而且均比 Co TNPP 的催化活性 高,平均的乙苯转化率、醇酮产率、醇酮选择性和 转化数分别为 24.5%、16.3%、67.0% 和3.0×105. 这 说明 Co TNPP/GO 的催化性能优于 Co TNPP. 这是 由于 Co TNPP 固载到 GO 之后,有效的阻止了 Co TNPP 自聚和被氧化而失活. 更为重要的是: GO 固 载后的钴卟啉其催化活性中心 Co 离子的电子结合 能,因受到 π - π 叠加相互作用的固载作用影响而升 高,电子云密度降低,正电性增高.这样就导致了 Co TNPP/GO 催化活化氧分子的能力增强, 最终导 致催化氧气氧化乙苯的醇酮产率、乙苯转化率及转 化数分别比固载前的高出 15.3%、21.6% 和 20%. 也 因这种固载作用, 使得钴卟啉中的氮原子对钴离子 的配位作用增强,从而增加钴卟啉的稳定性,导致 其可重复使用 8 次. 其次, 固载后, 固载催化剂比 表面积的增加,也增加了固载的钴卟啉接触氧分子 并活化氧分子的几率,增加其催化活性.上述事实 表明:金属卟啉固载到 GO 后,不仅催化性能得到 提高而且还可多次重复利用,提高了金属卟啉的实 际应用价值.

3 结论

以 π-π 叠加相互作用的形式,将 Co TNPP 固载到一个具有较大比表面的介孔材料 GO 上,本质上导致:

1)固载的钴卟啉催化活性中心的正电性提高,吸附并活化氧分子的性能增强,导致其催化活性增加;2)固载的钴卟啉中的氮原子对中心钴离子的配位能力增强,钴的配位作用稳定性增加,导致其可重复催化使用率增加;3)可能是进一步的超声固载作用使得 GO 分子层进一步被剥离,致使其表面积增大,有利于有效分散钴卟啉,避免了聚集,使得有效催化活性中心增加,从而提高了固载催化剂的催化活性.总之,这种 π-π 叠加相互作用对钴

卟啉的固载,既提高了钴卟啉催化中心的活性,又 成功地克服了金属卟啉难以回收的不足,为高效、 经济和环保地制备苯乙酮创造了有利条件.

参考文献:

- [1] Fang Yao-si(方耀思), Lu Yu-long(陆玉龙), Yu Ji(俞吉), et al. Study on the synthesis of acetophenone from ethylbenzene catalyzed by cobalt (II) perchlorate-hydrate at room temperature(室温下高氯酸钴催化氧化乙苯合成苯乙酮的研究) [J]. Shanghai Chem Indus (上海化工), 2015, 40(10): 9-12.
- [2] Habibi D, Faraji A R. Synthesis, characterization and application of a nano-manganese-catalyst as an efficient solid catalyst for solvent free selective oxidation of ethylbenzene, cyclohexene, and benzylalcohol [J]. Appl Surf Sci, 2013, 276(276): 487–496.
- [3] LI Cui-lin(李翠林), LEI Zi-qiang(雷自强), MA Heng-chang(马恒昌), et al. Catalysis of polymer supported dendritic copper complexes for oxidation of ethylbenzene(担载树状高分子铜配合物催化氧化乙基苯性 能研究)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2012, 26(5): 406-413.
- [4] Chen Y, Zhao S, Liu Z. Influence of the synergistic effect between Co-N-C and ceria on the catalytic performance for selective oxidation of ethylbenzene [J]. *Phys Chemis Chem Phys Pccp*, 2015, **17**(21): 14012-14020.
- [5] Devika S, Palanichamy M, Murugesan V. Selective oxidation of ethylbenzene over CeAlPO-5[J]. Appl Catal A Gener, 2011,407(1): 76-84.
- [6] Sun Yu(孙宇), Shi Wei-wei(石薇薇), Shen Jian(沈健). Synthesis of acetophenone by catalytic oxidation of ethylbenzene over V-SBA-15(V-SBA-15 催化氧化乙苯制苯乙酮反应) [J]. Nat Gas Chem Indus(天然气化工(C1化学与化工)), 2016, 41(6): 44-48.
- [7] Li Yan-fei(李艳飞), Gao Bao-jiao(高保娇), Yu Yiling(余依玲). Preparation of N, N-bidentate schiff basetype oxovanadium (IV) complex immobilized on CPS microspheres and catalytic property in oxidation of ethylbenzene by molecular oxygen(固载化 N,N-双齿席夫碱 型氧钒(N)配合物的制备及其在分子氧氧化乙苯中 的催化作用)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2013, 27(3): 271-278.
- [8] a. She Yuan-bin (余远斌), Sun Zhi-cheng (孙志成). Research progress and prospect for porphyrin and metalloporphyrin compounds(卟啉及金属卟啉类化合物的研 究进展及展望) [J]. Chem Reag(化学试剂), 2011, 33(9): 769-772.

- b. Liu Wen-fang(刘文芳), Wei Li-na(魏利娜). Research progress on carbonic anhydrase immobilization(碳 酸酐酶固定化研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)*(分 子催化), 2016, **30**(2): 182-197.
- c. Hua Shao-feng(华绍烽), Fan Yun-chang(范云场), Zhang Lei(张磊), et al. Reconstitution of an active methane monooxygenase complex from the recombination subunits in vitro(甲烷单加氧酶活性化合物的体外重 构) [J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2016, **30** (6): 594-598.
- [9] a. Yoshida Y. The 50th anniversary and new horizons of cytochrome P450 research: expanding knowledge on the multiplicity and versatility of P450 and its industrial applications. Foreword[J]. *Biolo & Pharm Bull*, 2012, 35 (6): 844-849.

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 uesd 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] Bernhardt R, Urlacher V B. Cytochromes P450 as promising catalysts for biotechnological application: chances and limitations [J]. Appl Micro Biotechnol, 2014, 98 (14): 6185-6203.
- [11] Rahimi R, Fayyaz F, Rassa M, et al. Microwave-assisted synthesis of 5,10,15,20-tetrakis(4- nitrophenyl) porphyrin and zinc derivative and study of their bacterial photoinactivation[J]. Iran Chem Comm, 2016, 2(4): 175– 185.
- [12] Feng Ze (冯泽), Xie Yu-jia (颉雨佳), Hao Fang (郝芳), et al. The catalytic performance of cobalt tetra(4-nitrophonyl) metalloporphyrin supported on zinc oxide in cyclohexane oxidation (氧化锌负载四(4-硝基苯基)钴卟啉催化氧化环己烷性能) [J]. J Mol Catal(China) (分子催化), 2016, 30(1): 20-28.
- [13] Zarrinjahan A, Moghadam M, Mirkhani V, et al. Graphene oxide nanosheets supported manganese (III) porphyrin: a highly efficient and reusable biomimetic catalyst for epoxidation of alkenes with sodium periodate[J]. J Iran Chem Soc, 2016, 13(8): 1509-1516.
- Bolzon L B, Airoldi H R, Zanardi F B, et al. Metalloporphyrin-functionalized hexagonal mesoporous silica: Synthesis, structural properties and catalytic activity as cytochrome P450 model[J]. Micro & Mes Mater, 2013, 168(3): 37-45.
- [15] Machado G S, Wypych F, Nakagaki S. Immobilization of

metalloporphyrins into nanotubes of natural halloysite toward selective catalysts for oxidation reactions[J]. *J Mol Catal A Chem*, 2008, **283**(1/2): 99-107.

- [16] Machado G S, Ucoski G M, Lima O J D, et al. Cationic and anionic metalloporphyrins simultaneously immobilized onto raw halloysite nanoscrolls catalyze oxidation reactions[J]. Appl Catal A Gener, 2013, 460(11): 124-131.
- [17] Zhu Q, Maeno S, Sasaki M, et al. Monopersulfate oxidation of 2,4,6-tribromophenol using an iron(III)-tetrakis(p-sulfonatephenyl) porphyrin catalyst supported on an ionic liquid functionalized Fe₃O₄, coated with silica[J]. Appl Catal B Environ, 2015, 163: 459-466.
- [18] Niu Jin-fen(钮金芬), Yao Bing-hua(姚秉华), Liu Ting-ting(刘婷婷). Preparation and photocatalytic activity study of meso-tetrakis(4-hydroxylphenyl) porphyrin (MTHPP)/TiO₂ Composites(四羟基苯基金属卟啉 (MTHPP)/TiO₂的合成及其光催化活性的研究)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2011, 25(5): 435–441.
- [19] Wang Qi-ying(王琪莹), Liu Zi-li(刘自力), Zou Hanbo(邹汉波), et al. Progress in metalloporphyins immobilized on silica series in heterogeneous biomimetic catalysis processes(氧化硅基固载金属卟啉多相仿生催化 剂研究进展) [J]. J Func Mater(功能材料), 2017, 48(2): 2041-2047.
- [20] Huang G, Guo Y A, Zhou H, et al. Oxidation of cyclohexane with a new catalyst (TPPFeIII) 20 supported on chitosan[J]. J Mol Catal A Chem, 2007, 273(1): 144– 148.
- [21] Nakhate A V, Yadav G D. Synthesis and characterization of sulfonated carbon-based graphene oxide monolith by solvothermal carbonization for esterification and unsymmetrical ether formation[J]. Acs Sust Chem & Engineer, 2016, 4(4): 1963-1973.
- [22] Nie R, Meng M, Du W, et al. Selective hydrogenation of C, C bond over N-doped reduced graphene oxides supported Pd catalyst [J]. Appl Catal B Environ, 2016, 180: 607-613.
- [23] Deng K, Zhou J, Li X. Noncovalent nanohybrid of cobalt tetraphenylporphyrin with graphene for simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine, and uric acid [J]. *Electrochim Acta*, 2013, 114: 341-346.
- [24] Lu W, Ning R, Qin X, et al. Synthesis of Au nanoparticles decorated graphene oxide nanosheets: Noncovalent functionalization by TWEEN 20 in situ reduction of aqueous chloroaurate ions for hydrazine detection and catalytic

reduction of 4-nitrophenol[J]. *J Hazar Mater*, 2011, **197** (6): 320-326.

- [25] Jahan M, Liu Z, Loh K P. A graphene oxide and coppercentered metal organic framework composite as a tri-functional catalyst for HER, OER, and ORR [J]. Advan Func Mater, 2013, 23(43): 5363-5372.
- [26] Xue T, Jiang S, Qu Y, et al. Graphene-supported hemin as a highly active biomimetic oxidation catalyst. [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2012, 51(16): 3822-3825.
- [27] Mungse H P, Verma S, Kumar N, et al. Grafting of oxovanadium Schiff base on graphene nanosheets and its catalytic activity for the oxidation of alcohols [J]. J Mater Chem, 2012, 22(12): 5427-5433.
- [28] Sheng Z H, Shao L, Chen J J, et al. Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis[J]. Acs Nano, 2011, 5(6): 4350-4358.
- [29] Jahan M, Liu Z, Loh K P. A graphene oxide and coppercentered metal organic framework composite as a tri-functional catalyst for HER, OER, and ORR [J]. Advan Func Mater, 2013, 23(43): 5363-5372.
- [30] Liang Y, Li Y, Wang H, et al. Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction[J]. Nat Mater, 2011, 10(10): 780-786.
- [31] Li Y, Gao W, Ci L, et al. Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation[J]. Carbon, 2010, 48(4): 1124–1130.
- [32] Su C, Loh K P. Carbocatalysts: graphene oxide and its derivatives. [J]. Acco Chem Res, 2013, 46(10): 2275– 2285.
- [33] Gao Y, Ma D, Wang C, et al. Reduced graphene oxide as a catalyst for hydrogenation of nitrobenzene at room temperature.[J]. Chem Commun, 2011, 47(8): 2432– 2434.
- [34] Dreyer D R, Jia H P, Bielawski C W. Graphene oxide: a convenient carbocatalyst for facilitating oxidation and hydration reactions. [J]. Angew Chemie, 2010, 122(38): 6813-6816.
- [35] Zhu Bao-ku(朱宝库), Xu Zhi-kang(徐志康), Xu You-yi(徐又一). Synthesis of tetra(4-nitrophenyl)porphyrin and tetra(4-aminophenyl)porphyrin(四(4-硝基 苯基)卟啉和四(4-氨基苯基)卟啉的合成)[J]. Chin J Appl Chem(应用化学), 1999, 16(1): 68-70.
- [36] Shi Tong-shun(师同顺), Sun Hao-ran(孙浩然), Cao Xi-zhang(曹锡章), et al. Spectroelectrochemical characteristics of tetrakis(4-nitrophenyl)porphyrin manganesse complex(四(对-硝基)苯基卟啉锰配合物的光谱电化

学性质) [J]. Chem J Chin Univer(高等学校化学学报), 1994, 15(7): 966-969.

- [37] Jr W S H, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide
 [J]. J Amer Chem Soc, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [38] Zhu Y, Murali S, Stoller M D, et al. Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors [J]. Carbon, 2010, 48(7): 2118-2122.
- [39] Oprea R, Peteu S F, Subramanian P, et al. Peroxynitrite activity of hemin-functionalized reduced graphene oxide.
 [J]. Analyst, 2013, 138(15): 4345-4352.
- [40] Cooke P R, Smith J R L. Alkene epoxidation catalysed by iron(III) and manganese(III) tetraarylporphyrins coordinatively bound to polymer and silica supports [J]. J Chem Soc Perkin Trans, 1994, 1(14): 1913–1923
- [41] Feng Z, Xie Y, Hao F, et al. Catalytic oxidation of cyclohexane to KA oil by zinc oxide supported manganese 5,10,15,20-tetrakis(4-nitrophenyl)porphyrin[J]. J Mol Catal A Chem, 2015, 410: 221-225.
- [42] Mishra B G, Rao G R. Promoting effect of ceria on the physicochemical and catalytic properties of CeO₂-ZnO composite oxide catalysts [J]. J Mol Catal A Chem, 2006, 243(2): 204-213.
- [43] Feng Z, Xie Y, Hao F, et al. Catalytic oxidation of cyclohexane by substituted metalloporphyrins: experimental and molecular simulation [J]. Rsc Advan, 2015, 5 (123): 101593-101598.
- [44] Shi Tong-shun(师同顺), Zheng Guo-dong(郑国栋), Zhou Jian-gang(周建钢), et al. Infrared and raman speetra tetra(p-nitrophenyl) porphryin and its transition metal complexes(四(对-硝基苯基)卟啉配合物的红 外和拉曼光谱)[J]. Chem J Chin Univer(高等学校化 学学报), 1992, 13(11):1432-1435.
- [45] Xue Lu-ping(薛露平), Zheng Ming-bo(郑明波), Shen Chen-fei(沈辰飞), et al. Preparation of functionalized graphene sheets via microwave-assisted solid-state process and their electrochemical capacitive behaviors(微波固相 剥离法制备功能化石墨烯及其电化学电容性能研究) [J]. Chin J Inorg Chem(无机化学学报), 2010, 26 (08):1375-1381.
- [46] Zheng L, Ye D, Xiong L, et al. Preparation of cobalttetraphenylporphyrin/reduced graphene oxide nanocomposite and its application on hydrogen peroxide biosensor [J]. Analy Chim Acta, 2013, 768(1): 69-75.
- [47] Sridhar V, Jeon J H, Oh I K. Microwave extraction of graphene from carbon fibers[J]. Carbon, 2011, 49(1): 222-226.
- [48] Lin Q, Li Y, Yang M. Tin oxide/graphene composite

fabricated via a hydrothermal method for gas sensors working at room temperature [J]. *Sens & Actua B Chem*, 2012, **173**(10): 139-147.

- [49] Fethi Bedioui. Zeolite-encapsulated and clay-intercalated metal porphyrin, phthalocyanine and Schiff-base complexes asmodels for biomimetic oxidation catalysts: an overview[J]. Coord Chem Rev, 1995, 144: 39-68.
- [50] Huang G, Wang W L, Ning X X, et al. Interesting green catalysis of cyclohexane oxidation over metal tetrakis (4-carboxyphenyl) porphyrins promoted by zinc sulfide [J]. Indus & Engineer Chem Res, 2016, 55 (11): 2959 2969.
- [51] Ge R, Li X, Kang S Z, et al. Highly efficient graphene oxide/porphyrin photocatalysts for hydrogen evolution and the interfacial electron transfer [J]. Appl Catal B Environ, 2016, 187: 67–74.
- [52] Cui L, Lv G, Dou Z, et al. Fabrication of iron phthalocyanine/graphene micro/nanocomposite by solvothermally assisted π-π assembling method and its application for oxygen reduction reaction [J]. Electrochim Acta, 2013, 106: 272-278.
- [53] Cao M, Fu A, Wang Z, et al. Electrochemical and theoretical study of π-π stacking interactions between graphitic surfaces and pyrene derivatives [J]. J Phys Chem C, 2014, 118(5): 2650-2659.
- [54] Yamuna R, Ramakrishnan S, Dhara K, et al. Synthesis, characterization, and nonlinear optical properties of graphene oxide functionalized with tetra-amino porphyrin [J]. J Nano Res, 2013, 15(1): 1399–1408.
- [55] Huang G, Mo L Q, Cai J L, et al. Environmentally friendly and efficient catalysis of cyclohexane oxidation by iron meso-tetrakis (pentafluorophenyl) porphyrin immobilized on zinc oxide[J]. Appl Catal B Environ, 2015, 162 (10): 364-371.
- [56] Huang G, Liu Y, Cai J L, et al. Heterogeneous biomimetic catalysis using iron porphyrin for cyclohexane oxidation promoted by chitosan[J]. Appl Surf Sci., 2017, 402: 436-443.
- [57] Black J F. ChemInform Abstract: metal-catalyzed autoxidation. the unrecognized consequences of metal-hydroperoxide complex formation [J]. Chemis Inform, 1978, 9 (18): 527-535.
- [58] Guo C C, Liu Q, Wang X T, et al. Selective liquid phase oxidation of toluene with air[J]. Appl Catal A Gener, 2005, 282(1): 55-59.

The Performance of Catalytic Oxidize Ethylbenzene over Cobalt Tetra (*p*-nitrophenyl) Porphyrin Supported on Graphene Oxide

YAN Chao¹, HUANG Guan^{1*}, GAO Yu-gui¹, ZHOU Zhi-fu¹, GUO Yong-an¹, WEI Hua-ling²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. The people's hospital of Guangxi Zhuang autonomous region, Nanning 530021, China)

Abstract: For mimicking the catalytic performance of cytochrome P450 enzyme, enhancing a reused catalytic efficiency of metal porphyrin, the cobalt tetrakis(*p*-nitrophenyl)porphyrin(Co TNPP) was supported on graphene oxide(GO) via π - π stacking interaction, forming a biomimetic catalyst material(Co TNPP/GO). The supported catalyst was characterized using Ultraviolet-visible(UV-Vis) spectra, UV-vis-diffuse reflectance(UV-DR) spectra, Fourier-transform infrared (FT-IR) spectra, Brunauer-Emmett-Teller surface areas(S_{BET}), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), Scaning Electron Microscopy(SEM) and Thermogravimetric Analysis(TG) techniques, and was used for catalytic oxidation of ethylbenzene with O₂. 0.25 g of Co TNPP/GO could be reused 8 times for the ethylbenzene oxidation, which gave, on average, 16.3% yields of ketone and alcohol, and 24.5% ethylbenzene conversion, under the optimum oxidation conditions of 150 °C and 0.8 MPa.

Key words: cobalt tetra (p-nitrophenyl) porphyrin; graphene oxide; catalytic oxidize; ethylbenzene