

有机修饰的含钴 HMS 对环己烷选择氧化反应的催化活性

陈 晨^{1,2}, 张巧红^{1,2}, 马 红¹, 高 进¹, 孙志强¹, 徐 杰¹

(1 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 以十六胺为模板剂, 采用一步共聚的方法, 室温下合成了骨架含金属钴离子, 表面连接疏水性有机基团的双功能化中孔氧化硅材料, 并在环己烷液相氧化反应中考察了该材料的催化活性. 有机基团的引入能够显著提高催化剂的活性, 其中苯基效果最佳, 其次是甲基和丙基.

关键词: 有机修饰; 中孔氧化硅; 环己烷; 选择氧化

中图分类号: O643 文献标识码: A

六方中孔氧化硅(HMS)是继 MCM-41 之后研制成功的另外一类中孔氧化硅材料, 该材料具有典型的蠕虫状孔道, 并且具有较厚的孔道壁和较大的织构孔道结构, 从而具有较高的热稳定性和水热稳定性^[1,2], 在催化应用中具有较大的潜力. 关于其应用性能的一个主要研究方向是将金属杂原子引入中孔材料的骨架上, 使其具有催化活性^[3,4]. 另外, 对中孔氧化硅材料进行有机官能团化, 也是一个有效的功能化手段^[5]. 我们将这两种手段结合起来, 制得了高活性的双功能化的催化剂^[6], 其中有机基团起着非常重要的作用, 能够修饰催化剂的表面性质, 调变其亲水/疏水性. 本文采用不同的有机基团对催化剂表面进行修饰, 考察了不同有机基团对催化剂活性的影响.

催化剂采用一步共聚法制备. 将十六胺(HDA)乙醇和水混合均匀得溶液 A; 将醋酸钴($\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)溶于水得溶液 B; 将硅酸乙酯(TEOS)和有机硅烷(OgTES)混合得溶液 C, 其中有机硅烷分别为甲基三乙氧基硅烷(MeTES)、丙基三甲氧基硅烷(PrTMS)和苯基三乙氧基硅烷(PhTES). 在剧烈搅拌下, 将溶液 B 和溶液 C 滴加到溶液 A 中, 5 min 后加入均三甲苯(C_9H_{12}), 得到的反应混合物组成 $n(\text{TEOS}): n(\text{OgTES}): n(\text{Co}): n(\text{HDA}): n(\text{C}_9\text{H}_{12}): n(\text{EtOH}): n(\text{H}_2\text{O})$ 为 0.8:

0.2:0.02:0.27:0.27:9:72. 室温下继续搅拌 24 h, 抽滤、洗涤、烘干, 用乙醇提取去除模板剂并烘干得成品. 含有甲基、丙基和苯基的样品分别记为 CoMe-HMS、CoPr-HMS 和 CoPh-HMS. 不含有机硅烷的催化剂记为 Co-HMS.

环己烷液相选择氧化反应在 250 ml 的反应釜中进行, 反应产物的分析方法见文献[7]. 各催化剂的活性数据见表 1. 可以看出, 与单功能化的 Co-HMS 和均相催化剂 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 相比, 经有机基团修饰后, 各催化剂的活性均得到了不同程度的提高, 目标产物 K-A 油(环己醇和环己酮)的选择性也得到提高. 其中, CoPh-HMS 的活性最高, 环己烷的转

表 1 不同催化剂对环己烷氧化反应的活性

Table 1 Catalytic activity of various catalysts for oxidation of cyclohexane

| Catalyst | Conversion (%) | Product distribution (%) | | |
|---------------------------|----------------|--------------------------|------|-------|
| | | K-A oil | Acid | Ester |
| $\text{Co}(\text{OAc})_2$ | 3.3 | 78.2 | 15.0 | 2.5 |
| Co-HMS | 4.8 | 76.9 | 15.6 | 7.1 |
| CoMe-HMS | 5.8 | 78.8 | 14.3 | 6.5 |
| CoPr-HMS | 4.9 | 79.7 | 15.5 | 4.5 |
| CoPh-HMS | 6.7 | 80.5 | 15.4 | 3.8 |

Reaction conditions: catalyst 0.12 g, *tert*-butyl hydroperoxide 0.12 g, cyclohexane 15 g, 388 K, 6 h, 1.0 MPa O_2 .

K-A oil, cyclohexanol and cyclohexanone; Acid, mainly adipic acid; Ester, mainly dicyclohexyl adipate; the rest is cyclohexyl hydroperoxide.

收稿日期: 2007-11-01. 第一作者: 陈 晨, 男, 1978 年生, 博士研究生.

联系人: 徐 杰. Tel: (0411) 84379245; Fax: (0411) 84379245; E-mail: xujie@dicp.ac.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(20672111, 20736010); 中国科学院领域前沿创新基金(K2007D6).

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

化率达到 6.7% , K-A 油的选择性达到 80.5% ; 其次是 CoMe-HMS , 与 Co-HMS 相比 , 底物转化率相对提高了 20.8% ; 而使用 CoPr-HMS 时 , 环己烷转化率基本没变 , 只是 K-A 油选择性提高了 2.8% , 这可能是由于 CoPr-HMS 较差的中孔结构导致反应物和产物不能有效扩散 (见图 1) 。从总体上来看 , 经有机基团修饰的催化剂 , 由于其表面性质由亲水性向疏水性转变 , 促进了弱极性的反应物环己烷的吸附以及极性产物的及时脱附 , 从而提高了催化剂的活性与初级氧化产物 (K-A 油) 的选择性。

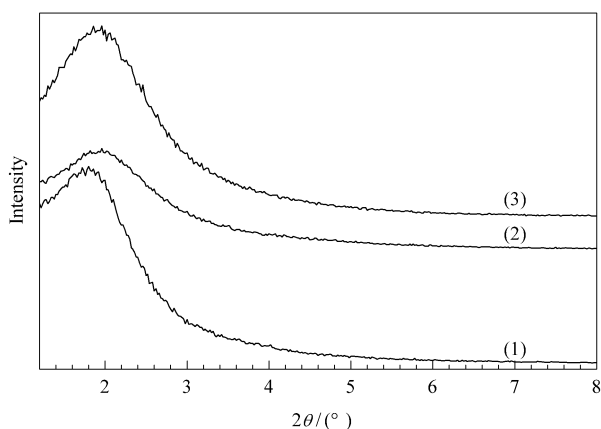


图 1 催化剂的小角 X 射线衍射谱

Fig 1 Small-angle XRD patterns of various catalysts
(1) CoMe-HMS , (2) CoPr-HMS , (3) CoPh-HMS

图 1 为不同催化剂的 XRD 谱。可以看出 , 这些材料在 2θ 为 2° 附近均出现了一个较强的单衍射峰 , 表明所合成的材料具有短程有序结构^[1-4]。另外 , 从 TEM 和 N_2 吸附-脱附测量结果 (未示出) 中也可以看出 , 所合成的材料为典型的 HMS 系列中孔材料。但是 , 与 CoMe-HMS 和 CoPh-HMS 的衍射峰相比 , CoPr-HMS 的衍射峰较弱 , 说明丙基的引入导致材料的有序程度变差。Mercier 等^[8]在合成 Pr-HMS 的过程中也发现了相似的现象。这可能与丙基具有较大的空间体积 , 导致合成过程中胶束变形较大而无法形成很有序的结构有关。

图 2 为不同催化剂的红外光谱 , 在 CoMe-HMS 的谱图中 , 2856 和 2928 cm^{-1} 处的吸收峰为甲基 C-H 键的伸缩振动峰 , 1276 cm^{-1} 处的吸收峰为 Si-C 键的振动吸收峰^[9] ; 在 CoPr-HMS 的谱图中 , 除了出现甲基的吸收峰外 , 还能观察到亚甲基 C-H 键的伸缩振动峰 (2875 cm^{-1}) 和弯曲振动峰 (1460

cm^{-1}) ; 在 CoPh-HMS 谱图中能观察到与苯环和与 Si-Ph 相关的吸收峰^[6]。这些吸收峰的出现证明三种有机基团被成功引入各催化剂中。

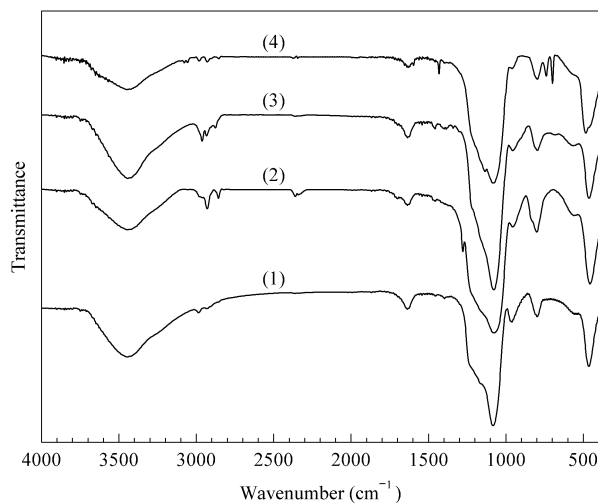


图 2 不同催化剂的红外谱图

Fig 2 FT-IR spectra of various catalysts
(1) Co-HMS , (2) CoMe-HMS , (3) CoPr-HMS , (4) CoPh-HMS

综上所述 , 通过将金属钴离子和不同的有机基团引入催化剂的骨架和表面上 , 得到了高活性的环己烷选择氧化催化剂。对比不同有机基团引入后的活性数据可以发现 , 极性最小的苯基效果最好。本文的研究成果为继续寻找更高活性的催化剂提供了启示。

参 考 文 献

- 1 Bagshaw S A , Prouzet E , Pinnavaia T J. *Science* , 1995 , **269**(5228) : 1242
- 2 Tanev P T , Pinnavaia T J. *Chem Mater* , 1996 , **8**(8) : 2068
- 3 Tanev P T , Chibwe M , Pinnavaia T J. *Nature* , 1994 , **368**(6469) : 321
- 4 Liu H , Lu G Z , Guo Y L , Guo Y , Wang J S. *Nanotechnology* , 2006 , **17**(4) : 997
- 5 Mori Y , Pinnavaia T J. *Chem Mater* , 2001 , **13**(6) : 2173
- 6 Chen C , Zhou L P , Zhang Q H , Ma H , Miao H , Xu J. *Nanotechnology* , 2007 , **18**(21) : 215603
- 7 Zhou L P , Xu J , Miao H , Wang F , Li X Q. *Appl Catal A* , 2005 , **292** : 223
- 8 Mercier L , Pinnavaia T J. *Chem Mater* , 2000 , **12**(1) : 188
- 9 Hasegawa I , Imamura W , Takayama T. *Inorg Chem Commun* , 2004 , **7**(4) : 513

Catalytic Activity of Co-HMS Modified by Organic Groups for Cyclohexane Oxidation

CHEN Chen^{1,2}, ZHANG Qiaohong^{1,2}, MA Hong¹, GAO Jin¹, SUN Zhiqiang¹, XU Jie^{1*}

(¹ Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China;

² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: By a one-step co-condensation route using hexadecylamine as the template, various organic groups were successfully immobilized on the surface of hexagonal mesoporous silicas (HMS) along with Co^{2+} ions incorporated into the framework. The obtained bifunctionalized materials showed high activity in the selective oxidation of cyclohexane. The Co^{2+} cations were active for oxidation while the organic groups played the key roles in modifying the surface properties. During the oxidation reaction, a phenyl group was found to be better than methyl and propyl groups.

Key words: organic modification; mesoporous silica; cyclohexane; selective oxidation

(Ed ZChY)

第 14 届国际催化大会会前研讨会征稿通知

第 14 届国际催化大会会前研讨会将于 2008 年 7 月 9~12 日在美丽的海滨城市大连召开。会议由中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室承办,会议主席由国际催化理事会副主席、中国化学会催化专业委员会主任、中科院大连化学物理研究所李灿院士担任。

会议的主题是纳米催化的理论与实践,包括纳米催化剂的制备、纳米催化材料的表征及其在催化过程中的应用以及纳米催化体系的理论研究等。会议形式分为邀请报告、口头报告与墙报展示。到目前为止,会议已经邀请到包括 A. T. Bell 教授、K. Domen 教授、D. W. Goodman 教授、H. H. Kung 教授、Max Lu 教授和 Jackie Ying 教授在内的 15 位国际著名催化学者作邀请报告。会议组委会还将继续邀请更多的催化方面的专家参加会议。

本次会议的摘要投稿截止日期是 2008 年 3 月 31 日,注册截止日期是 2008 年 7 月 9 日。具体的会议介绍及日程安排请登陆 <http://nano.dicp.ac.cn> 查看,具体事宜请与大会组委会秘书长申文杰研究员联系。欢迎催化界同仁和同学们积极投稿并前来大连参加会议。

(中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室
第 14 届国际催化大会会前研讨会组委会)