

固载 MnP-PGMA/SiO₂ 催化剂的制备及其对乙苯氧化反应的催化性能

章 艳 , 高保娇 , 王蕊欣

(中北大学化学工程系, 山西太原 030051)

摘要 :在溶液聚合体系中,将聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)接枝在硅胶微粒表面,制备了接枝微粒 PGMA/SiO₂;通过环氧键的开环反应,实现了 *Meso*-四(对羟基苯基)卟啉(THPP)在 PGMA/SiO₂ 上的键合,制备了键合有羟基苯基卟啉(HPP)的 HPP-PGMA/SiO₂;进一步使锰盐与 HPP-PGMA/SiO₂ 发生配位反应,制备了固载 MnP(锰卟啉)-PGMA/SiO₂ 催化剂.以分子氧为氧源,将 MnP-PGMA/SiO₂ 催化剂用于乙苯氧化反应,常压下实现了乙苯向苯乙酮的转化,并探索了乙苯氧化过程中的若干规律.结果表明,MnP-PGMA/SiO₂ 催化剂能有效活化分子氧,显著催化乙苯氧化为苯乙酮的反应过程;于 95 °C 常压下反应 12 h,苯乙酮收率接近 18%,产物 α -甲基苄醇的含量则极少.在催化氧化体系中,作为仿生催化剂的 MnP 存在最适宜用量,过量的 MnP 反而会抑制催化剂活性.在 PGMA/SiO₂ 表面,MnP 的固载密度越小,催化剂的活性越高.在循环使用中,催化剂的活性呈升高的趋势.

关键词 :聚甲基丙烯酸缩水甘油酯;硅胶;接枝聚合;锰卟啉;负载型催化剂;乙苯;氧化;苯乙酮

中图分类号 : O643 **文献标识码 :** A

Preparation of Immobilized MnP-PGMA/SiO₂ Catalyst and Its Catalytic Activity for Ethylbenzene Oxidation

ZHANG Yan, GAO Baojiao*, WANG Ruixin

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

Abstract : Ploy(glycidyl methacrylate) (PGMA) was grafted on the surface of silica gel particles in a solution polymerization system, and PGMA/SiO₂ was prepared. Subsequently, *meso*-tetra(4-hydroxyphenyl)porphyrin (THPP) was bound on PGMA/SiO₂ through the ring-opening reaction between the epoxy groups of the grafted PGMA and the hydroxyl groups of THPP, resulting in the HPP-PGMA/SiO₂. Further, the coordination reaction between HPP-PGMA/SiO₂ and MnCl₂ was performed, and the immobilized MnP (manganoporphyrin)-PGMA/SiO₂ was obtained. The MnP-PGMA/SiO₂ catalyst was used in the oxidation of ethylbenzene with molecular oxygen as the oxidant, and the transform of ethylbenzene into acetophenone was realized. The effects of various factors, such as the catalyst amount and MnP-immobilizing density, on the supported MnP-PGMA/SiO₂ catalyst were examined. The results showed that the supported MnP-PGMA/SiO₂ catalyst can effectively activate molecular oxygen and obviously catalyze the oxidation of ethylbenzene to acetophenone. MnP-PGMA/SiO₂ exhibited high catalytic activity and selectivity, and the yield of acetophenone reached 18% under the conditions of $p(O_2) = 0.1$ MPa, $T = 95$ °C, and $t = 12$ h, but the content of α -methyl benzoic alcohol was very small. As a biosimulation catalyst, MnP in the supported catalyst had an optimum amount for the reaction, and the excess amount would inhibit the catalyst activity. The supported MnP-PGMA/SiO₂ catalyst with a smaller MnP-immobilizing density had higher catalytic activity, and the catalytic activity increased slowly when the catalyst was reused.

收稿日期: 2007-09-03. 第一作者: 章 艳, 女, 1982 年生, 硕士研究生.

联系人: 高保娇. Tel: (0351) 3924795; E-mail: gaobaojiao@126.com.

基金来源: 山西省自然科学基金(20040402 JJ).

Key words: poly(glycidyl methacrylate); silica gel; graft polymerization; manganoporphyrin; supported catalyst; ethylbenzene; oxidation; acetophenone

通过氧化反应将烃类官能团化,转变成含氧化合物,是有机合成工业最重要的一类化学过程^[1,2]. 金属卟啉(metalloporphyrins, MPs)可以模拟生物氧化酶,在温和条件下实现分子氧的催化活化,从而使烃类高效率、高选择性、环境友好地得以氧化^[3,4]. 因此,近年来有关 MPs 仿生催化剂的研究受到国内外的广泛关注^[5,6]. 但是,昂贵的 MPs 类催化剂存在两个缺点:难于分离,不易回收重复使用;缺乏稳定性,自身容易被氧化失活^[7,8]. 这限制了它们在有机合成中的应用. 将 MPs 固载化是解决上述问题的重要途径. 为此,人们采用多种固体载体(如硅胶、沸石、粘土及有机高分子等)固载 MPs 用于烃类的催化氧化反应^[9~12]. 由于固载化后 MPs 分子被隔离,位置被固定,有效阻止了因相互接近而导致的氧化、二聚,从而避免了由此引起的催化剂失活. 同时,使得催化剂容易被分离,便于进行循环使用.

在 MPs 的固载化研究中,有机高分子固载 MPs 催化剂备受关注. 在生物体内,生物氧化酶是在多肽链包围形成的疏水环境中充分发挥催化作用的. 在以聚合物为载体的固载 MPs 催化剂结构中,聚合物大分子链为 MPs 提供了一个模拟性的特殊微环境,可充分发挥有机高分子效应,不但可有效保护仿生催化剂的活性,而且可显著促进其催化效能的发挥^[13~15]. 有机高分子载体主要有两类:合成聚苯乙烯类树脂^[16]和天然有机高分子壳聚糖等^[17]. 本文采用接枝有聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)的硅胶微粒(PGMA/SiO₂)作为载体,通过 PGMA 分子链中环氧键的开环反应,实现了锰卟啉(MnP)的固载化,制备了负载型 MnP-PGMA/SiO₂ 催化剂,并将催化剂用于乙苯氧化反应,探讨了乙苯氧化反应的规律. MnP-PGMA/SiO₂ 既具有固载 MPs 催化剂的特点,又具有无机载体 SiO₂ 的优良性能(如较高的机械强度、较大的比表面和良好的热稳定性),这些性能在非均相催化过程中是十分重要的.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 接枝微粒 PGMA/SiO₂ 的制备

首先将硅胶(120~160目,平均粒径 125 μm,试剂级)用甲烷磺酸水溶液进行活化处理,以增加硅

胶表面的羟基数量. 再以 EtOH-H₂O 混合物为溶剂,在 50 °C 下使用 γ-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS,商品名 KH-570,AR)对硅胶进行表面化学改性,制得表面键合有双键的改性 MPS-SiO₂. 将单体甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA,AR),预先减压蒸馏提纯,溶解于 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中,加入改性 MPS-SiO₂,以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,于 70 °C 下以溶液聚合法进行 GMA 在 MPS-SiO₂ 表面的接枝聚合,制得接枝微粒 PGMA/SiO₂. 将接枝微粒 PGMA/SiO₂ 在丙酮中充分溶胀,采用盐酸滴定法测定环氧值,从而确定 PGMA/SiO₂ 的接枝度($w(\text{PGMA})$). 本文中使用的 PGMA/SiO₂ 的接枝度为 25.8%.

1.1.2 THPP 在接枝微粒表面的键合

在装有搅拌器、冷凝管、氮气入口的四口烧瓶(100 ml)中加入 PGMA/SiO₂(1 g)与 DMF(40 ml),溶胀 12 h 后,加入 *meso*-四(对羟基苯基)卟啉(THPP,0.3 g,参照文献[18]自制)和一定量的催化剂三乙胺,70 °C 下反应 8 h. 反应产物用 DMF 反复洗涤,直到洗涤液无 THPP 的紫外特征吸收为止,真空干燥后即制得暗红色键合有羟基苯基卟啉(HPP)的 HPP-PGMA/SiO₂ 键合微粒. 同时收集所有滤液,测定滤液中剩余的 THPP,进而计算接枝微粒上 HPP 的键合量^[19]. 通过改变三乙胺用量,可制备不同 HPP 键合量的 HPP-PGMA/SiO₂.

1.1.3 金属锰在键合微粒上的配位螯合

在四口烧瓶中加入 DMF-Me₂CO 混合溶液(各 20 ml)与 HPP-PGMA/SiO₂ 键合微粒(1 g),使其充分溶胀,再加入 MnCl₂·4H₂O(2 g),N₂ 保护下升温,在回流温度(约 64 °C)下进行配位反应. 反应结束后,将产物混合物冷却至室温,过滤,真空干燥后即制得固载 MnP-PGMA/SiO₂ 催化剂.

1.2 催化剂的表征

样品的红外光谱用美国 PE 公司 1700 型红外光谱仪测定,用以表征其化学结构. 样品的紫外光谱用上海尤尼柯 UV-2602 型分光光度计测定,用以确定 HPP 的键合量. 样品的原子吸收光谱用美国 Thermo SoLAAR-AA 原子吸收光谱仪测定,用以分析催化剂表面的 Mn 含量,进而计算 Mn 与 HPP 的配位程度(定义为 $n(\text{Mn})/n(\text{HPP})$).

1.3 乙苯氧化反应

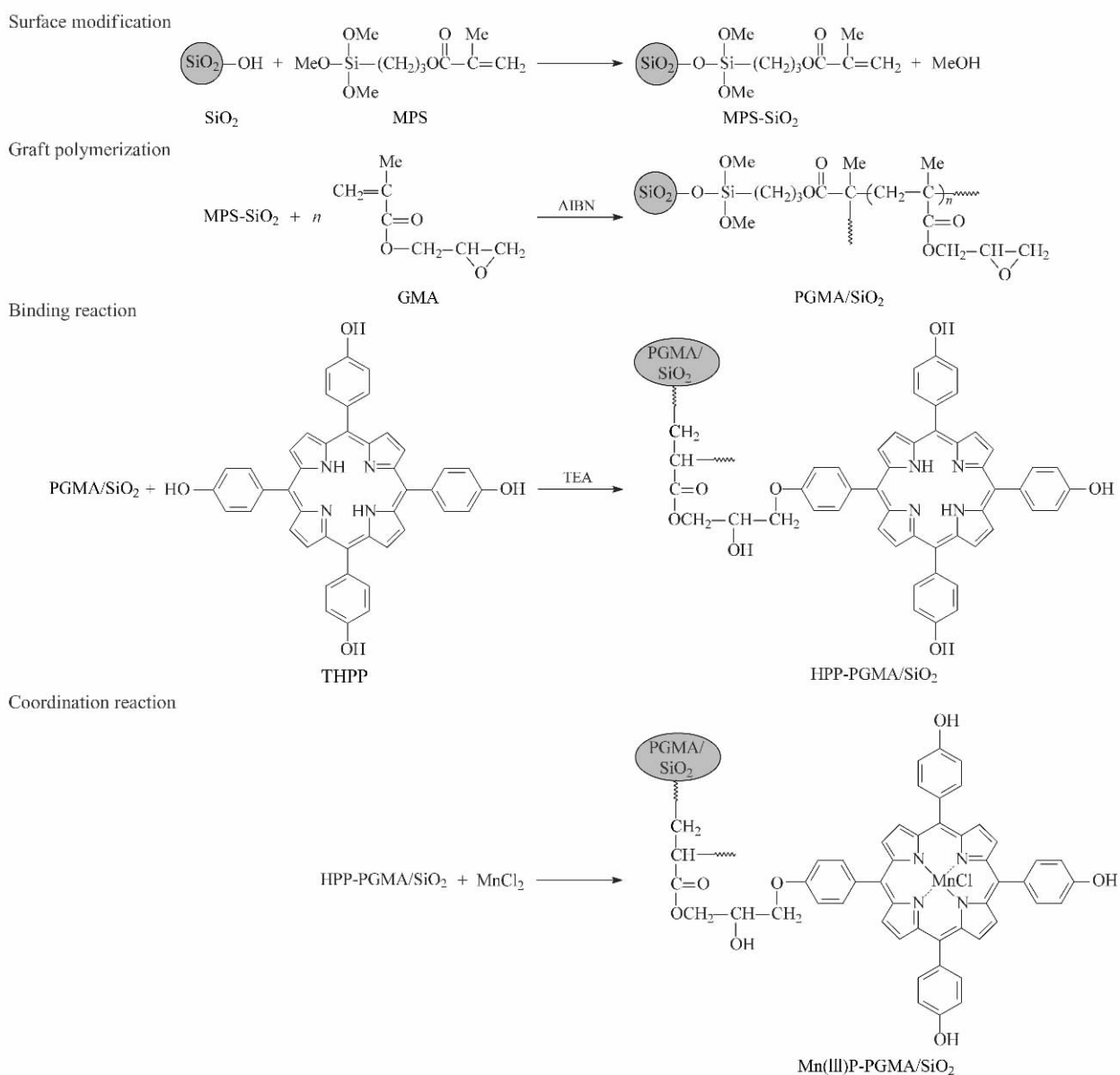
在装有电动搅拌器、回流冷凝管及温度计的反应器(100 ml)中,加入 20 ml 乙苯与一定量的 MnP-PGMA/SiO₂,常压下以固定的流速通入 O₂,恒温下搅拌反应.反应产物用 HP 6890 型气相色谱仪(HP-PLOTQ 毛细管柱,柱温 200 ℃,以高纯 N₂ 为载气,氢火焰离子化检测器,以 1,4-二氯苯为内标)鉴定,对苯乙酮进行定量分析,计算苯乙酮的收率,考察催化剂的活性与选择性.反应后的 MnP-PGMA/SiO₂ 催化剂用 PhEt 和 EtOH 依次浸泡,多

次洗涤,直至滤液无苯乙酮的紫外吸收,以保证 MnP-PGMA/SiO₂ 催化剂表面无吸附的氧化产物,然后重复使用.

2 结果与讨论

2.1 MnP-PGMA/SiO₂ 催化剂的制备过程

图式 1 为 MnP-PGMA/SiO₂ 催化剂的制备过程.经活化的硅胶表面带有大量羟基,使用含双键的偶联剂 MPS 与硅羟基反应,即制得表面化学改性的 MPS-SiO₂.在引发剂的作用下,单体 GMA 在硅



图式 1 MnP-PGMA/SiO₂ 催化剂的制备过程

Scheme 1 Preparation process for MnP-PGMA/SiO₂ catalyst

(AIBN — azodiisobutyronitrile, GMA — glycidyl methacrylate, PGMA — poly-GMA, TEA — triethylamine, HPP — hydroxyphenylporphyrin, MnP — manganoporphyrin.)

胶微粒表面发生接枝聚合形成 PGMA/SiO₂. THPP 的羟基使 PGMA 侧链上的环氧键发生开环反应, 从而实现 HPP 在接枝微粒上的化学键合, 形成 HPP-PGMA/SiO₂ 键合微粒(需要指出, 由于 THPP 外环上存在 4 个羟基, 在键合反应过程中 PGMA/SiO₂ 上的 PGMA 大分子链之间可能发生交联反应, 但交联形式不会影响最终催化剂的性能). 使锰盐与 HPP-PGMA/SiO₂ 发生配位反应, 即制得固载有锰卟啉(MnP)的 MnP-PGMA/SiO₂ 催化剂.

2.2 催化剂的谱学表征结果

2.2.1 红外光谱

图 1 为不同微粒的红外光谱. 可以看出, 在 PGMA/SiO₂ 中 1 100 cm⁻¹ 处峰为硅胶 Si-O-Si 的键伸缩振动吸收, 1 725 cm⁻¹ 处峰为 PGMA/SiO₂ 上酯羰基 C=O 的键伸缩振动吸收, 1 482 和 1 397 cm⁻¹ 处峰分别为 PGMA 主链上亚甲基 =CH₂ 与甲基 -CH₃ 的振动吸收, 907 cm⁻¹ 处峰为 PGMA 侧链上环氧键的特征振动吸收. 在 HPP-PGMA/SiO₂ 中也显示有 PGMA 的主要特征吸收峰. 由于 HPP 与 PGMA 的大部分特征峰相互重叠, 无法识别 HPP 的特征吸收, 故采用红外差谱法进行研究^[20]. 在 HPP-PGMA/SiO₂ 与 PGMA/SiO₂ 的红外差谱中, 3 428 cm⁻¹ 处峰为酚羟基 H-O 的键伸缩振动吸收, 3 313 cm⁻¹ 处峰为 N-H 的键伸缩振动吸收, 1 602, 1 504 和 1 473 cm⁻¹ 处峰为苯环骨架的振动吸收, 1 362 和 731 cm⁻¹ 处峰为卟啉环骨架的伸缩

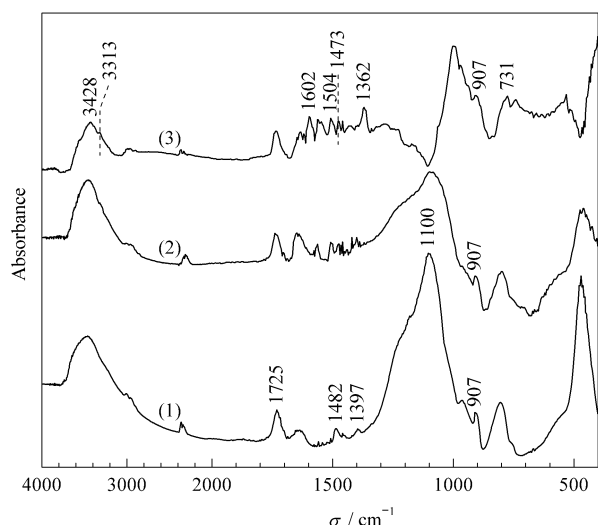


图 1 不同微粒的红外光谱

Fig 1 IR spectra of different microparticles
(1) PGMA/SiO₂, (2) HPP-PGMA/SiO₂,
(3) Difference spectrum of (2) and (1)

振动吸收. 此外, 907 cm⁻¹ 处峰为 PGMA 上未反应的环氧键的振动吸收. 上述结果表明, THPP 已与 PGMA/SiO₂ 发生键合, 生成了 HPP-PGMA/SiO₂ 键合微粒.

2.2.2 原子吸收光谱

在 HPP-PGMA/SiO₂ 与 MnCl₂·4H₂O 的反应过程中, 采用原子吸收光谱法发现 Mn 与 HPP-PGMA/SiO₂ 发生了配位整合. 图 2 为配位整合过程中催化剂上 Mn 的配位程度. 可以看出, 随着反应时间的延长, Mn 的配位程度逐渐升高, 当反应时间达到 6 h 后, Mn 的配位程度变化趋缓. 因此, 本文取 6 h 为适宜的配位反应时间, 并根据 Mn 的配位程度计算 MnP-PGMA/SiO₂ 催化剂上 MnP 的固载密度 ($C_n(\text{MnP})/m(\text{cat})$).

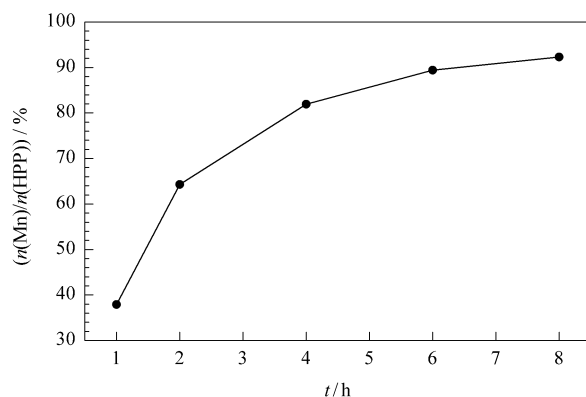


图 2 配位整合过程中催化剂上 Mn 的配位程度

Fig 2 Mn/HPP mole ratio over MnP-PGMA/SiO₂ during coordination reaction

(Reaction conditions: $n(\text{HPP}) = 69.36 \mu\text{mol/g}$, $m(\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ g}$, $V(\text{DMF}) = V(\text{MeCOMe}) = 20 \text{ ml}$, $T = 64 \text{ }^\circ\text{C}$.)

另外, 测定了 MnP 在丙酮溶液中的电子吸收光谱, 其 Soret 带为 477 nm. 这表明 MnP 配合物中的 Mn 为 3 价^[21]. 因此, 本文催化剂可表示为 Mn(III)P-PGMA/SiO₂.

2.3 催化剂的活性与选择性

图 3 为不同温度对 MnP-PGMA/SiO₂ 催化活性的影响. 可以看出, 无催化剂时, 95 °C 下基本不发生乙苯氧化反应. 随着温度的升高, 反应速率逐渐加快, 苯乙酮收率逐渐提高, 在 95 °C 下反应 12 h 时苯乙酮收率可达 18%, 远高于非固载 MnP 均相催化剂的活性^[22]. 而且, 产物 α -甲基苄醇的含量很少(约 2% 以下). 这与 Bennur 等^[23]的结果(苯乙酮 97%)相一致. 因此, MnP-PGMA/SiO₂ 催化剂在乙苯氧化反应中显示出优良的选择性.

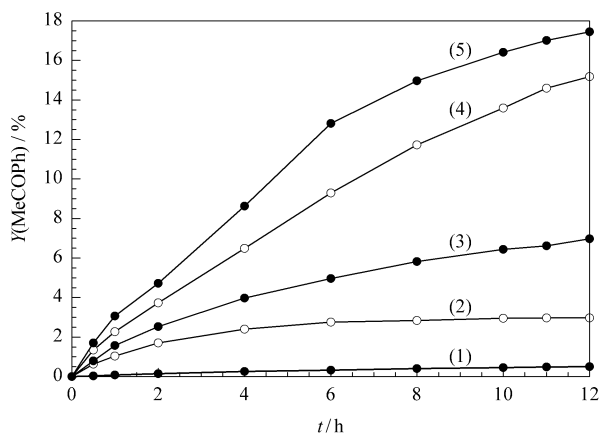


图 3 温度对 MnP-PGMA/SiO₂ 催化活性的影响

Fig 3 Effect of reaction temperatures on catalytic activity of MnP-PGMA/SiO₂ for EB oxidation

(1) 95 °C (no cat), (2) 70 °C, (3) 80 °C, (4) 90 °C, (5) 95 °C
(Reaction conditions: V(EB)=20 ml, M(cat)=0.60 g, n(MnP)/m(cat)=19.85 mol/g, p(O₂)=0.1 MPa.
EB—ethylbenzene, cat—catalyst (MnP-PGMA/SiO₂).)

2.4 影响催化剂行为的因素

2.4.1 催化剂用量的影响

使用同一批 MnP-PGMA/SiO₂ 催化剂(固载密度 29.9 μmol/g)考察了催化剂用量对 MnP-PGMA/SiO₂ 催化活性的影响,结果示于图 4。可以看出,催化剂用量对乙苯氧化有特殊的影响规律。随着催化剂用量的增加,苯乙酮收率先逐渐升高(这与普通催化剂类似)后逐渐降低,当催化剂用量为 0.70 g 时,苯乙酮收率达最大值。显然,过量的催化剂对催化活性产生了抑制作用。文献[24]也有类似的结果。

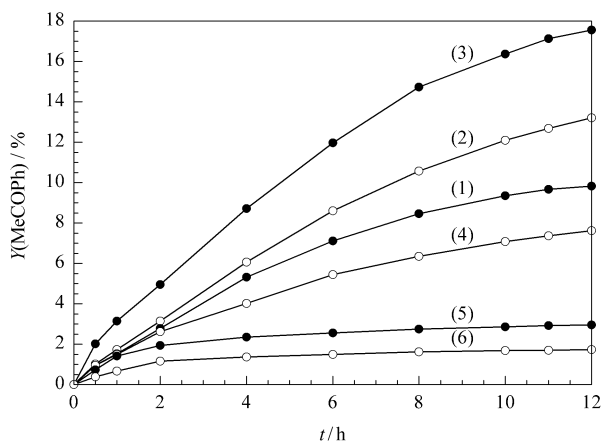


图 4 催化剂用量对 MnP-PGMA/SiO₂ 催化活性的影响

Fig 4 Effect of catalyst amount on catalytic activity of MnP-PGMA/SiO₂ for EB oxidation

m(cat) / g: (1) 0.21, (2) 0.36, (3) 0.70, (4) 1.00, (5) 1.36, (6) 2.67

(Reaction conditions: V(EB)=20 ml, n(MnP)/m(cat)=29.9 μmol/g, p(O₂)=0.1 MPa, T=95 °C.)

2.4.2 MnP 固载密度的影响

图 5 为 MnP 固载密度对 MnP-PGMA/SiO₂ 催化活性的影响。可以看出,催化剂表面的 MnP 固载密度越低,苯乙酮收率越高,即其催化活性越高;相反,催化剂表面的 MnP 固载密度越高,苯乙酮收率越低,即其催化活性越低。这表明 MnP 固载密度越低, MnP 周围高分子链微环境的效应就越突出,这既有利于发挥 MnP 的催化作用,也有利于加强对 MnP 的保护作用,导致催化剂有更高的活性。

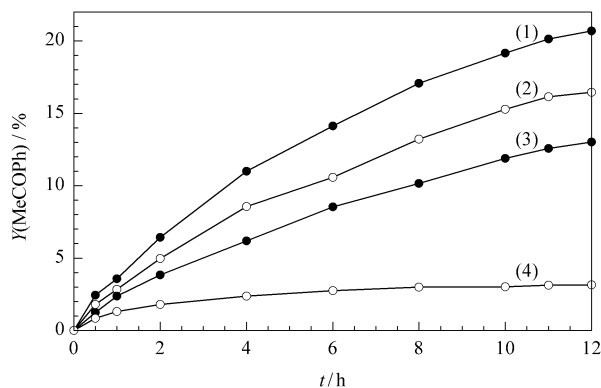


图 5 MnP 固载密度对 MnP-PGMA/SiO₂ 催化活性的影响

Fig 5 Effect of MnP-immobilizing density on catalytic activity of MnP-PGMA/SiO₂ for EB oxidation

(n(MnP)/m(cat)) / (μmol/g): (1) 20.8, (2) 29.9, (3) 45.5, (4) 57.2

(Reaction conditions: V(EB)=20 ml, n(MnP)=14.56 μmol, p(O₂)=0.1 MPa, T=95 °C.)

2.4.3 重复使用次数的影响

图 6 为重复使用次数对 MnP-PGMA/SiO₂ 催化活性的影响。可以看出,在 8 次循环实验中,苯乙酮收率逐渐上升。这与一般非均相催化剂的行为首次

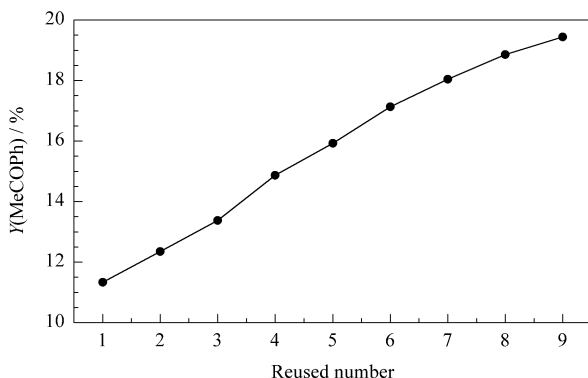


图 6 重复使用次数对 MnP-PGMA/SiO₂ 催化活性的影响

Fig 6 Effect of reused number on catalytic activity of MnP-PGMA/SiO₂ for EB oxidation

(Reaction conditions: V(EB)=20 ml, m(cat)=0.36 g, p(O₂)=0.1 MPa, T=95 °C, t=8 h.)

使用后活性有所下降,然后在一段时间内保持稳定有所不同. 催化剂重复使用 5 次后,用原子吸收光谱测定了催化剂中的 Mn 含量,结果表明固载催化剂没有发生 Mn 流失.

3 结 论

以 PGMA/SiO₂ 接枝微粒为载体,使 THPP 键合在接枝微粒上,再与锰盐发生配位反应,制备了固载 MnP-PGMA/SiO₂ 催化剂. 该催化剂能有效活化分子氧,使乙苯发生氧化反应转化为苯乙酮,显示出较高的催化活性与选择性. 在催化乙苯氧化体系中, MnP 存在最适宜用量,过量的 MnP 会抑制催化剂的活性. 在 PGMA/SiO₂ 接枝微粒表面, MnP 固载密度越小,高分子效应对催化剂所起的促进与保护作用越明显,催化剂的活性越高. MnP-PGMA/SiO₂ 催化剂具有良好的重复使用性能.

参 考 文 献

- 1 Chakrabarty R, Kalita D, Das B K. *Polyhedron*, 2007, **26** (6): 1239
- 2 Smith J R L, Iamamoto Y, Vinhadó F S. *J Mol Catal A*, 2006, **252**(1/2): 23
- 3 Mansuy D. *C R Chim*, 2007, **10**(4/5): 392
- 4 Tang H, Shen C Y, Lin M R, Sen Y. *Inorg Chim Acta*, 2000, **300**: 1109
- 5 李臻,景震强,夏春谷. 有机化学(Li Zh, Jing Zh Q, Xia Ch G. *Chin J Org Chem*), 2007, **27**(1): 34
- 6 Meyer D, Leifels T, Sbaragli L, Woggon W D. *Biochem Biophys Res Commun*, 2005, **338**(1): 372
- 7 Mirkhani V, Tangestaninejad S, Moghadam M, Karimian Z. *Bioorg Med Chem Lett*, 2003, **13**(20): 3433
- 8 de Sousa A N, de Carvalho M E M D, Idemori Y M. *J Mol Catal*, 2001, **169**(1/2): 1
- 9 Rebelode S L H, Goncalves A R, Pereira M M, Simoes M M Q, Neves M G P M S, Cavaleiro J A S. *J Mol Catal A*, 2006, **256**(1/2): 321
- 10 Połtowicz J, Pamin K, Tabor E, Haber J, Adamski A, Sojka Z. *Appl Catal A*, 2006, **299**: 235
- 11 Nakagaki S, Halma M, Bail A, Arizaga G G C, Wypych F. *J Colloid Interf Sci*, 2005, **281**(2): 417
- 12 Liu S-T, Reddy K V, Lai R-Y. *Tetrahedron*, 2007, **63** (8): 1821
- 13 Brule E, de Miguel Y R, Hii K K. *Tetrahedron*, 2004, **60**(28): 5913
- 14 Moghadam M, Tangestaninejad S, Habibi M H, Mirkhani V. *J Mol Catal A*, 2004, **217**(1/2): 9
- 15 Mukherjee M, Ray A R. *J Mol Catal A*, 2007, **266**(1/2): 207
- 16 Naik R, Joshi P, Deshpande R K. *J Mol Catal A*, 2005, **238**(1/2): 46
- 17 黄冠,李喜见,郭灿城. 催化学报(Huang G, Li X J, Guo C Ch. *Chin J Catal*), 2005, **26**(9): 765
- 18 章艳,高保娇. 合成化学(Zhang Y, Gao B J. *Chin J Synth Chem*), 2008, **16**(1): 86
- 19 Moreira M S M, Martins P R, Curi R B, Nascimento O R, Iamamoto Y. *J Mol Catal A*, 2005, **233**(1/2): 73
- 20 蔡锡兰. 光谱学与光谱分析(Cai X L. *Spectrosc Spectral Anal*), 2000, **20**(3): 329
- 21 师同顺,刘巍,徐春放,刘国发. 吉林大学自然科学学报(Shi T Sh, Liu W, Xu Ch F, Liu G F. *Acta Sci Natur Univ Jilin*), 1998, (2): 69
- 22 傅伟昌,彭清静,欧阳玉祝. 化学研究与应用(Fu W Ch, Peng Q J, Ouyang Y Zh. *Chem Res Appl*), 2002, **14**(2): 237
- 23 Bennur T H, Srinivas D, Sivasanker S. *J Mol Catal A*, 2004, **207**(2): 163
- 24 Guo C C, Liu X Q, Liu Y, Liu Q, Chu M F, Zhang X B. *J Mol Catal A*, 2003, **192**(1/2): 289

(Ed WGZh)