

Co(III) 官能化 SBA-15 的制备、表征及其催化环己烯环氧化

高鹏飞, 张铁明, 周 媛, 赵永祥

山西大学化学化工学院精细化学品教育部工程研究中心, 山西太原 030006

摘要: 通过环戊二烯基修饰的 SBA-15 (SBA-15-Cp) 与马来酸酐的 Diels-Alder 反应及水解合成了邻二羧酸官能化的 SBA-15, 并将原位生成的 Co(III) 络合物负载于其上制得 Co(III) 官能化 SBA-15 样品 SBA-15-Co(III). 傅里叶变换红外光谱、元素分析和 X 射线光电子能谱法结果证实羧酸官能团和 Co(III) 成功地引入到介孔材料中. X 射线粉末衍射、N₂ 物理吸附-脱附和高分辨透射电镜等表征结果表明, 在制备过程中, 材料仍较好地保持 SBA-15 的孔结构. 以异丁醛为牺牲剂, 乙腈为溶剂, 氧气流速 5 ml/min, 在 40 °C 反应 6 h 时, SBA-15-Co(III) 在环己烯环氧化反应中表现出较高的活性和稳定性, 环氧环己烷产率和选择性分别达 58% 和 63.7%, 且经过 6 次循环后, 仍分别可达 51.6% 和 56.5%.

关键词: Diels-Alder 反应; 邻二羧酸; SBA-15; 介孔材料; Co(III); 环己烯环氧化

中图分类号: O643

文献标识码: A

Co(III)-Modified SBA-15: Preparation, Characterization and Catalytic Performance for Epoxidation of Cyclohexene

GAO Pengfei, ZHANG Tieming, ZHOU Yuan, ZHAO Yongxiang*

Engineering Research Center of Ministry of Education for Fine Chemicals, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, Shanxi, China

Abstract: A Co(III)-modified mesoporous material (SBA-15-Co(III)) was prepared by supporting an in situ formed Co(III) complex on *o*-dicarboxylic acid modified SBA-15 (SBA-15-(COOH)₂) that was synthesized by first the Diels-Alder reaction between maleic anhydride and cyclopentadienyl-modified SBA-15 (SBA-15-Cp) and then the hydrolysis of resulting anhydride. Fourier transform infrared spectroscopy, elemental analysis (ICP-AES), and X-ray photoelectron spectroscopy confirmed the successful incorporation of carboxyl and Co(III) in the mesopores. The results of X-ray powder diffraction, N₂-sorption, and high resolution transmission electron microscopy showed that SBA-15-Co(III) well maintained the mesostructure of SBA-15. In the presence of isobutyraldehyde, SBA-15-Co(III) showed moderate activity and stability in the epoxidation of cyclohexene when the flow rate of O₂ was 5 ml/min, the solvent was acetonitrile, the reaction temperature was 40 °C, and time was 6 h. The yield and selectivity of cyclohexene oxide could reach 58% and 63.7%, respectively. The yield and selectivity of cyclohexene oxide could still maintained 51.6% and 56.5% after six catalytic cycles.

Key words: Diels-Alder reaction; *o*-dicarboxylic acid; SBA-15; mesoporous material; trivalent cobalt; cyclohexene epoxidation

环氧环己烷作为合成单体在聚合、涂料工业中用途极其广泛, 它可用于合成杀虫剂、药物、香料及染料中的脂环分子, 还可用于合成作为手性诱导剂和手性噁唑烷酮类等前体的对映纯 β-胺醇和 β-二胺, 并可作为与 CO₂ 聚合生产脂肪族聚碳酸酯的单体之一^[1]. 此外, 它还是一种溶解能力很强的有机溶剂, 可用作环氧树脂活性稀释剂.

环氧环己烷的制备通常主要采用环己烯直接氧化法. 烯烃的环氧化方法种类繁多, 其中以过渡金属配合物为催化剂的反应由于条件温和、反应速率快而被广泛研究^[2]. 但均相催化产物与催化剂分离回收困难, 为此人们试图通过均相催化剂的多相化来解决上述难题. 目前, 具有环氧化活性的均相催化剂已通过各种方法被负载到微孔和介孔材料中,

收稿日期: 2010-07-21. 接收日期: 2010-10-18.

联系人: 赵永祥. Tel: (0351)7011587; Fax: (0351)7011688; E-mail: yxzha@sxu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20573071); 山西省自然科学基金 (20041017).

并成功应用到环己烯环氧化反应中^[3-7]. Co 配合物作为环氧化活性物种也被引入到载体中^[8-10], 通常 Co 以二价形式存在. 由于 Co(III) 在 Co(II) 催化的氧化反应中起关键作用, 因而直接合成 Co(III) 催化剂对此类反应非常有利^[10].

有关 Co(III) 多相催化剂制备的报道较少. Das 等^[11]将 Co(III) 负载到氧化硅孔材料中研究了氧化和环氧化反应, 发现载体的选择非常重要. Burri 等^[12]制备出 SBA-15 负载的 Co(III) 材料, 并将其用于对二甲苯氧化制备对苯二甲酸中, 显示较高的活性和选择性. Samanta 等^[13]采用水热法制备了不同 Co/Si 比的含 Co(III) 介孔材料, 该材料在环己烯的双羟基化反应中显示了高的选择性. 迄今为止, 尚未见以 SBA-15-Co(III) 作催化剂用于环己烯环氧化反应的报道.

本文拟通过 Diels-Alder 反应合成邻二羧酸修饰的 SBA-15 (SBA-15-(COOH)₂), 然后通过离子交换制备 Co(III) 官能化 SBA-15 (SBA-15-Co(III)), 并用于环己烯环氧化反应中, 考察其催化活性和稳定性.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 SBA-15-(COOH)₂ 的制备

SBA-15-(COOH)₂ 的制备参照文献^[14]. 将 1.0 g P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀, 平均分子量 5 800, Aldrich 公司) 和 1.82 g NaCl (AR, 北京化工厂) 加入到 15 g 2 mol/L HCl 和 3.75 g 蒸馏水中, 于 40 °C 搅拌 4 h. 将 1.86 g (TEOS) (AR, 北京化工厂) 和 0.40 g [2-(1,3-环戊二烯基) 乙基] 三乙氧基硅烷 (TEECp)^[15] 加入到 15 g 2 mol/L HCl 和 3.75 g 蒸馏水中, 于室温搅拌 15 min 后, 将该体系缓慢滴加到含 P123 溶液中, 在 40 °C 继续搅拌 20 h 后转入到水热釜中, 置于烘箱内在 100 °C 老化 2 d. 过滤, 用蒸馏水洗至中性, 室温干燥, 所得黄色粉末用无水乙醇索式提

取 2 d, 室温下干燥后所得粉末即环戊二烯基官能化 SBA-15 (SBA-15-Cp).

将 1.0 g SBA-15-Cp 和 2.0 g 马来酸酐 (AR, 国药集团化学试剂有限公司) 加入到 30 ml 无水甲苯中, 于 120 °C 回流 3 d, 过滤后所得固体粉末用四氢呋喃索式提取 2 d, 干燥后固体分散于 60 ml 稀硫酸中, 于室温搅拌 24 h. 过滤, 水洗至中性, 干燥后所得粉末即邻二羧酸官能化 SBA-15, 记为 SBA-15-(COOH)₂ 其中羧基含量为 0.54 mmol/g^[14]. 制备反应见图式 1.

1.1.2 SBA-15-Co(III) 的制备

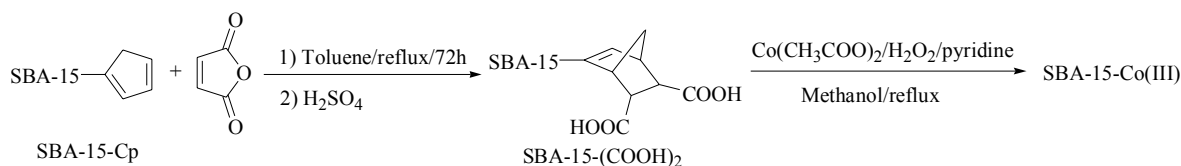
按照文献^[12]制备 SBA-15-Co(III). 室温下将 1.0 g 的 SBA-15-(COOH)₂, 0.75 g 的 Co(CH₃COO)₂·4H₂O (AR, 天津市博迪化工有限公司) 和 0.42 g 吡啶 (AR, 北京化工厂) 加入到 30 ml 蒸馏水中, 升温至 100 °C 后, 8 h 内将 5 ml H₂O₂ (30%, 北京化工厂) 加入体系中. 冷却至室温, 过滤, 所得粉末分别用丙酮和蒸馏水清洗, 室温干燥后即 Co(III) 络合物 [Co₄(μ-O)₄(μ-O₂CH₂CH₃)₄(py)₄] 官能化的 SBA-15, 标记为 SBA-15-Co(III), 其中 Co 含量为 0.144 mmol/g. 制备反应见图式 1.

1.1.3 Co(III) 络合物 [Co₄(μ-O)₄(μ-O₂CH₂CH₃)₄(py)₄](I) 的制备

Co(III) 络合物参考文献^[16]合成. 2.90 g Co(NO₃)₂·6H₂O (AR, 北京化工厂) 和 2.70 g CH₃COONa·3H₂O (AR, 北京化工厂) 溶于 30 ml 甲醇后加热至沸腾. 加入 0.08 ml 吡啶后, 将 5 ml H₂O₂ (30%) 缓慢滴加到体系中, 继续回流 4 h 后, 溶液冷却至室温. 过滤后, 滤液浓缩至原来的一半后加入石油醚 (60~90 °C) 进行重结晶, 所得晶体即为 Co(III) 络合物 [Co₄(μ-O)₄(μ-O₂CH₂CH₃)₄(py)₄] (I).

1.2 催化剂的表征

采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪进行 X 射线衍射 (XRD) 分析, Cu 靶 K_α 射线 (0.154 18 nm), 石墨单色器, 管电压 40 kV, 管



图式 1 SBA-15-Co(III) 的合成路线
Scheme 1. Synthesis route for SBA-15-Co(III).

电流 40 mA. 透射电镜 (TEM) 照片采用日本 JEOL 公司的 JEM-2010 型高分辨 TEM 采集, 工作电压 200 kV. N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布测定采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP - 2020 型比表面积和孔隙率测定仪, 比表面积由 BET 方法计算, 孔径分布采用 BJH 模型根据吸附曲线进行计算. 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析采用德国 Bruker 公司的 TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片. X 射线光电子能谱 (XPS) 测试在 VG-Scientific ESCA LAB250 型电子能谱仪上进行, $Al K_{\alpha}$ ($h\nu = 1486.6$ eV, 150W), 分析室的真空度为 6×10^{-8} Pa, 以 Au ($Au 4f_{7/2} = 83.95$ eV), Ag ($Ag 3d_{5/2} = 368.22$ eV) 和 Cu ($Cu 2p_{3/2} = 932.62$ eV) 作为能量校正标准. Co 含量采用美国 Perkin-Elmer 公司的 OPTIMA 2100DV 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES) 分析.

1.3 催化剂的评价

常压下, 在装有冷凝管和导气管的 50 ml 两颈圆底烧瓶中加入一定量的催化剂、环己烯 (AR, 国药集团化学试剂有限公司)、共还原剂异丁醛 (分析纯, Alfa Aesar 公司) 及溶剂和内标物甲苯, 于 $40^\circ C$ 以一定的速度通氧鼓泡反应 6 h, 反应产物用 GC-7900 型气相色谱仪 (上海天美科学仪器有限公司) 进行分析, FID 检测器, HP-101 毛细管柱, 汽化室和检测室温度均为 $150^\circ C$, 毛细管柱程序升温: $60^\circ C$ 保持 1.5 min, 然后以 $30^\circ C/min$ 升温至 $90^\circ C$, 保留 1 min.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 XRD 结果

图 1 为催化剂制备不同阶段样品的 XRD 谱. 可以看出, 所有材料均在 $2\theta = 0.9^\circ \sim 1^\circ$ 之间出现一强的衍射峰, 这是典型的二维六方介孔结构的 (100) 衍射峰, 说明制备的材料均具有二维六方结构. 还可以看出, 三个样品的 (100) 衍射峰位置没有发生明显位移, 说明经过几步反应后, 材料孔结构没有发生较大变化, 仍保持其有序性. 表 1 中列出了所制备材料各自的晶胞参数和晶面间距.

2.1.2 N_2 物理吸附-脱附结果

图 2 为材料的 N_2 物理吸附等温线及孔径分布

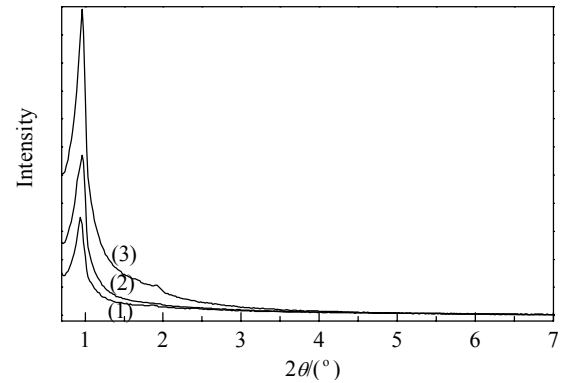


图 1 样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of samples. (1) SBA-15-Cp; (2) SBA-15-(COOH)₂; (3) SBA-15-Co(III).

表 1 SBA-15-Cp, SBA-15-(COOH)₂ 和 SBA-15-Co(III) 样品的物理化学性质

Table 1 Physicochemical properties of SBA-15-Cp, SBA-15-(COOH)₂ and SBA-15-Co(III)

Sample	$d_{(100)}/nm$	a_0/nm	$A_{BET}/(m^2/g)$	D/nm	$V/(cm^3/g)$	W/nm
SBA-15-Cp	9.4	10.8	697	4.00	0.67	6.8
SBA-15-(COOH) ₂	9.2	10.6	630	3.90	0.65	6.6
SBA-15-Co(III)	9.2	10.6	452	5.59	0.65	5.0

a_0 : cell parameters, $a_0 = 2d(100)/\sqrt{3}$; W : wall thickness, $W = a_0 - D$.

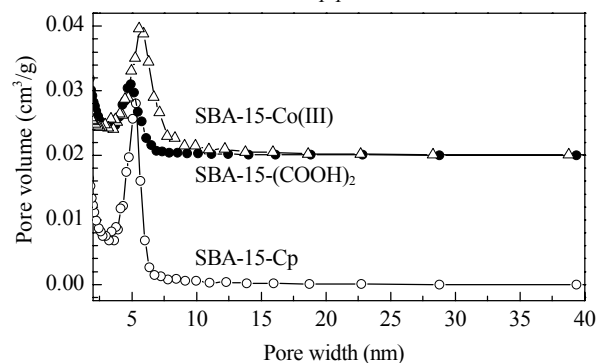
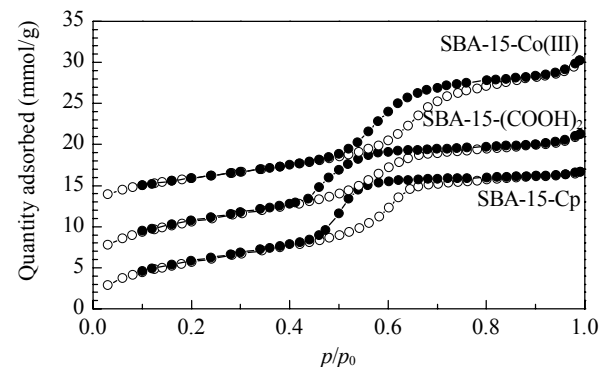


图 2 样品的 N_2 物理吸附等温线和孔径分布图

Fig. 2. N_2 -sorption isotherms and pore size distribution of samples.

图. 由图可见, 所有样品的吸附等温线均为典型的 IV 型, 且在 p/p_0 为 0.5~0.7 之间出现 H2 型滞后环,

说明所有材料具有均一孔径的介孔. 材料的部分物理化学性质见表 1. 由表可见, 与 SBA-15-Cp 相比, 尽管 SBA-15-(COOH)₂ 的比表面积、孔径、孔容、壁厚及晶胞参数都有所减小, 但是变化不大, 说明通过 Diels-Alder 反应可引入羧基到材料中, 且较好地保持了 SBA-15-Cp 的孔结构. 而与 SBA-15-Cp 相比, SBA-15-Co(III) 发生了较大的变化, 比表面积降低、孔壁变薄和孔径增大, 这可能是由于 Co 交换过程对孔道结构产生了一定的影响.

2.1.3 TEM 结果

图 3 为三个样品的 TEM 照片, 由图可见所有样品均呈现高度有序的 2D P6mm 结构, 表明经过 Diels-Alder 反应和水解反应后, 材料的有序性和孔结构仍保持较好, 这与上文结果一致.

2.1.4 FT-IR 结果

图 4 为各样品的 FT-IR 谱. 与 SBA-15-Cp 相比, SBA-15-(COOH)₂ 分别在 1778, 1645 和 1550 cm⁻¹ 出现了三个峰, 归属于羧基的 C=O 伸缩振动峰^[17], 说明经 Diels-Alder 反应后羧基官能团成功引入到 SBA-15 中. Co 络合物 (I) 在 1532 和 1415 cm⁻¹ 处的两个吸收峰为羧酸根的对称和不对称振动峰, 696 cm⁻¹ 吸收峰是该络合物中 (μ₃-O)Co₃ 的特征

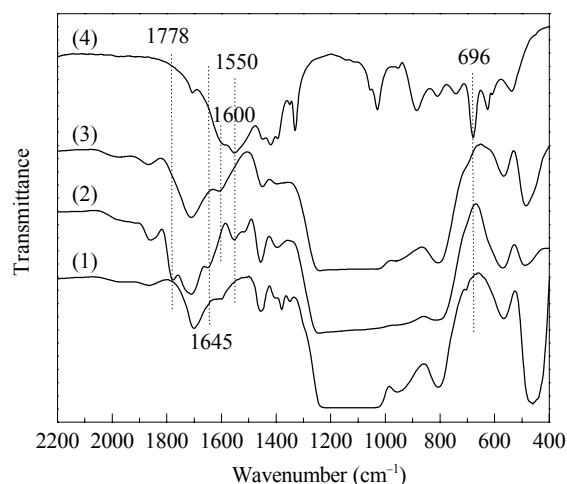


图 4 样品的 IR 谱

Fig. 4. IR spectra of samples. (1) SBA-15-Cp; (2) SBA-15-(COOH)₂; (3) SBA-15-Co(III); (4) Co complex(I).

峰^[16]. 与 SBA-15-(COOH)₂ 和 Co 络合物 (I) 相比, SBA-15-Co(III) 上未见 1550 cm⁻¹ 峰, 而在 700 cm⁻¹ 处出现了一弱峰, 说明络合物 (I) 被引入到材料中.

2.1.5 XPS 结果

图 5 为 SBA-15-Co(III) 中 Co 的 XPS 谱. 由图可见, 在结合能 780.3 和 795.3 eV 处有峰出现, 分别对应于 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2}, 且两峰在较高结合能处

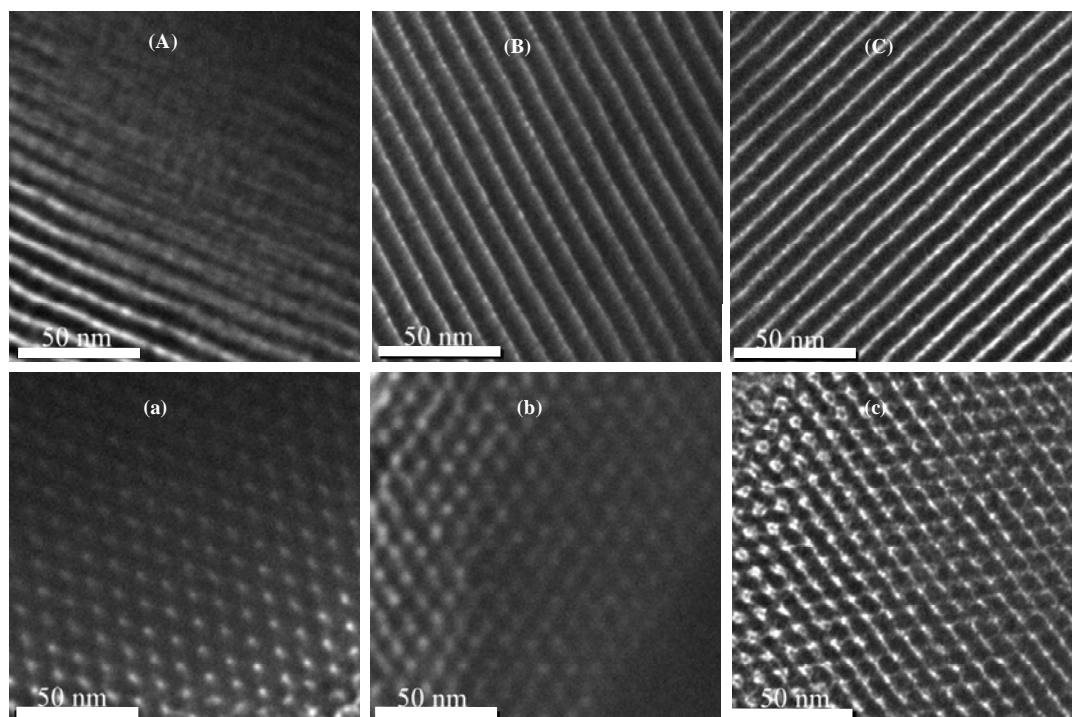


图 3 样品的 TEM 照片

Fig. 3. TEM images of different samples. (A,a) SBA-15-Cp; (B,b) SBA-15-(COOH)₂; (C,c) SBA-15-Co(III).

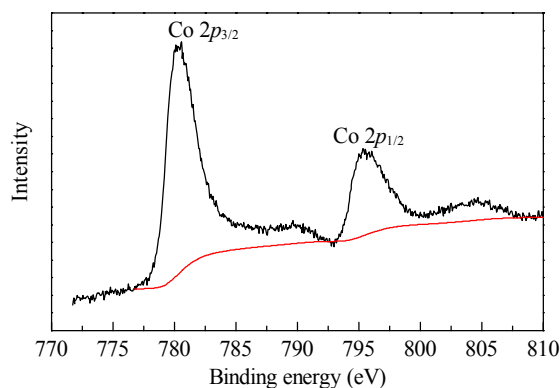


图 5 SBA-15-Co(III) 中 Co 2p XPS 谱

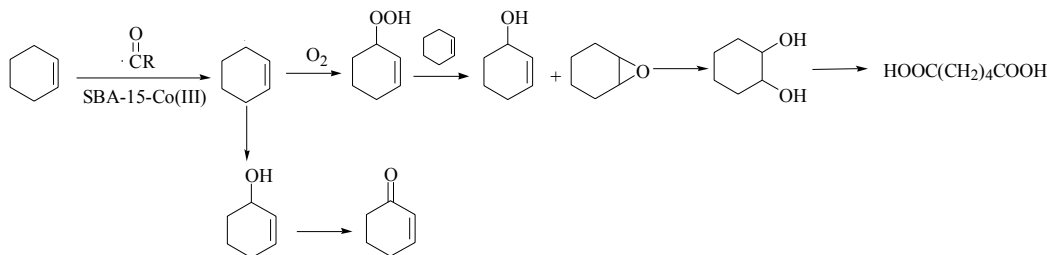
Fig. 5. Co 2p XPS spectrum of SBA-15-Co(III) sample.

有较弱的伴随峰,这说明 Co 在所合成材料中主要以 Co(III) 存在^[18].

2.2 环己烯的环氧化反应

2.2.1 负载催化剂和非负载催化剂的比较

在异丁醛存在下,以分子 O₂ 为氧化剂,考察了 SBA-15-Co(III) 和 Co 络合物 (I) 在环己烯环氧化反应 (图式 2) 中的催化性能,结果见表 2. 由表可见不加催化剂时环己烯的转化率仅为 4%. 以 Co 络合物



图式 2 SBA-15-Co(III) 催化环己烯环氧化反应式

Scheme 2. Scheme for cyclohexene epoxidation catalyzed by SBA-15-Co(III).

2.2.2 O₂ 流速的影响

在 SBA-15-Co(III) 催化剂 0.1 g、环己烯 1.0 g、异丁醛 2.6 g、乙腈 20 ml、40 °C 反应 6 h 的条件下,考察了 O₂ 流速对 SBA-15-Co(III) 催化环己烯环氧化反应的影响,结果见表 3. 从表中可见,尽管 O₂ 流速为 10 ml/min 时,第一次循环中环氧环己烷的产

表 2 SBA-15-Co(III) 和钴络合物 (I) 催化环己烯环氧化结果

Table 2 Epoxidation of cyclohexene using SBA-15-Co(III) and Cobalt complex (I) as catalysts

Catalyst	Catalyst dosage (mg)	Cyclohexene conversion (%)	Turnover number (mmol/mmol)	Epoxide selectivity (%)
Blank	—	4.0	—	100
Co complex (I)	4.0	83.2	507.3	50
SBA-15-Co(III)	100	90.5	766.4	58.7

Reaction conditions: acetonitrile 20 ml, cyclohexene 1.0 g, isobutyraldehyde 2.6 g, O₂ 5 ml/min, 40 °C, 6 h.

(I) 为催化剂,环己烯的转化率、转化数和选择性分别为 83.2%、507.3 和 50%; 而以 SBA-15-Co(III) 为催化剂时,环己烯的转化率、转化数和选择性较 Co 络合物 (I) 明显增加,分别为 90.5%、766.4 和 58.7%. 可能原因有: (1) SBA-15-Co(III) 的表面疏水性促进了环己烯的吸附,使得反应物的局部浓度增加; (2) SBA-15-Co(III) 比表面积较高,使得活性中心分散得较好; (3) 介孔的存在有利于反应物和产物的传输. 另外,产物中除主产物环氧化物外,还有环己烯醇、环己烯酮和环己二酮等副产物.

率和选择性都大于 O₂ 流速为 5 ml/min 时的产率和选择性. 然而,随着循环次数的增加,O₂ 流速为 10 ml/min 时环氧环己烷产率和选择性迅速降低. 而 O₂ 流速为 5 ml/min 时环氧环己烷产率和选择性却基本保持稳定. 这可能是由于当 O₂ 流速增加时,反应体系中 O₂ 的量增加,从而有利于反应向正方向进

表 3 不同 O₂ 流速时 SBA-15-Co(III) 催化环己烯环氧化反应结果Table 3 Catalytic reaction results of the epoxidation of cyclohexene using SBA-15-Co(III) as catalyst at different O₂ flow rates

O ₂ flow rate/(ml/min)	Cyclohexene epoxide selectivity (%)				Cyclohexene epoxide yield (%)			
	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Cycle 4	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Cycle 4
5	58.7	63.7	59.4	60.5	52.2	58.0	54.6	55.0
10	75.3	51.6	44.0	34.8	87.1	60.2	50.2	40.4

Reaction conditions: acetonitrile 20 ml, cyclohexene 1.0 g, isobutyraldehyde 2.6 g, 40 °C, 6 h.

行. 但也加快了催化剂活性中心的失活, 因而在随后的循环中, 环氧环己烷产率和选择性降低较快. 因此, 本文中 O_2 流速采用 5 ml/min.

2.2.3 催化剂稳定性

催化剂经离心分离后, 于室温在乙腈中搅拌 1 h 后离心, 此过程重复 5 次后, 于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥, 继续下一次反应. 图 6 为连续 6 次环氧化反应结果. 可以看出, 经过 6 次循环后, 环氧环己烷选择性和产率均未见明显降低, 说明 SBA-15-Co(III) 具有较好的稳定性.

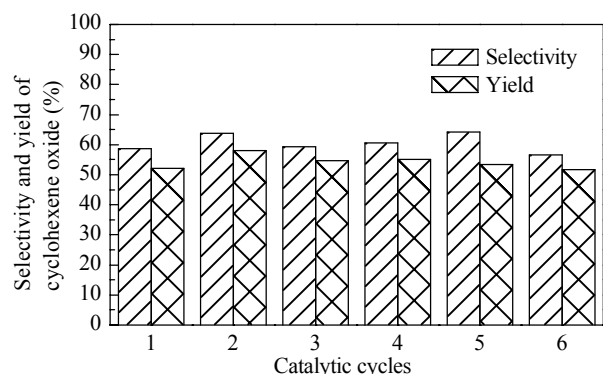


图 6 催化剂稳定性

Fig. 6. Catalytic stability of SBA-15-Co(III). Reaction conditions: acetonitrile 20 ml, cyclohexene 1.0 g, isobutyraldehyde 2.6 g, O_2 5 ml/min, $40\text{ }^\circ\text{C}$, 6 h.

3 结论

通过 Diels-Alder 反应合成了邻二羧酸官能化介孔材料 SBA-15-(COOH)₂, 并在 H_2O_2 和吡啶存在下经离子交换制备出 SBA-15-Co(III). 该催化剂不仅表现出较均相催化剂更高的催化环己烯环氧化反应的活性和选择性, 而且具有较好的循环使用稳定性, 因此 SBA-15-Co(III) 有望用作环己烯环氧化的催化剂.

参 考 文 献

- Oyama S T. Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 2008. 6
- 晋春, 郭永, 薛万华, 孟双明, 李瑞丰. 石油化工 (Jin Ch, Guo Y, Xue W H, Meng Sh M, Li R F. *Petrochem Technol*), 2009, **8**: 486
- 李学峰, 高焕新, 陈庆龄. 化学进展 (Li X F, Gao H X, Chen Q L. *Progr Chem*), 2006, **18**: 449
- 杨恒权, 张高勇, 洪昕林, 朱银燕. 化学学报 (Yang H Q, Zhang G Y, Hong X L, Zhu Y Y. *Acta Chim Sin*), 2003, **61**: 1786
- 陈杨英, 韩秀文, 包信和. 催化学报 (Chen Y Y, Han X W, Bao X H. *Chin J Catal*), 2005, **26**: 412
- 于瑶, 靳艳, 吴佩春, 张卫. 催化学报 (Yu Y, Jin Y, Wu P Ch, Zhang W. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 915
- 李学峰, 许志红, 高焕新, 陈庆龄. 中国科学: 化学 (Li X F, Xu Zh H, Gao H X, Chen Q L. *Sci Sin Chim*), 2010, **40**: 1063
- Chaube V D, Shylesh S, Singh A P. *J Mol Catal A*, 2005, **241**: 79
- Corriu R J P, Lancelle-Beltran, Mehdi A, Reyé C, Brandès S, Guillard R. *J Mater Chem*, 2002, **12**: 1355
- Chakrabarty R, Das B K, Clark J H. *Green Chem*, 2007, **9**: 845
- Das B K, Clark J H. *Chem Commun*, 2000: 605
- Burri D R, Jun K W, Kim Y H, Kim J M, Park S E, Yoo J S. *Chem Lett*, 2002: 212
- Samanta S, Lahab S C, Mal N K, Bhaumik A. *J Mol Catal A*, 2004, **222**: 235
- Gao P F, Zhang T M, Yang H Q, Gao C G, Zhao Y X. *Mater Lett*, 2010, **64**: 2084
- Schumann H, Hasan M, Gelman F, Avnir D, Blum J. *Inorg Chim Acta*, 1998, **280**: 21
- Sarmah P, Chakrabarty R, Phukan P, Das B K. *J Mol Catal*, 2007, **268**: 36
- Silverstein R M, Webster F X, Kiemle D J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7th Ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. 95
- Huang W, Zuo Z J, Han P D, Li Z H, Zhao T D. *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 2009, **173**: 88