[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201210266

www.whxb.pku.edu.cn

固载化阳离子金属卟啉/杂多阴离子复合催化剂在分子氧氧化乙苯过程中的催化特性

顾来沅 高保娇* 房晓琳

(中北大学化学工程系, 太原 030051)

摘要: 以交联聚苯乙烯微球(CPS)为基质载体, 采用同步合成与固载的方法, 简捷地制得了固载化阳离子苯基卟啉, 继而通过与钴盐的配合反应, 制备了固载化阳离子钴卟啉. 在此基础上, 以 Keggin 型杂多酸磷钨酸(HPW)及磷钼酸(HPMo)为试剂, 凭借阳离子钴卟啉(CoP)与杂多阴离子之间的静电相互作用, 制备与表征了固载化的由阳离子钴卟啉与杂多阴离子复合而成的固体催化剂 CoPPW-CPS 和 CoPPMo-CPS. 将两种复合催化剂用于分子氧氧化乙苯的氧化反应, 考察研究了催化特性. 结果表明: 在分子氧氧化乙苯的氧化反应中, 复合催化剂具有很高的催化活性, 可使乙苯高选择性地转化为苯乙酮, 反应 12 h, 苯乙酮的产率达 30.1%; 复合催化剂的催化活性比单纯的固载化钴卟啉高 75%; CoPPW-CPS 的催化活性高于 CoPPMo-CPS. 在复合催化剂结构组分中, 固载化的杂多阴离子并无催化活性, 起催化作用的组分是钴卟啉; 但是, 杂多阴离子可有效保护钴卟啉, 使其免于被氧化失活, 从而使其保持稳定的高催化活性. 复合催化剂具有最适宜的投加量, 过量催化剂的加入, 会抑制钴卟啉的催化活性. 复合催化剂还具有良好的循环使用性能.

关键词: 阳离子金属卟啉; 杂多酸; 复合催化剂; 固载化; 乙苯氧化; 分子氧

中图分类号: O643

Characterization of Immobilized Composite Catalysts of Cationic Metalloporphyrin and Heteropoly Anion in Oxidation of Ethyl Benzene by Molecular Oxygen

GU Lai-Yuan GAO Bao-Jiao* FANG Xiao-Lin

(Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, P. R. China)

Abstract: An immobilized cationic phenyl porphyrin was prepared with crosslinked polystyrene (CPS) microspheres as carriers *via* synthesis and immobilization. A kind of immobilized cationic cobalt porphyrin was obtained through a coordination reaction between the immobilized cationic phenyl porphyrin and the cobalt salt. In the composite reactions, phosphotungstic acid (HPW) and phosphomolybdic acid (HPMo) with Keggin structures were used as reagents, respectively, and the combination of the cationic cobalt porphyrin (CoP) with the heteropoly anions by electrostatic interaction led to the formation of the immobilized composite catalysts of CoPPW-CPS and CoPPMo-CPS. We then characterized these immobilized composite catalysts. The immobilized composite catalysts were used in the oxidation of ethylbenzene by molecular oxygen, and their catalytic characters were investigated. The results show that the immobilized composite catalysts possess high catalyst activity. They can transform ethyl benzene into acetophenone with high selectivity, and the yield of acetophenone after 12 h reaches 30.1%. The catalytic activity of the immobilized composite catalysts is 75% higher than that of the immobilized cobalt porphyrin. The catalytic activity of CoPPW-CPS is higher than that of CoPPMo-CPS. The cobalt porphyrin in the

Received: September 18, 2012; Revised: October 26, 2012; Published on Web: October 26, 2012.

*Corresponding author. Email: gaobaojiao@126.com; Tel: +86-351-3924795.

The project was supported by the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (2010021008-4).

山西省自然科学基金(2010021008-4)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

composite is the catalyst component as the heteropoly has no catalytic activity. However, the heteropoly anion has a protective effect on the metalloporphyrin against its deactivation during the catalytic reaction. In the oxidation reaction, there is an optimum addition for catalyst, and adding excessive catalyst inhibits its activity. The composite catalysts show good recycle properties.

Key Words: Cationic metalloporphyrin; Heteropolyacid; Composite catalyst; Immobilization; Ethylbenzene oxidation; Molecular oxygen

1 引言

在各种结构的金属卟啉(MPs)仿生催化剂中, 阳离子型金属卟啉(cationic MPs)是重要的一大类型, 已广泛应用于烃类物质的催化氧化过程.¹⁻³ 根据化学结构, 阳离子卟啉(以及阳离子金属卟啉)可分两大类, 其一是卟啉外环为季铵化吡啶基的阳离子卟啉,^{4,5} 其二是卟啉外环为带有季铵基团的苯环的阳离子苯基卟啉.^{6,7} 不论何种类型的阳离子型金属卟啉, 共同的特点是分子结构中含有多个阳离子基团, 这就为阳离子型金属卟啉的固载化以及其它稳定化改性提供了充分的条件. 比如, 阳离子金属卟啉凭借其大环周围的阳离子特性, 通过离子交换可以插入多种无机载体中, 形成固载化的阳离子金属卟啉催化剂, 还可以通过静电相互作用, 将其固载于含有阴离子基团的固体载体上, 关于这方面的研究, 在非均相金属卟啉催化方面引人注目.⁸⁻¹¹

在烃类物质的氧化过程中, 金属卟啉催化剂具有良好的催化活性. 为了进一步提高金属卟啉的催化稳定性、催化氧化活性及选择性, 人们除对金属卟啉的固载化进行了广泛研究外, 还不断地研究了金属卟啉的结构与性能关系, 进而调变金属卟啉化合物的结构, 设计与制备各种结构(包括改变中心金属离子、引入轴向配体、改变环上的取代基等¹²⁻¹⁴)的金属卟啉, 以获得高活性催化剂. 比如, 在苯基卟啉外环上引入吸电子基团, 可明显提高金属卟啉的催化活性, 称之为第二代金属卟啉催化剂.^{15,16} 本研究则采用形成金属卟啉/杂多酸复合催化剂的方法, 探索提高金属卟啉催化剂性能的新途径.

杂多酸也是一类性能优良的氧化反应催化剂, 而且其杂多阴离子的负电性, 不仅可使其较为容易地实现固载化, 从而形成非均相杂多酸催化剂,^{17,18} 而且还可以使其与其它含N原子的物质相复合, 形成性能特异的复合物, 这方面的研究也颇多,^{19,20} 而本文则利用杂多阴离子与阳离子卟啉之间的静电相互作用, 构建金属卟啉/杂多酸复合催化剂.

在前期的研究中, 我们以交联聚苯乙烯微球(CPS)为基质载体, 采用同步合成与固载的方法, 简便方便地制得了固载化阳离子苯基卟啉.²¹ 在本研究中, 在制备固载化阳离子钴卟啉的基础上, 使杂多阴离子与阳离子钴(II)卟啉相复合, 形成固载化的阳离子金属卟啉/杂多阴离子复合催化剂, 并将其用于分子氧氧化乙苯的化学反应, 探索其催化特性与催化机理.

在均相的金属卟啉/杂多酸复合催化剂的研究方面, 本来就鲜见文献报道,²² 而关于非均相金属卟啉/杂多酸复合催化剂的研究, 至今未见文献报道. 本文的研究结果, 为进一步发展更高效的金属卟啉仿生催化剂提供了新的途径.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

交联聚苯乙烯微球(CPS, 即白球, 常州市腾龙化工有限公司), 交联度4%, 粒径为0.315–0.45 mm; 二氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 天津市光复精细化工研究所), 分析纯; 乙苯(天津市光复精细化工研究所), 分析纯; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 天津市博迪化工有限公司), 分析纯; *meso*-三(对-三甲胺基)苯基卟啉微球(TMAPP-CPS), 自制;²¹ 磷钨酸($\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, HPW)、磷钼酸($\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, HPMo), 均为国药集团化学试剂北京有限公司产品, 分析纯; 其它物质为市售分析纯试剂.

1700型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, 美国Perkin-Elmer公司); UV-2602型紫外/可见分光光度计(上海尤尼柯公司); SoLAAR-AA原子吸收光谱仪(美国Thermo公司); GC-920型气相色谱仪(上海海欣色谱有限公司).

2.2 固载化阳离子钴卟啉的制备及表征

2.2.1 在CPS微球表面同步合成与固载阳离子苯基卟啉

按照文献²¹所述的步骤制备与表征固载化的阳

离子苯基卟啉. 典型的过程为: (1) 使氯甲基化交联聚苯乙烯微球CMCPS与对羟基苯甲醛(HBA)反应, 制得键合有苯甲醛的改性聚苯乙烯微球BA-CPS; (2) 以改性微球BA-CPS及溶液中的对二甲氨基苯甲醛(DMAB)及吡咯为共反应物, 以乳酸为质子酸催化剂, 在固-液相之间进行Adler反应, 制得固载有含叔胺(TA)基的苯基卟啉 *meso*-三(对-二甲氨基苯基)卟啉的微球TAPP-CPS, 即制得了固载化的苯基卟啉; (3) 以碘甲烷为试剂, 使之与微球TAPP-CPS外环的叔胺基团发生季铵化反应, 制得固载有 *meso*-三(对-三甲铵基)苯基卟啉的微球TMAPP-CPS, 即制得了固载化的阳离子苯基卟啉. 采用KBr压片法, 测定了微球TAPP-CPS及TMAPP-CPS的红外光谱和固体紫外/可见吸收光谱, 确认它们化学结构.²¹

2.2.2 配位反应制备固载化阳离子钴卟啉

称取1.0 g微球TMAPP-CPS, 加入40 mL的DMF, 使微球充分溶胀, 再加入8.4 mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 通 N_2 保护, 在110 °C下进行配位反应, 4 h后结束反应, 冷却后过滤, 用蒸馏水与无水乙醇反复洗涤, 真空干燥至恒重, 即得深褐色固载有阳离子钴卟啉的固体催化剂CoTMAPP-CPS. 用原子吸收分光光度法测定固体催化剂表面的钴含量($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 即为钴卟啉的固载密度). 通过控制配合反应的时间, 可制备阳离子钴卟啉固载密度不同的固体催化剂. 本研究制备与使用的固体催化剂CoTMAPP-CPS的表面阳离子钴卟啉的含量均为 $60 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$. 采用KBr压片法, 测定微球CoTMAPP-CPS的红外光谱, 通过比较, 确认阳离子钴卟啉的化学结构.

2.3 固载化阳离子钴卟啉/杂多阴离子复合催化剂的制备及表征

将1.0 g微球CoTMAPP-CPS加入到20 mL的DMF中, 使微球充分溶胀, 按CoTMAPP与磷钨酸(或磷钼酸)摩尔比为1:1.2的比例投加杂多酸, 并加入10 mL蒸馏水, N_2 保护及搅拌条件下, 使杂多阴离子与微球表面的阳离子金属卟啉基团发生结合反应(凭借静电作用力), 形成固载化复合物. 分离产物微球(仍为深褐色), 用乙醇洗涤, 真空干燥至恒重, 即分别制得两种固载化的阳离子钴卟啉/杂多阴离子复合催化剂CoPPW-CPS和CoPPMo-CPS (CoP代表阳离子钴卟啉, PW代表磷钨杂多阴离子, PMo代表磷钼杂多阴离子).

2.4 乙苯的分子氧催化氧化

将固体催化剂CoPPW-CPS和CoPPMo-CPS分别用于乙苯的催化氧化, 考察其催化性能. 在100 mL装有电动搅拌器的四口瓶中, 加入20 mL乙苯与0.4 g催化剂, 常压下以固定的流速通入氧气(流速为 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 于120 °C下恒温反应, 每间隔2 h取样, 用气相色谱仪鉴定产物(HP-5毛细管色谱柱, 柱温200 °C, N_2 为载气, 氢火焰离子化检测器检测), 主产物是苯乙酮(选择性在99%以上), 内标法进行定量分析(1,4-二氯苯为内标物), 计算乙苯转化为苯乙酮的产率.

反应结束后, 将反应体系冷却至室温, 抽滤, 收集固体催化剂, 用乙苯和乙醇依次浸泡, 洗涤多次, 至滤液无氧化产物的紫外特征吸收, 以保证催化剂表面无吸附的氧化产物, 然后加以回收再使用, 以考察固体催化剂的循环使用性能.

3 结果与讨论

3.1 制备固载化阳离子钴卟啉/杂多阴离子复合催化剂的化学过程

如前所述, 固载化阳离子钴卟啉/杂多阴离子复合催化剂的制备过程主要由4步组成(前2步详见文献²¹): (1) 使表面键合苯甲醛的微球与溶液中的吡咯及对二甲氨基苯甲醛发生固-液相之间的Adler反应, 实现了苯基卟啉在CPS微球表面的同步合成与固载, 制得了微球TAPP-CPS; (2) 以碘甲烷为试剂, 使微球TAPP-CPS外环的叔胺基团发生季铵化反应, 制得固载有阳离子苯基卟啉的微球TMAPP-CPS; (3) 通过与钴盐的配合反应, 将阳离子卟啉转变为阳离子钴卟啉, 制得固载化阳离子钴卟啉, 即CoTMAPP-CPS微球; (4) 凭借静电作用力, 使阳离子钴卟啉与杂多阴离子结合, 最终制得固载化阳离子钴卟啉/杂多阴离子复合催化剂CoPPW-CPS和CoPPMo-CPS. 三种功能微球(固载化阳离子卟啉、固载化阳离子钴卟啉以及固体复合催化剂)的化学结构见示意图1.

3.2 固载化阳离子钴卟啉/杂多阴离子复合催化剂的红外光谱

TAPP-CPS和TMAPP-CPS两种前体微球的化学结构已在文献²¹中得以充分表征. 图1给出两种未固载化杂多酸HPW和HPMo的红外光谱, 图2则给出固载化钴卟啉CoTMAPP-CPS、两种固载化阳离子钴卟啉/杂多阴离子复合催化剂CoPPW-CPS和CoPPMo-CPS的红外光谱.

示意图 1 三种功能化微球的化学结构图式

Scheme 1 Graphical expression of chemical structures of three kinds of functional microspheres

从图1可以观察到两种Keggin型杂多酸HPW和HPMo的典型特征吸收峰: 1624 cm^{-1} 处的峰为水分子中H—O键的弯曲振动吸收; 1050–1100 cm^{-1} 处的峰为P—O单键的伸缩振动吸收; 900–1000 cm^{-1} 处的峰为W=O和Mo=O双键的伸缩振动吸收; 780–900 cm^{-1} 处的峰为桥键Mo—O—Mo或W—O—W的伸缩振动吸收。

在图2中固载化阳离子卟啉微球TMAPP-CPS的红外谱图中, 除显示卟啉骨架的诸特征振动峰外, 在949 cm^{-1} 处显示出卟啉内环即吡咯环上的N—H键面内伸缩振动吸收峰, 但在固载化阳离子

钴卟啉即CoTMAPP-CPS微球的红外谱图中, 该吸收峰已消失, 这是形成钴卟啉的根本性标志。

比较图2中两种复合催化剂与固载化阳离子钴卟啉CoTMAPP-CPS的谱图, 可以发现, 固载化阳离子钴卟啉/杂多阴离子复合催化剂的红外光谱是CoTMAPP-CPS的谱峰与杂多酸谱峰相结合的结果, 即在CoTMAPP-CPS的谱线上增加了如上所分析的杂多酸的诸特征吸收峰. 红外光谱数据充分表明, CPS微球固载的阳离子钴卟啉已经与杂多阴离子相结合, 形成了固载化的阳离子钴卟啉/杂多阴离子复合催化剂。

图1 两种杂多酸HPW和HPMo的红外光谱
Fig.1 Infrared spectra of two heteropolyacids HPW and HPMo

HPW: $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$; HPMo: $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

图2 TMAPP-CPS、CoTMAPP-CPS、CoPPW-CPS和CoPPMo-CPS的红外光谱
Fig.2 Infrared spectra of TMAPP-CPS, CoTMAPP-CPS, CoPPW-CPS, and CoPPMo-CPS

3.3 固载化钴卟啉/杂多阴离子复合催化剂在分子氧氧化乙苯过程中的催化特性

3.3.1 固载化阳离子钴卟啉的催化活性

在2.4节所述的氧化体系中, 分别加入不同质量的微球CoTMAPP-CPS, 以氧气为氧化剂, 常压下分别进行乙苯的催化氧化过程, 同时也进行了不加催化剂的空白实验, 图3给出几个反应体系中苯乙酮的产率随反应时间的变化曲线。

图3中显示, 不加催化剂的体系, 基本无反应发生, 而加有催化剂CoTMAPP-CPS微球的体系, 都有苯乙酮产生, 且苯乙酮产率随时间的延长而迅速提高。结果表明, 固载化的阳离子钴卟啉CoTMAPP-CPS能有效地催化分子氧氧化乙苯的氧化过程, 将乙苯高选择性地转化为苯乙酮(见2.4部分)。与其它钴卟啉催化的分子氧氧化烃类物质的氧化反应一样, CoTMAPP-CPS催化下的乙苯氧化反应也应该具有自由基链式反应的历程, 金属卟啉首先与分子氧结合, 进而形成高价金属-氧活性中间体, 从而开启自由基链式反应,²³⁻²⁵ 使氧化反应不断地循环进行, 形成产物苯乙酮。

3.3.2 固载化钴卟啉/杂多阴离子复合催化剂的催化特性

使用钴卟啉固载密度为 $60 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 的微球CoTMAPP-CPS, 按2.3节所述的步骤和物料比制备2种复合催化剂CoPPW-CPS和CoPPMo-CPS。可以认为, 在复合催化剂中, 阳离子钴卟啉与杂多阴离子以等电荷相复合。将质量均为0.4 g的三种固体催化剂CoTMAPP-CPS、CoPPW-CPS和CoPPMo-CPS, 加入到2.4节所述的氧化体系中, 在相同的反应条

件下分别进行乙苯的催化氧化反应, 考察它们的催化性能。需要指出的是, 基于上述“等电荷相复合”考虑, 经计算, 三种氧化反应体系中所加入的净的钴卟啉物质质量分别为CoTMAPP-CPS体系, 24 μmol ; CoPPW-CPS体系, 21 μmol ; CoPPMo-CPS体系, 22 μmol 。显然, 在三种反应体系中所加入的钴卟啉物质质量差别不是很大。

另外, 本研究也将杂多阴离子与固载化阳离子卟啉TMAPP-CPS相复合, 得到两种单纯固载有杂多阴离子的微球PPW-CPS和PPMo-CPS, 将它们也分别加入到乙苯氧化体系中, 考察了它们的催化性能。

将上述5种体系分为两组, 图4A(磷钨类及钴卟啉)与图4B(磷钼类及钴卟啉)分别给出各氧化体系中苯乙酮产率随时间的变化曲线。

图4清楚地显示出如下几点。(1) 对于分子氧氧化乙苯的反应, 单纯固载有杂多阴离子的微球PPW-CPS和PPMo-CPS没有催化活性。(2) 固载化阳离子钴卟啉CoTMAPP-CPS则具有明显的催化活性(见3.3.1节的分析)。(3) 复合催化剂的催化活性明

图3 以CoTMAPP-CPS为催化剂时苯乙酮产率随时间的变化曲线

Fig.3 Variation curves of acetophenone yield with time using CoTMAPP-CPS as catalyst

temperature: 120 °C; dioxygen pressure: ordinary pressure

图4 复合催化剂与钴卟啉催化剂活性比较

Fig.4 Catalytic activity comparison between composite catalysts and cobalt porphyrins

temperature: 120 °C; used amount of catalyst: 0.4 g; dioxygen pressure: ordinary pressure

显高于固载化阳离子钴卟啉 CoTMAPP-CPS: 使用 CoPPW-CPS 的体系, 反应 12 h, 苯乙酮的产率为 30.1%, 而使用 CoTMAPP-CPS 的体系, 苯乙酮的产率为 17.2%, 显然, 复合催化剂 CoPPW-CPS 的催化效率比钴卟啉催化剂 CoTMAPP-CPS 提高了 75%; 使用 CoPPMo-CPS 的体系, 反应 12 h, 苯乙酮的产率为 24.2%, 显然, 复合催化剂 CoPPMo-CPS 的催化效率比钴卟啉催化剂 CoTMAPP-CPS 提高了 41%。(4) 含磷钨杂多阴离子的复合催化剂 CoPPW-CPS 的活性高于含磷钼杂多阴离子的复合催化剂 CoPPMo-CPS。

显然, 在复合催化剂中的结构中, 固载化的杂多阴离子不具有催化活性, 起催化作用的组分是钴卟啉; 但是, 复合催化剂中的杂多阴离子却能大幅度提高钴卟啉的催化活性, 与文献²²报道的事实相符。杂多阴离子之所以能提高钴卟啉的催化活性, 其机理在于: (1) 杂多阴离子与阳离子金属卟啉之间的结合(结合力为静电相互作用)所产生的立体空间效应, 可有效地保护金属卟啉催化剂, 使其免受氧化而失活,²² 从而使钴卟啉稳定地保持高活性; (2) 杂多阴离子对高价态的 Co(III) 可能具有良好的保护作用,²⁶ 这对稳定钴卟啉的高活性也有一定的作用。因此, 将固载化的阳离子金属卟啉与杂多阴离子相复合, 是发展高性能非均相金属卟啉催化剂的新途径。

3.4 对复合催化剂催化性能的主要影响因素

3.4.1 温度的影响

使用复合催化剂 CoPPW-CPS, 固定其它反应条件, 在 90–120 °C 的范围内改变反应温度, 进行了乙苯的催化氧化反应, 图 5 给出了不同温度下苯乙酮产率随时间的变化曲线。由图 5 看到, 随着温度的提高, 反应速率加快, 使得相同时间内苯乙酮产率增大。90 °C 的温度下, 反应 12 h, 苯乙酮产率仅为 12.4%; 而在 120 °C 的温度下, 苯乙酮产率为 30.1%, 增大了 2.5 倍。但考虑到交联聚苯乙烯的玻璃化转变温度约为 100 °C, 故反应温度不能过高, 应该控制在 110–120 °C 范围。本研究在 120 °C 下进行的实验中, 催化剂微球形貌保持良好, 未发生变形及破碎现象。

3.4.2 催化剂用量的影响

使用复合催化剂 CoPPW-CPS, 固定其它反应条件, 改变固体催化剂的投加量, 即改变钴卟啉的实际用量(μmol), 考察了复合催化剂用量对乙苯催化

图 5 不同温度下苯乙酮产率随反应时间的变化曲线

Fig.5 Variation curves of acetophenone yield with reaction time under different temperatures

amount of catalyst used: 0.4 g; dioxygen pressure: ordinary pressure

氧化反应的影响。图 6 给出 CoPPW-CPS 投加量发生变化时, 苯乙酮产率随时间的变化曲线。基于复合催化剂中阳离子钴卟啉与杂多阴离子“等电荷相复合”的考虑, 计算出图 6 各体系中钴卟啉 CoP 的用量, 图 7 给出反应 12 h 时, 苯乙酮产率与钴卟啉 CoP 用量的关系曲线。

从图 6 和图 7 可以清楚地看到, 在固体催化剂加入量较低时, 随着复合催化剂 CoPPW-CPS 加入量的增加, 即随着催化组分钴卟啉 CoP 的用量的增大, 苯乙酮的产率迅速增大; 当钴卟啉 CoP 的用量增大至 21 μmol 时(复合催化剂的投加量为 0.4 g), 苯乙酮的产率出现最大值, 反应 12 h 的产率为 30.1%; 再继续增大钴卟啉用量时, 苯乙酮的产率则呈现下降的趋势。显然, 体系中金属卟啉催化剂的过量加入, 对催化剂的活性产生了抑制作用, 已有研究者

图 6 CoPPW-CPS 加入量不同时苯乙酮产率随反应时间的变化曲线

Fig.6 Variation curves of acetophenone yield with reaction time with different added amount of CoPPW-CPS
temperature: 120 °C; dioxygen pressure: ordinary pressure

图7 苯乙酮产率随钴卟啉 CoP 用量的变化曲线

Fig.7 Variation curves of acetophenone yield with used amount of cobalt porphyrin CoP

temperature: 120 °C; reaction time: 12 h;
dioxxygen pressure: ordinary pressure

图8 复合催化剂 CoPPW-CPS 的循环使用性能

Fig.8 Effect of reused number on catalyst activity of CoPPW-CPS

temperature: 110 °C; reaction time of each cycle: 12 h

以及我们前期的研究都发现了类似的规律,²⁷⁻²⁹ 这似乎是金属卟啉催化体系的共同特性, 明显不同于一般类型的催化剂体系, 对于仿生催化剂出现的此种规律, 其微观原因有待进一步深入研究。

3.5 催化剂的循环使用性能

复合催化剂 CoPPW-CPS 在使用完毕后, 用乙苯和无水乙醇依次浸泡, 反复洗涤, 除去吸附在表面的氧化产物, 真空干燥, 在相同反应条件下并采用最佳投加量, 于 110 °C 下重复用于乙苯的催化氧化。图 8 给出 7 次循环实验中, 反应 12 h 后苯乙酮产率的变化情况。从图中看到, 除首次使用后催化剂的活性有较大程度的下降外(从 24.2% 降至 21.7%), 在其余的循环使用过程中, 苯乙酮的产率保持稳定 (~22.2%), 且催化剂活性还有缓慢上升的趋势; 固体催化剂 CoPPW-CPS 的颜色一直保持暗褐色, 用原子吸收光谱法测定其表面的钴含量, 未发现有变

化, 表明复合催化剂 CoPPW-CPS 在循环使用过程中性能较为稳定。

4 结 论

本文以在 CPS 微球表面同步合成与固载的阳离子苯基卟啉为出发物质, 通过配合反应制备了固载化的阳离子苯基钴卟啉, 在此基础上, 凭借静电相互作用, 使固载化阳离子苯基钴卟啉与 Keggin 型磷钨酸及磷钼酸的杂多阴离子相结合, 制得了固载化的阳离子钴卟啉与杂多阴离子的复合催化剂, 并将该固体复合催化剂用于分子氧氧化乙苯的氧化反应, 较深入地考察了其催化特性。固载化阳离子钴卟啉可有效地催化分子氧氧化乙苯的氧化反应, 将乙苯高选择性地转化为苯乙酮, 但氧化过程中会不可避免地被氧化, 降低催化活性; 复合催化剂的结构组分中, 杂多阴离子没有催化活性, 起催化作用的组分为钴卟啉, 但杂多阴离子可有效地保护钴卟啉, 使免于被氧化, 使其显示出稳定的高催化活性, 复合催化剂的催化效率比单纯的固载化阳离子钴卟啉要高出 75%。复合催化剂具有最适宜的投加量, 过量催化剂加入, 会抑制其催化活性。本研究为进一步提高金属卟啉仿生催化剂的性能提供了新途径。

References

- (1) Rahiman, A. K.; Bharathi, K. S.; Sreedaran, S.; Rajesh, K.; Narayanan, V. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 1810. doi: 10.1016/j.ica.2008.08.019
- (2) Ma, J. J.; Wu, J.; Gu, J.; Liu, L.; Zhang, D. G.; Xu, X. Y.; Yang, X. J.; Tong, Z. W. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, 357, 95. doi: 10.1016/j.molcata.2012.01.025
- (3) Rahiman, A. K.; Rajesh, K.; Bharathi, K. S.; Sreedaran, S.; Narayanan, V. *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, 314, 216. doi: 10.1016/j.apcata.2006.08.018
- (4) Machado, G. S.; Castro, K. A. D. F.; Wypych, F.; Nakagaki, S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 283, 99. doi: 10.1016/j.molcata.2007.12.009
- (5) Zhao, P.; Huang, J. W.; Ji, L. N. *Spectrochim. Acta Part A* **2012**, 88, 130. doi: 10.1016/j.saa.2011.12.017
- (6) Serwicka, E. M.; Poltowicz, J.; Bahrnowski, K.; Olejniczak, Z.; Jones, W. *Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, 275, 9. doi: 10.1016/j.apcata.2004.07.005
- (7) Ye, T. X.; Ye, S. L.; Chen, D. M.; Chen, Q. A.; Qiu, B.; Chen, X. *Spectrochim. Acta Part A* **2012**, 86, 467. doi: 10.1016/j.saa.2011.10.070
- (8) Moghadam, M.; Tangestaninejad, S.; Mirkhani, V.;

- Mohammadpoor-Baltork, I.; Moosavifaret, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *302*, 68. doi: 10.1016/j.molcata.2008.11.036
- (9) Rahiman, A. K.; Rajesh, K.; Bharathi, K. S.; Sreedaran, S.; Narayanan, V. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1491. doi: 10.1016/j.ica.2008.07.011
- (10) Poltowicz, J.; Serwicka, E. M.; Bastardo-Gonzalez, E.; Jones, W.; Mokaya, R. *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, *218*, 211. doi: 10.1016/S0926-860X(01)00647-0
- (11) Vinhado, F. S.; Prado-Manso, C. M. C.; Sacco, H. C.; Iamamoto, Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *174*, 279. doi: 10.1016/S1381-1169(01)00200-X
- (12) Huang, G.; Guo, C. C.; Tang, S. S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *261*, 125. doi: 10.1016/j.molcata.2006.08.014
- (13) Mirkhani, V.; Moghadam, M.; Tangestaninejad, S.; Bahramian, B. *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, *311*, 43. doi: 10.1016/j.apcata.2006.05.043
- (14) Poltowicz, J.; Pamin, K.; Haber, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *257*, 154. doi: 10.1016/j.molcata.2006.04.070
- (15) Halma, M.; Bail, A.; Wypych, F.; Nakagaki, S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *243*, 44. doi: 10.1016/j.molcata.2005.08.019
- (16) Nakagaki, S.; Halma, M.; Bail, A.; Arizaga, G. G. C.; Wypych, F. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *281*, 417. doi: 10.1016/j.jcis.2004.08.098
- (17) Kim, H.; Jung, J. C.; Park, D. R.; Baek, S. H.; Song, I. K. *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, *320*, 159. doi: 10.1016/j.apcata.2007.01.034
- (18) Yuan, C. Y.; Chen, J. *Chin. J. Catal.* **2011**, *32*, 1191. doi: 10.1016/S1872-2067(10)60236-7
- (19) Gao, S. Y.; Cao, R.; Yan, C. P. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *324*, 156. doi: 10.1016/j.jcis.2008.05.011
- (20) Souza, A. L.; Marques, L. A.; Eberlin, M. N.; Nascente, P. A. P.; Junior, P. S. P. H.; Leite, F. L.; Rodrigues-Filho, U. P. *Thin Solid Films* **2012**, *520*, 3574. doi: 10.1016/j.tsf.2011.12.069
- (21) Gu, L. Y.; Gao, B. J.; Fang, X. L. *Chemistry* **2012**, *75* (12), 1114. [顾来沅, 高保娇, 房晓琳. 化学通报, **2012**, *75* (12), 1114.]
- (22) Santos, I. C. M. S.; Rebelo, S. L. H.; Balula, M. S. S.; Martins, R. R. L.; Pereira, M. M. M. S.; Simões, M. M. Q.; Neves, M. G. P. M. S.; Cavaleiro, J. A. S.; Cavaleiro, A. M. V. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *231*, 35. doi: 10.1016/j.molcata.2004.12.021
- (23) Haber, J.; Pamin, K.; Poltowicz, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *224*, 153. doi: 10.1016/j.molcata.2004.07.031
- (24) Guo, C. C.; Chu, M. F.; Liu, Q.; Liu, Y.; Guo, D. C.; Liu, X. Q. *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *246*, 303. doi: 10.1016/S0926-860X(03)00061-9
- (25) Tang, H.; Shen, C. G.; Lin, M. R.; Sen, A. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300–302*, 1109.
- (26) Kharat, A. N.; Pendleton, P.; Badalyan, A.; Abedini, M.; Amini, M. M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *175*, 277. doi: 10.1016/S1381-1169(01)00234-5
- (27) Guo, C. C.; Liu, X. Q.; Liu, Y.; Liu, Q.; Chu, M. F.; Zhang, X. B. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *192*, 289. doi: 10.1016/S1381-1169(02)00449-1
- (28) Chen, Y. J.; Gao, B. J.; Tian, P.; Ma, Y. X. *Acta Chim. Sin.* **2011**, *69*, 1337. [陈英军, 高保娇, 田 鹏, 马云霞. 化学学报, **2011**, *69*, 1337.]
- (29) Huang, G.; Luo, J.; Deng, C. C.; Guo, Y. A.; Zhao, S. K.; Zhou, H.; Wei, S. *Appl. Catal. A: Gen.* **2008**, *338*, 83. doi: 10.1016/j.apcata.2007.12.027