

文章编号: 1001-3555(2007)06-0566-06

非均相 Schiff 碱铬(III)配合物的合成及 催化苯乙烯环氧化性能的研究

王晓丽^{1,2}, 吴功德^{1,2}, 郭启文³, 李军平¹, 赵宁¹, 魏伟^{1*}, 孙予罕¹

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3. 肥城阿斯德化工有限公司, 山东 肥城 271601)

摘要: 将丙氨酸水杨醛 Schiff 碱铬(III)配合物嫁接到了介孔分子筛 MCM-41 上, 并利用 FTIR、UV-Vis、XRD、N₂ 吸附和元素分析对所制备的非均相配合物结构进行了表征. 以 30% 的 H₂O₂ 为氧化剂, 考察其对苯乙烯环氧化反应的催化性能. 结果表明, 均相配合物非均相化后, 其催化活性明显提高. 在较优的反应条件下, 苯乙烯转化率可达 75.5%, 此时苯基环氧乙烷的选择性为 68.5%, 且该非均相催化剂重复使用四次后仍保持较高的催化活性.

关键词: 非均相; 丙氨酸; Schiff 碱; 苯乙烯; 环氧化

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

苯基环氧乙烷(又称环氧苯乙烷)是合成医药和精细化学品的重要中间体, 目前的生产工艺主要采用卤醇法. 但该法的能耗、物耗较高, 且污染严重, 因而在温和的条件下直接催化苯乙烯环氧化的研究越来越受到重视^[1]. Schiff 碱金属配合物, 以其较好的载氧、抗菌能力和模拟金属酶的催化作用而逐渐成为目前的研究热点^[2]. 其中氨基酸-水杨醛 Schiff 碱金属配合物因氨基酸类化合物的手性功能, 在不对称合成和环氧化反应中显示出了较好的催化性能^[3-5]. 然而均相催化剂不可避免地存在产物分离和催化剂重复使用等问题, 因此研制高效的非均相催化剂, 特别是将已知高活性的均相催化剂非均相化, 构成了一个广泛的研究领域^[6]. 为此, 本文将高效的丙氨酸水杨醛 Schiff 碱铬(III)配合物嫁接到了介孔分子筛 MCM-41 上. 并以所得的非均相配合物为催化剂, 以 30% 的 H₂O₂ 为氧化剂催化苯乙烯环氧化, 比较了均相配合物非均相化前后催化性能的差异, 并对其原因进行了深入的探讨; 同时详细地考察了该非均相催化剂在苯乙烯环氧化反应中的催化性能和重复使用性能.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Rigaku Dmax-rA 型 X-光衍射仪; VarioEL 型元

素分析仪; ARL-3520 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪; ASP 2000 型自动物理吸附仪; Nicolet Magna 550-II 型红外光谱仪(KBr 压片); Shimadzu UV-2101PC 型紫外可见光谱仪. 所用试剂均为市售分析纯.

1.2 催化剂的制备

1.2.1 MCM-41 按文献[7]合成, 3-氨丙基三乙氧基硅烷修饰的 MCM-41 按文献[8]合成.

1.2.2 丙氨酸水杨醛 Schiff 碱铬配合物(Cr(Sal-Ala))的合成 均相铬配合物按文献[9]合成. 将 1.78 g(20 mmol)丙氨酸溶于 30 mL 的去离子水中, 然后在搅拌条件下缓慢滴加溶有 2.12 g(20 mmol)水杨醛的 30 mL 无水乙醇液. 80 °C 下回流 3 h. 接着用适量的 NaOH 调节溶液成中性, 再滴加溶有 5.33 g(20 mmol)氯化铬的 30 mL 无水乙醇液, 继续搅拌回流 6 h 后, 将混合物冷却至室温, 滤出绿色沉淀物, 在无水乙醇中进行重结晶. 元素分析(%), C₁₀H₉NO₃Cr 实测值(计算值): C, 49.35(49.38); H, 3.72(3.70); N, 5.80(5.76); Cr, 21.42(21.40); N、Cr 摩尔比: 1.01(1.00).

1.2.3 均相 Schiff 碱铬(III)配合物的固载化 由于中心离子 Cr 的配位不饱和性, 均相配合物可以通过与 3-氨丙基三乙氧基硅烷修饰的 MCM-41(APTES-MCM-41)上的 N 氨基电子配位而嫁接到载体上^[10].

收稿日期: 2006-12-15; 修回日期: 2007-03-19.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(No. 2005CB221402).

作者简介: 王晓丽, 女, 1980 年生, 博士研究生.

* 通讯联系人, 电话: 0351-4049612; E-mail: weiwei@sxicc.ac.cn, wangxiaoli212@126.com

典型的实验操作: 将四等份 APTES-MCM-41 (1 g) 依次加入含有适量 (0.5、1.0、1.5、2.0 g) Cr(Sal-Ala) 的甲苯溶液中, N_2 保护下搅拌回流 10 h, 冷却至室温, 减压抽滤, 所得的固体样品用无水乙醇和乙腈 (1:1 V/V) 索氏抽提 24 h 以脱除吸附在载体表面的均相铬配合物. 将样品在 60 °C 下真空干燥过夜, 得淡绿色粉末, 即为所需的非均相 Schiff 碱铬配合物, 记作 Cr(Sal-Ala)-MCM-41(X), X 指代该非均相催化剂中金属 Cr 的质量百分含量, 经 ICP 测定 X 值分别为: 1.93、2.15、2.30 和 2.52.

1.3 催化氧化反应

向 100 mL 的带有聚四氟内衬的不锈钢反应釜中加入 2.72 g (25 mmol) 的苯乙烯、10 mL 的溶剂和 0.25 g 的非均相催化剂或 0.5 mol% 的均相催化剂 (相对于苯乙烯), 室温下在磁力搅拌器上搅拌 10 min, 然后在 5 min 内把温度升高至指定温度, 再加入所需量的 30% H_2O_2 . 反应进行一段时间后, 冷却、过滤出催化剂. 滤液送至上海海欣色谱有限公司生产的 GC-920 气相色谱仪上用归一法进行分析, N_2 气作为载气, FID 检测器, HP-5 毛细管柱, 初温, 50 °C; 升温速率, 10 °C/min; 载气流速, 4 mL/min.

2 结果和讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 光谱分析 FTIR 表征结果表明: 均相丙氨酸水杨醛 Schiff 碱铬配合物分别在 1621 cm^{-1} 、 1570 cm^{-1} 、 1400 cm^{-1} 、 1332 cm^{-1} 处出现了 $\nu_{(C=N)}$ 、 $\nu_{as(COO^-)}$ 、 $\nu_{s(COO^-)}$ 、 $\nu_{(ph-O)}$ 的特征吸收峰^[11,12], 同时在 661 cm^{-1} 、 612 cm^{-1} 、 463 cm^{-1} 处分别出现了 Cr-O(酚基氧)、Cr-O(羰基氧)、Cr-N(亚氨基氮) 的伸缩振动吸收峰^[9,11], 证实均相配合物已被成功地制备. 当均相配合物嫁接到 MCM-41 上后, 部分均相铬配合物的吸收峰被较强的分子筛骨架振动峰所覆盖, 但上述的特征峰均清晰可见 (见图 1), 说明非均相化过程较为成功. 但强度有所降低, 这主要是铬配合物的含量较低的缘故.

UV-Vis 表征结果表明: 均相铬配合物分别在 382 nm 和 600 nm 出现了两个 Schiff 金属配合物的特征吸收峰, 382 nm 的吸收谱带归属于配合物中的电荷转移吸收, 600 nm 的吸收谱带归属于配合物中金属的 d-d 跃迁^[13]. 与红外光谱类似, 均相配合物嫁接到 MCM-41 上后, 虽然特征峰强度有所降低,

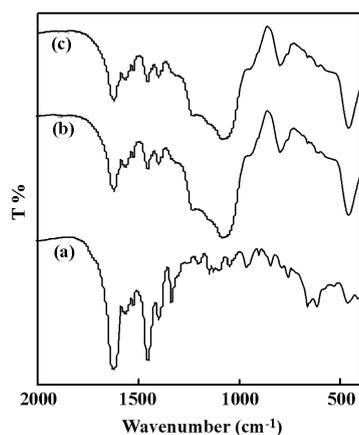


图 1 样品的红外光谱

Fig. 1 FTIR spectra of (a) Cr(Sal-Ala); (b) Cr(Sal-Ala)-MCM-41(2.30); (c) used Cr(Sal-Ala)-MCM-41(2.30) 但峰位置基本没变 (见图 2), 从而紫外光谱进一步证实了合成产物为所设计的目标配合物 (见图式 1). 对于具有不同嫁接量的非均相配合物而言, 由于铬配合物的含量相差较小, 其 FTIR 和 UV-Vis 谱图均未见明显差异.

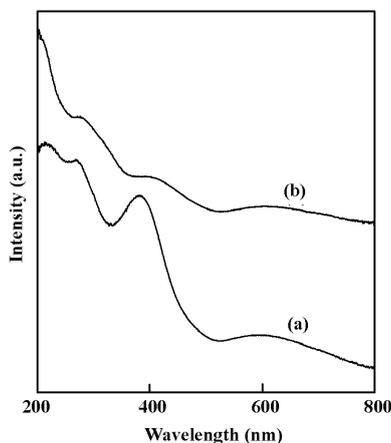
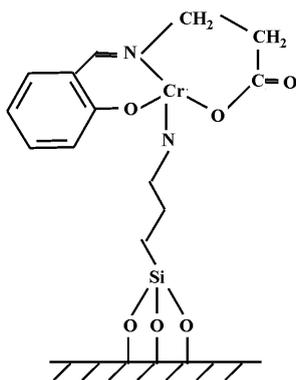


图 2 样品的紫外-可见光谱

Fig. 2 UV-Vis spectra of (a) Cr(Sal-Ala); (b) Cr(Sal-Ala)-MCM-41(2.30)

2.1.2 物相结构分析 由表面修饰前后样品的 XRD 谱图可知, 合成的 MCM-41 显示一个强的 (100) 衍射峰, 此外还有 (110)、(200) 两个弱衍射峰, 表明其孔道具有六方对称性. 进一步嫁接均相配合物后, (100) 衍射峰强度有所降低, 而其它两个衍射峰消失了 (见图 3), 这主要由于载体表面嫁接了有机基团而导致了局部有序性的降低^[14]. 而且 (100) 衍射峰的位置向低 2θ 角方向位移, 表明晶胞参数变大 (见表 1), 也说明有机基团主要嫁接于介孔分子筛 MCM-41 的内表面^[15]. 此外, 根据 IU-



图式 1 非均相铬配合物的结构

Scheme 1 Structure of heterogenised chromium complex

PAC 定义, 表面修饰前后样品的低温 N_2 吸附脱附等温线均呈现出典型的 IV 型, 表明母体 MCM-41 的介孔结构并没有因为有机基团的修饰而被破坏^[16]. 然而其比表面有一定程度的下降(见表 1), 主要由

表 1 样品的物相参数

Table 1 Textural properties of the samples

Samples	Unit cell parameter ^a \bar{a} (nm)	BET surface area ($m^2 g^{-1}$)	Pore size ^b (nm)
MCM-41	3.98	1150	2.76
Cr(Sal-Ala)-MCM-41(1.93)	4.25	612	2.23
Cr(Sal-Ala)-MCM-41(2.15)	4.43	585	2.18
Cr(Sal-Ala)-MCM-41(2.30)	4.57	520	2.15
Cr(Sal-Ala)-MCM-41(2.52)	4.71	507	2.09

^a $\bar{a} = 2d_{100}/3^{1/2}$; ^b Calculated by the BJH method from the desorption isotherm.

2.2 催化性能研究

2.2.1 均相配合物与非均相配合物催化性能的比较
由表 2 可知, 当非均相配合物为催化剂时, 苯乙烯的转化率最高可达为 75.5%, 此时苯基环氧乙烷的选择性为 68.5%. 而在相同条件下, 均相配合物为催化剂时的苯乙烯转化率仅为 30.2%, 苯基环氧乙烷选择性为 16.9%. Belal 等^[18] 曾报道: 在均相 Schiff 碱配合物的催化体系中, 单位体积内活性组分的浓度较高, 易两两二聚形成非活性的二聚物. 那么, 相对于均相配合物而言, 非均相配合物较高的催化活性可能是载体高比表面的分散作用所致. 而且我们还发现: 均相铬配合物在载体上的嫁接量有一个最佳值, 过量地嫁接均相铬配合物, 所得的非均相催化剂的催化活性反而降低, 这与 Lau^[19] 等报道的结果类似. 说明即使对于非均相配合物而言, 若单位比表面上活性组分浓度过高, 也有形成

于介孔分子筛内壁嫁接了有机基团的缘故^[17], 这与样品的 XRD 表征结果相符.

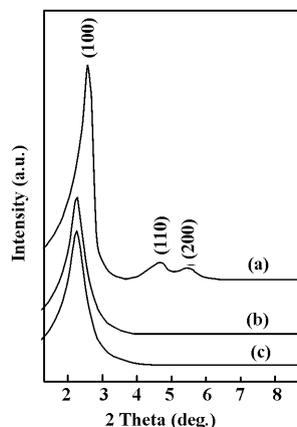


图 3 样品的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of (a) MCM-41; (b) Cr(Sal-Ala)-MCM-41(2.30); (c) used Cr(Sal-Ala)-MCM-41(2.30)

非活性二聚物的倾向. 由此可见, 利用载体高比表面的分散效应, 在载体上引入恰当数量的均相配合物使单位活性组分浓度降低, 则形成非活性的聚合物的机会降低, 是非均相催化剂活性增加的一个重要原因.

表 2 不同催化剂的催化活性

Table 2 Catalytic performance of different samples

Catalysts	Con. (mol%)	Sel. (mol%)
blank	12.2	2.7
Cr(Sal-Ala)	30.2	16.9
Cr(Sal-Ala)-MCM-41(1.93)	52.5	55.7
Cr(Sal-Ala)-MCM-41(2.15)	60.6	62.0
Cr(Sal-Ala)-MCM-41(2.30)	75.5	68.5
Cr(Sal-Ala)-MCM-41(2.52)	66.7	65.4

^a H_2O_2 100 mmol, CH_3CN 10 mL, $0^\circ C$, 4 h.

2.2.2 条件参数对非均相催化剂活性的影响 一般认为, 苯乙烯环氧化过程中主要发生两类反应, 其主反应是苯乙烯环氧化生成苯基环氧乙烷, 而环氧化产物又会进一步开环生成苯乙醛或苯乙酮及其深度氧化产物苯乙酸等; 另一个反应是苯乙烯氧化裂解生成苯甲醛及其深度氧化产物苯甲酸等^[20]. 所以, 研究苯乙烯环氧化反应的主要任务是寻找合适的催化剂及反应条件, 以使苯乙烯高选择性地生成苯基环氧乙烷, 而使其他副产物的生成量降至最低. 我们以 Cr(Sal-Ala)-MCM-41(2.30) 为例详细考察了条件参数对该非均相催化剂催化活性的影响.

由表3可知, 在我们设计的反应体系中, 溶剂效应相当显著. 溶剂极性越强, 环氧化效果越好. 强极性的乙腈对苯乙烯环氧化反应最为有利. 有文献报道这是由于极性溶剂条件下, H_2O_2 过氧键容易异裂, 从而使苯乙烯氧化反应向生成目标产物苯基环氧乙烷的方向进行^[21]. 同时乙腈又易与 H_2O_2 作用生成 $CH_3C(NH)OOH$ 中间体, 这类中间产物是良好的供氧体^[22], 这些均有利于环氧化反应的进行. 因此在下述实验中, 均采用乙腈为溶剂.

表3 溶剂对苯乙烯环氧化反应的影响

Table 3 Effect of solvent on the epoxidation of styrene

Solvents	Con. (mol%)	Sel. (mol%)
CH_3COCH_3	40.2	15.7
DMF	51.5	32.5
CH_2Cl_2	63.7	40.6
CH_3OH	60.1	45.8
CH_3CN	75.5	68.5

^a H_2O_2 100 mmol, Solvent 10 mL, 0 °C, 4 h.

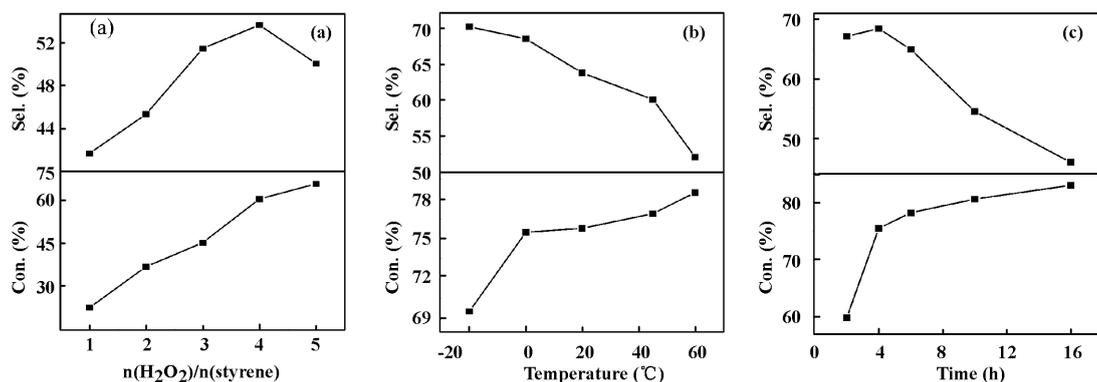


图4 条件参数对苯乙烯环氧化反应的影响

Fig. 4 Effect of the condition parameters on the epoxidation of styrene

2.2.3 催化剂的重复使用性能 以 Cr(Sal-Ala)-MCM-41(2.30) 为例, 在最佳的反应条件下考察非

首先, 固定反应时间 4 h, 反应温度 0 °C, 考察氧化剂(H_2O_2)用量对反应结果的影响. 由图 4a 可知, 随氧化剂用量的增加, 开始阶段苯乙烯转化率和苯基环氧乙烷选择性均呈上升趋势, 当 H_2O_2 与苯乙烯的摩尔比($n(H_2O_2)/styrene$)为 4 时, 达到最大值, 进一步增加氧化剂用量, 苯基环氧乙烷选择性下降, 这可能由于过量的氧化剂把已生成的环氧化物深度氧化成了其它副产物. 因此, 在该反应体系中, $n(H_2O_2)/styrene$ 为 4 时最为理想. 接着, 固定 $n(H_2O_2)/styrene$ 为 4, 反应时间 4 h, 考察反应温度对反应结果的影响. 由图 4b 可知, 在反应温度从 -20 °C 升高到 0 °C 的过程中, 苯乙烯转化率急速上升, 这可能由于该反应是在多相催化体系下进行, 反应温度升高则有利于反应物与催化剂间的接触, 从而使苯乙烯转化率提高. 然而继续升高温度, 苯乙烯转化率升高的趋势变缓, 而目标产物苯基环氧乙烷的选择性大幅度下降, 说明: 相对于苯乙烯环氧化过程而言, 过高的反应温度更有利于其它副反应的进行. 图 4c 在以上实验的基础上 ($n(H_2O_2)/styrene = 4$, 温度: 0 °C), 进一步研究了反应时间对反应结果的影响. 结果表明, 当反应时间为 4 h 时, 反应已基本达到平衡, 这说明苯乙烯环氧化反应进行得较快. 继续延长反应时间对苯乙烯转化率影响不大, 但苯基环氧乙烷的选择性急速下降, 说明过长的反应时间仅会增加已生成的苯基环氧乙烷进一步开环生成副产物的机会. 通过以上实验, 该非均相催化剂对苯乙烯环氧化反应的最佳条件应为: $n(H_2O_2)/styrene = 4$, 反应温度 0 °C, 反应时间 4 h.

均相催化剂的重复使用性能. 使用过的催化剂用去离子水和无水乙醇清洗, 在 60 °C 下真空干燥过夜,

再用于反应中,且反应条件保持不变,结果列于表 4. 由表 4 可知,该非均相催化剂重复使用 4 次后仍具有较高的催化活性. 而对重复使用 4 次后的非均相催化剂进行 FTIR 和 XRD 表征可知,回收的催化剂仍然保持 Schiff 碱配合物完整的配位结构,而且六方晶格的介孔结构也没有被破坏(见图 1 和图 3). 经 ICP 测定该回收的催化剂中金属铬含量仍在 2.0% 左右,则金属配合物的降解和流失并非是影响催化活性的降低的主要原因. 可见在我们所采用的较温和的反应条件下,该非均相催化剂具有相对较好的稳定性,是真正意义上的非均相催化剂.

表 4 催化剂的重复使用性能

Table 4 Catalytic performance of reused catalyst

Recycle runs	Con. (mol%)	Sel. (mol%)
1	75.5	68.5
2	72.0	67.1
3	68.4	62.2
4	65.7	59.4

^a H₂O₂ 100 mmol, CH₃CN 10 mL, 0 °C, 4 h.

3 结 论

我们成功地合成了非均相氨基酸水杨醛 Schiff 碱铬(III)配合物,由于载体 MCM-41 高比表面的分散效应使该非均相催化剂比其均相配合物表现出了更高的催化活性. 在 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{styrene}) = 4$, 温度 0 °C, 时间 4 h 的最佳反应条件下,苯乙烯的转化率最高可达 75.5%, 苯基环氧乙烷的选择性为 68.5%. 同时,该催化体系具有反应条件温和、污染小、催化剂可重复使用等优点,是一个优良的催化氧化体系.

参考文献:

[1] Zeng Ruo-sheng (曾若生), Zan Yong-gong (詹拥共), Yang Ying-ying (杨莹莹), *et al. Appl. Chem. Ind. (China)* (应用化工) [J], 2006, **35**(2): 139 ~ 141

[2] Yuan Shu-jun (袁淑军), Lv Chun-xu (吕春绪), Cai Chu (蔡 春). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2003, **17**(1): 14 ~ 17

[3] He Yu-feng (何玉凤), Wang Rong-min (王荣民), Su Bi-tao (苏碧桃), *et al. J. Northwest Normal Univer. (Natural Science)* (China) (西北师范大学学报(自

然科学版)) [J], 1998, **34**(3): 97 ~ 102

[4] Wang R M, Hao C J, Wang Y P, *et al. J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 1999, **147**: 173 ~ 178

[5] Duan Zong-fan (段宗范), Wang Rong-min (王荣民), Xia Chun-gu (夏春谷), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2005, **19**(5): 383 ~ 387

[6] Karandikar P, Dhanya K C, Deshpande S, *et al. Catal. Commun.* [J], 2004, **5**: 69 ~ 74

[7] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al. Nature.* [J], 1992, **359**: 710 ~ 712

[8] Carvalho W A, Wallau M, Schuchardt U. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 1999, **144**: 91 ~ 99

[9] Shanthi R, Nagaraja K S, Udupa M R. *Inorg Chem Acta* [J], 1987, **133**: 211 ~ 215

[10] Zhou X G, Yu X Q, Huang J S, *et al. Chem. Commun.* [J], 1999, 1 789 ~ 1 790

[11] Percy G C, *J. Inorg. Nucl. Chem.* [J], 1975, **37**: 2 071 ~ 2 075

[12] Han Jian-ping (韩建萍), Zhao Ji-quan (赵继全), Zhang Yue-cheng (张月成), *et al. J. He Bei University of Technology (China)* (河北工业大学学报) [J], 2004, **33**: 80 ~ 83

[13] Ren Tong (任 通), Yan Liang (闫 亮), Zhang Han-peng (张汉鹏), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2003, **19**(4): 310 ~ 312

[14] Lim M H, Stein A. *Chem. Mater.* [J], 1999, **11**: 3 285 ~ 3 295

[15] Masteri-Farahani M, Farzaneh F, Ghandi M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2006, **248**: 53 ~ 60

[16] Everett D H. *Pure Appl. Chem.* [J], 1972, **31**: 579 ~ 580

[17] Brunel D, Bellocq N, Sutra P, *et al. Coord. Chem. Rev.* [J], 1998, **180**: 1 085 ~ 1 108

[18] Belal R, Meunier B. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 1988, **44**: 187 ~ 190

[19] Lau S -H, Caps V, Yeung K -W, *et al. Micropor Mesopor Mat.* [J], 1999, **32**: 279 ~ 285

[20] Kumar S B, Mirajkar S P, Pais G C G, *et al. J. Catal.* [J], 1995, **156**: 163 ~ 166

[21] Traylor T G, Kim C, Fann W -P, *et al. Tetrahedron* [J], 1998, **54**: 7 977 ~ 7 986

[22] Pillai U R, Sahle-Demessie E. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2003, **245**: 103 ~ 109

Preparation of Heterogenised Chromium Schiff Base Complex and Its Catalytic Performance for Styrene Epoxidation

WANG Xiao-li^{1,2}, WU Gong-de^{1,2}, GUO Qi-wen³, LI Jun-ping¹,
ZHAO Ning¹, WEI Wei^{1*}, SUN Yu-han¹

(1. *State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;*

2. *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;*

3. *Feicheng Acid Chemicals CO. LCD, Feicheng 271601, China)*

Abstract: A series of alanine-salicylaldehyde Schiff base chromium (III) complexes immobilized on MCM-41 were prepared and characterized by various physico-chemical measurements such as FIIR, UV-Vis, XRD, N₂ sorption and elemental analysis. The heterogenised complexes were effective catalysts for the epoxidation of styrene with 30% hydrogen peroxide and gave significant improvement in catalytic performance than their neat analogue. Under the optimal reaction conditions, the highest conversion of styrene reached 75.5% with 68.5% of the selectivity to styrene oxides. In addition, the catalytic activity is remained after being recycled 4 times.

Key words: Heterogenised; Alanine; Schiff base complex; Styrene; Epoxidation