

非均相 Schiff 碱配合物上苯甲醇的选择性氧化： 制备条件对其结构和催化性能的影响

王晓丽¹, 吴功德^{1*}, 丁克强¹, 魏伟², 孙予罕²

(1. 南京工程学院 环境工程系, 江苏 南京 211167;

2. 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)

摘要: 以常见的非均相 Schiff 碱配合物 Cr(salten)-MCM-41 (salten: N, N-双水杨醛缩二乙烯三胺) 的制备过程为例, 考察了均相配合物制备过程中金属盐的种类、配位体系的 pH 值及固载过程中的偶联剂用量对所制备的非均相配合物的结构和催化性能的影响。结果表明, 由阴离子配位能力较弱的氯化物和硝酸盐提供金属中心, 保持配位体系处于中性环境, 并使用适量的偶联剂制备非均相配合物, 其结构完整且在苯甲醇选择性氧化反应中催化性能较高。在最佳条件下, 苯甲醇转化率最高可达 49.9%, 苯甲醛的选择性为 100%, 所制备的催化剂重复使用 6 次后仍具有较高的催化性能。

关键词: 非均相; Schiff 碱; 制备条件; 选择性氧化

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

有机化合物选择性催化氧化是一个非常有意义的领域, 控制深度氧化、提高目标产物的选择性始终是最具挑战性的技术难题。由于合成条件简单、配位结构多样, 且具有较好的载氧能力和模拟金属酶的催化作用, 过渡金属 Schiff 碱配合物已被应用于多个催化氧化体系, 并越来越受到重视^[1-5]。虽然, 均相 Schiff 碱配合物催化氧化的反应条件温和、催化性能好, 但催化剂难于从反应体系中分离并重复使用, 且易因自身的氧化降解或二聚而失活。将均相配合物固载于载体上, 不仅能解决上述问题, 而且利用载体营造类似于天然酶的微环境, 使固载化后的非均相配合物表现出更优异的催化性能^[6]。因此, 均相配合物催化剂的非均相化已成为目前研究的热点。

将结构明确的、高效的均相配合物通过偶联基团固载于载体上, 因其合成步骤简单、且能保证均相配合物在载体表面上的结构不变和高纯度, 是均相配合物非均相化最为常见的方法。为了制备高效的非均相配合物, 一些课题组致力于考察 Schiff 碱配体、偶联基团、载体、键合方式等因素对催化性

能的影响^[7-11]。但到目前为止, 对非均相配合物制备过程中的关键性条件参数对催化性能的影响尚缺乏系统的研究。为此, 我们选择常见的 salten Schiff 碱配体制备非均相铬配合物, 以苯甲醇选择性氧化反应为探针, 考察均相配合物制备过程中金属盐的种类、配位体系的 pH 值及固载化过程中的偶联剂用量对所制备的非均相配合物的结构和性能的影响。

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; Bruker Tensor 27 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 样品制备

1.2.1 MCM-41 参考文献[12]所述方法合成。氯丙基改性的 MCM-41 (CPTES-MCM-41) 和 Schiff 碱配体参考文献[13]所述方法合成。

收稿日期: 2011-07-11; 修回日期: 2011-08-02。

基金项目: 国家自然科学基金(21003073), 江苏省青蓝工程基金和南京工程学院创新基金。

作者简介: 王晓丽, 女, 1980 年生, 博士, 讲师。E-mail: wangxiaoli212@njit.edu.cn。

* 通讯联系人, Tel: (025)86118960; E-mail: wugongde@njit.edu.cn。

1.2.2 均相 Schiff 碱铬配合物 (Cr(salten)) 的合成

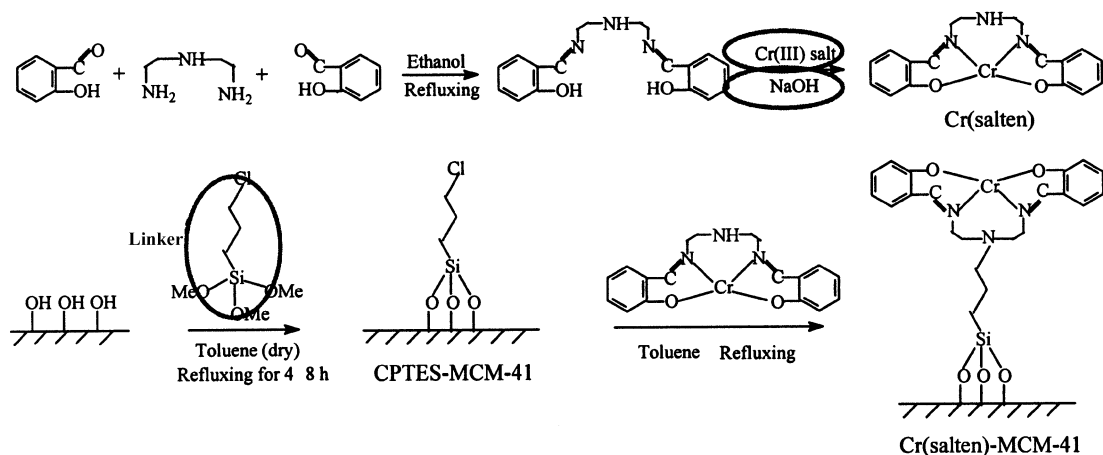
取 1 g 上述 salten 配体溶于 50 mL 无水甲醇中, 用 NaOH 调节溶液的 pH 值 ($\text{pH} \approx 6$ 、7、8 或 10), 然后滴加溶有 1.5 g 可溶性铬盐 ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 或 3 g 50 % 的 $\text{Cr}(\text{AC})_3$ 水溶液的 50 mL 无水甲醇, 搅拌回流 6 h; 冷却至室温, 滤出沉淀物, 在无水甲醇中进行重结晶, 得均相 Schiff 碱铬配合物 $\text{Cr}(\text{salten})_{(x,y)}$ (x : 金属盐阴离子, 分别为 Cl^- 、 NO_3^- 或 AC^- ; y : 配位体系的 pH 值, 分别为 6、7、8 或 10)。

1.2.3 均相 Schiff 碱铬配合物的固载化 将一定量 (0.5、1、2、3、4 或 5 g) 的 CPTES-MCM-41 加入到含有 3 g $\text{Cr}(\text{salten})$ 的 100 mL 甲苯溶液中, N_2 保护下搅拌回流 6 h; 冷却至室温, 减压抽滤, 所得的固体样品用无水乙醇-乙腈混合液 (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。所得样品在 80 °C 下真空干燥 10 h, 即得非均相 Schiff 碱铬配合物, 记作 $\text{Cr}(\text{salten})\text{-MCM-41}_{(x,y,z)}$ (x 、 y 意义和取值同上; z : 偶联剂用量, 分别为 0.5、1、2、3、4 或 5)。

1.3 催化氧化反应

向 100 mL 带有聚四氟内衬的不锈钢反应釜中加入 5.41 g (50 mmol) 苯甲醇和 0.25 g 非均相催化剂或 1.25 mmol 均相催化剂, 室温下磁力搅拌 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。滤液用上海海欣色谱有限公司 GC-920 型气相色谱仪分析 (N_2 作为载气 (4 mL/min), FID 检测器, HP-5 毛细管柱)。



图式 1 非均相 Schiff 碱铬配合物样品的制备过程示意图

Scheme 1 The synthesis process of immobilized chromium Schiff base complex samples

2 结果和讨论

2.1 可溶性金属盐的种类对配合物结构的影响

由表 1 元素分析结果知, 由 CrCl_3 和 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 提供金属中心所制备的均相铬配合物 $\text{Cr}(\text{salten})_{(\text{Cl}, 7)}$ 和 $\text{Cr}(\text{salten})_{(\text{NO}_3, 7)}$ 的元素组成相似, 分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cr}$ 。由 $\text{Cr}(\text{AC})_3$ 提供金属中心的均相配合物 $\text{Cr}(\text{salten})_{(\text{AC}, 7)}$ 的 C/N 摩尔比较 $\text{Cr}(\text{salten})_{(\text{Cl}, 7)}$ 和 $\text{Cr}(\text{salten})_{(\text{NO}_3, 7)}$ 高很多, 这可能是部分 AC^- 与金属中心配位的缘故。同时三个非均相配合物的 N/Cr 摩尔比均与其相应的均相配合物类似, 说明固载化对铬配合物的元素组成并没有太大影响。

图 1 为均相配合物样品的 FTIR 谱图。可以看

出, $\text{Cr}(\text{salten})_{(\text{Cl}, 7)}$ 和 $\text{Cr}(\text{salten})_{(\text{NO}_3, 7)}$ 均在 $1\,610\text{ cm}^{-1}$ 附近处出现 Schiff 配合物亚胺基 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动峰 ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 与 salten 配体中 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ ($1\,630\text{ cm}^{-1}$) 相比, 向低波数方向位移了 20 cm^{-1} 。这可能是由于氮原子与铬配位, 削弱了 $\text{C}=\text{N}$ 双键强度的缘故^[14]。而 $\text{Cr}(\text{salten})_{(\text{AC}, 7)}$ 的 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 为 $1\,635\text{ cm}^{-1}$, 比配体略有升高, 可认为是 AC^- 参加配位所致^[15], 这与元素分析的结果一致。此外, $\text{Cr}(\text{salten})_{(\text{AC}, 7)}$ 在 $1\,426\text{ cm}^{-1}$ 处还出现了 AC^- 的对称伸缩振动吸收峰 ($\nu_{\text{s C-O}}$), 在 $1\,497\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 AC^- 的反对称伸缩振动吸收峰 ($\nu_{\text{as C-O}}$), 这两个伸缩振动吸收频率之间的间隔为 71 cm^{-1} ($< 200\text{ cm}^{-1}$), 说明 AC^- 与金属铬中心是双齿配位的^[16] (见图式 2)。在指纹区, 三个均相铬配合物在 $518 \sim 523$ 和 $610 \sim 615$

cm⁻¹处分别出现了 $\nu_{\text{Cr-N}}$ 和 $\nu_{\text{Cr-O}}$ ^[17, 18], 说明均具有 Schiff 配合物 NNOO 的四齿配位结构.

表 1 不同铬配合物样品的元素组成和织构参数

Table 1 Composition and textural parameters of different chromium complex samples										
List	Samples	C %	H %	N %	Cr %	Cl %	C/Na	N/Cra	S_{BET} (m ² /g)	d_p (nm)
1	Cr(salten) _(Cl, 7)	59.85	5.26	11.60	14.4	—	6.02	2.99	—	—
2	Cr(salten) _(NO3, 7)	59.82	5.27	11.62	14.4	—	6.01	3.00	—	—
3	Cr(salten) _(AC, 7)	55.89	5.39	10.30	12.8	—	6.35	2.98	—	—
4	MCM-41	—	—	—	—	—	—	—	1050	2.76
5	Cr(salten)-MCM-41 _(Cl, 7, 2)	10.66	1.06	1.77	2.2	0.2	7.03	2.99	685	2.05
6	Cr(salten)-MCM-41 _(NO3, 7, 2)	10.64	1.05	1.76	2.2	—	7.05	2.97	676	2.11
7	Cr(salten)-MCM-41 _(AC, 7, 2)	10.68	1.15	1.69	2.1	—	7.33	2.99	680	2.09
8	Cr(salten) _(Cl, 6)	59.83	5.27	11.62	14.4	—	6.01	3.00	—	—
9	Cr(salten) _(Cl, 8)	59.82	5.26	11.62	14.3	—	6.01	3.02	—	—
10	Cr(salten) _(Cl, 10)	59.82	5.25	11.63	14.4	—	6.00	3.00	—	—
11	Cr(salten)-MCM-41 _(Cl, 6, 2)	10.20	1.05	1.69	2.1	—	7.04	2.99	680	2.03
12	Cr(salten)-MCM-41 _(Cl, 8, 2)	10.68	1.10	1.78	2.2	—	7.00	3.01	675	2.00
13	Cr(salten)-MCM-41 _(Cl, 10, 2)	10.21	1.04	1.70	2.1	—	7.01	3.01	682	2.05
14	Cr(salten)-MCM-41 _(Cl, 7, 0.5)	7.75	0.80	1.30	1.6	0	6.96	3.02	720	2.16
15	Cr(salten)-MCM-41 _(Cl, 7, 1)	9.69	0.97	1.62	2.0	0	6.98	3.01	697	2.10
16	Cr(salten)-MCM-41 _(Cl, 7, 3)	10.18	1.02	1.70	2.1	1.0	6.99	3.01	660	2.01
17	Cr(salten)-MCM-41 _(Cl, 7, 4)	9.71	0.95	1.63	2.0	1.5	6.95	3.03	652	1.93
18	Cr(salten)-MCM-41 _(Cl, 7, 5)	8.69	0.88	1.45	1.8	1.7	6.99	2.99	635	1.80

a Atom ratio

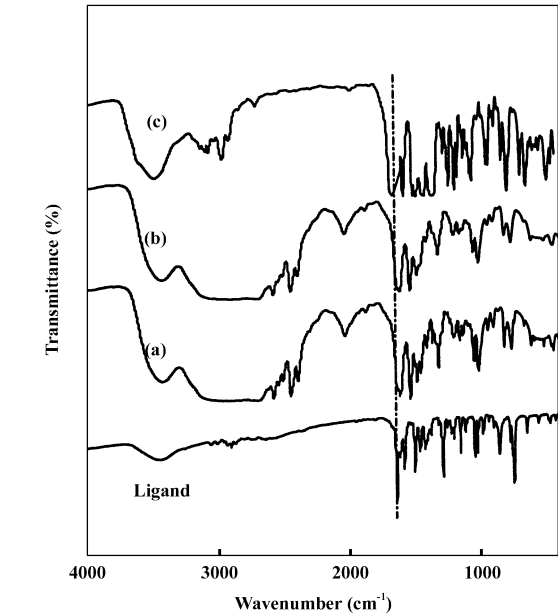
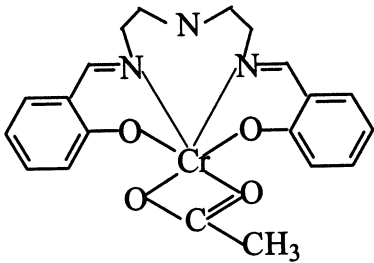


图 1 配体及均相铬配合物样品的红外谱图
Fig. 1 FTIR spectra of homogeneous chromium complex samples
(a) Cr(salten)_(Cl, 7), (b) Cr(salten)_(NO3, 7),
(c) Cr(salten)_(AC, 7)



图式 2 均相铬配合物 Cr(salten)_(AC, 7) 的结构示意图

Scheme 2 Structural representation of homogeneous chromium complex Cr(salten)_(AC, 7)

图 2 为均相配合物样品的 UV-vis 谱图. 可以看出, 3 个均相配合物的 UV-vis 光谱未见明显差异. salten 配体与 Cr 配位后配体的特征峰消失, 配合物在 397 和 600 nm 处都出现了两个新的特征峰. 前者可归属为配合物中的电荷转移吸收, 而后者可归属为金属的 d-d 跃迁^[19], 进一步证明均相配合物均形成了 NNOO 的配位结构.

非均相配合物样品 Cr(salten)-MCM-41_(x, 7, 2)

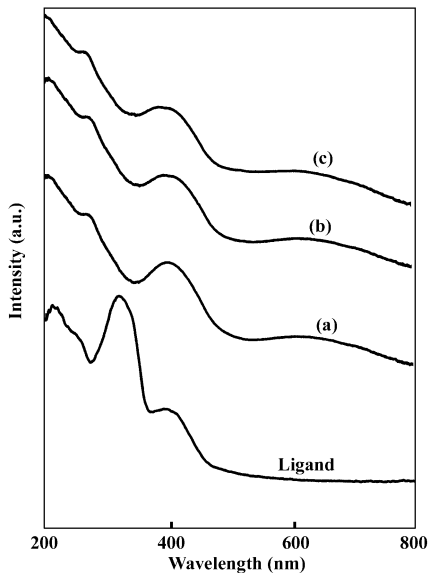


图2 配体及均相铬配合物样品的紫外-可见谱图
Fig.2 UV-vis spectra of homogeneous chromium complex samples
(a) $\text{Cr(salten)}_{(\text{Cl}, 7)}$, (b) $\text{Cr(salten)}_{(\text{NO}_3, 7)}$,
(c) $\text{Cr(salten)}_{(\text{AC}, 7)}$

($x = \text{Cl}, \text{NO}_3$ or AC)的 FTIR 和 UV-vis 谱图, 如果扣除载体 MCM-41 的骨架振动峰, 与均相配合物的谱图类似, 且表征 Schiff 碱配合物的特征峰清晰可见. 说明非均相化过程并没有造成配位结构的改变, 非均相配合物仍保持完整的 NNOO 配位结构.

图3为载体MCM-41及非均相配合物样品的

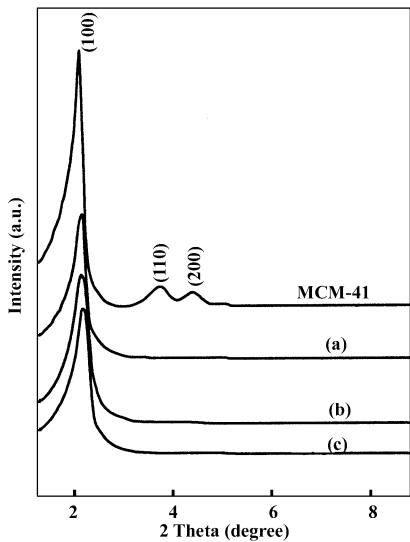


图3 载体 MCM-41 及非均相配合物样品的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of MCM-41 and immobilized chromium complex samples

- (a) $\text{Cr(salten)-MCM-41}_{(\text{Cl}, 7)}$,
(b) $\text{Cr(salten)-MCM-41}_{(\text{NO}_3, 7)}$,
(c) $\text{Cr(salten)-MCM-41}_{(\text{AC}, 7)}$

XRD 谱图. 可以看出, 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. 固载均相配合物后, (100)衍射峰强度有所降低, 而其它两个衍射峰消失了, 这是由于载体表面固载了有机基团而导致了局部有序性的降低^[20]. 同时, 三个非均相配合物均表现出了较高的比表面和孔径, 但相对于母体样品均有一定程度的下降(见表1), 主要是介孔分子筛内壁固载了有机基团的缘故^[21].

2.2 配位体系的 pH 对配合物结构的影响

元素分析结果表明, 在不同 pH 值溶液中制备的均相铬配合物的元素组成类似, 分子式均为 $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cr}$. 同时三个非均相配合物的 N/Cr 摩尔比与相应的均相配合物类似, 说明非均相化后配合物的元素组成基本没变(见表1中第8~13行).

图4为均相配合物样品的 FTIR 谱图. 由图可

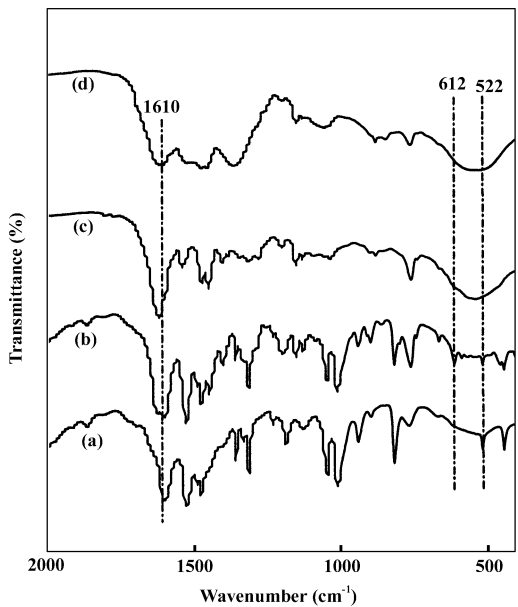


图4 均相铬配合物样品的红外光谱
Fig.4 FTIR spectra of homogeneous chromium complex samples

- (a) $\text{Cr(salten)}_{(\text{Cl}, 6)}$, (b) $\text{Cr(salten)}_{(\text{Cl}, 7)}$,
(c) $\text{Cr(salten)}_{(\text{Cl}, 8)}$, (d) $\text{Cr(salten)}_{(\text{Cl}, 10)}$

见, 在中性($\text{pH} = 7$)溶液中制备的 $\text{Cr(salten)}_{(\text{Cl}, 7)}$, 表征其成功制备的三个特征峰 $1610(\nu_{\text{C}=\text{N}})$ 、 $612(\nu_{\text{Cr}=\text{O}})$ 和 $522\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{Cr}-\text{N}})$ 明显可见, 说明中性溶液中制备的均相铬配合物具有完整的 NNOO 四齿配位结构. 而在弱酸性($\text{pH} = 6$)溶液中制备的 $\text{Cr(salten)}_{(\text{Cl}, 6)}$, 尽管在 1610 和 522 cm^{-1} 处分别出现了 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 和 $\nu_{\text{Cr}-\text{N}}$, 但在指纹区未检测到 $\nu_{\text{Cr}=\text{O}}$ 的特征峰, 说明 salten 配体中酚羟基中的氧原子可能没有

与金属配位. 碱性 ($\text{pH} = 8$ 或 10) 溶液中制备的 $\text{Cr}(\text{salten})_{(\text{Cl}, 8)}$ 和 $\text{Cr}(\text{salten})_{(\text{Cl}, 10)}$ 在 $1\,610\text{ cm}^{-1}$ 处也出现了 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$, 但在指纹区都未能检测到归属于 $\nu_{\text{Cr}-\text{N}}$ 和 $\nu_{\text{Cr}-\text{O}}$ 的特征峰, 这说明碱性环境也不利于 salten 配体与金属 Cr 的配位, 所制得的铬配合物可能不是四齿配位结构.

图5为均相配合物样品的UV-vis 光谱. 若均相

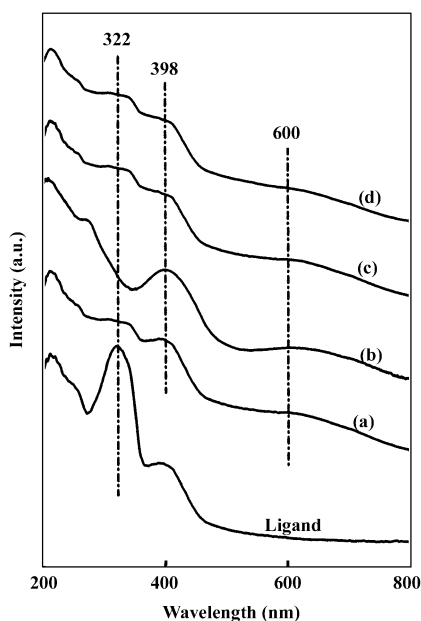


图5 均相铬配合物样品的紫外-可见光谱

Fig. 5 UV-vis spectra of homogeneous chromium complex samples

(a) $\text{Cr}(\text{salten})_{(\text{Cl}, 6)}$, (b) $\text{Cr}(\text{salten})_{(\text{Cl}, 7)}$,
(c) $\text{Cr}(\text{salten})_{(\text{Cl}, 8)}$, (d) $\text{Cr}(\text{salten})_{(\text{Cl}, 10)}$

配合物制备成功, 则属于配体的特征峰应消失, 且在 397 和 600 nm 处应分别出现两个可归属为配合物中的电荷转移吸收和金属的 d-d 跃迁的特征峰^[19]. 由图5可见, 在中性 ($\text{pH} = 7$) 体系中制备的 $\text{Cr}(\text{salten})_{(\text{Cl}, 7)}$ 未检测到配体的特征峰, 并在 397 和 600 nm 处出现了表征均相配合物制备成功的特征峰. 但在弱酸性 ($\text{pH} = 6$) 和碱性 ($\text{pH} = 8$ 或 10) 溶液中制备的 $\text{Cr}(\text{salten})_{(\text{Cl}, 6)}$ 、 $\text{Cr}(\text{salten})_{(\text{Cl}, 8)}$ 和 $\text{Cr}(\text{salten})_{(\text{Cl}, 10)}$, 322 nm 处的 salten 配体的特征峰依然存在, 且并未出现酚羟基 O 与金属 Cr 间的电荷转移振动, 这进一步说明 salten 配体没有完全与 Cr 配位, 与 FTIR 表征结果一致.

非均相配合物 $\text{Cr}(\text{salten})\text{-MCM-41}_{(\text{Cl}, x, 2)}$ ($x = 6, 7, 8$ or 10) 的 FTIR 和 UV-vis 谱图, 若扣除载体 MCM-41 的骨架振动峰, 与均相配合物的谱图类似, 且表征 Schiff 碱配合物成功制备的特征峰仍清晰可

见, 说明成功实现了非均相化过程.

由非均相配合物 $\text{Cr}(\text{salten})\text{-MCM-41}_{(\text{Cl}, x, 2)}$ ($x = 6, 7, 8$ or 10) 的 XRD 谱图知, 4 个非均相配合物在 2θ 角 $2 \sim 3^\circ$ 处都出现了一个单峰, 可归属为六方晶胞单元的 (100) 面衍射峰, 说明该非均相配合物仍保持载体 MCM-41 介孔孔道的结构有序性. 当然, 相对于母体, 非均相配合物的比表面和孔径均有一定程度的下降 (见表 1), 这主要是由于介孔分子筛内壁固载了有机基团所致^[21].

2.3 偶联剂用量对非均相配合物结构的影响

元素分析结果表明 (见表 1 中第 14 ~ 18 行), 随着偶联剂用量的增加, 样品 $\text{Cr}(\text{salten})\text{-MCM-41}_{(\text{Cl}, 7, x)}$ ($x = 0.5, 1$ or 2) 中 Cl 含量逐渐增加, Cr 含量也增加, 当 Cl 含量逐渐增加到 0.2% 时, Cr 含量达到最大值 (2.2%). 这是由于开始阶段, 随着偶联剂用量的增加, 固载于载体表面的偶联基团数量增加, 导致活性铬配合物的固载量随之增加, 直到最大固载量. 此后继续增加偶联剂的用量, 所得样品 $\text{Cr}(\text{salten})\text{-MCM-41}_{(\text{Cl}, 7, x)}$ ($x = 3, 4$ or 5) 中的 Cl 含量继续增加, 但 Cr 含量反而下降. 这说明尽管偶联基团的固载量仍继续增加, 但活性配合物的固载量已不再发生变化, 而过量的偶联基团将残存于非均相配合物的表面, 反而导致比表面下降, 这与表 1 中比表面测定结果一致. 非均相配合物的 FTIR 和 UV-vis 光谱证明铬配合物在固载化过程中配位结构并没有发生变化. XRD 谱图表明非均相配合物仍保持结构有序性的介孔孔道.

2.4 制备条件对非均相配合物催化性能的影响

在无机溶剂、相转移催化剂和添加剂的条件下, 将所制备的铬配合物用于苯甲醇选择性氧化反应. 经 GC-MS、GC-IR 分析并与标准谱图比较, 反应产物为: 苯甲醛、苯甲酸和苯甲酸苄酯.

在最佳反应条件下测得各非均相催化剂的催化性能, 并列于表 2. 可以看出, 所有的非均相配合物都表现出了比均相 $\text{Cr}(\text{salten})_{(\text{Cl}, 7)}$ 更高的催化性能, 这一方面可能由于介孔 MCM-41 载体的分散作用使单位比表面活性组分的浓度较低, 不易二聚失活; 另一方面, 载体营造的类似于天然酶的微环境, 也使非均相配合物表现出更优异的催化性能^[6].

表 2 中由 CrCl_3 和 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 提供金属中心所制备的非均相配合物 $\text{Cr}(\text{salten})\text{-MCM-41}_{(\text{Cl}, 7, 2)}$ 和 $\text{Cr}(\text{salten})\text{-MCM-41}_{(\text{NO}_3, 7, 2)}$ 总是比由 $\text{Cr}(\text{AC})_3$ 提供金属中心的配合物 $\text{Cr}(\text{salten})\text{-MCM-41}_{(\text{AC}, 7, 2)}$ 表现

表 2 三个非均相配合物样品在苯甲醇氧化反应中的催化性能

Table 2 Catalytic performance of three immobilized complex samples in BzOH oxidation

Catalysts	Con. (%)	Sel. (%)		
		Benzaldehyde	Benzoic acid	Benzyl benzoate
Blank	3.0	100	0	0
Cr(salten) _(Cl, 7)	15.2	68.5	21.7	9.8
Cr(salten)-MCM-41 _(Cl, 7, 2)	49.9	100	0	0
Cr(salten)-MCM-41 _{(Cl, 7, 2) a}	49.0	100	0	0
Cr(salten)-MCM-41 _{(Cl, 7, 2) b}	46.5	95.2	4.8	0
Cr(salten)-MCM-41 _{(Cl, 7, 2) c}	42.0	91.5	7.3	1.2
Cr(salten)-MCM-41 _(NO3, 7, 2)	36.0	100	0	0
Cr(salten)-MCM-41 _(AC, 7, 2)	20.5	84.6	6.1	9.3
Cr(salten)-MCM-41 _(Cl, 6, 2)	32.2	90.1	3.2	6.7
Cr(salten)-MCM-41 _(Cl, 8, 2)	27.5	92.5	2.6	4.9
Cr(salten)-MCM-41 _(Cl, 10, 2)	20.8	81.3	7.8	10.9
Cr(salten)-MCM-41 _(Cl, 7, 0.5)	25.5	71.1	13.2	15.7
Cr(salten)-MCM-41 _(Cl, 7, 1)	30.8	79.4	7.5	13.1
Cr(salten)-MCM-41 _(Cl, 7, 3)	42.5	91.0	3.3	5.7
Cr(salten)-MCM-41 _(Cl, 7, 4)	39.2	84.5	6.9	8.6
Cr(salten)-MCM-41 _(Cl, 7, 5)	37.1	77.2	8.5	14.3

Reaction conditions: BzOH (0.05 mol), H₂O₂ (0.125 mol), catalysts (0.25 g), 50 °C for 4 h.

a the second runs; b the fourth runs; c the sixth runs.

表现出了更高的催化性能. 这可能是由于 Cr(AC)₃ 提供金属中心的配合物中存在 AC⁻ 与 Cr 的配位, 使配合物的空位减少, 因此不利于反应物与活性中心间的接触致使催化性能较低, 姚奇志等也观察到了类似的现象^[15].
从表 2 还可以看出, 在中性条件 (pH = 7) 下制备的具有完整的四齿配位结构的 Cr(salten)-MCM-41_(Cl, 7, 2), 比在酸性或碱性条件下制备的不具有四齿配位结构的 Cr(salten)-MCM-41_(Cl, 6, 2) (pH = 6)、Cr(salten)-MCM-41_(Cl, 8, 2) (pH = 8) 和 Cr(salten)-MCM-41_(Cl, 10, 2) (pH = 10) 具有更高的催化性能. 苯甲醇转化率最高可达 49.9%, 苯甲醛的选择性为 100%.

此外, 由调变偶联剂用量制得的六个非均相铬

配合物样品的催化性能差异显著. 对于 Cr(salten)-MCM-41_(Cl, 7, x) (x = 0.5, 1 or 2), 随着偶联剂用量的增加, 样品中的活性配合物的含量增加, 因此在苯甲醇氧化反应中的催化性能也增加. 具有最大活性配合物固载量的 Cr(salten)-MCM-41_(Cl, 7, 2) 样品表现出了最佳的催化性能. 值得注意的是, 虽然 Cr(salten)-MCM-41_(Cl, 7, x) (x = 3, 4 or 5) 与 Cr(salten)-MCM-41_(Cl, 7, 2) 中的活性配合物固载量相当, 但催化性能却低很多, 这可能由于非均相配合物表面残存了尺寸较大的偶联基团, 从而阻碍了反应物与活性中心间的接触所致. 并且随着非均相配合物表面残存偶联基团数量 (Cl 含量) 的增加, 其催化性能逐渐下降.

以 Cr(salten)-MCM-41_(Cl, 7, 2) 为例考察非均相

催化剂的重复使用性能. 将使用过的催化剂用去离子水和无水乙醇反复清洗, 在 60 °C 下真空干燥过夜, 重新用于苯甲醇氧化反应中(见表 2). 可以看出, 该非均相铬配合物重复使用 6 次后仍具有较好的催化性能.

3 结 论

我们成功地制备出了一系列非均相 Schiff 碱铬配合物, 并在苯甲醇选择性氧化反应中表现出较高的催化性能和重复使用性能. 在最佳反应条件下, 苯甲醇转化率最高可达 49.9%, 苯甲醛的选择性为 100%.

但非均相配合物制备过程中, 金属盐种类、配位体系的 pH 值和偶联基团的用量显著影响其催化性能. (1) 金属盐阴离子为配位能力较强的 AC^- 时, 因阴离子也与金属配位, 占据空位使反应物不易于与活性中心接触, 所制备的非均相配合物催化性能较低. 而当金属盐阴离子为 Cl^- 和 NO_3^- 时, 因其配位能力较弱不能与金属中心配位, 所制备的非均相配合物的催化性能较高; (2) 维持配位体系为中性, 所制备的配合物具有完整的 $NNOO$ 四齿配位结构. 而在酸性或碱性条件下, 存在部分的杂原子未与金属配位, 因此所制备的配合物不具有完整的四齿配位结构, 催化性能差; (3) 偶联剂的用量直接决定着活性配合物的固载量, 偶联用量过少, 引入的活性配合物含量较低, 所制备的非均相配合物的催化性能较低; 偶联剂用量过多, 非均相配合物表面残存尺寸较大的偶联基团, 不利于反应物与活性中心的接触, 也表现出较低的催化性能.

参考文献:

- [1] Mac Leod T C O, Kirillova M V, Pombeiro A J L, *et al. Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2010, **372**(2): 191–198
- [2] Zhang H D, Xiang S, Li C. *Chem. Commun.* [J], 2005, (9): 1 209–1 211
- [3] Fan B B, Li H Y, Fan W B, *et al. Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2008, **340**(1): 67–75
- [4] Xiang Ping(项 萍), Chen Long-Hai(陈龙海), Wu Jin-Cai(邬金才), *et al. Chin. Jour. Inorg. Chem.* (无机化学学报)[J], 2009, **25**(3): 391–396
- [5] Masteri-Farahani M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2010, **316**(1–2): 45–51
- [6] Li Pei-Pei(李沛陪), Tong Jin-Hui(童金辉), Li Zhen(李 臻), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2010, **24**(2): 158–170
- [7] Baleizão C, Gigante B, García H, *et al. J. Catal.* [J], 2003, **215**(2): 199–207
- [8] Baleizão C, Gigante B, Sabater M J, *et al. Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2002, **228**(1–2): 279–288
- [9] Wang X L, Wu G D, Li J P, *et al. J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2007, **276**(1–2): 86–91
- [10] Li Z K, Liang L, Yang Li, *et al. J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2005, **235**(1–2): 108–113
- [11] Bigi F, Moroni L, Maggi R, Sartori G. *Chem. Commun.* [J], 2002, 716–717
- [12] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al. Nature* [J], 1992, **359**: 710–712
- [13] Joseph T, Hartmann M, Ernst S, *et al. J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2004, **207**(2): 131–137
- [14] Huo Yong-Qian(霍涌前), Li Jun(李 珺), Wang Wei(王 伟), *et al. Spectrosc. Spect. Anal.* (光谱学与光谱分析)[J], 2004, **24**: 281–284
- [15] Yao Qi-Zhi(姚奇志). *Chem. World* (化学世界)[J], 1999, 300–303
- [16] Fang Xiao-Niu(方小牛), Hu Rong-Hua(胡荣华), Xu Ya-Ping(许亚平), *et al. Chem. Reagents* (化学试剂)[J], 2003, **25**: 81–86
- [17] Srinivasan K, Kochi J K. *Inorg. Chem.* [J], 1985, **24**: 4 671–4 679
- [18] Bigotto A, Reisenhofer E, Giordani R. *Spectrochimica Acta.* [J], 1984, **40A**: 203–210
- [19] Mukherjee S, Samanta S, Roy B C. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2006, **301**(1): 79–88
- [20] Lim M H, Stein A. *Chem. Mater*[J], 1999, **11**(11): 3 285–3 295
- [21] Brunel D, Bellocq N, Sutra P, *et al. Fajula, Coord. Chem. Rev.* [J], 1998, **180**: 1 085–1 108

Selective Oxidation of Benzyl Alcohol over the Immobilized Schiff Base Complex: Effect of Preparation Parameters on its Structure and Catalytic Performance

WANG Xiao-li¹, WU Gong-de¹*, DING Ke-qiang, WEI Wei², SUN Yu-han²

(1. *Department of Environment and Technology, Nanjing Institute of Technology, Nanjing, 211167, China;*

2. *State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China*)

Abstract: As far as a typical preparation process of the immobilized Schiff base complex Cr(salten)-MCM-41 is concerned, the effect of the kinds of metal salts, the pH values of coordination system and the amount of linkers on its structure and catalytic performance in selective oxidation of benzyl alcohol was investigated in detail. The results revealed when the metal centers were provided by chlorides and nitrates with weak coordination ability, the coordination systems were kept neutral, and the amount of linkers was appropriate, the obtained immobilized Schiff base complexes exhibited complete coordination structure and also showed the best catalytic performance with the selectivity to benzaldehyde of 100% at a conversion of benzyl alcohol of 49.9%. In addition, the catalytic activity is remained after being recycled 6 times.

Key words: immobilized; schiff base complex; preparation parameter; selective oxidation