

椰壳活性炭共价固载钡离子有机配合物催化剂的制备与应用

项双龙¹, 杨小俊², 张育莲¹, 熊春荣^{1*}

(1. 海南大学 热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室, 海南 海口 570228;

2. 武汉工程大学 湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 采用椰壳活性炭为载体, 通过 20% HNO_3 氧化处理, Boehm 滴定表明活性炭表面羟基含量达 0.376 mmol/g. 之后分别接枝 $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 和 $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$, 并成功合成了两种不同类型的含氮双齿配体用来配合钡离子, 以 FT-IR、XPS、 ^1H NMR、ICP 及 N_2 吸附-脱附等手段表征了催化剂制备过程中的各种中间体. 在高压反应釜中以苯酚氧化羰基化反应考察了所制催化剂的催化性能. 结果表明, 在 100 $^\circ\text{C}$, 7.0 MPa 及 $p(\text{CO})/p(\text{O}_2)=10/1$ 下, 二氯甲烷为溶剂, 以环庚二胺配体配合的钡离子为催化剂, 苯酚转化率及产物碳酸二苯酯(DPC)选择性分别为 11.91%、86.82%, 对于双氧基配体配合的催化剂, 苯酚转化率及产物 DPC 选择性分别为 6.22% 及 81.02%.

关键词: 椰壳活性炭; 共价固载; 钡离子有机配合物; 氧化羰基化; 碳酸二苯酯

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

金属离子有机配合物催化剂在有机合成中发挥了重要的作用, 但由于这类催化反应通常都是均相催化体系, 对设备和管道腐蚀较严重, 同时催化剂分离难, 大多过渡金属有毒, 因此容易造成环境污染. 多相催化不仅可以减少催化剂的流失, 而且催化剂容易分离与再利用. 因此, 均相催化剂固载多相化已成为催化剂研究中的热门课题.

固载金属有机配合物催化剂的传统载体有高分子^[1]、 SiO_2 ^[2]、氧化铝^[3]、复合氧化物^[4]及介孔分子筛^[5-7]等. 然而高分子载体热稳定性差, 机械强度低, 抗氧化性能弱, 且多为无孔结构, 比表面积小; SiO_2 、氧化铝载体一般是通过物理吸附的方式固载金属有机配合物, 活性组分易流失; 复合金属氧化物载体制备工艺复杂, 生产成本较高; 当前介孔分子筛因其具有较高的比表面积、优良的化学稳定性和热稳定性而受到广泛的关注. 然而分子筛的合成是一个比较复杂的过程, 合成成本较高. 另外, 介孔分子筛需要高温焙烧去除有机模板剂, 大量表面硅羟基也会脱水缩合, 导致链接在载体上的有机配体数目非常有限, 催化活性位少. 同时, 介孔分子筛固载金属离子有机配合物催化剂无法应用于填充床反应器中, 因为粉末造粒成型过程中通常

需要煅烧, 无法保留用来配合金属离子的有机配体. 相比传统载体, 椰壳活性炭不仅廉价易得, 安全无毒, 而且具有发达的孔隙结构及巨大比表面积, 机械强度高、耐磨, 其固有的粒状结构使其不仅适用于浆态床反应器, 而且在填充床反应器中也具有得天独厚的优势和潜力. 然而当前所报道的以活性炭为载体固载催化剂通常是采用物理吸附方法制备^[8], 活性组分与载体仅靠微弱的范德华力作用, 催化剂与载体相连不牢固, 活性组分极易流失. 因此探索椰壳活性炭化学共价固载金属有机配合物的方法十分必要.

我们采用粒状的椰壳活性炭作载体, 通过在载体表面上合成有机氮双齿配体, 实现钡离子有机配合物催化剂在椰壳活性炭上的化学共价固载, 并在高压反应釜中考察了催化剂在苯酚氧化羰基化合成 DPC 的催化性能.

1 实验部分

1.1 主要试剂

椰壳活性炭采用文献[9]报道的方法制备; (3-氨丙基)三甲氧基硅烷(97%, Sigma-Aldrich); 环庚三烯酚酮(98%, 济南宇东科技发展有限公司);

收稿日期: 2012-12-14; 修回日期: 2013-01-22.

基金项目: 国家自然科学基金(21063006); 国家教育部和国家人事部留学回国人员基金(优秀类).

作者简介: 项双龙(1988-), 男, 硕士研究生.

* 通讯联系人, E-mail: bearer_82@hotmail.com.

(3-氯丙基)三甲氧基硅烷(98%)、对甲苯磺酰氯(AR)、吡啶(AR)、正丙胺(99%)、三乙基氧四氟硼酸、氯化钯(60%)、苯甲腈(AR)、乙醇钠(96%)、丙二腈(99%)、碘化钠(AR)、3A 分子筛、醋酸铈(AR)、对苯醌(AR)及四丁基溴化铵(AR)均购买于上海晶纯试剂有限公司。

1.2 催化剂的制备

粒径 0.45 ~ 0.28 mm 的椰壳活性炭颗粒先后经氧化、硅烷化、配体合成、离子配合等步骤合成由环庚二胺及双氰基双齿氮配合的钯离子催化剂,合成路线如图 1 所示。

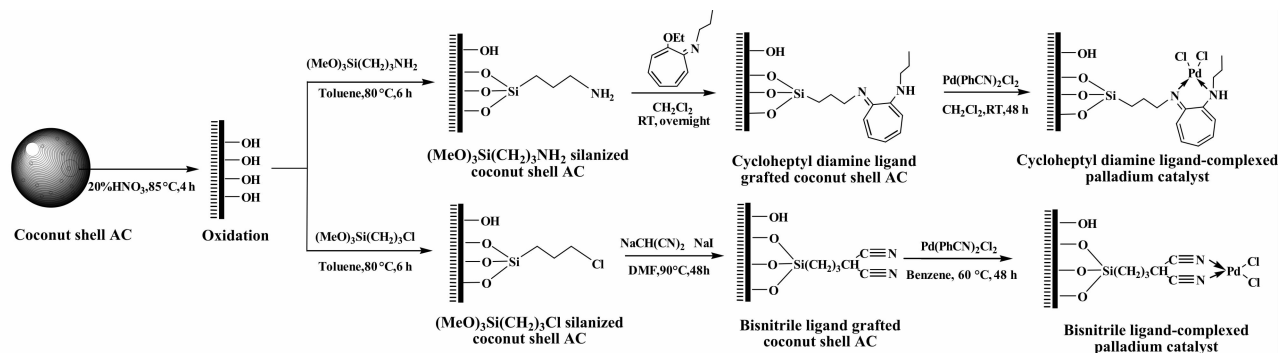


图 1 催化剂的制备

Fig. 1 Preparation process of catalysts

1.2.1 椰壳活性炭表面氧化处理 在氧化处理之前,先用 5% HCl 在 100 °C 下煮椰壳活性炭 2 h,抽滤,然后用沸腾的去离子水清洗 4 次去除活性炭孔道内可溶灰分,再将 23.0 g 清洗干燥后的活性炭于 300 mL 20% HNO₃ 溶液中 85 °C 下反应 4 h,抽滤,用沸腾的去离子水清洗 4 次,105 °C 干燥。

1.2.2 椰壳活性炭硅烷化 300 mL 甲苯中加入 10.0 g 氧化椰壳活性炭,氮气下加入 0.54 g (MeO)₃Si(CH₂)₃NH₂ 或 0.60 g (MeO)₃Si(CH₂)₃Cl, 80 °C 加热搅拌回流反应 6 h。抽滤,固体物质以无水乙醇、二氯甲烷依次索氏提取 24 h 去除炭表面上物理吸附的有机硅烷,70 °C 真空干燥。

1.2.3 椰壳活性炭上接枝环庚二胺配体 于 300 mL 二氯甲烷中加入 8.0 g 经 (MeO)₃Si(CH₂)₃NH₂ 硅烷接枝后的椰壳活性炭,氮气保护下,于 0 °C 搅拌 3 h,然后加入 20 mL 含 0.38 g 乙基化的 N-(丙胺基)环庚三烯酮的二氯甲烷溶液,氮气保护下在室温搅拌反应 16 h,抽滤,固体物质以无水乙醇索氏提取 24 h,70 °C 真空干燥。其中,乙基化的 N-(丙胺基)环庚三烯酮采用文献[10]报道的方法制备,¹H NMR 表征结果与文献报道相一致。

1.2.4 椰壳活性炭上接枝双氰基配体 于 300 mL DMF 中加入 8.0 g 经 (MeO)₃Si(CH₂)₃Cl 硅烷接枝的椰壳活性炭,氮气下加入 0.18 g NaCH(CN)₂ 和 0.10 g NaI, 90 °C 下加热搅拌回流 48 h,抽滤,固体

物质以无水乙醇索氏提取 24 h,70 °C 真空干燥。

1.2.5 钯离子有机配合催化剂的制备 将 5.0 g 含环庚二胺配体的椰壳活性炭加入 50 mL 含 0.77 g Pd(PhCN)₂Cl₂ 的二氯甲烷中,室温下搅拌反应 48 h,其中, Pd(PhCN)₂Cl₂ 采用文献[11]报道的方法制备。将 5.0 g 含双氰基配体的椰壳活性炭加入 50 mL 含 0.77 g Pd(PhCN)₂Cl₂ 的苯中,60 °C 下搅拌反应 48 h,分别抽滤,固体物质以二氯甲烷索氏提取 24 h,70 °C 真空干燥。

1.3 催化剂表征

椰壳活性炭表面含氧官能团含量用 Boehm 滴定法^[12]测定,活性炭的红外光谱用 KBr 压片法在 TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪测定,活性炭的 X 射线光电子能谱用 AXIS ULTRA^{DLD}型 X 射线光电子能谱仪测定,Al(mono) Kα 为 X 射线激发源,有机中间体的¹H NMR 用 BRUKER AV 400 核磁共振波谱仪测定,CDCl₃ 为溶剂,活性炭上钯离子固载量用 Varian 725-ES 等离子体发射光谱仪测定,活性炭的比表面积与孔径用 AUTOSORB-1 分析仪测定。

1.4 催化评价

在苯酚氧化羰基化反应中评价了催化剂的催化性能,反应式见图 2。称取 50 g 苯酚,30 mL 溶剂,2.5 g 3Å 分子筛,1.0 g 催化剂及按 $n(\text{Pd}^{2+})/n(\text{TBAB})/n(\text{BQ})/n(\text{Ce}(\text{OAc})_3) = 1/10/20/2$ 比例

分别称取四丁基溴化铵、对苯醌、醋酸铯加入到 250 mL 高压反应釜中，按 10 : 1 比例充入 CO 和 O₂ 至 7.0 MPa，升温至 100 ℃，开启高压釜搅拌桨，搅拌转速为 600 r/min，反应 4 h。反应结束后，通入冷却水冷却至室温，将反应物取出，采用内标法对反应物进行定量分析，分析条件为：GC4000A 型气相色谱仪（北京东西电子），SE-54 型毛细管柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm），采用氢火焰离子化检测器检测，汽化室温度 250 ℃，柱箱温度 200 ℃，检测器温度 270 ℃，进样量 0.1 μL。

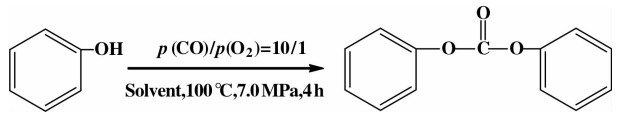


图 2 苯酚氧化羰基化反应合成 DPC

Fig. 2 Preparation of diphenyl carbonate by oxidation carbonylation

2 结果与讨论

2.1 椰壳活性炭表面氧化处理

20% HNO₃ 氧化后的椰壳活性炭 Boehm 滴定结果表明活性炭表面含氧基团总量为 0.779 mmol/g，其中，羧基 0.400 mmol/g，酚羟基 0.376 mmol/g，氧化后的活性炭表面酚羟基量明显高于椰壳活性炭原料表面酚羟基量(0.118 mmol/g)。氧化前后椰壳活性炭的 FT-IR 谱图见图 3，1 400 cm⁻¹ 为 C—OH 键弯曲振动峰^[13]，1056 ~ 1068 cm⁻¹ 为醇类（或酯

类）C—O 键伸缩振动峰^[13]，1 629 ~ 1 633 cm⁻¹ 为芳香环中羧基基团里的 C = O 键伸缩振动峰^[13]。与活性炭原料相比，氧化后的活性炭的 FT-IR 谱图中均存在上述吸收峰，但是 C—OH 键和 C—O 键的峰明显增强。椰壳活性炭氧化后表面含氧官能团含量的变化也反映在 XPS 谱图中，图 4 为氧化前后活性炭的 XPS-C 1s 峰谱图，活性炭在 284.9 eV、285.7 eV、286.8 eV、288.3 eV 处出现 4 个峰，它们分别为 C = C、C—C、-C-OH、-COO 官能团 C 1s 的谱峰，C = C、C—C 属于活性炭上的碳骨架^[14]。与原料相比，氧化后的活性炭在 286.8 eV 处峰明显增强。进一步说明了氧化后活性炭表面羟基数量明显增加，这有利于接枝更多的有机硅烷。

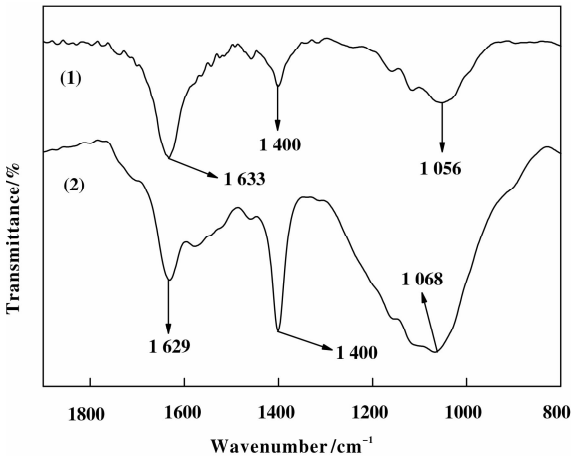


图 3 氧化前后椰壳活性炭的 FT-IR 谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of samples

(1) Raw coconut shell AC, (2) Oxidized coconut shell AC

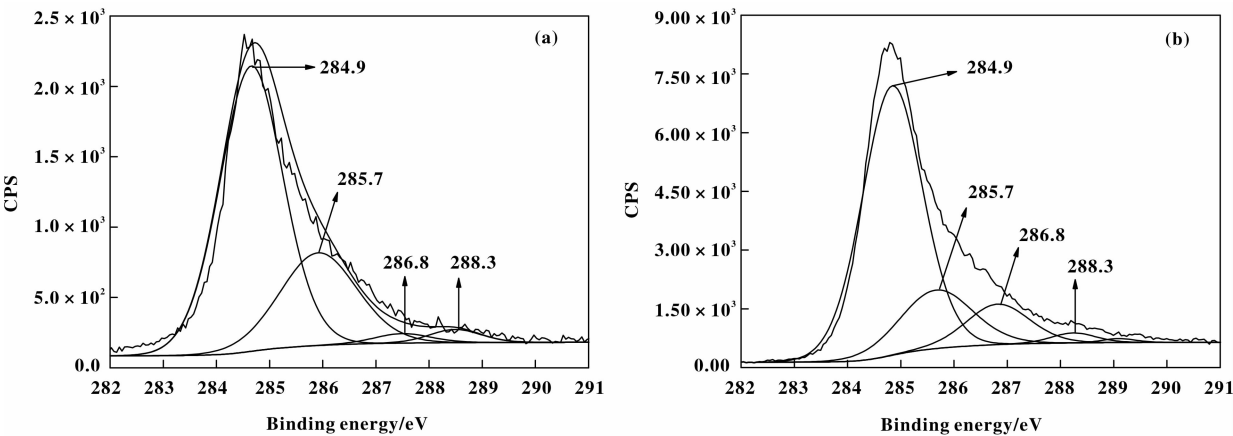


图 4 氧化前后椰壳活性炭的 XPS-C 1s 峰谱图

Fig. 4 XPS-C 1s spectra of samples

a Raw coconut shell AC, b Oxidized coconut shell AC

2.2 椰壳活性炭接枝环庚二胺配体

图5是经 $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 硅烷化后的椰壳活性炭及在这基础上接枝环庚二胺配体后活性炭的FT-IR谱图. 硅烷化后活性炭(图5(1))在 773 cm^{-1} 处出现Ar-O-Si面外弯曲振动峰^[15], 这是由于硅烷上的硅甲氧基与活性炭表面上的酚羟基发生了缩合. 与图3(2)中氧化后活性炭的FT-IR谱图相比, 硅烷化后的活性炭在 1400 cm^{-1} 处C—OH键弯曲振动峰明显减弱, 同时图5(1)中在 719 cm^{-1} 处出现 $(\text{CH}_2)_3$ -伸缩振动峰^[16], 858 cm^{-1} 处出现 NH_2 扭曲振动峰^[16], 1112 cm^{-1} 处出现R-NH₂伸缩振动峰^[16], 进一步表明活性炭上成功接枝了 $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$. 在图5(2)中也同时出现了这些官能团的峰, 此外在 1589 cm^{-1} 处峰为环庚二胺配体上的C=N伸缩振动^[16]. 另外, XPS分析发现硅烷化后的活性炭上伯胺的N 1s电子结合能为 399.6 eV , 而与N-(丙胺基)环庚三烯酮反应后, N 1s电子结合能提高到 399.8 eV , 说明反应后N的化学环境发生改变, 生成了环庚二胺配体上的C=N^[17].

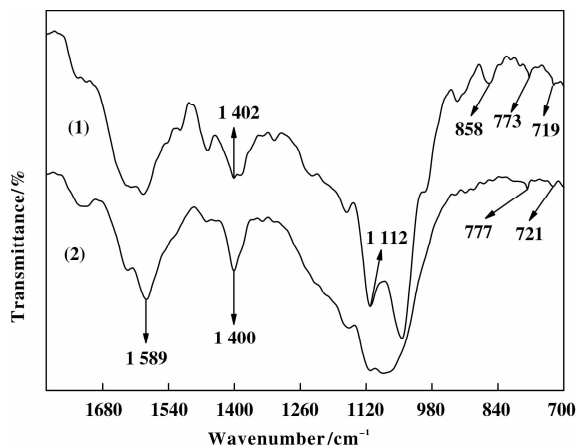


图5 接枝环庚二胺配体前后椰壳活性炭的FT-IR谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of samples

- (1) $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ silanized coconut shell AC,
(2) Cycloheptyl diamine ligand grafted coconut shell AC

2.3 椰壳活性炭接枝双氰基配体

图6为经 $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ 硅烷化后的椰壳活性炭及在这基础上接枝双氰基配体后活性炭的FT-IR谱图. 与图3(2)中氧化后活性炭的FT-IR谱图相比, 硅烷化后活性炭(图6(1))的酚羟基峰(1400 cm^{-1})也明显减弱, 在 727 cm^{-1} 处出现Ar-O-Si面外弯曲振动峰^[15], 同时在 786 cm^{-1} 处出现C-

Cl伸缩振动峰^[16], 表明 $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ 成功接枝在活性炭上. 与 $\text{NaCH}(\text{CN})_2$ 反应后活性炭的FT-IR谱中(图6(2))不仅出现了硅烷化后活性炭的基本特征峰, 而且在 2248 cm^{-1} 处也出现了C≡N伸缩振动峰^[16], 说明C≡N基团成功接枝到硅烷中的有机链上. 另外, XPS分析发现接枝双氰基配体后活性炭在 399.8 eV 处出现N 1s峰^[17], 这进一步证实了C≡N的存在.

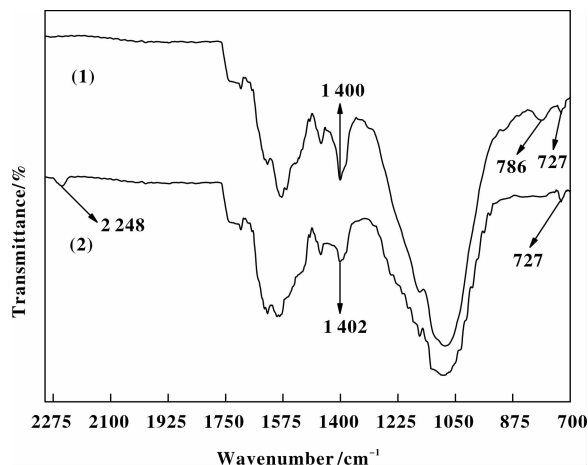


图6 接枝双氰基配体前后椰壳活性炭的FT-IR谱图

Fig. 6 FT-IR spectra of samples

- (1) $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ silanized coconut shell AC,
(2) Bisnitrile ligand grafted coconut shell AC

2.4 催化评价

于 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 7.0 MPa 及 $p(\text{CO})/p(\text{O}_2)=10/1$ 条件下, 在 250 mL 高压反应釜中考察溶剂对催化剂活性的影响, 结果如表1所示, 所选用的溶剂极性大小顺序为: 苯<二氯甲烷<四氢呋喃<N,N-二甲基甲酰胺, 结果表明溶剂的极性越大, 对催化剂的活性影响越大, 苯酚转化率越高, 这是由于苯酚氧化羰基化合成DPC的反应从溶剂效应角度讲, 活化配合物的电荷密度大于起始反应物的电荷密度, 增大溶剂的极性有利于增加反应速率. 考虑实验及工业生产安全性因素, 本工作选定不易燃的二氯甲烷为溶剂.

以二氯甲烷为溶剂, 于 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 7.0 MPa 及 $p(\text{CO})/p(\text{O}_2)=10/1$ 条件下考察了催化剂的性能. 对于活性炭固载的环庚二胺配体配合的钨催化剂, 苯酚转化率及DPC选择性分别为 11.91% 及 86.82% ; 而双氰基配体配合的钨催化剂有一个相对较低的苯酚转化率 6.22% 及DPC选择性 81.02% .

样品的BET比表面积与平均孔径数据如表2

所示，由表 2 可知，相对椰壳活性炭原料，氧化后活性炭的 BET 比表面积略有下降，而平均孔径略有增大，这是由于活性炭经氧化处理后表面引入大量基团，同时部分微孔坍塌所致，接枝硅烷及合成含氮双齿配体后活性炭的 BET 比表面积和平均孔径

均又下降，但环庚二胺配体配合的钯催化剂的 BET 比表面积和平均孔径都略大于双氰基配体配合的钯催化剂，更有利于炭孔道中反应物与产物的扩散。它们的孔径分布图见图 7。

表 1 溶剂对催化剂活性的影响

Table 1 Effect of solvents on the catalytic activity

Solvent	Phenol conversion of cycloheptyl diamine ligand-complexed palladium catalyst/%	Phenol conversion of bisnitrile ligand-complexed palladium catalyst/%
—	9.07	5.86
C ₆ H ₆	10.92	6.03
CH ₂ Cl ₂	11.91	6.22
THF	11.96	6.29
DMF	11.99	6.34

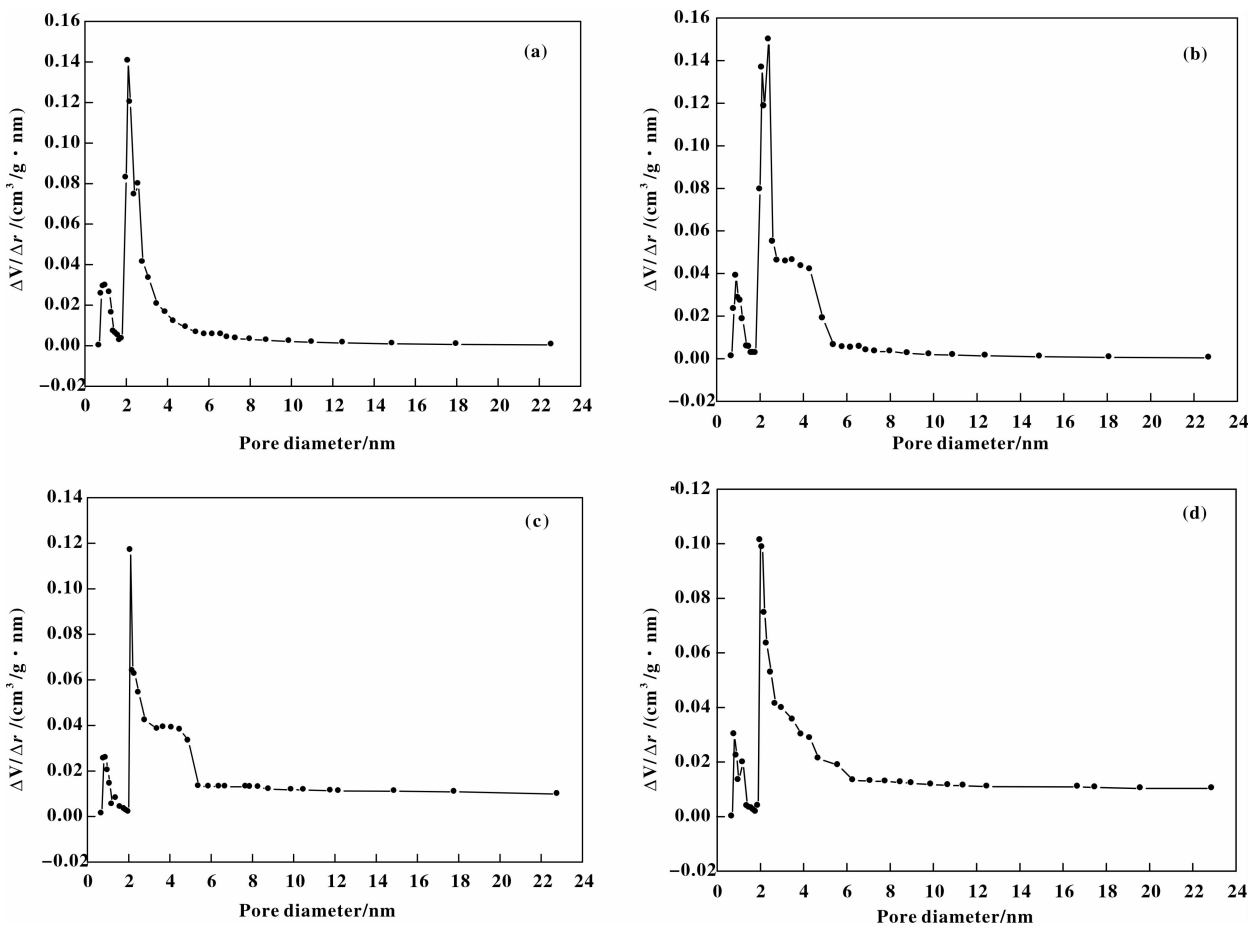


图 7 样品的孔径分布图

Fig.7 Pore distributions of samples

(a) Raw coconut shell AC; (b) Oxidized coconut shell AC; (c) Cycloheptyl diamine ligand-complexed palladium catalyst; (d) Bisnitrile ligand-complexed palladium catalyst

表 2 样品的 BET 比表面积与平均孔径
Table 2 BET surface area and average pore diameter of samples

Samples	BET surface area/(m ² /g)	Average pore diameter/nm
Raw coconut shell AC	788.9	3.39
Oxidized coconut shell AC	767.6	3.43
Cycloheptyl diamine ligand-complexed palladium catalyst	479.9	2.03
Bisnitrile ligand-complexed palladium catalyst	437.9	1.99

钯离子配合前后活性炭上 Pd 3d5/2 及 N 1s 的电子结合能变化情况如表 3 所示, XPS 分析结果表明, 钯离子被活性炭上 N 配体配合后, 由于配体上氮的电子向钯离子转移, Pd 3d5/2 电子结合能较 PdCl₂ 均降低了. 对于环庚二胺配体, 钯离子电子结合能降低更明显, 说明环庚二胺配体有更强的给电子能力. N 1s 电子结合能的变化也说明了这一点, 配合钯离子后, 由于 N 上部分电子转移给金属

离子, 所以两种配体上的 N 1s 电子结合能均提高了, 但环庚二胺配体上的 N 1s 电子结合能提高更明显. 配体不同, 活性炭上钯离子固载量也不同, 对于含环庚二胺配体的活性炭, 钯离子固载量为 1.53%, 而含双氰基配体的活性炭上钯离子固载量为 0.82%, 尽管影响钯离子在活性炭上固载量的因素很多, 但环庚二胺配体具有更强的给电子能力可能是导致更高固载量的一个重要原因.

表 3 钯离子配合前后样品的 XPS 数据
Table 3 XPS data of samples before and after complexation with Pd²⁺ ions

Samples	PdCl ₂	Cycloheptyl diamine ligand		Bisnitrile ligand	
		Before complexation with Pd ²⁺ ions	After complexation with Pd ²⁺ ions	Before complexation with Pd ²⁺ ions	After complexation with Pd ²⁺ ions
Pd 3d5/2/(eV)	337.8	—	337.0	—	337.2
N 1s/(eV)	—	339.8	400.3	399.9	400.1

为研究催化剂的稳定性, 以二氯甲烷为溶剂, 在 100 ℃, 7.0 Mpa 及 $p(\text{CO})/p(\text{O}_2) = 10/1$ 条件下, 催化剂循环使用 5 次, 对于活性炭固载的环庚二胺配体配合的钯催化剂, 苯酚转化率变化如图 8a 所示, 由图 8a 可知, 苯酚转化率随循环使用次数的增加缓慢下降, 在循环使用 5 次后苯酚转化率下降为 10.97%, 下降了 0.94%, DPC 选择性基本没变, 维持在 86% 以上; 而双氰基配体配合的钯催化剂, 在循环使用 5 次后苯酚转化率下降为 5.96%, 下降了 0.26%, DPC 选择性基本没变, 维持在 81% 左右. 苯酚转化率的下降可能是少量没有洗净的物理吸附的钯流失所致, 因为随着催化剂循环次数的增加, 转化率下降幅度都呈减小趋势. 总体而言, 活性炭固载的环庚二胺配体配合的钯催化剂和双氰基配体配合的钯催化剂对催化苯酚氧化羰基化合成 DPC 具有较好的稳定性.

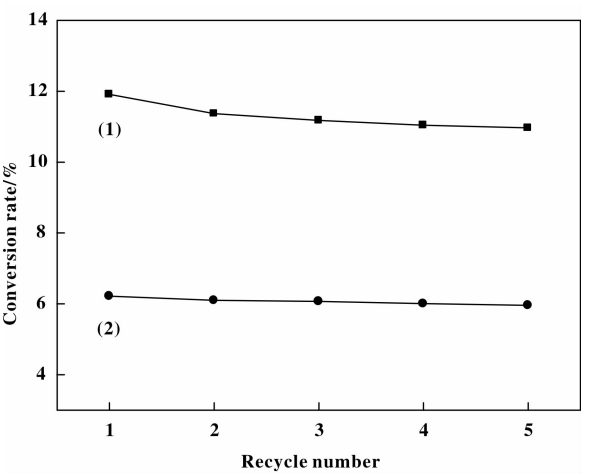


图 8 催化剂的稳定性
Fig. 8 Stability of catalysts
(1) Cycloheptyl diamine ligand-complexed palladium catalyst;
(2) Bisnitrile ligand-complexed palladium catalyst

3 结 论

采用椰壳活性炭为载体, 通过 20% HNO_3 氧化处理, 增大了活性炭平均孔径, 大幅提高了活性炭表面羟基量. 之后分别接枝 $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 和 $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$, 成功合成了环庚二胺和双氰基配体. 在苯酚氧化羰基化反应中, 环庚二胺配体配合的钯催化剂具有更高的苯酚转化率及 DPC 选择性, 这不仅是由于含环庚二胺配体的活性炭具有更大的平均孔径与 BET 比表面积, 而且 XPS 分析表明环庚二胺配体上的 N 具有更强的给电子能力, 导致含环庚二胺配体的活性炭具有更大的钯离子固载量. 尽管在苯酚氧化羰基化反应中, 苯酚转化率及 DPC 选择性数据没有文献报道的高, 可能与选用的活性炭载体颗粒粒度太大有关, 当然影响催化性能的因素还有配体的选择, 催化剂的制备条件与氧化羰基化反应条件也需要进一步优化, 但相比介孔分子筛, 机械强度高、耐磨的椰壳活性炭颗粒拓展了作为金属有机配合物共价固载的载体范围, 在填充床反应器中将具有很大的应用潜力.

参考文献:

- [1] Qu Wei-guang(曲伟光), Wei Rong-qing(魏荣卿), He Bing-fang(何冰芳), *et al.* 亲水梳状环氧聚合物载体柔性固定化脂肪酶[J]. *Chin. J. Catal.* (催化学报), 2011, **32**(12): 1869–1874.
- [2] Wang Xiao-yu(王晓宇), Gao Peng-fei(高鹏飞), Gao Chun-guang(高春光), *et al.* SiO_2 气凝胶负载无水四氯化锡催化顺酐与正丁醇酯化反应的研究[J]. *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化), 2012, **26**(1): 39–45.
- [3] Wu Ding-ping(伍定萍), Xu Ling(徐玲), Xiao Qiang(肖强), *et al.* $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 3-甲基-2-丁烯醛选择性加氢反应[J]. *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化), 2012, **26**(4): 308–313.
- [4] Zhao Bo, Li Guang-feng, Ge Chang-hua, *et al.* Preparation of $\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$ mixed oxides as supports of improved Pd-only three-way catalysts[J]. *Appl Catal. B*, 2010, **96**(3/4), 338–349.
- [5] Cole T Duncan, Stephanie Flitsch, Tewodros asefa. Aminotroponimate-zinc complex-functionalized mesoporous materials: efficient and recyclable intramolecular hydroamination catalysts[J]. *Chem Cat Chem*, 2009, **1**(3): 365–368.
- [6] Shahbazi A, Younesi H, Badiei A. Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cd}(\text{II})$ heavy metal ions in batch and fixed bed column[J]. *Chem Eng J*, 2011, **168**(2), 505–518.
- [7] Liu Xiao-li(刘晓莉), Zhang Yue-cheng(张月成), Gao Yu(高宇), *et al.* MCM-41 负载甲基三氧化铈的制备及其对环氧化反应的催化性能[J]. *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化), 2012, **26**(3): 239–245.
- [8] Huang Zhong-bin(黄钟斌), Yan Xin-huan(严新焕), Jiang Ling-chao(江玲超), *et al.* 高效组合型 Pd/C 催化剂用于 Suzuki 偶联反应[J]. *Chin. J. Catal.* (催化学报), 2010, **31**(1): 90–94.
- [9] Wang Sha(汪沙), Yao Bo-yuan(姚伯元), Zhang Yi-fan(张一凡), *et al.* 微波辐射制备椰壳活性炭的研究[J]. *Guangdong Chemical Industry*(广东化工), 2012, **39**(2): 16–17.
- [10] Maximilian Dochnahl, Karolin Lohnwitz, Jens-Wolfgang Pissarek, *et al.* Intramolecular hydroamination with homogeneous zinc catalysts: evaluation of substituent effects in N, N'-disubstituted aminotroponimate zinc complexes[J]. *Chem Eur J*, 2007, **13**(23): 6654–6666.
- [11] Lahaye J., Lagarde R. Platinum and palladium on silica produced by impregnation from tetrakis (triphenylphosphine) complexes[J]. *J. Catal.*, 1979, **60**(2): 270–275.
- [12] Boehm H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons[J]. *Carbon*, 1994, **32**: 759–769.
- [13] Gomez S V, Acedo R M, Lopez P A J, *et al.* Study of surface functional groups by FT-IR[J]. *Fuel*, 1994, **73**(3): 387–395.
- [14] Biniak S, Szymanski G, Siedlewski J, *et al.* The Characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups[J]. *Carbon*, 1997, **35**(12): 1799–1810.
- [15] Painter P, Starsinic M, Coleman M. Fourier transform infrared spectroscopy[M]. New York: Academic Press, 1985. 169–177.
- [16] Ning Yong-cheng(宁永成). Structural identification of organic compounds and organic spectroscopy(有机化合物结构鉴定与有机波谱学)[M]. Beijing: Science Press(北京科学出版社), 1989. 260–271.
- [17] Wang Jian-qi(王建祺), Wu Wen-hui(吴文辉), Feng Da-ming(冯大明). Electron spectroscopy (XPS/XAES/UPS) introduction(电子能谱学(XPS/XAES/UPS)引论)[M]. Beijing: National Defence of Industry Press(北京国防工业出版社), 1992. 513–638.

Preparation and Application of Coconut Shell Activated Carbon Covalently Immobilized Palladium Complexes

XIANG Shuang-long¹, YANG Xiao-jun², ZHANG Yu-lian¹, XIONG Chun-rong^{1*}

(1. Key Lab of Ministry of Education for Advanced Materials of Tropical Island Resources, Hainan University, Haikou 570228, Hainan, China;

2. Hubei key Lab of Novel Reactor & Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract: Coconut shell activated carbon (AC) was used as carrier to covalently immobilize Pd²⁺ complexes. Boehm titration showed that hydroxyl content of the carbon surface reached 0.376 mmol/g after 20% HNO₃ oxidation treatment. Two types of nitrogen-containing bidentate ligands were subsequently synthesized by grafting the oxidized AC with (MeO)₃Si(CH₂)₃NH₂ or (MeO)₃Si(CH₂)₃Cl. The samples were characterized by FT-IR, XPS, ¹H NMR, ICP and N₂ adsorption-desorption. CH₂Cl₂ was used as solvent, oxidation carbonylation of phenol was investigated in a high pressure reaction vessel at 100 °C, 7.0 MPa and $p(\text{CO})/p(\text{O}_2) = 10/1$ over the immobilized Pd²⁺ complexes. The results show that the conversion of phenol was 11.91%, and the diphenyl carbonate (DPC) selectivity was 86.82% for the cycloheptyl diamine ligand-complexed palladium ions. Comparatively, the bisnitrile ligand-complexed ones displayed a phenol conversion of 6.22% and a DPC selectivity of 81.02%.

Key words: coconut shell activated carbon; covalently immobilize; palladium ions complex; oxidation carbonylation; diphenyl carbonate

《分子催化》简介

《分子催化》是由中国科学院兰州化学物理研究所主办、中国科学院主管、科学出版社出版的向国内外公开发行的学术性刊物。主要报道有关分子催化方面最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及综述等栏目。内容侧重于配位催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中的均相催化剂、固载化学的均相催化剂、固载化的酶催化剂等活化、失活和再生；用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的内容，本刊亦有报道。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系的师生。

《分子催化》已被美国化学文摘(CA)、俄罗斯化学文摘、中国科学引文数据库、中国化学文献数据库、中国学术期刊文摘、中国化工文摘等国内外文献数据库收录。《分子催化》现为《中文核心期刊要目总览》的中国核心期刊和中国科技核心期刊。曾荣获中科院和甘肃省科委“优秀期刊三等奖”和“优秀科技期刊”奖。

《分子催化》为双月刊，每逢双月末出版，大16开本，约16万字，每册定价20.00元。中国标准刊号：ISSN 1001-3555/CN 62-1039/06。

欢迎订阅，欢迎来稿。