

# Preparation of Fiber-Supported Mn(II) Complex and Their Catalytic Performance in Oxidation of Styrene

Shanshan Yan, Zheng Wu\*

Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing  
Email: 18810951205@163.com, clywuzh@bift.edu.cn

Received: Sep. 3<sup>rd</sup>, 2016; accepted: Sep. 20<sup>th</sup>, 2016; published: Sep. 23<sup>rd</sup>, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.  
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).  
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

The goal of this paper is to prepare a new type of supported catalyst, GF-SALEN-Mn(II), which is synthesized by the following. The glass fibers were first hydroxylated, after which they were reacted with 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTS) to form a silane monolayer, which was further reacted with synthetic salen ligand on subsequent treatment with Mn(OAc)<sub>2</sub> in methanol and gave a glass fiber-supported N,N-bis-(saliylaldehyde)-ethylendiamine manganese(II) complex [GF-SALEN-Mn(II)]. It was characterized by physicochemical techniques (FT-IR, HMNR). The catalyst was used in the oxidation of styrene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as the oxidant. The important reaction conditions, such as the reaction temperature, the ratio of oxidant/styrene, and the recycle times were examined. The experimental results show that the catalyst reveals relatively high catalytic performance with 84% conversion for styrene. The suitable conditions are as follows: n(styrene): n(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 1:5; the reaction temperature: 70°C and the reaction time: 10 h. In addition, the catalyst used repeatedly for 3 times can still possess high catalytic activity.

## Keywords

Glass Fiber, Manganese(II), Catalytic, Styrene, Oxidation

---

\*通讯作者。

# 玻璃纤维负载金属锰催化剂的合成及其催化氧化苯乙烯反应性能

闫姗姗, 吴政\*

北京服装学院, 北京

Email: 18810951205@163.com, clywuzh@bift.edu.cn

收稿日期: 2016年9月3日; 录用日期: 2016年9月20日; 发布日期: 2016年9月23日

## 摘要

本论文制备了一种新型负载催化剂, GF-SALEN-Mn(II), 它以玻璃纤维为载体, 纤维表面羟基化后, 经过3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(GPTS)处理, 在纤维表面形成硅烷分子层, 经过几步反应负载上含有SALEN结构的配合物, 用甲醇做溶剂配合上金属离子锰, 制备成GF-SALEN-Mn(II)催化剂, 并用红外光谱(IR)及核磁(<sup>1</sup>H NMR)进行表征。以H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>为氧化剂, 考察了GF-SALEN-Mn(II)配合物对苯乙烯氧化反应的催化性能。探究了反应温度, 氧化剂用量等条件对催化活性的影响, 并考察了纤维固载金属催化剂的循环使用性能。实验结果表明, 催化剂有很高的催化活性且苯乙烯的转化率可达84%。最佳反应条件为: 温度为70℃, 反应时间为10时, 氧化剂H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的量为底物苯乙烯的五倍摩尔量, 催化剂可以循环使用3次仍有较好的催化活性。

## 关键词

玻璃纤维, 醋酸锰, 催化, 苯乙烯, 氧化反应

## 1. 前言

负载催化剂易从反应体系中分离回收和重复使用, 因而受到广泛关注[1] [2]。一个主要因素是选择合适的载体, 并对载体进行官能化, 形成新生官能团, 然后再与催化活性金属中心连接[3]。在众多催化剂载体中, 玻璃纤维比表面积大、价格低廉、耐热性强、绝缘性好、抗腐蚀性好、机械强度高且可以制成管式反应器, 易于产物分离纯化、对环境影响小、大大的解决颗粒催化剂无法回收、重复利用的弊端。本论文选用玻璃纤维材料作为催化剂的载体。

Salen型schiff碱配合物在配位化学中是一类基础型的化合物, 在1933年的时候就已经通过一锅法被发现了, Salen化合物的研究已经开始了很久[4], 已经有超过2500种化合物被合成出来。在1990年, Jacobsen和Katsuki研究小组发现了手性Salen(Mn)配合物环氧化非官能团烯烃反应具有对映选择性以来, 人们就对Salen型配合物作为各类反应催化剂产生了浓厚的兴趣并展开了广泛的研究, 其研究涉及无机、有机、生物化学等多个领域[5]-[7], 过渡金属配合物中的Salen型金属配合物催化烯烃环氧化发展迅速, 高催化活性的Salen型金属配合物更是受到重视[8] [9], 研究发现, Salen-Mn配合物在催化氧化苯乙烯中显示了良好的催化活性。本文以玻璃纤维为基体, 经硅烷化反应, 羟基缩合反应以制得含有醛基的水杨醛衍生物, 再与合成的含有氨基的希夫碱型配合物反应得到相应的Salen配体, 该配体与醋酸锰配位得到纤维负载Salen-Mn型[GF-SALEN-Mn(II)]催化剂, 以H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>为氧化剂, 考察了GF-SALEN-Mn(II)

配合物对苯乙烯氧化反应的催化性能。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂与仪器

水杨醛, 邻苯二胺, 2,4-二羟基苯甲醛, 醋酸锰·4H<sub>2</sub>O, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 玻璃纤维, 3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(GPTS)。其他试剂均为分析纯; 溶剂在使用前均经干燥除水。

FTIR 表征在 Nicolet NEXUS 公司 Aligent 1100 型傅里叶变换红外光谱仪上进行, 直接涂膜; <sup>1</sup>H NMR 表征在 Varian 公司 XR300 型和 Bruker 公司 200 核磁共振仪上进行, CDCl<sub>3</sub> 为溶剂; 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)将样品经过微波消解后, 配成一定浓度的溶液, 用 ICP-AES 进行测试, 考察催化剂中金属的负载量; 苯乙烯氧化产物采用 Agilent 7890A 型气相色谱仪对反应进程进行监测。

### 2.2. 合成

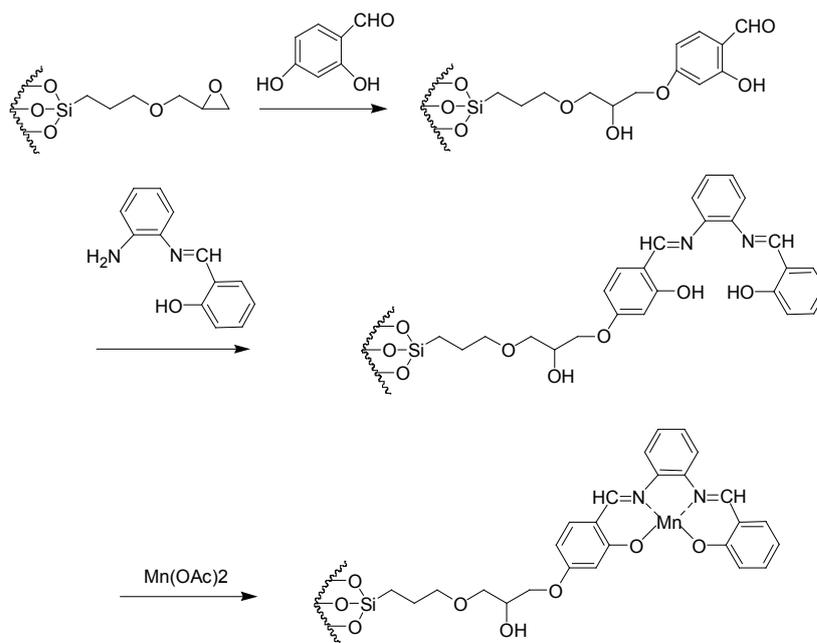
#### 2.2.1. 化合物的合成路线见 Scheme 1

本文以玻璃纤维为载体, 合成多种类型的螯合纤维, 配合上金属离子, 探究其对反应的催化性能。

#### 2.2.2. 中间体的合成与表征

将邻苯二胺 50 mol (5.4 g) 加入 100 mL 的圆底烧瓶, 然后再分别加入 20 mL 三氯甲烷, 置于冰浴中, 氮气保护, 再将水杨醛 50 mol (6.10 g) 加入含有 25 mL 三氯甲烷的恒压滴液漏斗中, 缓慢滴加, 经薄层色谱板(TLC)监测, 约 48 h 后反应完全。蒸干, 得到 6.54 g 黄色固体 D-Salen, 产率为 60%; 核磁谱图见图 1。

结合图 1 和表 1 上看, δ = 4.04 处的峰是邻苯二胺的氨基上 H 的峰, 在 δ = 7.14 处的峰是氘代氯仿上 H 的峰, 在 δ = 8.65 处 H 的峰是邻苯二胺的氨基与水杨醛的醛基反应的。在 δ = 13.06 处的峰是水杨醛的羟基上 H 的峰, 谱图上 H 个数和所处环境符合配合物 D-SALEN 的结构, 说明所得产物即为目标产物。



Scheme 1. Synthesis route of GF-SALEN-Mn(II)

示意图 1. GF-SALEN-Mn(II)的合成路径

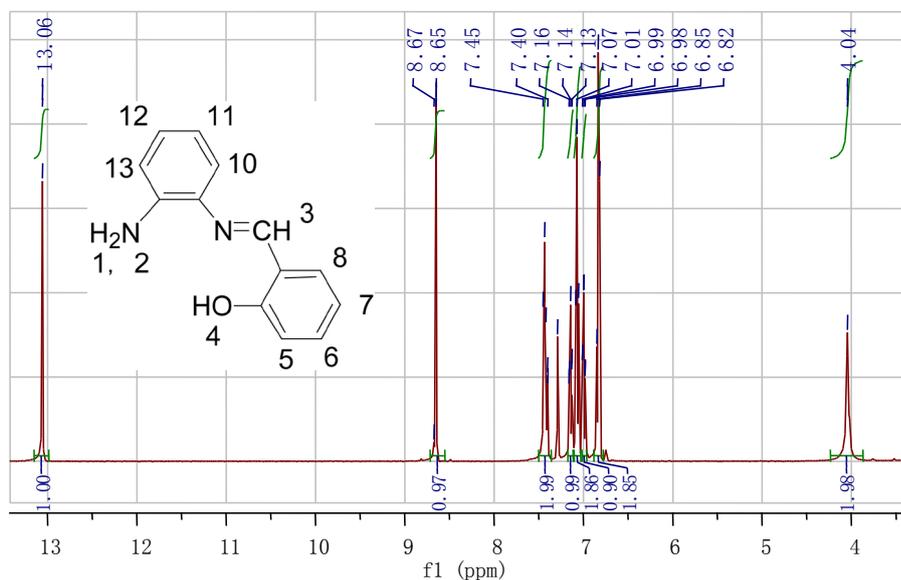


Figure 1.  $^1\text{H}$ NMR of the D-SALEN

图 1. D-SALEN 的核磁 H 谱图

Table 1. The analysis of  $^1\text{H}$ NMR of the D-SALEN

表 1. D-SALEN 的核磁 H 谱图分析

化学位移值( $\delta$ )	裂分峰	H 个数	归属
4.04	q	2	1,2
7.14	s		CDCl <sub>3</sub>
6.82 - 7.45	s	8	5-13
8.65	s	1	3
13.06	s	1	4

### 2.2.3. Salen-Mn(II)配合物的合成

玻璃纤维硅烷化: 称取 10 g 玻璃纤维置于 5%的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  中浸泡 1 h, 用去离子水清洗至中性, 再将纤维置于 1 mol/L 盐酸中浸泡 1 h, 用去离子水清洗至中性, 再将 3 g 上述处理的纤维置于现配的  $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷二甲苯溶液中, 加热 24 h, 用二甲苯, 乙醇和二氯甲烷清洗, 真空条件下干燥 12 h。

将 5 g 硅烷化的纤维置于异丙醇中, 加入 2,4 二羟基苯甲醛,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  作碱,  $70^\circ\text{C}$ , 搅拌 24 h。反应结束后, 冷却, 用乙醇将未反应的 2,4 二羟基苯甲醛洗净, 真空干燥 24 h。再将 5 g 上述纤维置于三氯甲烷中, 加入 D-Salen, 加热搅拌 24 h, 反应结束后, 冷却, 用三氯甲烷将未反应的 D-Salen 洗掉, 再用乙醇清洗纤维, 真空干燥 24 h。

同样, 将 1 g 上述接枝 salen 配体的纤维于甲醇溶液中, 将 0.14 g 醋酸锰(0.8 mmol)溶于 5 mL 的甲醇溶液, 将醋酸锰的甲醇溶液加入到纤维中, 加热至  $60^\circ\text{C}$ , 持续 48 h。反应结束后过滤, 用热乙醇洗掉未反应的醋酸锰, 干燥 24 h, 得到 GF-SALEN-Mn(II)催化剂。

### 2.2.4. 纤维负载金属催化剂 GF-SALEN-Mn(II)催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化苯乙烯反应

在 10 mL 的圆底烧瓶中依次加入 5 mL 的乙腈, 52.07 mg 苯乙烯(0.5 mmol), 适量的过氧化氢  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 100 mg 催化剂, 调节温度, 反应 10 h, 反应结束后, 过滤除去催化剂, 滤液用气相色谱进行分析。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 催化剂 GF-SALEN-Mn(II)表征

为了确定载体与催化剂在改性前后的结构变化, 我们对其进行了相关的红外光谱检测(图 2)。硅烷化纤维中,  $2933\text{ cm}^{-1}$  和  $2868\text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}_2-$  的伸缩振动峰,  $1035\text{ cm}^{-1}$  的 Si-O-Si 键伸缩振动峰也非常明显, 而再接枝 2,4 二羟基苯甲醛之后的纤维中, 则出现苯环的伸缩振动峰, 同时 C=N 双键的伸缩振动表现在  $1616\text{ cm}^{-1}$  证明 D-SALEN 配体已经成功的接枝到纤维上, 配合上金属之后, 该峰移动到  $1599.63\text{ cm}^{-1}$  处, 如图中的 e, 表明金属催化剂已成功接枝到纤维上。

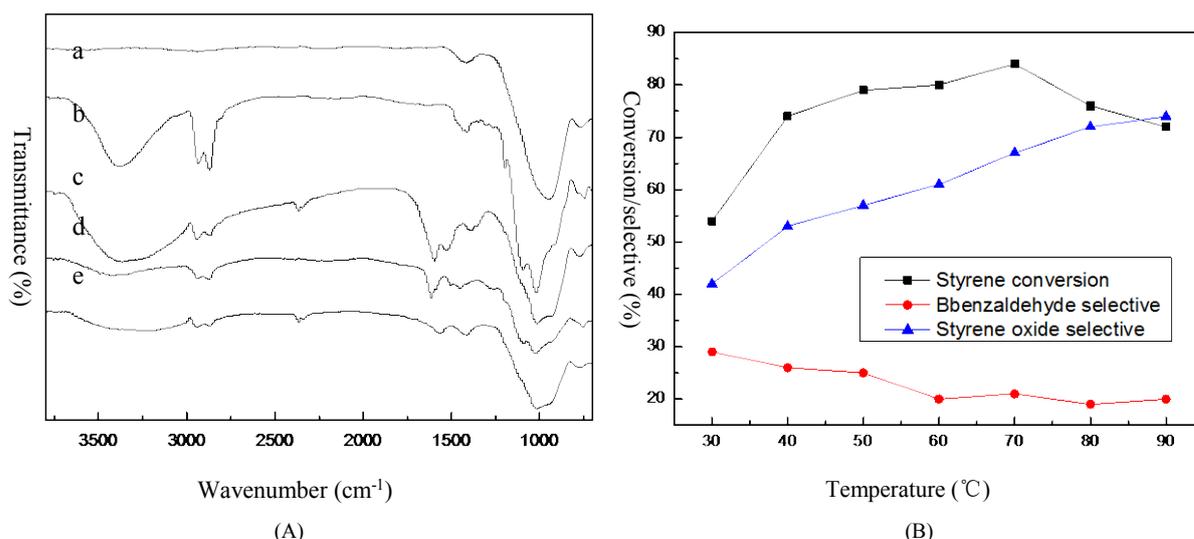
同时, 我们对催化剂中金属的含量进行了分析, 接枝配体之后, 配合金属之后, 纤维中 Mn 的含量分别为  $0.19\text{ mmol/g}$ 。

#### 3.2. GF-SALEN-Mn(II)的催化性能

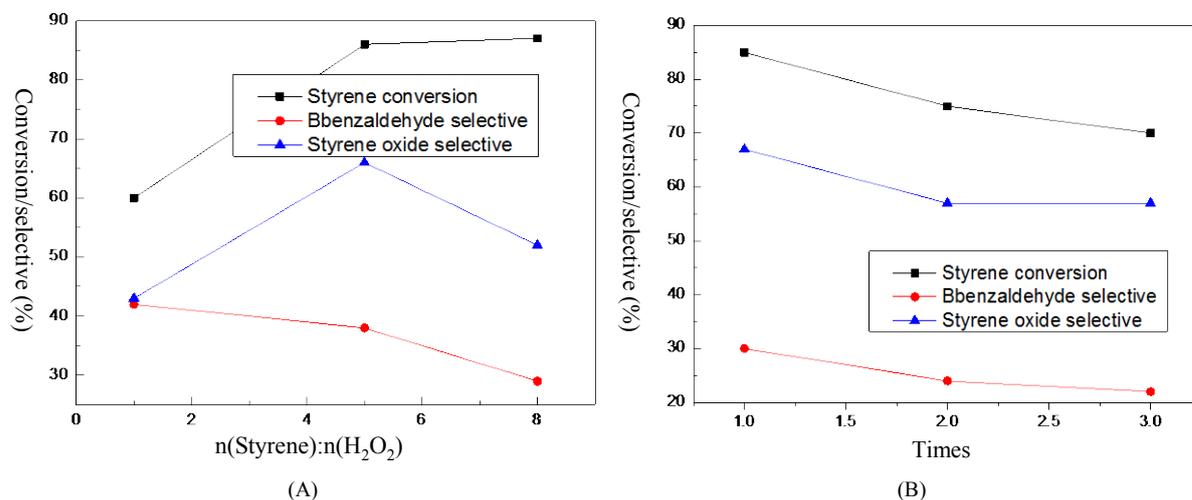
以过氧化氢氧化苯乙烯为反应模型, 我们探究了不同的温度, 不同的氧化剂的量对反应的影响, 并探究了该负载型高分子催化剂的循环使用次数。

首先考察了温度对反应的影响, 从图 2(B)中可以看出, 该催化剂的催化性能随温度的变化影响比较大, 从  $30^\circ\text{C}$  到  $70^\circ\text{C}$  时, 苯乙烯的转化率从  $54\%$  升高到  $84\%$ , 说明温度升高能提高催化反应的效率, 温度过高, 则苯乙烯发生自聚的机率增高, 也会使得环氧化物发生开环和深度氧化。综合考虑, 选择  $70^\circ\text{C}$  为最佳反应温度。

在选用最佳温度  $70^\circ\text{C}$  下, 我们考察了氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  的量对反应的影响。苯乙烯与  $\text{H}_2\text{O}_2$  的比例为 1:1, 1:5, 1:8 时, 对反应的影响。从图 3(A)中我们可以看出, 当氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  的量不断增加的时候, 苯乙烯的转化率从  $60\%$  增加到  $87\%$ , 这可能是增加的  $\text{H}_2\text{O}_2$  促进了反应物与产物的传质与扩散。虽然比例为 1:5 时, 苯乙烯的转化率最高, 但是环氧苯乙烷的选择性却下降, 这是因为氧化剂的量过多的时候, 会致使生成的环氧苯乙烷发生开环反应。



**Figure 2.** FT-IR: (A) Infrared spectra of glass fiber (a), silanized fiber (b), functionalized fiber with DBZ (c), functionalized fiber with SALEN (d), fiber-supported Mn(II) complex (e). (B) Effect of the temperature on the oxidation of styrene  
**图 2.** 红外光谱: (A)中(a)为原玻璃纤维, (b)为硅烷化纤维, (c)为接枝醛基的纤维, (d)接枝 D-SALEN 配体的纤维, (e) GF-SALEN-Mn(II); (B)为温度对苯乙烯氧化反应的影响



**Figure 3.** (A) Effect of the ratio of styrene and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the oxidation of styrene. The temperature is fixed at 70°C. (B) Reusability of glass fiber-anchored Mn catalyst.

**图 3.** (A)为氧化剂 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的量对苯乙烯氧化反应的影响, 反应温度为 70°C; (B)为催化剂的循环使用情况

我们对该催化剂进行循环使用情况的探究, 从图 3(B)中可发现, 苯乙烯的转化率与环氧苯乙烯的选择性和苯甲醛的选择性均有不同程度的降低。分析原因可能因为在长时间机械搅拌作用下, 部分活性配合物从载体表面脱落。

#### 4. 结论

通过对玻璃纤维表面硅烷化处理, 再接枝 Salen 配体最后配合金属的方法, 得到了负载纤维的 Salen 金属催化剂, 利用 FT-IR、<sup>1</sup>HNMR、ICP-AES 对其进行了表征, 将该催化剂应用于催化烯烃的氧化反应中, 得到了该催化剂催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化苯乙烯的最佳反应条件, 且该催化剂能够很好的分离回收再利用, 并且能够重复使用。

#### 致 谢

本论文特别鸣谢北京市自然科学基金与北京市教委重点项目的大力支持和吴政老师的悉心指导以及给予研究资料、研究思想和设想的所有者。

#### 参考文献 (References)

- [1] 孟欢, 张学俊. 高分子负载催化剂的应用研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 6(42): 45-62.
- [2] 屈育龙, 胡道道. 高分子负载金属络合物催化烯烃对映选择环氧化的研究[J]. 高分子通报, 2005(1): 31-37.
- [3] 臧杰超. 新型 Salen 类配合物的制备与表征[D]: [硕士学位论文]. 河北: 河北大学, 2009.
- [4] 刘晓林. Salen-过渡金属配合物的合成及其与 DNA 相互作用的研究[D]: [硕士学位论文]. 湖南: 湖南科技大学, 2010.
- [5] Esposito, M., Collecchi, P., Brera, S., et al. (1986) Plasma and Tissue Levels of Some Lanthanide Elements in Malignant and Non-Malignant Human Tissues. *Science of the Total Environment*, **50**, 55-63. [http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697\(86\)90351-7](http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(86)90351-7)
- [6] 刘树祥, 刘春丽, 田来进. 锌(II)-氨基酸水杨醛席夫碱- $\alpha$ -氨基酸三元配合物的稳定性[J]. 无机化学学报, 1999(1): 118-121.
- [7] Hodnett, E.M. and Dunn, W.J. (1970) Structure-Antitumor Activity Correlation of Some Schiff Bases. *Journal of Medicinal Chemistry*, **13**, 768-770. <http://dx.doi.org/10.1021/jm00298a054>
- [8] Katsuki, T. (1996) Mn-Salen Catalyst, Competitor of Enzymes, for Asymmetric Epoxidation. *Journal of Molecular*

*Catalysis A Chemical*, **113**, 87-107. [http://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169\(96\)00106-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00106-9)

- [9] Liu, Z., Fu, X., Hu, X., *et al.* (2012) Asymmetric Epoxidation of Unfunctionalized Olefins Catalyzed by Chiral Salen Mn(III) Immobilized onto Sulfoalkyl Modified Zirconium Poly(Styrene-Isopropenyl Phosphonate)-Phosphate and Zirconium Poly(Styrene-Phenylvinyl Phosphonate)-Phosphate. *Journal of Organometallic Chemistry*, **713**, 157-162. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorgchem.2012.05.002>

**期刊投稿者将享受如下服务:**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)