

Co(Salphen) Linear Polymer for Catalyzing the Oxidation of 2,3,6-Trimethylphenol

He Zhang, Chunyue Pan*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha Hunan
Email: 630366284@qq.com, *panchunyu@csu.edu.cn

Received: May 22nd, 2019; accepted: Jun. 4th, 2019; published: Jun. 11th, 2019

Abstract

A linear polymer containing Co(Salphen) was synthesized by Suzuki coupling with bromine-containing Co(Salphen) and 1,4-benzenediboronic acid. The molecular weight was determined by gel permeation chromatography. The polymer was used to catalyze the oxidation of 2,3,6-trimethylphenol, the conversion of 2,3,6-trimethylphenol could reach 99% at 24 h and the catalyst could be recycled for 3 times without significant reduction in conversion.

Keywords

Suzuki Coupling, Co(Salphen), Linear Polymer, 2,3,6-Trimethylphenol

Co(Salphen)线型聚合物用于催化2,3,6-三甲基苯酚氧化

张 合, 潘春跃*

中南大学化学化工学院, 湖南 长沙
Email: 630366284@qq.com, *panchunyu@csu.edu.cn

收稿日期: 2019年5月22日; 录用日期: 2019年6月4日; 发布日期: 2019年6月11日

摘 要

以含溴的Co(Salphen) (双水杨醛缩邻苯二胺合钴)和1,4-苯二硼酸通过Suzuki偶联合成了一种含有Co(Salphen)的线型聚合物,其分子量通过凝胶渗透色谱测定,该聚合物用于催化2,3,6-三甲基苯酚氧化,24 h 2,3,6-三甲基苯酚的转化率可以达到99%,且该催化剂可以循环使用3次无明显的转化率和选择性下降。

*通讯作者。

关键词

Suzuki偶联, Co(Salphen), 线型聚合物, 2,3,6-三甲基苯酚

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

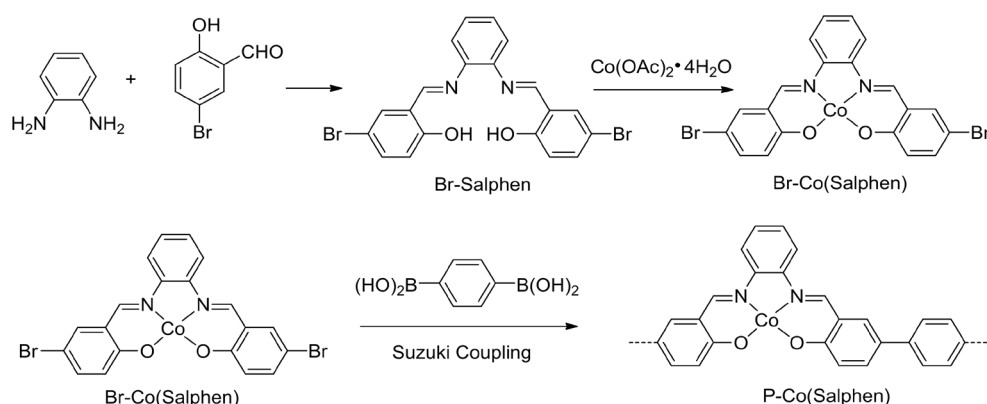


Open Access

1. 引言

2,3,5-三甲基-1,4-苯醌是合成维生素 E 的重要中间体[1], 主要由 2,3,5-三甲基苯酚一步氧化得到, 氧化剂主要有双氧水和分子氧。工业生产中常以 CuCl_2 为催化剂[2] [3], 氧气为氧化剂, 体系为均相反应, 催化剂难以回收利用, 且和产物分离困难。目前已报道的非均相体系多以过氧化氢为氧化剂[4] [5] [6], 分子氧鲜有报道。氧气作为最清洁的氧化剂, 以氧气为氧化剂的 2,3,6-三甲基苯酚的非均相催化是未来的研究热点。

要实现氧气为氧化剂, 考虑到催化剂要有一定的载氧能力, Co(Salphen)的载氧能力已有报道且在催化酚类氧化有较好的效果[7]。结合本课题组有机多孔材料的基础, 本文拟通过 Suzuki 偶联[8] [9] [10]将 Co(Salphen)活性单元构筑到有机骨架, 通过聚合物的稳定性实现 2,3,6-三甲基苯酚的非均相催化, 具体合成路线见方案 1。



Scheme 1. Synthetic route of P-Co(Salphen)

方案 1. P-Co(Salphen)的合成路线

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

AVANCEIII 400M 型核磁共振仪(TMS 为内标), SMART APEXII 型 X 射线单晶衍射仪, TA 型热重分析仪, FEISIRION200 型扫描电子显微镜, G5890N 型气相色谱仪, PL-GPC50 凝胶渗透色谱仪。

所用试剂均为分析纯。

2.2. 合成与制备

1) Br-Salphen 的合成

500 ml 的三口烧瓶中加入邻苯二胺(2.16 g, 20 mmol)和 5-溴水杨醛(8.04 g, 40 mmol), 氮气保护下用注射器加入 250 ml 的无水乙醇, 80℃搅拌加热回流 12h, 反应完成后冷却至室温, 过滤, 乙醇洗涤数次, 60℃真空干燥 24 h, 得橘黄色粉末 8.50 g, 收率 90%; $^1\text{H NMR}$ (DMSO) δ : 12.93 (s, 2H, OH), 8.93 (s, 2H, N=C-H), 7.91~7.90 (m, 2H, Ar-H), 7.57~7.54 (m, 2H, Ar-H), 7.48~7.42 (m, 4H, Ar-H), 6.96~6.94 (m, 2H, Ar-H)。

2) Br-Co(Salphen)的合成

500 ml 三口烧瓶中, Br-Salphen (6.13 g, 12.92 mmol)溶于 120 ml 四氢呋喃, 氮气保护, 四水合醋酸钴(4.83 g, 19.38 mmol)溶于 150ml 甲醇, 80℃下, 四水合醋酸钴的甲醇溶液滴加到 Br-Salphen 的四氢呋喃溶液中, 搅拌回流 12 h, 反应完成后冷却至室温, 过滤, 甲醇洗涤, 60℃真空干燥 24 h, 得黑色固体 6.08 g, 收率 89%。通过核磁管中加入 1:4 体积的 Br-Co(Salphen)的热的 THF 饱和溶液和环己烷静置数周得到单晶。

3) P-Co(Salphen)的合成

在 250 ml 三口烧瓶中加入 Br-Co(Salphen) (2.64 g, 5 mmol)、1,4-苯二硼酸(0.83 g, 5 mmol)、四(三苯基膦)钯(0.11 g, 0.05 mmol), 抽真空, 用注射器加入 10 ml 2M 的 K_2CO_3 溶液和 50 ml 的 DMF, 氮气保护下, 150℃搅拌反应 48 h, 反应完毕后, 冷却至室温, 过滤收集沉淀, 甲醇洗涤。干燥研磨后进一步用甲醇索提 48 h, 60℃下真空干燥 48 h, 得到 1.58 g 黑色粉末, 收率 64%。

3. 结果与讨论

3.1. Br-Co(Salphen)表征

Br-Co(Salphen) 单晶培养方式如下: 将 Br-Co(Salphen)用热的四氢呋喃溶解, 分别取 1 体积的溶解液和 4 体积的环己烷加入于干燥核洁净的磁管。静置 3 周, 底部有块状晶体, 晶体结构如图 1。

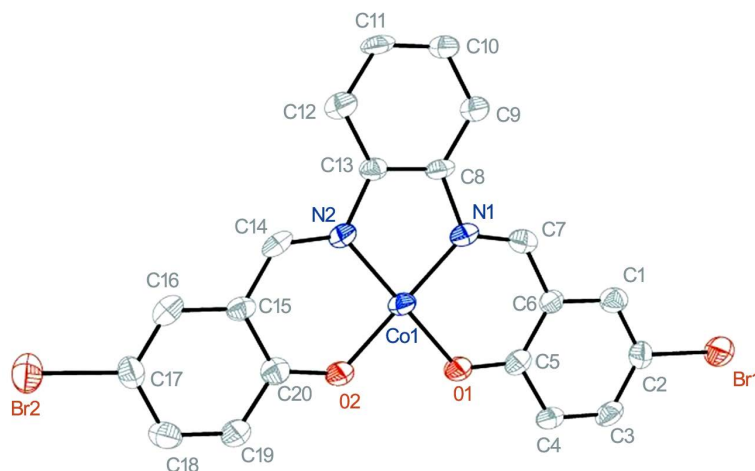


Figure 1. Single crystal structure of Br-Co(Salphen)
图 1. Br-Co(Salphen)的单晶结构

3.2. P-Co(Salphen)分子量表征

由于 P-Co(Salphen)在甲醇中不溶, 在 DMF 中可溶, 我们以 DMF 为流动相对 P-Co(Salphen)的分子量进行了表征, 验证 P-Co(Salphen)是个聚合物, 从而说明聚合反应的成功。

图 2 的 GPC 谱图中在 11 min~14 min 和 15 min~17 min 各有一个宽峰, 说明 P-Co(Salphen)的分子量主要分布在两个范围。

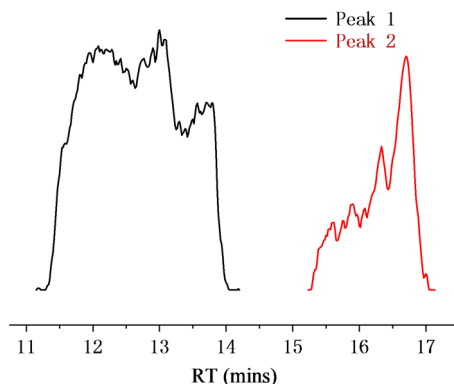


Figure 2. GPC spectrum of P-Co(Salphen)
图 2. P-Co(Salphen)的 GPC 谱图

Table 1. The relative molecular mass and distribution of P-Co(Salphen)

表 1. P-Co(Salphen)的相对分子质量及其分布

Peak No	Mp ^a	Mn ^b	Mw ^c	Mz ^d	Mz + 1	Mv ^e	PD ^f
1	917650	1037306	1724038	2542055	3184171	1607368	1.66203
2	16693	23010	28297	35794	43938	27323	1.22977

^a峰位分子量, 指最高位峰的分子量; ^b数均分子量, 指按分子数目统计的分子量平均值; ^c重均分子量, 是按质量统计的分子量平均值; ^dz均分子量, 是指按照 z 值统计平均的分子量; ^e粘均分子量, 是指用粘度法测得的聚合物的分子量; ^f分子量分布系数, 等于 Mw/Mn。

结合图 2 和表 1 可知 P-Co(Salphen)是具有一定分子量的聚合物, 数均分子量主要分布在 1037306 和 23010 附近, PD 分别为 1.66 和 1.22, 说明 P-Co(Salphen)聚合物的成功合成。

3.3. P-Co(Salphen)中 Co 含量的测定

P-Co(Salphen)中 Co 的理论含量为 12.34%, ICP 测试结果为 Co 含量 11.07%, Co 含量偏低的可能原因是聚合物末端含有未反应完全的溴基团或者硼酸基团。

3.4. P-Co(Salphen)的热稳定性

氮气保护下, 我们用热分析仪(TG)对催化剂 P-Co(Salphen)的稳定性进行了测试表征(图 3)。温度范围从室温逐渐升温至 800°C。P-Co(Salphen)在 350°C 左右开始分解, 说明催化剂的热稳定性良好。

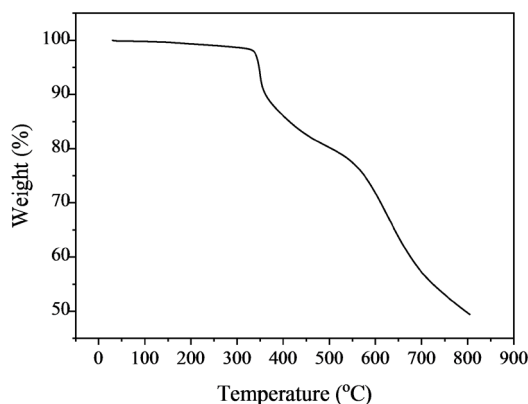


Figure 3. TGA curve of P-Co(Salphen)
图 3. P-Co(Salphen)的 TGA 曲线

3.5. P-Co(Salphen)的 SEM 图

在图 4 中我们观察到反应合成的聚合物材料为形貌规则的长条形块状结构, 表面致密、无明显孔径, 这与预期得到的线性聚合物 P-Co(Salphen)的形貌特征相符。

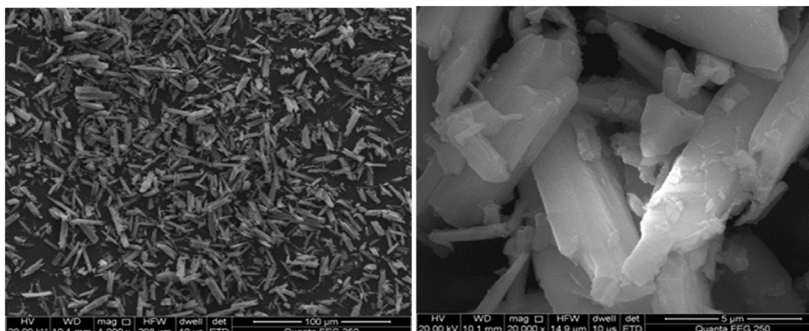


Figure 4. SEM images of P-Co(Salphen)
图 4. P-Co(Salphen)的 SEM 照片

3.6. 催化性能研究

由于 P-Co(Salphen)在甲醇中不溶, 我们以甲醇为溶剂对 2,3,6-三甲基苯酚的需氧氧化进行了催化性能评价, 催化反应如图 5 所示, 反应体系条件为: 2,3,6-三甲基苯酚(68.1 mg, 0.5 mmol), 催化剂 P-Co(Salphen) 10 mg, 温度 30°C, 甲醇 2 ml。

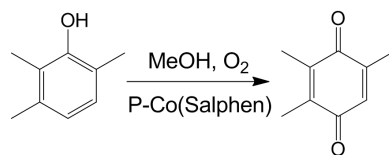


Figure 5. Catalytic reaction of 2,3,6-trimethylphenol
图 5. 2,3,6-三甲基苯酚的催化反应

Table 2. Catalytic effect of P-Co(Salphen) under different oxygen pressures
表 2. P-Co(Salphen)在不同氧气压力下的催化效果

P-Co(Salphen) mg	2,3,6-三甲基苯酚 mg	压力 Mpa	时间 h	转化率%	选择性%
10	68.1	0.1	24	99	93
10	68.1	1	3	99	91

注: 甲醇 2 ml, 温度 30°C, 转化率和选择性由气相色谱测得(联苯为内标物)。

以甲醇为溶剂, 2,3,6-三甲基苯酚 68.1 mg, 催化剂 10 mg, 温度 30°C, 氧气压力 0.1 Mpa 时, 2,3,6-三甲基苯酚 24 h 转化率为 99%, 氧气压力为 1 Mpa 时, 2,3,6-三甲基苯酚 3 h 可转化完全, 产物的选择性良好, 皆大于 90%。

3.7. 反应动力学曲线及浸出实验

如图 6 所示, 反应在前期速率较慢, 可能是氧气的传质导致的, 反应前期溶液中氧气浓度较低导致反应较慢, 如表 2 所示, 增加氧气压力可大幅度提高反应速率。反应在 12 h 时迅速过滤, 滤液继续反应, 2,3,6-三甲基苯酚几乎不会继续转化, 说明体系是非均相的。

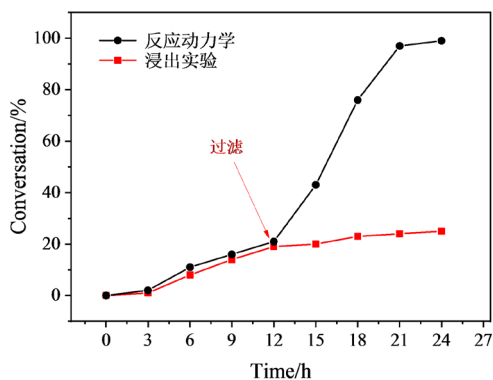


Figure 6. Reaction kinetics and leaching experiment of P-Co(Salphen)
图 6. P-Co(Salphen)的反应动力学和浸出实验

3.8. 循环性能

为了验证催化剂 P-Co(Salphen)的循环稳定性, 我们将第一次催化反应的反应液高速离心, 催化剂分离洗涤后投入下次催化反应, 图 7 中催化剂循环使用 3 次无明显的转化率和选择性的降低, 说明催化剂具有较好的循环稳定性。

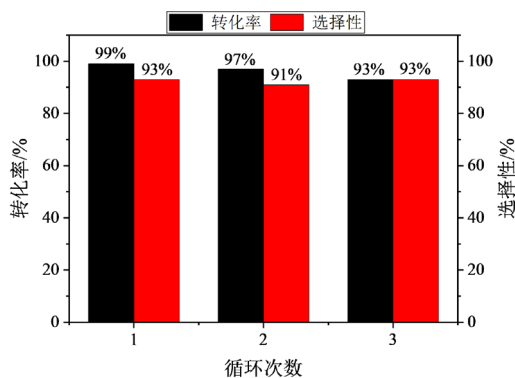


Figure 7. P-Co(Salphen) cycle experiment
图 7. P-Co(Salphen)循环实验

4. 结论

本文合成了一种以 Co(Salphen)为单元的线性聚合物, 研究了其对 2,3,6-三甲基苯酚氧化的催化效果。结果表明, 在以甲醇为溶剂, 氧气压力为 0.1 Mpa 时, 2,3,6-三甲基苯酚 24 h 转化率可以达到 99%, 氧气压力增大时, 2,3,6-三甲基苯酚完全转化的时间明显缩短, 且催化剂能够循环使用 3 次无明显的转化率和选择性的下降。

参考文献

- [1] 杨超群, 张旭斌, 沈宇, 李航, 王富民, 蔡旺锋. 2,3,6-三甲基苯酚一步氧化制备 2,3,5-三甲基-1,4-苯醌研究进展 [J]. 化工进展, 2016, 35(3): 815-819.
- [2] Bonrath, W., Eggersdorfer, M. and Netscher, T. (2007) Catalysis in the Industrial Preparation of Vitamins and Nutra-ceuticals. *Catalysis Today*, **121**, 45-57. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.11.021>
- [3] Bonrath, W. and Netscher, T. (2005) Catalytic Processes in Vitamins Synthesis and Production. *Applied Catalysis A: General*, **280**, 55-73. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.08.028>

- [4] Kholdeeva, O.A., Ivanchikova, I.D., Guidotti, M. and Ravasio, N. (2007) Highly Efficient Production of 2,3,5-Trimethyl-1,4-Benzoquinone Using Aqueous H₂O₂ and Grafted Ti(IV)/SiO₂ Catalyst. *Green Chemistry*, **9**, 731. <https://doi.org/10.1039/b617162a>
- [5] Ivanchikova, I.D., Maksimchuk, N.V., Maksimovskaya, R.I., Maksimov, G.M. and Kholdeeva, O.A. (2014) Highly Selective Oxidation of Alkylphenols to p-Benzoquinones with Aqueous Hydrogen Peroxide Catalyzed by Divanadium-Substituted Polyoxotungstates. *ACS Catalysis*, **4**, 2706-2713. <https://doi.org/10.1021/cs500738e>
- [6] Evtushok, V.Y., Suboch, A.N., Podyacheva, O.Y., Stonkus, O.A., Zaikovskii, V.I., Chesalov, Y.A., Kibis, L.S. and Kholdeeva, O.A. (2018) Highly Efficient Catalysts Based on Divanadium-Substituted Polyoxometalate and N-Doped Carbon Nanotubes for Selective Oxidation of Alkylphenols. *ACS Catalysis*, **8**, 1297-1307. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03933>
- [7] Anson, C.W., Ghosh, S., Hammes-Schiffer, S. and Stahl, S.S. (2016) Co(Salophen)-Catalyzed Aerobic Oxidation of p-Hydroquinone: Mechanism and Implications for Aerobic Oxidation Catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 4186-4193. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b00254>
- [8] Sprick, R.S., Jiang, J.-X., Bonillo, B., Ren, S., Ratvijitvech, T., Guiglion, P., Zwijnenburg, M.A., Adams, D.J. and Cooper, A.I. (2015) Tunable Organic Photocatalysts for Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 3265-3270. <https://doi.org/10.1021/ja511552k>
- [9] Xu, Y., Nagai, A. and Jiang, D. (2013) Core-shell Conjugated Microporous Polymers: A New Strategy for Exploring Color-Tunable and-Controllable Light Emissions. *Chemical Communications*, **49**, 1591-1593. <https://doi.org/10.1039/C2CC38211C>
- [10] Bonillo, B., Sprick, R.S. and Cooper, A.I. (2016) Tuning Photophysical Properties in Conjugated Microporous Polymers by Comonomer Doping Strategies. *Chemistry of Materials*, **28**, 3469-3480. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01195>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2332-7944, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

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

期刊邮箱: ssc@hanspub.org