

SiO₂负载壳聚糖席夫碱钯催化剂催化芳香醛酮还原为芳香烃

贺海峰, 龚树文, 刘丽君, 崔庆新, 尹汉东

聊城大学化学化工学院, 山东聊城 252059

摘要: 制备了 SiO₂ 负载的壳聚糖席夫碱钯催化剂, 利用 X 射线衍射、红外光谱和热重等方法对催化剂进行了表征, 并考察了该催化剂催化羰基加氢为亚甲基的反应性能, 以二苯甲酮为底物, 系统地研究了反应时间、反应温度和催化剂用量等因素对反应性能的影响. 结果表明, 该催化剂具有较高的催化芳香羰基加氢为亚甲基的活性和选择性, 且反应可在较低的温度和常压的条件下进行.

关键词: 壳聚糖; 席夫碱; 钯; 芳香醛; 芳香酮; 催化加氢; 亚甲基

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Hydrogenation of Aromatic Ketones to Aromatic Hydrocarbons over SiO₂-Supported Chitosan Schiff-Base Palladium Catalyst

HE Haifeng, GONG Shuwen*, LIU Lijun, CUI Qingxin, YIN Handong

College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, Shandong, China

Abstract: A silica-supported chitosan (CS) Schiff base (SB) palladium complex (SiO₂-CS-SB-Pd) was prepared and characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, and thermal gravimetric analysis. The catalytic performance of the catalyst in hydrogenation of a series of aromatic carbonyl compounds was studied. The influence of the reaction time, reaction temperature, and catalyst amount on hydrogenation of benzophenone was also investigated. The results indicated that the SiO₂-CS-SB-Pd catalyst has excellent catalytic activity for hydrogenation of the aromatic aldehydes or ketones into corresponding hydrocarbons at low temperature and under 0.1 MPa. The catalyst is perfectly leach-proof and can be recycled at least two consecutive runs without any obvious loss in activity for the hydrogenation of benzophenone.

Key words: chitosan; Schiff base; palladium; aromatic aldehyde; aromatic ketone; catalytic hydrogenation; methene

羰基还原为亚甲基是一类重要的有机化学反应, 尤其是芳香羰基的还原, 可合成相应的长链烷基取代的芳香化合物, 而后者是重要的化工原料. 早期该过程一般采用 Clemmensen 还原法和 Wolff L-Kishner-黄鸣龙还原法^[1,2]. 前者是在锌汞齐-浓盐酸作用下, 醛、酮中羰基转化为亚甲基, 而金属汞的使用会造成严重环境污染; 后者是在碱性条件下使用肼试剂, 将酮羰基还原为亚甲基, 该法需在较高温度下进行, 而且肼的毒性较大. 将醛酮转化为缩硫醛(酮)后, 用 HgCl₂ 处理或催化氢解也可将羰基转化为

亚甲基^[2], 但过程较为繁琐. 随后, LiAlH₄, NaBH₄, 及以 Cu-Cr, Fe 或 Ni 等为催化剂的还原体系也被用到该反应中, 但都需在较高温度下才能达到较高的转化率^[3-6]. 近年来也有采用钯基催化剂来催化羰基还原为亚甲基^[7-9].

高分子金属催化剂出现在 20 世纪 60 年代末期, 它具有活性和选择性较高、比较稳定、易分离和可重复使用等优点而被广泛研究. 壳聚糖 (CS) 是甲壳素的 N-脱乙酰基的产物, 来源丰富, 结构中含有大量的 -NH₂ 和 -OH, 具有较强的络合能力, 易与

收稿日期: 2010-01-14.

联系人: 龚树文. Tel: (0635)8230606; Fax: (0635)8239121; E-mail: gongshw@lcu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20771053); 山东省教育厅科研基金 (J09LB58).

Cu 或 Pd 等金属配位, 且不溶于有机溶剂, 所以 CS 金属配合物催化剂在氢化、聚合、氧化和酯化等反应中表现出良好的催化性能^[10-15]. 研究发现, SiO₂-CS-Pd 可催化羰基加氢为羟基, 且具有明显的手性选择性, 如催化苯乙酮加氢为 *R*-1-苯乙醇^[16,17]. 但将 CS 钯类催化剂应用于羰基加氢为亚甲基的反应中还未见报道.

在 CS 结构中引入官能团, 可有效地改善 CS 与金属离子间的配位作用^[18]. 因此, 本文以 SiO₂ 为载体, 利用 CS 与水杨醛反应, 得到 CS-席夫碱 (SB), 再与钯配位, 得到 SiO₂-CS-SB-Pd 配合物, 并将其用于催化芳香醛 (酮) 加氢反应中.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

参照文献[17]合成 SiO₂-CS. 取 4.0 g 的 CS (脱乙酰度 ≥ 90.0%, 国药集团上海化学试剂有限公司) 置于三口瓶中, 加入 250 ml 乙酸溶液 (1.5%), 室温下搅拌溶解. 然后加入 8.0 g 的 SiO₂ (比表面积 380 m²/g, 粒径 7~40 nm, 上海晶纯试剂有限公司), 搅拌均匀; 用 NaOH 溶液 (1 mol/L) 调 pH = 13. 抽滤, 水洗至 pH = 8, 再分别用乙醇、丙酮淋洗后, 于 60 °C 真空干燥 10 h, 即得白色粉末状 SiO₂-CS 固体.

取 10.0 g 的 SiO₂-CS 置于 250 ml 三口烧瓶中, 依次加入 120 ml 甲醇、12 ml 冰乙酸和 15 ml 水杨醛. 加热回流 10 h, 冷却过滤, 用甲醇洗至滤液无色, 于 60 °C 真空干燥, 即得亮黄色粉末状 SiO₂-CS-SB 固体.

按 SiO₂-CS-SB: 钯盐质量比 = 10:1, 称取 SiO₂-CS-SB 5.0 g 置于无水乙醇中, 加入 PdCl₂ (光谱纯, 天津市德兰精细化工厂), 于 30 °C 回流反应 72 h, 用乙醇抽提洗至洗液无色, 在 50 °C 真空干燥到恒重, 即得棕黄色 SiO₂-CS-SB-Pd 固体催化剂.

1.2 催化剂的表征

催化剂的物相测定在 X 射线衍射 (XRD) 仪上进行. Cu 靶 K_α 射线 (λ = 0.154 2 nm), Ni 滤波, 管流 20 mA, 管压 36 kV. 红外光谱 (FT-IR) 测试在 FT6700 型傅里叶变换红外光谱仪上进行, KBr 压片, 扫描范围 4 000~400 cm⁻¹. 催化剂的热稳定性测试在 Pyris 1 型热重分析仪上进行. 纯 N₂ 气氛下测定样品的热重-差热 (TG-DTG) 曲线 (50~400 °C).

1.3 催化剂的评价

加氢反应在 50 ml 具支试管内进行, 加入 0.3 g 反应底物 (液态时量取 0.5 ml)、15 ml 乙醇溶剂和一定量催化剂, 通 H₂ 置换排尽试管中的空气, 再通入一定流量 H₂, 加热至所需温度, 恒温搅拌反应数小时, 待反应结束后, 冷却至室温, 过滤催化剂, 干燥待用. 加氢产物利用参比物以及气相色谱-质谱联用仪进行定性和定量分析, 并经 ¹H NMR 进一步确定.

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 结果

图 1 为 SiO₂-CS-SB-Pd 催化剂的 FT-IR 谱. 由图可见, SiO₂-CS 与水杨醛反应后, 在 3 423 cm⁻¹ 处的宽峰 (ν_{O-H} 和 ν_{N-H}) 移动到 3 450 cm⁻¹ 处, 吸收峰变窄. 在 1 630 cm⁻¹ 处的吸收峰增强, 可能是由于 ν_{N-H} 消失而 ν_{C=N} 形成所致. 另外, 在 1 000 cm⁻¹ 处出现 ν_{C-N} 吸收峰. 这都说明 SiO₂-CS 与水杨醛反应形成了席夫碱. SiO₂-CS-SB 与 Pd 作用后, 归属于席夫碱 ν_{N-H} 的 3 450 cm⁻¹ 处吸收峰移动到 3 414 cm⁻¹, ν_{C=N} 和 ν_{C=O} 吸收峰有所减弱, 说明 Pd 可能与 SiO₂-CS-SB 中的 N 和 O 之间发生配位作用, 导致 CS 分子内的 N-H 的氢键破坏.

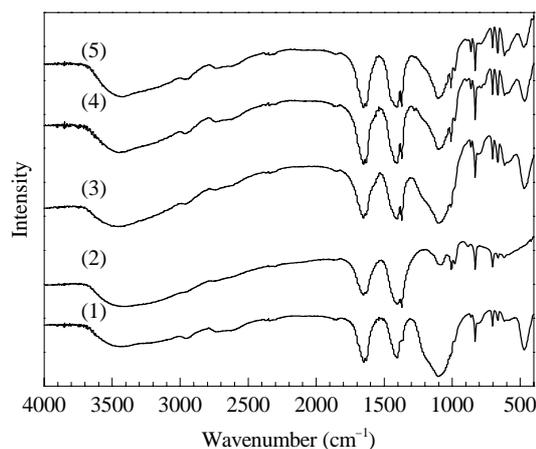


图 1 不同样品的 FT-IR 谱

Fig. 1. FT-IR spectra of different samples. (1) SiO₂; (2) CS; (3) SiO₂-CS; (4) SiO₂-CS-SB; (5) SiO₂-CS-SB-Pd. CS—chitosan; SB—Schiff base.

2.2 XRD 结果

图 2 为不同样品的 XRD 谱. 可以看出, CS 是一种结晶性高分子, 在 2θ = 20° 附近出现较强的宽衍射峰; 但负载于 SiO₂ 上并引入 C=N 以及与 Pd

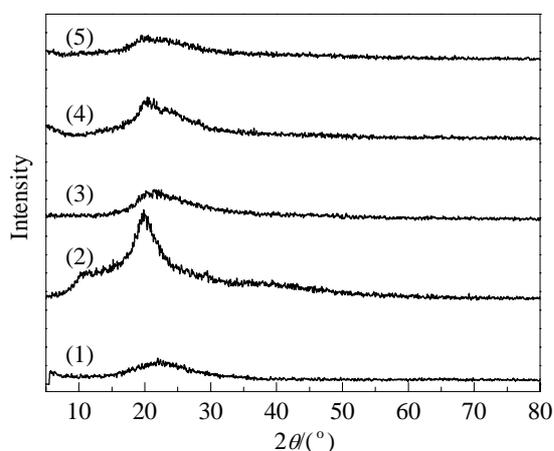


图 2 不同样品的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of different samples. (1) SiO₂; (2) CS; (3) SiO₂-CS; (4) SiO₂-CS-SB; (5) SiO₂-CS-SB-Pd.

配位后, 该衍射峰明显减弱. 这说明在催化剂制备过程中, CS 分子内的氢键断裂, 使 CS 结晶度降低. 另外, 在 SiO₂-CS-SB 上未发现 Pd 晶粒的特征衍射峰. 这可能是由于 Pd 与 CS 发生了配位作用所致.

另外, SiO₂-CS-SB-Pd 在 N₂ 中的 TG-DTG 分析结果表明, 该催化剂在 184 °C 以下具有较高的热稳定性.

2.3 催化剂的催化性能

将 SiO₂-CS-SB-Pd 催化剂用于醛酮加氢反应

中, 结果列于表 1. 由表可见, 在 40 °C 反应 300 min 后, 环己酮转化率仅为 42%, 且全部转化为环己醇; 苯甲醛和苯乙酮分别完全转化为甲苯和乙苯; 二苯甲酮完全转化生成二苯甲烷的选择性为 98%, 说明 SiO₂-CS-SB-Pd 催化剂在芳香醛和芳香酮加氢为相应的芳香烃类化合物反应中具有优良的催化活性和选择性. 值得一提的是, 在相同条件下, 四氢萘酮加氢完全转化为 1,2,3,4-四氢萘, 而该过程是 Haworth 法中重要步骤^[2]. 这也说明 SiO₂-CS-SB-Pd 催化剂可用于芳香酮还原合成相应长链芳香烃的反应中. 相对于 Clemmensen 和 Wolff L-Kishner-黄鸣龙还原法, SiO₂-CS-SB-Pd 催化加氢不仅在温和条件下即可达到较高的转化率和选择性, 而且催化剂易分离, 避免了有毒试剂的使用.

孙强等^[7]以 SiO₂ 负载聚(丙烯腈-乙烯基三乙氧基硅) 钯 (II) 配合物为催化剂, 常压下可有效地将苯乙酮加氢为乙苯, 但二苯甲酮却只加氢到二苯甲醇. 文献[8,9]发现, 在高压条件下可将芳香酮的羰基催化氢解为亚甲基(见表 1). 但是, Pd-[Rh(cod)Cl]₂ 除将芳香羰基催化氢解为亚甲基外, 芳环也被加氢, 因而选择性较差^[8]; 而文献[9]所采用的催化体系虽然可得到较高的亚甲基收率, 但是离子液体的使用, 无疑增加了成本.

表 1 SiO₂-CS-SB-Pd 催化羰基化合物加氢反应性能Table 1 Hydrogenation performance of some carbonyl compounds over SiO₂-CS-SB-Pd catalyst

Substrate	Reaction time (min)	Conversion (%)	Product	Yield (%)	Reference
	300	42.0		100	this work
	300	100.0		100	this work
	300	100.0		100	this work
	300	100.0		100	this work
	300	100.0		98	this work
	300	100.0		2	
	55	99.6		100	[7]
	134	86.5		100	[7]
	1440	79.0		100	[8]
	120	100.0		99.9	[9]

Reaction conditions: 15 ml ethanol, 0.2 g catalyst, 45 ml/min H₂, 40 °C.

另外,由表 1 可预知,以 SiO₂-CS-SB-Pd 为催化剂,要转化的羰基可与芳环相连,而羰基的另一侧可连接氢、烷基或芳基。

2.4 反应条件对二苯甲酮催化加氢反应性能的影响

以二苯甲酮为底物,考察了反应时间、反应温度、催化剂用量和 H₂ 流量等条件对 SiO₂-CS-SB-Pd 催化剂催化芳香羰基加氢反应性能的影响,结果示于图 3。图 3(a) 为反应时间对 SiO₂-CS-SB-Pd 催化二苯甲酮加氢反应性能的影响。由图可见,反应 2 h 时,二苯甲酮已完全转化,主要生成二苯甲烷和二苯甲醇;反应 3 h 后,产物中检测不到二苯甲醇,99.2% 的二苯甲酮加氢转化为二苯甲烷;另外还有少量的环己基甲基苯生成。随着反应时间的延长,产物中二苯甲醇消失,说明二苯甲酮在羰基转化为亚甲基的反应过程中,二苯甲醇可能是中间产物,随着反应的进行,它进一步氢解为二苯甲烷,后者进一步加氢则可能生成环己基甲基苯。

在不同反应温度下二苯甲酮催化加氢反应的结

果见图 3(b)。可以看出,在较低温度(30 °C)下催化剂就表现出了较高的活性,但主要产物为二苯甲醇;随着反应温度的升高,催化剂活性和亚甲基选择性升高,至 40 °C 时,二苯甲酮转化率和二苯甲烷选择性均可达到 100%。进一步升高反应温度,副产物环己基甲基苯选择性有所增加。

图 3(c) 为催化剂用量对二苯甲酮加氢反应性能的影响。可以看出,催化剂用量较少(50 mg)时,二苯甲酮转化率已达 75%,但主要生成二苯甲醇。随着催化剂用量的增加,催化剂活性中心数目增加,促使二苯甲醇进一步加氢为二苯甲烷;至 200 mg 时,二苯甲烷选择性达最大。进一步增加催化剂用量,副产物环己基甲基苯选择性有所增加。

图 3(d) 为 H₂ 流量对二苯甲酮催化加氢反应性能的影响。可以看出,H₂ 流量较小(20 ml/min)时,生成较多的二苯甲醇;随着 H₂ 流量的增加,明显有利于羰基转化为亚甲基,当 H₂ 流量为 40 ml/min 时,二苯甲酮转化率和二苯甲烷选择性均可达 100%。

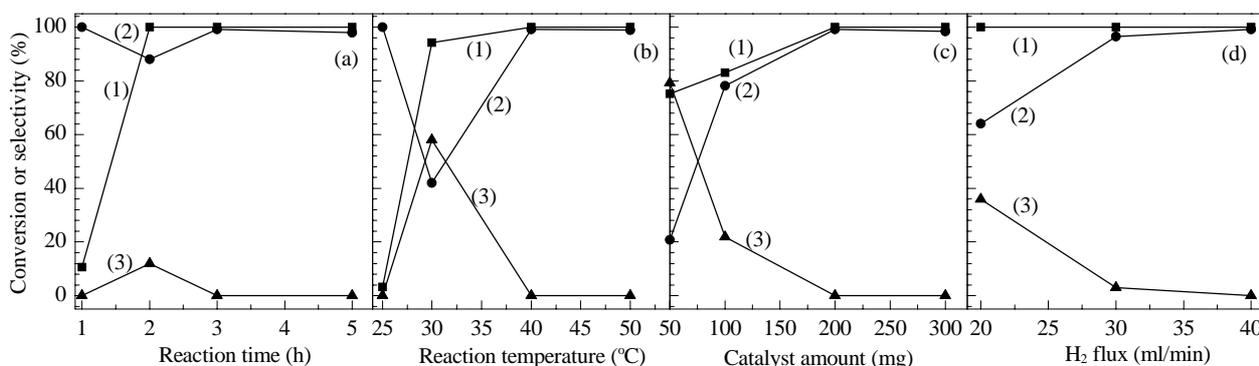


图 3 反应条件对 SiO₂-CS-SB-Pd 催化剂上二苯甲酮催化加氢反应性能的影响

Fig. 3. Effect of reaction conditions on hydrogenation of benzophenone SiO₂-CS-SB-Pd. (a) Reaction time; (b) Reaction temperature; (c) Catalyst amount; (d) H₂ flux. (1) Conversion of benzophenone; (2) Selectivity for diphenylmethane; (3) Selectivity for diphenylmethanol. Reaction conditions: (a) 0.3 g substrate, 15 ml ethanol, 0.2 g catalyst, 40 ml/min H₂, 40 °C; (b) 0.3 g substrate, 15 ml ethanol, 0.2 g catalyst, 40 ml/min H₂, 3 h; (c) 0.3 g substrate, 15 ml ethanol, 40 ml/min H₂, 40 °C, 3 h; (d) 0.3 g substrate, 15 ml ethanol, 0.2 g catalyst, 40 °C, 3 h.

2.5 催化剂的重复使用性

反应结束后,催化剂过滤回收,除干燥外未经任何处理,直接用于下一次反应,重复使用的结果列于表 2。由表可见,使用 3 次以后,二苯甲酮转化率仍可达 100%;二苯甲烷选择性逐渐降低,但其收率仍可达 86.7%。这说明催化剂的稳定性较高,可以重复使用。实验中发现,催化剂多次使用后,颜色由棕黄色变为黑灰色,可能是部分 Pd²⁺被还原成 Pd⁰所致。这也可能是催化剂性能下降的原因之一。

表 2 催化剂的重复使用性

Table 2 Reusability of SiO₂-CS-SB-Pd catalyst in hydrogenation of benzophenone

Run	Conversion (%)	Yield (%)		
		Diphenylmethane	Diphenylmethanol	Cyclohexylmethylbenzene
1	100	99.2	0	0.8
2	100	94.9	3.8	1.3
3	100	86.7	12.2	1.1

Reaction conditions: 0.3 g substrate, 15 ml ethanol, 0.2 g catalyst, 40 ml/min H₂, 40 °C, 3 h.

3 结论

以 SiO₂ 为载体, 由 CS 与水杨醛生成的席夫碱与 PdCl₂ 反应, 制备得到 SiO₂-CS-SB-Pd 催化剂, 并用于芳香醛或芳香酮的加氢反应中. 结果表明, 以常压 H₂ 为还原剂, 在较低温度 (30~50 °C) 下, 该催化剂表现出较高的催化芳香羰基加氢活性和亚甲基选择性. 与传统方法相比, 该制备方法可避免使用有毒试剂, 催化剂与反应物易分离, 并可多次使用.

参 考 文 献

- 1 Reeves W P, Murry J A, Willoughby D W, Friedrich W J. *Synth Commun*, 1988, **18**: 1961
- 2 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. 基础有机化学. 北京: 高等教育出版社 (Xing Q Y, Pei W W, Xu R Q, Pei J. *The Basis of Organic Chemistry*. Beijing: High Educ Press), 2005, 531
- 3 Suzuki H, Masuda R, Kubota H, Osuka A. *Chem Lett*, 1983, **12**: 909
- 4 Ono A, Maruyama T, Suzuki N. *Synth Commun*, 1987, **17**: 1001
- 5 Glebov L S, Mikaya A I, Yatsenko A E, Zaikin V G, Kliger G A, Loktev S M. *Tetrahedron Lett*, 1985, **26**: 3373
- 6 Maier W F, Bergmann K, Bleicher W, Schleyer P V R. *Tetrahedron Lett*, 1981, **22**: 4227
- 7 孙强, 刘世峰, 姚小华, 苏永成, 张振权. 合成化学 (Sun Q, Liu Sh F, Yao X H, Sun Y Ch, Zhang Zh Q. *Chin J Synth Chem*), 1996, **4**: 146
- 8 Abu-Reziq R, Avnir D, Blum J. *J Mol Catal A*, 2002, **187**: 277
- 9 Van Doorslaer C, Wahlen J, Mertens P G N, Thijs B, Nockemann P, Binnemans K, De Vos D E. *ChemSusChem*, 2008, **1**: 997
- 10 蒋挺大. 壳聚糖. 北京: 化学工业出版社 (Jiang T D. *Chitosan*. Beijing: Chem Ind Press), 2001. 179
- 11 Wu Zh J, Zhang M H, Li W, Mu Sh Ch, Tao K Y. *J Mol Catal A*, 2007, **273**: 277
- 12 Sin E, Yi S S, Lee Y S. *J Mol Catal A*, 2010, **315**: 99
- 13 Zhu H Y, Jiang R, Xiao L, Chang Y H, Guan Y J, Li X D, Zeng G M. *J Hazard Mater*, 2009, **169**: 933
- 14 Zhang H F, Zhang L, Cui Y C. *React Funct Polym*, 2007, **67**: 322
- 15 武美霞, 李 伟, 张明慧, 陶克毅. 催化学报 (Wu M X, Li W, Zhang M H, Tao K Y. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 351
- 16 Sun Y X, Guo Y, Lu Q Z, Meng X L, Wu X H, Guo Y L, Wang Y S, Liu X H, Zhang Z G. *Catal Lett*, 2005, **100**: 213
- 17 Yin M Y, Yuan G L, Wu Y Q, Huang M Y, Jiang Y Y. *J Mol Catal A*, 1999, **147**: 93
- 18 Dos Santos J E, Dockal E R, Cavaleiro É T G. *Carbohydrate Polym*, 2005, **60**: 277