

Au/FeO_x 催化 3-硝基苯乙烯加氢反应

郝裕芬^{a,b} 林伟伟^{a,b} 赵凤玉^{a*}

(^a中国科学院长春应用化学研究所,电分析化学国家重点实验室,绿色化学与过程实验室 长春 130022;

^b中国科学院研究生院 北京)

摘要 采用沉积-沉降法制备了负载型 Au/ γ -Fe₂O₃、Au/ α -Fe₂O₃ 和 Au/Fe₃O₄ 催化剂,并利用 X 射线粉末衍射技术对催化剂进行了表征。在不同反应介质(水、乙醇和无溶剂)中,研究了 Au/FeO_x 催化剂催化 3-硝基苯乙烯加氢反应,考察了反应温度以及载体对催化剂活性的影响。实验结果表明,在介质水中 3-硝基苯乙烯的转化率要远高于乙醇中或无溶剂条件下的转化率,且随温度的升高而增大,而其加氢产物 3-氨基苯乙烯的选择性无显著变化。不同氧化铁载体负载的 Au 催化剂在水中的活性顺序为 Au/ γ -Fe₂O₃ > Au/ α -Fe₂O₃ > Au/Fe₃O₄,其活性的差异被认为来自于不同氧化铁载体与 Au 之间的相互作用。

关键词 金催化剂,硝基苯乙烯,加氢,氧化铁,水

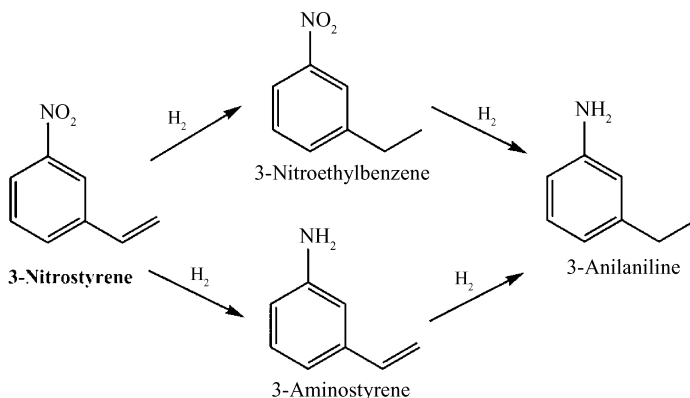
中图分类号:O643

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2011)02-0199-04

DOI:10.3724/SP.J.1095.2011.00322

Au 在催化芳香硝基化合物加氢过程中,可高选择性生成对应的芳胺化合物。Coma 等^[1]采用时间分辨红外光谱和动力学的方法研究表明,Au 对芳胺化合物的高选择性主要源于载体与 Au 的协同作用使硝基(—NO₂)活化,在 Au 表面优先吸附而加氢,致使甲苯中 Au/TiO₂ 催化硝基苯乙烯加氢时,氨基苯乙烯的选择性高达 95%。但是大多数硝基化合物加氢反应均在有机溶剂中进行,有机溶剂易燃、易爆,且给环境带来污染。水是自然界中价格便宜、储量丰富和安全且环境友好的溶剂,在水相中的有机反应一直是研究的热点^[2]。研究报道在水相中进行的 Diels-Alder 反应、Claisen 重排反应、硝基化合物加氢反应等,与有机溶剂相比反应速率和产物选择性均得到很大的提高和改善。而且,当有机反应物不溶于水时(“on water”),表现出特别显著的加速效应^[3]。Maity 等^[4]使用水溶性聚合物保护的 Pt 纳米粒子,室温下即可顺利催化水相氯代硝基苯加氢,而且水中反应物的转化率和目标产物氯代苯胺的选择性均远高于相同条件下甲醇和甲苯中的对应值。但是目前为止,在水中使用负载型催化剂催化硝基化合物加氢的研究报道较少^[1]。



Scheme 1 Reaction pathways for the hydrogenation of 3-nitrostyrene

本文选用不同氧化铁载体负载的 Au 催化剂催化 3-硝基苯乙烯加氢,并考察了反应介质、反应温度

以及载体对催化剂活性的影响。3-硝基苯乙烯加氢反应过程如 Scheme 1 所示。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

GC-Shimadzu-2010 型气相色谱用于定量分析, 氢火焰检测器, Rxt-5 毛细柱, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm; Agilent 5890 GC-MS 型气-质连用色谱用于定性分析; Au 含量的测定在 Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES, ICAP6300, Thermo, 美国) 上进行; XRD 测试在 Bruker D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪上进行, CuKα 辐射源, 扫描范围 2θ 为 10° ~ 70°。α-Fe₂O₃、Fe₃O₄、NaOH、氯金酸均为分析纯试剂(上海国药集团化学试剂有限公司)。γ-Fe₂O₃ 由 Fe₃O₄ 于马福炉中 350 °C 煅烧 4 h 后获得。

1.2 催化剂的制备

室温下, 配制 0.0094 mol/L HAuCl₄ 溶液, 用 NaOH 溶液(5 mol/L) 调节其 pH = 8, 转入锥形瓶中, 并使溶液一直处于搅拌状态。FeO_x 粉末(α-Fe₂O₃, γ-Fe₂O₃, Fe₃O₄) 于真空干燥箱中于 60 °C 干燥 12 h, 冷却至室温后, 称取 3 g FeO_x 粉末加入到调节好 pH 值的 HAuCl₄ 溶液中, 将其混合物置于 70 °C 水浴中老化 2 h。然后将混合液过滤分离, 用二次水洗涤直至上层液体中不再检测到 Cl⁻ 离子(用 AgNO₃ 溶液检测), 将固体物质取出, 于真空干燥箱中于 60 °C 干燥 12 h。样品经研磨后过 80 μm 筛孔, 取筛下部分。最后, 称取一定质量的样品于管式反应器中, 在 200 °C 用 H₂ 还原 2 h, 冷却至室温后, 即得 Au/FeO_x 催化剂, 进行催化剂活性评价。

1.3 催化剂活性评价

将一定量的 Au/FeO_x 催化剂、3-硝基苯乙烯或 5 mL 溶剂(二次水或乙醇) 加入反应釜中, 密封, 用高纯 N₂ 气吹扫 5 min, 置换出反应釜内的空气, 将反应器置于油浴中预热至反应温度, 而后充入 H₂ 至 4 MPa, 开动搅拌, 反应开始计时。反应结束后, 将反应器置于冰水浴中冷却至室温, 而后缓慢放出釜内气体。产物用 10 mL 乙醚萃取, 取上层萃取液进行分析。产物由气相色谱(Shimadzu-2010) 定量, 由气质联用色谱(GC/MS, Agilent 5890) 定性。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD

图 1 为不同氧化铁载体及其负载 Au 催化剂的 X 射线衍射谱图。由图 1 可知, 不同氧化铁载体负载 Au 后, 氧化铁的晶相并未发生明显变化, 这说明在催化剂制备过程中处理条件并未改变氧化铁的晶体结构。此外, 未检测到 Au 的特征峰, 一方面是由于 Au 的负载量较小, 另一方面可能是因为在 FeO_x 载体上形成的 Au 粒子过小所致^[5]。

2.2 温度和反应介质的影响

表 1 为 Au/α-Fe₂O₃ 催化 3-硝基苯乙烯加氢的结果。通过比较 100 °C 时 3-硝基苯乙烯在不同反应介质中的加氢结果发现, 3-硝基苯乙烯在水中的转化率约为乙醇中的 7 倍, 为无溶剂体系中的 4 倍, 尽管在乙醇中 3-硝基苯乙烯以及 H₂ 气的溶解度均远大于它们在水中的溶解度。曾有文献报道在水-乙醇体系以及水-二噁烷体系中进行对-硝基苯酚加氢反应中, 转化率随着水量的增加而增大, 且在纯水中达到最大值^[6]。在有机相和水相的相界面上, 水分子的氢和反应有机物中的吸电子基团易形成氢键,

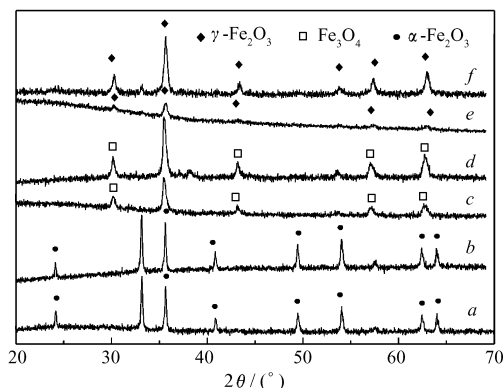


图 1 负载型 Au 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of α-Fe₂O₃ (a); Au/α-Fe₂O₃ (b); Fe₃O₄ (c); Au/Fe₃O₄ (d); γ-Fe₂O₃ (e) and Au/γ-Fe₂O₃ (f)

降低了反应活化能,致使某些有机物在水中加氢速率得以提高^[7]。因而,本研究中3-硝基苯乙烯在水中良好的加氢结果归因于水和反应物分子之间的氢键相互作用。Jorge等^[8]对水-硝基苯界面的分子动力学研究表明,硝基苯上的氧和相界面上水分子中的氢形成了氢键(N—O···H—O—H)。H₂O中3-硝基苯乙烯在不同温度下加氢结果表明,随着反应温度的升高,3-硝基苯乙烯的转化率逐渐增大,而3-氨基苯乙烯的选择性无显著变化。

表1 Au/ α -Fe₂O₃催化3-硝基苯乙烯加氢反应Table 1 Hydrogenation of 3-nitrostyrene over Au/ α -Fe₂O₃*

Temperature/°C	Solvent	Conversion/%	Selectivity/%		
			3-Aminostyrene	3-Nitroethylbenzene	3-Anililine
70	H ₂ O	10.1	96.5	2.3	0.2
100	Ethanol	3.5	84.8	0	0
100	Non	6.6	3.7	0	0
100	H ₂ O	28.0	96.5	1.4	2.1
120	H ₂ O	64.2	96.4	0.7	2.9
140	H ₂ O	93.9	94.0	0.4	5.1

* Reaction conditions: $m(3\text{-nitrostyrene}) = 0.2\text{ g}$, $m(\text{catalyst}) = 0.02\text{ g}$, $V(\text{H}_2\text{O or ethanol}) = 5\text{ mL}$, $P_{\text{H}_2} = 4\text{ MPa}$, 1 h .

2.3 载体对加氢产物的影响

Milone等^[9]对使用不同的氧化铁载体(FeO(OH)、 α -Fe₂O₃和 γ -Fe₂O₃)负载的金催化剂催化 α,β -不饱和醛选择性加氢时发现,载体的还原性越强,越易将电子转移到Au上,使Au带部分负电荷,这样更易吸附羰基,从而有利于羰基的优先加氢,并得出3种载体负载的金催化剂对羰基的优先加氢能力的强弱顺序为: Au/FeO(OH) > Au/ α -Fe₂O₃ \gg Au/ γ -Fe₂O₃。Huang等^[10]利用Au/FeO_x(α -Fe₂O₃、 γ -Fe₂O₃和Fe₃O₄)催化1,4-丁二醇脱氢生成 γ -丁内酯,分别考察了不同载体的影响,在金属负载量以及金粒径相同的情况下,催化剂活性大小顺序为: Au/Fe₃O₄ > Au/ α -Fe₂O₃ > Au/ γ -Fe₂O₃,认为载体中的晶格氧在醇的脱氢过程中起了决定性的作用。当Au负载于不同氧化铁载体上时,载体的还原温度降低^[9-10],进一步说明载体与Au之间存在相互作用,而在本研究中,3种氧化铁负载的Au催化剂即Au/ γ -Fe₂O₃、Au/ α -Fe₂O₃、Au/Fe₃O₄在水相中3-硝基苯乙烯加氢反应的催化活性呈现出非常显著的差异。由表2可知,加氢活性顺序为: Au/ γ -Fe₂O₃ > Au/ α -Fe₂O₃ > Au/Fe₃O₄。Au/Fe₃O₄催化剂几乎没有活性,转化率仅为2%;在相同的反应条件下,Au/ γ -Fe₂O₃催化剂的转化率大于99%。Au与不同氧化铁载体之间相互作用的差异可能是导致其加氢活性不同的主要原因。

表2 水相中Au/FeO_x催化剂催化3-硝基苯乙烯加氢活性Table 2 Catalytic activity of Au/FeO_x catalysts in the hydrogenation of 3-nitrostyrene in H₂O*

Catalyst	$w(\text{Au})/\%$	Conversion/%	Selectivity/%		
			3-Aminostyrene	3-Nitroethylbenzene	3-Anililine
Au/Fe ₃ O ₄	2.1	2.0	88.0	5.0	7.0
Au/ α -Fe ₂ O ₃	1.7	28.0	96.5	1.4	2.1
Au/ γ -Fe ₂ O ₃	2.1	99.1	96.8	0.1	3.1

* Reaction conditions: $m(3\text{-nitrostyrene}) = 0.2\text{ g}$, $m(\text{catalyst}) = 0.02\text{ g}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 5\text{ mL}$, $P_{\text{H}_2} = 4\text{ MPa}$, $100\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h .

3 结论

本文采用沉积-沉降法制备了Au/FeO_x催化剂,并讨论了Au/ γ -Fe₂O₃、Au/ α -Fe₂O₃和Au/Fe₃O₄在催化3-硝基苯乙烯加氢反应中的催化性能。结果表明,Au/ γ -Fe₂O₃的催化活性最高(99%),Au/ α -Fe₂O₃次之(28%),Au/Fe₃O₄的活性最低(2%)。其活性的差异被归因于氧化铁载体的不同晶型结构,及其与纳米Au之间的相互作用不同。此外,反应溶剂对该加氢反应呈现了较大的影响,3-硝基苯乙烯加氢在水中的转化率远高于乙醇或无溶剂条件下的转化率,且随温度的升高而增大。由于 γ -Fe₂O₃具有一定的磁性,使得反应产物、溶剂水、催化剂易于分离,所以Au/ γ -Fe₂O₃催化3-硝基苯乙烯水相加氢是有效的、绿

色反应过程,具有较好的工业应用化前景。

参 考 文 献

- [1] Boronat M, Concepcion P, Corma A, *et al.* A Molecular Mechanism for the Chemoselective Hydrogenation of Substituted Nitroaromatics with Nanoparticles of Gold on TiO₂ Catalysts: A Cooperative Effect between Gold and the Support[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**(51):16230-16237.
- [2] Breslow R. Hydrophobic Effects on Simple Organic-Reactions in Water[J]. *Acc Chem Res*, 1991, **24**(6):159-164.
- [3] Chanda A, Fokin V V. Organic Synthesis “On Water”[J]. *Chem Rev*, 2009, **109**(2):725-748.
- [4] Maity P, Basu S, Bhaduri S, *et al.* Superior Performance of A Nanostructured Platinum Catalyst in Water; Hydrogenations of Alkenes, Aldehydes and Nitroaromatics[J]. *Adv Synth Catal*, 2007, **349**(11/12):1955-1962.
- [5] Wolf A, Schuth F. A Systematic Study of the Synthesis Conditions for the Preparation of Highly Active Gold Catalysts [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2002, **226**(1/2):1-13.
- [6] Nishimura S. Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis[M]. Chapt.9. New York: John Wiley and Sons, Inc, 2001:336
- [7] Chanda A, Fokin V V. Organic Synthesis “On Water”[J]. *Chem Rev*, 2009, **109**(2):725-748.
- [8] Jorge M, Natalia M, Cordeiro D S. Intrinsic Structure and Dynamics of the Water/nitrobenzene Interface[J]. *J Phy Chem C*, 2007, **111**(47):17612-17626.
- [9] Milone C, Ingoglia R, Schipilliti L, *et al.* Selective Hydrogenation of Alpha, Beta-unsaturated Ketone to Alpha, Beta-unsaturated Alcohol on Gold-supported Iron Oxide Catalysts: Role of the Support[J]. *J Catal*, 2005, **236**(1):80-90.
- [10] Huang J, Dai W L, Fan K. Remarkable Support Crystal Phase Effect in Au/FeO_x Catalyzed Oxidation of 14-Butanediol to γ -Butyrolactone[J]. *J Catal*, 2009, **226**(1):228-235.

Hydrogenation of 3-Nitrostyrene over Au/FeO_x Catalysts

HAO Yufen^{a,b}, LIN Weiwei^{a,b}, ZHAO Fengyu^{a*}

(^aState Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Laboratory of Green Chemistry and Process, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022;

^bGraudate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing)

Abstract Au/ γ -Fe₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ and Au/Fe₃O₄ catalysts were prepared *via* deposition-precipitation methods and characterized by X-ray diffraction. The catalytic performance of these catalysts was studied and compared for the hydrogenation of 3-nitrostyrene. In addition, the influences of temperature, support as well as the reaction medium were discussed. The results showed that the conversion of 3-nitrostyrene in H₂O is much higher than that in ethanol and solvent-free system, and it increased with increasing of temperature, however, the selectivity to 3-aminostyrene did not change. The catalytic activity of Au/FeO_x catalysts was in an order of Au/ γ -Fe₂O₃ > Au/ α -Fe₂O₃ > Au/Fe₃O₄. The different reducibility of the iron oxide supports may be the main reason for such a catalytic activity.

Keywords gold catalyst, nitrostyrene, hydrogenation, iron oxide, water