

# KMnO<sub>4</sub> 氧化型固载离子液体 SG-IL-PP 的制备及其氧化性能

况 帅<sup>1,2</sup>, 徐 雪<sup>2</sup>, 吴瑞月<sup>2</sup>, 段本凤<sup>2</sup>, 赵芳庆<sup>2</sup>, 刘春萍<sup>2</sup>

(1. 青岛市上合示范区实验初级中学, 山东 青岛 266300; 2. 鲁东大学 化学与材料科学学院, 山东 烟台 264039)

**摘要:** 制备了 KMnO<sub>4</sub> 氧化型固载离子液体, 研究了其对苯甲醛的氧化性能, 探讨了反应温度、酸浓度、反应物配比对氧化反应的影响, 并对 KMnO<sub>4</sub> 氧化型固载离子液体的重复使用性能进行了考查。结果表明, KMnO<sub>4</sub> 氧化型固载离子液体具有良好的氧化性能和重复使用性能。在实验条件下, 苯甲酸的最高产率达 91.1%, 重复使用 6 次产率降至 77.4%, 仍保持较高的氧化活性。KMnO<sub>4</sub> 氧化型固载离子液体结构稳定、氧化性能温和、再生容易, 是一种制备简单、使用方便的良好氧化剂。

**关键词:** KMnO<sub>4</sub> 氧化型固载离子液体; 氧化性能; 苯甲醛

**中图分类号:** TQ245.1   **文献标志码:** A   **文章编号:** 1673-8020(2022)03-0254-04

离子液体(IL)是指一种全部由有机阳离子和有机或无机阴离子组成的室温或近室温为液体的化合物。近三十多年来,离子液体由于其独特的结构与性质,引发了人们的广泛关注和研究。研究发现,通过改变 IL 中阴、阳离子的种类,可以对 IL 的物理性质进行定制,以此满足特定应用对溶剂的特殊需求,如熔点、粘度、混溶性、亲水或疏水性等。离子液体的优势还表现在可修饰性、热稳定性、腐蚀性低、易回收、蒸汽压低不易挥发、稳定温度范围大、电化学稳定窗口宽、可设计阴、阳离子等<sup>[1-3]</sup>,因此,离子液体被广泛应用于溶剂、催化等领域<sup>[4-5]</sup>。

固载化离子液体(III)是将 IL 和固体载体通过形成化学键或物理吸附的方式形成的一种固定化的离子液体。固载化离子液体具有操作简便、再生容易、经济的特点。研究表明,固载化离子液体应用于吸附分离<sup>[6-7]</sup>、催化合成<sup>[8-10]</sup>等方面,均显示出良好的实验结果。固载化离子液体在氧化反应中具有一定的应用,如利用咪唑啉基离子液体对酸功能化多壁碳纳米管进行改性处理的多相催化剂在氧化反应中有较高的稳定性和可重复性,且不影响催化性能<sup>[11]</sup>。通过离子液体层覆盖的氧化石墨烯二氧化硅表面合成的纳米复合材料可对环己烯的氧化进行有效催化,且具有良好的

重复使用性能<sup>[12]</sup>。杂多酸钨钒磷酸固载离子液体改性介孔二氧化硅对醇氧化为醛、酮的氧化反应表现出较高的活性和重复使用性<sup>[13]</sup>。

通过改变离子液体的阴离子,可以得到具有独特氧化性能的功能化氧化型离子液体,如功能化氧化型烷基咪唑啉二硫酸盐、高碘酸盐、三卤、硝酸根离子液体等在催化氧化方面均有良好的应用效果<sup>[14]</sup>。本文通过硅胶活化、氯丙基化、固载离子液体等步骤制备了一种 KMnO<sub>4</sub> 氧化型固载离子液体 SG-IL-PP,探讨了其对苯甲醛在不同实验条件下的氧化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器与试剂

**实验仪器:** TG209F3 热重分析仪(德国耐驰)、DZF 6050 电热恒温干燥箱(上海博讯实业有限公司)、KQ-300DB 数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

**试剂:** 柱层析硅胶(60-100目)(青岛硅创精细化工有限公司), $\gamma$ -氯丙基三甲氧基硅烷偶联剂(南京万达硅业有限公司),甲苯、苯甲醛、浓盐酸、浓硫酸、乙醇等均为市售分析醇试剂,苯甲醇为实验室回

收稿日期: 2021-07-19; 修回日期: 2021-11-05

基金项目: 鲁东大学大学生创新课题(ldlg2019221)

第一作者简介: 况帅(1999—),男,山东青岛人,研究方向为化学教育。E-mail: 717535602@qq.com

通信作者简介: 刘春萍(1962—),女,山东青岛人,教授,研究方向为功能高分子材料。E-mail: chemlep@sina.com

收产品,经干燥、蒸馏处理后使用。

### 1.2 $\text{KMnO}_4$ 氧化型固载离子液体的制备

1) 硅胶活化。在 500 mL 烧杯中加入 200 g 硅胶,加入 300 mL  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸,室温下超声振荡 30 min,浸泡 4 h 后用去离子水洗至中性,  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  干燥 3 h,得活化硅胶 SG,存放在干燥器中备用。

2) 氯丙基化硅胶的合成<sup>[15]</sup>。取 50 g 活化硅胶 SG 和 25 g  $\gamma$ -氯丙基硅烷偶联剂于三口瓶中,加入 140 mL 无水甲苯,  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  下搅拌回流 18 h。反应完毕后把产物抽滤并用无水乙醇洗涤 3 次,置于烘箱中,  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  干燥 3 h,得氯丙基化硅胶 SG-Cl,收率为 87.4 %。

3) 固载化离子液体的制备。称取 50 g 氯丙基

化硅胶 SG-Cl 和 7 g N-甲基咪唑于三口烧瓶中,加入 130 mL 无水甲苯,  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  下回流反应 24 h,抽滤,用 95% 的乙醇洗涤 4 次,  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 3 h,得咪唑固载化硅胶离子液体 SG-IL,收率为 85.8 %。

4)  $\text{KMnO}_4$  氧化型固载离子液体的制备。取 75 mL  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{KMnO}_4$  溶液,加入到 20 g 固载化离子液体中,浸泡 30 min,此期间伴随着能量的释放,明显看到  $\text{KMnO}_4$  溶液紫色变浅;然后再次量取 75 mL  $\text{KMnO}_4$  溶液浸泡 30 min,用大量水洗涤上层溶液至无色;再用 95% 的乙醇洗涤两次,无水乙醇洗涤 1 次,把产物移至  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 3 h,得深紫色  $\text{KMnO}_4$  功能化氧化型硅胶固载离子液体 SG-IL-PP。

制备反应过程见图 1。

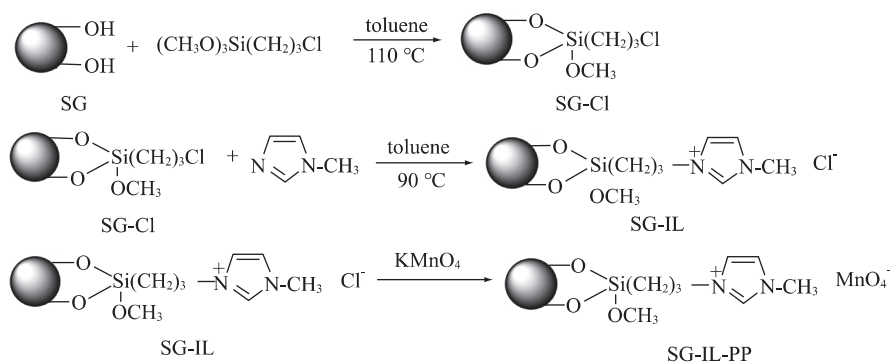


图 1  $\text{KMnO}_4$  氧化型固载离子液体的合成过程

Fig.1 Synthesis process of  $\text{KMnO}_4$  oxidation immobilized ionic liquid

### 1.3 SG-Cl、SG-IL 和 SG-IL-PP 的热重分析

热重分析条件为: SG-Cl、SG-IL 和 SG-IL-PP 的样品质量分别为 22.328、18.920 和 35.492 mg、 $\text{N}_2$  气氛(30 mL/30 min)、起止温度 25~ $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 、升温速率  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

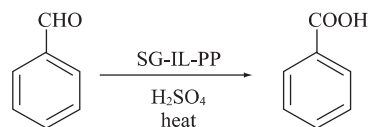
### 1.4 $\text{KMnO}_4$ 氧化型固载离子液体的氧化性能测试

取 2 g  $\text{KMnO}_4$  氧化型固载离子液体 SG-IL-PP、4 mL 苯甲醛和 10 mL 一定浓度的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  于三口瓶中在一定温度下回流反应。当 SG-IL-PP 褪色表示反应结束,停止反应。混合物抽滤,少量去离子水洗涤,保留滤液。将滤液移至 50 mL 圆底烧瓶中,加热蒸出多余的苯甲醛。瓶中混合物用 20 mL 乙醚萃取、分液,将乙醚层从上部倒出,再将 20 mL  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液滴加到乙醚层中,分液,保留水层。向水层缓慢滴加  $2.0 \text{ mol} \cdot$

$\text{L}^{-1}$  的 HCl,调节 pH 为 1~2。再加入 20 mL 乙醚萃取,分液,乙醚层蒸馏去除后的固体产品置于真空干燥箱中  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  干燥,待其恒重时,计算产率。或采用抽滤法,在调节其 pH 为 1~2 后,抽滤,  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  烘箱干燥至恒重。

改变反应物配比、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  的浓度和反应温度重复上述实验。

反应式为:



## 2 结果与讨论

### 2.1 热重分析

SG-Cl、SG-IL 和 SG-IL-PP 的热重分析曲线

(图 2) 表明,随着硅胶表面的固载化,物质的失重率增大,100 °C 附近的稳定性相近,超过 100 °C 三者的失重率出现明显差异,尤其是 SG-IL-PP 随着温度升高失重较快,600 °C 时失重率变化趋缓。根据 SG-Cl、SG-IL 和 SG-IL-PP 的失重率变化,计算氧化型固载离子液体的  $\text{KMnO}_4$  固载量为  $0.42 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。总之 120 °C 之内,SG-Cl、SG-IL 和 SG-IL-PP 的稳定性相近,之后 SG-IL-PP 的失重最快,600 °C 时趋于稳定。

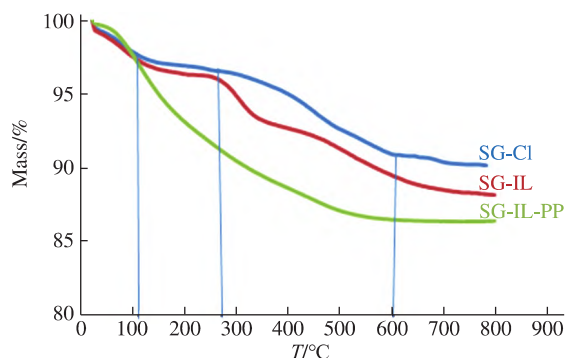


图 2 热重曲线

Fig.2 Thermogravimetric curves

## 2.2 $\text{KMnO}_4$ 氧化型固载离子液体对苯甲醛的氧化性能

分别考查了不同温度、不同硫酸浓度条件下,SG-IL-PP 对苯甲醛的氧化性能(表 1)。结果表明,随着反应温度的升高和酸浓度的增大,反应时间缩短,苯甲酸产率增大。在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度为  $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 温度为 100 °C 时,仅需 25 min,产率达到 89.8%。当  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度降为  $1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,反应时间增加至 50 min,产率仍为 89.8%。后处理方法不同也会影响产率,从产物形态、实验现象和结果观察,萃取法的处理效果要优于抽滤法。综合分析,选用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度为  $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 温度为 100 °C 的实验条件,后续重复实验在此条件下进行。

考查不同苯甲醛用量条件下 SG-IL-PP 对苯甲醛的氧化性能(表 2),结果表明,随着苯甲醛的用量减少,产率降低。用等量配比的高锰酸钾固体代替 SG-IL-PP 进行比较实验,结果表明,  $\text{KMnO}_4$  固载化离子液体 SG-IL-PP 对苯甲醛具有更好的氧化效果。

表 1  $\text{KMnO}_4$  氧化型固载离子液体对苯甲醛的氧化

Tab.1 Oxidation of SG-IL-PP for benzaldehyde

反应物	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 浓度/( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	温度/°C	时间/min	现象	产率/%	后处理方法
苯甲醛	2.5	100	25		89.8	萃取
	2.5	80	50	功能化氧化型	78.1	萃取
	2.5	70	60	固载离子液体	70.7	萃取
	2.5	70	60	由紫色逐渐褪	66.4	抽滤
	1.8	100	50	色至浅黄色,上	89.8	萃取
	1.8	80	70	层有机层为浅	81.3	萃取
	1.8	70	120	黄色	68.4	萃取
	1.8	70	120		61.3	抽滤
	1.0	100	150		71.1	萃取

注:根据计算,每克 SG-IL-PP 能氧化 1.05 mmol 苯甲醛转化为苯甲酸。

表 2 原料比对氧化反应的影响

Tab.2 Effect of raw material ratio on oxidation reaction

序号	苯甲醛用量/mL	氧化剂用量/g	产率/%
1	4	2	89.8
2	3	2	62.5
3	2	2	50.8
4	1	2	35.2
5(对照)	4	$\text{KMnO}_4(0.13)$	66.4

## 2.3 重复使用性能

取 6 g SG-IL-PP 做重复使用实验,将变成黄白色的离子液体 SG-IL 抽滤、醇洗两次,置于  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的高锰酸钾溶液中进行阴离子交换,30 min 后,用倾泻法水洗 4~5 次,再抽滤、水洗、醇洗一次、60 °C 干燥,重新得深紫色的  $\text{KMnO}_4$  氧化型固载离子液体 SG-IL-PP。将其用于下一次的氧化实验,重复操作 6 次。实验结果(表 3)表明,重复第 6 次其产率(根据 SG-IL-PP 用量计

算)有所降低,但其产率仍然较高,说明 SG-IL-PP 仍保持较好的氧化活性,具有良好的重复使用性能。

表3 KMnO<sub>4</sub> 氧化型固载离子液体重复使用性能

Tab.3 Reuse performance of SG-IL-PP

重复次数	1	2	3	4	5	6
SG-IL-PP 用量/g	6	6	5.85	5.55	5.3	5.25
产率/%	91.1	87.2	81.5	83.1	82.5	77.4

### 3 结论

通过多步反应制备了 KMnO<sub>4</sub> 氧化型固载离子液体 SG-IL-PP,对苯甲醛具有良好的氧化性能和重复使用性能,反应时间短,反应效率高。实验条件下,其氧化性能优于 KMnO<sub>4</sub>,重复使用6次后,氧化性能虽有所降低,但仍有较好的氧化作用。

KMnO<sub>4</sub> 氧化剂被固载于固体表面,提高了反应效率。使用和后处理简便,产物易于分离和纯化。如将固载型离子液体设计为柱法操作,更好的可操作性将有利于实现工业化生产。

#### 参考文献:

- [1] OKOTURO O O, VANDERNOOT T J. Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 568( 1/2) : 167-181.
- [2] FREIRE M G, CARVALHO P J, FERNANDES A M, et al. Surface tensions of imidazolium based ionic liquids: anion, cation, temperature and water effect [J]. *Colloid Interface Science*, 2007, 314( 2) : 621-630.
- [3] SANCHEZ L G, ESPEL J R, ONINK F, et al. Density, viscosity, and surface tension of synthesis grade imidazolium, pyridinium, and pyrrolidinium based room temperature ionic liquids [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38( 10) : 2803-2812.
- [4] DOMÍNGUEZ I, CALVAR N, GÓMEZ E, et al. Separation of toluene from cyclic hydrocarbons using 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate ionic liquid at T = 298.15 K and atmospheric pressure [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2011, 43( 5) : 705-710.
- [5] DUPONT J, SOUZA R F D E, SUAREZ P A Z. Ionic liquid ( Molten Salt) phase organometallic catalysis [J]. *Chemical Reviews*, 2002, 102( 10) : 3667-3692.
- [6] SHAH S N, PRANESH M, RAJ J J, et al. Deacidification of crude oil using supported ionic liquids phases [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 196: 96-105.
- [7] YANG Q, XING H, SU B, et al. Improved separation efficiency using ionic liquid-cosolvent mixtures as the extractant in liquid-liquid extraction: a multiple adjustment and synergistic effect [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 181/182: 334-342.
- [8] 苏东风, 韩金玉. 固载型离子液体催化合成碳酸酯的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2010.
- [9] YAO N, TAN J, LIU X, et al. Multifunctional periodic mesoporous organosilica supported dual imidazolium ionic liquids as novel and efficient catalysts for heterogeneous Knoevenagel condensation [J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2019, 23( 6) : 740-752.
- [10] ZHANG X, SU D, XIAO L, et al. Immobilized protic ionic liquids: efficient catalysts for CO<sub>2</sub> fixation with epoxides [J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2017, 17: 37-42.
- [11] HAJIAN R, ALGHOOR Z. Selective oxidation of alcohols with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by zinc polyoxometalate immobilized on multi-wall carbon nanotubes modified with ionic liquid [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2017, 28( 5) : 971-975.
- [12] KOHANTORABI M, GIANNAKIS S, GHOLAMI M R. Supported Pt<sub>x</sub>Pd<sub>1-x</sub> bimetallic nanoparticles on ionic liquid-functionalized SiO<sub>2</sub>@ graphene oxide nanocomposite and its application as an effective multiphase catalyst [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 579: 30-43.
- [13] BORDOLOI A, SAHOO S, LEFEBVRE F, et al. Heteropoly acid-based supported ionic liquid-phase catalyst for the selective oxidation of alcohols [J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 259( 2) : 232-239.
- [14] 施沈一. 功能化氧化型离子液体的性能研究及应用 [D]. 上海: 华东师范大学, 2010.
- [15] AIROLDI C, ARAKAKI L N H. Two independent routes to synthesize identical silicas by grafting ethylenimine or 2-aminoethanethiol, their cation adsorbing abilities, and thermodynamic data [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2002, 249( 1) : 1-7.

(下转第268页)

analysis, standard deviation ellipse and other methods. The spatial correlation factors affecting the location selection of urban physical retail commercial outlets were discussed by using Pearson correlation analysis and other methods. The results are as follows: 1) the quantity shows the distribution characteristics of “East Missouri sparse”, and the central directivity is obvious; 2) The distribution pattern is spatial agglomeration type, which is manifested as unbalanced aggregation type, mainly distributed in 6 provinces and cities of Guangdong Province, Zhejiang Province, Jiangsu Province, Sichuan Province, Beijing and Shanghai; 3) The cold and hot spots are distributed in a “Chuan” shape, showing obvious spatial correlation, and the spatial layout trend from south to north is obvious; 4) The spatial layout and location choice of domestic new retail commercial outlets are significantly affected by the level of economic development, urban public transport, scientific and technological innovation, the quality of life of residents and the land price of commercial real estate.

**Keywords:** physical new retail; Starbucks; hot spot analysis; standard deviation ellipse; big data

(责任编辑 李秀芳)

(上接第257页)

**Abstract ID:** 1673-8020(2022)03-0254-EA

## Preparation and Oxidation Properties of KMnO<sub>4</sub> Oxidative Immobilized Ionic Liquid SG-IL-PP

KUANG Shuai<sup>1,2</sup>, XU Xue<sup>2</sup>, WU Ruiyue<sup>2</sup>, DUAN Benfeng<sup>2</sup>, ZHAO Fangqing<sup>2</sup>, LIU Chunping<sup>2</sup>

(1.SCO Demonstration Area Experimental Junior Middle School, Qingdao 266300, China;

2.School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Yantai 264039, China)

**Abstract:** A kind of KMnO<sub>4</sub> oxidation immobilized ionic liquid was prepared, and its oxidation performance of benzaldehyde was studied. The influence of reaction temperatures, acid concentrations and reactant ratios on the oxidation reaction was discussed, and the reuse performance of KMnO<sub>4</sub> oxidation immobilized ionic liquid was tested. The results showed that KMnO<sub>4</sub> oxidation immobilized ionic liquid had good oxidation performance and reuse performance. Under the experimental conditions, the maximum yield of benzoic acid reached 91.1%, while the yield decreased to 77.4% after running for 6 times and remained high oxidation activity. The KMnO<sub>4</sub> oxidation immobilized ionic liquid with stable structure, mild oxidation performance and easy regeneration, is a good oxidant with simple preparation and convenient use.

**Keywords:** KMnO<sub>4</sub> oxidation immobilized ionic liquid; oxidation performance; benzaldehyde

(责任编辑 刘军深)