

扩孔硅胶负载锰卟啉配合物的催化性能研究

李 臻 夏春谷^{*}

(中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室 兰州 730000)

摘要 通过吸附作用制备了扩孔硅胶负载的阳离子锰卟啉配合物 MnTMPyP/SG, 运用 XPS 和 DR-UV/vis 技术对其进行了表征. 将制得的催化剂用于苯乙烯和环己烯的环氧化反应, 考察了反应方式对环氧化产率的影响, 结果表明超声辐射有利于环氧产率的提高. 在两种条件下考察了轴向配体对反应的影响, 同时还考察了超声辐射下催化剂的重复使用情况.

关键词 扩孔硅胶, 负载, 锰卟啉, 环氧化

Investigation of Catalytic Property of Macroporous Silica-supported Manganese Porphyrin

LI, Zhen XIA, Chun Gu^{*}

(State Key Laboratory of Oxo Synthesis & Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract A supported Mn-porphyrin catalyst has been prepared by adsorption of the cationic manganese porphyrin MnTMPyP on macroporous silica. The catalyst was characterized by comparison of XPS and DR-UV-vis with that of the same unsupported complexes. The catalytic property for epoxidation of olefins has been investigated under two different reaction manners. The results indicate that ultrasonic irradiation is beneficial for increase of epoxide yield. The influence of axial ligands on epoxidation was also studied. Recycling of MnTMPyP/SG showed a decrease in its activity. But epoxide selectivity was maintained at 100 % from the third to the fifth recycling.

Key words macroporous silica, supported, manganese porphyrin, epoxidation

通过对加氧酶及其模拟酶的大量研究工作, 人们越来越清楚地认识到, 氧化反应的选择性是通过底物与活性中间体靠近时的立体效应控制的, 同时在均相反应体系中, 金属卟啉配合物之间的二聚或多聚副反应是降低模拟酶体系催化活性及稳定性的一个主要原因, 因此合成或构造具有抑制卟啉自聚副反应, 对底物分子具有选择性作用的高位阻卟啉或金属卟啉单加氧酶模拟体系, 已成为当前单加氧酶模拟研究的主要方向. 但是金属卟啉价格较昂贵,

合成产率低, 在均相体系中作催化剂时回收困难, 使得对它的深入研究受到限制. 近几年发展起来的无机载体或有机高分子负载金属卟啉配合物无论在学术研究上还是实际应用上都具有十分重要的意义, 应用这种负载催化剂克服了均相催化实际应用中所遇到的诸如催化剂的回收及产物分离等困难^[1~8]. 此外, 在“环境友好”和“洁净”技术领域负载型催化剂的催化氧化将代替工业上应用的传统的计量化学过程, 并且有助于解决工业废物的处理问题^[9].

* E-mail: cgxia@ns.lzb.ac.cn

Received October 16, 2001; revised January 10, 2002; accepted April 6, 2002.

国家自然科学基金 (Nos. 29773056, 29933050) 资助项目.

硅胶在催化氧化领域是一种常用的无机载体,它们有很好的惰性,即使在深度氧化条件下也不发生任何变化^[10].不带电荷的金属卟啉配合物一般经 Si—O—M(金属)键连在硅胶载体上,而带有四个正电荷的锰卟啉配合物,如 Mn(TMPyP),则能通过强烈的静电作用担载于硅胶上.将金属卟啉配合物固载化后,可提高其实用性、稳定性和选择性,但是由于担载催化剂反应时的两相体系中扩散因素、接触效率等对反应有直接影响,使反应效率与反应速度都很差.近年来,超声波辐射在许多非均相反应体系中的成功应用^[11~13]使我们开始将超声波辐射技术运用到担载金属卟啉催化剂催化烯烃环氧化反应中.

本工作中我们将带有正电荷的阳离子锰卟啉配合物 Mn(TMPyP) [meso-tetrakis(1-methyl-4-pyridinio)-porphyrinato] manganese(),经强烈的吸附作用担载到无机载体扩孔硅胶上,制得扩孔硅胶负载的锰卟啉催化剂 MnTMPyP/SG,并用于烯烃环氧化反应,考察了采用磁力搅拌和超声辐射两种反应方式下催化剂的催化性能.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

meso-四(4-N-甲基吡啶基)卟啉 TMPyP [5,10,15,20-tetrakis(1-methyl-4-pyridinio)porphyrin tetra(toluenesulfonate)],2,6-二甲基吡啶为 Fluka 公司产品.吡啶甲酸氮氧化物和 4-苯基吡啶氮氧化物均为 Acros 公司产品.苯乙烯为北京福星化工厂 A.R.试剂,使用前重蒸.环己烯为上海化学试剂一厂 A.R.试剂,使用前重蒸.扩孔硅胶:孔径为 15.1 nm,使用前于 450 °C 左右焙烧 6 h. [Mn^{III}(TMPyP)](OAc)₅ 按文献[14]方法制备.除 2-甲基吡啶为 C.P.试剂外,所有有机溶剂及试剂均为国产 A.R.试剂.

催化剂的 XPS 分析在英国 VG Scientific 公司 ESCALAB 210 型光电子能谱仪上进行.DR-UV-vis 表征在日本 Shimadzu UV-240 仪器上进行.用美国 Hewlett Packard 公司 HP 8453 型紫外可见光谱仪进行 UV-vis 光谱分析.GC 分析采用 HP 5890 型色谱仪,SE-54 石英毛细管色谱柱(25 m × 0.32 mm),FID 检测器.产物用气相色谱-质谱(GC/MS)联用仪进行定性.

1.2 催化剂制备

称取 250 mg 的扩孔硅胶(SG)放入 20 mL 无水甲醇中搅拌成悬浮液,加入 250 mg 锰卟啉配合物

Mn(TMPyP),室温交换 24 h,抽滤后分别用 CH₂Cl₂ 和 CH₃CN 洗涤数次至洗出液无色,所得固体自然干燥,即制得深棕色的扩孔硅胶固载锰卟啉配合物(MnTMPyP/SG).测定洗出液及固载前母液的 UV-vis 光谱,由差量法求出固载量为 0.192 mmol/g.

1.3 催化烯烃环氧化反应

在 25 mL 的圆底烧瓶中加入 2 mL 溶剂,0.2 mmol 底物和定量的催化剂,超声或搅拌下加入 0.1 mmol PhIO 粉末,密闭反应器,在 0 °C (苯乙烯)和 20 °C (环己烯)下反应.反应结束后将反应混合物离心,收集清液,加入定量的内标物正十烷,作 GC 分析,内标法定量.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

通过主客体之间强烈的吸附作用来制备担载的金属卟啉配合物是一种简单的方法.我们运用此法制得的扩孔硅胶负载阳离子锰卟啉的 XPS 数据列于表 1.由表中数据可见,硅胶负载了催化剂后 Si(2p)和 O(1s)的内层电子结合能均下降了 0.46 eV,这说明载体的化学状态发生了变化.另外,催化剂的 Mn(2p³)和 Mn(2p¹)结合能担载后分别下降了 0.4 eV 和 0.63 eV;吡咯 N(1s)的结合能升高了 0.57 eV,而吡啶 N(1s)的结合能分为两组,这些数据表明由于载体与催化剂的相互作用,使得催化剂大环体系的电荷发生了转移,从而使相关原子的内层电子结合能改变.

表 1 SG, MnTMPyP 及 MnTMPyP/SG 的 XPS 结果

Table 1 XPS results of SG, MnTMPyP and MnTMPyP/SG

	SG	MnTMPyP	MnTMPyP/SG
	E/eV	E/eV	E/eV
Si(2p)	103.56	—	103.10
O(1s)	532.92	—	532.46
Mn(2p ³)	—	641.96	641.56
Mn(2p ¹)	—	653.83	653.20
Pyridine N(1s)	—	401.92	400.92, 402.78
Pyrrrole N(1s)	—	398.44	399.01

紫外可见光谱常用于检测金属卟啉配合物的存在,我们对合成的扩孔硅胶负载锰卟啉进行了紫外漫反射谱的表征,如图 1 所示.

由图可见,均相体系中锰卟啉的 Soret 吸收位于 464 nm 处,而担载催化剂 MnTMPyP/SG 的紫外漫反射最大吸收也位于 464 nm 处,并且它们的峰形轮廓基本相似,这表明锰卟啉已担载于硅胶上.

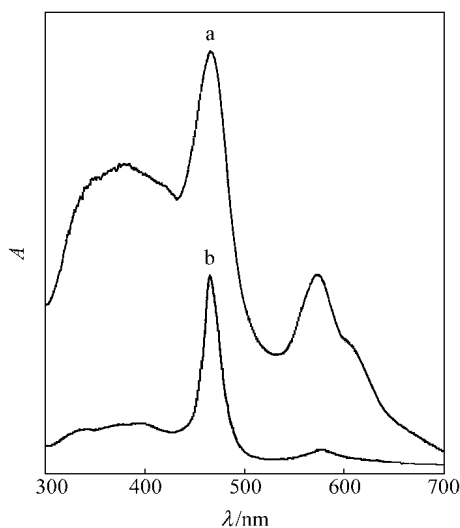
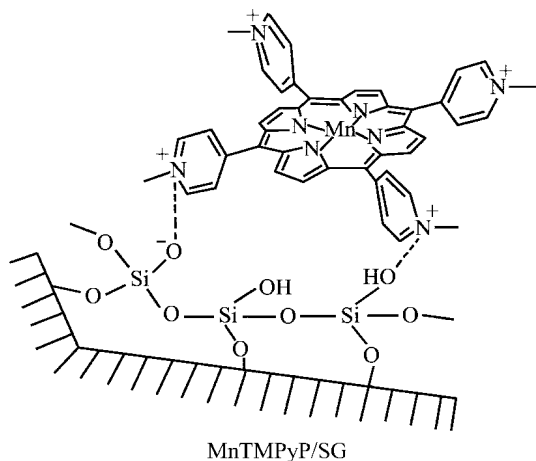


图1 MnTMPyP/SG的紫外漫反射谱(a)及MnTMPyP在 $[V(\text{CH}_2\text{Cl}_2):V(\text{CH}_3\text{CN})=3:1]$ 混合溶剂中的UV-vis谱(b)
Figure 1 Diffuse reflectance UV-vis spectra of MnTMPyP/SG (a) and UV-vis spectra of MnTMPyP in solution $[V(\text{CH}_2\text{Cl}_2):V(\text{CH}_3\text{CN})=3:1]$ (b)

通过以上分析,我们认为Mn(TMPyP)在硅胶上的担载方式如图式1所示。



图式1 SG担载MnTMPyP的可能结构

Scheme 1 The possible structure of MnTMPyP supported on SG

2.2 反应方式对烯烃环氧化反应的影响

为了考察硅胶担载的锰卟啉的催化活性,我们选用苯乙烯和环己烯为底物,PhIO为单氧给体,研究了超声波辐射条件下的烯烃环氧化反应,并与磁力搅拌下的反应进行了比较。

表2列出了不同反应方式下的烯烃环氧化反应的结果,从表中数据看出,锰卟啉固载后其催化性能提高了,烯烃环氧化产率高于均相体系,这说明催化剂固载后有效地避免了其不可逆的氧化降解,而且

催化剂分散度提高避免了无活性的二聚物的生成。同时,我们还发现对于非均相反应体系,在相同的反应时间内,与磁力搅拌相比超声辐射使环氧苯乙烷和环氧环己烷的收率分别提高了6%和51%,而超声辐射对均相反应体系的影响不大。根据文献报道^[15~17],超声空化引起的高速微激流能加速非均相体系中的传质过程,由此我们认为超声波产生的能量传入反应介质内,形成高速的急流,减小了反应体系的传质阻力,使氧给体与底物更容易扩散到硅胶孔道内,与位于那里的催化剂发生反应,同时生成的产物也容易扩散出来,从而使反应效率大大提高。对于两种底物而言,环己烯的反应速率明显快于苯乙烯,而且超声辐射更有利于环己烯的氧化,反应1 h,搅拌下的环氧化产率仅达到超声的60%。在苯乙烯的反应中,虽然1 h内两种反应方式下环氧化产率相差不大,但超声使反应速率大大加快,而搅拌反应10 min后才有产物生成(图2)。

表2 不同反应方式下MnTMPyP和MnTMPyP/SG PhIO体系催化烯烃环氧化结果

Table 2 Epoxidation of alkenes with MnTMPyP and MnTMPyP/SG PhIO system under different manners

底物	催化剂	t/min	环氧化产率(%) ^c	
			超声	磁力搅拌
Styrene ^a	MnTMPyP/SG	60	62.4	59.0
	MnTMPyP	60	42.8	43.9
Cyclohexene ^b	MnTMPyP/SG	60	97.8	64.7
	MnTMPyP	60	46.5	45.6

Substrate/PhIO/catalyst (摩尔比 40:20:1), 溶剂: 2 mL, $V(\text{CH}_2\text{Cl}_2):V(\text{CH}_3\text{CN})=3:1$; ^a 0; ^b 20; ^c as determined by decomposition of iodosylbenzene to iodobenzene, using GC.

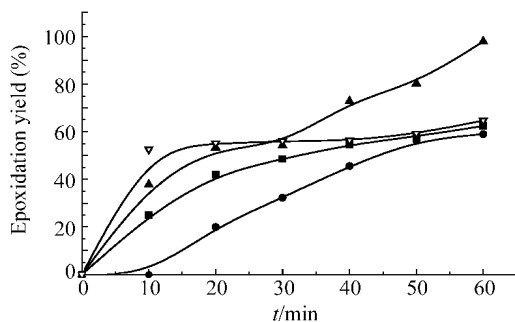


图2 不同反应方式下烯烃环氧化产率-时间曲线

Figure 2 Time-dependent build-up of epoxide yield in the epoxidation of styrene and cyclohexene by PhIO catalysed by MnTMPyP/SG under different reaction manners

—Yield of styrene oxide under ultrasound; —Yield of styrene oxide under stirring; —Yield of cyclohexene oxide under ultrasound; ▽—Yield of cyclohexene oxide under stirring

2.3 轴向配体对环氧化反应的影响

在均相体系中,加入轴向配体(如:吡啶)能提高环氧化产率,这是因为这些含氮的配体有助于 $Mn^V=O$ 的生成与稳定^[10,18,19],我们也试图在非均相体系中获得相同的效果,因此我们选择了六种含氮的化合物用于搅拌和超声条件下烯烃的环氧化反应,这六种轴向配体分别是:吡啶、2-甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、2,4,6-三甲基吡啶、吡啶甲酸氮氧化物和 4-苯基吡啶氮氧化物。

图 3 给出了不同轴向配体存在下苯乙烯和环己烯的环氧化反应情况.从图上看,不同的反应方式下,几种轴向配体表现出完全不同的助催化性质.对于苯乙烯而言,在搅拌条件下轴向配体的加入使环氧产率均出现不同程度的下降,而超声辐射条件下吡啶和 2-甲基吡啶的助催化效果较为明显.对于环己烯,情况有所不同,搅拌条件下除了吡啶和 2,4,6-三甲基吡啶不具助催化性能外,其余四种轴向配体都使环氧环己烷的产率提高了,其中吡啶甲酸氮氧化物和 4-苯基吡啶氮氧化物是较理想的轴向配体.而在超声条件下,除了吡啶甲酸氮氧化物的加入

使环氧产率达到 100 %外,其余轴向配体均使环氧产率有所下降.轴向配体对体系的助催化作用既包含着轴向配体的电子因素,也包含着轴向配体的位阻效应^[20,21].在苯乙烯环氧化反应中,轴向配体位阻效应似乎在其中起很重要的作用,吡啶和 2-甲基吡啶与其它四种轴向配体相比具有较小的空间位阻,在超声空化作用下能比较容易地扩散到中心金属附近,并与之配位,从而表现出高的助催化性能,而搅拌条件下进入孔道的轴向配体有可能使孔道堵塞,单纯的搅拌不能使孔道疏通不利于底物向内扩散,从而使环氧化产率下降.对于环己烯的环氧化反应,两种反应方式下吡啶甲酸氮氧化物是较好的轴向配体,环氧化产率分别提高到了 100 %和 96.4 %,这说明在环己烯的环氧化反应中,所加轴向配体的供电子能力在对催化剂的活性影响中占了优势,即供电子能力强的轴向配体对反应有利,2,4,6-三甲基吡啶由于空间位阻太大而最不利于反应的进行.

2.4 催化剂的重复使用

表 3 为超声条件下扩孔硅胶担载锰卟啉催化剂 MnTMPyP/SG 的重复使用情况.由表可以看出,该催化剂在苯乙烯环氧化反应中重复使用 5 次后,催化活性略有下降,而对于环己烯的环氧化反应,催化剂重复使用 5 次后的催化活性下降很多,不过催化剂的重复使用使环氧化选择性从第 3 次开始一直保持在 100 %.我们认为催化剂活性的下降主要是由两方面原因造成的:一方面,对苯乙烯和环己烯而言,都存在催化剂的回收过程中,由于载体本身颗粒很细小,过滤时有部分损失;另一方面是由于反应过程中 MnTMPyP 有可能脱落或被氧化分解,因为苯乙烯的环氧化反应是在 0 ℃下进行的,而环己烯的反应是在 20 ℃下进行的,在此温度,MnTMPyP 可能更容易被氧化分解,所以催化剂在环己烯环氧化反应的重复使用过程中,活性下降很多.

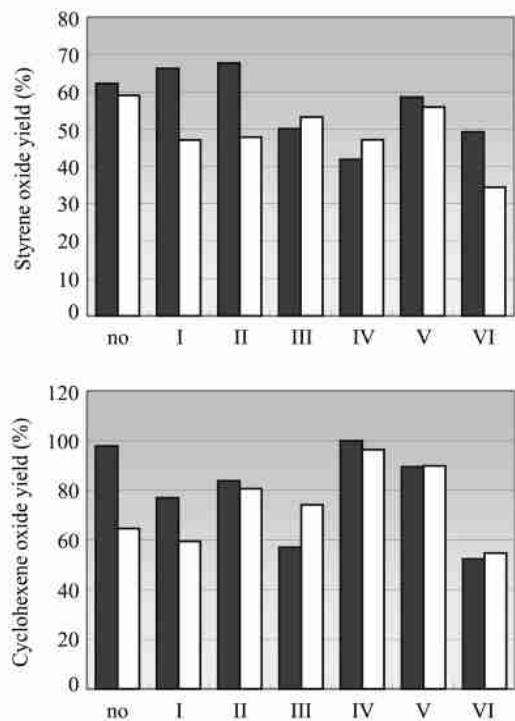


图 3 轴向配体对环氧化反应的影响

· 吡啶; · 2-甲基吡啶; · 2,6-二甲基吡啶; · 吡啶甲酸 *N*-氧化物; · 4-苯基吡啶 *N*-氧化物; · 2,4,6-三甲基吡啶

Figure 3 Influence of various axial ligands on the epoxidation reaction

—Ultrasound; —stirring

表 3 硅胶担载锰卟啉催化剂 MnTMPyP/SG 的重复使用

Table 3 Recycle experiment of MnTMPyP/SG catalyst

Recycling	Styrene oxide		Cyclohexene oxide	
	Yield/	Selectivity/	Yield/	Selectivity/
	%	%	%	%
1	62.4	97.9	97.8	87.2
2	62.4	97.9	77.8	84.1
3	58.8	100	63.4	100
4	59.8	100	38.3	100
5	59.5	100	35.7	100

反应条件同表 2.

3 结论

(1) 通过主客体之间强烈的吸附作用制备了扩孔硅胶 SG 负载阳离子锰卟啉配合物 MnTMPyP, 催化剂的 XPS 和 DR-UV-vis 表征证明 MnTMPyP 已负载于硅胶上.

(2) 在超声辐射和搅拌条件下考察了 MnTMPyP 和 MnTMPyP/SG 催化烯烃环氧化反应性能, 结果表明催化剂负载后活性提高了, 并且在超声辐射条件下, 负载的 MnTMPyP 催化烯烃环氧化产率明显提高. 这表明超声辐射是一种十分有利的反应方式, 它产生的能量使反应体系中分子碰撞频率加快, 从而加速反应, 尤其是在非均相反应体系中, 可以降低传质过程的阻力, 有利于底物向活性中心的扩散.

(3) 考察了超声辐射和搅拌条件下轴向配体对烯烃环氧化反应的影响. 对于两种烯烃底物, 轴向配体的助催化能力是不同的, 在苯乙烯环氧化反应中, 环氧化产率与轴向配体的空间位阻有关, 对于环己烯, 环氧化物的生成与所加轴向配体的供电子能力有一定关系. 在超声辐射条件下考察了催化剂的重复使用情况, 对于苯乙烯环氧化反应, 固载化的催化剂重复使用五次后, 催化活性基本保持, 而对环己烯而言, 催化活性下降很多.

References

- 1 Iamamoto, Y.; Ciuffi, K. J.; Sacco, H. C.; Prado, C. M. C.; Moraes, M.; Nascimento, O. R. *J. Mol. Catal.* **1994**, 88, 167.
- 2 Wang, X.-Q.; Gao, S.; Cao, C.-S.; Yu, L.-X.; Cao, X.-Z. *Chin. J. Catal.* **1996**, 17, 343 (in Chinese). (王杏乔, 高爽, 曹昌盛, 于连香, 曹锡章, 催化学报, **1996**, 17, 343.)
- 3 Zhan, B.-Z.; Li, X.-Y. *Chem. Commun.* **1998**, 349.
- 4 Liu, C.-J.; Yu, W.-Y.; Li, S.-G.; Che, C.-M. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7364.
- 5 Neys, P. E. F.; Severeys, A.; Vankelcom, I. F. J.; Ceulemans, E.; Dehaen, W.; Jacobs, P. A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 144, 373.
- 6 Prado, C. M. C.; Vidoto, E. A.; Vinhado, F. S.; Sacco, H. C.; Ciuffi, K. J.; Martins, P. R.; Ferreira, A. G.; Lindsay, J. R.; Nascimento, O. R.; Iamamoto, Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 150, 251.
- 7 Rosa, I. L. V.; Prado, C. M. C.; Serra, O. A.; Iamamoto, Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 160, 199.
- 8 Doro, F. G.; Lindsay Smith, J. R.; Ferreira, A. G.; Assis, M. D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 164, 97.
- 9 Mansuy, D. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 125, 129.
- 10 Meunier, B. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1411.
- 11 Ichihara, J.; Hanafusa, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1843.
- 12 Tangestaninejad, S.; Mirkhani, V. *Chem. Lett.* **1998**, 1265.
- 13 Mirkhani, V.; Tangestaninejad, S.; Moghadam, M.; Yadollahi, B. *J. Chem. Res.* **2000**, 515.
- 14 Gao, D.; Zheng, G.-D.; Yang, G.-Y.; Wang, Q.-M.; Cao, X.-Z.; Xu, J.-Q. *Chin. J. Org. Chem.* **1994**, 14, 310 (in Chinese). (高德, 郑国栋, 杨国昱, 王清民, 曹锡章, 徐吉庆, 有机化学, **1994**, 14, 310.)
- 15 Atobe, M.; Tono, T.; Nonaka, T. *Electrochem. Commun.* **1999**, 1, 593.
- 16 Zhu, C.; Liu, G.-L. *J. Membr. Sci.* **2000**, 176, 31.
- 17 Kado, Y.; Atobe, M.; Nonaka, T. *Ultrason. Sonochem.* **2001**, 8, 69.
- 18 Gunter, M. J.; Turner, P. *J. Mol. Catal.* **1991**, 66, 121.
- 19 Renaud, J. P.; Battioni, P.; Bartoli, J. F.; Mansuy, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 888.
- 20 Schardt, B. C.; Hollander, F. J.; Hill, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3964.
- 21 Watanabe, Y.; Groves, J. T. *Enzymes*, Ed.: Sigman, D. S., Academic Press, New York, **1992**, p. 406.

(A0110165 SHEN, H.; DONG, H. Z.)