

硅胶键联 MPc 的制备及其在氧活化中的作用*

张伟德** 詹瑞云 叶兴凯 吴越

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

关键词: 金属酞菁, 固载化, 氧的活化, 催化剂

过渡金属酞菁配合物 (MPc) 用于均相液相氧化中作催化剂已有不少报导. 象许多均相催化剂一样, MPc 用于均相反应存在着难于从反应体系中分离出来的问题. 把均相配合物催化剂固载在无机氧化物如硅胶或有机高分子载体上是解决这一问题的一种方法. 我们曾尝试把 MPc 固载在分子筛载体和硅胶载体上, 并用 ESR 研究其对 O₂ 的活化作用^[1,2]. 本文报导 MPc 通过共价键键联固载在 SiO₂ 上, 并研究其对 O₂ 的活化作用.

1 实验部分

1.1 试剂

MPc (M=Fe²⁺、Co²⁺、Cu²⁺), HSiCl₃ 为日本东京化成株式会社产品, 二级试剂. 发烟硫酸 (SO₃ 质量分数大于 20%) 为分析纯试剂. PCl₅ 为化学纯试剂. SiO₂ 为青岛微孔硅胶, 30-40 目, 比表面积为 372.3m²·g⁻¹, 其它试剂同前文^[2].

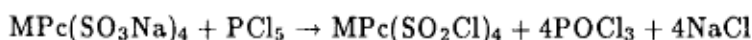
1.2 仪器设备

ESR 谱用日本 JEOL 公司 JDE-FE3AX 谱仪测定. 漫反射光谱用日本岛津 UV-360 谱仪测定.

1.3 MPc 的固载

先在硅胶表面联接含二级胺的有机链, -CH₂·CH₂·NHC₄H₉. 含氯磺酸基的金属酞菁与二级胺反应形成磺酰胺, 从而达到固载 MPc 的目的. 具体做法是: 三氯硅烷与 3-溴丙烯加成制成 3-溴丙烯三氯硅烷, 再与硅胶表面 OH 基反应得到表面 -(CH₂)₃Br. 这一表面有机物与正丁胺发生取代反应, 得到表面二级胺 -(CH₂)₃NH(CH₂)₃CH₃, 详细实验见文献^[2].

MPc 的磺化按文献^[3]方法进行, 将所得磺化物与 PCl₅ 反应生成 MPc(SO₂Cl)₄^[4]:



1993-02-13 收到初稿, 1993-07-19 收到修改稿. 联系人: 吴越. * 国家自然科学基金资助项目. ** 厦门大学化学系

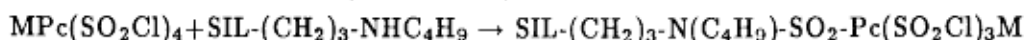
按摩尔比 1:25 把 $\text{MPc}(\text{SO}_2\text{Na})_4$ 和 PCl_5 混合均匀, 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 左右反应 24h, 然后用空气吹去未反应的 PCl_5 . 产物用水洗, 除去副产物和未反应的 $\text{MPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$, 所得样品真空干燥 8h.

将 4.0×10^{-5} 摩尔的 $\text{MPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ 预先溶解在 10 mL 吡啶里, 另将含表面二级胺的硅胶样品 10 g 放在含 10 mL 吡啶烧杯里, 在不断搅拌下加入 $\text{MPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ 的吡啶溶液. 2h 后可看到硅胶很快变成兰色, 而溶液颜色则变浅, 半小时后基本变成无色. 说明 MPc 通过此法很容易联接到硅胶上. 样品过滤后分别用吡啶、蒸馏水和丙酮洗涤, 最后在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥.

2 结果与讨论

2.1 MPc 的固载化

磺化后的 MPc 与 PCl_5 反应, 得到含氯磺酸根的 MPc, 氯磺酸基与二级胺反应形成 $-\text{SO}_2-\text{N}-$ 键, 从而把 MPc 键联到硅胶上去:



含二级胺的硅胶与含氯磺酸基的金属酞菁反应很快, 溶液很快变成无色, 硅胶变成蓝色. 但为了保证 MPc 全部联接到硅胶上去, 所以将反应时间延长 2h. 这样制得的样品用吡啶等有机溶剂浸泡和洗涤, 所得溶液仍为无色, 说明 MPc 不能用有机溶剂冲洗下来. 另外, 由对比实验得知, 用未经修饰的硅胶在吡啶溶液中吸附 MPc, MPc 不仅很难吸附, 即使少量吸附在硅胶上的 MPc 也可以用有机溶剂冲洗至近于无色, 即 MPc 可全部洗涤下来. 因此, 可以相信 MPc 通过氯磺酸基与二级胺反应键联在硅胶上是相当牢固的.

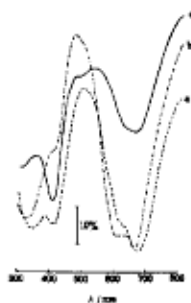


图 1 固载化金属酞菁的紫外-可见漫反射谱

Fig.1 UV-Vis diffuse reflectance spectra of supported MPc

a) $\text{CoPc} \sim \text{N} \sim \text{SiO}_2$ b) $\text{FcPc} \sim \text{N} \sim \text{SiO}_2$ c) $\text{CuPc} \sim \text{N} \sim \text{SiO}_2$



图 2 固载化 MPc 的结构示意图
Fig.2 The schematic structure of supported MPc

硅胶被含 N 基团修饰后, 得到表面二级胺在每克硅胶样品中含二级胺 1.29×10^{-3} 摩尔, 载上 MPc 后, 每克硅胶含 MPc 4.0×10^{-6} 摩尔, 相当于每平方米的硅胶表面上分布有 6.5×10^{-5} 个 MPc 分子.

固载化 MPc 的 UV-Vis 漫反射光谱如图 1, 这是典型的 MPc 的 UV-Vis 谱. MPc

的 Q 带吸收有二个峰, 对应于 Q_{0-0} 和 Q_{1-0} , 它们的位置在 600-700nm 之间, CoPc 的吸收位置在 630nm 和 660nm, FePc 在 618 和 674nm, CuPc 的在 610nm 和 662nm. B 带吸收 CoPc 为 310nm, FePc 为 348nm, CuPc 为 330nm. 另外, MPc 在 408nm 附近的吸收峰按 CuPc < FePc < CoPc, 这对应于 MPc 的 N 带吸收, 这一吸收峰与 MPc 的轴向配体有关^[5]. 根据 MPc 在硅胶上的固载情况, 由于含胺基有机链是过量的, 根据其空间状态, MPc 除用侧边的磺酸基与载体相键联外, 中心金属离子还可以与含氮配体配位. 另外, 硅胶上的 O^{2-} 也可能与 MPc 中心金属离子配位, 如图 2 所示.

用化学键联法固载的 CuPc 的 ESR 谱显示出分辨较好的超精细结构 (参见文献^[6]), 这与溶液中观测到的 ESR 谱类似. 由于 Cu^{2+} 离子周围环上四个磁性 N 核的影响, 出现电子和核的超精细相互作用, 这只有在分子之间间隔开, 自旋-自旋相互作用对谱加宽作用较弱时才能观测到. 本实验结果有力地证明了此法固载的 MPc 在硅胶上呈高分散状态.

2.2 固载化 MPc 对 O_2 的活化作用

固载化 MPc 在 $133 \times 10^{-3} Pa$, 300 °C 下处理 8h, 待其自然冷却后在常温下吸附氧, 并在 -120 °C 下分别测定吸氧前后的 ESR 谱.

图 3a 是新制备的 CoPc ~ N ~ SiO₂ 的 ESR 信号, $g=4.37$ 和 $g=2.90$ 的吸收峰是对称性不同的晶格场下 Co^{2+} 离子的信号, $g=2.004$ 的尖锐吸收峰与自由基有关, 它是一些金属酞菁络合物中常出现, 一般认为是定位在酞菁环上的阳离子自由基^[7], 其 g 值在 2.003 和 2.004 之间. 图 3b 是经真空热处理后的信号, 仅在 $g=2.90$ 处有一吸收峰, 其他信号均消失. 它吸附氧后一个新的信号在 $g_{||}=2.037$, $g_{\perp}=2.013$ 处出现, 是 O_2^- 自由基的信号, 见图 3c.

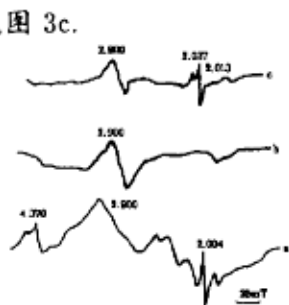


图 3 固载化酞菁钴的 ESR 谱
Fig.3 ESR spectra of CoPc ~ N ~ SiO₂
a) fresh sample, b) after thermal-vacuum treatment, c) after adsorption of O₂

新制备的 FePc ~ N ~ SiO₂ 的 ESR 谱见图 4a, 谱线比较弱, 是样品中残存的 Fe^{3+} 离子的信号. 在固载化 FePc 中, 铁以二价离子存在, 它们在室温和 77K 低温下是测不到 ESR 谱的. 经真空热处理后, Fe^{3+} 信号基本消失, 但在 $g=2.004$ 处仍有一吸收峰, 同酞菁环给出一个电子后大 π 轨道上成单电子的信号对应, 吸氧后在 2.043 和 2.013 处出现的信号是和氧自由基相关的信号. 见图 4c.

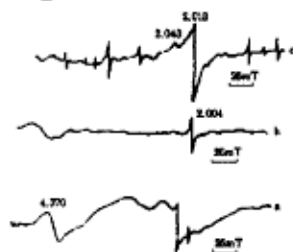


图 4 固载化酞菁铁的 ESR 谱
Fig.4 ESR spectra of FePc ~ N ~ SiO₂
a) fresh sample, b) after thermal-vacuum treatment, c) after adsorption of O₂

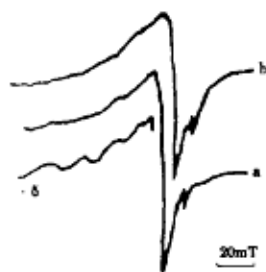


图 5 固载化酞菁铁的 ESR 谱

Fig.4 ESR spectra of CuPc~ N~ SiO₂

- a) fresh thermal-vacuum treatment
b) after adsorption of O₂

这里要指出的是图 4c 两侧的尖锐的吸收峰是 O₂ 的共振吸收峰, 如果对磁场全扫描, 在 150-1100mT 范围内能观察到 80 多条这样的谱线. 在 1100mT 的高磁场后, 还会有共振吸收, 但由于目前商品仪器的限制, 我们还没法进行测量. 关于孤立态气相氧分子共振理论的研究很早就有人进行了^[8], 我们也曾在 CuO/SiO₂ 催化剂和 O₂ 作用的实验中观察到^[9]. 固载化 CoPc, CuPc 也已看到 O₂ 的 ESR 信号, 将另文详细讨论.

图 5 是固载化 CuPc 与 O₂ 作用前后的 ESR 谱. 经真空热处理后固载化 CuPc 谱的超精细结构消失, 是由于谱加宽引起的, 吸氧后信号也没有多大变化. 说明 Cu²⁺ 离子不易给出一个电子形成 O₂⁻ 自由基.

参 考 文 献

- 1 张伟德, 叶兴凯, 吴 越. 分子催化, 1991, 5: 168
- 2 张伟德, 詹瑞云, 叶兴凯等. 应用化学, 1993, 10 (4):39
- 3 张岱山. 中国科学院长春应用化学研究所, 硕士生论文, 长春, 1981
- 4 Hong A P, Bahnemann D W, Hoffmann M R. *J. Phys. Chem.*, 1987, 91: 2109
- 5 Edwards L, Gouterman M. *J. Mol. Spectr.*, 1970, 33: 292
- 6 詹瑞云, 张伟德, 刘桂珍等. 化学物理学报, 1992, 5: 60
- 7 Raynor J B, Robson M, Torrens-Burton A S M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977: 2360
- 8 Tinkham M, Standberg M W P. *Phys. Rev.*, 1955, 97: 937, 951
- 9 Ruiyun Zhan, Narayana M, Kevan L. *J. Phys. Chem.*, 1985, 89: 831

Preparation of SiO₂-ligated Metallo-phthalocyanine (MPc) and it's Role in the Activation of Dioxygen

Zhang Weide Zhan Ruiyun Ye Xingkai Wu Yue

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

Abstract The metal phthalocyanines (MPc, M=Fe, Co, Cu) were supported on the surface of silica gel by chemical linking. They could not be washed out with organic solvents such as Py. UV-Vis diffuse reflectance spectra indicated that MPc's were supported on silica gel. ESR result showed that the supported CoPc and FePc could react with O₂ to produce O₂⁻, but the supported CuPc could not.

Keywords: Metal phthalocyanine, Supported, The activation of O₂, Catalyst