

[通 讯]

μ - 氧代双锰卟啉催化下空气高选择氧化乙苯

彭清静 段友构 欧阳玉祝 傅伟昌

(吉首大学化学系, 吉首 416000)

关键词: 金属卟啉, 催化, 氧化, 乙苯, 空气

金属卟啉能够在温和条件下催化烃类的部分氧化, 且有较好的选择性. 因此, 金属卟啉的仿生催化研究不仅具有重大的理论意义, 亦有广阔的应用前景, 现已成为仿生催化领域中人们极感兴趣的工作. 但是, 金属卟啉化合物催化烃类氧化时, 一般须使用诸如 PhIO 、 NaClO 、 H_2O_2 这样的单氧原子供体^[1-5]作氧化剂, 或使用诸如锌粉、 V_6 等还原剂加分子氧^[6-8]体系. 从实际应用来看, 单独使用分子氧为氧化剂用于金属卟啉催化烃类氧化是最具诱惑力的. 然而, 在这方面的研究报导仅见于多卤代卟啉^[9,10]. 我们在探索单独用空气作氧化剂进行金属卟啉仿生催化时发现, 象乙苯这样含有相对较为活泼的 C-H 键的分子, 在 μ - 氧代四苯基锰卟啉 ($[\text{TPPMn}]_2\text{O}$) 的催化下, 亦能够直接被分子氧化. 本工作考察了各种因素对该反应的影响.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

国产 UV-1100 紫外-可见分光光度计; 美国 PE 783 型红外光谱仪; 意大利 Fisons GC-8340 气相色谱仪; 美国惠普 CLASS-5890 色质联用仪.

所用试剂均为分析纯; 乙苯在使用前经精馏提纯至用气相色谱检测不到产物成分; 对二氯苯经重结晶处理; $[\text{TPPMn}]_2\text{O}$ 按文献方法^[11]合成.

1.2 催化氧化反应

在一个配冷凝器 $\phi 18 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 的反应器中加入 0.2 mol (约 25 mL) 乙苯或 25 mL 乙苯与溶剂的混合液 (乙苯浓度为 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 反应器放在

超级恒温水浴槽中, 将体系加热到所需温度, 然后通入空气并使空气流量为 $10 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ (反应器底部带海棉气体分布器), 加入 0.015 mmol (以锰计) 双锰卟啉. 一定时间后取样检测, 产物用色质联用仪定性, 气相色谱仪定量, 定量计算采用内标法, 内标物为对二氯苯.

2 结果与讨论

在反应过程中, 体系的总体积无明显减少, 各产物量之和与未反应的乙苯量相加与乙苯的原始量基本相符, 说明空气带走的物质可忽略不计. 对比实验表明, 当不存在 $[\text{TPPMn}]_2\text{O}$ 时就没有产物生成, 说明 $[\text{TPPMn}]_2\text{O}$ 在反应中起催化作用.

2.1 反应的位置选择性

在 $[\text{TPPMn}]_2\text{O}$ 的催化下, 空气与乙苯反应的产物见表 1. 可见主要产物为苯乙酮和 α - 苯乙醇, 另有少量苯乙烯和苯基环氧乙烷及苯甲醛生成. 由于反应温度较高, 苯乙烯可能是由苯乙醇脱水而得, 在金属卟啉的催化下, 苯乙烯能被氧化为苯基环氧乙烷和苯甲醛^[12]. 即使反应时间长达 10 h, 体系中也没有 β 位产物检出. 因此, 反应对 α 位的选择性是 100%. 这可能与 α -H 远比 β -H 活泼, α 位与易于形成稳定的中间态化合物有关.

2.2 时间对反应选择性的影响

反应时间对反应的影响见表 2. 可见, 随着反应时间的延长, 副产物苯乙烯、苯基环氧乙烷和苯甲醛的量增加, α - 苯乙醇的选择性和醇与酮的总选择性均有所下降, 但苯乙酮的选择性略有增加.

表 1 各产物的收率及选择性

Table 1 The yield and selectivity of products at 80 °C

	Hypnone	α -phenylethanol	Styrene	Phenyl epoxyethane	Benzaldehyde
Yield (%)	2.9176	0.7929	0.0999	0.0517	0.0931
Selectivity (%)	73.77	20.05	2.52	1.31	2.35

Reaction time : 10 h

表 2 时间对各产物的收率(%)及选择性(%)的影响

Table 2 The yield(%) and selectivity(%) of products at different reaction time

t/h	Hypnone		α -phenylethanol		Styrene		Phenyl epoxyethane		Benzaldehyde	
	yield	selectivity	yield	selectivity	yield	selectivity	yield	selectivity	yield	selectivity
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
0.5	0.1783	75.16	0.0589	24.84	-	-	-	-	-	-
1.0	0.3571	75.56	0.1125	23.81	0.0028	0.63	-	-	-	-
1.5	0.5267	75.75	0.1596	22.95	0.0055	0.79	0.0016	0.22	0.0020	0.29
2.0	0.6994	75.87	0.2080	22.56	0.0086	0.92	0.0025	0.27	0.0034	0.38
2.5	0.8762	76.07	0.2541	22.10	0.0114	1.00	0.0038	0.35	0.0056	0.48

Reaction temperature : 80 °C

这是因为随着反应的进行, α -苯乙醇的量逐渐增加, 导致苯乙烯的生成速率加快, 浓度提高, 进而使苯基环氧乙烷和苯甲醛的生成速率增快, 从而使 α -苯乙醇选择性及醇与酮的总选择性降低. 而苯乙酮的选择性增高有可能是 α -苯乙醇氧化为苯乙酮的反应是非零级反应.

2.3 温度对反应的影响

从表 3 可以看出, 在所考察的反应时间内, 温度

在 65 °C 及以下时, 没有副产物产生, 随着温度的升高反应速率相应升高, 同时副反应亦相应增多, 苯乙酮和 α -苯乙醇的选择性均有所下降. 这说明副反应对温度更加敏感, 在较低的温度下反应, 有利于减少副反应的发生, 增加主反应的选择性.

2.4 溶剂对反应的影响

如表 4 所示, 溶剂对反应的影响很大. 以苯和氯苯为溶剂时有 3h 左右的诱导期, 而丁酮和环己酮

表 3 温度对各产物生成量(mmol)及选择性(%)的影响

Table 3 The amount(mmol) and selectivity(%) of products at different reaction temperature

T/°C	Hypnone		α -phenylethanol		Styrene		Phenyl epoxyethane		Benzaldehyde	
	yield	selectivity	yield	selectivity	yield	selectivity	yield	selectivity	yield	selectivity
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
60	0.1734	77.46	0.0505	22.54	-	-	-	-	-	-
65	0.2492	77.45	0.0726	22.55	-	-	-	-	-	-
70	0.3501	76.92	0.1015	22.31	0.0034	0.77	-	-	-	-
75	0.4937	76.33	0.1451	22.43	0.0065	1.01	-	-	0.0017	0.23
80	0.6994	75.87	0.2080	22.56	0.0086	0.92	0.0025	0.27	0.0034	0.38

Reaction time : 2h

表 4 溶剂对反应的影响

Table 4 Influence of solvent on the reaction

Solvent	Non	Phene	Chlorobenzol	Butanone	Cyclohexanone
Yield to hypnone (%)	0.3501	0.3912	0.3533	0.7019	0.7047
Yield to α -phenylethanol (%)	0.1015	0.1131	0.0981	0.2050	0.2039
Hypnone to α -phenylethanol (mol)	3.448	3.460	3.602	3.424	3.456

The reaction temperature is 70 °C, time is 2h (deducted induction period)

为溶剂时没有诱导期。这可能与卟啉的活化机理有关。所考察的溶剂对酮醇比(摩尔)的影响均很小,以丁酮和环己酮为溶剂与无溶剂时相比,主要产物的收率增至两倍,而苯和氯苯为溶剂时主要产物的收率与无溶剂时基本相同。

3 结论

在[TPPMn]₂O催化下,乙苯被空气氧化的反应对 α 位的选择性是100%,反应的主要产物是苯乙酮和 α -苯乙醇。反应时间、反应温度及溶剂种类对反应速率和产物分布有一定的影响。

References

- 1 Tabushi I, Yazaki A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, **103**: 7371
- 2 Ma HZ, Suo JS. *Journal of Molecular Catalysis(China)*, **1999**, **13**: 165
[马红竹,索继栓.分子催化(*Fenzi Cuihua*), **1999**, **13**: 165]
- 3 Suo JS, Li SB. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **1995**, **11**: 313 [索继栓,李树本.无机化学学报(*Wuji Huaxue Xuebao*), **1995**, **11**: 313]
- 4 Guo CC, Chang XB, Hou LB, *et al.* *Acta Chemica Sinica*, **1998**, **56**: 489 [郭灿城,张晓兵,侯连伯等.化学学报(*Huaxue Xuebao*), **1998**, **56**: 489]
- 5 Guo CC, Liu LY. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **1993**, **14**: 1083 [郭灿城,刘莲英.高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1993**, **14**: 1083]
- 6 Ren QZ, Huang JW, Liu ZL, Ji LN. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **1998**, **19**: 497 [任奇志,黄锦汪,刘展良,计亮年.高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1998**, **19**: 497]
- 7 Hilal H S, Kim C, Schreiner A F. *J. Mol. Catal.*, **1993**, **81**: 157
- 8 Ji L, Liu M, Hsieh AK, Hor T S A. *J. Mol. Catal.*, **1991**, **70**: 247
- 9 Lyons J E, Ellis P E, Myers H K. *J. Catal.*, **1995**, **155**: 59
- 10 Grinstaff M W, Hill M G, Labinger J, *et al.* *Science*, **1994**, **264**: 1311
- 11 Guo CC, Lei YW, Zhang S, *et al.* *Science Bulletin*, **1993**, **38**: 125 [郭灿城,雷裕武,张尚等.科学通报(*Kexue Tongbao*), **1993**, **38**: 125]
- 12 Takashi T, Makoto N. *Chem. Lett.*, **1989**: 419

Regioselective Oxidation of Phenylethane with Air Catalyzed by μ -oxo-bis-manganese Porphyrins

Peng Qing-Jing Duan You-Gou Ouyang Yu-Zhu Fu Wei-Chang
(Department of Chemistry, Jishou University, Jishou 416000)

Abstract The selective oxidation of phenylethane with air catalyzed by μ -oxo-bis-manganese porphyrins was studied. It is shown that the main products are hypnone and α -phenylethanol. The selectivity of products at alpha position is 100%. With by extending the reaction, the amount by-product increase, the selectivity at α -phenylethanol descends and that of hypnone slightly increases, but the total selectivity decrease. With the temperature raising, the yield of hypnone and α -phenylethanol relevantly increase, but their selectivity descends. A 3h induction period appeared when the solvent was benzene and chlorobenzol, and they have no influence on the yield of the products; No induction period was observed when the solvent was butanone and cyclohexanone, and it makes the yield of products increase.

Keywords: Metalloporphyrin, Catalysis, Oxidation, Phenylethane, Air