

· 担载金属卟啉模拟细胞色素 P-450 的催化丙烯环氧化 ·

索继栓 李树本 王弘立

(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 制备了 SiO_2 化学键合金属卟啉 $\text{Mn}(\text{TPP})\text{Cl}$, $\text{Mn}(\text{TDCPP})\text{Cl}$ 的担载配合物催化剂, 并与单氧给体次氯酸钠 (NaClO) 构造了细胞色素 P-450 单加氧酶模拟体系, 并考察了该体系的反应性能及其影响因素. 金属卟啉经化学修饰的 SiO_2 担载之后, 由于表面官能团与金属中心的轴向配位及刚性载体 SiO_2 对金属卟啉在载体表面很好的位置分离作用, 使得金属卟啉的抗氧化性及稳定性显著增加, 表现出优良的催化丙烯环氧化反应性能.

关键词: 金属卟啉, 细胞色素 P-450, 催化环氧化

在过去的十年中, 用合成金属卟啉模拟细胞色素 P-450 的研究工作得到了长足的发展^[1], 为从分子水平上阐明单加氧酶的结构与功能的关系和开拓温和条件下的烃类催化选择氧化奠定了基础. 探索如何提高金属卟啉的抗氧化性及抑制卟啉分子在溶液中二聚副反应发生的研究工作是单加氧酶化学模拟的一个主要研究方向, 利用刚性载体担载金属卟啉来构造细胞色素 P-450 单加氧酶模型体系即属于此. 应用担载的金属卟啉模拟细胞色素 P-450 实现温和条件下的催化氧化在国内外只有很少的报导^[2]. 本文报导了利用无机刚性载体 SiO_2 通过含氮的有机官能团对其表面羟基进行化学修饰改性后, 来制备担载金属卟啉催化剂, 并与单氧给体次氯酸钠 (NaOCl) 构造细胞色素 P-450 的模拟体系, 系统考察了该模拟体系催化丙烯环氧化的各种影响因素及其反应性能.

1 实验部分

(1) 四苯基卟啉 (tetraphenylporphyrin, TPP). 四 (2,6-二氯) 苯基卟啉 [tetrakis (2,6-dichlorophenyl) porphyrin, TDCPP] 及其锰的配合物的合成见文献^[3,4]. 各种试剂均为市售分析纯, 溶剂使用前经蒸馏处理.

SiO_2 (青岛产) 表面含氮有机官能团的化学修饰样品的制备见 [5,6], 所使用的含氮有机官能团为: 氨基、咪唑基. 采用元素分析来测定 SiO_2 载体表面有机官能团的键合量, 并用红外光谱进行确证. SiO_2 载体使用前经 500 °C 焙烧 6 小时, 以除去所吸附的各种气体及有机杂质等.

担载金属卟啉配合物的制备采用二氯甲烷作溶剂, 浸渍方法制备, 并经二氯甲烷充分洗涤数次, 真空干燥得担载型催化剂.

(2) 担载金属卟啉催化丙烯环氧化的测定方法 在一密闭反应器中置有 0.5g 担载催化剂, 20mL, $0.29\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NaOCl}(\text{pH}=13)$ 溶液作为氧化剂, 用针筒注入 50mL 丙烯, 室温下磁搅拌反应, 取溶液样品进行气相色谱检测, 外标法定量。

(3) 仪器 元素分析仪为意大利 Carlo Erba 1106, 紫外可见光谱仪为岛津 365, 红外光谱仪为 Nicolet 10DX FT-IR, 气相层析仪为上海分析仪器厂 103 型 (3m×3mm 不锈钢柱, PEG20M), 柱温 90 °C, 汽化室温度 200 °C, FID 检测。

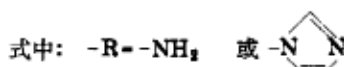
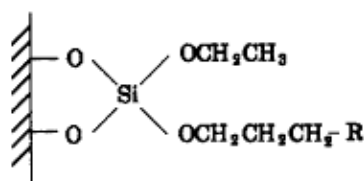
2 结果和讨论

经氨基、咪唑基表面化学修饰的 SiO_2 载体以 $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Im.}$ 来表示。制备样品经元素分析其 C、H、N 含量及其摩尔数比 (见表 1)。

表 1 $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Im.}$ 的元素分析结果

Table 1 Elemental analysis results of $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Im.}$

Sample	$100\times w$ (mass fraction)			x
	C	H	N	
$\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	4.78	1.15	1.10	5:13:1
$\text{SiO}_2\text{-Im.}$	3.88	0.60	1.11	8:15:2



结构图

$\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的红外光谱测定表明 SiO_2 表面氨基的存在。 $\text{SiO}_2\text{-Im.}$ 的 FTIR 表征, 可观察到咪唑基在 3140(w), 1570(w), 1550(w), 1220(w) 和 $930\text{cm}^{-1}(\text{m})$ 的振动吸收及 $2960(\text{w})\text{cm}^{-1}$ 为丙基中 C-H 键的振动吸收, 与文献值吻合 [7,8]。依据如上的实验结果给出 $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Im.}$ 化学改性载体的结构见结构图。

无论是氨基, 还是咪唑基的氮原子, 均具有孤对的电子, 因此可以向金属卟啉的中心金属配位, 使得 $\text{Mn}(\text{TPP})\text{Cl}$, $\text{Mn}(\text{TDCPP})\text{Cl}$ 可通过化学键合固定于 SiO_2 表面, 而氨基、咪唑基就成为金属卟啉的轴向配体。

表 2 不同反应体系催化丙烯环氧化的反应性能

Table 2 Propylene epoxidation catalyzed by different catalytic systems of $\text{Mn}(\text{TPP})\text{Cl}$

Run	Catalytic Systems	Reaction time t/h	Yield
			mol-P.O. ^a /mol-Mn
1	$\text{NaOCl}/\text{Prop.}^c$	12	n. d. ^d
2	$\text{Mn}(\text{TPP})\text{Cl}/\text{NaOCl}/\text{Prop.}$	12	n.d.
3	$\text{Mn}(\text{TPP})\text{Cl}/\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{NaOCl}/\text{Prop.}$	12	0
4	$\text{Mn}(\text{TPP})\text{Cl}/\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/4\text{-BePy}^d/\text{NaOCl}/\text{Prop.}$	10	31.5
5	$[\text{Mn}(\text{TPP})\text{Cl}/\text{NH}_2\text{-SiO}_2]/\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{NaOCl}/\text{Prop.}$	12	3.7
6	$[\text{Mn}(\text{TPP})\text{Cl}/\text{NH}_2\text{-SiO}_2]/\text{NaOCl}/\text{Prop.}$	5	0.1
7	$[\text{Mn}(\text{TPP})\text{Cl}/\text{Im.}\text{-SiO}_2]/\text{NaOCl}/\text{Prop.}$	9	0.8

a) P.O.=Propylene Oxide, b) n.d.=Not Detected, c) Prop.=Propylene,

d) 4-BePy=4-Benzylpyridine

由 $\text{Mn}(\text{TPP})\text{Cl}$ 与次氯酸钠 (NaOCl) 构成的单加氧酶模拟体系在温和条件下可催化

苯乙烯和环己烯的环氧化, 但当丙烯作为反应底物时, 由于 Mn(TPP)Cl 的耐氧化稳定性较差, 不能使丙烯环氧化, 只有当合适的轴向配体存在时, 如 4-苄基吡啶, 才可以实现丙烯的环氧化^[9]. 经氨基、咪唑基化学改性的 SiO₂ 负载 Mn(TPP)Cl 与 NaClO 构造的单加氧酶模拟体系却可以实现温和条件下的丙烯环氧化, 生成环氧丙烷(见表 2).

从表 2 中可以看出, 在体系构成完全相同的情况下, 分别采用非负载和负载的 Mn(TPP)Cl 作为催化剂(即 Run3 与 Run5 比较), 前者不能检测到环氧丙烷的生成, 而后者却可以使丙烯环氧化, 转化数为 3.7, 当溶液反应体系中有轴向配体 4-BePy 存在时, 也可以使丙烯环氧化, 且转化数达到 31.5(Run4), 这两个反应体系(Run4 与 Run5)在反应性能方面表现出的差别, 作者认为可能是由于前者是匀相反应体系, 而后者则是固液悬浮的界面反应体系, 使得底物与催化剂活性中心作用的有效碰撞少于前者. 但由负载催化剂构造的反应体系中当氧化剂 NaClO 消耗完后, 如果继续加入 NaClO, 反应可继续进行, 说明经负载之后, Mn(TPP)Cl 的抗氧化性确实得到增加.

负载 Mn(TPP)Cl 构成的模拟体系的另外一个特点是可以实现完全水溶液体系中丙烯的环氧化(Run6, Run7), 可真正起到改善其催化性能之目的, 但催化性能仍然很差.

表 3 不同负载方法负载 Mn(TPP)Cl 催化丙烯环氧化反应性能

Table 3 Propylene epoxidation catalyzed by supported and unsupported Mn(TPP)Cl catalyst in the aqueous solution of NaClO

Catalyst	Yield
	mol-P.O./mol-Mn(TPP)Cl
Mn(TPP)Cl/4-BePy	0.9
Mn(TPP)Cl/(Im.-SiO ₂)	0.85
Mn(TPP)Cl	n.d.
Mn(TPP)Cl/SiO ₂	0.27
Mn(TPP)Cl/Im.	0.1
Mn(TPP)Cl/Im./SiO ₂	0.30

利用未经化学改性的 SiO₂ 浸渍吸附或咪唑与 Mn(TPP)Cl 共吸附制备的负载催化剂与 NaClO 构成的单加氧酶模拟体系催化丙烯环氧化性能列于表 3 中. 从表 3 中可以看出, 采用此两种制备方法, 虽也可以实现完全水液体系中丙烯的环氧化, 但其反应性能仅为咪唑基化学改性 SiO₂ 负载 Mn(TPP)Cl 的三分之一, 说明采用化学改性的 SiO₂ 来制备负载金属卟啉催化剂属有效途径. 在 Mn(TPP)Cl/NaClO 催化反应体系中当加入一定量的 4-苄基吡啶来催化丙烯环氧化, 4-BePy 既是 Mn(TPP)Cl 的溶剂, 同时又是轴向配体, 其反应性能与 Mn(TPP)Cl/SiO₂-Im./NaClO 体系基本一致, 这从一个侧面说明 SiO₂ 表面的咪唑基在体系中也起到了轴向配体的作用.

SiO₂ 负载 Mn(TPP)Cl 的不同的制备方法表现出不同的反应性能, 这可能是由于采用简单的浸渍吸附的方法制备的负载催化剂, Mn(TPP)Cl 在 SiO₂ 表面简单的吸附, 其富集不可避免, 很容易导致 Mn(TPP)Cl 分子间的二聚或多聚; 与咪唑的共吸附, 由于咪唑与 SiO₂ 表面的无序作用, Mn(TPP)Cl 在其表面的富集同样可以发生, 只有当咪唑与 SiO₂ 表面羟基形成化学键合才使得负载之后, Mn(TPP)Cl 有序排列, 达到抑制二聚或

多聚副反应的发生,表现出较好的活性点位置分离效果,因此具有相对较好的催化反应性能.

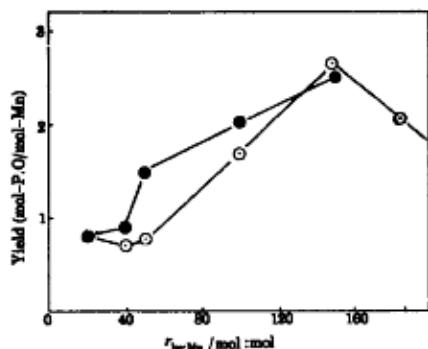


图 1 不同 Im./Mn(TPP)Cl 摩尔比 (r) 对催化反应性能的影响

Fig.1 The effect of different molar ratio (r) of Im./Mn(TPP)Cl on the catalytic reactivity

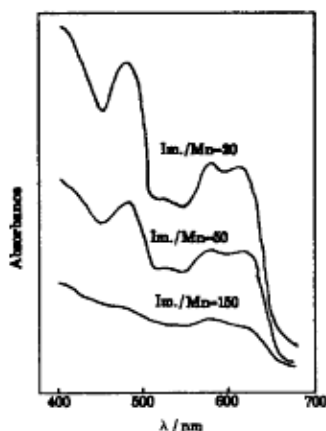


图 2 不同 Mn(TPP)Cl 担载量的 Mn(TPP)Cl/SiO₂-Im. 催化剂的 UV-VIS 漫反射吸收谱

Fig.2 The UV-VIS diffuse reflectance spectra of Mn(TPP)Cl/SiO₂-Im. catalysts with different loaded amount of Mn(TPP)Cl

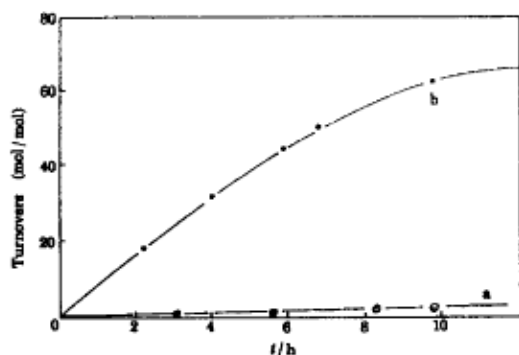


图 3 SiO₂-Im. 担载 Mn(TPP)Cl(a)、Mn(TDCPP)Cl(b) 的催化丙烯环氧化反应性能

Fig.3 The catalytic reactivities of a) Mn(TDCPP)Cl, b) Mn(TPP)Cl supported on SiO-Im. for propene epoxidation

离与 Mn(TPP)Cl 的活性点数目均处于最佳. 当高于此配比时, 虽然有更好的位置分离效果, 但活性点数目又很低, 故催化性能又降低, 通过不同 Im./Mn(TPP)Cl 摩尔比时担载催化剂的电子吸收谱考察对以上现象可给出进一步的阐述 (见图 2). 图中电子吸收谱的变

由于活性点位置分离对其反应性能具有如此重要的作用, 那么 SiO₂ 表面的 Mn(TPP)Cl 担载量对其反应性能也有直接的影响. 图 1 给出不同摩尔比的咪唑与 Mn(TPP)Cl 的担载催化剂与其反应性能的关系. 结果表明: 当 Mn(TPP)Cl 在载体表面的担载量降低 (亦即 Im./Mn(TPP)Cl 摩尔比增大), 可提高其催化丙烯环氧化反应性能, 而 Mn(TPP)Cl 的担载量越小, Mn(TPP)Cl 在 SiO₂ 表面的位置分离效果愈好, 这充分说明活性点位置分离效果对于担载催化剂反应性能的直接影响. 当 Im./Mn(TPP)Cl 处于合适配比时 (150:1), 担载催化剂表现出最好的催化反应活性, 这时 Mn(TPP)Cl 在 SiO₂ 表面的位置分

化情况可以通过 SiO₂ 表面咪唑基向 Mn(TPP)Cl 中心金属的轴向配位来解释。从图中可以看出, 随着 Im./Mn(TPP)Cl 摩尔比值的增加, Mn(TPP)Cl 的最强吸收峰(478nm)在急剧的降低和宽化, 当此比值为 150:1 时, 最强吸收峰几乎消失, 而此谱带的降低和宽化是由于强烈的轴向配位引起, 故当 Im./Mn(TPP)Cl 的摩尔比值处于 150:1 时, 咪唑基的轴向配位作用最为完全, Mn(TPP)Cl 的位置分离效果也好, 表现出最好的催化丙烯环氧化反应性能。

虽然通过担载 Mn(TPP)Cl 可改善其模拟细胞色素 P-450 单加氧酶催化丙烯环氧化的反应性能, 但其反应活性仍然很低, 为了更进一步提高其反性能, 我们通过将在匀相反应体系中具有更好催化性能的 Mn(TDCPP)Cl 进行担载, 得到了更好的反应结果。

由于 Mn(TDCPP)Cl 中的四苯基卟啉的每一个苯基的两个邻位的氢被具有更高位阻效应拉电子的氟所取代, 在匀相反应体系中表现出更好的催化反应性能^[10], 研究中采用咪唑基化学修饰的 SiO₂ 作为载体, Im./Mn(TDCPP)Cl 的摩尔比 r 为 150:1, 在相同的反应条件下考察其催化丙烯环氧化反应性能, 结果见图 3。当在完全水溶液体系中反应 12 小时, Mn(TDCPP)Cl/SiO₂-Im./NaClO 模拟体系催化丙烯环氧化的转化数可达 67, 为 Mn(TPP)Cl/SiO₂-Im./NaClO 体系反应性能的 30 倍, 因此我们认为在匀相反应体系中具有优良催化性能的金属卟啉经担载之后可望获得更好的催化反应性能。

3 结论

Mn(TPP)Cl 经含氮有机官能团化学改性的 SiO₂ 担载之后, 可改善其催化丙烯环氧化反应性能, 实现完全水溶液体系中的丙烯环氧化。其催化性能与担载方法, Mn(TPP)Cl 的担载量有直接的关系。Mn(TDCPP)Cl 经担载后, 可造成活性点的位置分离, 抑制卟啉配合物之间的二聚或多聚副反应的发生, 同时含氮有机官能团可起到轴向配位的作用。

在匀相反应体系中具有优良催化性能的 Mn(TDCPP)Cl 经担载之后其反应性能更佳。

参 考 文 献

- 1 Meunier B. *Chem. Rev.*, **1992**, **92**:1411
- 2 (a) Tatsumi T, Nakanura M, Tominaga H. *Catal. Today*, **1989**, **6**:163
(b) Bottoni P, Lallier J P, Barloy L, Mansuy D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1149
(c) Barlog L, Bettoni P, Mansuy D. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 1365
- 3 Adler A D, Sklar I, Longo F P, Kampas F, et al. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1972**, **32**:2443
- 4 Traglyor P S, Dolphine P, Traylo T G. *J. Heterocycle Chem.*, **1968**, **5**:669
- 5 Allum K G, Hancock R D, Howell I V, et al. *J. Organometallic. Chem.*, **1975**, **87**:203
- 6 Leal O, Anderson D L, Bowman R G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, **97**:5125
- 7 Cordes M, Walter J L. *Spectrochim. Acta. Part A*, **1968**, **24**:237
- 8 Ballamy L J. *The IR Spectra of Complex Molecules*, 2nd. ed. Wiley, New York, 1958, p17
- 9 索继栓, 李树本, 王弘立. *分子催化*, **1990**, **5**:202
- 10 索继栓, 李树本, 王弘立. *无机化学学报*, 待发表

Propylene Epoxidation Catalyzed by a Biomimetic System of Cytochrome P450 Supported Metalloporphyrin on SiO₂

Suo Jishuan Li Shuben Wang Hongli

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

Abstract SiO₂ supports chemically modified by amine, imidazole were prepared and used to support Mn(TPP)Cl, Mn(TDCPP)Cl for constructing the biomimetic systems of cytochrome P-450 with the single oxygen donor (NaClO) as the terminal oxidant. With such catalytic systems, the propylene could be epoxidized under mild conditions in the aqueous solution of sodium hypochlorite. This fair catalytic behavior compared with that of the unsupported Mn(TPP)Cl was ascribed to the axial ligation of organofunctional group on the SiO₂ surface to the central metal of the metalloporphyrins, and the site isolation of active centers which would prevent the formation of μ -oxo-dimers.

The factors which would affect the epoxidation of propylene catalyzed by the supported metalloporphyrins were:

(1) The preparation method of supported Mn(TPP)Cl, with the supported catalysts prepared by impregnation of Mn(TPP)Cl or co-impregnation of Mn(TPP)Cl with imidazole on SiO₂, they exhibited a small catalytic activity for propylene epoxidation compared with the catalyst impregnated with Mn(TPP)Cl on the SiO₂ support chemically modified by imidazole. The former could result in the aggregation of Mn(TPP)Cl on the SiO₂ surface, thus the site isolation of the active center could not be functioning properly.

(2) The loaded amount of Mn(TPP)Cl on the support would affect the catalytic reactivity directly. The lower loaded amount of Mn(TPP)Cl, the higher catalytic activity for the propylene epoxidation, when the molar ratio of Im./ Mn(TPP)Cl was at 150:1, the system exhibited the best reactivity.

(3) The metalloporphyrin with steric hindrance preventing effect [such as Mn(TDCPP)Cl] supported on SiO₂ modified chemically by imidazole exhibited higher catalytic activity for propylene epoxidation.

Keywords: Epoxidation, Cytochrome P-450, Metalloporphyrin