

锰卟啉功能化多元离子液体体系中苯乙烯及其衍生物环氧化反应

张红娇, 刘 晔, 蔡月琴, 吴海虹, 刘秀丽

(华东师范大学化学系, 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062)

摘要: 通过在中性锰卟啉分子中引入季铵阳离子和 PF_6^- 阴离子, 制备了离子型锰卟啉化合物 $[\text{MnTTMAPP}][\text{PF}_6]$, 将其与 $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ 及 $[\text{bzmim}][\text{BF}_4]$ 混合构成锰卟啉功能化的多元离子液体复合体系(MnPy-MIL)。实验发现, 该体系可以高活性高选择性地催化苯乙烯及其衍生物的环氧化反应。与传统中性锰卟啉催化体系相比, 离子型锰卟啉的抗氧化降解能力提高, 卟啉自身聚合受到抑制, 催化反应无需有机溶剂和轴向配体的参与, 同时催化剂可以循环使用。少量水的存在可以提高 MnPy-MIL 体系的催化性能。

关键词: 离子液体; 锰; 卟啉; 苯乙烯; 环氧化反应

中图分类号: O643 文献标识码: A

Epoxidation of Styrene and Its Derivatives Catalyzed by a Multi-component Ionic Liquid Functionalized with Manganese Porphyrin

ZHANG Hongjiao, LIU Ye*, CAI Yueqin, WU Haihong, LIU Xiuli

(Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: The ionic manganese porphyrin bearing trimethylbenzylammonium cation and PF_6^- anion ($[\text{MnTTMAPP}][\text{PF}_6]$) was mixed with the ionic liquids of $[\text{bzmim}][\text{BF}_4]$ and $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ to build up a manganese porphyrin-functionalized multi-component ionic liquid (MnPy-MIL), which was used as a catalytic system for epoxidation of styrene and its derivatives with oxidant PhIO. Compared with the traditional neutral manganese porphyrin, the MnPy-MIL system has advantages of suppression of oxidation degradation and self-aggregation, recyclability, and no requirements of additional axial ligands and organic solvents. The presence of a small amount of water could improve the catalytic performance of MnPy-MIL.

Key words: ionic liquid; manganese; porphyrin; styrene; epoxidation

环氧化反应是在烯烃的碳碳双键位置引入氧原子以形成环氧基团, 生成的环氧化物在香料、食品添加剂、药物、杀虫剂以及昆虫信息素等方面具有广泛的应用。如何在温和反应条件下高活性、高选择性地实现烯烃环氧化反应, 是备受国内外关注的研究

课题^[1]。金属卟啉可以模拟细胞色素 P-450, 在温和条件下高活性、高选择性催化烯烃环氧化反应, 表现出仿生催化剂的优点, 因而被广泛研究。但金属卟啉, 尤其是在均相反应体系中, 存在自身的氧化降解、 π - π 作用导致的聚合和无法循环使用等缺

收稿日期: 2007-07-10。第一作者: 张红娇, 女, 1983 年生, 硕士研究生。

联系人: 刘 晔。Tel: (021) 62232078; E-mail: yliu@chem.ecnu.edu.cn。

基金来源: 国家自然科学基金(20673039, 20533010, 20590366); 上海市科委重点基础研究(06JC14023); 上海市重点学科建设项目(B409)。

点^[2,3]. 针对这些问题, 采取的相应解决办法有: 对金属卟啉采用分子筛、聚合物等载体进行多相固载, 可解决卟啉的聚合和回收使用问题, 但催化剂活性显著下降^[4]; 在卟吩环中位取代基上引入强吸电子基团, 如 F, Cl, NO₂, CN 和 SO₃H 等^[5], 可以在一定程度上克服金属卟啉的氧化降解, 但在合成上有较大难度. 近几年来, 以离子液体作反应溶剂或共溶剂进行金属卟啉催化的烯烃环氧化反应, 也见诸文献^[6].

本文将传统的中性卟啉离子化以形成具有季铵阳离子和六氟磷酸根阴离子(PF₆⁻)的离子型锰卟啉化合物([MnTTMAPP][PF₆]₃), 并将其与典型的离子液体 1-苄基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([bmim][BF₄])以及 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([bmim][BF₄])混合, 组成多元离子液体催化体系, 以单氧给体 PhIO 为氧化剂, 不使用轴向配体和有机溶剂, 考察其对苯乙烯及其衍生物的环氧化效果.

锰卟啉功能化多元离子液体体系(MnPy-MIL)的设计思路基于以下考虑:(1) 离子液体可以代替有机溶剂, 并且其作为咪唑或吡啶的衍生物可以兼作锰卟啉的轴向配体;(2) 由于咪唑或吡啶类离子液体与离子型锰卟啉催化剂具有相似的离子性质和化学组成, 可以组合成互溶的多元离子液体体系;(3) 具有芳环共轭效应的离子液体与具有超共轭效应的锰卟啉环之间可以通过 π - π 作用和电荷排斥作用, 克服锰卟啉分子间的聚合, 抑制催化剂的失活.

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

N,N-二甲氨基苯甲醛、吡咯、碘甲烷、苯乙烯、烯丙基氯和氧化碘苯(PhIO)为国产分析纯试剂. 对氰基苯乙烯、对氯苯乙烯、对溴苯乙烯、对甲基苯乙烯和肉桂酸乙酯为进口分析纯试剂(Alfa Aesar). 2-氯查尔酮和 3-硝基查尔酮根据文献合成^[7].

所用分析仪器为: 岛津 GC-14B 型气相色谱仪(GC), 检测器 FID, 色谱柱 HP-1 (0.25 μ m \times 0.25 mm \times 30 m); 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, Agilent 6890 气相色谱仪和 Agilent 5973 质谱检测仪); Shimadzu UV-2550 型紫外可见分光光度计(UV-Vis); Nicolet NEXUS 670 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR); Bruker Avance 500 型核磁共振光谱仪(¹H NMR, 500 MHz); Mettler Toledo TGA/SD-TA851e 型热重/差热分析仪(TG-DTA).

1.2 催化剂的合成

1.2.1 四-(*N,N,N*-三甲氨基苯基)卟啉锰六氟磷酸盐([MnTTMAPP][PF₆]₃, **1a**)

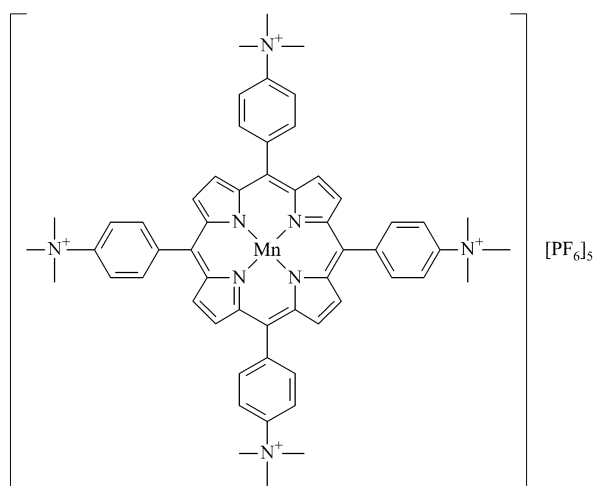
四-(4-*N,N*-二甲氨基苯基)卟啉(H₂TDMAPP)参考文献[8]制备, 备用.

在 100 ml 三颈烧瓶中依次加入 50 ml DMF、1.0 g H₂TDMAPP 和 3.0 g 碘甲烷, 搅拌, 缓慢升温至 120 $^{\circ}$ C, 保温 1 h, 冷却至室温, 加入 25 ml 乙醚重结晶, 析出固体, 用丙酮和乙醚多次洗涤洗至棕红色, 即得产物四-(*N,N,N*-三甲氨基苯基)卟啉碘盐([H₂TTMAPP][I]₄) 0.6 g, 收率 35%. ¹H NMR (DMSO-d₆): δ -2.97 (2H, s, 2NH), 3.92 (36H, br, 12N⁺CH₃), 8.43 (8H, d, 苯环 CH), 8.49 (8H, s, 吡咯环 β -H), 8.85 (8H, 苯环 N⁺CH). UV-Vis (乙腈, nm): λ_{\max} = 418 (s, Soret 带), 520 (w, Q 带), 580 (w, Q 带), 650 (w, Q 带). FT-IR (KBr 压片, cm⁻¹): 3 339 (s, 吡咯环上 N-H 伸缩振动), 1 623 (s, 卟啉骨架振动), 1 400 (s, 卟啉骨架振动). TG-DTA 分析测得氮气中热分解温度为 210 $^{\circ}$ C.

将 1.36 g [H₂TTMAPP][I]₄ 和 2.45 g Mn(OAc)₂·4H₂O 溶于 100 ml 冰醋酸中, 搅拌加热到 80 $^{\circ}$ C, 保温 6 h, 冷却至室温, 减压蒸除溶剂, 得黑色固体, 用甲醇/乙醚重结晶即得产物四-[4-(*N,N,N*-三甲氨基)苯基]卟啉锰碘盐([MnTTMAPP][I]_x[OAc]_{3-x}) (x = 0 ~ 5) 1.1 g, 收率 79%. 将 1.0 g [MnTTMAPP][I]_x[OAc]_{3-x} 溶于水中, 加入过量的饱和 NH₄PF₆ 水溶液, 立即有絮状棕红色沉淀析出, 过滤, 用少量水洗涤沉淀, 干燥即得紫色产物四-(*N,N,N*-三甲氨基苯基)卟啉锰六氟磷酸盐([MnTTMAPP][PF₆]₃, **1a**) 1.0 g, 收率 95%. **1a** 的结构如图式 1 所示. 由于 ⁵⁵Mn 是四极核子, 与 ¹H 核子的偶合作用会使 **1a** 的 ¹H NMR 峰宽化; 另外, 三价锰卟啉是顺磁性物质, 这两个因素导致 **1a** 的氢谱没有核磁信号. UV-Vis (乙腈, nm): λ_{\max} = 463 (s, Soret 带), 511 (w, Q 带), 565 (w, Q 带), 598 (w, Q 带). FT-IR (KBr 压片, cm⁻¹): 3 133 (C-H 伸缩振动), 1 622, 1 624, 1 495, 1 403, 1 132, 1 012, 835 (PF₆⁻). TG-DTA 分析测得氮气气氛中的热分解温度为 160 $^{\circ}$ C.

1.2.2 四-(*N,N*-二甲氨基苯基)卟啉锰(MnTDMAPP, **1b**)^[8]

在 100 ml 三颈烧瓶中加入 1.0 g H₂TDMAPP

图式 1 [MnTMMAPP]PF₆ (1a) 的结构Scheme 1 The structure of [MnTMMAPP]PF₆ (1a)

和 10 倍过量的 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 6 h, 反应结束后冷却至室温, 减压蒸除溶剂, 采用中性 Al_2O_3 柱层析得产物四(*N,N*-二甲氨基苯基)卟啉锰(MnTDMAPP , **1b**). UV-Vis (乙腈, nm): $\lambda_{\text{max}} = 481(\text{s}, \text{Soret 带}), 635(\text{w}, \text{Q 带})$.

1.3 烯烃环氧化反应的标准步骤

空气中, 在离子液体 [bmim]BF₄ (1 ml) 和 [bzmm]BF₄ (1 g) 中加入 **1a** (1.6 μmol), 构成锰卟啉功能化多元离子液体体系 (MnPy-MIL), 向该体系中加入 PhIO (800 μmol), 搅拌均匀后, 再加入苯乙烯 (400 μmol), 得到深红色反应液, 在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下按指定时间进行反应. 反应结束后, 立刻用乙醚萃取底物和产物 (2 ml \times 3), 合并萃取液, 用 GC 和 GC-MS 分析. GC 分析中, 苯乙烯转化率的计算采用内标法 (正十二烷为内标), 产物选择性的计算采用归一化法 (通过标样确认所有产物, 环氧苯乙烯、苯乙醛、苯乙酸、苯甲醛和苯甲酸在色谱上全部出峰). 考察 MnPy-MIL 的循环使用时, 将萃取完毕剩余的锰卟啉离子液体体系在室温下真空干燥 (除去微量乙醚), 不作其它处理, 直接再加入 PhIO (400 μmol , 反应按计量消耗) 和原料苯乙烯, 进行下一个循环实验.

考察中性卟啉 **1b** 在有机溶剂中的循环使用时, 在空气中, 将乙腈 (2 ml), **1b** (1.6 μmol), PhIO (800 μmol) 和苯乙烯 (400 μmol) 的混合液在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下按指定时间进行反应. 反应结束后, 向反应液中加入正十二烷和 0.5 ml 乙醚 (使正十二烷与乙腈互溶), 然后用 GC 和 GC-MS 分析. 循环使用时, 将反

应液减压干燥, 剩余物用乙醚多次洗涤以除去反应产物, 得到的固体催化剂真空干燥后, 再加入溶剂乙腈 (2 ml), PhIO (800 μmol) 和苯乙烯 (400 μmol), 进行下一轮反应.

2 结果与讨论

2.1 苯乙烯在 MnPy-MIL 中的环氧化反应

在锰卟啉功能化多元离子液体体系 MnPy-MIL 中选用 [bzmm]BF₄ 作为溶剂, 是由于它与 **1a** 在组成结构上相似, 对 **1a** 具有很好的溶解和锁定作用, 但 [bzmm]BF₄ 在室温下是固体, 因此加入等体积的 [bmim]BF₄ 作为共溶剂 ([bmim]BF₄ 室温下为液态, 但对 **1a** 的溶解性不佳), 使混合的多元离子液体在室温下呈液态, 便于在室温下进行催化反应.

考察了温度、时间和氧化剂 PhIO 用量对苯乙烯环氧化反应的影响. 表 1 示出了温度对反应的影响, 可以看出升高反应温度, 产物苯乙醛的选择性增加, 支链退化的氧化产物苯甲醛的选择性也略有上升. MnPy-MIL 体系催化苯乙烯环氧化反应的最佳反应条件为: 反应时间 1 h (延长反应时间, 苯乙烯的转化率无明显提高, 选择性不变), 反应温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$, PhIO 用量为苯乙烯的 2 倍. 在此反应条件下, 无需使用其它咪唑或吡啶衍生物类轴向配体和有机溶剂, MnPy-MIL 催化体系即表现出高的活性和环氧苯乙烯选择性, 断链副产物苯甲醛的选择性维持在 4% 以下, 不产生重排产物苯乙醛.

表 1 反应温度对 MnPy-MIL 催化苯乙烯环氧化反应的影响

Table 1 Effect of temperature on styrene epoxidation catalyzed by MnPy-MIL system

Temperature (°C)	Conversion (%)	Selectivity (%)		
		Styrene oxide	Phenyl acetaldehyde	Benzaldehyde
20	69	98	0	2
30	95	96	0	4
40	89	73	21	6
50	94	63	29	8

Reaction conditions: **1a** 0.4%, styrene 400 μmol , PhIO 800 μmol , [bzmm]BF₄ 1 g, [bmim]BF₄ 1 ml, 1 h.

催化剂 **1a** 的浓度与催化性能的关系见表 2. 在低浓度下催化剂已表现出高的催化活性 (0.2%), 符合仿生催化剂在温和反应条件下高活性和高选择性的特点, 催化剂用量接近生物酶浓度才有效^[9].

离子型锰卟啉 **1a** 和中性锰卟啉 **1b** 在有机溶剂和离子液体中对苯乙烯环氧化反应的催化性能见表 3. 离子型催化剂 **1a** 在混合离子液体中表现出良好

的活性和环氧苯乙烷选择性(实验 1 和 2),且对轴向配体吡啶没有直接的依赖性.在混合离子液体 [bzmim]BF₄-[bmim]BF₄ 中, **1a** 和反应底物都具有很好的溶解性,故避免了反应过程传质因素的影响.

表 2 MnPy-MIL 体系中 **1a** 浓度对苯乙烯环氧化反应的影响

Table 2 Effect of the concentration of **1a** on styrene epoxidation in the MnPy-MIL system

Molar concentration of 1a (%)	Conversion (%)	TOF (h ⁻¹)	Selectivity (%)	
			Styrene oxide	Benzaldehyde
0.40	95	238	96	4
0.20	90	450	96	4
0.10	67	670	96	4
0.05	43	860	96	4

Reaction conditions: styrene 400 μmol, [bzmim]BF₄ 1 g, [bmim]BF₄ 1 ml, PhIO 800 μmol, 30 °C, 1 h.

TOF — turnover frequency.

而在单一离子液体 [Bpy]BF₄ 或 [bmim]PF₆ 中(实验 3~6),由于阳离子组成结构上的差异性较大, **1a** 在其中的溶解性不好,反应底物与催化剂活性中心的接近受到影响,导致活性下降.同时,阴离子 PF₆⁻ 的性质会极大影响产物选择性的分布,这可能导致由于 PF₆⁻ 比 BF₄⁻ 的极性更强,会导致整个离子液体催化体系中存在强的氢键作用^[10],使 M_n(V)=O 活性物种更容易衍生为 M_n(IV)=O 物种,而 M_n(IV)=O 物种通过自由基催化促使重排产物苯乙醛的选择性增加^[11,12].当以乙腈或二氯甲烷为溶剂时,轴向配体吡啶的参与是保证 **1a** 催化

活性的重要因素之一(实验 7~10).以上结果表明,离子液体在作溶剂的同时,还可以作为 **1a** 的轴向配体,参与金属卟啉催化剂的活化过程.

对于中性锰卟啉 **1b**,无论选用离子液体为溶剂还是传统有机物作溶剂,轴向配体吡啶的加入都会普遍促进 **1b** 的活性(实验 2, 6, 8, 10).可见中性的 **1b** 催化剂更适于采用中性的吡啶作为轴向配体.

表 3 中离子型锰卟啉 **1a** 和中性锰卟啉 **1b** 的对比实验表明,金属卟啉催化剂的活性强烈地依赖于轴向配体的参与,且对轴向配体的选择显示出一定的结构和极性的匹配性.离子型卟啉 **1a** 适于选择相关离子液体(兼作溶剂)作为轴向配体,中性卟啉 **1b** 适于选择中性的吡啶作为轴向配体.作为配体,吡啶的配位能力强于季铵化的吡啶或咪唑类离子液体.但从配位强弱的角度观察,目前无法获得金属卟啉活性与轴向配体配位能力强弱的直接关系.

2.2 水对 MnPy-MIL 催化活性和选择性的影响

对于 MnPy-MIL 体系,由于离子液体溶剂 [bzmim]BF₄-[bmim]BF₄ 具有亲水性,少量水的存在可能会影响金属卟啉催化剂的活性和选择性.另外,近年来关于离子液体反应性的研究也表明,在咪唑类离子液体中, BF₄⁻ 或 PF₆⁻ 阴离子的水解作用以及咪唑环 2-CH 上活泼氢的存在,可能导致离子液体分解并生成极具破坏性的 HF^[10,13~17].针对这些可能性,我们考察了少量去离子水的添加对 Mn-Py-MIL 体系催化剂性能的影响,结果见表 4.从表

表 3 离子型锰卟啉 **1a** 和中性锰卟啉 **1b** 分别在离子液体和有机溶剂中对苯乙烯环氧化反应影响

Table 3 Comparison of **1a** and **1b** in ionic liquids or in organic solvents for styrene epoxidation

No.	Solvent	Axial ligand	Catalyst 1a				Catalyst 1b			
			X(Sty)	S(SO)	S(PA)	S(Ben)	X(Sty)	S(SO)	S(PA)	S(Ben)
			%	%	%	%	%	%	%	%
1	[bmim]BF ₄ + [bzmim]BF ₄ ^a	—	96 ^b	96	0	4	74 ^c	80	16	4
2	[bmim]BF ₄ + [bmim]BF ₄	pyridine	96 ^b	96	0	4	97 ^c	90	8	2
3	[Bpy]BF ₄ ^a	—	71 ^c	78	0	22	68 ^c	80	16	4
4	[Bpy]BF ₄	pyridine	66 ^c	82	0	18	65 ^c	82	16	2
5	[bmim]PF ₆ ^a	—	79 ^c	57	35	8	81 ^c	24	55	21
6	[bmim]PF ₆	pyridine	96 ^c	63	32	5	98 ^c	63	33	4
7	CH ₃ CN	—	61 ^b	97	0	3	69 ^b	85	12	3
8	CH ₃ CN	pyridine	100 ^b	97	0	3	99 ^b	90	8	2
9	CH ₂ Cl ₂	—	12 ^c	84	0	10	40 ^c	84	10	6
10	CH ₂ Cl ₂	pyridine	18 ^c	90	0	16	69 ^c	90	7	3

Reaction conditions: catalyst 0.4%, styrene 400 μmol, pyridine 130 μmol, PhIO 800 μmol, solvent 2 ml, 30 °C, 1 h.

^a The ionic liquids used here were prepared according to Ref. [14].

^b Homogeneous reaction systems.

^c Inhomogeneous reaction systems.

[bmim]BF₄, 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate; [bzmim]BF₄, 1-benzyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate; [Bpy]BF₄, N-butyl-pyridinium tetrafluoroborate; [bmim]PF₆, 1-butyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate.

X — Conversion, S — Selectivity, Sty — Styrene, SO — Styrene oxide, PA — Phenyl acetaldehyde, Ben — Benzaldehyde.

中结果可以看出,水的参与提高了烯烃环氧化的反应速率。当催化剂 **1a** 浓度为 0.4%, 加入 5 mmol 去离子水, 反应 5 min 苯乙烯的转化率就可以达到 93%, 环氧苯乙烯的选择性为 99% (实验 1); 即使将催化剂 **1a** 的浓度降为底物的 0.1%, 在反应 5 min 时, 仍得到 53% 的苯乙烯转化率, 其转化频率 TOF 为 $6\ 360\ \text{h}^{-1}$ (实验 3)。对于传统中性锰卟啉催化剂 **1b**, 以离子液体为溶剂时, 水的引入也促进

了苯乙烯的转化(54%, 实验 8), 但劣于 **1a**; 而以乙腈为溶剂时, 在反应 5 min 时, 底物几乎没有转化(实验 9)。由此可见, 在 MnPy-MIL 体系中没有发生因离子液体本身水解而使卟啉降解的问题, 保证了离子液体作为“惰性反应介质”在烯烃环氧化反应中的安全使用。一定量水的存在可以使 MnPy-MIL 体系的催化反应速度明显加快。有关水影响锰卟啉催化活性的机理正在研究中。

表 4 水对 MnPy-MIL 体系催化性能的影响

Table 4 Effects of water on the catalytic performance of MnPy-MIL system

No.	Catalyst	Catalyst concentration (%)	Time (min)	$n(\text{H}_2\text{O})/\text{mmol}$	Conversion (%)	Selectivity (%)		
						Styrene oxide	Phenyl acetaldehyde	Benzaldehyde
1	1a	0.4	5	5	93	99	0	1
2	1a	0.4	60	—	96	96	0	4
3	1a	0.1	5	5	53	99	0	1
4	1a	0.1	60	—	67	96	0	4
5	1a	0.4	10	5	96	99	0	1
6	1a	0.4	30	5	97	98	0	2
7	1a	0.4	40	5	100	97	0	3
8	1b	0.4	5	5	54	80	16	4
9*	1b	0.4	5	5	—	—	—	—
10	1b	0.4	60	—	74	80	16	4

Reaction conditions: styrene $400\ \mu\text{mol}$, PhIO $800\ \mu\text{mol}$, $30\ ^\circ\text{C}$ [bzmim] BF_4 1 g, [bmim] BF_4 1 ml.

* CH_3CN (2 ml) was used to replace the ionic liquids.

2.3 MnPy-MIL 的循环使用和底物普适性考察

MnPy-MIL 体系对苯乙烯氧化的循环实验结果如图 1 所示。催化剂的活性随着循环次数的增加逐渐降低, 循环 4 次后苯乙烯的转化率从 96% 降低到

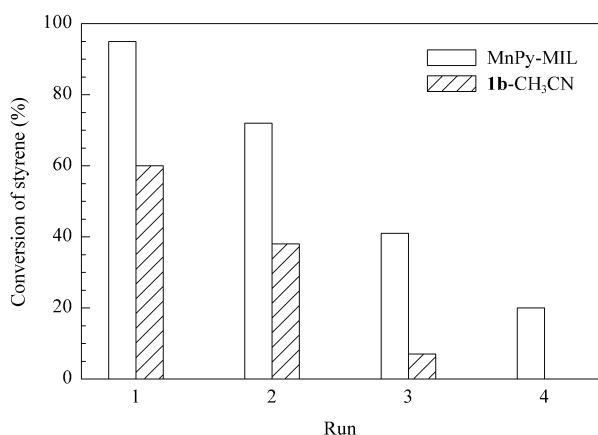


图 1 MnPy-MIL 体系与 **1b**-CH₃CN 体系催化苯乙烯氧化反应的循环实验

Fig 1 The recycling experiments of MnPy-MIL and **1b**-CH₃CN for styrene epoxidation

(Reaction conditions: $30\ ^\circ\text{C}$, 1 h, **1a** 0.4%, styrene $400\ \mu\text{mol}$, [bzmim] BF_4 1 g, [bmim] BF_4 1 ml, PhIO $400\ \mu\text{mol}$ which was additionally added per pass; **1b** 0.4%, styrene $400\ \mu\text{mol}$, CH_3CN 2 ml, PhIO $800\ \mu\text{mol}$ which was additionally added per pass.)

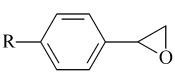
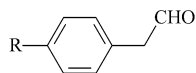
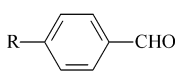
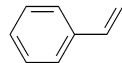
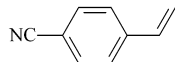
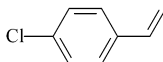
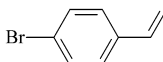
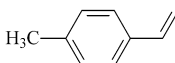
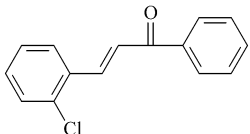
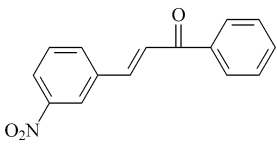
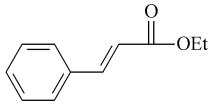
16%, 反应液由深红色逐渐褪为浅褐色。同时 UV-Vis 光谱分析表明, 锰卟啉的特征吸收峰强度 (Soret 带, $\lambda_{\text{max}} = 463\ \text{nm}$) 在使用 4 次后明显降低。说明氧化降解使卟啉环结构破坏, 导致 MnPy-MIL 活性降低。然而, 与传统催化体系 **1b**-CH₃CN 相比, 离子型 **1a** 使用寿命明显延长, 说明 MnPy-MIL 体系中卟啉环的降解失活在一定程度上受到了抑制。分析 **1a** 的结构 (图式 1) 可以看出, 卟啉环中位碳与季铵正离子之间以苯基相连, 使得季铵正离子对中位碳电子云密度的降低作用不是很显著, 因此 **1a** 的抗氧化降解能力虽然有所改善, 但程度有限。

表 5 给出不同烯烃底物的环氧化反应结果。当苯乙烯对位取代基为吸电子基团 -CN 时 (实验 2), 环氧化物的选择性为 100%。这是由于氰基的强吸电子作用使苯乙烯侧链 $\alpha\text{-C}$ 上的电子云密度降低, 从而避免了氧化重排产物苯乙醛或侧链双键断裂氧化产物苯甲醛的生成。当对位取代基为给电子基团 -CH₃ 时 (实验 5), 除了环氧化物和苯乙醛外, 还有苯甲醛生成, 这是由于甲基的给电子效应, 使苯乙烯侧链 $\alpha\text{-C}$ 的电子云密度增加, 倾向于发生 C=C 双键断裂氧化生成苯甲醛类产物。对于实验 6~8, 环氧化物是唯一的产物, 但底物转化率普遍下降, 这是由

于苯乙烯侧链空间位阻的增加,使底物与锰卟啉活性中心($Mn(V)=O^{181}$)的可接近性降低。相比之下,底物 6 和 7 的侧链部分与母体苯乙烯形成共轭平面结构,使得底物与卟啉催化剂更容易面-面接近,有利于底物的转化;而底物 8 中侧链乙基的非

平面结构进一步限制了底物与催化剂的可接近性,导致转化率显著下降。对于非芳香性烯烃(环己烯、正己烯和氯丙烯等),这些底物与 $MnPy-MIL$ 体系不互溶,受传质因素的限制,底物转化率 $< 10\%$ (表中未示出)。

表 5 $MnPy-MIL$ 催化苯乙烯及其衍生物的环氧化反应底物普适性考察
Table 5 The catalytic results of $MnPy-MIL$ for epoxidation of styrene and its derivatives

No.	Substrate	Time (h)	Conversion (%)	Selectivity (%)		
						
1		1	96	98	2	0
2		3	98	100	0	0
3		4	96	96	4	0
4		4	95	98	2	0
5		3	97	87	4	9
6		6	76	100	0	0
7		6	75	100	0	0
8		4	35	100	0	0

Reaction conditions: **1a** 0.4%, substrate 400 μmol , PhIO 800 μmol , $[bzmim]BF_4$ 1 g, $[bmim]BF_4$ 1 ml, 30 $^\circ\text{C}$.

3 结论

通过在中性锰卟啉分子中引入季铵阳离子和相应的 PF_6^- 抗衡阴离子,并使之与咪唑类离子液体($[bzmim]BF_4$ 和 $[bmim]BF_4$)混合使用,构筑了锰卟啉多元离子液体复合体系,该体系在无需其它轴向配体和有机溶剂参与下,对苯乙烯及其衍生物的环氧化反应表现出良好的催化活性和环氧化物选择性。由于离子液体溶剂和共轭卟啉环间的 $\pi-\pi$ 相互作用,以及卟啉环周围季铵正离子的引入,一定程度上抑制了锰卟啉聚合和氧化降解带来的迅速失活问题。少量水的存在可以提高环氧化反应速率。

参 考 文 献

- 1 李臻,景震强,夏春谷. 有机化学(Li Zh, Jing Zh Q, Xia Ch G, *Chin J Org Chem*), 2007, **27**(1): 34
- 2 Rose E, Andrioletti B, Zrig S, Quelquejeu-Ehteve M. *Chem Soc Rev*, 2005, **34**(7): 573
- 3 Kumar D, de Visser S P, Shaik S. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**(22): 8204
- 4 Smith J R L, Iamamoto Y, Vinhado F S. *J Mol Catal A*, 2006, **252**(1-2): 23
- 5 Kadish K M, Smith K M, Guilard R. *The Porphyrin Handbook*. 4th Ed. New York: Academic Press, 2000. 119
- 6 Li Z, Xia C G. *J Mol Catal A*, 2004, **214**(1): 95

- 7 Henze H R, Swett L R. *J Am Chem Soc*, 1951, **73**(10): 4918
- 8 Gunter M J, Robinson B C. *Aust J Chem*, 1989, **42**(11): 1897
- 9 余远斌, 王兰芝, 宋旭峰, 张燕慧, 陈一霞. 精细化工 (She Y B, Wang L Zh, Song X F, Zhang Y H, Chen Y X. *Fine Chem*), 2005, **22**(6): 401
- 10 Dong K, Zhang S, Wang D, Yao X. *J Phys Chem A*, 2006, **110**(31): 9775
- 11 Arasasingham R D, He G X, Bruce T C. *J Am Chem Soc*, 1993, **115**(18): 7985
- 12 Battioni P, Renaud J P, Bartoli J F, Reina-Artiles M, Fort M, Mansuy D. *J Am Chem Soc*, 1988, **110**(25): 8462
- 13 Swatloski R P, Holbrey J D, Rogers R D. *Green Chem*, 2003, **5**(4): 361
- 14 Holbrey J D, Seddon K R. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1999, (13): 2133
- 15 Baker G A, Baker S N. *Aust J Chem*, 2005, **58**(3): 174
- 16 Chowdhury S, Mohan R S, Scott J L. *Tetrahedron*, 2007, **63**(11): 2363
- 17 Turner E A, Pye C C, Singer R D. *J Phys Chem A*, 2003, **107**(13): 2277
- 18 Groves J T, Lee J, Marla S S. *J Am Chem Soc*, 1997, **119**(27): 6269

(Ed ZChY)

《催化学报》2007 年继续获得中国科学院科学出版基金资助

2008 年 2 月 14 日, 中国科学院发布了《2007 年中国科学院科学出版基金科技期刊排行榜》, 《催化学报》榜上有名, 荣获二等基金支持. 至此, 《催化学报》已连续四年获得该基金的二等资助.

中国科学院自 2003 年试行新的《中国科学院科学出版基金科技期刊择优支持实施办法》. 该实施办法引入竞争机制, 采用国际上公认的定量评价指标和分类分等评价方法, 公开公正, 动态遴选, 择优支持, 定期发布择优支持期刊排行榜, 以期进一步提高中国科学院科技期刊的学术水平, 推进其国际化进程. 该基金分为三个等级, 每年资助期刊共计 30 种. 今年共有包括本刊在内的 5 种化学类期刊获得资助.

我们将借助于该项基金的大力支持, 不断提高期刊质量和影响力, 促进期刊的国际化发展, 更好地为国内催化领域的科学工作者服务.

(《催化学报》编辑部)