

金属次卟啉二甲酯对空气氧化环己烷的催化作用

周维友, 胡炳成, 徐士超, 孙呈郭, 刘祖亮
(南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘要 在无任何外加溶剂及其还原剂的条件下, 将金属次卟啉二甲酯应用于催化空气氧化环己烷的氧化反应. 结果表明, 金属次卟啉二甲酯能够很好地催化环己烷的氧化反应, 与简单的金属四苯基卟啉相比, 金属次卟啉二甲酯催化剂具有更高的催化活性. 进而研究了络合金属对其催化性能的影响.

关键词 金属次卟啉二甲酯; 环己烷氧化; 仿生催化

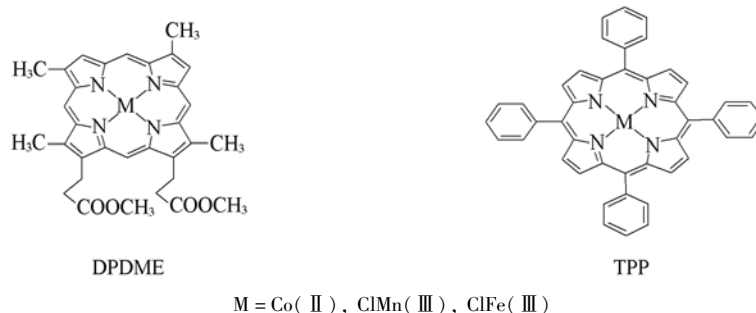
中图分类号 O621.3

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)04-0723-04

烃类化合物在温和条件下的选择性氧化反应一直是人们关注的焦点^[1~4]. 金属卟啉类仿生催化剂因在烃类氧化反应中具有较高的催化活性而成为研究的重点^[5~9]. 然而, 用于催化烷烃氧化反应的卟啉类催化剂都是基于人工合成的四苯基卟啉化合物, 而以天然的血红素为模型的研究很少. 由于血红素含有2个活泼的乙烯基团, 氧化反应条件很容易破坏大环结构, 所以不能直接将其用作烷烃氧化反应的催化剂. 但是与合成价格较高的四苯基卟啉相比, 氯化血红素可以从猪血中提取^[10, 11], 在来源上更加广泛, 所以以血红素为基础开发仿生催化剂对于工业生产更具有应用价值. 另一方面, 由氯化血红素改性合成的金属次卟啉衍生物在结构上更接近于天然的单加氧酶P-450的辅基, 据此可以推测, 金属次卟啉衍生物应该比人工合成的四苯基卟啉具有更高的催化活性及选择性, Zbik等^[12]的量子化学计算结果也证明了这一推论.

本文以氯化血红素改性合成的金属次卟啉二甲酯 [Metallo-deuteroporphyrin dimethyl esters, M(DPDME)] 为催化剂 (结构见 Scheme 1), 研究了其在环己烷空气氧化反应中的催化活性及催化特点, 并与简单的金属四苯基卟啉 [Metallo-tetraphenylporphyrin, M(TPP)] 进行了比较, 显示出较高的催化活性.



Scheme 1 Structures of metallo-deuteroporphyrins and metallo-tetraphenylporphyrins

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

环己烷 (A. R. 级, 上海化学试剂公司); 环己酮 (A. R. 级, 国药集团化学试剂有限公司); 环己醇

收稿日期: 2009-05-14.

基金项目: 江苏省自然科学基金 (批准号: BK2009386) 和南京理工大学科技发展基金 (批准号: XKF09008) 资助.

联系人简介: 胡炳成, 男, 博士, 副研究员, 主要从事卟啉类化合物的合成及应用研究. E-mail: hubingcheng@yahoo.com

(A. R. 级, 国药集团化学试剂有限公司); 甲醇(HPLC, 德国 Merck 公司); 氯化血红素(纯度 94%, 海宁和田龙生物科技有限公司); DPDME 按文献[13,14]方法改进合成; 四苯基卟啉(TPP)按文献[15]方法制备; 金属络合物按照文献[16]的方法合成.

岛津 IR-435 型红外光谱仪; Thermal TSQ Quantum Ultra AM 型质谱仪(Finnigan 公司, 美国); Bruker 500 MHz 核磁共振仪(德国); Trace DSQ GC/MS 联用仪(Finnigan 公司, 美国), 气相柱型: BD-5MS 石英毛细管柱.

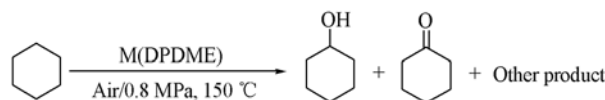
1.2 氧化反应过程

依次向 2 L 的高压反应釜中加入 1000 mL 环己烷和 0.02 mmol 催化剂, 密闭反应体系后升温至 150 °C, 然后持续通入空气至 0.8 MPa, 用针型阀控制尾气流量以保持釜内气压恒定. 反应开始后, 每隔 30 min 取样 1 次, 环己烷氧化产物经 GC-MS 定性分析, GC 定量分析.

2 结果与讨论

2.1 金属次卟啉二甲酯催化环己烷的氧化反应

在选择的实验条件下, 金属次卟啉二甲酯能够很好地催化环己烷的氧化反应, 其主要产物为环己酮和环己醇, 还有少量的己二酸及其对应的酯类副产物(反应式见 Scheme 2). 对比实验表明, 在无金属次卟啉二甲酯催化剂存在的条件下, 环己烷的氧化反应难以发生, 证明金属次卟啉二甲酯在此反应体系中的确起到了催化剂的作用.



Scheme 2 Oxidation of cyclohexane with air catalyzed by M(DPDME)

2.2 络合金属对次卟啉催化活性的影响

对于卟啉类仿生催化剂, 中心络合的金属是影响其催化活性的主要因素之一. 本文选择 Co(II), ClMn(III) 和 ClFe(III) 3 种金属离子与次卟啉二甲酯络合, 并在催化空气氧化环己烷的实验中分别考察其催化活性. 在不同的金属次卟啉二甲酯催化下, 环己醇和环己酮的产率随着时间的变化曲线见图 1. 由图 1 可见, Co(II)(DPDME) 比其它两种催化剂具有更高的催化活性, 活性顺序为 Co(II) > ClMn(III) > ClFe(III); 环己醇及环己酮的产率达到最大值的时间也随着络合金属的改变而变化, Co(II)(DPDME) 在 3.5 h 时产率达到最大, 而 ClFe(III)(DPDME) 则需要反应 5 h 以上. 这些结果与四苯基卟啉的催化结果相似^[17], 主要与其催化活性有关. 对于不同的金属卟啉类仿生催化剂, 络合金属的稳定性、价态及氧化还原电位是影响其催化活性的主要因素. 在金属卟啉化合物活化氧分子的过程中, 带有轴向配体的 ClMn(III)(DPDME) 和 ClFe(III)(DPDME) 首先脱去轴向配体氯生成低价的金属^[18,19], 这一转变过程在低温条件下是不利的, 所以无轴向配体的 Co(II)(DPDME) 在活化氧分子的过程中比 ClMn(III)(DPDME) 和 ClFe(III)(DPDME) 更有利, 从而表现出较高的催化活性. 当环己醇和环己酮的产率达到最大值后, 由于副产物的生成消耗了部分环己醇及环己酮, 所以, 随着时间的延长产率逐渐降低.

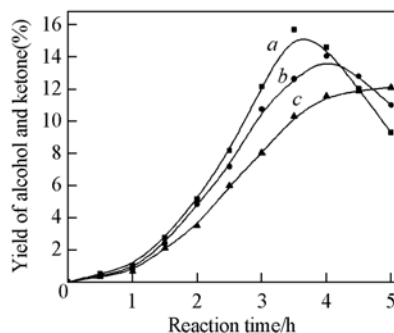


Fig. 1 Effect of metals on the yields of cyclohexanol and cyclohexanone

Reaction conditions: cyclohexane 1000 mL(9.3 mol), catalyst 0.02 mmol, 150 °C, 0.8 MPa.

a. Co(II)(DPDME); b. ClMn(III)(DPDME);

c. ClFe(III)(DPDME).

2.3 金属次卟啉二甲酯与四苯基卟啉的催化活性比较

金属次卟啉二甲酯与金属四苯基卟啉的催化活性差异结果列于表 1. 可以看出, 3 种金属次卟啉二

甲酯催化条件下的环己烷的转化率明显高于相应的金属四苯基卟啉; 比较环己醇及环己酮的总产率达到最大值的时间, 可知金属次卟啉二甲酯的反应时间低于金属四苯基卟啉; 选择性的差别并不十分明显.

Table 1 Comparison of catalytic activities of M(DPDME) and M(TPP)^a

Run	Catalyst	<i>t</i> / <i>h</i> ^b	Conversion(%)	Selectivity ^c (%)
1	Co(II)(DPDME)	3.5	18.6	84.6
2	Co(II)(TPP)	3.5	12.4	86.0
3	ClMn(III)(DPDME)	4	15.9	85.5
4	ClMn(III)(TPP)	4.5	11.6	87.6
5	ClFe(III)(DPDME)	5	12.1	86.7
6	ClFe(III)(TPP)	5	7.9	87.3

a. Reaction conditions: cyclohexane 1000 mL(9.3 mol), catalyst 0.02 mmol, 150 °C, 0.8 MPa; *b.* the time until yield reached the maximum; *c.* the total selectivity of cyclohexanol and cyclohexanone.

对于金属四苯基卟啉催化空气氧化烷烃的反应体系, 公认的活性中间体为高价金属卟啉化合物^[20-22]. 然而, Lyons 等^[23] 在研究中发现, 部分活性中间体在氧化过程中与低价的金属卟啉反应生成了 μ -氧-双金属卟啉络合物(图 2, 路径 c), 而且它具有更高的催化活性. 根据实验结果, 推测金属次卟啉二甲酯在催化空气氧化环己烷的反应过程中主要生成了 μ -氧-双金属卟啉络合物[图 2, 以 ClMn(III)(DPDME) 为例]. 首先, 四苯基卟啉的中位上带有与卟啉环垂直的 4 个苯基^[24], 所以金属次卟啉二甲酯空间位阻要比四苯基卟啉的小, 有利于形成 μ -氧-双金属次卟啉二甲酯络合物; 其次, 在生成烷烃自由基的过程中, 金属卟啉首先通过其轴向配体向环己烷提取 1 个质子, 同时金属卟啉络合物得到 1 个电子生成低价金属^[25,26] (图 2, 路径 d 和 e). 在金属次卟啉二甲酯催化环己烷氧化反应过程中, 其环周上的推电子基团减弱了 M—O—M 键, 促进了键的断裂, 因此有利于活化环己烷过程中反应路径 e 的进行. 这进一步验证了催化过程中生成了 μ -氧-双金属次卟啉二甲酯络合物的推论.

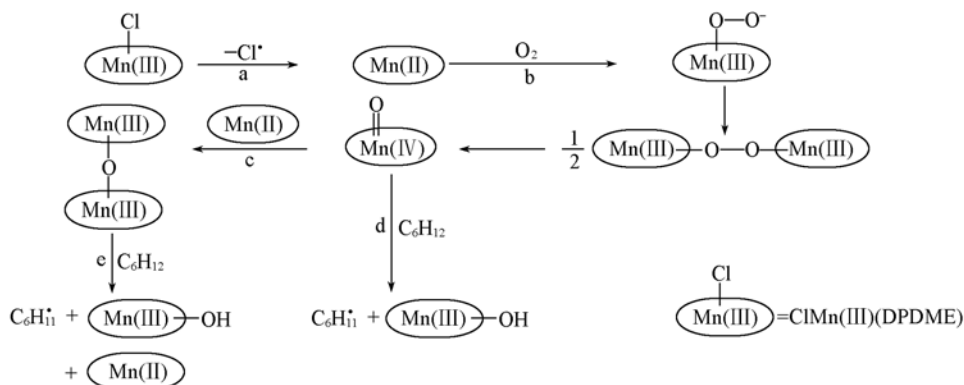


Fig. 2 Reaction path of activation of cyclohexane molecule catalyzed by M(DPDME)

综上所述, 金属次卟啉二甲酯对空气氧化环己烷的反应催化作用明显, 并且比对应的简单金属四苯基卟啉具有更高的催化活性. 原因在于在催化氧化空气环己烷过程中, 主要的活性中间体发生了改变, 在金属次卟啉二甲酯作催化剂时, 主要的活性中间体可能是 μ -氧-双金属次卟啉二甲酯络合物.

参 考 文 献

- [1] Mansuy D., C. R. Chim. [J], 2007, **10**: 392—413
- [2] ZHOU Wei-You(周维友), HU Bing-Cheng(胡炳成), LIU Zu-Liang(刘祖亮). Chemistry Online(化学通报)[J], 2008, **71**(3): 179—186
- [3] LIU Ye(刘晔), ZHANG Hong-Jiao(张红娇), WU Hai-Hong(吴海虹), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(8): 1523—1527
- [4] Guo C. C., Liu X. Q., Liu Y., *et al.*. J. Mol. Catal. A: Chem. [J], 2003, **192**: 289—194
- [5] WANG Ai-Qin(王爱琴), REN Qi-Zhi(任奇志), LIU Shuang-Yan(刘双艳), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2009, **30**(4): 752—756

- [6] Cojocaru V. , Winn P. J. , Wade R. C. . *Biochim. Biophys. Acta*[J], 2007, **1770**: 390—401
- [7] GUO Can-Cheng(郭灿城), ZHANG Xiao-Bing(张晓兵), OUYANG Yu-Zhu(欧阳玉祝), *et al.* . *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*[J], 2000, **21**(2): 227—232
- [8] Ji H. B. , Yuan Q. L. , Zhou X. T. , *et al.* . *Bioorgan. Med. Chem. Lett.* [J], 2007, **17**: 6364—6368
- [9] WANG Xu-Tao(王旭涛), CHU Ming-Fu(褚明福), GUO Can-Cheng(郭灿城). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2005, **26**(1): 64—67
- [10] Cosnier S. , Walter A. , Montforts F. P. . *J. Porph. Phthal.* [J], 1998, **2**: 39—43
- [11] CHEN Liang(陈亮), LI Du-Xin(李笃信), ZHAI Mi-Lin(翟密林). *J. Shanxi University(山西大学学报)*[J], 1992, **15**(3): 281—285
- [12] Zbik D. R. , Witko M. . *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2006, **258**: 376—380
- [13] Serra A. C. , Marcalo E. C. , Gonsalves A. M. A. R. . *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2004, **215**: 17—21
- [14] MA Deng-Sheng(马登生), HU Bing-Cheng(胡炳成), LÜ Cun-Xu(吕春绪), *et al.* . *Chinese Appl. Chem. (应用化学)*[J], 2006, **23**: 848—853
- [15] Geier G. R. , Lindsay J. S. . *J. Org. Chem.* [J], 1999, **64**: 1596—1603
- [16] Alder A. D. , Longo F. R. . *J. Inorg. Nucl. Chem.* [J], 1970, **32**: 2443—2445
- [17] Guo C. C. , Chu M. F. , Liu Q. . *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2003, **246**: 303—309
- [18] Grinstaff M. W. , Hill M. G. , Labinger J. A. . *Science*[J], 1994, **264**: 1311—1313
- [19] GUO Can-Cheng(郭灿城), LI Zhi-Peng(李枝蓬), LIANG Ben-Xi(梁本熹). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 1997, **18**(2): 242—246
- [20] Groves J. T. . *J. Inorg. Biochem.* [J], 2006, **100**: 434—447
- [21] Groves J. T. , Lee J. , Marla S. S. . *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1997, **119**: 6269—6273
- [22] Stephenson N. A. , Bell A. T. . *Inorg. Chem.* [J], 2007, **46**: 2278—2285
- [23] Lyons J. E. , Ellis P. E. , Myers H. K. . *J. Catal.* [J], 1995, **155**: 59—73
- [24] Groves J. T. . *Inorg. Chem.* [J], 1987, **26**: 785—786
- [25] Poltowicz J. , Tabor E. , Pamin K. , *et al.* . *Inorg. Chem. Commun.* [J], 2005, **8**: 1125—1127
- [26] Haber J. , Matachowski L. , Pamin K. , *et al.* . *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2000, **162**: 105—109

Catalysis of Metallo-deuteroporphyrins for Cyclohexane Oxidation with Air

ZHOU Wei-You, HU Bing-Cheng*, XU Shi-Chao, SUN Cheng-Guo, LIU Zu-Liang

(College of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract The efficient and selective oxidation of hydrocarbon catalyzed by metalloporphyrins has attracted much attention from the organic and industrial chemists. During the last decades of years, a huge amount of work has shown that substituted metalloporphyrins are efficient catalysts for the oxidation of hydrocarbons at unprecedented rates under very mild conditions. However, nearly all of the metalloporphyrins used as oxidation catalysts were based on the system of synthetic *meso*-tetraphenylporphyrin (TPP). The high accessibility of deuteroporphyrin together with its excellent stability and close relationship to the naturally occurring heme make it an ideal compound to mimic enzymatic systems based on heme. Therefore, to investigate the catalytic activity of the deuteroporphyrins complex and search more efficient biomimetic catalysts for hydrocarbon oxidation under mild conditions, the metallo-deuteroporphyrin dimethyl esters [M(DPDME)] were used as the catalysts for cyclohexane oxidation by air without any coreductant or solvent. The results indicated that the metallo-deuteroporphyrins could smoothly catalyze the oxidation of cyclohexane under the selected conditions; and they exhibited markedly higher catalytic activity than simple metallo-tetraphenylporphyrins. The effect of central metals was discussed.

Keywords Metallo-deuteroporphyrin dimethyl ester; Cyclohexane oxidation; Biomimetic catalysis

(Ed. : H, J, Z)