

文章编号: 1001-3555 (2007) 02-0182-04

高分子希夫碱金属配合物活性中心对催化活化分子氧性能的影响

中国瑞¹, 何玉凤¹, 段宗范¹, 王荣民^{1*}, 夏春谷²

(1. 甘肃省高分子材料重点实验室 西北师范大学 高分子研究所, 甘肃 兰州 730070;

2. 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, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 以交联聚苯乙烯担载酪氨酸希夫碱为配体, 制备了其锰、钴、铜高分子金属配合物, 分别以环己烯、异丙苯和乙苯为底物, 氧气为氧源, 研究了温和条件下不同金属中心活化分子氧能力, 发现高分子担载铜金属配合物的催化活化分子氧能力最强, 对反应机理进行了探讨.

关键词: 高分子金属配合物; 氨基酸希夫碱金属配合物; 催化氧化; 分子氧

中图分类号: O643. 3

文献标识码: A

维生素 B₆-氨基酸体系是酶催化新陈代谢反应中一个十分重要的中间体, 而氨基酸希夫碱过渡金属配合物是该体系的一个典型非酶模型化合物, 因而受到广泛的关注^[1]. 由水杨醛与各种氨基酸衍生的希夫碱金属配合物在合成及催化等方面的应用也受到重视^[2~5]. 小分子的氨基酸希夫碱金属配合物在催化过程中也表现出了一些缺陷, 如催化剂稳定性不高、产物难分离等. 将小分子的氨基酸希夫碱金属配合物担载于高分子上, 是解决上述问题的重要途径^[6~8]. 我们发现: 氨基酸希夫碱过渡金属配合物具有较高的催化活化分子氧能力, 实现温和条件下分子氧氧化烯烃^[9]; 将小分子氨基酸希夫碱金属配合物担载于高分子载体后, 其稳定性显著提高, 实现催化剂的循环使用^[10~14]. 然而, 以往的工作重点是研究其锰或钴配合物的催化性能, 本文研究在**高分子希夫碱金属配合物(图1)中不同金属中心的催化性能.

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

气相色谱(GC)采用 Shimadzu GC-16A 型色谱仪测得, 程序升温速率 10 °C/min. 红外光谱(IR)采用 Nicolet Avatar 360TF-IR 红外光谱仪测得, KBr 压片, 4 000 ~ 400 cm⁻¹ 范围摄谱. 金属含量测定

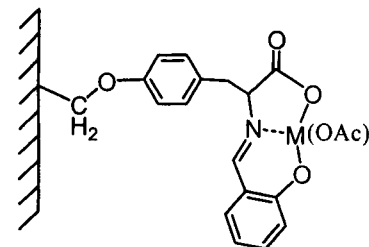


图1 聚苯乙烯担载酪氨酸希夫碱金属配合物的结构

Fig. 1 Structure of PS-TyrSalM (M = Cu, Co, Mn)

(ICP)用澳大利亚 ARL-3520 电感耦合等离子发射光谱仪, 按照标准条件进行测定.

氯甲基化聚苯乙烯(交联度: 6%, 含 Cl: 0.005 mol/g), 南开大学. 酪氨酸: 生化试剂, 上海康达氨基酸厂. 水杨醛: CR, 中国医药(集团)上海化学试剂公司. Co(OAc)₂ · 4H₂O: A R, 成都化学试剂厂. Mn(OAc)₂ · 4H₂O: A R, 成都化学试剂厂. Cu(OAc)₂ · 4H₂O: A R, 成都化学试剂厂. 环己烯: CP, 南开大学精细化工实验厂, 使用前经减压蒸馏纯化. 异丙苯: CP, 上海试剂一厂, 使用前经减压蒸馏纯化. 乙苯: CP, 中国医药公司北京采购供应站, 使用前经减压蒸馏纯化. 其它试剂均为未经纯化直接使用.

1.2 催化剂的制备

酪氨酸水杨醛钴配合物(TyrSalCo)、高分子担载酪氨酸水杨醛钴配合物(PS-TyrSalCo)按文献方

收稿日期: 2006-06-06; 修回日期: 2006-09-01.

基金项目: 国家自然科学基金(20274034, 29933050, 甘肃省教育厅项目(031-29; 0501B-14).

作者简介: 中国瑞, 男, 生于1978年, 硕士生.

* 通讯联系人, Tel: 0931-7970358; E-mail: wangrm@nwnu.edu.cn.

法制备^[14-15]. TyrSalCu、TyrSalMn 及高分子担载酪氨酸水杨醛铜、锰金属配合物 (PS-TyrSalCu、PS-TyrSalMn) 的制备方法与 TyrSalCo、PS-TyrSalCo 类似.

1.3 催化氧化反应

催化分子氧氧化反应条件与文献[15]相同. 分别以环己烯、异丙苯和乙苯为底物, 以 PS-TyrSalCo 为标准, 通过正交实验得到了各底物催化氧化的最佳条件. 然后在同一条件下考察了与 PS-TyrSalCo 含有等活性中心的 PS-TyrSalCu 和 PS-TyrSalMn 的催化性能. 产物定量测定用 GC216A 气相色谱仪分析, 产物定性经 QP2100A GC/MS 色质联用检测后与有机化合物标准图谱对照确定.

表 1 聚苯乙烯担载金属配合物及小分子金属配合物的红外光谱数据

Complexes	$V_{as(COO^-)}$	$V_{s(COO^-)}$	$V_{C=N}$	V_{C-O-C}	V_{Ph-O}	V_{M-N}/V_{M-O}
	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})
TyrSalCo	1 599	1 416	1 638	—	1 248	495/442
PS-TyrSalCo	1 600	1 420	1 665	1 104	1 259	495/446
PS-TyrSalCu	1 607	1 449	1 655	1 113	1 228	503/433
PS-TyrSalMn	1 594	1 442	1 643	1 125	1 248	513/440

(PS-TyrSalCu)、Mn: 12.38 mg/g (PS-TyrSalMn).

2.2 对环己烯的催化氧化

在温和条件下以分子氧为氧化剂, 加微量醋酸为助催化剂, 在 70 ℃ 反应 12 h, PS-TyrSalM (M =

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

TyrSalCo 及 PS-TyrSalM (M = Cu, Co, Mn) 的 FT-IR 表征数据如表 1 所示. IR 结果表明, PS-TyrSalM 的 C—O—C 键的特征吸收峰分别出现在 1 104、1 113 和 1 125 cm^{-1} 处, 表明酪氨酸希夫碱金属配合物通过共价键已被成功连接在氯甲基化聚苯乙烯主链上. 未担载的金属配合物在 3 000 cm^{-1} 附近吸收峰很弱, 而高分子担载的金属配合物在此区域出现十分明显的 C—H 伸缩振动吸收峰, 表明聚苯乙烯骨架的存在. 采用 ICP 测定的金属含量分别为 Co: 52.51 mg/g (PS-TyrSalCo)、Cu: 42.82 mg/g

Cu, Co, Mn)对环己烯催化氧化结果如表 2 所示. 可以看出, 当活性中心金属的量相同时, PS-TyrSalCu 对环己烯的转化数最高, 为 1.65×10^4 , PS-TyrSalCo 和 PS-TyrSalMn 次之, 分别为 1.55×10^4 和

表 2 PS-TyrSalM (Co、Cu、Mn) 对环己烯的催化分子氧氧化性能

Catalyst	Amount/mg (M / mmol)	Turnover number	Selectivity (%)		
			-OH	C = O	-COOH
PS-TyrSalCu	1.3 (Cu/0.89)	1.65×10^4	17	58	9
PS-TyrSalCo	1.0 (Co/0.89)	1.55×10^4	47	44	Trace
PS-TyrSalMn	4.0 (Mn/0.89)	1.16×10^4	30	54	2

Reaction conditions: Cyclohexene 2 mL, practical pressure O_2 , 12 h at 70 ℃; HOAc 0.1 mL

1.16×10^4 . 氧化产物主要为 2-环己烯-1-醇 (-OH) 和 2-环己烯-1-酮 (C = O) (鉴于催化分子氧氧化环己烯时的产物比较复杂^[16], 这里仅考察主要产物). 同时, 我们考察了 TyrSalM (M = Cu, Co, Mn) 对环己烯的催化氧化情况, 对应的环己烯转化数分别是 9.4×10^3 、 8.8×10^3 和 8.7×10^3 . 氧化产物也主要为醇 (-OH) 和酮 (C = O), 对应的醇和酮的选择性分别是 47% 和 38%、45% 和 37%、42% 和 45%. 氨基酸希夫碱金属配合物担载于高分子链后, 不仅提高了转化数, 而且可以使其循环使用. 这可能与金属配合物担载于高分子载体后, 增大了

活性中心与底物接触作用的面积, 从而提高了转化数. 值得注意的是, 当 PS-TyrSalCu 为催化剂时, 还出现了较多的 2-环己烯-1-过氧化氢 (-OOH), 而且 2-环己烯-1-酮 (C = O) 的选择性远大于 2-环己烯-1-醇 (-OH), 而其它两个催化剂的醛与醇的选择性则比较接近. 三者的催化活性顺序为 PS-TyrSalCu > PS-TyrSalCo > PS-TyrSalMn.

2.3 对异丙苯和乙苯的催化氧化

催化环己烯分子氧氧化反应主要发生在烯丙基碳原子上, 催化剂中金属离子的催化活性次序为 Cu > Co > Mn. 这里选择具有活性与烯丙基碳类

似的苺基碳，即：异丙苯和乙苯作为催化底物，考察并比较其催化活性与选择性，结果如表 3 所示.

当异丙苯为催化底物时，产物主要为异丙苯过氧化氢 (CHP) 与2-苯基-2-丙醇 (PP)，而且对异丙苯过

表 3 PS-TyrSalM 对乙苯、异丙苯的催化氧化活性与选择性

Table 3 Catalytic Activity and Selectivity of PS-TyrSalM in Oxidation of Cumene and Ethylbenzene

Catalyst	Substrates	Turnover number	Selectivity (%)	
			PP(-OH)	CHP(-OOH)
PS-TyrSalCu	PhCH(CH ₃) ₂	1.2 × 10 ⁴	28	62
PS-TyrSalCo	PhCH(CH ₃) ₂	6.4 × 10 ³	39	60
PS-TyrSalMn	PhCH(CH ₃) ₂	4.8 × 10 ³	27	54
	PhCH ₂ CH ₃		(-OH)	(C = O)
PS-TyrSalCu	PhCH ₂ CH ₃	3.2 × 10 ³	20	73
PS-TyrSalCo	PhCH ₂ CH ₃	1.8 × 10 ³	48	51
PS-TyrSalMn	PhCH ₂ CH ₃	1.7 × 10 ³	22	66

Reaction conditions: Cat: M = 0.89 mmol; Sub: 2 mL;

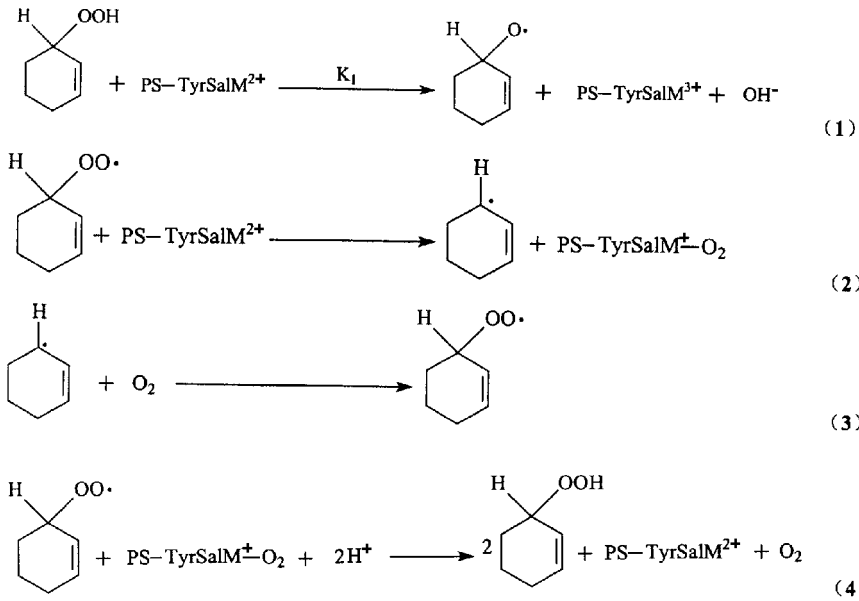
HOAc: 0.1 mL; 1 atm O₂, 110 °C, 12 hr

氧化氢的选择性约为 2-苯基-2-丙醇的两倍. 当用 PS-TyrSalCu 时，对异丙苯的转化数约为 PS-TyrSal-Co 的两倍，三催化剂的活性次序为：PS-TyrSalCu > PS-TyrSalCo > PS-TyrSalMn.

当底物为乙苯时，主要产物是 1-苯基乙醇 (-OH) 和苯乙酮 (C = O). 比较三担载的金属配合物催化剂，铜配合物上乙苯的转化数也约是钴配合物的两倍. 三催化剂的活性顺序为：Cu > Co > Mn.

产生上述反应结果的原因，我们认为：其一是这三种金属配合物稳定性不同，在氨基酸希夫碱金

属配合物 ML (M = 过渡金属, L = 氨基酸希夫碱配体) 中，配合物稳定常数顺序为 CuL > CoL > MnL^[17-18]. 配位中心金属的稳定性越强，越难于分解失活，故能表现出较高的催化活性；其二是高分子氨基酸希夫碱金属配合物可能的催化机理中，几个重要的步骤为(1)-(4) (以底物环己烯为例). 但铜与钴、锰不完全相同，由于氨基酸希夫碱铜配合物能催化过氧化物分解^[19]，从机理上铜配合物能促进式(2)和(4)反应.



3 结 论

高分子氨基酸希夫碱金属配合物 (PS-Tyr-

SalM)，在催化分子氧氧化烯丙基 C-H 或苯甲基 C-H 时，不同金属离子催化活性不同，其催化活性次序是：PS-TyrSalCu > PS-TyrSalCo > PS-TyrSalMn，

其中铜配合物催化活性最高。

参考文献:

- [1] Garca-Raso A, Fiol J J, Lopez-Zafra A, *et al.* *Polyhedron*. [J], 2000, **19**: 673 ~ 680
- [2] Kureshy R I, Khan N H, Abdi S H R, *et al.* *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 1999, **150**: 175 ~ 183
- [3] Ando R, Inden H, Sugino M, *et al.* *Inorg. Chim. Acta*. [J], 2004, **357**: 1 337 ~ 1 344
- [4] Wang M Z, Meng Z X, Liu B L, *et al.* *Inorg. Chem. Commun.* [J], 2005, **8**: 368 ~ 371
- [5] Gan C S, Lai G Y, Zhang Z H. *Tetrahedron: Asymmetry*. [J], 2006, **17**: 725 ~ 728
- [6] Samar K D, Anil K J, Sanjay N, Anil K. *Tetrahedron Letters*, [J], 1995, **36**(43): 7 909 ~ 7 912
- [7] Kulkarni S, Alurkar M, Kumar A. *Appl. Catal. A: General*. [J], 1996, **142**: 243 ~ 254
- [8] Bautista F M, Bravo M C, Campelo J M, *et al.* *J. Mol. Catal. B: Enzymatic*. [J], 1999, **6**: 473 ~ 481
- [9] Wang R M, Hao C J, Wang Y P, Li S B. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 1999, **147**: 173 ~ 178
- [10] Wang R M, Hao C J, He Y F, *et al.* *Polym. Adv. Techn.* [J], 2002, **13**: 6 ~ 10
- [11] Wang Bo (王波), Gu Yan-long (顾彦龙), Yang Li-ming (杨立明), Suo ji-shuan (索继栓). *J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 2003, **17**(6): 468 ~ 480
- [12] Shen Bao-Jian (申宝剑), Ren Shen-Yong (任申勇), Guo Qiao-Xia (郭巧霞). *J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 2004, **18**(2): 93 ~ 97
- [13] Xavier K O, Chacko J, Mobammed Yusuff K K. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2004, **258**: 251 ~ 259
- [14] Shi Wei-Liang (史卫良), Chen De-Yu (陈德余). *Acta. Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报) [J], 2001, **17**(2): 181 ~ 184
- [15] Duan Zong-Fan (段宗范), Wang Rong-min (王荣民), He Yu-Feng (何玉凤), *et al.* *J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 2005, **19**(5): 383 ~ 387
- [16] Weiner H, Trovarelli A, Finke R G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2003, **191**: 217 ~ 252
- [17] Zhang Jian-min (张建民), Li Rui-fang (李瑞芳), Liu Shu-xiang (刘树祥). *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报) [J], 1999, **15**(4): 493 ~ 496
- [18] Palanichamy M, Anbu M. *Proceeding of the India Academy of Sciences: Chemical Sciences*. [J], 1997, **109**(2): 105 ~ 113
- [19] Shi Wei-liang (史卫良), Chen De-yu (陈德余), Chen Shi-ming (陈士明), Yan Xiao-min (严小敏). *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报) [J], 2001, **17**(2): 239 ~ 243

Influence of Metal Center in Polymer-Bound Schiff Base Metal Complexes in Catalytic Activation of Dioxygen

SHEN Guo-rui¹, HE Yu-feng¹, DUAN Zong-fan¹, WANG Rong-min¹, XIA Chun-gu²

(1. Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, Institute of Polymer, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China; 2. OSSO Key State Lab., Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China)

Abstract: A series of polymer-bound tyrosine Schiff base manganese (II), cobalt (II) and copper (II) complexes were prepared. Their catalytic properties in activation of dioxygen were investigated in mild condition when cyclohexene, cumene and ethylbenzene were used as substrates. It is found the polymer Schiff base copper complex is the best one in catalytic oxidation of above substrates. The catalytic mechanism was also discussed.

Key words: Polymer Metal Complex; Schiff Base Metal Complex; Catalytic oxidation; Molecular oxygen