

苯环上氯取代位对四苯基金属卟啉催化烯烃 环氧化性能的影响

阳卫军, 张 磊, 李永进, 郭灿城

(湖南大学 化学与化工学院, 湖南 长沙 410082)

摘 要: 以苯乙烯、环己烯和反式二苯乙烯为烯烃底物, 以双氧水、叔丁基过氧化氢和异丙苯过氧化氢为氧化剂, 以苯环上对位和邻位氯取代的四苯基金属卟啉为仿生催化剂, 对烯烃的催化环氧化反应进行了对比研究. 讨论了不同氯取代位的四苯基金属卟啉对烯烃环氧化性能的影响. 实验结果表明, 在没有助催化剂存在下, 邻位氯代的四(2,6-二氯苯基)铁(锰)卟啉对烯烃的环氧化具有优异的催化性能, 烯烃底物的转化率和环氧选择性都比对位氯代的四苯基铁(锰)卟啉高, 且反应条件温和. 其中 Fe^{III} (TDCPP)Cl 的催化性能最好, 环氧化选择性最高, 催化氧化苯乙烯时, 环氧苯乙烯的选择性达到了 90.4%. 相同金属离子不同配体的金属卟啉传递氧原子的能力为 $\text{TDCPP} > \text{T}(p\text{-Cl})\text{PP} > \text{TPP}$. 氧化剂的结构对环氧化物的选择性有较大影响. 过氧键连有吸电子基团的异丙苯过氧化氢对环氧化物的选择性最高. 根据实验结果, 对金属卟啉催化环氧化机理进行了分析.

关 键 词: 四苯基金属卟啉; 过氧化物; 催化氧化; 烯烃; 环氧化合物

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

金属卟啉作为模拟细胞色素 P-450 酶的模式化合物, 可以在温和条件下活化分子氧或单氧供体化合物, 从而实现碳氢化合物的温和催化氧化. 四苯基金属卟啉合成相对容易, 性质及结构稳定, 具有很好的仿生催化氧化碳氢化合物的性能. 目前, 对位氯取代的四苯基金属卟啉催化氧化环己烷的反应已在工业上成功应用^[1,2]. 烯烃的均相催化环氧化反应研究一直是一个很重要的研究领域^[3-5]. 近年来金属卟啉催化环氧化烯烃的研究受到了广泛的关注^[6,7]. 金属卟啉催化环氧化烯烃反应的突出优点是: 环境友好, 反应条件温和, 具有较高转化率和选择性. 但是, 目前金属卟啉配合物催化烯烃环氧化反应还存在以下问题: 普通的第一类金属卟啉的环氧化活性不高, 在催化反应过程中易被氧化剂破坏, 而导致金属卟啉的转化数不高; 活性高的金属卟啉结构复杂, 合成成本高. 因此, 寻找简单、高效的金属卟啉催化体系就成为催化环氧化烯烃反应的一个突破口. 已有研究表明, 苯环上的取代基种类和位置对四苯基金属卟啉的催化环氧化活性有很大的影响^[8], 苯环上氯基取代具有较好的催化环氧化性能^[9]. 邻位氯取代的金属卟啉虽属于第

二类金属卟啉, 但其合成相对容易^[6,10]. 因此, 该金属卟啉可能是一类具有潜在工业价值的烯烃环氧化催化剂. 但目前对该催化剂体系尚缺乏系统深入的研究.

目前在金属卟啉催化过氧化物等单氧氧化剂氧化烯烃的反应研究中, 为了增加催化剂的催化活性和活性中间体的稳定性, 通常要加入含氮的轴向配体(例如咪唑, 吡啶)和羧酸等助催化剂^[11,12]. 但是, 咪唑等含氮配体会与底物发生竞争氧化反应, 导致了氧化剂的过度浪费和轴向配体的消耗失活.

我们研究了氯代四苯基类金属卟啉在无助催化剂的过氧化物氧化剂体系中, 对不同结构烯烃底物的催化环氧化性能, 重点研究了邻位取代的四(2,6-二氯苯基)铁(锰)卟啉催化烯烃环氧化的性能, 发现其催化性能优异. 把四(2,6-二氯苯基)铁(锰)卟啉与常用的、结构相似的对位氯代的对氯四苯基金属卟啉和无取代的四苯基金属卟啉进行了对比, 分析了苯环上邻位和对位氯取代对四苯基类金属卟啉催化氧化烯烃性能的影响及原因, 并探讨了不同过氧化物氧化剂的结构对反应的影响.

收稿日期: 2012-06-18; 修回日期: 2012-07-21.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20606008)、中央高校基本科研业务费(批准号: 53110704012)资助.

作者简介: 阳卫军, 男, 博士, 教授. E-mail: wjyang@hnu.edu.cn.

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

岛津 QP-5000 色质联用仪, Bruck-80 核磁共振仪, 南京科捷 GC-9890A 型气相色谱仪, 北京莱伯泰科 Bluestar plus 紫外可见分光光度计.

主要试剂: N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、苯乙烯、环己烯、反式二苯乙烯等, 均为分析纯; 叔丁基过氧化氢 (TBHP) 质量分数 63%, 异丙苯过氧化氢 (CHP) 为 81%, 双氧水 (H_2O_2) 为 30%. 苯乙烯在使用前用碱处理后, 再干燥、重蒸.

1.2 四苯基金属卟啉的合成

四苯基卟吩 (TPP) 和对氯四苯基卟吩 ($H_2T(p-Cl)PP$) 按文献合成^[13,14], 四(2,6-二氯)苯基卟吩 (H_2TDCPP) 按 Lindsey 法合成^[13,15], 3 种配体的金属配合物 (即金属卟啉) 的合成按文献^[16]. 金属卟啉及其配体经过柱层析得到纯品, 其结构经紫外-可见光谱、红外光谱和核磁共振光谱证实. 其中对氯四苯基卟吩为苯环上对位氯取代的卟吩 ($T(p-Cl)PP$), 四(2,6-二氯)苯基卟吩为苯环上邻位氯取代的卟吩 (TDCPP), 各金属卟啉的结构如图 1 所示. TDCPP 的表征数据: 1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): -2.70 (s, 2H), 8.66 (s, 8H), 7.78 (d, 8H), 7.70 (t, 4H); UV-Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} : 423, 489, 519, 557, 593, 650; H_2TPP 的表征数据: 1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): -2.77 (s, 2H), 7.73-7.75 (m, 12H), 8.20-8.23 (m, 8H), 8.84 (s, 8H); UV-Vis ($CHCl_3$) λ_{max} (nm): 412, 511, 545, 585, 642; $H_2T(p-Cl)PP$ 的表征数据: 1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): -2.87 (s, 2H), 7.74 (d, 8H), 8.13 (d, 8H), 8.83 (s, 8H); UV-Vis ($CHCl_3$) λ_{max} (nm):

415, 511, 545, 585, 643.

1.3 实验步骤与产物分析

把上述合成的四苯基金属卟啉催化剂用于常压下催化氧化烯烃. 典型实验步骤如下: 在装有冷凝管的 50 mL 三颈烧瓶中, 加入 20 mL N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂和 10 mmol 苯乙烯 (或环己烯、反式二苯乙烯), 金属卟啉浓度 1.25×10^{-4} mol/L. 加热到反应温度, 然后滴加 10 mmol 的过氧化物氧化剂叔丁基过氧化氢 (TBHP) (或异丙苯过氧化氢 (CHP)、双氧水 (H_2O_2)) 进行反应, 每隔一定的时间取样进行检测. 用 GC-MS 和 GC 进行产物的定性和定量分析; 反应过程中剩余的过氧化物量通过碘量法进行分析.

2 结果与讨论

2.1 金属卟啉催化过氧化物氧化烯烃的反应

GC-MS 分析结果表明, 以过氧化物为氧化剂, 2,6-二氯四苯基金属卟啉和对氯金属卟啉等金属卟啉催化氧化同一烯烃的产物成分相同, 但组成有较大的变化. 苯乙烯氧化的主要产物为苯甲醛和环氧苯乙烷; 反式二苯乙烯为苯甲醛和反式环氧二苯乙烷; 环己烯为环氧环己烷、环己烯醇和环己烯酮.

2.2 苯环上氯取代对四苯基金属卟啉反应的影响

选取苯环上邻位氯取代的四苯基铁卟啉 $Fe(TDCPP)Cl$ 和对位取代的四苯基铁卟啉 $FeT(p-Cl)PPCl$ 做催化剂, 以 TBHP 为氧化剂, 对比考察了苯乙烯转化率和环氧化选择性随时间的变化, 结果如图 2 所示. 由图可知, 在使用邻位氯代的 $Fe(TDCPP)Cl$ 为催化剂时, 苯乙烯的转化率增加的比较迅速. 在反应进行 1 h 时, 苯乙烯的转化率只有 5.76%, 反应到 5 h 时苯乙烯转化率增加到 20.75%. 而以对氯四苯基铁卟啉作催化剂时, 苯乙烯的转化率增加的比较缓慢. 反应进行到 5 h 也只有 6.25%. 说明邻位氯取代的四苯基铁卟啉催化活性明显强于对氯四苯基铁卟啉. 而且, 对于环氧化物的选择性, 使用 $FeT(p-Cl)PPCl$ 为催化剂时, 环氧苯乙烷的选择性随着反应时间的增加维持在 79.16% ~ 80.76% 之间; 而 $Fe(TDCPP)Cl$ 对环氧苯乙烷的选择性在 86.45% ~ 88.16% 之间, 显著高于 $FeT(p-Cl)PPCl$. 无论在转化率还是选择性方面邻位氯取代的 $Fe(TDCPP)Cl$ 都明显优于 $FeT(p-Cl)PPCl$.

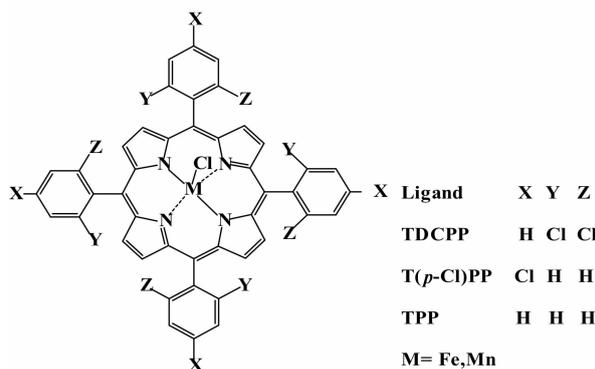


图 1 金属卟啉的结构

Fig. 1 Structure of the synthesized metalloporphyrins

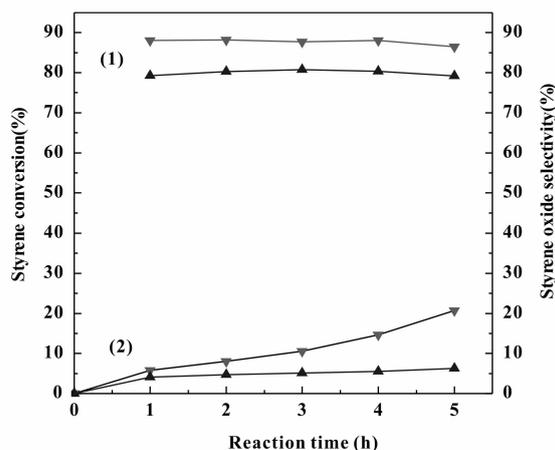


图2 不同四苯基铁卟啉催化环氧化苯乙烯的转化率和选择性随时间的变化

Fig. 2 Effect of reaction time on styrene conversion and styrene oxide selectivity with different tetraphenyl ironporphyrin catalysts
Reaction conditions: catalyst concentration, 1.25×10^{-4} mol/L; T = 75 °C; TBHP, 10 mmol; styrene, 10 mmol; DMF, 20 mL

▼ Catalyst = Fe(TDCPP)Cl (1) Styrene oxide selectivity
▲ Catalyst = Fe(T(*p*-Cl)PPCl) (2) Styrene conversion

2.3 反应温度对催化氧化苯乙烯反应的影响

进一步对苯环上邻位氯取代的2,6-二氯四苯基铁卟啉在不同温度下催化氧化苯乙烯的反应进行了详细的研究。

以TBHP为氧化剂,反应温度对苯乙烯环氧化反应的影响如图3所示。当温度高于50 °C时,Fe^{III}(TDCPP)Cl对苯乙烯的环氧化有明显的催化效果。随着反应温度的升高,苯乙烯的转化率不断增加。从50 °C时的8.9%增加到85 °C时的38.3%。同时,升高反应温度,对环氧化物的选择性有较大影响。反应温度升高,环氧化物的选择性下降。GC分

析表明,反应温度升高到100 °C以上时,苯乙烯氧化反应产物的副产物增多,而且苯乙烯在高温下会发生部分的聚合。另外,由于体系中金属卟啉与过氧化物还存在相互分解的作用,高温会加速金属卟啉对过氧化物的分解以及过氧化物对金属卟啉的分解。所以,尽管提高反应温度能够增加苯乙烯的转化率,但85 °C以上的反应温度对本体系并不合适。综合比较来看,75 °C左右是比较适宜的反应温度。

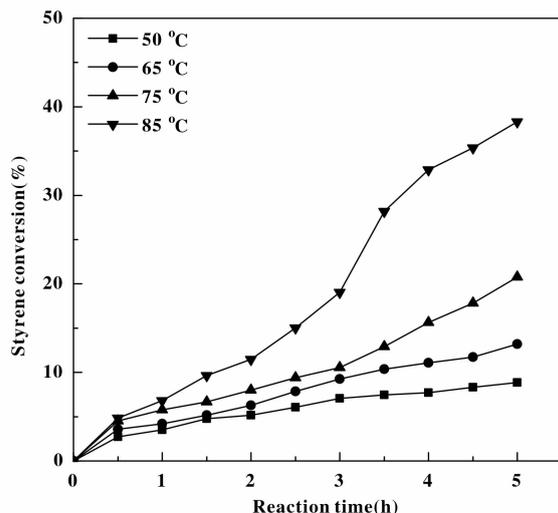


图3 不同温度对Fe^{III}(TDCPP)Cl催化氧化苯乙烯转化率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the conversion of styrene oxidation catalyzed by Fe^{III}(TDCPP)Cl

2.4 催化不同过氧化物氧化苯乙烯的比较

不同类型的有机过氧化物在金属卟啉中的稳定性不同,同时他们的氧化能力也不同。我们选取了3种有机过氧化物进行比较,实验的结果见Table 1。

表1 Fe^{III}(TDCPP)Cl催化不同过氧化物氧化苯乙烯的反应结果

Table 1 Oxidation of styrene catalyzed by Fe^{III}(TDCPP)Cl in presence of TBHP, CHP and H₂O₂

Oxidant (mmol)	Styrene conversion (%)	Selectivity (%)		Oxidant Consumption (%)	Oxidant Efficiency (%)
		Styrene oxide	Benzaldehyde		
TBHP	20.8	90.5	9.5	72.9	28.5
CHP	20.7	92.5	7.5	22.3	92.8
H ₂ O ₂	4.3	63.1	36.9	58.0	7.4

Reaction conditions: catalyst concentration, 1.25×10^{-4} mol/L; T = 75 °C; t = 5 h; oxidant, 10 mmol; styrene, 10 mmol; DMF, 20 mL

不同结构的有机过氧化物对环氧化产物有很大影响. 以苯乙烯为底物 Fe^{III} (TDCPP)Cl 为催化剂, TBHP、CHP 和 H_2O_2 为氧化剂进行环氧化反应. 虽然 TBHP 和 CHP 为氧化剂时苯乙烯的转化率比较接近(分别为 20.8% 和 20.7%), 但是, CHP 对环氧化物的选择性要高于 TBHP, 这说明过氧化物的结构对环氧化物的选择性有影响. 这与 Nam 等^[17]报道的结果一致. 过氧键连有吸电子基团的 CHP 比连有给电子基团的 TBHP 对环氧化物有更高的选择性, 这可能是由于 CHP 上吸电子的取代基增强了金属卟啉与过氧化物中间体的亲电性, 使其 O-O 键更易发生均裂从而高选择性地生成环氧化物^[18]. 但是, 在我们的实验结果中, H_2O_2 似乎并不符合这一规律. H_2O_2 的过氧键连接的是氢, 其吸电子能力介于 CHP 的异丙苯基和 TBHP 的叔丁基之间, 但 H_2O_2 对环氧化物的选择性只有 63.1%, 这一方面是因为 H_2O_2 的浓度偏低, 另一方面可能是在本实验的反应温度下 H_2O_2 存在部分热分解,

同时含有和生成的水分对于体系的活性自由基有淬灭作用的缘故.

可见 TBHP 和 CHP 是两种更为高效的氧化剂. 但是, 比较二者的氧化效率发现, 反应中 CHP 的利用率明显高于 TBHP(表 1). 综合比较, CHP 在金属卟啉催化氧化苯乙烯中是更为有效的氧化剂. 由实验结果可以看出, 过氧化物的结构对催化氧化烯烃反应转化率和选择性有很重要的影响, 金属卟啉/过氧化物体系中氧化剂的选择对烯烃氧化反应很重要.

2.5 不同氯取代位金属卟啉催化氧化苯乙烯

选取烯烃环氧化比较常用的铁、锰卟啉做催化剂. 分别以苯环上没有取代基的四苯基铁(锰)卟啉、对位氯取代的对氯四苯基铁(锰)卟啉、邻位氯取代的四(2, 6-二氯苯基)铁(锰)卟啉做催化剂, 以 TBHP 做氧化剂, 比较了它们催化氧化苯乙烯的效果, 实验结果见 Table 2.

在未加催化剂的空白实验中, 苯乙烯的转化率

表 2 不同金属卟啉催化 TBHP 氧化苯乙烯的比较

Table 2 Effect of different metalloporphyrins on oxidation of styrene with TBHP

Catalyst	Styrene conversion (%)	Selectivity (%)		Styrene oxide yeild (%)	TBHP Consumption (%)	TBHP Efficiency ^a (%)
		Styrene oxide	Benzaldehyde			
No catalyst	3.1	74.2	25.8	2.3	5.8	53.4
Fe^{III} TPPCL	5.1	84.2	15.8	4.3	43.7	11.7
Fe^{III} T(p-Cl)PPCL	6.3	81.0	19.0	5.1	20.6	30.6
Fe^{III} (TDCPP)Cl	20.8	90.4	9.5	18.8	72.9	28.5
Mn^{III} TPPCL	4.0	72.5	27.5	2.9	95.5	4.2
Mn^{III} T(p-Cl)PPICl	5.6	75.0	25.0	4.2	97.4	5.7
Mn^{III} (TDCPP)Cl	18.9	79.8	20.2	15.1	98.6	19.2

Reaction conditions: catalyst concentration, 1.25×10^{-4} mol/L; T = 75 °C; t = 5 h; TBHP, 10mmol; styrene, 10 mmol; DMF, 20 mL

^aThe efficiency of oxidant was evaluated from the amount of the oxidative products produced from styrene the amount of the oxidant consmed.

只有 3.1%, 反应主产物环氧化物的选择性为 74.2%. 与空白实验相比, 以金属卟啉做催化剂的苯乙烯转化率都有明显的增加. 其中邻位氯代的金属卟啉的催化活性明显高于对位氯代的和没有氯代的. Fe^{III} (TDCPP)Cl 和 Mn^{III} (TDCPP)Cl 作催化

剂时, 苯乙烯的转化率分别为 20.8% 和 18.9%, 是其它两种金属卟啉的 3 倍以上. 对相同配体的锰、铁卟啉的选择性进行比较, 可以发现, 铁卟啉催化的环氧化物选择性均在 80% 以上(最高 90.4%), 要高于锰卟啉(70% 左右).

用碘量法分析了 TBHP 在反应过程中的消耗量,从实验结果来看, TBHP 在锰卟啉催化的反应体系中的消耗速度要比在铁卟啉中的快. 锰卟啉体系在反应 5 h 以后, TBHP 基本完全消耗; 而 3 种铁卟啉中只有 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TDCPP})\text{Cl}$ 作催化剂时, TBHP 最高消耗了 72.9%. 但是, 从相应的转化率数据来看, 锰卟啉体系的苯乙烯转化率却比铁卟啉体系的低. 可见, TBHP 在锰卟啉催化体系有大幅的消耗, 是因为有相当一部分 TBHP 被锰卟啉分解了而没有起到氧化烯烃的作用. 所以, 锰卟啉对过氧化物的分解作用超过铁卟啉; 这种副作用导致氧化剂的氧化效率偏低.

比较以 (TDCPP) 为配体的铁、锰卟啉的催化效

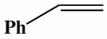
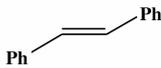
果, 发现虽然 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TDCPP})\text{Cl}$ 和 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TDCPP})\text{Cl}$ 两者的转化率比较接近, 但是 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TDCPP})\text{Cl}$ 对环氧化物的选择性更高, 达到了 90.4%. $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TDCPP})\text{Cl}$ 催化下 TBHP 的氧化效率要差一些. 所以, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TDCPP})\text{Cl}$ 是催化 TBHP 氧化苯乙烯更好的催化剂. 由此我们可以看出, 使用金属卟啉作催化剂过氧化物氧化烯烃反应, 金属卟啉的选择对氧化烯烃有很重要的影响.

2.6 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TDCPP})\text{Cl}$ 催化氧化不同烯烃的比较

使用催化活性较好的 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TDCPP})\text{Cl}$ 做催化剂, 将其使用于不同结构类型烯烃 (苯乙烯、反式二苯乙烯和环己烯) 的环氧化反应, 实验结果见表 3.

表 3 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TDCPP})\text{Cl}$ 催化 TBHP 氧化烯烃的比较

Table 3 Oxidation of different alkene by TBHP catalyzed by $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TDCPP})\text{Cl}$

Substrate	Alkene	Conversion (%)	Production	Selectivity (%)
Styrene		20.8	Styrene oxide Benzaldehyde	90.5 9.5
<i>trans</i> -Stilbene		14.05	<i>trans</i> -Stilbene oxide Benzaldehyde	20.1 79.9
Cyclohexene		16.32	Cyclohexene oxide Cyclohexenol Cyclohexenone	47.8 25.5 26.7

Reaction conditions: catalyst concentration, 1.25×10^{-4} mol/L; T = 75 °C; t = 5 h; TBHP, 10 mmol; substrate, 10 mmol; DMF, 20 mL

从实验结果我们可以看出: 3 种烯烃均得到了很好的转化率. 苯乙烯和环己烯环氧化物的选择性分别为 90.5% 和 47.8%. , 金属卟啉/TBHP 体系对位阻比较大的反式二苯乙烯并没有得到很高选择性的环氧化物, 反式二苯乙烯环氧化物选择性只有 20.1%. 对于环己烯氧化, 主要发生生成环己烯酮和环己烯醇的烯丙化反应, 两者的选择性达到了 52.2%.

2.7 金属卟啉催化过氧化物氧化烯烃的机理

根据上述实验结果并结合相关的文献报道^[17-20], 以 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TDCPP})\text{Cl}$ 为例, 推测出金属卟啉催化过氧化物氧化烯烃的反应历程如图 4 所示. 金属卟啉 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TDCPP})\text{Cl}$ 首先与烷基过氧化氢 TBHP

等配位生成活性中间体 1, 活性中间体 1 迅速通过 O-O 键的均裂产生具有催化烯烃环氧化活性的中间体 2^[18], 中间体 2 与烯烃反应生成高选择性的环氧化物, 并且高价铁含氧卟啉恢复到原来的低价态, 完成一次催化氧化的循环. 同时, 活性中间体 2 又可以与过氧化物反应生成反应活性差的中间体 3 和过氧自由基 $\text{ROO}\cdot$. 邻位氯代的金属卟啉与其它配体金属卟啉相比, 对环氧化物的选择性更好, 是因为带有强吸电子基团的金属卟啉化合物与烷基过氧化氢形成的活性中间体 2, 其与底物烯烃的反应速度要比与烷基过氧化氢结合生成 3 的反应速度快, 所以更易形成高产率的环氧化物.

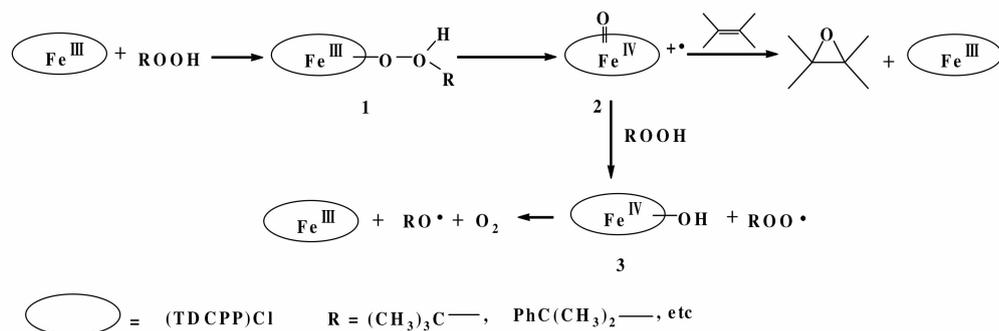


图4 金属卟啉催化过氧化物氧化烯烃的可能反应历程

Fig. 4 The reaction mechanism for alkene oxidation with ROOH catalyzed by metalloporphyrin

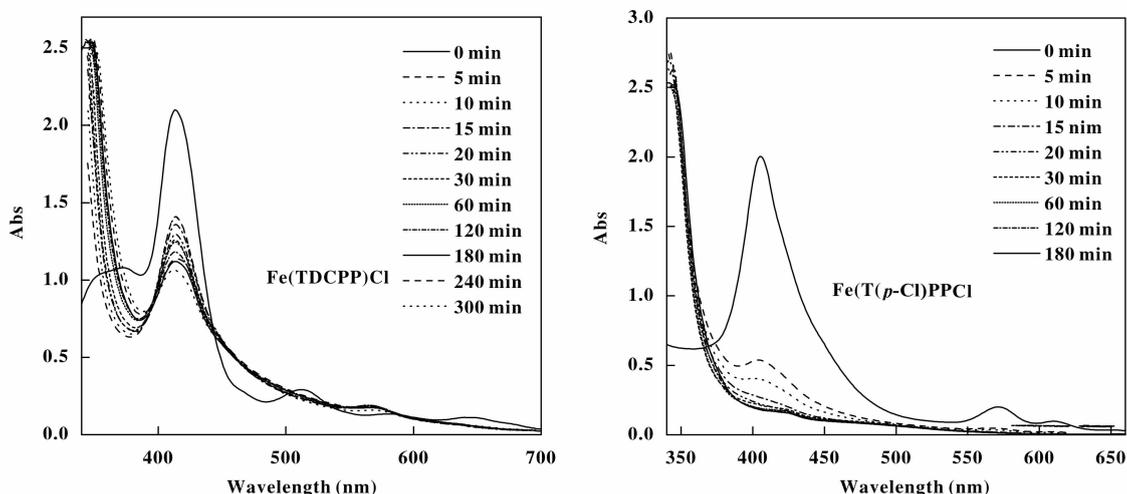


图5 Fe(TDCPP)Cl 和 FeT(p-Cl)PP)Cl 催化 TBHP 氧化苯乙烯反应过程 UV-vis 的变化

Fig. 5 UV-vis spectra of Fe(TDCPP)Cl and FeT(p-Cl)PP)Cl in the oxidation of styrene

$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TDCPP})\text{Cl}$ 和 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{T}(p\text{-Cl})\text{PP})\text{Cl}$ 在催化氧化苯乙烯反应过程中紫外-可见光谱变化情况如图5所示. 加入 TBHP 5 min 后, 发现 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TDCPP})\text{Cl}$ 在 416 nm 处的 Soret 吸收峰强减弱, 观测到 512 nm 处的吸收峰消失, 并且伴随着金属卟啉的特征吸收峰由 578 nm 蓝移至 565 nm. 这说明 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TDCPP})\text{Cl}$ 在反应体系中已发生变化, 可能存在活性含氧中间体的转化. 而 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{T}(p\text{-Cl})\text{PP})\text{Cl}$ 随着反应的进行, 其特征吸收峰强逐渐减弱, 但并没有发现吸收峰的其他改变. 也许这两种金属卟啉在过氧化物体系中对底物的活化机理存在细微差别.

比较两种金属卟啉在反应过程的卟啉特征吸收峰的变化, 发现 300 min 后, 体系中的 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TDCPP})\text{Cl}$ 仍有约 40% 的浓度, 而同样条件下的 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{T}(p\text{-Cl})\text{PP})\text{Cl}$ 在反应 180 min 后几乎完全消失. 这说明 (TDCPP) 配体的金属卟啉的反应稳定

性要显著强于 (T(p-Cl)PP). 这也可能是卟啉环上邻位氯代的金属卟啉的环氧化性能强的一个重要原因.

3 结 论

在不使用任何助催化剂的情况下, 用过氧化物做氧供体氧化烯烃, 邻位氯代的金属卟啉得到了很好的底物转化率和环氧选择性. 相同配体的金属卟啉催化过氧化物氧化烯烃时, 铁卟啉的催化活性优于锰卟啉. $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TDCPP})\text{Cl}$ 与 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{T}(p\text{-Cl})\text{PPCl}$ 、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPCl}$ 相比是一种催化性能更好、更稳定的烯烃环氧化催化剂, 具有工业应用价值. 这可能是由于 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TDCPP})\text{Cl}$ 苯环上邻位两个大体积的氯具有强吸电子效应, 不但增强了卟啉环的稳定性, 而且更好地活化了卟啉中的金属离子, 增强了金属卟啉的催化活性. 连有强吸电子基团的金属卟啉在氧

化烯烃时更易使过氧化物发生过氧键 O-O 的均裂从而得到高选择性的环氧化物。

参考文献:

- [1] Guo C C, Chu M F, Liu Q, *et al.* Effective catalysis of simple metalloporphyrins for cyclohexane oxidation with air in the absence of additives and solvents[J]. *Applied Catalysis A*, 2003, **246**(2): 303-309
- [2] Guo C C, Huang G, Zhang X B, *et al.* Catalysis of chitosan-supported iron tetraphenyl porphyrin for aerobic oxidation of cyclohexane in absence of reductants and solvents[J]. *Applied Catalysis A*, 2003, **247**(2): 261-267
- [3] Wang Xiao-han(王晓晗), Lu Guan-zhong(卢冠中). Catalytic epoxidation of propylene to propylene oxide by cumene hydroperoxide(过氧化氢异丙苯催化氧化丙烯制环氧丙烷)[J]. *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报), 2000, **21**(5): 407-410
- [4] Marco C J, Molina M T, Anjum S. Naturally occurring cyclohexane epoxides; sources, biological activities, and synthesis[J]. *Chemical Reviews*, 2004, **35**(36): 2 857-2 899
- [5] Parshall G W, Ittel S D. Homogeneous Catalysis: the application and chemistry of catalysis by soluble transition metal catalysts[J]. *New York: Academic Press*, 1992, 1-125
- [6] Rajan N, Joshi P, Umbarkar S, *et al.* Polystyrene encapsulation of manganese porphyrins; highly efficient catalysts for oxidation of olefins[J]. *Catalysis Communications*, 2005, **6**(2): 125-129
- [7] Brulea E, Miguel Y R. Supported metalloporphyrin catalysts for alkene epoxidation[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2006, **4**(4): 599-609
- [8] Guo C C, Yang W J, Mao Y L. Selective catalysis of metalloporphyrins for aerobic oxidation double bond and allylic C-H of α -pinene[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, **226**(2): 279-284
- [9] Yang Wei-jun(阳卫军), Guo Can-cheng(郭灿城), Mao Yan-li(毛彦利), *et al.* Relationship between electrochemical behavior of metalloporphyrins and their catalytic performance for α -pinene oxidation(金属卟啉的电化学性质与其催化氧化 α -蒎烯性能的关系)[J]. *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报), 2005, **26**(5): 360-364
- [10] Bartoli J F, Battioni P, De Foor W R, *et al.* Synthesis and remarkable properties of iron β -polynitroporphyrins as catalysts for monooxygenation reactions[J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1994, **1**(1): 23-24
- [11] Mohajer D, Tangestaninejad S. Efficient olefin epoxidation with tetrabutylammonium periodate catalyzed by manganese porphyrin in the presence of imidazole[J]. *Tetrahedron Letters*, 1994, **35**(6): 945-948
- [12] Collman J P, Chien A S, Eberspacher T A, *et al.* Competitive reaction of axial ligands during biomimetic oxygenations[J]. *Inorganic Chemistry*, 2000, **39**(20): 4 625-4 629
- [13] Adler A D, Longo F R, Finarelli J D, *et al.* A simplified synthesis for meso-tetraporphyrin[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1967, **32**(2): 476-481
- [14] Guo Can-cheng(郭灿城), He xing-tao(何兴涛), Zou Gang-yao(邹纲要). A new method for synthesis of TP-PH₂ and it's derivatives(合成四苯基卟啉及其衍生物的新方法.[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*(有机化学), 1991, **11**(4): 416-419
- [15] Made A W V, Hoppenbrouwer E J H, Drenth W. An improve synthesis of tetraphenylporphyrins[J]. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas Journal of Royal Netherlands Chemical Society*, 1988, **107**(1): 15-16
- [16] Adler A D, Longo F R, Finarelli J D, *et al.* On the preparation of metalloporphyrins[J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1970, **32**(11): 2 443-2 445
- [17] Nam W, Han H J, Oh S Y, *et al.* New insights into the mechanisms of O-O bond cleavage of hydrogen peroxide and tert-alkyl hydroperoxides by Iron(III) porphyrin complexes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, **122**(36): 8 677-8 684
- [18] Yang W J, Yin B J, Guo C C, *et al.* EPR study of cumene hydroperoxide decomposition catalyzed by tetra-(*p*-chlorophenyl)porphyrinmanganese chloride[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2010, **31**(5): 535-540
- [19] Battioni P, Renaud J P, Bartoli J F, *et al.* Monooxygenase-like oxidation of hydrocarbons by H₂O₂ catalyzed by manganese porphyrins and imidazole: selection of the best catalytic system and nature of the active oxygen species[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1988, **110**(25): 8 462-8 470
- [20] Nam W, Lee H J, Oh S Y, *et al.* First success of catalytic epoxidation of olefins by an electron-rich iron(III) porphyrin complex and H₂O₂: imidazole effect on the activation of H₂O₂ by iron porphyrin complexes in aprotic solvent[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2000, **80**(3): 219-225

Effect of Phenyl Cl Substituent Position on the Catalytic Performance for Olefin Epoxidation of Tetraphenylmetalloporphyrins

YANG Wei-jun, ZHANG Lei, LI Yong-jin, GUO Can-cheng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The reaction of hydrogen peroxide, tert-butyl hydrogen peroxide or cumene hydrogen peroxide with styrene, cyclohexene and trans-stilbene, catalyzed by phenyl ortho or para Cl substituent position of tetraphenylmetalloporphyrins, have been studied in this paper. Effect of different Cl substituent position on the catalytic performance for olefins epoxidation of tetraphenylmetalloporphyrins has been investigated. The results show that 5,10,15,20-tetrakis-(2,6-dichlorophenyl)porphyrin iron (or manganese) chloride (Fe^{III} (TDCPP)Cl or Mn^{III} (TDCPP)Cl) on the epoxidation of olefin exhibits excellent catalytic properties, which the olefins conversion and epoxide selectivity is better than the tetra-(*p*-chlorophenyl)-porphyrin iron (or manganese) chloride (Fe^{III} T(*p*-Cl)PPCl or Mn^{III} T(*p*-Cl)PPCl), and the reaction conditions is mild. Fe^{III} (TDCPP)Cl exhibits the best catalytic performance and epoxide selectivity. When it applied to catalyze oxidation of styrene, the styrene oxide selectivity reached 90.4%. The catalytic performance of different metalloporphyrin ligands with same metal ions are in the following order: TDCPP>T(*p*-Cl)PP>TPP. Oxidant structure affects the selectivity of epoxides. Cumene hydrogen peroxide, which peroxy bond links with electron drawing groups, gets the highest epoxide selectivity. According to the experimental results, the metalloporphyrins' epoxidation mechanism is also analyzed.

Key words: tetraphenylmetalloporphyrin; peroxide; catalytic epoxidation; olefins; epoxide

《分子催化》简介

《分子催化》是由中国科学院兰州化学物理研究所主办、中国科学院主管、科学出版社出版的向国内外公开发行的学术性刊物。主要报道有关分子催化方面最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及综述等栏目。内容侧重于配位催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中的均相催化剂、固载化学的均相催化剂、固载化的酶催化剂等活化、失活和再生;用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的内容,本刊亦有报道。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系的师生。

《分子催化》已被美国化学文摘(CA)、俄罗斯化学文摘、中国科学引文数据库、中国化学文献数据库、中国学术期刊文摘、中国化工文摘等国内外文献数据库收录。《分子催化》现为《中文核心期刊要目总览》的中国核心期刊和中国科技核心期刊。曾荣获中科院和甘肃省科委“优秀期刊三等奖”和“优秀科技期刊”奖。

《分子催化》为双月刊,每逢双月末出版,大16开本,约16万字,每册定价20.00元。中国标准刊号:ISSN 1001-3555/CN 62-1039/06。

欢迎订阅,欢迎来稿。