

铁 (III)卟啉丙烯酸酯-苯乙烯共聚物的合成 及其催化环己烷羟化作用^{*}

余汉城, 陈鲜丽, 李锡贤, 黄锦汪, 计亮年
(中山大学 化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 合成了铁 (III)卟啉丙烯酸酯-苯乙烯共聚物并以 UV-Vis、IR、ICP 和相对分子质量测定进行了表征。研究了共聚物模拟细胞色素 P450 催化环己烷羟化作用, 发现该共聚物具有比未以高分子负载的铁 (III)卟啉很高的催化活性, 循环使用多次后其催化活性基本不变, 以铁 (III)卟啉周围微环境的观点讨论了实验结果。

关键词: 铁 (III)卟啉丙烯酸酯-苯乙烯共聚物; 合成; 催化; 环己烷羟化作用

中图分类号: O643 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579 (2006) 01-0061-03

高分子负载的金属配合物的合成及其催化性能研究一直是热门的研究课题^[1]。以高分子负载的金属卟啉模拟细胞色素 P450 催化底物羟化氧化, 可以作为细胞色素 P450 活性中心周围微环境的模拟, 因此高分子负载金属卟啉的合成及催化性能研究工作十分令人关注^[1-3]。以往合成的高分子负载金属卟啉, 多为通过对高分子微球的化学修饰而把金属卟啉键联到高分子微球表面。以含金属卟啉单体与其它单体共聚的还很少报道。本文在合成铁 (III)卟啉丙烯酸酯单体的基础上, 以铁 (III)卟啉丙烯酸酯与苯乙烯共聚, 合成了一种铁 (III)卟啉丙烯酸酯-苯乙烯共聚物 $P[(\text{PoFe})\text{A-S}]$, 初步研究了其模拟细胞色素 P450 催化环己烷羟化的性质和循环使用的效果。 $P[(\text{PoFe})\text{A-S}]$ 的结构见图 1。

1 实验部分

铁 (III)卟啉丙烯酸酯单体 $(\text{PoFe})\text{A}$, 5-(*p*-丙烯酰氧基)苯基-10, 15, 20-三苯基卟啉合铁 (III)氯化物, 以类似文献 [4] 的方法合成。把 0.0200 g 铁 (III)卟啉丙烯酸酯和少许过氧化苯甲酰加入到 2.0 g 苯乙烯中, 搅拌使其充分溶解, 再加入 20 mL $\varphi=0.1\%$ 聚乙烯醇水溶液, 在 85 °C 磁力搅拌 15 h 后升温至 100 °C, 1 h 后再把温度降至 50 °C, 过滤, 以温水多次洗涤球状微粒, 干燥。把以上球状微粒溶解于氯仿中, 慢慢滴加于处于搅拌状态的甲醇液中, 抽滤 (以甲醇洗涤至滤液无色), 干燥, 粉碎 (约 50 目) 后, 在索氏提取器上以乙醇抽提 24 h, 真空干燥后得棕红色产物

$P[(\text{PoFe})\text{A-S}]$ 1.441 7 g 产率 71%。

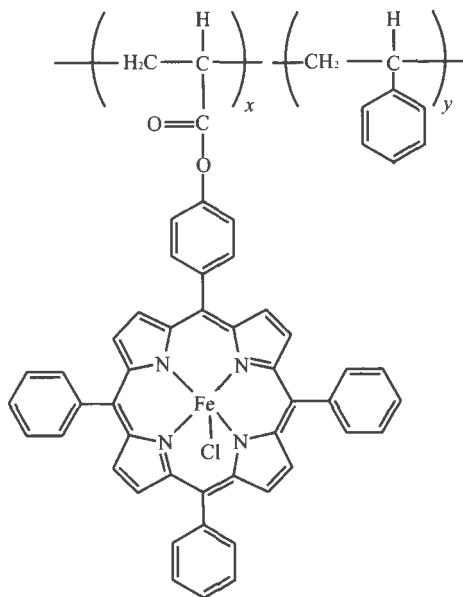


图 1 铁 (III)卟啉丙烯酸酯-苯乙烯共聚物的结构

Fig 1 Molecule structure of iron(III) porphyrin acrylate-styrene copolymer

$P[(\text{PoFe})\text{A-S}]$ 催化环己烷羟化反应是在自制的具有恒温夹套、磁力搅拌和供氧恒压系统的反应器中进行的。在反应器中加入 $P[(\text{PoFe})\text{A-S}]$ 约 0.14 g, 反应液 10.00 mL (乙醇/水, 体积比为 9:1), 含还原剂抗坏血酸 1.0 mmol, 轴向配体邻巯基苯甲酸 1.50×10^{-2} mmol, 底物环己烷 5.55 mmol, 恒温 (30 ± 0.1) °C, 恒压 (纯氧, 1.01 × 10² kPa), 反应 3 h 后, 分离反应液, 固体 (催化

* 收稿日期: 2005-07-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20071034); 广东省自然科学基金资助项目 (021726)

作者简介: 余汉城 (1952 年生), 男, 讲师; 通讯联系人: 黄锦汪; E-mail: ceshiw@zsu.edu.cn

剂) 洗涤、干燥、称量作循环使用。催化反应产物的定量分析在 GC 7890 II 型气相色谱仪上进行, 以对氯甲苯为内标。

2 结果与讨论

以 UV-Vis、IR、铁含量测定和相对分子质量对合成的共聚物进行了表征。在 CARY 100 紫外可见吸收光谱仪测定其 UV-Vis 谱 (氯仿作溶剂), 观察到位于 419.0 nm 归属于铁 (III) 卟啉的特征谱带。把共聚物在硅片上涂膜, 在 VECTOR 22 型富立叶变换红外光谱仪上测定其 IR, 观察到 1 211.9 和 1 200.4 cm^{-1} 处分别归属于丙烯基的 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 和 $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 振动, 还可观察到 1 600.6 cm^{-1} 处归属于 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 振动。把定量的共聚物硝化、酸溶解后在 ICP 上测定铁含量, 可以确定共聚物中铁 (III) 卟啉含量。实验测得铁的质量分数为 0.089 4%, 由此可知, 共聚物中铁 (III) 卟啉丙烯酸酯的质量分数为 1.24%, 即图 1 中共聚物 $x/y=1:590$ 。在凝胶色谱仪 (GPC) 测量共聚物相对分子质量 (以 THF 为溶剂), 其重均相对分子质量为 1.46×10^5 , 多分布系数为 2.13。

由此可见, 以含金属卟啉单体与其它单体共聚合成含金属卟啉共聚物是可行的, 不但合成方法简单, 还具有可根据需要任意调整金属卟啉含量和改变其它单体的种类, 易于实现合成多样化等优点。

以共聚物 P[(PoFe)A-S] 催化环己烷羟化的结果列于表 1, 为方便比较, 表中还列出了未以高分子负载的四苯基铁 (III) 配合物 Fe(TPP)Cl 和铁 (III) 卟啉丙烯酸酯单体 (PoFe)A 的催化数据。

由表 1 可见, 共聚物 P[(PoFe)A-S] 可以有效地催化环己烷羟化反应, 羟化产物主要为环己醇和环己酮。在相同条件下, 以合成的丙烯酸甲酯-苯

乙烯共聚物作为催化剂催化环己烷羟化反应, 却检测不到环己醇和环己酮。显然, 在催化环己烷羟化反应中, 起催化作用的是共聚物 P[(PoFe)A-S] 所键合的铁 (III) 卟啉。表 1 表明, 共聚物 P[(PoFe)A-S] 具有较大的转化数 (达 6.2), 约为未负载的 Fe(TPP)Cl 和铁 (III) 卟啉丙烯酸酯单体 (PoFe)A 的 4.5 倍。以金属卟啉对细胞色素 P450 进行化学模拟, 包括对其活性中心的化学模拟和活性中心微环境的化学模拟。前者主要是对金属卟啉的卟啉环进行化学修饰, 后者主要有高分子负载特殊基团的引入和特定构象的形成。只对细胞色素 P450 活性中心化学模拟, 其催化能力十分有限, 这与模拟化合物缺乏类似天然细胞色素 P450 活性中心周围内蛋白链弯曲、折叠而形成的疏水微环境有关。本文合成的共聚物 P[(PoFe)A-S] 具有比未负载的 Fe(TPP)Cl 和铁 (III) 卟啉丙烯酸酯单体 (PoFe)A 高得多的催化活性, 一方面与铁 (III) 卟啉分子高度分散于与高分子载体而避免了非活性 $\mu\text{-oxo}$ 二聚体的生成有关, 另一方面也可能与高分子载体主链折叠、缠绕所形成疏水微环境有利于底物分子与氧化高价铁卟啉活性中间体的结合有关。

从表 1 中还可以看出, 共聚物 P[(PoFe)A-S] 在多次循环使用中, 其催化活性基本不变。表明共聚物具有较高的化学稳定性。

在研究中注意到, 共聚物 P[(PoFe)A-S] 的催化活性还未如预期的理想。这可能与共聚物的状态有关。由于铁 (III) 卟啉丙烯酸酯单体与苯乙烯单体共聚而成, 虽然粉碎为微粒, 但部分铁 (III) 卟啉仍然不可避免地被包埋于共聚物内部而在模拟细胞色素 P450 时不能发挥作用。在选择合适溶剂使共聚物溶解的基础上, 建立均相催化体系, 是值得进一步深入研究的内容。这部分研究正在进行中。

表 1 铁 (III) 卟啉丙烯酸酯-苯乙烯共聚物催化环己烷羟化的结果

Tab. 1 The results of hydroxylation of cyclohexane catalyzed by the iron(III) porphyrin acrylate styrene copolymer

催化剂	催化次数	$\frac{m(\text{催化剂})}{g}$	$\frac{n(\text{铁(III)卟啉})}{\mu\text{mol}}$	环己醇		环己酮		$\sum \frac{n(\text{产物})}{n(\text{催化剂})}$
				$\frac{n}{\mu\text{mol}}$	$\frac{n(\text{产物})}{n(\text{催化剂})}$	$\frac{n}{\mu\text{mol}}$	$\frac{n(\text{产物})}{n(\text{催化剂})}$	
				$\frac{n}{\mu\text{mol}}$	$\frac{n(\text{产物})}{n(\text{催化剂})}$	$\frac{n}{\mu\text{mol}}$	$\frac{n(\text{产物})}{n(\text{催化剂})}$	
P[(PoFe)A-S]	1	0.1371	2.20	7.97	3.62	5.76	2.62	6.24
P[(PoFe)A-S]	2	0.1375	2.20	8.16	3.71	5.96	2.71	6.42
P[(PoFe)A-S]	3	0.1373	2.20	7.83	3.56	5.77	2.62	6.18
P[(PoFe)A-S]	4	0.1223	1.96	7.00	3.57	5.18	2.64	6.21
P[(PoFe)A-S]	5	0.1230	1.97	7.49	3.80	5.33	2.71	6.51
(PoFe)A	1	0.0031	4.00	4.77	1.20	0.91	0.23	1.40
Fe(TPP)Cl	1	0.0028	4.00	4.37	1.10	0.30	0.08	1.20

参考文献:

[1] LEADBEATER N E MARCO M. Preparation of polymer supported ligands and metal complexes for use in catalysis [J]. Chem Rev 2002 102 3217 - 3274

[2] HUANG J W, MEI W J LIU J et al The catalysis of some novel polystyrene supported porphyrinatomanganese (III) in hydroxylation of cyclohexane with molecular oxygen[J]. J Molecular Catalysis A: Chemical 2001 170 261 - 265

[3] 梅文杰, 黄锦汪, 胡曙光, 等. 聚苯乙烯固载锰(III)卟啉的合成及催化性质[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2000 39(1): 125 - 126

[4] HASEGAWA E, NEMOTO J KANAYAMA K, et al Syntheses and properties of vinylmonomers containing a meso tetraphenylporphyrin ring and their copolymers[J]. European Polymer J 1978 14 123 - 127.

Synthesis of A New Iron (III) Porphrin Acylate styrene Copolymer and Its Catalysis for Hydroxylation of Cyclohexane

YU Han-cheng, CHEN Xian-li, LIX i xian, HUANG Jin-wang, JILiang-nian
(School of Chemistry and Chemical Engineering Sun Yat sen University Guangzhou 510275 China)

Abstract A new iron(III) porphrin acylate styrene copolymer P[(PorFe)A-S], was synthesized by the reaction of iron (III) porphrin acylate with styrene and characterized by UV-Vis IR ICP and molecular weight determination. Its catalytic activity in hydroxylation of cyclohexane formodel cytochrome P450 in the P[(PorFe)A-S]-O₂-ascrobate thiosalicylic acid system has been studied. It was found that the P[(PorFe)A-S] has a higher catalytic activity than non-supported iron(III) porphyrin and its high catalytic activity remained in reuse. The catalytic activity of P[(PorFe)A-S] was discussed in the view of the microenvironment of iron(III) porphyrin. It is proposed that the catalytic activity of the P[(PorFe)A-S] may be further enhanced by construction of a homophase catalytic system containing the iron(III) porphyrin acylate-styrene copolymer.

Key words iron(III) porphyrin acylate-styrene copolymer; synthesis; catalysis; hydroxylation of cyclohexane