

文章编号: 0529-6579 (2000) 01-0125-02

聚苯乙烯固载锰(Ⅲ)卟啉的合成及催化性质^{*}

梅文杰, 黄锦汪, 胡曙光, 计亮年

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

关键词: 聚苯乙烯固载; 锰(Ⅲ)卟啉; 合成; 催化作用; 环己烷羟化

中图分类号: O612.01 文献标识码: A

在温和条件下, 细胞色素 P450 模拟体系催化分子氧对底物羟化的能力十分有限, 这与金属卟啉配合物周围缺少如天然细胞色素 P450 成键位置中由蛋白链折叠而形成的疏水性微环境有关. 高分子固载金属卟啉配合物中, 高分子载体表面基团可作为酶活性中心周围微环境的化学模拟, 有望提高金属卟啉配合物的催化活性, 因此, 高分子固载金属卟啉模拟细胞色素 P450 研究成为热门的研究课题, 但以分子氧为氧源的研究还很少报道. 曾报道了以醚键键合于聚苯乙烯的多种铁(Ⅲ)卟啉配合物的合成及其催化分子氧对环己烷的羟化作用^[1]. 最近, 又合成了聚苯乙烯固载锰(Ⅲ)卟啉配合物, 并研究了其催化分子氧对环己烷羟化作用活性, 发现这种微环境化学修饰方法对提高锰(Ⅲ)卟啉的催化活性更为有效.

1 实验部分

分别合成 5-(对羟基)苯基-10, 15, 20-三苯基卟啉^[2]及其锰(Ⅲ)配合物. 预先把 1.0 g 氯甲基化聚苯乙烯球(含氯 17%, 7% DVB 交联)在 DMF 中浸泡 24 h, 然后与 1.0×10^{-3} mol 锰(Ⅲ)卟啉和 0.5 g 无水碳酸钾混合在 20 mL DMF 中搅拌回流 48 h. 冷却, 抽滤. 再分别以水、3.0 mL/L HCl 和无水乙醇洗涤. 烘干后再以 THF 抽提至抽提液无色. 80.0 °C 下真空干燥得墨绿色聚苯乙烯固载锰(Ⅲ)卟啉 PS-Mn(HPTPP)Cl. 准确称取合成的 PS-Mn(HPTPP)Cl, 经灼烧、浓 HCl 溶解、定容后, 以 ICP (美国制造)测定锰含量, 由此推算 w (锰卟啉)为 0.193%.

催化反应在自制的有恒温夹套的反应器中进行, 恒温 $(30.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$. 催化体系中有催化剂 PS-Mn(HPTPP)Cl 0.54 g (锰(Ⅲ)卟啉含量 1.46×10^{-3} mmol), 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, 混合溶剂丙酮/水 ($V(\text{丙酮}) : V(\text{水}) = 9 : 1$) 5 mL, 纯氧 $(1.01 \times 10^2 \text{ kPa})$ 为氧源. 环己烷羟化产物的定量分析在岛津 GC-9A 型气相色谱仪上进行 (正戊醇为内标).

2 结果与讨论

锰(Ⅲ)卟啉固载于聚苯乙烯是通过锰(Ⅲ)卟啉的卟啉环上羟基苯基的羟基与氯甲基化聚苯乙烯的氯甲基上氯的反应而实现的. 采用 DMF 体系比 1, 2-二氯乙烷^[1]体系更为成功. 看来, 这与氯甲基化聚苯乙烯在 DMF 中溶胀程度较好、更有利于聚苯乙烯氯甲基与锰(Ⅲ)卟啉上苯羟基反应有关.

与未固载锰(Ⅲ)卟啉相比, 在 PS-Mn(HPTPP)Cl 的紫外-可见吸收光谱可观察到卟啉吸收峰的红移现象 (Soret 峰红移达 7 nm). 这是由于锰(Ⅲ)卟啉键合到聚苯乙烯后, 高分子链推电子作用引起的电子效应所致. 红外光谱中, 在 1200 cm^{-1} 附近可观察到归属于 C—O—C 伸缩振动谱带, 说明锰(Ⅲ)卟啉与聚苯乙烯是通过醚键共价结合的. PS-Mn(HPTPP)Cl 和非固载锰(Ⅲ)卟啉 Mn(HPTPP)Cl 催化分子氧对环己烷羟化作用的结果见表 1. 为方便比较, 表 1 中列入了固载铁(Ⅲ)卟啉 PS-Fe(HPTPP)Cl 的催化数据.

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29771034); 广东省自然科学基金资助项目 (970152)

收稿日期: 1999-11-23 作者简介: 梅文杰 (1972~), 男, 硕士研究生 通讯联系人: 黄锦汪, 计亮年.

表 1 聚苯乙烯固载金属卟啉催化环己烷羟化的结果

Tab 1 The results of hydroxylation of cyclohexane catalyzed by polystyrene-supported metalloporphyrins

催 化 剂	产 量/ 10^{-3} mmol		转 化 数(TO) ¹⁾
	环己醇	环己酮	
PS-Mn(HPTPP)Cl	14. 23	5. 60	13. 6
Mn(HPTPP)Cl ²⁾	4. 07	0. 056	2. 3
PS-Fe(HPTPP)Cl ³⁾	78. 8	27. 8	26. 7
Fe(HPTPP)Cl ³⁾	20. 7	6. 8	6. 9

1) 转化数(TO)= $n(\text{产物})/n(\text{催化剂})$; 2) $n(\text{Mn(HPTPP)Cl})=1.8\times10^{-3}\text{ mmol}$;

3) $n(\text{Mn(HPTPP)C})=4.0\times10^{-3}\text{ mmol}$.

从表 1 可见, PS-Mn (HPTPP) Cl 催化环己烷羟化具有较高的催化活性. 值得注意的是, 在相同的体系中, 虽然 PS-Mn (HPTPP) Cl 催化活性比 PS-Fe (HPTPP) Cl 低, 但与未固载的相应金属卟啉相比, 固载锰 (Ⅱ) 卟啉催化活性提高幅度 (5.9 倍) 比固载铁 (Ⅱ) 卟啉催化活性的提高幅度 (3.9 倍) 大得多. 显然, 通过高分子固载, 对金属卟啉的微环境进行修饰以提高金属卟啉催化活性的方法, 对锰 (Ⅱ) 卟啉更为有效. 以金属卟啉模拟细胞色素 P450 活性中心时, 与铁 (Ⅱ) 卟啉一样, 锰 (Ⅱ) 卟啉在催化循环过程中也会生成非活性的 $\mu\text{-oxo}$ 二聚体^[3], 但在 PS-Mn (HPTPP) Cl 中, 锰 (Ⅱ) 卟啉分子高度分散于聚苯乙烯表面, 从而避免了非活性物种的生成; 同时, 锰 (Ⅱ) 卟啉所处的疏水性高分子碳氢链也有利于底物分子与氧化高价锰卟啉活性中间体的结合. 研究表明, 这些都是 PS-Mn (HPTPP) Cl 具有较高催化活性的原因. 至于其催化活性提高幅度显著高于 PS-Fe (HPTPP) Cl 的其它原因, 正在进一步的研究中. 看来, 高分子固载锰 (Ⅱ) 卟啉模拟细胞色素 P450 催化分子氧对烷烃羟化作用是值得系统研究的体系.

参考文献:

[1] LIU Zhan-liang, HUANG Jin-wang, JI Liang-nian. The preparation of some polystyrene-supported porphyrination (Ⅱ) and their catalysis in hydroxylation of cyclohexane with molecular oxygen[J]. J Mol Catal(A): Chemical, 1996, 104: 193.

[2] 计亮年, 王文雄, 计晴, 等. 不对称铁卟啉的合成及其模拟细胞色素 P450 对环己烷羟化作用[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1992, 31(1): 52.

[3] TABISHI I. Reductive dioxygen activation by use of artificial P450 systems[J]. Coord Chem Rev, 1988, 86: 1.

Synthesis and Catalysis Property of
Polystyrene-supported Porphyrinatomanganese (Ⅱ)

MEI Wen-jie, HUANG Jin-wang^{*}, HU Shu-guang, JI Liang-nian

Abstract: Polystyrene-supported porphyrinatomanganese (Ⅱ, PS-Mn (HPTPP) Cl), was synthesized by the reaction of chloromethylated polystyrene with 5-(4-hydroxyl) phenyl-10, 15, 20-triphenyl porphyrinatomanganese (Ⅱ) in DMF. Its catalytic activity in hydroxylation of cyclohexane by the PS-Mn (HPTPP) Cl—O₂—ascorbate system has been studied. It is found that the method to enhance the catalytic activity of metalloporphyrin by preparing polymer-supported metalloporphyrin has more effect on porphyrinatomanganese (Ⅱ) than on porphyrinatoion (Ⅱ).

Keywords: polystyrene-supported; porphyrinatomagnese (Ⅱ); synthesis; catalysis; hydroxylation of cyclohexane

^{*} School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China
(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>