

金属离子在液相氧化中的催化作用

X. 过渡金属氯化物与简单配体原位形成的配合物

在环己烯氧化反应中的催化作用

叶兴凯 苏为平 马建伟 张素贤 吴 越

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

本文研究了由过渡金属氯化物(MnCl_2 、 FeCl_2 、 CoCl_2 、 CuCl)与 2,2'-二吡啶原位形成的配合物, 在环己烯氧化反应中的催化性能以及配体性质对所形成的配合物催化性能的影响。结果表明, 多种过渡金属氯化物可与 2,2'-二吡啶原位形成有催化活性的配合物, 其催化活性与金属离子性质、形成配合物能力以及配体性质有关。

关键词: 金属离子催化作用 液相氧化 环己烯氧化

在模拟生物氧化的研究中, 以及在烃类液相催化氧化反应中, 研究分子氧的催化活化和转移时, 对过渡金属卟啉类配合物的催化作用进行了广泛的研究^[1], 但对由过渡金属盐(例如氯化物)与非卟啉类简单配体组成的催化体系, 特别是能在原位形成具有催化活性的配合物的体系, 却研究得不多。我们在金属离子在液相氧化中的催化作用系列研究中发现, 低价过渡金属氯化物(MCl_x , $x=1$ 或 2)可与 2,2'-二吡啶(bipy)在液相氧化中原位形成催化活性配合物。本文将在环己烯液相氧化反应中, 系统地研究过渡金属氯化物与 bipy 以及其他配体, 原位形成催化活性配合物的可能性及所形成配合物的催化行为。

实 验 部 分

一. 原料

过渡金属氯化物($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 CoCl_2 、 CuCl)以及作为配体的 2,2'-二吡啶(bipy)、邻菲罗啉(o-phen)、吡啶(py)、哌啶(pip)、咪唑(Im)、酞菁(Pc)均为分析纯试剂, 用前未经纯制; 环己烯经用含有硫酸的硫酸亚铁溶液处理脱出过氧化氢物^[2], 在氮气保护下储于冰箱中备用; 苯和二氯甲烷用前经分子筛干燥。

二. FeCl_2 / bipy 和 CuCl / bipy 配合物的合成:

将摩尔比为 1 : 1 的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 bipy 溶于二氯甲烷中, 在 N_2 气下于室温搅拌 4 小时, 待 FeCl_2 完全溶解后, 于室温下蒸发得红紫色片状晶体, 真空干燥; 将 bipy 的乙醇溶液加入到 CuCl 乙醇-水溶液中(CuCl / bipy = 1 : 1), 于室温下搅拌 10 小时得兰色沉淀, 过滤后用乙醇、乙醚洗涤沉淀, 再溶于乙醇中进行结晶, 得绿兰色晶体, 真空干燥。

三. 催化氧化反应:

由过渡金属氯化物与 bipy 原位形成的配合物催化环己烯液相氧化反应的典型操作是, 在恒

温夹套反应瓶中,将 0.05mmol 的 MCl_x 与 0.05mmol bipy 同时加入到环己烯与苯(1:1, 总体积为 5ml)混合液中,在 60℃ 下,于常压氧气氛中进行,跟踪氧的消耗,直至反应进行到氧的吸收接近停止时,分析产物。

四.产物分析:

环己烯氧化产物环己烯醇、环己烯酮、环己烯氧化物,以溴代苯为内标,在 1m×2mm 填充涂有 15%硅酮的 DC550 白色担体的分离柱上,用氢火焰桥测器进行分析。结果由微处理机给出。环己烯基过氧化物含量由碘法测定。

五.光谱测定:

催化剂的光谱在 Speccord UV-Visible 分光光度计上进行。

结 果 与 讨 论

实验结果指出,在低价过渡金属氯化物,如 $CuCl$ 和 $MnCl_2$ 单独存在时,在所考察的反应时间,金属氯化物在反应液中不溶解,反应液始终未发生颜色变化,并观察不到氧的吸

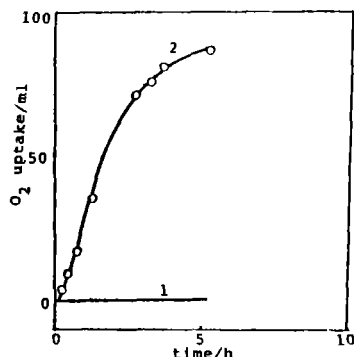


图 1 不同 $CuCl$ 催化体系时环己烯氧化动力学曲线(50℃)

Fig. 1 Kinetic curves of oxidation of cyclohexene in the presence of different catalytic systems of $CuCl$

catalyst: 1. $CuCl$; 2. $CuCl$ / bipy ($CuCl$: 0.2mmol, bipy: 0.2mmol);

reaction solution: 5ml (cyclohexene / benzene = 1 : 1);

reaction temperature: 50℃

表 1 各种金属氯化物与 bipy 催化的环己烯液相氧化

Table 1 Catalytic Oxidation of Cyclohexene by Various Metal Chlorides with 2,2'-Bipyridine in Liquid Phase(60℃)

catalytic system	induction period (min)	reaction time (h)	conversion ^a of I (%)	selectivity(%) ^a			
				II	III	IV	V
$FeCl_2$ / bipy [*]	47	22	36.7	1.4	18.4	78.7	1.5
$FeCl_2$ / bipy	45	15	44.4	1.7	19.9	76.5	1.9
$MnCl_2$ / bipy	60	21	40.5	2.2	26.1	68.5	3.2
$CoCl_2$ / bipy	300	9	20.1	0.7	10.6	77.3	11.4
$CuCl$ / bipy	5~6	8	24.2	2.3	16.8	70.1	10.7
$CuCl$ / bipy [*]	6	10	26.5	2.5	17.1	74.8	5.7

^{*} synthetic complex before use;

a: I: cyclohexene; II: cyclohexene oxide; III: cyclohexenol;

IV: cyclohexenone; V: cyclohexene hydroperoxide

Reaction time was determined according to that the oxygen absorption was nearly stop.

MCl_x ($x=1\sim2$):0.05mmol; bipy:0.05mmol; cyclohexene+benzene=5ml(1:1)

收。表明, 仅有金属氯化物时, 环己烯不能为分子氧所氧化。相反, 如在相同的反应条件下, 向含有 CuCl 的反应液中加入 bipy ($\text{CuCl} / \text{bipy} = 1:1$) 时, 仅经 5~6min 即可观察到反应液由无色变成兰色, 随之氧的吸收开始(见图 1), 并可检测到环己烯氧化产物的生成。实验表明, 对于 $\text{CuCl} / \text{bipy}$ 和 $\text{FeCl}_2 / \text{bipy}$ 体系, 其催化活性和产物分布与预先合成的相应配合物的相近(见表 1)。表明, 只有当过渡金属氯化物与 bipy 同时存在时, 可能在反应过程中原位形成了催化活性配合物。

一. 不同金属离子的催化活性:

在相同的反应条件下, 分别考察了 $\text{MnCl}_2 / \text{bipy}$ 、 $\text{FeCl}_2 / \text{bipy}$ 、 $\text{CoCl}_2 / \text{bipy}$ 和 $\text{CuCl} / \text{bipy}$ 的催化活性。由图 2 和表 1 的实验结果表明, 不同金属离子与 bipy 组成的催化体系, 在环己烯液相氧化反应中, 具有不同的催化行为: 反应诱导期不同: 在 $\text{CuCl} / \text{bipy}$ 作用下反应诱导期最短, 仅 5~6min; 而在 $\text{CoCl}_2 / \text{bipy}$ 情况下, 反应诱导期长达 5 小时。这可能与不同金属离子与 bipy 形成配合物的能力不同有关。此外, 催化活性不同: 在 $\text{MnCl}_2 / \text{bipy}$ 和 $\text{FeCl}_2 / \text{bipy}$ 情况下, 虽然反应诱导期长于 $\text{CuCl} / \text{bipy}$ 体系, 但却具有相对高的催化活性。

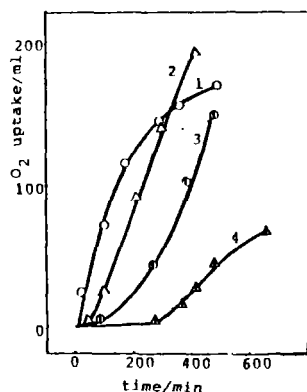


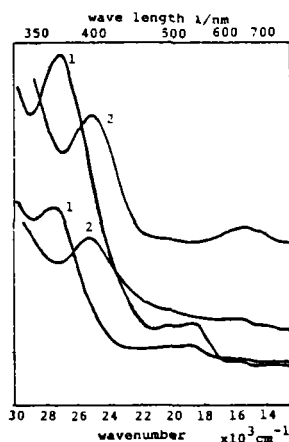
图 2 在不同金属离子 / bipy 存在下环己烯氧化动力学曲线(60℃)

Fig.2 Kinetic curves of cyclohexene oxidation in the presence of various metal ions / bipy
reaction solution: (cyclohexene / benzene = 1 : 1) 5ml;
reaction temperature: 60℃
1. CuCl ; 2. MnCl_2 ; 3. FeCl_2 ; 4. CoCl_2

列于表 1 的结果指出, 在所研究的催化体系作用下, 环己烯氧化产物, 主要是环己烯酮、环己烯醇和环己烯基过氧化氢物。由此可见, 环己烯氧化反应是按着配位-链锁机理进行⁽²⁾。因此, 可认为, 由 Mn 、 Fe 、 Co 、 Cu 氯化物与 bipy 原位形成的配合物, 同样具有自动氧化催化特征^(2,3)。

二. 催化活性配合物的形成

为证实在反应过程中过渡金属离子与 bipy 原位形成配合物, 分别测定了反应液的吸收光谱。如图 3 所示, 在 $\text{FeCl}_2 / \text{bipy}$ 和 $\text{CuCl} / \text{bipy}$ 体系情况下, 分别在波长 364, 535nm(图 3 曲线 1)和 398, 580-700nm(图 3 曲线 2)处有吸收峰出现。由于 bipy 是一种既有给电子能力, 又具有可接受电子的 π^* 轨道的配体, 上述吸收峰可用来表征由金属离子的 d 电子向配体 bipy 的 π^* 轨道转移并形成了配合物⁽⁴⁾。由图 3 还可看出, 由反应液所测得的 $\text{FeCl}_2 / \text{bipy}$ 和 $\text{CuCl} / \text{bipy}$ 体系的吸收光谱, 分别与预先合成的相应配合物的光谱(图 3 曲线 1' 和 2')相一致。据此可推测, 在环己烯液相氧化反应中, 催化活性配合物乃是由低价过渡金属氯化物与 bipy 在反应过程中原位形成的。

图3 $MCl_x/bipy$ 体系的可见光谱Fig. 3 Visible spectra of $MCl_x/bipy$ system1: $FeCl_2/bipy$, after reaction;1': $FeCl_2/bipy$, synthesized;2: $CuCl/bipy$, after reaction;2': $CuCl/bipy$, synthesized

三. 各种配体对原位形成的配合物催化活性的影响:

为了比较配体对原位形成的配合物催化活性的影响, 在 $Mn/L=1:1$ 的情况下, 考察了多种含 N 原子的单齿配体(py、Im、pip)、双齿配体(bipy、o-phen)以及四齿配体(Pc)与 $MnCl_2$ 组成的催化体系的催化活性。由表 2 所列实验结果可见, 不同配体对 Mn/L 催化活性有显著影响。在单齿配体情况下, 以 pip 为配体的催化体系时的反应诱导期较短, 其催化活性相对较高。而在 py 和 Im 存在时, 反应诱导期较长, 而且 Mn/Im 催化性较低。在双齿配体 bipy 和 o-phen 体系中, 虽然二者均为含两个 N 原子的稠环碱, 并能与金属离子形成配合物, 但 $Mn/o-phen$ 的催化活性显著低于 $Mn/bipy$ 。由于这两种配体的给电子能力相近, 因此, 可以认为, 由这两种配体与 $MnCl_2$ 组成的催化体系的催化活性, 主要由其空间位阻所决定。当用 Pc 作为配体时, 反应诱导期较长, 但却有较高的催化活性, 这可能与钛菁环呈平面型有关⁽⁵⁾。

表 2 不同配体对 Mn/L 体系催化性能的影响

Table 2 Effect of Various Ligand on the Catalytic Behaviour

catalytic system	induction period (min)	reaction time (h)	conversion ^a of I (%)	selectivity(%) ^a			
				II	III	IV	V
Mn/Im	150	13	11.5	—	11.3	61.8	26.9
Mn/py	280	14	38.7	—	12.7	56.8	30.0
Mn/pip	40	12	36.5	—	11.6	54.4	34.0
$Mn/bipy$	60	21	40.5	2.2	20.1	68.5	3.2
$Mn/o-phen$	420	14	13.9	—	27.2	61.7	11.2
Mn/Pc	210	6	39.4	—	36.0	57.3	6.6

Reaction conditions are the same as the table 1;

a: I: cyclohexene; II: cyclohexene oxide; III: cyclohexenol;

IV: cyclohexenone; V: cyclohexene hydroperoxide

在所研究的配体碱性与 $MnCl_2/L$ 的催化活性之间并不存在简单的线性关系。这是因为在催化体系中, 催化剂的催化活性, 不仅与配体的给电子能力, 而且还与其几何结构有关。如果将在不同 Mn/L 作用下的环己烯氧化初始速度及诱导期与相应配体碱性作图, 可以看到, 在催化

行为与配体碱性之间有一定关系(见图 4)。对双齿配体 bipy 和 *o*-phen, 情况较复杂, 可能由于空间位阻所致。对于单齿配体而言, 反应诱导期随配体碱性增大而变短, 反应初始速度却随之增加。这可归因于配体给电子增加, 有利于金属离子与配体原位形成配合物, 从而有利于分子氧的活化并加速环己烯氧化反应的引发。

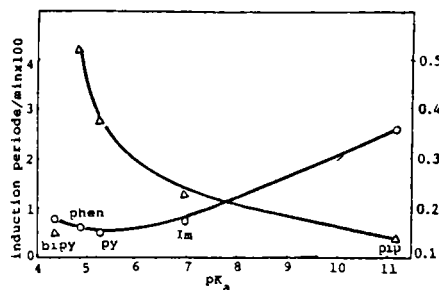


图 4 在 MnCl_2/L 体系中配体的碱性对反应诱导期和初始反应速度的影响

Fig. 4 Effect of the basicity of ligands in $\text{MnCl}_2/\text{bipy}$ system on the

induction period and initial rate of reaction

Reaction conditions are the same as table 2.

induction period (Δ); initial rate ($\odot$)

四. $\text{MnCl}_2/\text{bipy}/\text{L}$ 体系的催化活性

在反应条件相同时, 考察了由 bipy 分别与 py、Im、pip、*o*-phen 组成的双配体对 $\text{MnCl}_2/\text{bipy}/\text{L}$ (1:1:1, L=py、Im、pip、*o*-phen) 催化性能的影响。列于表 3 数据指出, 当用 py 或 pip 作为第二种配体时, 其催化活性的增加和反应诱导期的减小均很明显。当只用单一的 py 或 pip 为配体时, 反应诱导期分别为 280 和 60min, 而当二者分别与 bipy 同时存在时, 环己烯氧化反应仅经 40min 即可被引发。这可能由于 py 或 pip 与 bipy 共存时, 再与金属离子配位产生共协效应, 有利于反应的引发所致。

表 3 $\text{MnCl}_2/\text{bipy}/\text{L}$ 体系的催化活性

Table 3 Catalytic Activity of $\text{MnCl}_2/\text{bipy}/\text{L}$ System

catalytic system	induction period (min)	reaction time (h)	conversion ^a of I (%)	selectivity(%) ^a			
				II	III	IV	V
Mn / bipy / phen	470	22	23.3	0	29.7	68.4	1.9
Mn / bipy / Im	225	26	30.0	0.6	22.6	74.0	0
Mn / bipy / pip	40	21	45.1	1.1	21.9	76.1	0.9
Mn / bipy / py	45	20	49.2	1.8	27.6	69.0	1.6

Reaction conditions are the same as table 1;

a: I: cyclohexene; II: cyclohexene oxide; III: cyclohexenol;

IV: cyclohexenone; V: cyclohexene hydroperoxide

参 考 文 献

- (1) 吴 越、叶兴凯、赵德超,金属有机化学进展, 化工出版社, 234-257(1987).
- (2) 叶兴凯、韩富荣、张素贤、曲淑华、吴 越, 应化集刊, **19**, 1(1982).
- (3) 叶兴凯、陈 勤、吴 越, 催化学报, **5**(4), 303(1984).
- (4) K.Ohkubo, Kazumasa Miyata, *Oxidn. Comm.*, **8**(3-4), 277(1985 / 1986).
- (5) 吴 越、叶兴凯、张长安, 化学通报, (1), 1(1988).

**CATALYTIC ACTION OF METAL IONS IN
THE LIQUID PHASE OXIDATION
X. CATALYTIC ACTION OF TRANSITION METAL CHLORIDES WITH 2,2'-
BIPYRIDINE IN THE OXIDATION OF CYCLOHEXENE**

Ye Xingkai Su Weiping Ma Jianwei Zhang Suxian Wu Yuc
(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022*)

The catalytic action of transition metal chlorides (MnCl_2 , FeCl_2 , CoCl_2 , CuCl) with 2,2'-bipyridine in the liquid phase oxidation of cyclohexene was investigated. It was found that the catalytic activity, the induction period, the product distribution and the electronic spectra of catalyst system (MCl_x / bipyridine) were similar with that of the corresponding synthetic complexes $\text{M}(\text{bipy})_n$. The experimental result clearly indicated that transition metal chlorides can react with bipyridine during the reaction and form a complex in situ which have catalytic activity for the oxidation of cyclohexene.

The experimental result concerning the effect of various ligands on the catalytic activity showed that the catalytic activity of complex formed in situ relates with the basicity of ligands, and that the catalytic system consisted of mixed ligands (bipy with py or pip) is more active than that of catalytic system with single ligand (bipy or py or pip).

Keywords: catalytic action of metal ion liquid phase oxidation cyclohexene oxidation