

不同取代基铁卟咯配合物对苯乙烯的催化氧化

阳 红 邹怀波 汪华华 杨书宝 章 浩 刘海洋*

(华南理工大学化学系, 广州 510641)

摘要: 合成了 4 种具有不同推-拉电子强度取代基的铁卟咯配合物, 并通过紫外, 核磁, 质谱等手段对化合物进行了表征。考察了在乙腈溶液中, 以叔丁基过氧化氢(TBHP), 亚碘酰苯(PhIO), 双氧水(H_2O_2)为氧源时, 4 种不同取代基铁卟咯配合物对于苯乙烯的催化氧化效果, 并考察了咪唑作为轴向配体时对反应的影响。结果表明, 产物的产率与氧源, 催化剂和轴向配体均有关。以 TBHP 为氧源时, 苯甲醛为主要产物; 以 PhIO 作为氧源时, 主要产物则为环氧苯乙烯; 而当氧源为 H_2O_2 时, 4 种铁卟咯均不能有效地催化苯乙烯氧化。使用不同的氧源时, 4 种铁卟咯展现不一样的催化活性顺序, 其催化过程可能涉及自由基和高价态的 Fe(V)-oxo 卟咯。铁卟咯能与咪唑形成 1:2 的配合物, 在催化体系中加入咪唑后, 在不同的氧源条件下, 咪唑对于反应产物的分布影响不同。

关键词: 卟咯; 铁; 催化氧化; 氧化剂; 苯乙烯; 轴向配体

中图分类号: O614.7+11 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)05-0968-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.141

Catalytic Styrene Oxidation by Iron Corroles Bearing Different Substituents

YANG Hong ZOUHuai-Bo WANG Hua-Hua YANG Shu-Bao ZHANG Hao LIU Hai-Yang*

(Department of Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Four *meso*-substituted iron(IV) corroles having different number of pentafluorophenyl or phenyl groups were synthesized and characterized by UV-Vis, NMR and MS. The catalytic styrene oxidation by these iron corroles using *tert*-butyl hydroperoxide (TBHP), iodosylbenzene (PhIO), hydrogen peroxide (H_2O_2) in acetonitrile was investigated. The effect of imidazole as axial ligand on the catalytic oxidation was also examined. The results indicate that the yields of the products depend on oxidants, catalysts and axial ligand. For TBHP, benzaldehyde is the major product. Styrene epoxide is the major product when using PhIO oxidant. All iron(IV) corroles studied cannot effectively catalyze styrene oxidation by using H_2O_2 . Four iron corroles exhibit different activity order when using different oxidants, and the catalytic process may involve free radical and Fe(V)-oxocorrole species. The axial coordination of **F₁₅C-Feby** imidazole gives 1:2 complexes. Also, axial ligand imidazole has different effect on the oxidation product distribution when using different oxidants.

Key words: corroles; iron; catalytic oxidation; oxidants; styrene; axial ligand

金属卟啉配合物是一类重要的仿生催化剂, 在各类反应中有广泛的应用, 如催化氧化反应^[1-3], 羟基化反应^[4-5], 环丙烷化反应^[6-7], 氮杂环丙烷化反应^[8-9]。作为金属卟啉的类似物, 金属卟咯配合物在催化性

质方面有着许多相似之处。如金属卟咯配合物能应用于催化氧化反应^[10-12], 催化环丙烷化反应^[13,14]和二氧化碳的共聚反应^[15]。在金属卟咯中, 锰卟咯的催化氧化反应已有较多的报道^[16-19], 而铁卟咯在催化氧化

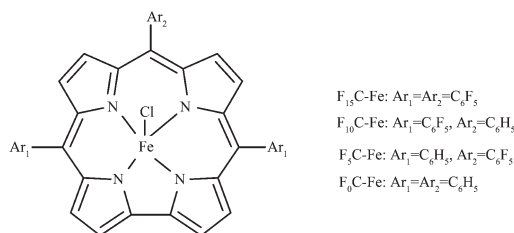
收稿日期: 2015-01-30。收修改稿日期: 2015-03-29。

国家自然科学基金(No.21171057, 21371059)与广东省自然科学基金(No.10351064101000000)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: chhyliu@scut.edu.cn, Tel: +86-020-22236805; 会员登记号: S06N7589M1006。

领域中的研究较少。最早关于铁卟咯作为催化剂催化氧化有机反应的报道出现在 1999 年, Gross 课题组^[10]发现铁卟咯在以 PhIO 为氧源时, 对苯乙烯的环氧化和苯乙烷的羟基化, 尤其对苯乙烯有较好的催化氧化效果。但在随后的 10 年中, 铁卟咯的催化氧化反应似乎并未引起人们的足够重视。2010 年, Bandyopadhyay 课题组^[20-22]发现利用叔丁基过氧化氢(TBHP)为氧源时, 铁卟咯对烯烃和烷烃均有很好的

催化活性。其中, 铁卟咯通过与 TBHP 作用产生叔丁氧自由基实现对底物的氧化。我们课题组对锰卟咯配合物的催化氧化反应做过一些研究^[23-25]。本工作合成了 4 种不同取代基的铁卟咯(示意图 1), 并以苯乙烯为底物, 利用 TBHP, PhIO, H_2O_2 为氧源, 考查了它们的催化氧化活性。此外, 还探讨了咪唑作为轴向配体对其催化氧化反应的影响。



Scheme 1 Structures of iron(IV) corrole complexes

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

试剂: 四水氯化亚铁($FeCl_2 \cdot 4H_2O$); 氯化钠、N,N-二甲基甲酰胺、乙腈、二氯甲烷、正己烷、甲醇(分析纯, 广州化学试剂厂); 苯乙烯(99.5%, 成都西亚试剂); 氯苯(分析纯, 成都西亚试剂); 苯甲醛(色谱纯, 成都西亚试剂); 苯乙醛(95%, 成都西亚试剂); 环氧苯乙烷(98%, 成都西亚试剂)。

仪器: 紫外可见分光光度计 (Lab Tech Blue Star, 北京); 核磁共振仪 (Bruker AVANCE Digital 400MHz, 德国); 质谱仪 (Bruker Daltonics Esquire HCT Plus Mass Spectrometer); 气相色谱仪 (Echrom A 90, 广州); 集热式恒温加热磁力搅拌器 (DF-101S, 巩义)。

1.2 铁卟咯配合物

卟咯配体的合成参照我们早前的文献步骤^[26-27]。铁卟咯配合物的制备按常规方法^[15,28], 通过相应的卟咯配体与 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (物质的量之比为 1:20) 在 20 mL 的 DMF 中回流反应 1.5 h 制得。合成的粗产品通过硅胶柱层析分离($CH_2Cl_2/MeOH$, 98:2, V/V), 收集棕颜色的一段主要产物, 将收集到的产物溶于 20 mL 的二氯甲烷中并用 7% 的盐酸溶液洗 (15 mL $\times$ 3), 用无水硫酸钠干燥, 过滤, 蒸去溶剂, 经过重结晶后得到棕色铁卟咯配合物。产率均为 80% 以上。铁卟咯配合物的表征数据如下:

5,10,15-tris(pentafluorophenyl) iron(IV)corrole, $F_{15}C-Fe$. 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ -2.38 (s, 4H, β -pyrrolic), -10.75 (s, 2H, β -pyrrolic), -34.02 (s, 2H, β -pyrrolic); ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 376 MHz): δ -156.08 and -163.87 (*o*-5,15-F, 4F), -160.26 (*o*-10-F, 2F), -162.36 (*m*-10-F, 2F), -166.08 and -166.26 (*m*-5,15-F, 4F), -168.91 and -169.04 (*p*-5,10,15-F, 3F); UV-Vis (CH_3CN): λ_{max}/nm ($lg[\epsilon/(L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})]$) = 364 (4.60), 397 (4.66); MS (MALDI-TOF): Calcd. 848.99 for $[M-Cl]^+$, Found 848.95.

5, 15-bis(pentafluorophenyl)-10-(phenyl) iron(IV) corrole, $F_{10}C-Fe(IV)$. 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 21.97 (s, 2H, *o*-10-phenyl), 21.63 (s, 2H, *m*-10-phenyl), 16.71 (s, 1H, *p*-10-phenyl), -1.23 (s, 2H, β -pyrrolic), -3.02 (d, 2H, β -pyrrolic), -16.15 (s, 2H, β -pyrrolic), -36.99 (s, 2H, β -pyrrolic); ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 376 MHz): δ -153.51 and -161.71 (*o*-5,15-F, 4F), -167.39 (*m*-5,15-F, 4F), -167.62 (*p*-5,15-F, 2F); UV-Vis (CH_3CN): λ_{max}/nm ($lg[\epsilon/(L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})]$) = 361 (4.57), 389 (4.60), 635 (3.61); MS (MALDI-TOF): Calcd. 759.03 for $[M-Cl]^+$, Found 758.98. HRMS (ESI): Calcd. 759.033 0 for $C_{37}H_{13}F_{10}FeN_4^+$ $[M-Cl]^+$, Found 759.032 6.

5, 15-bis(phenyl)-10-(pentafluorophenyl) iron(IV) corrole, $F_5C-Fe(IV)$. 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 23.96 (s, 2H, *o*-5-phenyl or *o*-15-phenyl), 22.83 (s, 2H, *o*-5-phenyl or *o*-15-phenyl), 18.93 (s, 2H, *p*-5-phenyl and

p-15-phenyl), 2.32 (s, 2H, *m*-5-phenyl or *m*-15-phenyl), 2.01 (s, 2H, *m*-5-phenyl or *m*-15-phenyl), -2.06 (s, 2H, β -pyrrolic), -2.15 (s, 2H, β -pyrrolic), -8.80 (s, 2H, β -pyrrolic), -38.23 (s, 2H, β -pyrrolic); ^{19}F NMR (CDCl_3 , 376 MHz): δ -158.41 and -166.31 (*o*-10-F, 2F), -165.65 (*p*-10-F, 1F), -171.67 (*m*-10-F, 2F); UV-Vis (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\lg[\varepsilon / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})]$) = 360 (4.48), 400 (4.55), 637 (3.60); MS (MALDI-TOF): Calcd. 669.08 for $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, Found 669.04. HRMS (ESI): Calcd. 669.080 1 for $\text{C}_{37}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{FeN}_4^+ [\text{M}-\text{Cl}]^+$, Found 669.079 6.

5,10,15-tris(phenyl) iron(IV) corrole, $\text{F}_0\text{C}-\text{Fe}(\text{IV})$. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 24.78 (s, 2H, *o*-phenyl), 23.61 (s, 2H, *o*-phenyl), 22.77 (s, 2H, *o*-phenyl), 19.32 (s, 2H, *p*-phenyl), 17.04 (s, 1H, *p*-phenyl), 6.15 (s, 2H, β -pyrrolic), -2.39 (s, 2H, *m*-phenyl), -2.52 (s, 2H, *m*-phenyl), -3.49 (s, 1H, *m*-phenyl), -3.61 (s, 1H, *m*-phenyl), -5.52 (s, 2H, β -pyrrolic), -6.70 (s, 2H, β -pyrrolic), -40.18 (s, 2H, β -pyrrolic); UV-Vis (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\lg[\varepsilon / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})]$) = 356 (4.47), 403 (4.54), 638 (3.63); MS (MALDI-TOF): Calcd. 579.13 for $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, Found 579.09 for $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

1.3 催化实验

取 1 mmol 的苯乙烯于 10 mL 的磨口试管中, 加入 2 mL 的乙腈、1 μmol 催化剂、0.1 mmol 氧源,

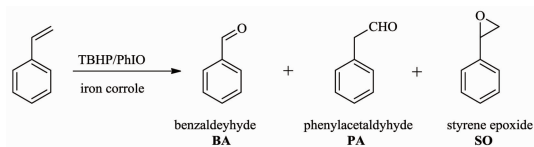
在室温下磁力搅拌一段时间。反应完成后, 加入 5 μL 的氯苯(内标), 混合均匀后, 取 1 μL 的溶液注入气相色谱中进行产物分析。根据内标法计算产物的产率。

2 结果与讨论

2.1 苯乙烯的催化氧化

将合成的 4 种不同电子特征的铁咔咯($\text{F}_{15}\text{C}-\text{Fe}$ (IV)、 $\text{F}_{10}\text{C}-\text{Fe}$ (IV)、 $\text{F}_5\text{C}-\text{Fe}$ (IV)、 $\text{F}_0\text{C}-\text{Fe}$ (IV)) 在乙腈溶液中催化氧化苯乙烯, 在催化反应中, 我们使用了 3 种常见的氧源: TBHP, PhIO, H_2O_2 。结果发现, 当 H_2O_2 作为氧源时, 在 6 h 之内, 4 种铁咔咯均几乎不能催化氧化苯乙烯。而以 TBHP 和 PhIO 为氧化剂时, 通过气相色谱分析可得到 3 种氧化产物: 苯甲醛、苯乙醛、环氧苯乙烷(示意图 2)。图 1 是在以 $\text{F}_{15}\text{C}-\text{Fe}$ 作为催化剂, TBHP 和 PhIO 分别作为氧源时反应的产率随时间变化的关系图。由图可知当氧源为 TBHP 时, 苯甲醛的产率大大高于苯乙醛及环氧苯乙烷, 而当 PhIO 作为氧源时, 主产物为环氧苯乙烷, 并伴随少量的苯甲醛及苯乙醛生成。TBHP 和 PhIO 作为氧源时产物总产率均在 2 h 之内迅速增加, 3 h 后总产率上升减缓。本文将催化实验反应时间固定在 6 h。

表 1 总结了使用 TBHP 和 PhIO 时, 4 种铁咔咯催化苯乙烯氧化反应的数据。当 TBHP 作为氧源时, 铁咔咯对苯乙烯均表现出良好的催化性能, 主要产



Scheme 2 Catalytic oxidation of styrene by iron corroles

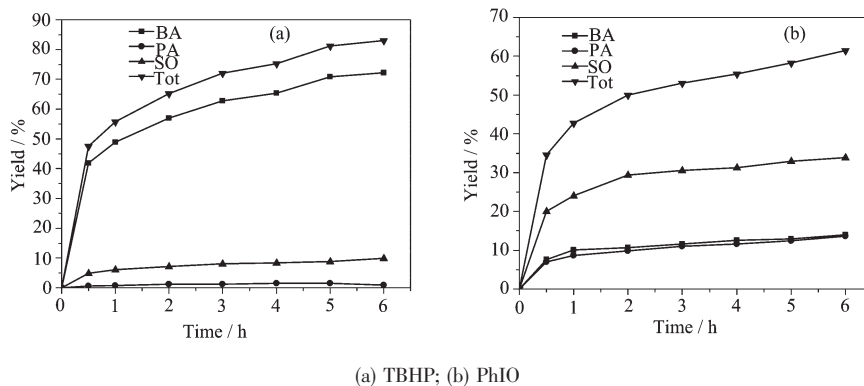


图 1 不同氧源时 $\text{F}_{15}\text{C}-\text{Fe}$ 催化苯乙烯氧化产率随时间变化

Fig.1 Yield vs time plot of $\text{F}_{15}\text{C}-\text{Fe}$ catalyzed styrene oxidation with different oxidants

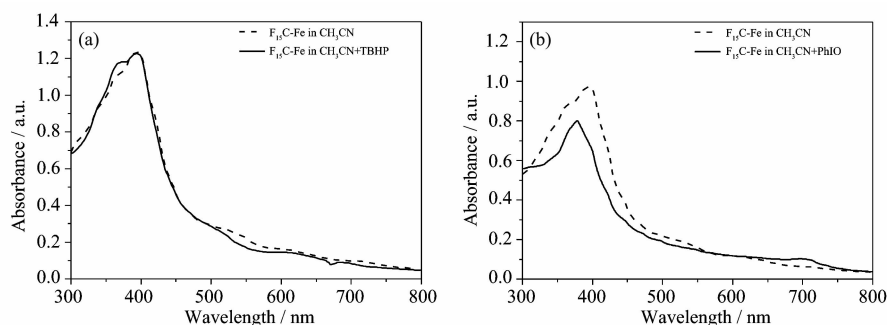
表 1 在 TBHP 和 PhIO 作为氧源时铁卟啉催化氧化苯乙烯反应的产率
Table 1 Ironcorroles catalyzed oxidation styrene by using TBHP and PhIO in CH₃CN

Oxidant	Catalyst	Yield / %				SO Selectivity / %
		BA	PA	SO	Total	
TBHP	F₁₅C-Fe	72(42)	1(2)	10(16)	83(60)	12(27)
	F₁₀C-Fe	64(41)	1(2)	8(13)	73(56)	11(23)
	F₅C-Fe	57(41)	1(1)	5(9)	63(51)	8(18)
	F₀C-Fe	55(38)	1(1)	4(9)	60(48)	7(19)
PhIO	F₁₅C-Fe	14(8)	14(14)	34(35)	62(57)	55(61)
	F₁₀C-Fe	13(7)	9(10)	26(29)	48(46)	54(63)
	F₅C-Fe	11(5)	9(11)	34(36)	54(52)	63(69)
	F₀C-Fe	10(5)	23(25)	50(53)	83(83)	60(64)

Note: Reaction time: 6 h; The molar ratio of catalyst/oxidant/styrene: 1:100:1000; Yields are based on concentration of oxidant; Yields in parentheses were obtained in argon condition; Selectivity of SO is the percentage of SO in total products

物均为苯甲醛, 同时也有苯乙醛和环氧苯乙烷的生成。催化活性大小顺序依次为: **F₁₅C-Fe** > **F₁₀C-Fe** > **F₅C-Fe** > **F₀C-Fe**。由此可知在 Iron corrole/TBHP/CH₃CN 体系中, 更缺电子的铁卟啉表现出更高的催化活性。苯甲醛的形成涉及到苯乙烯中烯烃 C-C 键的断裂, 是催化反应中有分子氧参与的自由基反应生成的过氧苯乙烷裂解得到的产物; 环氧苯乙烷和苯乙醛通常是高价态金属-氧活性中间体与底物直接发生氧原子转移反应的产物^[16,23,29]。当催化氧化反

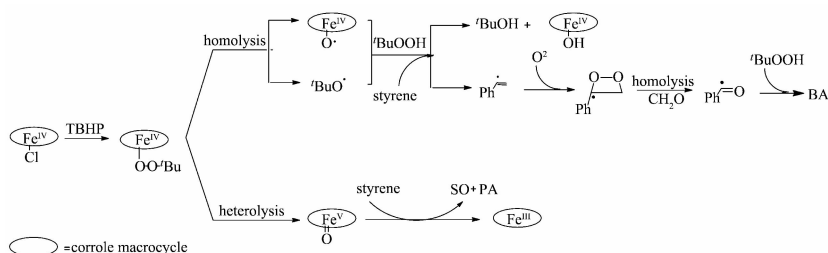
应在氩气条件下进行时, 苯甲醛的产率大大下降(表 1, 括号内产率), 因此, 苯甲醛的形成可能是由于经历一个氧气参与的自由基机理。在氩气气氛中, 苯甲醛产率仍然是主要产物, 可见以 TBHP 为氧源时, 自由基途径占主导作用。没有底物时, 在铁卟啉(**F₁₅C-Fe**) 中加入 TBHP 前后的紫外可见光谱未发生大的改变(图 2a), 表现为四价铁卟啉特征图。可以认为催化剂与 TBHP 作用后形成了 corrole-Fe(IV)-O-O-Bu 物种^[17]。corrole-Fe(IV)-O-O-Bu 中的 O-O 键会发生均



(a) TBHP(8.5 equivalents); (b) PhIO (10 equivalents)

图 2 **F₁₅C-Fe** 乙腈溶液中加入不同氧源时紫外谱图变化

Fig.2 UV-Vis spectral changes of **F₁₅C-Fe** ($3.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in CH₃CN upon the addition of oxidants



Scheme 3 Plausible mechanism for the oxidation of styrene in Iron corrole/TBHP/CH₃CN system

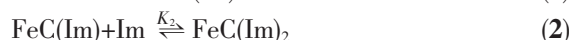
裂与异裂的竞争反应,均裂产生自由基,生成主产物为苯甲醛;异裂产生高价态的铁(V)-氧物种,生成环氧苯乙烷以及苯乙醛。以 TBHP 为氧源时,催化氧化的反应机理见示意图 3。

当以 PhIO 为氧源时,四种铁咪唑催化的主要产物均为环氧苯乙烷,它选择性均超过 50%。催化活性大小顺序依次为: $\text{F}_0\text{C-Fe} > \text{F}_{15}\text{C-Fe} > \text{F}_5\text{C-Fe} > \text{F}_{10}\text{C-Fe}$ 。值得注意的是,在 PhIO 为氧源体系中,除了 $\text{F}_{15}\text{C-Fe}$,铁咪唑的催化活性随着取代基吸电子能力的减弱呈上升趋势。在氩气气氛中,苯甲醛的产率均显著下降,环氧苯乙烷略有所上升,证明了苯甲醛的形成与氧气参与的自由基反应机理有关。在铁咪唑中加入 PhIO 后, Soret 带蓝移到 379 nm,表明有新物种产生。锰咪唑与 PhIO 反应可形成活性中间体 Mn(V)-oxo 咪唑^[13,26],推测铁咪唑与 PhIO 可能也生成了 Fe(V)-oxo 咪唑活性物种,导致其相互作用后电子光谱显著蓝移。尽管密度泛函理论(DFT) 计算证明 Fe(V)-oxo 咪唑这种中间体是存在的^[30],但由于其活泼性,目前尚无捕获到该物种的确切实验证据。以 PhIO 为氧源时,可能的催化氧化机理如示意图 4 所示。铁咪唑与 PhIO 作用后先生成 Fe(V)-oxo 咪唑活性物种, Fe(V)-oxo 咪唑直接与底物发生氧原子转移反应(OAT)而生成主产物环氧苯乙烷和苯乙醛或通过空气中的氧气参与的自由基反应生成苯甲醛产物。有趣的是,如果 Fe(V)-oxo 咪唑是活性中间体,缺电子的 $\text{F}_{15}\text{C-Fe}$ 应该有最高的反应活性,但催化数据显示 $\text{F}_0\text{C-Fe}$ 的催化活性却最高。以 PhIO 为氧源时,锰咪唑催化苯乙烯氧化也观察到类似现象,这种现象被解释为是 Mn(V)-oxo 发生了歧化反应,生成了更高价态的 Mn(VI)-oxo 活性物种所导致^[23,31-32]。据此,可以认为本催化体系也有类似现象,即富电子的铁

咪唑容易发生歧化反应生成更高价的 Fe(VI)-oxo 咪唑,从而导致更高的环氧苯乙烷催化产率。而对于 $\text{F}_{15}\text{C-Fe}$ 的催化活性仅次于 $\text{F}_0\text{C-Fe}$ 的催化活性,这可能与其强吸电子性质有关。

2.2 轴向配体咪唑对催化反应的影响

在金属咪唑的催化氧化研究中,咪唑经常被用作轴向配体^[18,33-34]。为初步考察轴向配体对铁咪唑催化氧化反应的影响,本工作选择以 $\text{F}_{15}\text{C-Fe}$ 作为催化剂, TBHP 和 PhIO 分别作为氧源时,考察咪唑轴向配体对苯乙烯催化氧化的影响。首先我们用紫外可见光谱测定了 $\text{F}_{15}\text{C-Fe}$ 与咪唑的轴向配位情况。铁咪唑^[35]和铁咪唑^[36]被证明会与两个轴向配体结合形成六配位的配合物。因此铁咪唑与配体咪唑配位的反应式如下:



配位常数可按公式(3)计算得出^[37]:

$$\ln[(A_t - A_0)/(A_\infty - A_t)] = \ln K + n \ln C_{\text{Im}} \quad (3)$$

式中 K 为配位常数, A_0 为未加入配体时金属咪唑在某一固定波长吸光度, A_t 为加入配体后反应达到平衡时溶液的吸光度, A_∞ 为加入配体大大过量反应接近完成时溶液的吸光度。

在 $\text{F}_{15}\text{C-Fe}$ 溶液中加入咪唑后的紫外变化如图 3 所示。当咪唑浓度较低时,谱图显示有 2 个等吸收点分别在 395, 506 nm 处(图 3a); 当咪唑浓度较高时,有 3 个等吸收点分别出现在 402, 564 和 700 nm 处(图 3b)。两套清晰的等吸收点显示可以控制咪唑浓度使轴向配位反应分步进行。利用方程(3),可得到在 $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 时 $\text{F}_{15}\text{C-Fe}$ 与咪唑在波长为 405 nm 处的第一轴向配位常数 $K_1 = 2.78 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在波长为 422 nm 处的第二轴向配位常数 $K_2 = 7.44 \times$

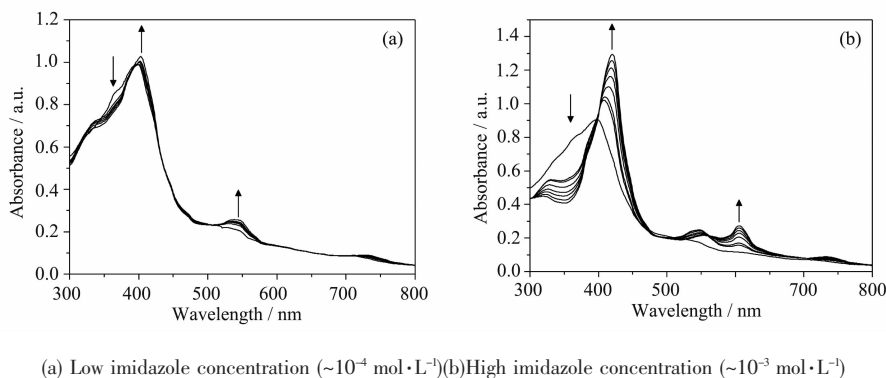
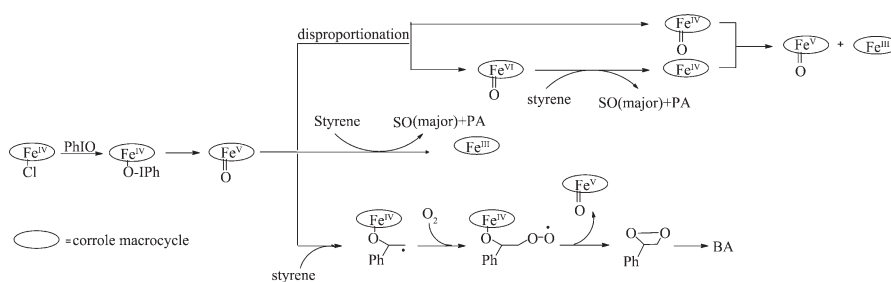


图 3 $\text{F}_{15}\text{C-Fe}$ ($2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 乙腈溶液加入咪唑后的紫外可见光谱变化(温度: $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$)

Fig.3 UV-Vis spectra changes of $\text{F}_{15}\text{C-Fe}$ ($2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) upon the addition of Im in acetonitrile (Temp. $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$)

Scheme 4 Plausible mechanism for the oxidation of styrene in Iron corrole/PhIO/CH₃CN system

$10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 累积轴向配位常数 $K=K_1K_2=2.07 \times 10^6 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ 。由此可知, **F₁₅C-Fe** 与咪唑结合能力较大。**F₁₅C-Fe** 与咪唑配位后, 其 Soret 带和 Q 带吸收强度大大增加并伴随着 Soret 的显著红移。**F₁₅C-Fe** 与咪唑配位形成的 **F₁₅C-Fe(Im)** 及 **F₁₅C-Fe(Im)₂** 配合物的紫外可见光谱数据总结如表 2。

从前面光谱滴定实验数据可知当咪唑的浓度为 **F₁₅C-Fe** 浓度的 1~10 倍时, **F₁₅C-Fe** 与咪唑主要形成 1:1 配合物; 而当咪唑的浓度为 **F₁₅C-Fe** 浓度的 30~1 000 倍时, **F₁₅C-Fe** 与咪唑将形成 1:2 配合物。当, **F₁₅C-Fe** 的 2 个轴向位置被占据后, 会阻碍其与氧化剂的结合, 降低催化效率。本文选取 **F₁₅C-Fe** 与咪唑的比例为 110 来考查轴向配体对催化氧化反应的影响, 结果列于表 3。以 TBHP 作为氧源时, 加入咪唑

之后, 总产率明显提高, 苯甲醛及环氧苯乙烷的产率均有所上升, 环氧苯乙烷的选择性也略有提高。咪唑的加入有助于 corrole-Fe(IV)-O-O-Bu 中 O-O 键的异裂产生 Fe(V)-oxo 卟咯活性中间体, 使环氧苯乙烷的选择性增大。这与咪唑对于铁卟啉催化氧化体系的影响类似^[30]。当氧源为 PhIO 时, 加入咪唑后, 苯甲醛的产率有很大提高, 而环氧苯乙烷的产率却显著地下降, 环氧苯乙烷的选择性从 55% 降为 32%, 反应的主产物为苯甲醛。说明以 PhIO 为氧源时, 加入咪唑后有利于自由基途径(示意图 4)。这点不同于锰卟咯催化氧化体系, 该体系中咪唑的加入会极大提高了环氧苯乙烷的产率^[18]。咪唑对于铁卟咯催化氧化反应影响的详细机制仍然有待进一步研究。

表 2 乙腈溶液中 **F₁₅C-Fe** 咪唑配合物的紫外可见光谱数据Table 2 UV-Vis spectral data of **F₁₅C-Fe** and imidazole complexes in CH₃CN solvent

Corrole	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm} (\lg \epsilon / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}))$			
	Soret		Q	
F₁₅C-Fe	364 sh ^a (4.60)	397(4.66)	543 sh ^a (4.02)	710(3.63)
F₁₅C-Fe (Im)	331 sh ^a (4.51)	405(4.72)	543(4.13)	730(3.67)
F₁₅C-Fe (Im)₂	314(4.34)	422 (4.84)	563(4.02)	605(4.17)

^ash: shoulder peak

表 3 轴向配体对 **F₁₅C-Fe** 催化氧化苯乙烯反应的影响Table 3 Effect of imidazole in the catalytic oxidation with **F₁₅C-Fe** in CH₃CN

		Yield / %				SO selectivity / %
		BA	PA	SO	Total	
TBHP	F₁₅C-Fe	72	1	10	83	12
	F₁₅C-Fe : Im(1:10, molar ratio)	81	1	14	96	15
PhIO	F₁₅C-Fe	14	14	34	62	55
	F₁₅C-Fe : Im(1:10, molar ratio)	34	5	18	57	32

Note: Reaction time: 6 h; The molar ratio of catalyst/Im/oxidant/styrene:1:10:100:1000. Yields are based on concentration of oxidant; Selectivity of SO is the percentage of SO in total products.

3 结 论

本文探讨不同不同取代基的铁卟啉配合物对苯乙烯的催化氧化。结果表明铁卟啉配合物的取代基, 氧源和轴向配体对催化反应均有很大影响。以 TBHP 作为氧源时, 主要产物为苯甲醛, 催化活性顺序为: $\text{F}_{15}\text{C-Fe} > \text{F}_{10}\text{C-Fe} > \text{F}_5\text{C-Fe} > \text{F}_0\text{C-Fe}$; 以 PhIO 作为氧源时, 主要产物为环氧苯乙烷, 催化活性顺序为 $\text{F}_0\text{C-Fe} > \text{F}_{15}\text{C-Fe} > \text{F}_5\text{C-Fe} > \text{F}_{10}\text{C-Fe}$ 。当氧源为 H_2O_2 时, 则监测不到反应产物。铁卟啉配合物催化氧化的主要途径涉及自由基或高价态的 Fe(V)-oxo 卟啉。在催化体系中加入咪唑后, 氧源为 TBHP 时, 环氧苯乙烷的产率比苯甲醛有更大的提高; 而当氧源为 PhIO 时, 环氧苯乙烷的产率反而有所下降。

参考文献:

- [1] Zhou X T, Tang Q H, Ji H B. *Tetrahedron Lett.*, **2009**, **50** (47):6601-6605
- [2] Rayati S, Jafarzadeh P, Zakavi S. *Inorg. Chem. Commun.*, **2013**, **29**:40-44
- [3] Solati Z, Hashemi M, Ebrahimi L. *Catal. Lett.*, **2011**, **141** (1): 163-167
- [4] Guo C C, Song J X, Chen X B, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, **157** (1/2):31-40
- [5] Guo C C, Li H P, Xu J B. *J. Catal.*, **1999**, **185** (2):345-351
- [6] Ruppel J V, Gauthier T J, Snyder N L, et al. *Org. Lett.*, **2009**, **11** (11):2273-2276
- [7] Xu X, Lu H J, Ruppel J V, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133** (39):15292-15295
- [8] Vyas R, Gao G Y, Harden J D, et al. *Org. Lett.*, **2004**, **6** (12): 1907-1910
- [9] Gao G Y, Jones J E, Vyas R, et al. *J. Org. Chem.*, **2006**, **71** (17):6655-6658
- [10] Gross Z, Gray H B. *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, **346** (2/3):165-170
- [11] Liu H Y, Lai T S, Yeung L L, et al. *Org. Lett.*, **2003**, **5** (5): 617-620
- [12] Dogutan D K, McGuire R J, Nocera D G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133** (24):9178-9180
- [13] Gross Z, Simkhovich L, Galili N. *Chem. Commun.*, **1999**, **35**, (7):599-600
- [14] Simkhovich L, Mahammed A, Goldberg I, et al. *Chem. -Eur. J.*, **2001**, **7** (5):1041-1055
- [15] Nakano K, Kobayahi T, Ohkawara T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135** (23):8456-8459
- [16] Liu H Y, Yam F, Xie Y T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131** (36):12890-12891
- [17] Liu H Y, Mahmood M H R, Qiu S X, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, **257** (7/8):1306-1333
- [18] Liu H Y, Zhou H, Liu L Y, et al. *Chem. Lett.*, **2007**, **36** (2): 274-275
- [19] Bose S, Pariyar A, Biswas A N, et al. *Catal. Commun.*, **2011**, **12** (6):446-449
- [20] Biswas A N, Pariyar A, Bose S, et al. *Catal. Commun.*, **2010**, **11** (12):1008-1011
- [21] Biswas A N, Das P, Agarwala A, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2010**, **326** (1/2):94-98
- [22] Pariyar A, Bose S, Biswas A N, et al. *Catal. Commun.*, **2013**, **32**:23-27
- [23] Wang Q, Zhang Y, Yu L, et al. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2014**, **18**:316-325
- [24] Peng S H, Mahmood M H R, Zou H B, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2014**, **395**:180-185
- [25] CHEN Huan (陈欢), WEN Jin-Yan (闻金燕), YANG Hong (阳红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2014**, **30** (7):1725-1732
- [26] Liu H Y, Chen L, Yam F, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2008**, **19** (8):1000-1003
- [27] LIAN Ping (练萍), LIU Hai-Yang (刘海洋), CHEN Ling (陈玲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2009**, **25** (8):1420-1425
- [28] Kuwano T, Kurahashi T, Matsubara S. *Chem. Lett.*, **2013**, **42** (10):1241-1243
- [29] Gross Z, Golubkov G, Simkhovich L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39** (22):4045-4047
- [30] Wasbotten I, Ghosh A. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45** (13):4910-4913
- [31] Zhang R, Harischandra D N, Newcomb M. *Chem. Eur. J.*, **2005**, **11** (19):5713-5720
- [32] Zhang R, Newcomb M. *Acc. Chem. Res.*, **2008**, **41** (3):468-477
- [33] Guedes A A, Santos A C M A, Assis M D, et al. *Kinet. Catal.*, **2006**, **47** (4):555-563
- [34] LIU Jing-Jing (刘晶晶), WANG Hua-Hua (汪华华), YING Xiao (应晓), et al. *Chem. J. Chinese Universities* (高等化学学报), **2011**, **32** (2):218-224
- [35] Cai S, Licoccia S, Walker F A. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40** (23): 5795-5798
- [36] Kurahashi S, Ikeue T, Sugimori T, et al. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2012**, **16**:518-529
- [37] Miller J R, Dorough C D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, **74** (16): 3977-3981