

# 铁卟啉/钒取代杂多酸新型催化剂的合成、表征和性能研究

董晓丽, 张祯成, 安庆大\*, 张绍印, 王少君\*

大连工业大学化工与材料学院, 辽宁 大连 116034

**摘要** 文章以水溶性碘化四对(4-三甲氨基苯基)铁卟啉和钒取代杂多酸  $H_5PM_{10}V_2O_{40}$  为原料, 采用离子交换方法在水溶液中合成了一种铁卟啉/钒取代杂多酸新型无机-有机复合催化剂, 并使用红外和紫外光谱技术对其结构进行了表征, 结果表明, 这种新型复合催化剂仍然保持着卟啉的大环共轭结构和杂多酸的笼状多电子结构。同时研究了以 30% 过氧化氢水溶液为绿色氧化剂, 初步探讨了这种铁卟啉杂多酸催化剂对苯的羟基化反应的影响, 考察了催化剂的催化活性。催化氧化实验表明, 制备的铁卟啉/杂多酸配合物可用作苯直接氧化羟基化成苯酚的催化剂, 并且表现出较高的催化活性。

**关键词** 杂多酸; 卟啉; 催化剂; 催化氧化

中图分类号: O644.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2007)12-2562-04

## 引言

卟啉与杂多酸均是具有特殊分子结构的物质, 由于其独特的分子结构和特有的性能, 近年来金属卟啉和杂多酸作为绿色催化剂催化氧化有机物已经成为环境友好催化研究领域的热点<sup>[1-6]</sup>; 本文在合成锰卟啉/钒取代杂多酸配合物的基础上<sup>[7]</sup>, 用离子交换的方法合成了铁卟啉/钒取代杂多酸新型无机-有机杂化催化剂。我们采取了多种光谱手段对催化剂进行了表征, 同时通过苯的羟基化反应探讨了这种新型催化剂的催化活性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

Vis-UV8500 型紫外-可见分光光度计; Spectrum One-B 型傅里叶变换红外光谱仪; GC1890 II 型气相色谱。所用试剂: 对二甲氨基苯甲醛、吡咯、 $FeCl_2$ 、 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 、 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $NaVO_3 \cdot 2H_2O$  等均为分析纯, 吡咯、甲苯、环己酮、DMF(使用时重新蒸馏提纯)。

### 1.2 卟啉的合成

四对(4-二甲氨基苯基)卟啉( $H_2TDMAPP$ ) 参照文献<sup>[8]</sup>的方法合成; 水溶性碘化四对(4-三甲氨基苯基)卟啉( $H_2TTMAPP$ ) 参照文献<sup>[9]</sup>的方法合成与纯化。

### 1.3 水溶性铁卟啉( $FeTTMAPP$ )的合成

称取 0.400 g  $H_2TTAPPI$  溶于 450 mL 水中, 加热至 40 °C, 搅拌使全溶后冷却至室温, 调节 pH 7.0, 然后加入 0.478 g  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ , 通氮气 20 min 赶出烧瓶中的空气, 在 60 °C 的水浴搅拌器中反应, 反应过程中利用紫外光谱监测直到反应完全为止, 大约需要 24 h。反应完成后冷却至室温, 向其中滴加 0.1 mol · L<sup>-1</sup> NaOH 水溶液, 使溶液的 pH 值在 7.5~8.0 之间, 过滤除去多余的氯化铁, 所得滤液用旋转蒸发器浓缩, 在真空干燥箱中干燥 24 h。铁卟啉分子结构见图 1。

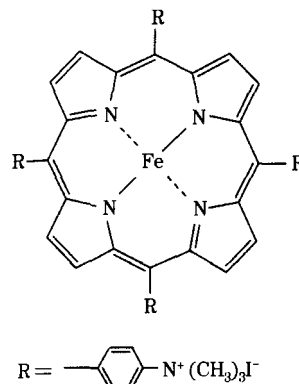


Fig 1 The structure of  $FeTTMAPP$

收稿日期: 2006-05-10, 修订日期: 2006-08-20

基金项目: 国家重点基础发展计划(“973”计划)项目(2003CB615805), 辽宁省科技厅基金项目(20021053)和辽宁省教育厅基金项目(202073411)资助

作者简介: 董晓丽, 女, 1965年生, 大连工业大学化工与材料学院教授 \* 通讯联系人 e-mail: wgsoju@163.com

#### 1.4 钒取代杂多酸 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ (HPVMo) 的合成

按照文献[10]的方法合成: 将 1: 10: 2 (mol: mol) 的  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ,  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  和  $NaVO_3 \cdot 2H_2O$  在水溶液中加热反应 30 min, 所得溶液用 1: 1 (Vol: Vol)  $H_2SO_4$  溶液酸化, 然后用乙醚萃取, 干燥, 所得物质为钒取代杂多酸  $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$  (HPVMo)。

#### 1.5 铁卟啉/钒取代杂多酸配合物的合成

将使用文献[11]的方法合成的钒取代杂多酸  $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$  (HPVMo) 与水溶性铁卟啉 (FeTTMAPPI) 以摩尔比为 1: 1 在水溶液中混合, 立即产生黑褐色沉淀, 持续搅拌 6 h 使反应完全。反复用水洗涤过滤物, 所得到的沉淀物即为铁卟啉/钒取代杂多酸配合物 (FeTTMAPPI · HPVMo), 卟啉/磷钨酸 ( $H_2TTMAPPI \cdot HPW$ ) 和铁卟啉/磷钨酸 (FeTTMAPPI · HPW) 的合成方法同上。

#### 1.6 苯羟基化实验

将 3.00 g 催化剂, 乙腈 2.00 mL 和苯 1.00 mL 分别置于 50 mL 圆底烧瓶中, 装好装置, 将  $H_2O_2$  (30%) 1.61 mL 和 8.00 mL 乙腈混合溶液装入衡压滴液漏斗中。缓慢升温到 60 °C, 恒温后滴加过氧化氢和乙腈的混合液, 大约 30 min 滴加完再反应 4 h。反应完毕, 取上层物质进行气相色谱分析, 分别以甲苯和环己酮为内标物。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

在图 2(a) 中可以看出  $966.74 \text{ cm}^{-1}$  处吸收带归属为卟啉中吡咯环的 N-H 单键面内变形振动, 卟啉的骨架振动出现在  $993.86, 803.87, 732.95, 639.20, 632.71 \text{ cm}^{-1}$  处<sup>[11]</sup>,  $1646.98 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收为 C=N 双键伸缩振动频率。这些卟啉化合物的特征吸收峰在图 2(b, c) 中仍然存在并且在图 2(b) 中  $966.74 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰消失了, 在  $1004.00 \text{ cm}^{-1}$  出现了铁卟啉的特征吸收峰, 说明在 FeTTMAPPI 和 FeTTMAPPI · HPW 分子中仍然存在卟啉环结构。在图 2(c) 中  $1004.00 \text{ cm}^{-1}$  左右的铁卟啉特征吸收峰被 Keggin 结构磷钨酸  $960.00 \text{ cm}^{-1}$  左右处的  $W=O$  反对称伸缩振动谱带所掩盖, 而图 3(c) 中在  $1004.00 \text{ cm}^{-1}$  处则出现了铁卟啉的特征吸收峰。在图 2(c) 和图 3(c) 中  $700 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  之间出现了 Keggin 结构杂多酸的 4 个特征吸收峰也存在且发生了移动,  $1050 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  为 P-O 单键伸缩振动频率;  $900 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$  为  $Mo=O$  和  $V=O$  或  $W=O$  双键伸缩振动频率, 但在图 3(c, d) 中  $V=O$  的振动谱带被  $Mo=O$  的振动谱带所掩盖;  $850 \sim 900 \text{ cm}^{-1}, 750 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$  为  $Mo-O-Mo$  或  $W-O-W$  桥键的伸缩振动频率, 前者为共角八面体之间的桥键, 后者为共边八面体之间的桥键<sup>[10, 12, 13]</sup>。  $1624.09 \text{ cm}^{-1}$  处为 H-O-H 的弯曲振动频率。

Keggin 结构杂多酸的 4 个特征吸收峰也存在且发生了移动, 说明铁卟啉与杂多酸是以化学键连接在一起, 使 FeTTMAPPI · HPVMo,  $H_2TTMAPPI \cdot HPW$ , FeTTMAPPI · HPW 分子既具有了卟啉的平面刚性共轭结构又具有了在杂多酸的笼状多电子结构。

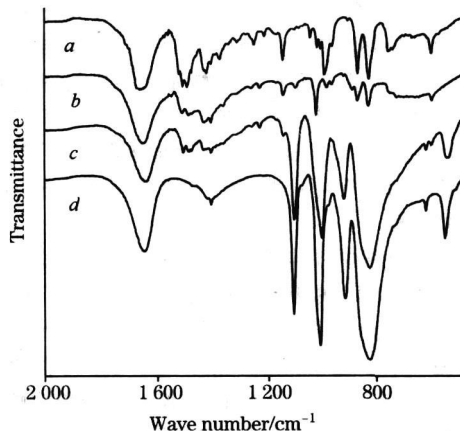


Fig. 2 FTIR spectrum of porphyrins and polyoxometalate catalysts

a: TTMAPPI; b: FeTTMAPPI; c: FeTTMAPPI · HPW; d: HPW

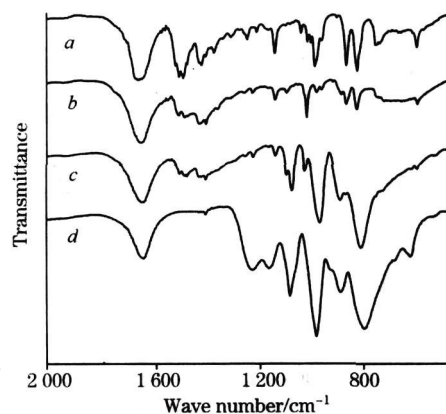


Fig. 3 FTIR spectrum of porphyrins and vanadium substituted polyoxometalate catalysts

a: TTMAPPI; b: FeTTMAPPI; c: FeTTMAPPI · HPV; d: HPVMo

### 2.2 紫外光谱分析

图 4 为自由碱卟啉和磷钨酸 (HPW) 的紫外可见光谱图,

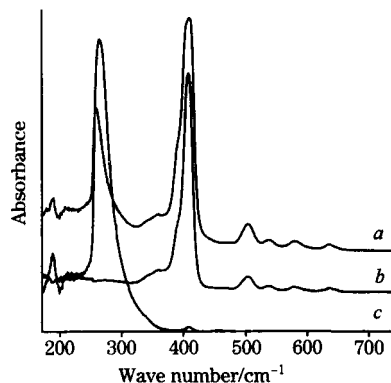


Fig. 4 UV-Vis absorption spectrum of porphyrin and coordination

a: TTMAPP · HPW; b: TTMAPPI; c: HPW

HPW 在 290 nm 左右出现了杂多酸笼状结构的吸收峰, 在杂多酸与自由碱卟啉反应生成卟啉/杂多酸新型化合物的紫外-可见光谱谱图中, 仍然存在杂多酸笼状结构的特征吸收峰, 并且发生了蓝移。同时卟啉的 Soret 带 417 nm 和 Q 带 513, 550, 578, 613 nm 4 个吸收峰都完美地体现出来了<sup>[14]</sup>, 说明在 TTMAPP·HPW 中卟啉的环状结构和杂多酸的笼状结构仍然保持完整。

图 5 为铁卟啉和磷钼钨杂多酸配合物的紫外可见光谱图, 与 FeTTMAPP 的吸收峰相比, FeTTMAPP·HPW 仍然保持着铁卟啉的峰形, Soret 带发生红移了 10 nm, Q 带基本上没有发生移; 与 HPVMO 和 FeTTMAPP 的吸收峰对比, FeTTMAPP·HPVMO 中的卟啉 Soret 带吸收峰发生了明显的蓝移, 杂多酸的吸收峰也发生了蓝移现象。这说明在配合物中金属卟啉的结构仍然保存完整, 和磷钨酸相比由于磷钼钨杂多酸的笼状结构使得它与金属卟啉的大环共轭体系产生了相互影响, 因此无论是金属卟啉还是磷钼钨杂多酸的紫外可见吸收峰都发生了不同程度的移动。

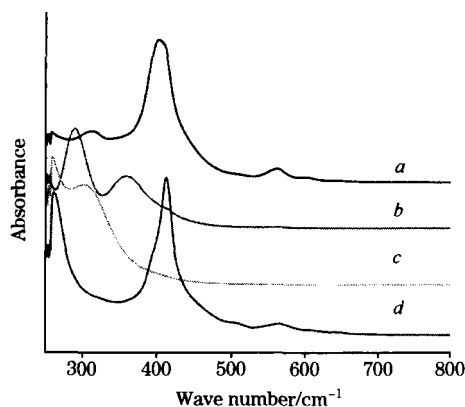


Fig 5 UV-Vis absorption spectrum of ironporphyrin and coordination

a: FeTTMAPP; b: FeTTMAPP·HPVMO;  
c: HPVMO; d: FeTTMAPP·HPW

### 2.3 催化氧化实验分析

在苯的羟基化反应中选择过氧化氢为氧化剂, 使用不同的催化剂来研究催化剂的活性。表 1 中的结果表明, FeTTMAPP·HPW, FeTTMAPP 和 TTMAPP·HPW 在这一反应体系中没有催化活性, 未发现有苯酚生成, 这是由于苯氧化成苯酚需要较高的活化能, 而磷钨酸中的钨原子和铁卟啉

中的铁原子都是温和的催化氧化活性中心。HPVMO 作为催化氧化反应的催化剂, 已经有了大量的研究结果<sup>[6, 10, 13, 15]</sup>, 其中的钼原子为这一反应的催化活性中心, 在苯的羟基化反应中表现出较好的催化活性, 使苯的转化率达到 11.3%, 苯酚的选择性为 75.6%。在相同的反应条件下, 以 FeTTMAPP·HPVMO 为催化剂时, 苯的转化率得到了大幅度提高, 从 11.3% 提高到 24.1% 并且苯酚的选择性基本保持不变, 说明在催化剂中引入铁卟啉这种具有共轭和载氧能力结构单元<sup>[6]</sup>, 有利于提高钼取代杂多酸催化剂的催化活性。综上所述, 在以 FeTTMAPP·HPVMO 配合物作为催化剂来催化氧化苯这一反应体系中, 钼取代杂多酸中的钼原子为主催化活性中心, 铁卟啉中的铁原子为辅催化活性中心, 它的存在提高了催化剂的载氧能力, 使苯的转化率提高。

Table 1 Comparison of the hydroxylation of benzene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by different catalysts

Catalyst	Conv. / %	Sele. / %
FeTTMAPP·HPVMO	24.1	72.6
HPVMO	11.3	75.6
FeTTMAPP·HPW	-	-
FeTTMAPP	-	-
TTMAPP·HPW	-	-

Note: Reaction temperature: 60 °C; Reaction time: 4 h; Solvent: acetonitrile 10.00 mL; Benzene: 1.00 mL; Catalyst: 3.00 g; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1.61 mL

## 3 结论

本文在温和条件下(60 °C, 24 h), 在水溶液中合成了铁卟啉/杂多酸配合物, 并运用了红外光谱、紫外光谱等测试手段对其结构进行了表征; 以 30% 过氧化氢水溶液为绿色氧化剂, 初步探讨了这种铁卟啉杂多酸催化剂对苯的羟基化反应的催化活性。在这种配合物中仍然保持着卟啉的大环共轭结构和杂多酸的笼状多电子结构, 通过卟啉的共轭结构可以实现多个杂多酸结构单元间的电子传递。催化氧化实验表明, 制备的铁卟啉/杂多酸配合物可用作苯直接氧化羟基化成苯酚的催化剂, 并且表现出较高的催化活性且反应条件温和(60 °C, 4 h); 铁卟啉结构的存在提高了铁卟啉/钼取代杂多酸的载氧能力, 从而提高催化剂的催化活性。

## 参 考 文 献

- [1] Dorit Sloboda-Rozner, Peter Witte, Paul L. Adv. Synth. Catal., 2004, 346: 339.
- [2] WANG Shao-jun, LI De-cai, AN Qing-da(王少君, 李德才, 安庆大). Journal of Chemical Industry and Engineering(化工学报), 2003, 54(10): 1378.
- [3] Takanori M, Michiyuki H, Hideyuki N. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002, 178: 199.
- [4] Susana L H Rebelo, Mário M Q Simões, Graca M, et al. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 232: 135.
- [5] GUO Can-cheng, LIU Qiang, WANG Xu-tao, et al. Applied Catalysis A: General, 2005, 282: 55.
- [6] Piotowicz J, Haber J. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 220: 43.

- [ 7 ] ZHANG Zhen-cheng, ZHANG Shao-yin, FANG Xi-cheng, et al(张祯成, 张绍印, 房锡成, 等). Journal of Dalian Institute of Light Industry(大连轻工学院学报), 2006, 25(1): 1.
- [ 8 ] LIU Yan-qin, HAN Shi-tian(刘彦钦, 韩士田). Chemical Reagenis(化学试剂), 1995, 17(4): 252, 225.
- [ 9 ] WANG Hua-you, REN Jian-cheng(王怀友, 任建成). Chemical Reagenis(化学试剂), 1991, 13(2): 126, 88.
- [ 10 ] ZHANG Jin, TANG Ying, LUO Xi(张进, 唐英, 罗茜). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2004, 20(8): 934.
- [ 11 ] AN Qing-da, YANG Da-zhi, SHI Tong-shun, et al(安庆大, 杨大智, 师同顺, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(4): 478.
- [ 12 ] TURSUN Abdiryim, ZHANG Xiao-gang(吐尔逊·阿不都热依木, 张校刚). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 2003, 16(12): 451.
- [ 13 ] Zhang Jin, Tang Ying, Li Guiying. Applied Catalysis A: General, 2005, 278: 251.
- [ 14 ] CHEN Shi-qing, CHEN Zhang-ping, HUANG Qi-mao, et al(陈世清, 陈漳评, 黄齐茂, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(6): 713.
- [ 15 ] Karin L, Heike E, Ursula L, et al. Applied Catalysis A: General, 2003, 243: 41.
- [ 16 ] David L Anderson, Charles J Weschler. J. Am. Chem. Soc., 1974, 96: 5599.

## New Iron-Porphyrin/ Vanadium-Substituted Polyoxometalate Catalyst: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity

DONG Xiao-li, ZHANG Zhen-cheng, AN Qing-da\*, ZHANG Shao-yin, WANG Shao-jun\*

School of Chemistry Engineering and Material, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China

**Abstract** A new kind of iron-porphyrin/ vanadium-substituted polyoxometalate coordination compound was synthesized by the ion exchange reaction of FeTMAPPI and  $H_5PM_{10}V_2O_{40}$  in solution. The new catalyst was characterized by IR spectrometry and UV-Vis spectrometry. As an excellent catalyst, its effects on benzene hydroxylation and catalytic capabilities were studied with  $H_2O_2$  solution as the oxidant. The results indicated that the products contained the conjugated structure of porphyrin and the cage structure of polyoxometalate, the V atom in polyoxometalate is the main centre of catalytic activity, meanwhile the presence of iron-porphyrin could increase its catalytic activity greatly.

**Keywords** Polyoxometalate; Porphyrin; Catalyst; Catalytic oxidation

( Received May 10, 2006; accepted Aug. 20, 2006 )

\* Corresponding author