离子液体中锰卟啉催化双氧水氧化烯烃的研究

景色^{1,2}, 李臻^{1*}, 夏春谷^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 中国 兰州 730000;

2. 中国科学院研究生院, 中国 北京 100049)

摘要: 研究了离子液体中 Mn(TFPP)Cl (meso-tetrakis(pentafluorophenyl) porphinato) manganese(III) chloride 锰卟啉催化烯烃的氧化反应. 在离子液体-CH₂Cl₂混合溶剂中, 以价廉、环境友好的 H₂O₂为氧源, 考察了离子液体结构、反应条件等对环氧化反应的影响. 当氧化剂/环己烯/催化剂/咪唑 = 450: 150: 1: 75(摩尔比)时, 室温下, 在 MMISM-CH₂Cl₂的混合溶剂中, 环己烯的转化率和环氧环己烷的选择性可分别达到 94.8% 和 95.5%, 远高于在纯 CH₂Cl₂中的实验结果. 并在最优反应条件下考察了该催化剂体系对烯烃底物的适用性. 此外, 反应结束后, 产物可以由正己烷萃取出来, 考察了混合溶剂中 Mn(TFPP)Cl 催化剂的重复使用情况.

关键词: Mn(TFPP)Cl; 离子液体; 烯烃; 氧化; 过氧化氢

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

自从 1979 年 Groves 等^[1]提出了亚碘酰苯-金属卟啉-环己烷模拟酶体系, 首次实现了细胞色素 P-450 单充氧酶的人工模拟反应以来, 金属卟啉作为模拟细胞色素 P450 的模型催化剂就逐渐广泛应用于催化烯烃的环氧化, 烷烃的羟基化, 硫醚、醇、胺等许多有机物的氧化反应中^[2~8]. 但由于金属卟啉催化剂价格昂贵, 在均相体系中存在易自身聚合失活及无法与产物分离回收等缺点, 阻碍了均相催化氧化化的发展, 从而发展了多相催化体系. 通过将金属卟啉固载在各种有机和无机载体表面, 形成化学结构和功能非常明确的固体催化中心, 从而把均相催化反应转化为多相催化反应, 解决了催化剂回收利用的问题^[9, 10]. 但同时存在负载催化剂制备过程复杂、多相催化体系传质速率差、活性金属组分易部分从固体载体中流失及随之导致的有毒的重金属污染产物等缺陷.

室温离子液体 (RTIL) 是一种熔点接近或低于室温的盐类. 由于它们具有非挥发性、低熔点 (可达 -100 °C)、高热稳定性 (分解温度高于 400 °C)、选择性溶解能力和可设计性等优点, 其作为一种环境友好的绿色溶剂已广泛应用于清洁催化、有机合成、分离萃取等领域^[11, 12].

离子液体对于金属卟啉及类卟啉配合物催化烯

类的选择氧化也是良好的反应介质, 不仅催化剂在离子液体中显示出了比在传统有机溶剂中更大的催化活性, 而且利用离子液体在不同有机溶剂中溶解度的差异还可以很容易的将金属配合物催化剂与反应产物分离, 从而实现均相催化剂的重复使用^[13, 14].

双氧水由于具有合理的稳定性、价廉、副产物仅为水等优点, 近年来被人们认为是比较理想的终端氧化剂. 鉴于离子液体中以金属卟啉作催化剂, 过氧化氢作氧化剂的烯烃氧化反应还鲜有报道, 故我们对该体系进行了研究.

1 实验部分

1.1 Mn(TFPP)Cl 催化剂的制备

Mn(TFPP)Cl 催化剂按文献^[10]的方法制备. 用卟啉配体 (TFPP)Cl (Acros 公司) 与 MnCl₂ · 4H₂O 在 DMF 中回流, 经纯化得到紫红色粉末. 其 DMF 溶液的 UV-Vis 谱 (紫外可见光谱) solet 吸收带出现在 459nm, 与文献值相符. 其结构如图式 1 所示.

1.2 室温离子液体的制备

离子液体的制备参照文献^[15, 16]的方法, 并用 Nexus 870 FT-IR 傅立叶变换红外光谱仪 (KBr 压片) 及 INOVA-400 MHz 超导核磁仪进行结构确认.

收稿日期: 2007-11-21; 修回日期: 2007-12-30.

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 20373082, No. 20703050 和 No. 20625308).

作者简介: 景色, 女, 生于 1983 年, 硕士生.

* 通讯联系人, E-mail: cgxia@lzb.ac.cn; zhenli@lzb.ac.cn.

图式 1 Mn(TFPP)Cl 的结构
Scheme 1 Structure of Mn(TFPP)Cl

图式 2 不同离子液体的结构及红外数据
Scheme 2 Structure and IR data of various ionic liquids

红外光谱数据:

MMISM, $V_{\max}$ (cm^{-1}): 3 157, 3 111, 2 952, 2 853, 1 642, 1 576, 1 468, 1 379, 1 250, 1 175, 1 060, 1 007, 844, 755.

[bmim]BF₄, $V_{\max}$ (cm^{-1}): 3 163, 3 122, 2 965, 2 939, 2 877, 1 575, 1 468, 1 385, 1 170, 1 059.

[bmim]PF₆, $V_{\max}$ (cm^{-1}): 3 172, 3 126, 2 967, 2 941, 2 879, 1 575, 1 468, 1 390, 1 170, 837.

2 结果与讨论

2.1 反应介质对环氧化反应的影响

我们选用环己烯为探针底物比较了 Mn((TF-

表 1 不同 RTIL/CH₂Cl₂ 中环己烯环氧化反应的结果

Table 1 Comparative results of the epoxidation of cyclohexene in different RTIL-CH₂Cl₂

Entry	Solvent	Conversion ^a (%)	Selectivity (%)
1	CH ₂ Cl ₂	31.4	100
2	MMISM ^b	N. d. ^d	N. d.
3	MMISM ^c	N. d.	N. d.
4	MMISM	94.8	95.5
5	[bmim]BF ₄	86.5	96.0
6	[bmim]PF ₆	80.9	95.6

Conditions: molar ratio of H₂O₂/cyclohexene/Mn(TFPP)Cl/imidazole = 450: 150: 1: 75; 20°C; 1.5 h; RTIL/CH₂Cl₂ (1/4, v/v); solvent volume: 2.5 mL

^aConversion based on starting cyclohexene.

^bIdentical reaction conditions but without Mn(TFPP)Cl catalyst and imidazole.

^cIdentical reaction conditions but without Mn(TFPP)Cl catalyst.

^dN. d. = not determined.

如果向上述体系中加入 20% 体积分数的离子液体, 在相同反应条件下, 环己烯的转化率可达到 80% 以上, 同时环氧环己烷的选择性也保持在 95.5% 以上

各离子液体的结构及红外光谱数据见图式 2 (HN-MR 数据未列出).

1.3 环氧化反应

2 μmol 催化剂溶于 0.5 mL 离子液体中, 依次向其中加入 2 mL 含有 300 μmol 烯烃的 CH₂Cl₂ 溶液和 900 μmol 经 0.3 mL 乙腈稀释的双氧水 (30%, 质量分数), 20 °C 下搅拌反应 1.5 h. 反应结束后, 用正己烷萃取出产物, 萃取液用 Agilent 6890/5973 色质联用仪定性分析, 用 Agilent 6820 气相色谱仪定量分析. 溶有催化剂的离子液体相进行重复使用性能考察.

PP)Cl 锰卟啉在纯 CH₂Cl₂ 和几种 RTIL/CH₂Cl₂ 混合溶剂体系中的催化活性. 从表 1 的数据可以看出, 在纯 CH₂Cl₂ 溶剂中, 环己烯的转化率和环氧环己烷的选择性分别为 31.4% 和 100% (entry 1). 但

(entry 4-6). 离子液体的使用有效提高了 Mn((TF-PP)Cl 催化剂在反应中的催化活性, 这可能是由于离子液体有利于稳定锰氧活性中间体 (Mn-Oxo)

所致^[14, 17]. 值得注意的是, 当反应体系中不加入催化剂和助催化剂咪唑时, 未检测到任何产物, 说明 MMISM 离子液体对该反应没有催化作用 (entry 2). 此外, 只有咪唑存在下也未检测到产物生成, 说明咪唑对该反应也没有催化作用 (entry 3).

2.2 离子液体含量对环氧化反应的影响

如图 1 所示, 离子液体含量对反应有很大的影

图 1 MMISM 离子液体体积分数与环氧产率的关系

Fig. 1 Relationship between epoxide yield and amount of MMISM in the epoxidation of cyclohexene^a

^aReaction conditions: Molar ratio of H₂O₂: cyclohexene:

Mn(TFPP)Cl: imidazole = 450: 150: 1: 75;

20 °C; 1.5 h; solvent volume: 2.5 mL

响. 随着离子液体量的增加, 环氧化合物的收率呈明显上升趋势; 当 MMISM 的体积分数为 20% 时, 达到最大收率; 离子液体的量继续增加环氧环己烷产率反而下降. 这可能是由于以下几个方面原因引起. 一方面由于随着离子液体含量的增加, 反应介质粘度有所增加, 从而影响传质的进行 (见表 2).

表 2 不同比例 MMISM-CH₂Cl₂ 混合溶剂的粘度及 PH 值比较

Table 2 Comparison of viscosity and PH value of MMISM-CH₂Cl₂ mixed solvent in different ratio of MMISM ILs

MMISM/CH ₂ Cl ₂ (v/v)	Viscosity (Pa · s/20 °C)	Value (20 °C)
0/1	0.98	5.10
1/9	1.01	6.21
1/4	1.02	6.33
2/3	1.03	6.69
3/2	1.04	6.96
4/1	1.06	7.08
1/0	1.10	7.09

另一方面由于 MMISM 离子液体本身与环己烯是不互溶的, 所以随着助溶剂二氯甲烷的加入会增加底物在离子液体中的溶解度, 也会增加催化剂及氧化

剂与底物的作用程度, 从而加速反应的进行. 此外, 我们发现随着离子液体含量的改变, 体系的 PH 值也有变化 (见表 2), 可能该体系中溶剂的酸度对环己烯的环氧化反应会产生很大的影响. 但离子液体含量对环氧环己烷的选择性影响不大, 都保持在 94% 以上.

2.3 H₂O₂ 量对环氧化反应的影响

固定催化剂与底物摩尔比为 1: 150, 考察了氧化剂用量对环氧化反应的影响, 结果见图 2. 当双

图 2 H₂O₂ 量与环氧环己烷产率的关系

Fig. 2 Relationship between epoxide yield and amount of H₂O₂^a

^aReaction conditions: Mn(TFPP)Cl: 2 μmol;

Imidazole: 150 μmol; MMISM/CH₂Cl₂ (1/4, v/v);

20 °C; 1.5 h; solvent volume: 2.5 mL

氧水量为底物的 0.5 倍时, 环氧环己烷产率很低, 为 22.5%. 随着氧化剂用量的增加, 反应速率显著加快. 当 H₂O₂/cyclohexene 摩尔比增加到 3 时, 环氧环己烷产率达到 90.5%, 但此时环氧环己烷选择性为 95.5% 略有下降, 可能是过量氧化剂造成深度氧化的结果.

2.4 助催化剂-咪唑用量的影响

据文献报道, 含氮有机碱的加入可以提高锰卟啉的催化活性^[2, 18]. 通常认为它们起到碱和轴向配体的双重作用. 作为碱, 其可以与 H₂O₂ 作用生成 HO₂⁻, 从而有利于金属卟啉与过氧化氢生成金属过氧化氢复合物 (por) Mn(III)-O-OH; 作为金属卟啉催化剂的轴向配体, 其可以促进 (por) Mn(III)-O-OH 复合物的异裂, 生成利于底物氧化的 (por) Mn(V)=O 锰氧活性物种^[19~21]. 还有学者认为, 这些氮杂环配体还可以起到阻止催化剂间聚合形成 μ-Oxo 二聚体而失活的作用^[19].

我们选择咪唑作为助催化剂, 考察了其用量对 MMISM/CH₂Cl₂ 混合溶剂中锰卟啉催化环己烯环氧

化反应的影响, 结果见图3. 咪唑的用量对环氧化

图3 咪唑用量与环氧环己烷产率的关系

Fig. 3 Relationship between epoxide yield and amount of imidazole^a

^aReaction conditions: Molar ratio of H₂O₂:

cyclohexene: Mn(TFPP)Cl = 450: 150: 1; 20 °C;

1.5 h; MMISM/CH₂Cl₂ (1/4, v/v);

solvent volume: 2.5 mL

的影响很大. 当反应体系中不加入咪唑时, 仅得到14%的环氧环己烷产率. 加入少量咪唑后, 环氧环己烷产率明显增加. 当咪唑与环己烯的摩尔比为1/2时, 其对反应的助催化效果最好, 环氧环己烷产率达到最大值. 随着咪唑量的继续增加, 环氧环己烷产率又呈现略微下降趋势, 这可能是过量的咪唑在氧化反应中与底物对氧源相互竞争的结果^[19, 21].

2.5 催化不同烯烃底物的环氧化反应

采用不同烯烃为底物, 我们考察了最优条件下 MMISM/CH₂Cl₂ 混和溶剂中 Mn(TFPP)Cl/H₂O₂ 催化剂体系对底物的适用性, 反应结果如图4所示. 可以看出, 底物的结构对其氧化产生很大的影响. 对于结构简单的环状烯烃, 该催化剂体系表现出了较高的催化活性; 对于碳链短的端烯和 α -甲基苯乙烯, 该催化剂体系表现出了中等至中等以上的催化活性; 而对于带有大位阻基团的烯烃及长链端烯, 该催化剂体系的催化活性偏低. 除了顺式二苯乙烯的环氧化反应选择性为中等值外, 其余烯烃的氧化选择性都很高. 此外该体系对于茛和1-苯基-1-环己烯, 生成的主产物分别为2H-茛-2-酮和4-苯基环己酮, 而非环氧化物, 可能与这些底物中 C=C 键附近具有大位阻基团的结构有关.

2.6 催化剂的重复使用效果研究

由于正己烷与 MMISM 离子液体完全不互溶, 反应结束后, 用正己烷萃取出产物和未反应的底物, 而分离后的离子液体相经纯化后, 按照前面的

图4 Mn(TFPP)Cl-H₂O₂ 体系中不同烯烃底物的环氧化反应

Fig. 4 Epoxidation of various alkenes with Mn(TFPP)Cl-H₂O₂ system^a

^aReaction conditions: Molar ratio of H₂O₂: substrate:

Mn(TFPP)Cl: imidazole = 450: 150: 1: 75;

MMISM/CH₂Cl₂ (1/4, v/v); 20 °C; 1.5 h;

solvent volume: 2.5 mL

^bSelectivity for ketone

实验过程进行重复实验.

首先我们考察了 MMISM/CH₂Cl₂ (1/4, v/v) 混合溶剂中氧化剂用量对 Mn(TFPP)Cl 催化剂重复使用情况的影响. 如图5所示, 第一次到第二次催化

图5 双氧水用量对 MMISM/CH₂Cl₂ (1/4, v/v) 中催化剂重复使用活性的影响

Fig. 5 The effect of amount of hydrogen peroxide on reused catalytic activity of the recovered Mn(TFPP)Cl in MMISM/CH₂Cl₂ (1/4, v/v)^a

^aReaction conditions: Molar ratio of cyclohexene:

Mn(TFPP)Cl: imidazole = 150: 1: 75; 20 °C;

1.5 h; MMISM/CH₂Cl₂ (1/4, v/v); solvent volume: 2.5 mL

循环后, 环氧环己烷产率至少下降了50% (环氧环己烷选择性几乎没有变化, 都保持在95%以上). 经紫外-可见光谱分析, 我们认为这是由于催化剂

在催化反应和催化循环两个过程中受到损失所致. 并且实验发现第一次正己烷的萃取液为棕红色, 而接下来的几次萃取液颜色显著变浅最后至无色透明, 这表明催化剂的流失主要发生在第一次萃取过程中.

我们选择在 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{cyclohexene}$ 摩尔比为 2 的条件下, 考察离子液体含量对催化循环的影响. 实验发现, 当离子液体体积分数为 60% 时, 催化剂在重复使用过程中催化活性保持最好, 连续使用 5 次后, 催化剂的活性略有下降(催化循环见图 6). 一

图 6 MMISM/ CH_2Cl_2 (3/2, v/v) 中催化剂的催化循环

Fig. 6 Catalytic recycling of the recovered catalyst in MMISM/ CH_2Cl_2 (3/2, v/v)^a

^aReaction conditions; Molar ratio of H_2O_2 : cyclohexene: Mn(TFPP)Cl: imidazole = 300: 150: 1: 75; 20°C; 1.5 h; MMISM/ CH_2Cl_2 (3/2, v/v); solvent volume: 2.5 mL

方面与减少的 CH_2Cl_2 体积有关. 因为 Mn(TFPP)Cl 易溶于 CH_2Cl_2 , 当降低了助溶剂 CH_2Cl_2 的体积时, 就减小了催化剂在萃取过程中的流失(UV-Vis 谱表明, 随着离子液体含量的降低, 催化剂流失程度加强.); 其次当氧化剂浓度降低时, 也会减小对催化剂的破坏程度. 但是在这样的反应条件下, 第一次催化反应环氧环己烷产率仅有 42%, 远低于最优条件下的结果(90.5%). 我们在相同反应条件下将反应时间由 1.5 h 延长至 5 h 后, 也未发现环氧环己烷产率有提高.

为了与双氧水做氧源相比较, 我们考察了与图 6 相同反应条件下, $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ 作氧化剂对 Mn(TFPP)Cl 催化剂的重复使用情况, 结果也不令人满意(环己烯的转化率在第 1 次至第 4 次循环中分别为 49%、33.1%、32.2% 和 5.7%). 但是当离子液体体积分数降至 20%, $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ 与底物等摩尔时, 催化剂至少可以重复使用 5 次而催化活性保持较好(见图 7). 可能是由于氧化剂浓度降低减小了对催化剂的破坏程度, 反应介质粘度减小利于传质及增

大了底物在离子液体中的溶解度这几方面的原因所引起. 此外, 我们对第一次反应后萃取液进行 UV-Vis 谱分析, 未观察到催化剂吸收峰, 说明 $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ 作氧源时, 该催化氧化体系对 Mn(TFPP)Cl 催化剂的稳定效果较好. 从图 7 中, 我们还发现 Mn

图 7 MMISM/ CH_2Cl_2 (1/4, v/v) 中 $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ 作氧源时中催化剂的催化循环

Fig. 7 Catalytic recycling of the recovered catalyst using $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ as oxidant in MMISM/ CH_2Cl_2 (1/4, v/v)^a

^aReaction conditions; molar ratio of $\text{PhI}(\text{OAc})_2$: cyclohexene: Mn(TFPP)Cl = 150: 150: 1; 20°C;

1.5 h; MMISM/ CH_2Cl_2 (1/4, v/v); solvent volume: 2.5 mL
 (TFPP)Cl 在重复使用过程中的催化活性明显高于它在催化循环中第一次的催化活性, 可能是由于 $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ 在催化循环过程中积累致使氧化剂浓度略有增加所致.

3 结 论

我们在离子液体与有机溶剂的混合体系中构建了高效的 Mn(TFPP)Cl- H_2O_2 催化烯烃环氧化的反应体系. 离子液体的存在使 Mn(TFPP)Cl 锰卟啉的催化活性和稳定性比在传统有机溶剂中大大提高. 但在双氧水作为氧源时, Mn(TFPP)Cl 催化剂在第一次重复使用后活性下降较为严重, 而 $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ 作氧源时同样体系活性却保持非常好. $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ 作氧源条件下, 我们对第一次反应后萃取液进行分析, 未发现催化剂流失现象; 但是 H_2O_2 作氧源的体系中, 我们观察到了催化剂的流失现象, 而且随着离子液体含量的降低, 催化剂流失加重, 这限制了催化剂在清洁氧化中的重复使用, 这也是我们要进一步探索和研究的.

参考文献:

- [1] Groves J T, Nemo T E, Meyers P S. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1979, **101**(4): 1 032 ~ 1 033
- [2] Jean-Paul Renaud, Pierrette Battioni, Jean Francois Bar-

- toli, *et al.* *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* [J], 1985, (13): 888 ~ 889
- [3] Daryoush Mohajer, Zahra Solati. *Tetra. Lett.* [J], 2006, **47**(39): 7 007 ~ 7 010
- [4] Wonwoo Nam, Yeong Mee Goh, Yoon Jung Lee, *et al.* *Inorg. Chem.* [J], 1999, **38**(13): 3 238 ~ 3 240
- [5] Ying Yuan, Hongbing Ji, Yixia Chen, *et al.* *Org. Process Res. Dev.* [J], 2004, **8**: 418 ~ 420
- [6] Enrico Baciocchi, Maria Francesca Gerini, Andrea Lapi. *J. Org. Chem.* [J], 2004, **69**(9): 3 586 ~ 3 589
- [7] Sandro Campestrini, Alessandro Cagnina. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 1999, **150**(1 ~ 2): 77 ~ 86
- [8] Wing-Kei Chan, Chi-Ming Ho, Man-Kin Wong, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2006, **128**(46): 14 796 ~ 14 797
- [9] Vinhado F S, Martins P R, Masson A P, *et al.* *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2002, **188**(1 ~ 2): 141 ~ 151
- [10] André Luiz de Faria, Claudio Airoidi, Fábio Gorzoni Doro, *et al.* *Appl. Catal. A: General.* [J], 2004, **268**(1 ~ 2): 217 ~ 226
- [11] a Olivier H, Magna L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2002, **182 ~ 183**: 419 ~ 437
 b Lu Rui-ling(路瑞玲), Li Zhen(李 臻), Chen Jing(陈 静), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化) [J], 2007, **21**(3): 268 ~ 271
 c Xin Jia-ying(辛嘉英), Zhao Yong-jie(赵永杰), Xia Chun-gu(夏春谷), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化) [J], 2006, **20**(1): 76 ~ 83
- [12] Gu Yan-long(顾彦龙), Peng Jia-jian(彭家建), Qiao Kun(乔 琨), *et al.* *Prog. Chem.* (化学进展)(China) [J], 2003, **159**(3): 222 ~ 241
- [13] Srinivas K A, Kumar A, Chauhan S M S. *Chem. Commun.* [J], 2002, (20): 2 456 ~ 2 457
- [14] Li Zhen, Xia Chun-Gu, Ji Min. *Appl. Catal. A: General.* [J], 2003, **252**(1): 17 ~ 21
- [15] Holbrey J D, Reichert W, Richard P. *Green Chem.* [J], 2002, **4**(5): 407 ~ 413
- [16] Lu Ze-xiang(卢泽湘), Yuan Xia(袁 霞), Wu Jian(吴 剑), *et al.* *Chem. World* (化学世界)(China) [J], 2005, **3**: 148 ~ 150
- [17] Arasasingham R D, He G-X, Bruce T C. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1993, **115**(18): 7 985 ~ 7 991
- [18] Mohajer D, Rezaeifard A. *Tetra. Lett.* [J], 2002, **43**(10): 1 881 ~ 1 884
- [19] Collman J P, Chien A S, Todd A. *E Inorg. Chem.* [J], 2000, **39**(20): 4 625 ~ 4 629
- [20] Anne Robert, Bernard Loock, Michel Momenteau, *et al.* *Inorg. Chem.* [J], 1991, **30**(4): 706 ~ 711
- [21] Battioni P, Renaud J P, Bartoli J F, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1988, **110**(25): 8 462 ~ 8 470

Mn(TFPP)Cl-manganeseporphyrin-catalyzed Alkenes Epoxidation by Hydrogen Peroxide in a Room Temperature Ionic Liquid

JING Se^{1,2}, LI Zhen¹, XIA Chun-gu¹

- (1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;
 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Oxidation of various alkenes were performed with hydrogen peroxide as oxidant in the presence of (meso-tetrakis (pentafluorophenyl)porphyrinato) manganese(III) chloride (Mn(TFPP)Cl) as catalyst and imidazole as co-catalyst in several environmentally benign room temperature ionic liquid (RTIL). The effects of the structure of ionic liquids and reaction conditions have been investigated. The cyclohexene conversion of 94.8% and selectivity to cyclohexene epoxide of 95.5% were obtained when the reaction was performed in the mixed solvent of MMIMS-CH₂Cl₂(1/4, v/v) at room temperature. The use of RTIL as the reaction medium makes the reaction proceed with high efficiency than that of in CH₂Cl₂. At the end of reaction, the ionic liquid manganese(III) porphyrin system could be reused by extraction. However, there was a loss of catalytic activity upon recycling using hydrogen peroxide as oxidant. While, selectivity to the desired epoxide was still close to 100%.

Key words: Mn(TFPP)Cl; Ionic liquid; Alkene; Oxidation; Hydrogen peroxide