

胺化聚(苯乙烯-异丙烯腈)-磷酸氢锆轴向负载 手性 salen Mn(Ⅲ)的制备及其对 α -甲基苯乙烯 不对称环氧化反应的催化

陈俊显 傅相锺* 申红胜 涂小波 龚必伟 邹晓川

(西南大学化学化工学院应用化学研究所,重庆市应用化学重点实验室 重庆 400715)

摘 要 以聚(苯乙烯-异丙烯腈)-磷酸氢锆(ZPS-IPPA)为载体,通过对载体进行氯甲基化、胺化修饰后与手性 Salen Mn(Ⅲ)轴向配位,合成了一种新的固载型手性 Salen Mn(Ⅲ)催化剂。采用 FTIR、DR UV-Vis、XPS、SEM、TEM 等测试技术对催化剂进行表征。以次氯酸钠和间氯过氧苯甲酸为氧化剂,考察了固载催化剂对 α -甲基苯乙烯不对称环氧化反应的催化性能。结果表明,固载型催化剂的催化活性比相应均相催化剂略低,但对映选择性明显提高。在 NaClO/PPNO 氧化剂体系中 0 ℃ 反应 24 h, α -甲基苯乙烯环氧化反应的转化率达 68%, 对映选择性 *e. e.* 值达 99%, 循环使用 8 次后催化效果无明显降低。

关键词 聚(苯乙烯-异丙烯腈)-磷酸氢锆(ZPS-IPPA), 手性 Salen Mn(Ⅲ), 轴向固载催化剂, 不对称环氧化, α -甲基苯乙烯

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2009)10-1174-06

烯烃环氧化是一种重要的有机反应,得到的环氧化物在制药、塑料、香料、食物保存剂和生物农药等领域具有重要的应用价值。手性 Salen Mn(Ⅲ)配合物是催化非官能化烯烃不对称环氧化的优秀催化剂^[1,2]。但在均相条件下, Jacobsen 催化剂难与产物分离,而且容易生成 μ -O 二聚体,导致其失活^[3],且不能循环使用。为了克服上述缺点,人们将其负载到各种载体上,均相催化剂多相化成为研究重点^[4-6]。常见的固载方式有:(1)非键浸渍固载或接枝到沸石、粘土及硅胶氧膜等无机物载体上^[7],该类固载催化剂对部分烯烃的环氧化较为有效,但是存在选择性低和循环性差等问题;⁽²⁾将化学键连在有机聚合物上,催化活性较高,但热稳定性和抗氧化性较差^[8]。而无机-有机复合材料在保留各成分优点的同时,又具有无机或有机材料所不具备独特的性能和新的用途^[9]。如线形低聚苯乙烯基膦酸-磷酸氢锆(ZSP)和线形聚(苯乙烯-异丙烯腈)-磷酸氢锆(ZPS-IPPA)^[10] 2种有机-无机复合载体修饰制得的多相过渡金属负载 Salen Mn(Ⅲ)催化剂在热稳定性、重复使用性及催化活性等方面均取得较好的结果^[11,12]。本文以聚(苯乙烯-异丙烯腈)-磷酸氢锆(ZPS-IPPA)为载体,通过对载体进行氯甲基化、胺化修饰后与手性 Salen Mn(Ⅲ)进行轴向配位固载,合成了一种新的固载手性 Salen Mn(Ⅲ)催化剂,考察了它对 α -甲基苯乙烯不对称环氧化反应的催化性能和循环使用性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

α -甲基苯乙烯(99%)、(1S,2S)-环己二胺(纯度>99%)、壬烷、4-苯基吡啶-*N*-氧化物(4-PPNO)、*N*-甲基吗啉-*N*-氧化物(NMO)、间氯过氧苯甲酸(*m*-CPBA)购自 Acros 公司,苯乙烯(分析纯),次氯酸钠(活性氯 $\geq 5.5\%$),其余试剂均为分析纯;DR UV-2550 型紫外-可见分光光度计(日本 Shimadzu);Bruker S-3400型扫描电子显微镜(瑞士 Bruker);TECNAI10 型透射电子显微镜(荷兰 Philips);GC-2010 型气相色谱仪(日本 Shimadzu),装有 FID 检测器,HP19091G-B213 手性色谱柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m)。

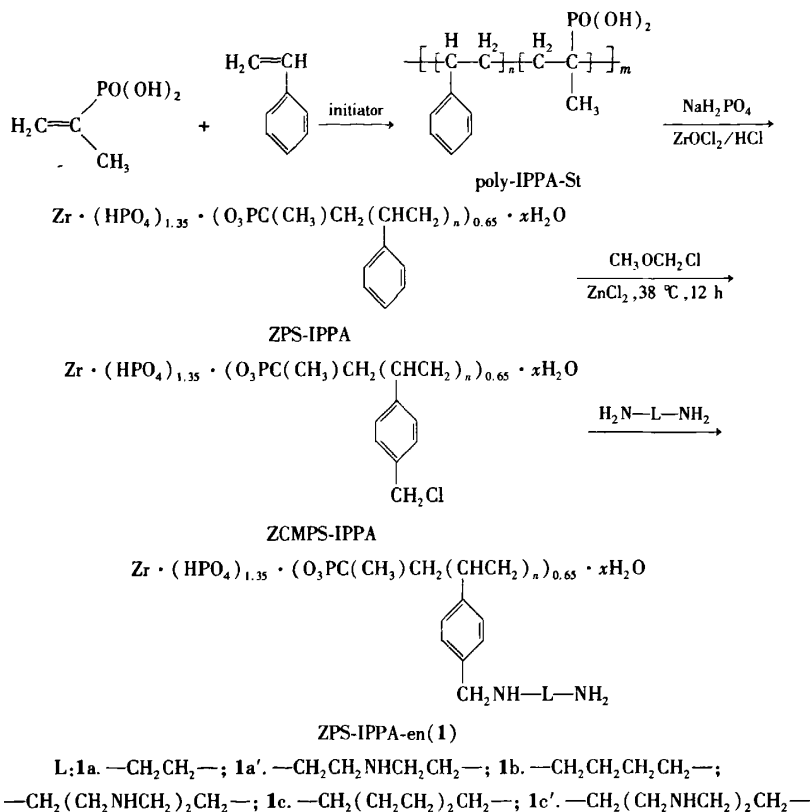
2008-10-06 收稿,2009-01-15 修回

重庆市经委工业专项资金项目(2008-65)

通讯联系人:傅相锺,男,教授,博士生导师; E-mail: fxx@swu.edu.cn; 研究方向:有机催化及功能材料

1.2 实验方法

1.2.1 聚(苯乙烯-异丙烯膦酸)-磷酸氢锆盐的氯甲基化 聚(苯乙烯-异丙烯膦酸)-磷酸氢锆的制备参见文献[10]方法。用 5.7 mL 氯仿将 ZPS-IPPA ($n=8.5$) 10.0 mmol (苯环的物质的量) 溶胀 3 h, 依次加入 0.57 g 氯化锌, 50.0 mmol 氯甲醚, 水浴加热 38 °C 反应 12 h。降温后加少量甲醇, 静置后抽滤, 甲醇洗涤, 真空干燥得淡黄色固体聚(苯乙烯-异丙烯膦酸)-磷酸氢锆氯甲基体 (ZCMPS-IPPA), 产率 80%。合成路线见 Scheme 1。

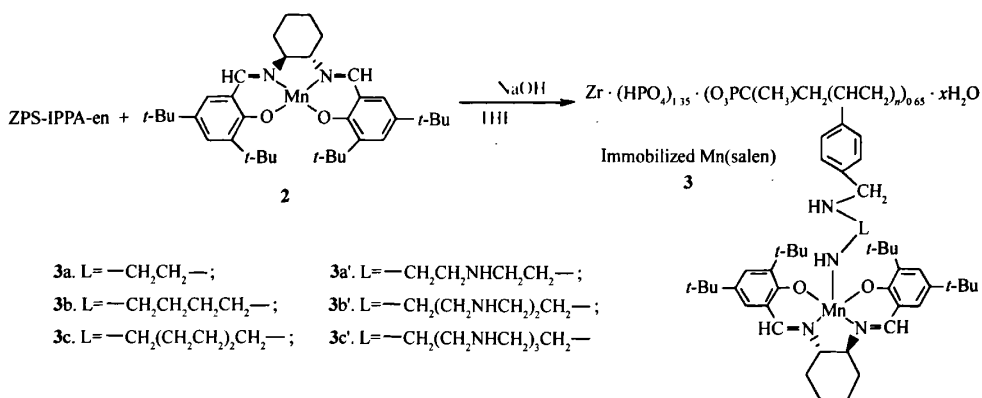


Scheme 1 Synthesis of the support

1.2.2 聚(苯乙烯-异丙烯膦酸)-磷酸氢锆氯甲基体的胺化 在 50 mL 三口烧瓶中依次加入 1.5 g ZCMPS-IPPA, 10 mL 甲苯, 溶胀 3 h, 加入 1 g K₂CO₃, 80 °C 搅拌 50 min, 加入适量的二胺或多胺 (25 mL), $n(\text{Cl}):n(\text{胺})=1:30$, 70 °C 反应 24 h, 冷却, 抽滤干燥, 用稀盐酸调 pH 值为 7 左右, 冷藏过夜, 抽滤, 水洗至 AgNO₃ 检测不到 Cl⁻ 离子存在, 再用乙醇洗涤, 真空干燥至恒重, 得到聚(苯乙烯-异丙烯膦酸)-磷酸氢锆-胺化配体 (ZPS-IPPA-en) 1.171 g, 产率约 67.5%。合成路线见 Scheme 1。

1.2.3 胺化 ZPS-IPPA 轴向负载手性 Salen Mn(Ⅲ) 催化剂的合成 (S,S)-Salen 配体和 (S,S)-Salen Mn(Ⅲ)Cl 参照文献[13]方法合成。室温下, 1 g ZPS-IPPA-en (约 12 mmol) 在 50 mL THF 中溶胀 1 h, 加入 7.6 g 均相环己二胺 Salen Mn(Ⅲ) 催化剂 (约 12 mmol), 1 g NaOH (25 mmol), 70 °C 搅拌回流 24 h。冷却, 过滤后分别用二氯甲烷和蒸馏水洗至 pH ≈ 7, 40 °C 下真空干燥 24 h 得新型 Salen Mn(Ⅲ) 催化剂 1.56 g。合成路线见 Scheme 2。

1.2.4 催化 α -甲基苯乙烯不对称环氧化实验 NaClO/PPNO 体系: 将底物 1 mmol 溶解于 3 mL CH₂Cl₂ 中, 加入多相化催化剂 0.057 g (含 0.05 mmol Mn), 助催化剂 0.38 mmol 4-PPNO, 1 mmol 壬烷 (内标), 降温至 0 °C, 再加入预先降温至 0 °C 的 3.64 mL NaClO/Na₂HPO₄ 缓冲溶液 (pH = 11.3), 搅拌 24 h。反应结束后, 抽滤, 滤液以 5 mL × 2 二氯甲烷萃取, 合并有机相, 无水 Na₂SO₄ 干燥, GC 检测 α -甲基苯乙烯转



Scheme 2 Synthetic route of the supported catalyst

化率及环氧化产物的对映选择性 *e. e.* 值。催化剂用二氯甲烷、乙醚洗涤数次,干燥后循环利用。

***m*-CPBA/NMO 体系:**将 1 mmol 底物溶解于 3 mL CH₂Cl₂ 中,向反应液中加入 5 mmol NMO(助催化剂),0.057 g 多相化催化剂(含 0.05 mmol Mn),1 mmol 壬烷(内标),降温至 -78 °C 时加入 *m*-CPBA 开始反应.反应结束后,加入适量的 NaOH 溶液,过滤,萃取,干燥,GC 检测。催化剂的回收利用操作同 NaClO/PPNO 体系。

2 结果与讨论

2.1 红外与紫外光谱分析

由红外光谱(图 1)可见,ZCMPS-IPPA 在 700 cm⁻¹ 处有明显 C—Cl(—CH₂Cl)特征吸收峰说明钡盐中苯环氯甲基化成功,而胺化后 C—Cl(—CH₂Cl)特征吸收峰明显减弱,表明大部分活性氯被取代。胺化载体与固载催化剂的 FT-IR 图谱比较,1 624 ~ 1 630 cm⁻¹附近的吸收峰归属于 Salen Mn(Ⅲ)中 C=N 的伸缩振动,而 520 cm⁻¹附近为固载 Salen Mn(Ⅲ)催化剂中 Mn—N 的伸缩振动,但 1 030 cm⁻¹处的磷酸根的特征吸收峰明显减弱,是由于主客体相互作用引起配体的电子结构发生变化所致,表明胺化载体与手性均相 Salen Mn(Ⅲ)催化剂的成功固载。

固体紫外漫反射光谱(如图 2 示),ZPS-IPPA-en 的谱图中在 263 nm 出现的谱峰可归属为载体上大量的苯基基团。均相手性 Salen Mn(Ⅲ)催化剂的紫外在 445 nm 处有特征吸收。将 Salen Mn(Ⅲ)固载到官能化的 ZPS-IPPA 上,发现 Salen Mn(Ⅲ)催化剂的特征峰位移至 410 nm 附近,说明 salen Mn(Ⅲ)和 ZPS-IPPA-en 实现成功固载。

2.2 X 射线光电子能谱分析

图 3 为 ZPS-IPPA 胺化后固载手性 Salen Mn(Ⅲ)催化剂形成的多相手性 Salen Mn(Ⅲ)催化剂的 Mn_{2p} 的 XPS 谱图。图中可见,642.4 和 653.8 eV 的特征峰分别对应于 Mn 原子 2p_{3/2} 与 2p_{1/2} 的电子结合能,与文献^[14,15]报道基本一致,说明在固载催化剂中 Salen Mn(Ⅲ)催化剂在 ZPS-IPPA 上成功固载。

2.3 固载催化剂的 SEM 以及 TEM 分析

图 4 为固载催化剂的扫描电子显微镜和透射电子显微镜图。图中可见,固载催化剂的颗粒结构疏松,呈微团状的微细颗粒,粒径大小在数百到数千纳米范围,而每个微细颗粒由若干个更细小的粒径大

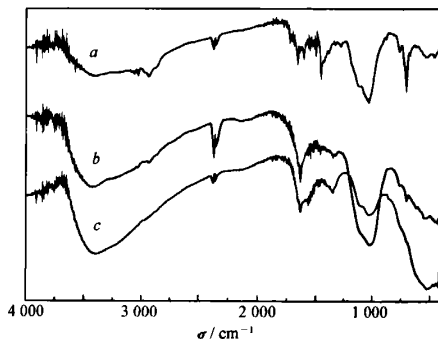


图 1 ZCMPS-IPPA(a)、ZPS-IPPA-en(b)和固载 Salen Mn(Ⅲ)催化剂(c)的 FT-IR 图
Fig. 1 FT-IR spectra of (a) ZCMPS-IPPA, (b) ZPS-IPPA-en and (c) immobilized catalyst

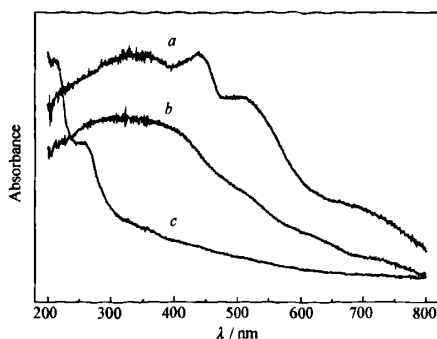


图 2 Salen Mn(Ⅲ)配合物(a)、固载催化剂(b)和 ZPS-IPPA-en(c)的紫外-可见光谱图

Fig. 2 UV-Vis spectra of (a) Salen Mn(Ⅲ) complex, (b) immobilized catalyst and (c) ZPS-IPPA-en

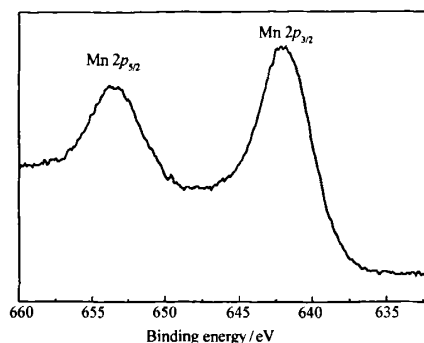


图 3 固载催化剂的 X 射线光电子能谱

Fig. 3 XPS spectrum of the immobilized catalyst

小在数十到数百纳米左右的微粒组成,大小和形状各异的微粒聚集形成较大的微细颗粒。微粒、微细颗粒间存在大小和形状各异的各种通道、孔洞和空腔。由于载体 ZPS-IPPA 特殊的结构使得多相 Salen Mn(Ⅲ)催化剂呈现出疏松的多孔结构。

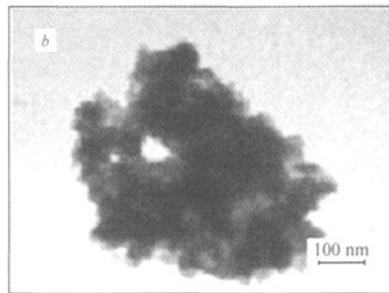
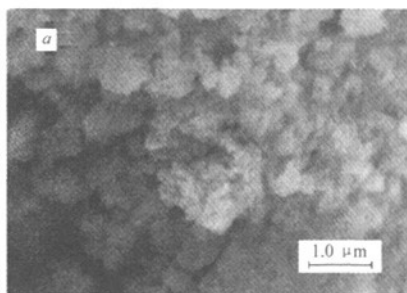


图 4 固载催化剂的扫描电子显微镜和透射电子显微镜图

Fig. 4 (a) SEM and (b) TEM images of the immobilized catalyst

2.4 固载手性 Salen Mn(Ⅲ)催化烯烃不对称环氧化反应

以 NaClO 和 *m*-CPBA 为氧源,考察了 6 种固载催化剂催化 α -甲基苯乙烯不对称环氧化的性能,结果见表 1。同均相催化剂相比,固载催化剂活性较低,但在 NaClO/4-PPNO 体系中环氧化物的 *e. e.* 值较高,达 99%。比均相 Salen Mn(Ⅲ)催化剂催化 α -甲基苯乙烯的不对称环氧化反应得到的 61.0% 的 *e. e.* 值高出很多。在 *m*-CPBA/NMO 体系中转转化率较高而 *e. e.* 值相对较低,因此 NaClO/4-PPNO 体系在碱性环境易于使载体溶胀,有利于底物与催化剂的接触,另外,还发现随反应时间的延长转化率增加但选择性降低;改变反应温度时,温度降低使选择性升高。主要是因为延长反应时间与温度升高,使得反应过程中生成的环氧化物,进一步被氧化开环,生成相应的醛、酮类物质。

表 1 固载催化剂催化 α -甲基苯乙烯不对称环氧化反应

Table 1 Asymmetric epoxidation of α -methylstyrene by heterogeneous catalysis

Entry	Catalyst	Oxidant	<i>t</i> /°C	Time/h	Conversion/%	Selectivity/%	<i>e. e.</i> /%
1	2	NaClO	0	6	78		61
2	3a	NaClO	0	24	58.7	51.2	89.0
3		NaClO	20	12	61.1	48.7	74.4
4		<i>m</i> -CPBA	-40	6	72.5	88.1	35.6
5		<i>m</i> -CPBA	-78	12	65.2	88.8	39.7
6	3b	NaClO	0	24	65.2	46.0	>99

续表1

Entry	Catalyst	Oxidant	$t/^{\circ}\text{C}$	Time/h	Conversion/%	Selectivity/%	<i>e. e.</i> /%
7	3c	NaClO	20	24	68.6	40.8	75.4
8		<i>m</i> -CPBA	-40	12	66.4	86.4	41.0
9		<i>m</i> -CPBA	-78	24	66.2	88.0	43.2
10		NaClO	0	24	68.0	38.2	>99
11		NaClO	20	24	72.3	44.5	92.4
12	3a'	<i>m</i> -CPBA	-40	24	65.3	77.6	40.7
13		<i>m</i> -CPBA	-78	24	60.8	81.5	42.6
14		NaClO	0	8	70.6	45.3	86.4
15		NaClO	25	8	71.9	44.0	80.3
16		<i>m</i> -CPBA	-20	24	68.6	74.6	78.6
17	3b'	<i>m</i> -CPBA	-78	24	66.4	78.3	32.3
18		NaClO	0	24	68.6	41.5	78.6
19		NaClO	25	24	69.0	38.3	68.2
20		<i>m</i> -CPBA	-20	24	76.3	80.1	36.7
21		<i>m</i> -CPBA	-40	24	70.3	77.4	4.02
22	3c'	NaClO	0	24	56.0	48.9	88.6
23		NaClO	25	24	63.4	43.1	99.4
24		<i>m</i> -CPBA	-20	24	78.4	82.4	30.6
25		<i>m</i> -CPBA	-40	24	77.0	88.2	33.8

2.5 固载催化剂的循环利用

在 NaClO 体系中对 α -甲基苯乙烯不对称环氧化具有较好的结果。因此,考察了固载催化剂 3c 在上述氧化体系中的循环使用情况(见表2)。由表2可以看出,循环反应8次后,转化率>62%,*e. e.*值仍高达76.5%,催化剂的活性降低不明显。固载催化剂活性降低的原因有2种可能:(1)反应在碱性条件下进行,可能载体的微观结构遭到破坏,通道、孔洞和空腔被堵塞;(2)循环反应过程中,固载催化剂中活性 Mn 可能部分流失。

表2 固载催化剂催化 α -甲基苯乙烯环氧化反应的循环使用性能Table 2 Recycling of the immobilized catalyst in epoxidation of α -methylstyrene

Entry	Cycle	Catalyst	Time/h	Conversion/%	Selectivity/%	<i>e. e.</i> /%
1	Fresh	3c	24	68.0	38.2	99.0
2	1	3c	24	67.7	37.7	99.3
3	2	3c	24	68.3	36.1	95.4
4	3	3c	24	66.4	35.6	94.1
5	4	3c	12	63.8	34.2	83.4
6	5	3c	12	62.0	34.0	80.8
7	6	3c	12	62.5	32.2	77.1
8	7	3c	24	65.3	30.5	76.5

参 考 文 献

- 1 Katsuki T. *Adv Synth Catal*[J],2002,**344**(2):131
- 2 McGarrigle E M, Gilheany D G. *Chem Rev*[J],2005,**105**(5):1 563
- 3 Bryliakov K P, Kholdeeva O A, Vanina M P, Talsi E P. *J Mol Catal A: Chem*[J],2002,**178**:47
- 4 ZHANG Yan(张堯), YIN Dong-Hong(银董红), YANG Yi-Si(杨一思), HUANG Chun-Bao(黄春保). *Chinese J Appl Chem(应用化学)*[J],2006,**23**(6):646
- 5 Song C E, Roh E J, Yu B M, Chi D Y, Kim S C, Lee K J. *Chem Commun*[J],2000,(7):615
- 6 Sabater M J, Corma A, Domenech A, Fornes V, Garcia H. *Chem Commun*[J],1997,(14):1 285
- 7 Piaggio P, Langham C, McMorn P, Bethell D, Bulman-Page P C, Hancock F E, Sly C, Hutchings J. *J Chem Soc Perkin Trans*[J],2000,**2**:143
- 8 Fraile J M, Garcia J I, Massam J, Mayoral J A. *J Mol Catal A: Chem*[J],1998,**136**(1):47

- 9 Gil S, Gonzalez R, Mestres R, Sanz V, Zapater A. *React Funct Polym*[J], 1999, **42**(1):65
- 10 FU Xiang-Kai(傅相铠), ZOU Kuang-Dong(邹矿东), FU Dan(富丹), GONG Rong-Feng(龚永锋). CN 200 610 095 053.1[P], 2006
- 11 Bai R F, FU X K, Bao H B, Ren W S. *Catal Commun*[J], 2008, (9):1 588
- 11 BAO He-Bin(包河彬), FU Xiang-Kai(傅相铠), BAI Ruo-Fei(白若飞), REN Wen-Shan(任文山), TU Xiao-Bo(涂小波). *Chem J Chinese Univ*(高等学校化学学报)[J], 2008, **29**(5):927
- 12 Palncki M, Pospisil P J, Zhang W, Jacobsen E N. *J Am Chem Soc*[J], 1994, **116**:9 333
- 13 Silva A R, Figueiredo J L, Freire C, Castro B D, Castro B D. *Microporous Mesoporous Mater*[J], 2004, **68**:83
- 14 Tong J H, Zhang R, Li Z, Xia C G. *J Mol Catal A: Chem*[J], 2006, **249**:47

Preparation of Aminated ZPS-IPPA Axial Coordinated Chiral Salen Mn (Ⅲ) and its Catalysis for α -Methylstyrene Asymmetric Epoxidation Reaction

CHEN Jun-Xian, FU Xiang-Kai*, SHEN Hong-Sheng, TU Xiao-Bo, GONG Bi-Wei, ZOU Xiao-Chuan
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing Key Laboratory of Applied Chemistry, Chongqing 400715)

Abstract Chiral Salen Mn(Ⅲ) complex was axially coordinated on diamine or polyamines modified Zirconium poly(styrene-isopropenyl phosphonate)-phosphates (ZPS-IPPA) by a covalent grafting method. All the supported heterogeneous chiral Salen Mn(Ⅲ) complexes prepared were characterized by FT-IR, diffusion reflection UV-Vis, XPS, SEM and TEM. The supported catalyst was applied to the enantioselective epoxidation of α -methylstyrene with NaClO and *m*-CPBA as oxidants. The results confirm that the activity of the supported catalyst was lower than that of the homogeneous chiral Salen Mn(Ⅲ). However, its enantioselectivity was higher than that of the homogeneous one. A conversion of 68% and an e. e. of 99% of epoxide were obtained when α -methylstyrene was oxidized by NaClO for 24 h at 0 °C in the presence of 4-PPNO. The catalysts were easily recovered by filtration and could be reused for at least eight times with little loss of activity and enantioselectivity.

Keywords zirconium poly(styrene-isopropenyl phosphonate)-phosphate, chiral Salen Mn(Ⅲ) complex, axial coordination supported catalyst, asymmetric epoxidation, α -methylstyrene