

席夫碱修饰的 MCM-41 介孔分子筛与碳酸钾 共同催化查尔酮的环氧化反应

张维东^a 何 军^b 官海伟^a 张 鹏^a 解正峰^{a*}

(^a石油天然气精细化工教育部 & 新疆维吾尔自治区重点实验室, 新疆大学化学化工学院 乌鲁木齐 830046;

^b中国石油独山子石化公司炼油厂 独山子 833600)

摘 要 将介孔分子筛 MCM-41 依次与 3-氯丙基三乙氧基硅烷、二氨基硫脲和水杨醛反应, 得到席夫碱修饰的介孔分子筛 MCM-41 催化剂, 以过氧化氢为氧源, 研究了其与 K_2CO_3 共同催化 α,β -不饱和酮的环氧化反应。化合物的结构经 1H NMR 和 IR 分析确认。考察了金属盐、溶剂、催化剂用量、反应时间等因素对环氧化反应的影响。结果表明, 室温下 α,β -不饱和酮的环氧化反应在短时间内均以较高的产率(最高达 93%)得到了相应的产物。同时, 对催化剂的重复利用进行了研究, 发现重复使用 4 次, 仍能以较高产率得到环氧化产物。

关键词 席夫碱键合 MCM-41, 碳酸钾, 共催化剂, α,β -不饱和酮环氧化反应, 过氧化氢

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2013)11-1310-09

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2013.30061

环氧化合物是一类重要的有机中间体^[1-3], 被用于合成重要化合物和天然产物^[4-9]。可以通过开环和官能团的转化等途径生成一系列有用的化合物^[10-13]。 α,β -不饱和酮的环氧化反应中, 已报道的催化剂有: 有机小分子催化剂^[14-17]、席夫碱配合物催化剂^[18]、相转移催化剂^[19-22]和磷钨酸季铵盐催化剂^[23-24]等, 使用的氧源有次氯酸盐、过氧化氢和有机过氧化物等。虽然此类催化剂可使 α,β -不饱和酮的环氧化得到较高的产率, 但存在易与反应液形成均相体系而难分离、催化剂不能循环利用等缺点。

近年来, 由于介孔分子筛 MCM-41 的大比表面积, 孔道内具有丰富的硅羟基, 为各种有机分子的接枝提供了有效的途径^[25], 成为一种新型的催化剂, 受到了广泛的关注。本课题组一直从事席夫碱配合物催化有机反应的研究^[26-28], 如 MCM-41 固载席夫碱与碳酸钠共同来催化 α,β -不饱和酮的环氧化反应^[29]。本文制备了新型的 MCM-41 固载席夫碱催化剂, 并考察其在 α,β -不饱和酮环氧化反应中的催化作用。以碳酸钾为金属盐, 用乙醇为溶剂, 并对金属盐、溶剂、催化剂用量和反应时间等条件进行了筛选, 最后对底物进行了扩展。与已报道的相关催化剂比较, 介孔分子筛催化剂具有廉价易得、环境污染小、催化活性高(高达 93%)和可多次循环使用等优点。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

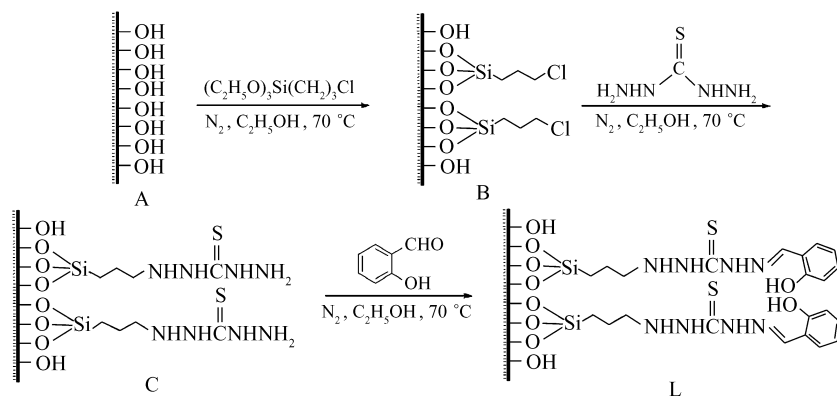
X-4 型数字显示显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司); ZF-2 型三用紫外可见光谱仪(上海顾村电光仪器厂); BRUKER EQUINX55 型红外光谱仪(德国 BRUKER 公司), KBr; Varian Inova-400 型 NMR 仪(美国 VARIAN 公司), TMS 为内标, 溶剂为 $CDCl_3$; M18XHF22-SRA 型 X 射线粉末衍射仪(日本 Mac Scienc 公司); H-600 型透射电子显微镜(日本日立公司); TLC: 薄层板用青岛海洋化工厂生产的硅胶 GF254 加 0.6% CMC 自制, 不经活化直接使用, 薄层色斑用波长 254 nm 紫外灯观察。三乙胺用前经重蒸处理, 其它试剂及溶剂均为分析纯, 未经处理。

1.2 催化剂的合成与表征

1.2.1 MCM-41 固载席夫碱的制备 将介孔分子筛 MCM-41(A) 用 3-氯丙基三乙氧基硅烷改性^[30], 再

将 1 g 改性的 MCM-41(B) 置于 100 mL 三颈瓶中,加入 4 mmol 二氨基硫脲,在 N_2 气保护下加入 70 mL 无水乙醇及几滴 Et_3N 置 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 油浴中反应 24 h。冷却至室温,过滤,再用乙醚和二氯甲烷各洗涤沉淀 2 次,抽干得到功能化的介孔分子筛 MCM-41(C)。

将 1 g 功能化 MCM-41(C) 置于 100 mL 三颈瓶中,在 N_2 气保护下加入 70 mL 无水乙醇和 4 mmol 水杨醛及几滴冰乙酸, $70\text{ }^\circ\text{C}$ 油浴中反应 24 h,冷却至室温,过滤,用乙醚和二氯甲烷各洗涤 2 次,抽干得到 MCM-41 固载席夫碱(L)。合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis of MCM-41 supported Schiff base

1.2.2 催化剂制备过程中各步产物的结构表征 催化剂制备过程中各步产物的 FT-IR 谱图见图 1。

从 MCM-41(A) 的红外谱上看出, 1084 、 803 和 459 cm^{-1} 处分别为 Si—O—Si 的不对称伸缩、对称伸缩和弯曲振动谱带, 3446 cm^{-1} 处为 MCM-41 表面羟基的伸缩振动谱带。改性 MCM-41(B) 的红外谱在 2985 cm^{-1} 处出现了 C—H 的伸缩振动谱带,表明 3-氯丙基三乙氧基硅烷接枝到了 MCM-41 上。二氨基硫脲胺化后(C)的红外谱图出现在 3305 和 3273 cm^{-1} 处明显 NH_2 的对称和不对称伸缩振动谱带及 3205 cm^{-1} 处磺酰胺的伸缩振动谱带,说明二氨基硫脲也接枝到改性 MCM-41 上。而生成席夫碱后 MCM-41(L) 的红外光谱中, 3305 和 3273 cm^{-1} 处 NH_2 伸缩振动峰消失,出现 1561 cm^{-1} 处席夫碱的 C=N 伸缩振动谱带。 1531 和 1451 cm^{-1} 处出现苯环的骨架伸缩振动和 1395 和 1362 cm^{-1} 面内弯曲振动谱带,也证明生成席夫碱并固载到改性 MCM-41 上。而该 MCM-41 固载席夫碱和 K_2CO_3 结合后 1561 cm^{-1} 处的 C=N 伸缩振动谱带移动到 1667 cm^{-1} 处,说明 MCM-41 固载席夫碱和 K_2CO_3 以某种方式发生配合。

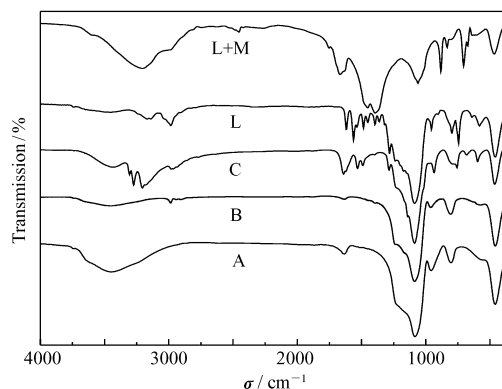


图 1 催化剂的红外光谱

Fig. 1 FT-IR of catalysts

A: MCM-41; B: 3-chloropropyltriethoxysilane modified MCM-41; C: dis-thiocarbohydrazone functionalized MCM-41; L: MCM-41 supported Schiff base; M: K_2CO_3

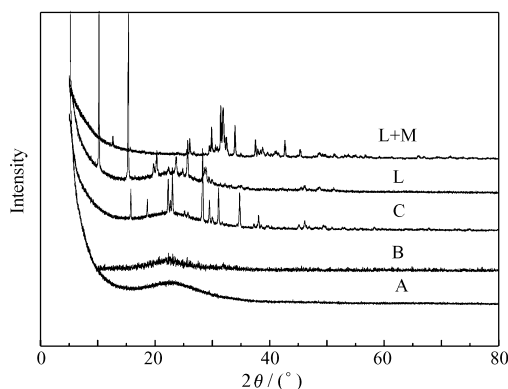


图 2 催化剂的 XRD

Fig. 2 XRD patterns of catalyst

A: MCM-41; B: 3-chloropropyltriethoxysilane modified MCM-41; C: dis-thiocarbohydrazone functionalized MCM-41; L: MCM-41 supported Schiff base; M: K_2CO_3

各步产物的 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2 可以看出,在 2θ 为 $20^\circ \sim 30^\circ$ 之间均有 1 个宽峰,这说明

改性 MCM-41(B) 仍然保留着六方孔道结构。当 MCM-41 被二氨基硫脲及水杨醛改性后(C,L) 出现一些小峰,说明水杨醛与二氨基硫脲形成席夫碱被固载于 MCM-41 孔径内,当其与金属盐混合以后,在 2θ 为 $30^\circ \sim 40^\circ$ 之间出现的小峰可能是金属盐与固载席夫碱配合物的谱。

图3为催化剂的TEM照片。比较MCM-41和MCM-41固载席夫碱的透射电子显微镜照片可发现,后者的图像上有些小球周围明显存在许多毛状物,这是席夫碱固载到MCM-41上的标志,且仍存在许多与前者结构相同的小球,说明MCM-41在负载席夫碱后,MCM-41的结构并未改变。与MCM-41固载席夫碱相比,固载席夫碱配合物MCM-41的小球周围存在少量毛状物且出现明显的小球堆积现象,这可能是负载分子筛与金属盐形成配合物引起的。

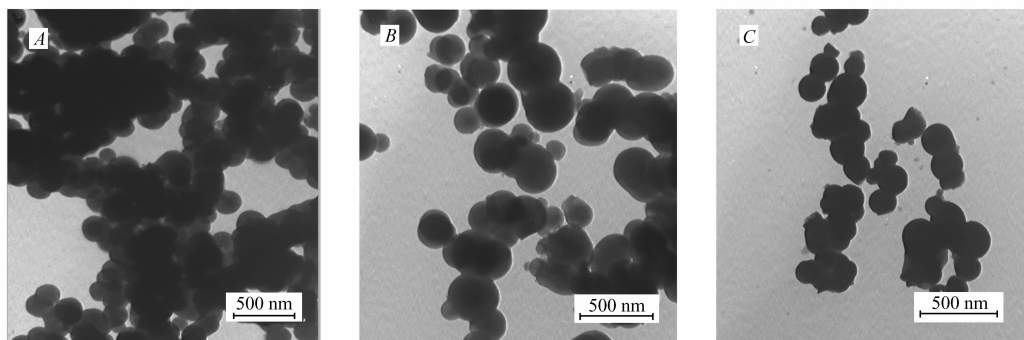
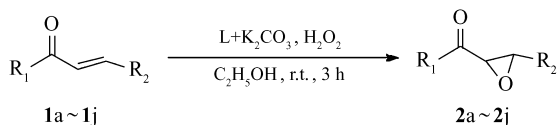


图3 MCM-41(A)、MCM-41固载席夫碱(B)和MCM-41固载席夫碱配合物(C)的透射电子显微镜照片

Fig.3 TEM images of MCM-41(A), MCM-41 supported Schiff base(B) and MCM-41 supported Schiff base complex(C)

1.2.3 目标化合物的合成 以1-苯基-3-苯基-2-丙烯-1-酮^[31](1a)环氧化为例。在反应管中,加入0.005 g 席夫碱固载 MCM-41(L)、0.020 g K_2CO_3 、3 mL 乙腈、0.2 mmol 化合物1a和0.3 mL 30% H_2O_2 , 室温下反应3 h, TLC 检测反应终点。反应结束后,加入5 mL 冰水淬灭反应,过滤掉固体物质用乙酸乙酯萃取(10 mL \times 3),有机相用无水硫酸镁干燥,经减压浓缩得粗产品,粗产物用硅胶柱色谱纯化, V (石油醚): V (乙酸乙酯) = 25:1 混合溶剂洗脱得化合物2a,收率为93%。按同样的方法合成一系列查尔酮衍生物环氧化产物(见Scheme 2)。



Scheme 2 Epoxidation reaction of chalcone derivative

化合物2a:白色固体,收率93%, mp $87 \sim 89^\circ\text{C}$ 。 ^1H NMR(CDCl_3 , 400 MHz), δ : 4.08(d, 1H, $J = 2.0$ Hz, CH), 4.30(d, 1H, $J = 2.0$ Hz, CH), 7.36 ~ 7.44(m, 5H, ArH), 7.48 ~ 7.52(m, 2H, ArH), 7.60 ~ 7.65(m, 1H, ArH), 8.00 ~ 8.04(m, 2H, ArH); IR(KBr), σ/cm^{-1} : 1686, 1455, 1413, 1236, 752, 698。

化合物2b:白色固体,收率85%, mp $88 \sim 90^\circ\text{C}$ 。 ^1H NMR(CDCl_3 , 400 MHz), δ : 4.06(d, 1H, $J = 2.0$ Hz, CH), 4.26(d, 1H, $J = 2.0$ Hz, CH), 7.07 ~ 7.11(m, 2H, ArH), 7.33 ~ 7.37(m, 2H, ArH), 7.47 ~ 7.51(m, 2H, ArH), 7.60 ~ 7.64(m, 1H, ArH), 7.99 ~ 8.02(m, 2H, ArH); IR(KBr), σ/cm^{-1} : 1687, 1512, 1448, 1397, 1237, 758, 688。

化合物2c:白色固体,收率86%, mp $74 \sim 75^\circ\text{C}$ 。 ^1H NMR(CDCl_3 , 400 MHz), δ : 4.06(d, 1H, $J = 2.0$ Hz, CH), 4.25(d, 1H, $J = 2.0$ Hz, CH), 7.31(dd, 2H, $J = 8.4, 2.0$ Hz, ArH), 7.38(dd, 2H, $J = 8.4, 2.0$ Hz, ArH), 7.48 ~ 7.52(m, 2H, ArH), 7.61 ~ 7.65(m, 1H, ArH), 7.99 ~ 8.01(m, 2H, ArH); IR(KBr), σ/cm^{-1} : 1656, 1491, 1440, 1238, 705, 684。

化合物2d:黄色固体,收率85%, mp $147 \sim 149^\circ\text{C}$ 。 ^1H NMR(CDCl_3 , 400 MHz), δ : 4.21(d, 1H, $J = 2.0$ Hz, CH), 4.28(d, 1H, $J = 2.0$ Hz, CH), 7.50 ~ 7.54(m, 2H, ArH), 7.56(d, 2H, $J = 8.4$, ArH), 7.64 ~ 7.68(m, 1H, ArH), 8.00 ~ 8.03(m, 2H, ArH), 8.27(d, 2H, $J = 8.4$, ArH); IR(KBr), σ/cm^{-1} :

1678, 1518, 1447, 1396, 1232, 703, 662。

化合物 **2e**: 白色固体, 收率 92%, mp 91 ~ 93 °C。 ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ: 4.05 (d, 1H, *J* = 2.0 Hz, CH), 4.25 (d, 1H, *J* = 2.0 Hz, CH), 7.24 ~ 7.27 (m, 2H, ArH), 7.48 ~ 7.56 (m, 4H, ArH), 7.61 ~ 7.65 (m, 1H, ArH), 7.99 ~ 8.01 (m, 2H, ArH); IR (KBr), σ/cm⁻¹: 1653, 1515, 1455, 1241, 694, 672。

化合物 **2f**: 白色固体, 收率 84%, mp 127 ~ 129 °C。 ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ: 4.07 (d, 1H, *J* = 2.0 Hz, CH), 4.24 (d, 1H, *J* = 2.0 Hz, CH), 7.31 ~ 7.42 (m, 5H, ArH), 7.45 (dd, 2H, *J* = 6.8, 2.0 Hz, ArH), 7.97 (dd, 2H, *J* = 6.8, 2.0 Hz, ArH); IR (KBr), σ/cm⁻¹: 1677, 1513, 1457, 1237, 749, 695。

化合物 **2g**: 白色固体, 收率 89%, mp 133 ~ 135 °C。 ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ: 4.07 (d, 1H, *J* = 1.6 Hz, CH), 4.23 (d, 1H, *J* = 1.6 Hz, CH), 7.35 ~ 7.42 (m, 5H, ArH), 7.64 (dd, 2H, *J* = 6.8, 2.0 Hz, ArH), 7.89 (dd, 2H, *J* = 6.8, 2.0 Hz, ArH); IR (KBr), σ/cm⁻¹: 1679, 1515, 1455, 1263, 809, 697。

化合物 **2h**: 无色液体, 收率 84%。 ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ: 2.42 (s, 3H, CH₃), 4.07 (d, 1H, *J* = 2.0 Hz, CH), 4.28 (d, 1H, *J* = 2.0 Hz, CH), 7.27 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, ArH), 7.36 ~ 7.42 (m, 5H, ArH), 7.91 (dd, 2H, *J* = 6.8, 2.0 Hz, ArH); IR (KBr), σ/cm⁻¹: 2925, 1680, 1512, 1461, 1239, 752, 695。

化合物 **2i**: 无色液体, 收率 82%。 ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ: 3.88 (s, 3H, OCH₃), 4.07 (d, 1H, *J* = 2.0 Hz, CH), 4.26 (d, 1H, *J* = 2.0 Hz, CH), 6.96 (dd, 2H, *J* = 7.2, 2.0 Hz, ArH), 7.36 ~ 7.42 (m, 5H, ArH), 8.00 (dd, 2H, *J* = 7.2, 2.0 Hz, ArH); IR (KBr), σ/cm⁻¹: 2928, 1655, 1512, 1462, 1252, 761, 694。

化合物 **2j**: 白色固体, 收率 92%, mp 115 ~ 118 °C。 ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ: 3.88 (s, 3H, OCH₃), 4.05 (d, 1H, *J* = 2.0 Hz, CH), 4.20 (d, 1H, *J* = 2.0 Hz, CH), 6.96 (dd, 2H, *J* = 6.8, 2.0 Hz, ArH), 7.30 (dd, 2H, *J* = 6.4, 2.0 Hz, ArH), 7.38 (dd, 2H, *J* = 6.4, 2.0 Hz, ArH), 7.99 (dd, 2H, *J* = 6.4, 2.0 Hz, ArH); IR (KBr), σ/cm⁻¹: 2930, 1649, 1514, 1463, 1262, 750, 670。

2 结果与讨论

研究发现用查尔酮 0.2 mmol, 乙醇 3 mL, 反应温度 30 °C, 反应时间为 10 h, 以 30% H₂O₂ 为氧源, 催化剂为席夫碱固载 MCM-41 和 K₂CO₃, 用量分别为 0.005 和 0.020 g, 可高产率地得到一系列环氧化产物。用过的催化剂经过滤乙酸乙酯洗涤干燥后, 重复使用 3 次, 仍然取得较高的产率。

2.1 共催化剂金属盐的筛选

以 0.2 mmol 查尔酮为底物考察了不同金属盐对反应的影响, 结果如表 1 所示。从表 1 可以看出, 只有 Na₂CO₃、NaHCO₃、K₂CO₃、Li₂CO₃ 与 L 混合具有催化效果, 其中 K₂CO₃ 的催化效果最好, 而其它几种金属盐与 L 混合没有催化效果, 单独使用 K₂CO₃ 或 L 的反应产率明显低于二者的混合物。

表 1 金属盐类型对反应的影响
Table 1 Effect of different metal salt on the epoxidation reaction

Entry	Catalyst	Yield/%	Entry	Catalyst	Yield/%
1	Na ₂ CO ₃ + L	31.8	9	Cu(ClO ₄) ₂ + L	—
2	NaCl + L	—	10	Zn(OAc) ₂ + L	—
3	Na ₂ SO ₄ + L	—	11	K ₂ CO ₃ + L	36
4	NaHCO ₃ + L	25	12	Ni(OAc) ₃ + L	—
5	Zn(ClO ₄) ₂ + L	—	13	Li ₂ CO ₃ + L	13.6
6	MnCO ₃ + L	H ₂ O ₂ (decompose)	14	K ₂ CO ₃	—
7	Al(NO ₃) ₃ + L	—	15	L	13.6
8	NiCl ₃ + L	—			

Reaction condition: time, 10 h; α,β-unsaturated ketones 0.2 mmol; solvent CH₃CN 3 mL; temperature 30 °C; H₂O₂ 0.3 mL; MCM-41-Shiff base 0.005 g; metal salt 0.020 g.

2.2 催化剂的用量对环氧化反应的影响

按上述投料量和反应条件, 改变 K₂CO₃ 用量考察对查尔酮环氧化收率的影响, 结果如表 2 所示。从表 2 可以看出, 随着 K₂CO₃ 的加入, 反应产率逐渐增加。当加入量达到 0.020 g 时产率达到最大值, 再继

续增加产率反而下降。可能因为 0.020 g K₂CO₃ 的量恰使溶液的酸碱度适中,再增加用量,体系的碱性过强,使环氧化产物开环,生成副产物,导致环氧化产物产率下降^[32]。而当固定 K₂CO₃ 的用量为 0.020 g 改变席夫碱固载分子筛用量考察对环氧化反应的影响,如表 3 所示。随着分子筛用量的增加环氧化产率增大,这是因为增加分子筛用量可以增加催化剂表面的活性位数量,从而提高产率。但当用量超过一定值后会使反应体系的酸性增强,破坏环氧化反应,生成副产物,又会造成产率下降。

表 2 金属盐的量对反应的影响
Table 2 Effect of metal salt loading on the epoxidation reaction

Entry	Catalyst (L + K ₂ CO ₃)/g	Yield/%	Entry	Catalyst (L + K ₂ CO ₃)/g	Yield/%
1	0.005 + 0.005	25	4	0.005 + 0.020	55
2	0.005 + 0.010	38	5	0.005 + 0.025	46
3	0.005 + 0.015	46	6	0.005 + 0.030	44

Reaction condition:solvent, CH₃CN 3 mL; time, 10 h; α,β-unsaturated ketones 0.2 mmol; temperature 30 ℃; H₂O₂ 0.3 mL; MCM-41-Schiff base 0.005 g.

表 3 分子筛的量对反应的影响
Table 3 Effect of MCM-41 Schiff base loading on the epoxidation reaction

Entry	Catalyst (L + K ₂ CO ₃)/g	Yield/%	Entry	Catalyst (L + K ₂ CO ₃)/g	Yield/%
1	0.002 + 0.02	50	4	0.015 + 0.02	43
2	0.005 + 0.02	55	5	0.020 + 0.02	34
3	0.010 + 0.02	49			

Reaction condition:solvent, CH₃CN 3 mL; time, 10 h; α,β-unsaturated ketones 0.2 mmol; temperature 30 ℃; H₂O₂ 0.3 mL.

2.3 溶剂的筛选

确定催化剂后,溶剂对环氧化反应的影响也较大,如表 4 所示。在弱极性溶剂中,如二氯甲烷、三氯甲烷、环己烷、四氢呋喃和甲苯等几乎不反应,而在强极性的乙醇中得到了最好的效果,产率达到 93%。因此,选用乙醇作为环氧化反应的溶剂。

表 4 溶剂对反应的影响
Table 4 Effect of different solvent on the epoxidation reaction

Entry	Solvent	Yield/%	Entry	Solvent	Yield/%
1	CH ₃ OH	57	6	THF	trace
2	C ₂ H ₅ OH	93	7	<i>n</i> -hexane	trace
3	CH ₂ Cl ₂	trace	8	acetone	46
4	CHCl ₃	trace	9	CH ₃ CN	54
5	toluene	trace			

Reaction condition:catalyst, L(0.005 g) + K₂CO₃(0.020 g); time, 10 h; α,β-unsaturated ketones 0.2 mmol; solvent 3 mL; temperature 30 ℃; H₂O₂ 0.3 mL.

2.4 氧化剂的筛选

氧化剂对环氧化反应也有一定影响。其它条件不变,分别加入 0.3 mL 不同氧化剂比较对环氧化产率的影响,结果如表 5 所示。结果表明,双氧水的效果最好,*t*-BuOOH 可能会使已生成的环氧化物进一步氧化开环,生成副产物而产率降低,次氯酸钠则可能与其氧化性弱有关。

表 5 氧化剂对反应的影响
Table 5 Effect of oxidant for epoxidation reaction

Entry	Oxidant	Yield/%
1	H ₂ O ₂	93
2	<i>t</i> -BuOOH	81.8
3	NaClO	78

Reaction condition:catalyst, L(0.005 g) + K₂CO₃(0.020 g); solvent, C₂H₅OH 3 mL; time, 10 h; α,β-unsaturated ketones 0.2 mmol; temperature 30 ℃; oxidant 0.3 mL.

2.5 反应时间的确定

固定其它条件,考察反应时间的影响,结果如表 6 所示。从表 6 可看出,查尔酮环氧化的产率逐渐增加,反应 3 h 的产率达最大 93%,再延长反应时间收率反而略有降低,故以 3 h 为宜。

表 6 反应时间对反应的影响
Table 6 Effect of reaction time on the epoxidation reaction

Entry	Time/h	Yield/%	Entry	Time/h	Yield/%
1	1	20	4	4	91
2	2	85	5	5	91
3	3	93	6	6	91

Reaction condition: catalyst, L(0.005 g) + K₂CO₃ (0.020 g); solvent, C₂H₅OH 3 mL; α,β -unsaturated ketones 0.2 mmol; temperature 30 °C; H₂O₂ 0.3 mL.

2.6 催化剂的循环使用

在上述优化反应条件下,考察了催化剂对 1-苯基-3-苯基-2-丙烯-1-酮(**1a**)的催化环氧化的重复使用性能。每次反应后,滤出催化剂,用乙醇洗涤几次后再用乙醚洗,然后干燥再次使用,结果见表 7。从表 7 可以看出,产率随催化剂重复使用次数增加有所降低,循环 3 次使用后收率仍能达到 85%,循环 4 次后产率也可到 78%,因此催化剂有较好的可循环使用性能。

表 7 催化剂的重复使用
Table 7 Effect of catalyst recycling on the oxidation

Entry	Recycle	Yield/%	Entry	Recycle	Yield/%
1	First	93	3	Third	85
2	Second	89	4	Fourth	78

Reaction condition: α,β -unsaturated ketones 0.2 mmol; solvent, C₂H₅OH 3 mL; time 3 h; temperature 30 °C; H₂O₂ 0.3 mL.

但当固载席夫碱分子筛循环使用 4 次后,产率明显下降。经对循环 4 次后的分子筛进行 IR 检测(见图 4)发现,1655 cm⁻¹处的谱带未改变,说明 C=N 键未发生断裂,而 1084 cm⁻¹处 Si—O—Si 的谱带明显增强,730 ~ 600 cm⁻¹处金属盐的谱带消失,表明金属盐与配体配合键的断裂,原因可能为 L 与 K₂CO₃ 配合键不够稳定,在洗涤及催化循环时发生配合键的断裂,致使催化效果降低。

2.7 底物结构对反应产率的影响

在最优反应条件下,考察了催化剂对不同反应底物环氧化的适应性,结果见表 8。从表 8 可看出,查尔酮苯环上的取代基对产率的影响不大,产率均可达 82% ~ 93%。当 R₁ 或者 R₂ 有溴原子取代后,产率明显高于其它卤素取代物,底物 **1i** 的 R₂ 上有氯原子取代时,产率由 82% 提高至 92% (底物 **1j**),可见芳环上有卤素的底物对环氧反应有利。

表 8 底物对反应的影响
Table 8 Effect of substrates on the epoxidation reaction

Substrate	R ₁	R ₂	Product	Yield/%
1a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2a	93
1b	C ₆ H ₅	4-FC ₆ H ₄	2b	85

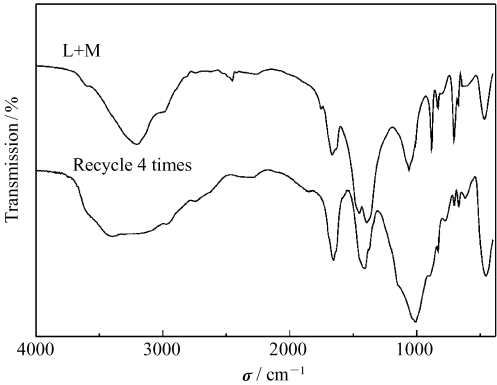


图 4 催化剂循环后的红外谱图
Fig.4 FT-IR of catalyst after recycling
L: MCM-41 supported Schiff base; M: K₂CO₃

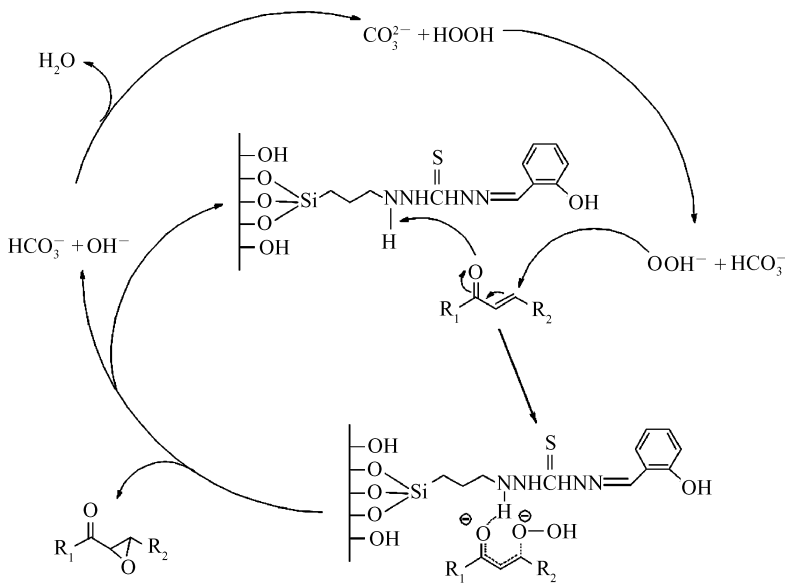
continued from previous page

Substrate	R ₁	R ₂	Product	Yield/%
1c	C ₆ H ₅	4-ClC ₆ H ₄	2c	86
1d	C ₆ H ₅	4-NO ₂ C ₆ H ₄	2d	85
1e	C ₆ H ₅	4-BrC ₆ H ₄	2e	92
1f	4-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	2f	84
1g	4-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	2g	89
1h	4-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	2h	84
1i	4-OCH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	2i	82
1j	4-OCH ₃ C ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	2j	92

Reaction condition: substrates 0.2 mmol; solvent C₂H₅OH 3 mL; temperature: 30 ℃; time: 10 h; H₂O₂: 0.3 mL; MCM-41-Shiff base: 0.005 g; K₂CO₃ 0.020 g.

2.8 可能的反应机理

参照文献[29]的报道,认为本文的催化反应具有相同机理,可用 Scheme 3 表示。



Scheme 3 Proposed catalytic cycle for the epoxidation of α,β -unsaturated ketones

3 结 论

用 K₂CO₃ 和固载席夫碱的 MCM-41 共同催化 α,β -不饱和酮的环氧化反应,以过氧化氢为氧源,反应后生成水,对环境没有污染,催化剂在反应后直接过滤与反应体系分开,操作简单,反应条件温和,反应时间短,产率高,为 α,β -不饱和酮的环氧化反应提供了绿色环保的合成方法。

参 考 文 献

[1] Rink R, Lutje Spelberg J H, Pieters R J, *et al.* Mutation of Tyrosine Residues Involved in the Alkylation Half Reaction of Epoxide Hydrolase from Agrobacterium Radiobacter AD1 Results in Improved Enantioselectivity[J]. *J Am Chem Soc*, 1999, **121**: 7417-7418.

[2] Koreeda M, Gopalaswamy R. Regio- and Stereocontrolled Synthesis of the Bay-Region anti-Diol Epoxide Metabolites of the Potent Carcinogens Benzo[α] pyrene and 7, 12-Dimethylbenz[α] anthracene[J]. *J Am Chem Soc*, 1995, **117**: 10595-10596.

[3] Lau E Y, Newby Z E, Bruice T C. A Theoretical Examination of the Acid-Catalyzed and Noncatalyzed Ring-Opening Reaction of an Oxirane by Nucleophilic Addition of Acetate. Implications to Epoxide Hydrolases[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, **123**: 3350-3357.

[4] Takayuki H, Michiko N, Tomoo M, *et al.* Highly Efficient Epoxidation of α,β -Unsaturated Ketones by Hydrogen Peroxide

- with a Base Hydrotalcite Catalyst Prepared from Metal Oxides[J]. *Tetrahedron Lett*, 2002, **43**:6229-6232.
- [5] Smit L I, Howard K L. The Action of Aliphatic Diazo Compounds upon α, β -Unsaturated Ketones[J]. *J Am Chem Soc*, 1943, **65**:159-164.
- [6] Lygo B, Wainwright P G. Asymmetric Phase-Transfer Mediated Epoxidation of α, β -Unsaturated Ketones Using Catalysts Derived from Cinchona Alkaloids[J]. *Tetrahedron Lett*, 1998, **39**:1599-1602.
- [7] Ooi T, Ohara D, Maruoka K, *et al.* Design of New Chiral Phase-Transfer Catalysts with Dual Functions for Highly Enantioselective Epoxidation of α, β -Unsaturated Ketones[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**:6844-6845.
- [8] Wu F H, Li H M, Deng L, *et al.* Construction of Quaternary Stereocenters by Efficient and Practical Conjugate Additions to α, β -Unsaturated Ketones with a Chiral Organic Catalyst[J]. *Angew Chem*, 2006, **118**:961-964.
- [9] Righi G, Achille R D. Regioselective Opening of 3-Substituted *N*-Ethoxycarbonyl Aziridine-2-Carboxylates with Metal Halides Toward the Preparation of α and β -Amino Acids[J]. *Tetrahedron Lett*, 1996, **38**:6893-6896.
- [10] Liu X, Li Y, Wang G, *et al.* Effective and Recyclable Dendritic Ligands for the Enantioselective Epoxidation of Enones[J]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2006, **17**:750-755.
- [11] ZHANG Fuli, TANG Kun. Epoxidation of Cyclohexene Catalyzed by Metal Iron Schiff Base Complexes[J]. *Chinese J Org Chem*, 2011, **31**:921-924 (in Chinese).
张付利, 汤昆. Schiff 碱铁配合物催化环己烯环氧化[J]. 有机化学, 2011, **31**:921-924.
- [12] Liu X Y, Li Y W, Wang G Y, *et al.* Effective and Recyclable Dendritic Ligands for the Enantioselective Epoxidation of Enones[J]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2006, **17**:750-755.
- [13] Lattanzi A. Enantioselective Epoxidation of α, β -Enones Promoted by α, α -Diphenyl-*L*-prolinol as Bifunctional Organocatalyst[J]. *Org Lett*, 2005, **7**:2579-2582.
- [14] Lattanzi A, Russo A. Diaryl-2-pyrrolidinemethanols Catalyzed Enantioselective Epoxidation of α, β -Enones: New Insight into the Effect of Structural Modification of the Catalyst on Reaction Efficiency[J]. *Tetrahedron*, 2006, **62**:12264-12269.
- [15] Lu J, Xu Y H, Liu F, *et al.* Enantioselective Epoxidation of α, β -Enones Promoted by (1*R*, 3*S*, 4*S*)-2-Azanorbornyl-3-methanol as an Organocatalyst[J]. *Tetrahedron Lett*, 2008, **49**:6007-6008.
- [16] Makó A, Rapi Z, Keglevich G, *et al.* Asymmetric Epoxidation of Substituted Chalcones and Chalcone Analogues Catalyzed by α -D-glucose- and α -D-mannose-based Crown Ethers[J]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2010, **21**:919-925.
- [17] Wu M, Wang S F, Xia C G, *et al.* Asymmetric Epoxidation of Olefins with Chiral Bioinspired Manganese Complexes[J]. *Org Lett*, 2009, **11**:3622-3625.
- [18] Okamoto S, Takano K, Ishikawa T, *et al.* Activity and Behavior of Imidazolium Salts as a Phase Transfer Catalyst for a Liquid-liquid Phase System[J]. *Tetrahedron Lett*, 2006, **47**:8055-8058.
- [19] Hori K, Tamura M, Tani K, *et al.* Asymmetric Epoxidation Catalyzed by Novel Azacrown Ether-type Chiral Quaternary Ammonium Salts under Phase-transfer Catalytic Conditions[J]. *Tetrahedron Lett*, 2006, **47**:3115-3118.
- [20] OUYANG Xiaoyue. Studies on the Oxidation of Olefins with Green Oxidants[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2006 (in Chinese).
欧阳小月. 绿色氧化剂对烯烃类的氧化反应研究[D]. 合肥: 中国科技大学, 2006.
- [21] Yoo M S, Kim D G, Ha M W, *et al.* Synthesis of (α *R*, β *S*)-Epoxyketones by Asymmetric Epoxidation of Chalcones with Cinchona Phase-transfer Catalysts[J]. *Tetrahedron Lett*, 2010, **51**:5601-5603.
- [22] ZHANG Aiping, GAO Shuang, XU Jie, *et al.* Green Epoxidation of α, β -Unsaturated Ketones[J]. *Chinese J Catal*, 2009, **30**:69-72 (in Chinese).
张爱平, 高爽, 徐杰, 等. α, β -不饱和酮的绿色环氧化[J]. 催化学报, 2009, **30**:69-72.
- [23] Geng X L, Wang Z, Li X Q, *et al.* A Simple Method for Epoxidation of Olefins Using Sodium Chlorite as an Oxidant without a Catalyst[J]. *J Org Chem*, 2005, **70**:9610-9613.
- [24] Porter M J, Skidmore J. Asymmetric Epoxidation of Electron-deficient Olefins[J]. *Chem Commun*, 2000, **14**:1215-1225.
- [25] Lee A, Kim W, Lee J, *et al.* Heterogeneous Asymmetric Nitro-Mannich Reaction Using a Bis(oxazoline) Ligand Grafted on Mesoporous Silica[J]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2004, **15**:2595-2598.
- [26] Yong Y L, Wan N N, Xie Z F, *et al.* Synthesis of Bis(indolyl) Methanes Catalyzed by Schiff Base-Cu(II) Complex[J]. *Chinese Chem Lett*, 2011, **22**:1071-1074.
- [27] CHEN Yongcheng, CHEN Yuanyuan, XIE Zhengfeng, *et al.* Friedel-Crafts Reaction of Indoles with Nitroalkenes Catalyzed by Yb(OTf)₃[J]. *Chinese J Org Chem*, 2011, **31**:1672-1677 (in Chinese).
陈永成, 陈圆圆, 解正峰, 等. 三氟甲磺酸镱催化吲哚与硝基烯 Friedel-Crafts 反应的研究[J]. 有机化学, 2011, **31**:1672-1677.
- [28] Wan N N, Hui Y H, Xie Z F, *et al.* Friedel-Crafts Alkylation of Indoles with Nitroalkenes Catalyzed by Zn(II)-Thiourea Complex[J]. *Chinese J Chem*, 2012, **30**:311-315.
- [29] ZHOU Guangpeng, YU Lei, XIE Zhengfeng, *et al.* Study on the Epoxidation of α, β -Unsaturated Ketones Catalyzed by MCM-41 Supported Schiff Base[J]. *Acta Chim Sin*, 2012, **70**(11):1289-1294 (in Chinese).

- 周广鹏,余蕾,解正峰,等. MCM-41 负载席夫碱催化 α,β -不饱和酮的环氧化反应研究[J]. 化学学报,2012, **70**(11):1289-1294.
- [30] Oliveira P, Machado A, Ramos A M, *et al.* MCM-41 Anchored Manganese Salen Complexes as Catalysts for Limonene Oxidation[J]. *Micropor Mesopor Mater*,2009, **120**:432-440.
- [31] LI Zaiguo, WANG Qingmin, HUANG Junmin. Preparation of Organic Intermediates[M]. Second Edition. Beijing:Chemical Industry Press,1996:51 (in Chinese).
李在国,汪清民,黄君珉. 有机中间体制备[M]. 第2版. 北京:化学工业出版社,1996:51.
- [32] Li Y W, Liu X Y, Zhao G, *et al.* 4-Substituted- α,α -diaryl-prolinols Improve the Enantioselective Catalytic Epoxidation of α,β -Enones[J]. *J Org Chem*,2007, **72**:288-291.

Epoxidation of α,β -Unsaturated Ketones Catalyzed by Schiff Base Functionalized MCM-41 and Potassium Carbonate

ZHANG Weidong^a, HE Jun^b, GONG Haiwei^a, ZHANG Peng^a, XIE Zhengfeng^{a*}

(^aKey Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals, Ministry of Education & Xinjiang Uyghur Autonomous Region, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China;

^bThe Oil Refinery of Petrochina Dushanzi Petrochemical Company, Dushanzi 833600, China)

Abstract Mesoporous molecular sieves MCM-41 supported Schiff base was prepared from MCM-41, 3-chloropropyltriethoxysilane, dis-thiocarbohydrazone and salicylide. Both as-prepared supported catalyst and K_2CO_3 were used to catalyze the epoxidation of α,β -unsaturated ketones in the presence of H_2O_2 . All products from these oxidations were characterized by 1H NMR and IR. The effects of reaction conditions such as metal salts, solvents, reaction temperature, the loading of catalyst, and reaction time on the oxidation reaction were investigated. It was found that the epoxidation products of α,β -unsaturated ketones were easily obtained with excellent yields (up to 93%) at room temperature in a short time. Especially, the heterogeneous catalyst can be reused four times without significant loss of its catalytic activity.

Keywords MCM-41 supported Schiff base, potassium carbonate, catalytic composite, epoxidation of α,β -unsaturated ketones, hydrogen peroxide