

文章编号:1673-9469(2008)02-0087-04

## 手性聚合 Salen-Mn(Ⅲ)配合物的合成及其催化性能

何乐芹

(河北工程大学 理学院,河北 邯郸 056038)

**摘要:**合成了新型二聚水杨醛衍生物,将其与(1*R*,2*R*)-环己二胺缩合制备出手性聚合 Salen 配体,该配体再与  $Mn^{3+}$  配位制得手性聚合 Salen-Mn(Ⅲ)配合物。利用 FT-IR、UV-Vis 等手段对配体和配合物进行了表征。分别以 NaClO 和间氯过氧苯甲酸(*m*-CPBA)为氧化剂,考察了该 Salen-Mn(Ⅲ)配合物催化烯烃不对称环氧化反应的性能。结果表明,该配合物对顺- $\beta$ -甲基苯乙烯的不对称环氧化反应具有很好的催化性能,产物选择性达 98%,*ee* 值达 80%。以顺- $\beta$ -甲基苯乙烯为底物,*m*-CPBA 为氧化剂时,该配合物可循环使用 3 次。

**关键词:**二聚水杨醛;不对称环氧化;非官能化烯烃;低聚 Salen-Mn(Ⅲ)配合物

中图分类号:O643.56

文献标识码:A

## Preparation and enantioselective epoxidation catalysis of chiral oligomeric Salen-Mn(Ⅲ) complex

HE Le-qin

(College of Sciences, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

**Abstract:** A novel chiral oligomeric Salen ligand was synthesized by the reaction of a novel dialdehyde with (1*R*,2*R*)-1,2-diaminocyclohexane. From this ligand, the chiral oligomeric Salen-Mn(Ⅲ) complex was prepared. The new ligand and complex were characterized by FT-IR and UV-Vis spectroscopy. The complex was used as the catalyst for the asymmetric epoxidation of olefins using NaClO and *m*-CPBA as the oxidants, respectively. In the asymmetric epoxidation of *cis*- $\beta$ -methylstyrene, the selectivity and *ee* for the epoxides reached 98% and 80%, respectively. The catalyst can be reused for three times.

**Key words:** dialdehyde; asymmetric epoxidation; non-functional olefin; oligomeric Salen-Mn(Ⅲ) complex

近年来,手性聚合 Salen-Mn(Ⅲ)配合物在催化烯烃不对称环氧化领域中的应用越来越受关注<sup>[1]</sup>。研究发现,以二聚或多聚的手性 Salen 配体合成的多核金属配合物在不对称催化反应中可能有良好的催化活性<sup>[2]</sup>。因为同一配合物分子上的多个金属中心不会生成  $\mu$ -oxo-Mn(Ⅵ)二聚体<sup>[3]</sup>,使反应活性中心在反应过程中不减少,有助于提高反应物的转化率;并且这些配合物往往分子量很大,可以利用配合物在不同溶剂中溶解度的差异对它们进行回收利用<sup>[4]</sup>。Kureshy 将制得的聚合 Salen-Mn(Ⅲ)催化剂用于取代苯乙烯和 2,2-二甲基苯并吡喃的不对称环氧化反应<sup>[5]</sup>,当所

使用的氧化剂为 NaClO/4-PPNO 或 *m*-CPBA/NMO 时,产物的 *ee* 值在 30%-92% 之间,开拓了将聚合 Salen-Mn(Ⅲ)配合物用于烯烃不对称环氧化中的广阔前景。

虽然均相环氧化催化剂活性高,对映选择性好,但是较难与产物分离,不利于回收利用。将均相催化剂固载于高分子载体<sup>[6]</sup>或无机载体<sup>[7]</sup>可以实现催化剂与产物的简单分离。但是往往存在催化剂活性降低或是容易泄漏的问题,而且需要对配体结构进行修饰后才能固载化,因此有必要寻找其它简单易行的使催化剂循环使用的方法。

为此,我们设计合成了以供电子的苯氧基为

连接链的二聚水杨醛衍生物,将其与(1*R*,2*R*)-环己二胺缩合制备出手性低聚 Salen 配体,再将该配体与  $Mn^{3+}$  配位,以期得到不易失活,又能得到电子效应相关信息的手性聚合 Salen-Mn(III) 配合物。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

二聚水杨醛衍生物根据文献[8]方法合成;对二氯苄,青岛凯玛工贸有限公司,99%;(1*R*,2*R*)-环己二胺根据文献[9]拆分,  $[\alpha]_D^{20} = -41.7^\circ (c = 8.57 \text{ g/L, 苯})$ ;苯乙烯,(1,2)-二氢萘, $\alpha$ -甲基苯乙烯,顺- $\beta$ -甲基苯乙烯,吡啶氮氧化物(PyNO),*N*-甲基吗啉氮氧化物(NMO),99%,购自 Acros Organics;间氯过氧苯甲酸(*m*-CPBA),分析纯,天津游龙科技发展有限公司;次氯酸钠,分析纯,天津市化学试剂三厂。所有溶剂按常规方法干燥,用前重蒸。

熔点用北京泰克仪器有限公司 XT-4 型双目显微熔点仪测定;FT-IR 谱在 Bruker Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪测得(KBr 压片,波数范围  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ );UV-Vis 谱用美国 Varian 公司的 Cary 300 型紫外-可见光光谱仪( $200 \sim 800 \text{ nm}$ )测定;用山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司的 SP-6800A 型气相色谱仪对环氧化产物组分进行分析,氢火焰离子化检测器, $N_2$  为载气,  $V(H_2):V(N_2):V(\text{空气}) = 40:40:400 (\text{ml/min})$ ,色谱柱为 CyClodex- $\beta$  型手性柱( $30 \text{ m} \times 250 \mu\text{m i.d.}$ , J & W Scientific 公司产品);检测(1,2)-二氢化萘不对称环氧化反应的产物组分时,柱温为  $140^\circ\text{C}$ ,检测

室和气化室温度均为  $280^\circ\text{C}$ ;检测其它底物烯烃不对称环氧化的产物组分时,柱温为  $110^\circ\text{C}$ ,检测室和气化室温度均为  $220^\circ\text{C}$ 。

### 1.2 催化剂的制备

1) 催化剂的合成路线见图 1。

2) 配体的合成。称取二聚水杨醛衍生物( $0.30 \text{ g}, 0.64 \text{ mmol}$ )溶解于  $20 \text{ ml}$  THF 中,得透明溶液。在氮气保护下,向其中加入溶有(1*R*,2*R*)-环己二胺( $0.08 \text{ g}, 0.70 \text{ mmol}$ )的 THF 溶液  $10 \text{ ml}$ ,溶液立即变为亮黄色。回流反应  $6 \text{ h}$ ,减压蒸出溶剂,得黄色絮状固体。将固体先后用石油醚和正己烷洗涤数次除去小分子配体及未反应的环己二胺,真空干燥后得黄色固体  $0.34 \text{ g}$ ,收率  $90\%$ ,IR (KBr 压片,  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ ):  $2936 \nu$ ,  $2863 \nu (-\text{CH}_2)$ ,  $1633 \nu (\text{C}=\text{N})$ ,  $1598$  (苯环骨架振动),  $1438 \delta$ ,  $1317 \delta (\text{CH}_3)$ ;UV-Vis( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ :  $225, 264, 330$ 。

3) 配合物的合成。将手性配体( $1 \text{ mmol}$ )溶解于 THF 中,通入  $N_2$  保护,加热至回流。搅拌下加入含  $Mn(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $2 \text{ mmol}$ )的 THF 溶液,反应液立即由亮黄色变为棕黑色。回流反应  $5 \text{ h}$ 后,冷却至室温,然后加入 LiCl ( $3 \text{ mmol}$ ),空气鼓泡,搅拌  $3 \text{ h}$ 。蒸除溶剂,残余物用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶解。滤出不溶物,滤液依次用饱和食盐水和蒸馏水洗涤数次,用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥,蒸除溶剂即得棕黑色 Salen-Mn(III) 配合物。熔点  $> 300^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -774.5^\circ (c = 0.1 \text{ g/L, CH}_2\text{Cl}_2)$ ;IR (KBr 压片,  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ ):  $2946 \nu$ ,  $2865 \nu (-\text{CH}_2)$ ,  $1613 \nu (\text{C}=\text{N})$ ,  $1542 \nu$  (苯环骨架振动),  $1423, 1342 \nu (-\text{CH}_3)$ ,  $559 (\text{Mn}-\text{N})$ ,  $520 (\text{Mn}-\text{O})$ ;UV-Vis( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ :  $250, 334, 440$ 。

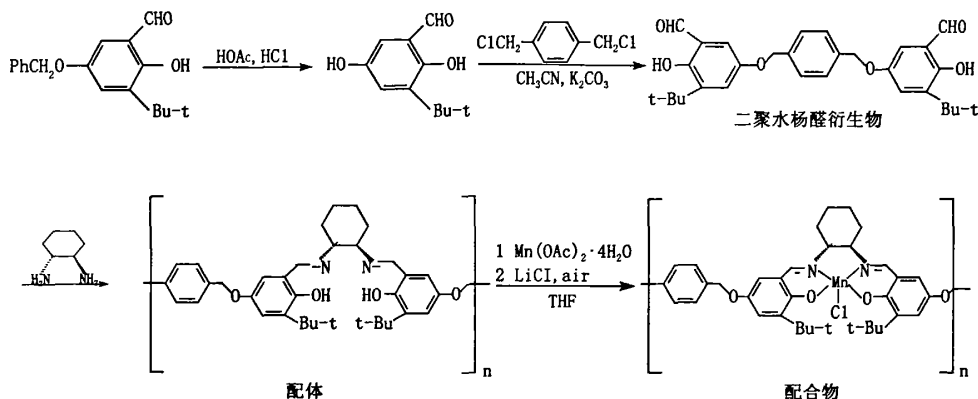


图1 配合物的合成路线

Fig.1 Route for synthesis of the complex

### 1.3 烯烃的不对称环氧化反应

以 NaClO 为氧化剂:将 0.05 mol/L  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  水溶液和市售 NaClO 水溶液按体积比为 2:5 配成缓冲溶液,用 1 mol/L HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 值至 11.3,备用。取一定量的催化剂,底物和轴向配体溶于二氯甲烷,再加入上述缓冲溶液,在一定温度下反应一定时间,反应过程用气相色谱仪监测。

以 *m*-CPBA 为氧化剂:将 0.005 mmol 催化剂、0.5 mmol 底物、2.5 mmol NMO 溶解于 2 ml 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中。将上述溶液降温至指定温度后加入 1.0 mmol *m*-CPBA 开始反应,间隔一定时间取样用气相色谱仪分析。

反应结束后,向反应液中加入足量的正己烷使催化剂沉淀出来,过滤并用正己烷和乙醚分别洗涤数次以除去粘附的杂质。回收的催化剂干燥后按上述过程进行循环使用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配体及配合物的结构表征结果

配体与配合物的红外光谱如图 2。配体在  $1633\text{ cm}^{-1}$  处出现 C=N 键的特征伸缩振动吸收峰。配合物 C=N 键的伸缩振动吸收峰红移至  $1613\text{ cm}^{-1}$ ,这是由于配合物中氮原子与  $\text{Mn}^{3+}$  配位, C=N 键的强度有所减弱所致。同时,受金属锰离子的影响,苯环的 C=C 骨架的伸缩振动吸收峰也发生了红移,由  $1598\text{ cm}^{-1}$  降为  $1542\text{ cm}^{-1}$ 。配体在  $1263\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰为酚基的 C-O 伸缩振动,生成配合物后 C-O 键减弱,导致其伸缩振动频率略有降低。配合物在  $559\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰可归属为 Mn-N 键的伸缩振动峰,而  $520\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰可归属为 Mn-O 键的伸缩振动峰。

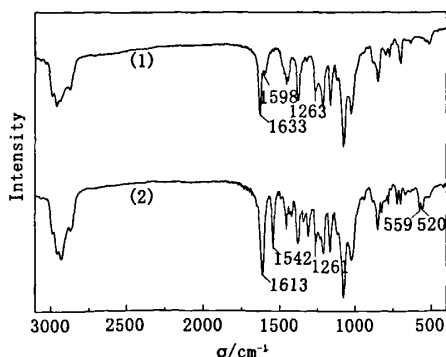


图2 配体(1)及配合物(2)的FT-IR光谱  
Fig. 2 FT-IR spectra of the ligand (1) and complex (2)

图3是配体和配合物的UV-Vis谱。其中 220 ~ 270 nm 间的谱带是苯环  $\pi \rightarrow \pi^*$  电子跃迁产生的吸收峰,330 nm 处的谱带为 C=N 键发生  $\pi \rightarrow \pi^*$  电子跃迁所致。与配体相比,配合物的吸收峰发生了红移。另外,配体在可见光区域内没有吸收,而配合物在可见光区内出现了一个宽而弱峰,归属为金属与配体间的 *d-d* 电子跃迁所致,此为 Salen 金属配合物的特征峰。

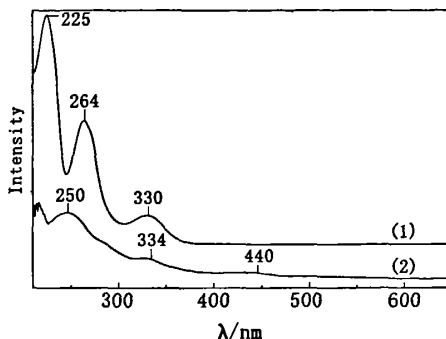


图3 配体(1)及配合物(2)的Uv-Vis光谱  
Fig. 3 Uv-Vis spectra of the ligand(1) and complex(2)

### 2.2 催化烯烃不对称环氧化反应

分别以 NaClO 和 *m*-CPBA 为氧化剂,考察了配合物对四种烯烃的不对称环氧化反应的催化性能,结果见表 1。因为降低温度可以提高环氧化物的 *ee* 值和对映选择性<sup>[10]</sup>,所以反应在尽可能低的温度下进行。*m*-CPBA/NMO 均相体系与 NaClO/PyNO 两相体系比较,反应时间短(即使在 -78 °C 低温下,反应也能于 15 min 完成),而且 *ee* 值较高。其中催化顺-β-甲基苯乙烯不对称效果最好,环氧化物的 *ee* 值达到 80%,其次是(1,2)-二氢化萘和苯乙烯,最低的是 α-甲基苯乙烯。这是因为烯烃的结构可以影响其进攻催化剂的取向。

### 2.3 催化剂的循环使用

选用顺-β-甲基苯乙烯为底物,考察了配合物催化剂的循环使用性能,结果列于表 2。催化反应完成后,向反应液中加入足量的正己烷使催化剂沉淀,过滤并用正己烷和乙醚洗涤以除去粘附的杂质。催化剂在相同的反应条件下第二次使用时,产物的 *ee* 值和反应物转化率几乎不变,产物选择性有所下降;使用两次后用同样的方法回收催化剂,但得到的是棕色粘稠的油状物。该油状物用于环氧化反应时,反应物的转化率和产物的

表 1 配合物催化烯烃不对称环氧化反应  
Tab.1 Asymmetric epoxidation of alkenes catalyzed by complex

底物	氧化剂	温度(℃)	时间	ee (%)	转化率(%)	选择性(%)
苯乙烯	NaClO <sup>a</sup>	0	2.5h	38	95	91
	<i>m</i> -CPBA <sup>b</sup>	-78	10min	42	>99	96
1,2-二氢化萘	NaClO	0	2h	64	>99	79
	<i>m</i> -CPBA	-78	10min	73	>99	74
$\alpha$ -甲基苯乙烯	NaClO	0	3.5h	5	97	93
	<i>m</i> -CPBA	-78	15min	3	>99	>99
顺- $\beta$ -甲基苯乙烯	NaClO	0	1.5h	74	90	90
	<i>m</i> -CPBA	-78	5min	80	95	98

反应条件:(a):烯烃 1.0 mmol, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5.0 ml, 吡啶氮氧化物(PyNO)0.2 mmol, 催化剂 0.02 mmol, NaClO 缓冲溶液(pH = 11.3) 7 ml; (b):烯烃 0.5 mmol, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2.5 ml, N-甲基吗啉氮氧化物(NMO)2.5 mmol, 催化剂 0.01 mmol, *m*-CPBA 1.0 mmol。

选择性均下降。此外, 催化剂循环使用是在 -78℃进行的, 当反应温度较高(0℃)时, 第一次回收催化剂即为粘稠油状物, 用于环氧化反应时转化率只有 25%。这可能是由于较高的反应温度促进催化剂的分解。而用 NaClO 为氧化剂时, 催化剂不能循环使用, 原因是 NaClO 体系的碱性条件及较高的反应温度加速了催化剂的分解。

表 2 配合物的循环使用

Tab.2 Recycle test of the complex

循环次数	氧化剂	时间 (min)	ee (%)	转化率 (%)	选择性 (%)
1	<i>m</i> -CPBA/NMO	5	80	95	98
2	<i>m</i> -CPBA/NMO	10	76	93	83
3	<i>m</i> -CPBA/NMO	60	70	82	51

反应条件: 顺- $\beta$ -甲基苯乙烯 0.5 mmol, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2 ml, *m*-CPBA 1 mmol, N-甲基吗啉氮氧化物(NMO)2.5mmol, 催化剂 0.005 mmol, 反应温度 -78℃。

3 结论

- 1) 催化剂在低温下对非官能化烯烃的不对称环氧化反应有较好的催化性能, 其中以 *m*-CPBA 为氧化剂催化顺- $\beta$ -甲基苯乙烯环氧化 ee 值达 80%。
- 2) 利用催化剂在二氯甲烷和环己烷中溶解度的差异, 可以将催化剂回收。在 *m*-CPBA/NMO (-78℃) 条件下催化剂循环使用 3 次仍具有较高的活性。

参考文献:

[1] YAO X Q, CHEN H L, Li W R, *et al.* Enantioselective *c*-oxidation of olefins catalyzed by two novel chiral poly - salen

- Mn(III) complexes[J]. Tetrahedron Lett, 2000, 41(52): 10267 - 10271.

[2] READY J M, JACOBSEN E N. Highly active oligomeric (salen)co catalysts for asymmetric epoxide ring - opening reactions[J]. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123 (11): 2687 - 2688.

[3] JACOBSEN E N, DENG L, FURUKAWA Y, *et al.* Enantioselective catalytic epoxidation of cinnamateesters[J]. Tetrahedron, 1994, 50: 4323 - 4334.

[4] LIU XIN WEN, TANG NING, LIU WEI SHENG, *et al.* Synthesis, catalytic activity and recycle of novel dimeric salen - Mn(III) complexes in asymmetric epoxidation[J]. J. Mol. Catal. A: Chem., 2004, 212: 353 - 358.

[5] KURESHY R I, KHAN N H, ABDI S H R. Catalytic asymmetric epoxidation of non - functionalised alkenes using polymeric Mn(III) Salen as catalysts and NaClO as oxidant[J]. J. Mol. Catal. A: Chem., 2004, 218: 141 - 146.

[6] 屈育龙, 胡道道. 高分子负载金属络合物催化烯烃对映选择环氧化的研究[J]. 高分子通报, 2005, (1): 31 - 37.

[7] 何乐芹, 赵继全. MCM - 41 负载手性 Salen Mn(III) 的制备及其催化性能[J]. 河北工程大学学报(自然科学版), 2007, 24(3): 48 - 51.

[8] 何乐芹, 赵继全, 张广清, 等. 两种新型二聚水杨醛衍生物的合成与表征[J]. 河北工程大学学报(自然科学版), 2007, 24(1): 54 - 56.

[9] SCHANZ H J, LINSEIS M A, GILHEANY D G. Improved resolution methods for (R,R) - and (S,S) - cyclohexane - 1,2 - diamine and (R) - and (S) - BINOL[J]. Tetrahedron: Asymmetry, 2003, 14: 2763 - 2769.

[10] PAUCKI M, POSPISIL P J, ZHANG W, *et al.* Highly enantioselective, low - temperature epoxidation of styrene [J]. J. Am. Chem. Soc., 1994, 116: 9333 - 9334.

(责任编辑 闫纯有)

# 手性聚合Salen-Mn(III)配合物的合成及其催化性能

作者: [何乐芹, HE Le-qin](#)  
作者单位: [河北工程大学, 理学院, 河北, 邯郸, 056038](#)  
刊名: [河北工程大学学报\(自然科学版\)](#)   
英文刊名: [JOURNAL OF HEBEI UNIVERSITY OF ENGINEERING \(NATURAL SCIENCE EDITION\)](#)  
年, 卷(期): 2008, 25 (2)  
被引用次数: 3次

## 参考文献(10条)

1. YAO X Q;CHEN H L;Lü W R [Enantioselective epoxidation of olefins catalyzed by two novel chiral poly-salen Mn\(III\) complexes](#)[外文期刊] 2000(52)
2. READY J M;JACOBSEN E N [Highly active oligomeric \(salen\)Co catalysts for asymmetric epoxide ring-opening reactions](#)[外文期刊] 2001(11)
3. JACOBSEN E N;DENG L;FURUKAWA Y [Enantioselective catalytic epoxidation of cinnamate esters](#) 1994
4. LIU XIN WEN;TANG NING;LIU WEI SHENG [Synthesis, catalytic activity and recycle of novel dimeric salen-Mn\(III\) complexes in asymmetric epoxidation](#)[外文期刊] 2004(1/2)
5. KURESHY R I;KHAN N H;ABDI S H R [Catalytic asymmetric epoxidation of non-functionalised alkenes using polymeric Mn\(III\) Salen as catalysts and NaClO as oxidant](#) 2004
6. 屈育龙;胡道道 [高分子负载金属络合物催化烯烃对映选择环氧化的研究](#)[期刊论文]-[高分子通报](#) 2005(01)
7. 何乐芹;赵继全 [MCM-41负载手性Salen Mn\(III\)的制备及其催化性能](#)[期刊论文]-[河北工程大学学报\(自然科学版\)](#) 2007(03)
8. 何乐芹;赵继全;张广清 [两种新型二聚水杨醛衍生物的合成与表征](#)[期刊论文]-[河北工程大学学报\(自然科学版\)](#) 2007(01)
9. SCHANZ H J;LINSEIS M A;GILHEANY D G [Improved resolution methods for \(R,R\)- and \(S,S\)-cyclohexane-1,2-diamine and \(R\)- and \(S\)-BINOL](#)[外文期刊] 2003(18)
10. PAUCKI M;POSPISIL P J;ZHANG W [Highly enantioselective, low-temperature epoxidation of styrene](#) 1994

## 引证文献(3条)

1. 江光奇 [双核乙二胺水杨醛Schiff碱Cu\(II\)配合物的合成及晶体结构](#)[期刊论文]-[化学研究与应用](#) 2012(8)
2. 曾蕾. 周崇文. 汪德莲. 彭兰 [双水杨醛缩乙二胺金属络合物对柠檬烯的催化氧化的条件分析](#)[期刊论文]-[广东化工](#) 2010(1)
3. 张红梅. 赵雨波. 尹云华. 罗殿英 [集总方法及其在蒸汽热裂解动力学模型中的应用](#)[期刊论文]-[河北工业科技](#) 2010(2)

本文链接: [http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_hbjzkjxyxb200802024.aspx](http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hbjzkjxyxb200802024.aspx)