

含多羟基的手性 Salen Mn(III)配合物的合成与催化性质

项 萍 陈龙海 邬金才* 唐 宁*

(兰州大学化学化工学院, 兰州 730000)

摘要: 合成并表征了 2 个含有多羟基官能团的新型手性 Salen((*R,R*)-*N,N'*-[2,2'-双(次氨基次甲基)]双[4-(亚甲基-*N,N'*-二乙醇氨基)-6-(1,1-二叔丁基)苯酚]-1,2-环己二胺) (**5**)和(*R,R*)-*N,N'*-[2,2'-双(次氨基次甲基)]双[4-(亚甲基-*N,N'*-二乙醇氨基)-6-(1,1-二叔丁基)苯酚]-1,2-二苯基乙二胺) (**6**)的 Mn(III)配合物 **7** 和 **8**。以吡啶氮氧化物(PyNO)为助催化剂, NaClO 为氧化剂, 在水和二氯甲烷双相反应体系中, 研究了配合物 **7** 和 **8** 对非官能团烯烃环氧化的不对称催化行为。结果表明, 2 个配合物对以苯乙烯和茚为底物的不对称环氧化反应均具有较好的催化效果, 分别得到 32.3%~52.9% 和 72.8%~89.7% 的 ee 值; 催化剂用量为基于烯烃的量 10mol% 的情况下, 反应可在 0.5 h 以内完成。研究发现在 [BMIM]PF₆ ([BMIM]⁺=1-丁基-3-甲基咪唑阳离子) 离子液存在的条件下, 催化剂 **8** 可以重复使用 4 次, 且 ee 值没有明显的下降。

关键词: Salen Mn(III); 不对称环氧化; 亲水取代基; 离子液

中图分类号: O614.7^{†11}

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)03-0391-06

Synthesis and Catalysis of Chiral Salen Mn(III) Complexes Containing Multihydroxyl Substituents

XIANG Ping CHEN Long-Hai WU Jin-Cai* TANG Ning*

(College of Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Abstract: Two chiral Salen((*R,R*)-*N,N'*-[2,2'-bis(nitrilomethylidyne)] bis[4-(methylene-*N,N'*-diethanolamino)-6-(1,1-dinethylethyl)phenolato]-1,2-cyclohexanediamine and ((*R,R*)-*N,N'*-[2,2'-bis(nitrilomethylidyne)]bis[4-(methylene-*N,N'*-diethanol amino)-6-(1,1-dinethylethyl)phenolato]-1,2-diphenyldiamine) Mn (III) complexes **7** and **8** containing multihydroxyl groups were synthesized and employed in the asymmetric epoxidation of unfunctionalized alkene with NaClO as oxidant in the presence of pyridine N-oxide (PyNO) as co-catalysts in CH₂Cl₂/H₂O. The epoxidations of styrene give enantioselectivities from 32.3% to 52.9% and the epoxidations of indene give ee from 72.8% and 89.7%; When 10mol% catalyst based on the olefins was used, the reaction can be completed within half an hour. Catalyst **8** could be effectively recycled for 3 times without a significant decrease of selectivity in the presence of ionic liquid [BMIM]PF₆ ([BMIM]⁺ = 1-butyl-3-methylimidazolium).

Key words: Salen Mn(III); asymmetric epoxidation; hydrophilic substituents; ionic liquid

手性环氧化物是合成纯的对映体分子的重要模块, 可以通过选择性开环和官能团转化方便地合成许多医药和精细化学品的重要中间体, 特别是在合成生物、药物活性的化合物中有重要的应用^[1-3]。

所以设计和合成新的手性催化剂催化烯烃的不对称环氧化反应是一个重要的研究策略^[4]。自从 20 世纪 90 年代 Jacobsen 设计合成了第一个 C₂ 不对称的 Salen 类型的配合物以来, 大量的手性 Schiff-base

收稿日期: 2008-08-05。收修改稿日期: 2008-12-11。

国家自然科学基金资助项目(No.20571035, 20601011)。

*通讯联系人。E-mail: wujc@lzu.edu.cn

第一作者: 项 萍, 女, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 配位化学。

配合物作为不对称环氧化催化剂已经发展起来^[5], 其中手性 Salen Mn(III)配合物对非官能团烯烃环氧化是一种有效的、活性很高的催化剂^[6]。Jacobsen 和他的实验小组建立了使用廉价的 NaClO 溶液和有机溶剂的两相反应体系进行烯烃的不对称环氧化, 得到很好的对映选择性; 但几乎所有 Salen 类型的配合物都不溶于水, 这使得催化剂在 NaClO 水溶液/有机溶剂两相中的反应活性不高^[7,8], 因此, 从增加催化剂的水溶性考虑, 合成了 2 个新的含有多个羟基和叔胺结构单元的 Salen Mn(III)配合物 **7** 和 **8**。

从环境和经济因素考虑, 催化的总体趋向就是发展那些可回收的和再利用的体系^[9]。而具有很好溶解性和不挥发性的离子液在最近十年受到了很大的关注, 在催化反应中离子液作为绿色溶剂早有描述^[10,11]。根据文献报道^[12,13], 咪唑型离子液 [BMIM]PF₆ 可作为手性 Salen Mn(III)环氧化反应的溶剂, 从而实现催化剂的循环使用。基于以上考虑, 我们在合成并表征 2 个新型手性 Salen Mn(III)配合物的基础上, 建立了以苯乙烯和茛为底物, 离子液 [BMIM]PF₆、二氯甲烷为有机相, PyNO 作为助催化剂, NaClO 溶液提供氧源的体系, 对 Salen Mn(III)配合物 **7** 和 **8** 的催化性质进行研究。

1 实验部分

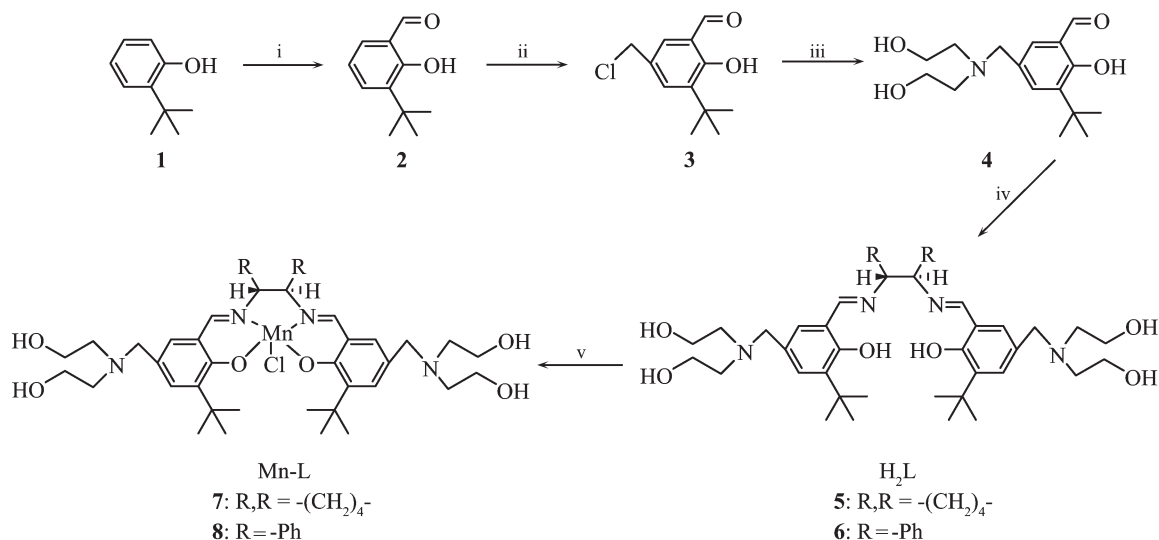
1.1 测试仪器与试剂

Elementar Vario EL 型元素分析仪; Satellite FTIR(Thermo Mattson)红外光谱仪, KBr 压片; Varian 300 型核磁共振波谱仪, CDCl₃ 作溶剂 TMS 为内标; APEX II 傅立叶变换-离子回旋共振质谱仪(FT-ICR MS); UV-Vis Spectrophotometer Tu-190 型紫外吸收光谱仪; Chiral Column OD-H 液相色谱手性柱, Waters 高效液相色谱仪。

3-叔丁基-2-羟基苯甲醛^[14]和 3-叔丁基-5-氯甲基-2-羟基苯甲醛^[14]、(R,R)-1,2-环己二胺酒石酸盐^[15]以及离子液 [BMIM]PF₆ 按照文献方法合成。邻叔丁基苯酚、次氯酸钠溶液、茛购自 Aldrich 公司; 外消旋环己二胺、L-(+)-酒石酸等购自 Alfa Aesar 公司; 无水四氯化锡、多聚甲醛、四丁基溴化铵和苯乙烯购自中国医药集团上海化学试剂公司; 手性二苯基乙二胺购自成都丽凯手性技术有限公司; 溴代正丁烷购自上海山浦化工有限公司; 1-甲基咪唑购自中国上海伟特试剂厂; 所用到的其他试剂直接购买获得。

1.2 手性 Salen Mn(III)配合物的合成

配体和配合物是按图 1 所示的路线合成的。



Reagents and conditions: (i) paraformaldehyde, anhydrous SnCl₄, 2,6-dimethylpyridine, toluene, N₂; (ii) paraformaldehyde, conc. HCl, tetrabutylammonium bromide, 40 °C, 72 h; (iii) N,N-diethanolamine, toluene, Et₃N, 85~90 °C, 7 h; (iv) (1R,2R)-(+)-diphenyldiamine or (1R,2R)-(-)-diaminocyclohexane, K₂CO₃, EtOH/H₂O, EtOH, reflux, 8 h; (v) (1) Mn(OAc)₂·4H₂O, EtOH, N₂, reflux, 4 h, (2) LiCl·H₂O, rt, 3 h.

Scheme 1 Synthesis of chiral salen-Mn(III) complexes **7**, **8**

1.2.1 3-叔丁基-5-(N,N-二乙醇基亚甲基)水杨醛 (化合物 **4**) 的合成

将 3-叔丁基-5-氯甲基水杨醛(5.66 g, 25 mmol)、

二乙醇胺(2.63 g, 25 mmol)和三乙胺(3.75 g, 37 mmol)溶于新蒸甲苯 50 mL, 搅拌下将反应液加热至 85~90 °C, 保持此温度 7 h。反应结束后减压蒸除溶剂并

加入 100 mL 蒸馏水,用二氯甲烷(3×30 mL)萃取反应液。二氯甲烷相用 50 mL 饱和食盐水洗涤,再经无水硫酸镁干燥后,过滤,溶剂减压蒸干后通过柱层析纯化(SiO_2 , $V_{\text{石油醚}}/V_{\text{乙酸乙酯}}=1/1$)。产物为黄色油状液体 (4.72 g), 产率 64%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ_{H} , ppm: 1.37(s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.76(t, 4H, $J=5.4$ Hz, CH_2), 3.67(t, 4H, $J=5.4$ Hz, CH_2), 3.73(s, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 7.38(s, 1H, ArH), 7.48(s, 1H, ArH), 9.86(s, 1H, CHO), 11.75(s, 1H, ArOH)。FT-ICR MS(m/z): Calcd. 295.1; Found 295.2。

1.2.2 配体的合成

配体 **5** 的合成:将(*R,R*)-环己二胺酒石酸盐(1.06 g, 4.05 mmol)和无水 K_2CO_3 (1.12 g, 8.10 mmol)溶于 5 mL 蒸馏水后加入乙醇 20 mL, 加热回流。将溶于 10 mL 乙醇的化合物 **4**(2.40 g, 8.1 mmol)加入反应液中, 所得黄色溶液继续回流 8 h。减压蒸除溶剂后, 所得黄色油状液体重新溶解于 50 mL 二氯甲烷中, 有机相依次用蒸馏水洗(2×25 mL)、饱和食盐水洗(2×25 mL)、无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压蒸干后得粗产品。经柱层析纯化(SiO_2 , $V_{\text{石油醚}}/V_{\text{乙醇}}=2/1$), 产物为黄色固体(2.03 g), 产率 75%。 ^1H NMR(300 MHz, CDCl_3) δ_{H} , ppm: 1.38(s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.62~2.05(m, 8H, CH_2), 2.41(s, 4H, OH), 2.64(t, 8H, CH_2), 3.30(m, 2H, CH), 3.54(m, 8H, $\text{-CH}_2\text{OH}$), 3.54(s, 4H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 6.89(s, 2H, ArH), 7.17(s, 2H, ArH), 8.26(s, 2H, CH=N), 13.87(s, 2H, ArOH)。FTIR(KBr) ν/cm^{-1} : 2 600~2 800(br, w, ArO-H), 1 628(vs, C=N), 1 265(m, Ar-OH)。FTICR MS(m/z): Calcd. for $[\text{M}+\text{H}]^+$ 669.45; Found 670.3。Anal. calcd. for $\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_6$ (%): C, 68.23; H, 9.04; N, 8.31; Found(%): C, 68.34; H, 8.99; N, 8.35。UV-Vis(CH_2Cl_2) λ/nm ($\epsilon \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): 236(3.67), 264(2.90) nm。

配体 **6** 的合成: 将化合物 **4** (0.59g, 2 mmol)和 1*R*, 2*R*-(+)-二苯基乙二胺(0.21, 1 mmol)溶于 15 mL 无水乙醇中, 加热回流 8 h。减压蒸除溶剂后得到黄色固体粗产物, 经柱层析(SiO_2 , $V_{\text{石油醚}}/V_{\text{乙醇}}=4/1$)提纯得到黄色固体产物(0.65 g), 产率 84%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ_{H} , ppm: 1.42(18H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.63(t, 8H, N-CH_2), 2.63(s, 4H, OH), 3.54(m, 8H, CH_2OH), 3.54(s, 4H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 4.71(s, 2H, CH), 6.91(s, 2H, ArH), 7.19(s, 12H, ArH), 8.35(s, 2H, CH=N), 13.78(s, 2H, ArOH)。FTIR (KBr) ν/cm^{-1} : 2 600~2 800(br, w, ArO-H), 1 628(vs, C=N), 1 265(m, Ar-OH)。FTICR MS(m/z): Calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ 767.5; Found 767.5。Anal. Calcd. for

$\text{C}_{46}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_6$ (%): C, 72.03; H, 8.15; N, 7.30; Found (%): C, 72.33; H, 8.09; N, 7.33。UV-Vis(CH_2Cl_2) λ/nm ($\epsilon \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): 235(3.60), 264(2.82) nm。

1.2.3 配合物 **7** 和 **8** 的合成

氮气保护下, 将手性配体 **5** (0.67 g, 1 mmol)和 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.49 g, 2 mmol)溶解于 10 mL 无水乙醇中, 加热回流 4 h。随即撤去氮气保护, 反应液中加入 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.24 g, 4 mmol), 继续加热回流 3 h。冷却后减压蒸除溶剂, 剩余物溶于 40 mL 二氯甲烷, 依次用水洗 (2×30 mL), 饱和食盐水洗 (2×30 mL), 无水硫酸钠干燥。过滤, 减压蒸除溶剂, 得到深棕色固体即配合物 **7** (0.49 g), 产率 65%。FTIR(KBr) ν/cm^{-1} : 3 407.2(w, H_2O), 1 613.4(vs, C=N), 1 234.7(m, Ar-OMn), 510.4(w, Mn-O), 310.9(w, Mn-N)。Anal. calcd. for $\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_7\text{MnCl}$ ($\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_6\text{MnCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$) (%): C, 58.87; H, 7.80; N, 7.23; Found (%): C, 58.75; H, 7.82; N, 7.27。UV-Vis(CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): 241(4.12), 318(1.60), 445(0.38), 501(0.25) nm。

配合物 **8** 的合成方法同 **7** 产率 64%。FTIR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 394.0(w, H_2O), 1 609.5(vs, C=N), 1 234.8(m, Ar-OMn), 513.6(w, Mn-O), 302.7(w, Mn-N)。Anal. calcd. for $\text{C}_{46}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_7\text{MnCl}$ ($\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_6\text{MnCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$) (%): C, 63.26; H, 7.17; N, 6.41; Found(%): C, 63.12; H, 7.19; N, 6.43。UV-Vis(CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): 239(3.90), 320(1.30), 439(0.39), 503(0.21) nm。

1.3 配合物催化烯烃不对称环氧化的实验步骤

Salen Mn(III)配合物 **7** 和 **8** 分别作为催化剂来催化烯烃的不对称环氧化反应, 反应过程参考文献^[7]。将 2 mL Na_2HPO_4 水溶液 ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 10 mL 13% NaClO 水溶液混合, 再用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 水溶液和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 水溶液将此混合液的 pH 值调节到 11.3, 0 °C 下搅拌预冷, 作为氧化剂备用。将 2 mmol 烯烃、0.2 mmol 催化剂 (10mol%, 基于烯烃的量), 0.4 mmol 助催化剂吡啶氮氧化物 (20mol%, 基于烯烃的量), 加入 4 mL CH_2Cl_2 , 混合均匀, 0 °C 下预冷。冰水浴并搅拌下, 将氧化剂缓慢滴加到上述 CH_2Cl_2 溶液中, 滴加完毕后开始计时。TLC 监测反应的进行。反应完成后, 加入 20 mL CH_2Cl_2 稀释。分出有机层, 依次用水和饱和食盐水洗, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 减压蒸出溶剂, 产物柱层析(SiO_2 , $V_{\text{石油醚}}/V_{\text{二氯甲烷}}=2/1$)。称量环氧化物计算产率, 所得环氧化物可用高效液相色谱分析, 确定对映体过量值 (Determined by HPLC over a Daicel Chiralcel OD-H

column ($V_{n\text{-hexane}}:V_{i\text{-PrOH}}=99:1$, as eluent)).

1.4 加入离子液催化烯烃不对称环氧化的实验步骤^[12]

将 2 mL Na_2HPO_4 水溶液 ($0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 10 mL 13% NaClO 水溶液混合,再用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 水溶液和 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 水溶液将此混合液的 pH 值调节到 11.3, 0°C 下搅拌预冷, 作为氧化剂备用。将 2 mmol 烯烃、0.2 mmol 催化剂(10mol%, 基于烯烃的量), 0.4 mmol 助催化剂吡啶氮氧化物(20mol%, 基于烯烃的量), 加入 4 mL $[\text{BMIM}]\text{PF}_6\text{-CH}_2\text{Cl}_2$ 溶液中(1:4, V/V), 0°C 下预冷。在冰水浴并搅拌下, 将氧化剂缓慢滴加到上述 $[\text{BMIM}]\text{PF}_6\text{-CH}_2\text{Cl}_2$ 溶液中, 滴加完毕后开始计时。TLC 监测反应的进行。转化完成后, 加入 10 mL CH_2Cl_2 稀释, 分出有机相, 饱和食盐水洗涤($2\times 15 \text{ mL}$), 无水硫酸镁干燥。减压蒸馏除去 CH_2Cl_2 , 加入正己烷($3\times 5 \text{ mL}$)洗涤, 剧烈搅拌后将含催化剂的离子液相溶于适量 CH_2Cl_2 中, 以备下一次循环使用。合并正己烷洗液, 减压蒸馏除去有机溶剂, 剩余物柱层析(SiO_2 , $V_{\text{石油醚}}/V_{\text{二氯甲烷}}=2/1$)。称量环氧化物计算产率, 所得环氧化物可用高效液相色谱分析, 确定对映体过量值 (Determined by HPLC over a Daicel Chiralcel OD-H column ($V_{n\text{-hexane}}:V_{i\text{-PrOH}}=99:1$, as eluent))。

2 结果与讨论

从红外光谱数据中我们可以看到, $1609\sim 1629 \text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}=\text{N}$ 特征吸收峰, 配合物形成以后 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动吸收峰发生红移, 这是因为形成配合物后

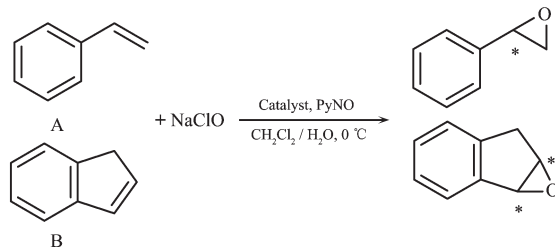
$\text{C}=\text{N}$ 键上的氮原子和金属离子发生了配位, 同时金属 d 轨道上的电子反馈到 $\text{C}=\text{N}$ 键的反键轨道上, 降低了 $\text{C}=\text{N}$ 键的强度, 因此降低了 $\text{C}=\text{N}$ 的振动频率, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 向低波数移动^[18]。游离配体在 $2600\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ 间弱而宽的吸收峰为形成分子内氢键 ArO-H 伸缩振动峰, 在配合物中该伸缩振动吸收峰消失, 并且在 $510.4\sim 513.6 \text{ cm}^{-1}$ 处和 $310.9\sim 312.7 \text{ cm}^{-1}$ 处有归属于 Mn-O 和 Mn-N 键的新峰出现^[19]。由此可见, Salen 配体中的 2 个氮原子和 2 个酚氧原子与金属形成了配位键。从紫外可见光谱数据可以看出, 芳环电子的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁引起的 $236\sim 241 \text{ nm}$ 范围内的吸收带配位前后变化不大。264 nm 处为 Salen 配体中 $\text{C}=\text{N}$ 基团 $\pi\rightarrow\pi^*$ 电子跃迁, 形成 Mn 配合物后该吸收峰红移至 $318\sim 320 \text{ nm}$ 处, 也证明了亚胺氮原子参与了对金属的配位。Mn 配合物中 $437\sim 439 \text{ nm}$ 的吸收峰归结为 $\text{M}\rightarrow\text{L}$ 的电荷迁移跃迁, $501\sim 503 \text{ nm}$ 处的吸收峰为配合物中锰的 $d-d$ 跃迁^[20]。

在对配合物进行表征的基础上, 以苯乙烯和茚为底物对配合物 **7**、**8** 的催化性质进行了研究, 结果如表 1。

为了提高 NaClO 氧化烯烃成环氧化物的产率, 反应时 pH 值选择为 11.3^[22]。分别在室温和 0°C 条件下, 运用催化剂 **8** 对苯乙烯进行了不对称环氧化反应, 结果显示室温 ee 值为 49.3% 略低于 0°C 条件下所得 ee 值, 故反应温度选择了 0°C 。根据表 1 数据我们可以看到, 催化剂 **7** 和 **8** 都可以在 20 min 内使催化环氧化反应完成(与文献^[8]报道的 5 h 相比, 大大缩短了反应时间), 并且得到较好的 ee 值和产

表 1 不同底物的对映选择环氧化反应

Table 1 Enantioselective epoxidation at different substrate



Entry	Alkene	Catalyst	Time ^a / h	Yield ^b / %	ee ^c / %	Config. ^d
1	A	7	0.25	83.1	32.3	<i>R</i>
2	A	8	0.25	75.8	52.9	<i>R</i>
3	B	7	0.33	75.8	72.8	1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>
4	B	8	0.25	69.2	89.7	1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>

^a Monitored by TLC per half an hour, ^b Yield of the isolated epoxide, ^c Determined by HPLC over a chiral OD-H column, ^d Absolute configuration of major enantiomer was determined by comparison of the sign of $[\alpha]_D$ to the literature^[21] values.

率。相比之下,催化剂 **8** 优于催化剂 **7**。由于催化剂 **7**、**8** 在 Salen Mn(III)结构上多个亲水性的羟基官能团的引入增加了催化剂的水溶性,使催化剂具有了更好的相转移能力,促进了与氧源 ClO^- 的结合,因此在 NaClO 水溶液/ CH_2Cl_2 两相反应体系中缩短了反

应时间,加快了反应的进行^[7]。

从经济因素考虑,除了缩短反应时间以外降低催化剂的用量也是节约成本重要方面。因此以催化剂 **8** 为例,苯乙烯为底物探讨了不对称环氧化体系中催化剂用量对催化效果的影响,结果如表 2。

表 2 催化剂的用量对不对称环氧化的影响

Table 2 Effects of amount of catalyst on the asymmetric epoxidation

Quantity	10%	5%	1%
Time ^a / h	0.25	1.33	2.00
Yield ^b / %	75.8	73.9	74.3
ee ^c / %	52.90	52.38	50.86
TOF $\times 10^3$ ^d	8.42	3.08	10.30

^a Monitored by TLC per half an hour, ^b Yield of the isolated epoxide, ^c Determined by HPLC over a chiral OD-H column, ^d TOF: Turnover frequency, (mol of epoxide) / (mol of active metal centers $\times$ time), s^{-1} .

由表 2 数据可以看出,降低催化剂的用量后 ee 值和产率基本上没有太大变化,只是催化反应的时间有一定的增加。综合催化剂的用量与反应时间来看,基于底物 1mol% 催化剂量催化后的 TOF 值最大,即效果最佳。

从催化剂的回收再利用的角度考虑,采用传统的离子液 $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 与 CH_2Cl_2 作为溶剂,研究了催化剂 **8** 在催化苯乙烯环氧化反应中的循环使用情况,结果见表 3。

从表中数据我们可以看出,离子液加入后的第一次催化反应 ee 值比未加入离子液(表 1, entry 2)的要高一些,这是因为离子液能够提高有机金属试剂^[23]和生物催化剂^[24]的稳定性,作为一种新型溶剂可以提供理想的反应环境,优化反应条件^[25];催化剂 **8** 可以重复使用 4 次 ee 值没有明显的下降,在产率上稍有降低。可见离子液的加入达到了催化剂循环使用的目的,但不能很好的避免 M-O-M 的二聚等一些原因造成催化剂的活性下降和催化剂的流失。

表 3 催化剂 **8** 在离子液 $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 中循环使用

Table 3 Recovery and reuse of the ionic liquid $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ phase containing catalyst **8**

Run	1	2	3	4
Yield ^a / %	81.2	80.6	76.4	69.1
ee ^b / %	53.24	49.38	43.72	43.34

^a Yield of the isolated epoxide, ^b Determined by HPLC over a chiral OD-H column.

3 结 论

我们成功合成了含有多羟基的新型手性 Salen Mn(III)配合物 **7** 和 **8**, 并对其催化性质进行了研究。多羟基基团的引入使得催化剂有更好的亲水性,有利于 ClO^- 从水溶液中转移到有机相,大大加快了烯烃不对称环氧化反应的进行,缩短了反应时间;当催化剂的用量降低到 1mol%, ee 值仍然能保持;离

子液的加入使得催化体系的循环成为可能。这类催化剂催化更多底物的实验研究正在进行中。

参考文献:

- [1] Schurig V, Betschiner F. *Chem. Rev.*, **1992**, *92*(5):873~888
- [2] Rukhsana I K, Noor-ul H K, Sayed H K A. *J. Catal.*, **2004**, *224*:229~235

- [3] Wang D P, Wang M, Zhang R, et al. *Appl. Catal. A: Genl.*, **2006**,**315**(1):120~127
- [4] Xia Q H, Ge H Q, Ye C P, et al. *Chem. Rev.*, **2005**,**105**(5): 1603~1662
- [5] Liu X W, Tang N, Liu W S, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**,**212**:353~358
- [6] Eoghan M, Me G, Declan G, et al. *Chem. Rev.*, **2005**,**105**(5): 1563~1602
- [7] Wang D P, Wang M, Wang X N, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**,**270**:278~283
- [8] Sun Y, Tang N. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2006**,**255**:171~179
- [9] Carlos B, Hermenegildo G. *Chem. Rev.*, **2006**,**106**(9):3987~4043
- [10] Chunr O, Dong J C, Woo H S, et al. *Chem. Commun.*, **2003**: 1100~1101
- [11] Helene O B, Lionel M. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2002**,**182**~**183**: 419~437
- [12] Choong E S, Eun J R. *Chem. Commun.*, **2000**:837~838
- [13] Carlos B, Barbara G, Hermenegildo G. *Green Chem.*, **2002**, **4**:272~274
- [14] Laetitia C, Elaine C, Herve D, et al. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **2000**:2055~2066
- [15] Jay F L, Eric N J, Gao Y, et al. *J. Org. Chem.*, **1994**,**59**(7): 1939~1942
- [16] YE Tian-Xu(叶天旭), ZHANG Yu-Hui(张予辉), LIU Jin-He (刘金河), et al. *Journal of the University of Petroleum, China(Zhongguo Shiyou Daxue Xuebao)*, **2004**,**28**(4):105~111
- [17] Rukhsana I K, Noor-ul H K, Sayed H R A, et al. *Tetrahedron Lett.*, **2002**,**43**(14):2665~2668
- [18] HE Le-Qin(何乐芹), ZHAO Ji-Quan(赵继全), ZHANG Ya-Ran (张雅然). *Chinese J. Appl. Chem.(Yingyong Huaxue)*, **2006**,**23**(6):688~690
- [19] Nakamoto K, Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Fourth Edition*(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱). Beijing: Chemical Industry Press, **1986**.208~347
- [20] Tan R, Yin D H, Yu N Y, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**,**259**:125~132
- [21] Zhang W, Jennifer L L, Scott R W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**,**112**(22):2801~2803
- [22] Zhang W, Jacobsen E N. *J. Org. Chem.*, **1991**,**56**:2296~2298
- [23] Charles M G. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2001**,**222**(1~2):101~117
- [24] Wasserscheid P, Wilhelm K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**,**39**(21):3772~3789
- [25] Christine B, Jerome B, Jocelyce L, et al. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2003**,**14**(20):3081~3093