

酚氧基修饰的 AIPS-PVPA 固载手性 Salen Mn(III) 催化剂的 合成及催化烯烃不对称环氧化研究

王一帆^a 范益梅^b 蹇君^a 潘雨民^a 赵亮^a 敬雪平^a
周圣家^c 谌晓洪^{*,a} 杜泉^{*,a} 王玲^a 吴小菊^d 傅相锴^d

(^a 西华大学理学院 成都 610039)

(^b 西华大学建设与管理工程学院 成都 610039)

(^c 西华大学电气与电子信息学院 成都 610039)

(^d 西南大学化学化工学院 重庆 400715)

摘要 以有机共聚物-无机杂化材料聚(苯乙烯-苯乙烯基膦酸)-磷酸铝(AIPS-PVPA)为载体, 酚氧基为连接基团, 轴向配位手性 salen Mn(III) 制备了新型固载手性 salen Mn(III) 催化剂, 并运用 FT-IR, UV-vis, XPS, SEM, TG, 元素分析等手段对其进行了表征. 以 *m*-CPBA 为氧化剂, 茚和 α -甲基苯乙烯为底物, 考察了催化剂对非功能化烯烃不对称环氧化反应的催化性能. 结果表明, 在相同的条件下, 固载催化剂 **3a**~**3d** 在不加助催化剂 NMO 时显示出了优良的催化活性, 其转化率和 *ee* 值均比添加了轴向配体 NMO 时有很大的提高(*ee*%, 99.2 vs. 45.9; conv%, 98.6 vs. 64.6), 这种现象与大多数文献报道相反. 此外, 催化剂容易分离, 且回收使用 9 次仍能保持较好的催化活性.

关键词 聚(苯乙烯-苯乙烯基膦酸)-磷酸铝; 酚氧基修饰; Salen Mn(III); 非功能化烯烃; 不对称环氧化反应

Synthesis of Chiral Salen Mn(III) Complex Immobilized on Phenoxy-modified AIPS-PVPA as Catalysts for Epoxidation of Olefins

Wang, Yifan^a Fan, Yimei^b Jian, Jun^a Pan, Yumin^a Zhao, Liang^a Jing, Xueping^a
Zhou, Shengjia^c Chen, Xiaohong^{*,a} Du, Quan^{*,a} Wang, Ling^a
Wu, Xiaojia^d Fu, Xiangkai^d

(^a School of Science, Xihua University, Chengdu 610039)

(^b School of Construction and Management Engineering, Xihua University, Chengdu 610039)

(^c School of Electrical and Electronic Information, Xihua University, Chengdu 610039)

(^d College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715)

Abstract Chiral epoxides are versatile intermediates that can be readily converted into a wide variety of enantiomerically pure compounds by means of region- and stereo-selective ring opening reactions. The asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins is an important approach for synthesizing optically active epoxides, and thus is widely used in the synthesis of fine chemicals, such as pharmaceuticals, agrochemicals and perfumes. Chiral salen Mn(III) complexes have demonstrated activities and selectivities for the enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins under homogeneous conditions. Compared with the homogeneous asymmetric catalysts, the heterogeneous ones have the advantages of easy catalyst/product separation and simple catalyst recycling. And more and more interests have been focused on the studies of heterogenization of chiral complexes. New types of supported catalysts are obtained by anchoring chiral salen Mn(III) complex on a series of phenoxy-modified aluminium poly(styrene-phenylvinylphosphonate)-phosphate (AIPS-PVPA) in the text. All the prepared catalysts are characterized by FT-IR, UV-vis, XPS, SEM, TG and elemental analysis. The catalytic capabilities are investigated with *m*-CPBA as an oxidant and with indene and α -methylstyrene as substrates for asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins. The supported catalysts indicate superior catalytic activities in the asymmetric epoxidation of α -methylstyrene and indene with *m*-CPBA as oxidative system, compared with the corresponding homogeneous catalyst (*ee*, >97% vs. 54% and >99% vs. 65%). The steric properties of the linkages really play vital impacts on the configuration of the transition state for the asymmetric reactions. Contrary to most of the literatures reported, the results show that the heterogeneous catalysts **3a**~**3d** exhibit excellent catalytic activities, and their conversions and *ee* values increase remarkably in the absence of *N*-methylmorpholine *N*-oxide (NMO) under the same catalytic conditions. The structures of the immobilized cat-

* E-mail: shengxiaohongb@163.com

Received January 2, 2017; published April 23, 2017.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the Innovation Fund of Postgraduate, Xihua University (No. ycyj2017101) and the key research fund of Sichuan Provincial Department of Education (No. 14ZA0113).

项目受西华大学研究生创新基金(No. ycyj2017101)和四川省教育厅重点项目(No. 14ZA0113)资助。

alysts similar to the N-oxide ligand act as axial ligands leading to the unusual phenomenon. Simultaneously, additives are generally regarded as axial ligands on the transition metal catalyst, which make for activating the catalyst either toward oxidation or toward reactivity with the olefin. Thus, there is a steric hindrance when the N-oxide ligand is added and the optimal geometric configuration of the reactive intermediate salen Mn(V)=O was altered. It is steric hindrance that makes olefins approaching salen Mn(V)=O difficult and lower *ee* values are obtained. Furthermore, these catalysts are easily separated and are relatively stable and reused nine times without significant loss of activities.

Keywords aluminium poly(styrene-phenylvinylphosphonate)-phosphate; phenoxy-modified; salen Mn(III); unfunctionalized olefins; asymmetric epoxidation

1 引言

烯烃不对称环氧化反应在有机不对称合成中具有重要的作用,得到的光学纯环氧化物在医药、农药、香料等精细化学品领域具有重要的应用价值^[1]. 人们发现手性 salen Mn(III)催化剂是非官能化烯烃不对称环氧化反应最有效的催化剂之一^[2,3]. 然而,均相催化剂存在与产物难以分离、不利于回收和循环使用等问题. 为解决这一问题,近年来如何获得高效且易回收的多相手性 salen Mn(III)催化剂成为化学工作者们研究的热点之一^[4~7].

近年来,我们课题组一直致力于固载手性 salen Mn(III)催化剂的研究工作,合成了一系列低聚苯乙烯基膦酸-磷酸氢锆(ZSPP)^[8~10]、聚(苯乙烯基-异丙烯基膦酸)-磷酸氢锆(ZPS-IPPA)^[11]、聚(苯乙烯基-苯乙基膦酸)-磷酸氢锆(ZPS-PVPA)^[12,13]、聚(苯乙烯基-异丙烯基膦酸)-磷酸锌(ZnPS-PVPP)^[14,15]等载体固载的手性 salen Mn(III)催化剂. 在相同的催化条件下,这些多相催化剂均表现出了比均相手性 salen Mn(III)催化剂更优的对映选择性和重复使用性.

磷酸铝因其丰富的骨架结构,在吸附分离、催化剂载体和主客体分子离子交换等领域有着广泛的应用^[16~23]. 然而,有机聚合物-无机杂化磷(膦)酸铝作为催化载体方面的研究却鲜有报道,将其用于固载手性 salen Mn(III)配合物的报道就更少. 基于此,本文在无模板剂存在下,合成了一类新型层状晶态有机共聚合物-无机杂化材料聚(苯乙烯基-苯乙基膦酸)-磷酸铝(AIPS-PVPA),并将其作为催化剂载体,经过酚氧基修饰后,轴向配位手性 salen Mn(III)配合物制备多相催化剂. 以 *m*-CPBA 为氧源, α -甲基苯乙烯及茚为底物,考察多相催化剂在不对称环氧化反应中的催化性能及循环使用性能.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

(1*R*,2*R*)-1,2-环己二胺(纯度>99%), α -甲基苯乙烯(纯度>99%), 茚(纯度>90%), 壬烷, 间氯过氧苯甲酸(*m*-CPBA), *N*-甲基吗啉氮氧化物(NMO)购自 Alfa Aesar 公司,其余均为市售. 元素分析仪(VarioEL 和 Thermo-CAP 6300); FT-IR 傅里叶红外光谱仪(美国 Bruker-

RFS100/S); DR UV-2550 型紫外-可见分光光度计(日本 Shinadu); ESCALAB250 型 X 射线光电光谱仪; KYKY-EM 3200 型扫描电子显微镜; SBTQ600 (USA)型热重分析仪; GC-2014 气相色谱仪(日本 Shimadzu), FID 检测器(HP19091 G-B213, 30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m).

2.2 实验过程

2.2.1 酚氧基化的聚(苯乙烯基-苯乙基膦酸)-磷酸铝(AIPMPS-PVPA)载体的合成(2)

正氯甲基化的聚(苯乙烯基-苯乙基膦酸)-磷酸铝(AICMPS-PVPA, 1)的制备方法参考文献^[12]. 向 100 mL 三颈瓶中加入氯甲基体(AICMPS-PVPA, 1) (3.0 g, 4.1 mmol)和 40 mL 乙醇,溶胀 1 h,加入二酚[*n*(Cl):*n*(酚)=1:5], K₂CO₃ (2.8 g, 20.5 mmol). N₂ 保护下, 70 °C 反应 24 h. 反应结束后冷却,抽滤,用去离子水及乙醇洗涤, 60 °C 真空干燥. 合成路线见图 1.

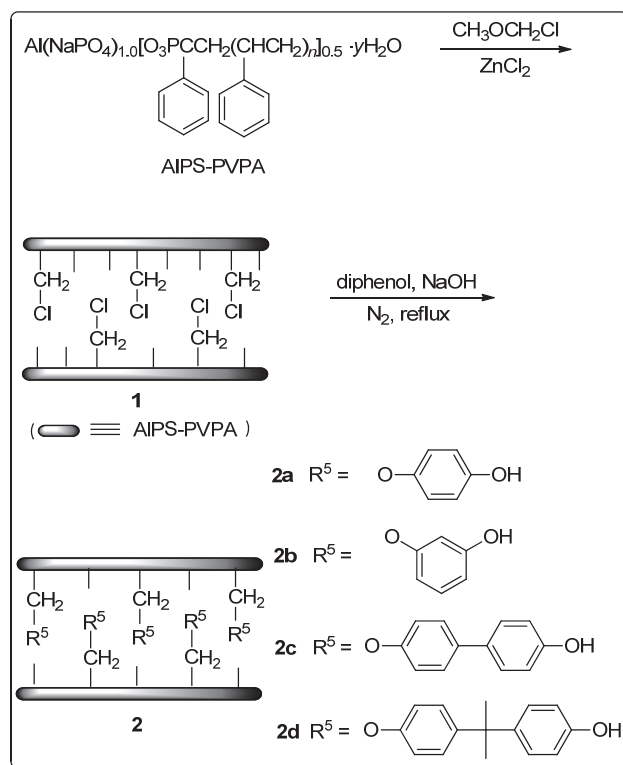


图1 AIPMPS-PVPA 的合成路线

Figure 1 Synthetic route of AIPMPS-PVPA.

2.2.2 AIPMPS-PVPA 轴向固载手性 salen Mn(III)催化剂的合成(3)

将 AIPMPS-PVPA (0.5 g)放入 50 mL 三颈瓶中, 加入 20 mL 四氢呋喃, 40 °C 溶胀 1 h, 再加入手性 salen Mn(III) Cl (2.5 g)和 NaOH (0.1 g), 缓慢升温至回流温度, 搅拌 24 h. 将反应液冷至室温后过滤, 用去离子水和 CH₂Cl₂ 洗涤滤饼, 直至滤液经原子吸收检测无锰离子存在, 60 °C 真空干燥, 得到棕褐色粉末状固体. 经原子吸收光谱(AAS)检测, 固载催化剂 **3a~3d** 的锰的负载量为 0.63~0.76 mmol·g⁻¹, 合成路线见图 2.

2.2.3 均相手性 salen Mn(III)催化剂的制备

均相酚羟基修饰手性 salen Mn(III)催化剂的制备方法参考文献[24]. 合成路线见图 3.

2.3 催化剂和 α -甲基苯乙烯的不对称环氧化

称取催化剂(5.0 mol%, 以锰元素为基准), 加入烯烃(0.5 mmol), 壬烷(90 μ L, 0.5 mmol), 然后加入 3 mL CH₂Cl₂, 搅拌均匀. 分批加入 *m*-CPBA (1.0 mmol), 在 0 °C 下搅拌 1 h. 反应结束之后, 加入 NaOH 溶液(1 mol/L, pH=11.5, 1.5 mL)和正己烷, 反应混合物静置分层, 取上层有机相合并, 无水硫酸钠干燥, 柱色谱纯化, 除去部分二氯甲烷, 经气相色谱分析.

3 结果与讨论

3.1 红外光谱分析(FT-IR)

固载催化剂 **3a~3d** 和 Jacobsen's catalyst 的红外光谱图, 如图 4 所示. 对比 Jacobsen's catalyst 的 FT-IR 图谱, 固载催化剂在 2965~2850 cm⁻¹ 范围内的吸收峰归于甲基、亚甲基的 ν (C—H)的吸收峰; 在 1613~1645 cm⁻¹ 范围, 峰值在 1623 cm⁻¹ 处为 C=N 的伸缩振动吸收峰; 在 1599, 1492, 1450 cm⁻¹ 处的吸收峰归因于苯环骨架结构的伸缩振动吸收峰. 在 560~525 cm⁻¹, 峰值在 541 cm⁻¹ 处出现的强而宽泛的吸收峰归因于 Mn—N 键的伸缩振动吸收峰. 这些结果表明 Jacobsen's catalyst 分子成功固载到载体 AIPMPS-PVPA 上.

3.2 紫外-可见吸收光谱(DR UV-vis)

非均相手性 salen Mn(III)催化剂 **3a~3d** 和均相 Jacobsen's catalyst 的 DR UV-vis 图, 如图 5 所示. 从图中可以看出, 均相 Jacobsen's catalyst 在 437、513 nm 处有较强的吸收峰. 将 Jacobsen's catalyst 轴向配位到载体上以后, 其 437 nm 处的特征吸收峰蓝移至 421 (**3a**)、426 (**3b**)、428 (**3c**)和 428 (**3d**) nm; 513 nm 处的特征吸收峰蓝移至 499 (**3a**)、503 (**3b**)、504 (**3c**)和 507 (**3d**) nm. DR UV-vis 光谱分析同样表明 Jacobsen's catalyst 成功实现了固载.

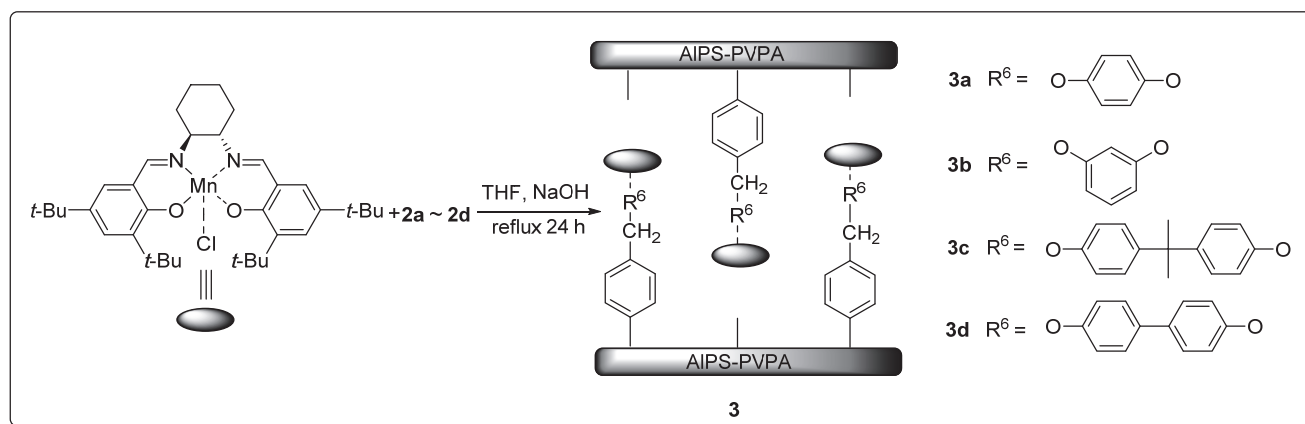


图 2 固载催化剂 **3a~3d** 的合成路线

Figure 2 Synthetic routes of the immobilized catalysts **3a~3d**

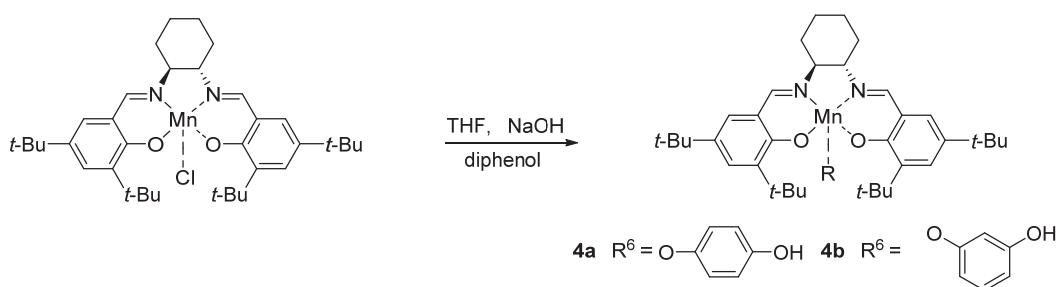


图 3 均相催化剂 **4a~4b** 的合成路线

Figure 3 Synthetic routes of the homogeneous catalysts **4a~4b**

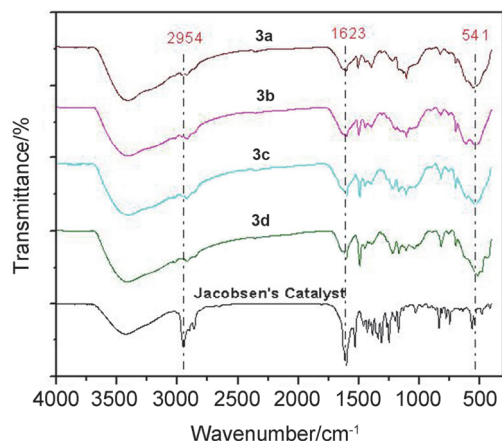


图4 固载催化剂 **3a**~**3d** 和 Jacobsen's catalyst 的红外光谱图
Figure 4 IR spectra of immobilized catalyst **3a**~**3d** and the Jacobsen's catalyst

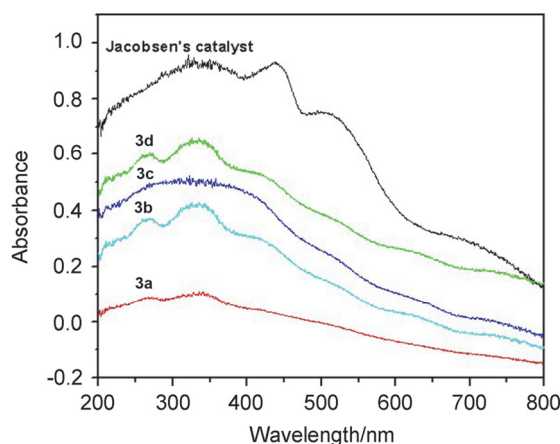


图5 非均相催化剂 **3a**~**3d** 和 Jacobsen's catalyst 的固体紫外图谱
Figure 5 The diffuse reflectance UV-Vis spectra of heterogeneous salen Mn(III) catalysts **3a**~**3d** and Jacobsen's catalyst

3.3 光电子能谱测定(XPS)

手性 Jacobsen's catalyst 和固载催化剂 **3c** 的光电子能谱图, 如图 6 所示. XPS 是研究物质表面金属价态详细信息的一种重要手段, 由于电子环境的差异, 不同的氧化态或者自旋态会对金属中心电子的结合能产生不同的影响. 曲线 a 是 Jacobsen's catalyst 的 XPS 图, 从图中可知, Jacobsen's catalyst 的 Mn $2p_{3/2}$ 电子结合能为 642.1 eV. 曲线 b 是负载手性 salen Mn(III) 后的固载催化剂 **3c** 的 XPS 图, 从图中可知, **3c** 的 Mn $2p_{3/2}$ 电子结合能为 642.5 eV, 比均相 Jacobsen's catalyst 中 Mn $2p_{3/2}$ 的电子结合能略大. 实验结果表明, 均相 Jacobsen's catalyst 经负载后 Mn 原子的电子云密度减小, 电子结合能增大, 与文献报道的值一致^[25]. 推测其可能归因于固载后 Mn 原子周围的电子环境受到载体中的 Al 原子的影响而发生了变化.

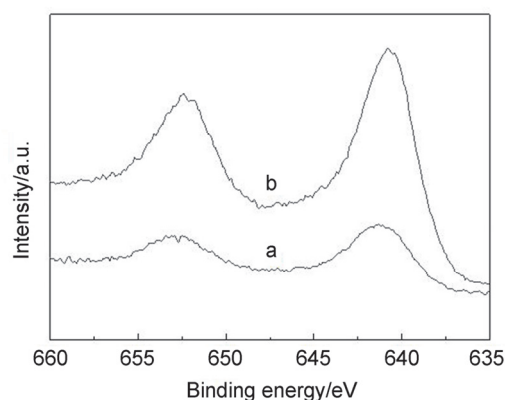


图6 Jacobsen's catalyst (a)和固载催化剂 **3c** (b)的光电子能谱图
Figure 6 The XPS spectra of the Jacobsen's catalyst (a) and immobilized catalyst **3c** (b)

3.4 热重分析

由 TG、DTG 和 DSC 曲线图 7 可以看出, 固载催化剂(以催化剂 **3c** 为例)的失重过程主要分三个阶段: 第一个阶段, 在 25~150 °C, 失重率为 8.89%, 为催化剂表面吸附水和结晶水的失去过程; 第二个阶段, 在 150~600 °C, 失重率为 33.44%, 随着有机基团的氧化分解, 手性 salen Mn(III) 开始断裂, 载体中的有机磷酸基团转化为 AlPO_4 ; 第三阶段, 在 600~800 °C, 失重率为 8.63%, 归因于 AlPO_4 相变为 $\text{AlPO}_4\cdot 25\text{H}_2\text{O}$ ^[26]. 通过催化剂的热重曲线分析, 可以看出该类催化剂在 150 °C 时仍能保持稳定的结构, 显示出良好的热稳定性.

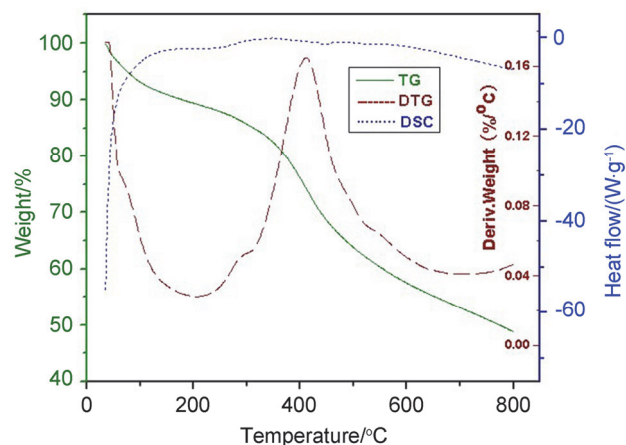


图7 催化剂 **3c** 的热重分析
Figure 7 TG、DTG and DSC curves of the heterogeneous catalyst **3c**

3.5 催化剂表面形态分析

图 8 为固载催化剂 **3c** 的 SEM 和 TEM 照片. 从 SEM 照片可知催化剂 **3c** 呈无定形态, 其颗粒的平均直径为几十到数百纳米, 而每一个这样的催化剂颗粒又由直径更小的微晶堆积而成. 在这些微粒和微晶之间就自然地

形成了几纳米到数十纳米的二级通道, 这些二级通道增大了催化剂的比表面积, 从而为催化反应提供了足够的反应场所, 致使底物能较容易地接近反应活性中心. 由 TEM 照片可知, 催化剂 **3c** 颗粒的分散性较好, 拥有较多的孔洞和空腔, 能为催化反应提供更多的活性位点, 这也是固载催化剂 **3c** 能取得比均相 Jacobsen's catalyst 更优的催化活性的重要原因.

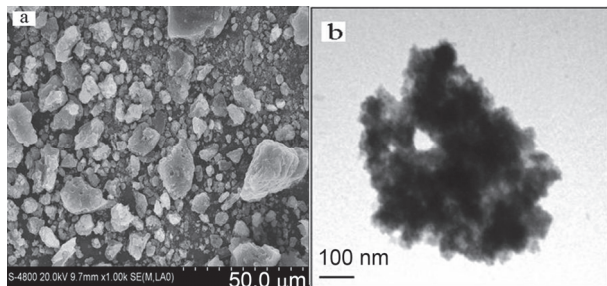


图8 固载催化剂 **3c** 的扫描电镜谱图(a)和透射电镜谱图(b)
Figure 8 The SEM (a) and TEM (b) of heterogeneous catalyst **3c**

3.6 X 射线粉末衍射扫描分析

AIPS-PVPA 及固载催化剂 **3c** 的 XRD 谱图如图 9 所示. 曲线 a 代表有机共聚物-无机杂化磷(膦)酸铝 AIPS-PVPA 的 XRD 谱图, 据图显示在 $3.0^\circ \sim 4.7^\circ$ 范围内谱图裂分成若干小的衍射峰, 通过 Bragg equation ($n\lambda = 2d\sin\theta$) 分析计算可知 AIPS-PVPA 的层间距范围在 $1.88 \sim 2.94$ nm 之间^[27]. 曲线 b 代表多相手性 Jacobsen's catalyst 催化剂 **3c** 的 XRD 谱图, 图示说明在 $2\theta = 2.36^\circ$ 有较强吸收峰, 对应的层间距为 3.74 nm. 实验结果表明, 载体 AIPS-PVPA 负载手性 Jacobsen's catalyst 后层间距增大 $0.80 \sim 1.86$ nm. 这归因于 Jacobsen's catalyst (直径约为 1.61 nm^[28]) 固载到有机-无机杂化磷酸铝的层间或层内以后, 致使有机-无机杂化磷酸铝层板扩张, 层间距增大.

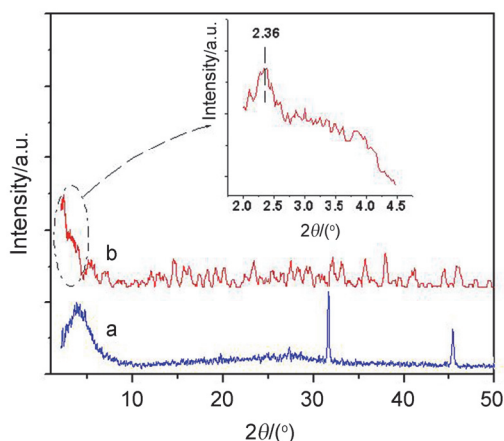


图9 AIPS-PVPA (a)及固载催化剂 **3c** (b)的 XRD 谱图
Figure 9 XRD patterns of AIPS-PVPA (a) and the immobilized catalyst **3c** (b)

3.7 孔径、比表面积及 Mn 含量分析

固载催化剂 **3c** 的孔径分布图如图 10 所示, 从图中可以看出 **3c** 的内部孔径分布主要集中在 $3.06 \sim 4.05$ nm 范围, 与 XRD 计算所得出的结论相一致. AIPS-PVPA 载体的孔径分布为 $1.29 \sim 3.40$ nm^[27], 载体 AIPS-PVPA 负载手性 Jacobsen's catalyst 后其孔径增大 $0.65 \sim 1.77$ nm, 这也与 XRD 所得出的结论相近.

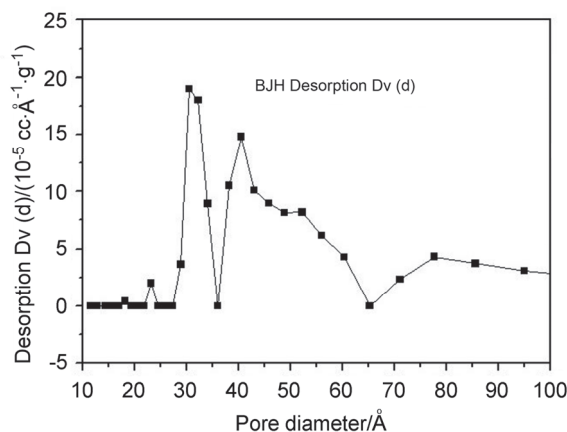


图10 固载催化剂 **3c** 的孔径分布图
Figure 10 Pore diameter distribution curve of immobilized catalyst **3c**

在 77 K 下, 通过测定多相催化剂的 N_2 吸附体积, 再利用 BET 程序计算催化剂的比表面积, 其结果列于表 1. 从表中可知固载催化剂的比表面积为 $69.85 \sim 78.40$ $m^2 \cdot g^{-1}$, 其中 AIPS-PVPA 载体的比表面积为 6.20 $m^2 \cdot g^{-1}$ ^[27]. 显然, 均相 Jacobsen's catalyst 经固载之后, 多相催化剂的比表面积增加了数十倍. 说明由于 Jacobsen's catalyst 分子的引入, 载体的层板得到了很大的扩张, 层间距增大, 比表面积也大大增加, 其微观结构也由晶态变为无定形态.

表1 固载催化剂 **3a~3d** 的比表面及 Mn 含量数据

Table 1 The surface area data and Mn content of immobilized catalysts **3a~3d**

Supported catalyst	BET surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Content of Mn/($mmol \cdot g^{-1}$)
3a	78.40	0.63
3b	69.85	0.66
3c	76.57	0.76
3d	74.21	0.72

从表 1 还可以看出, 固载催化剂负载金属锰的含量为 $0.63 \sim 0.76$ $mmol \cdot g^{-1}$. 这说明四种具有不同长度连接基团的功能化载体的固载程度不同, 可能归因于连接基团的空间位阻及长度不同, 使得载体与手性 Jacobsen's catalyst 反应的有效程度不同, 最终导致负载量也不相同.

3.8 烯烃的不对称环氧化反应

以 *m*-CPBA 为氧源, 茚和 α -甲基苯乙烯为反应底

物,详细地研究了固载手性 salen Mn(III)催化剂在不对称环氧化反应中的催化性能及循环使用性能(图 11),并分析了可能的反应机理. 实验结果如表 2 至表 5 所示.

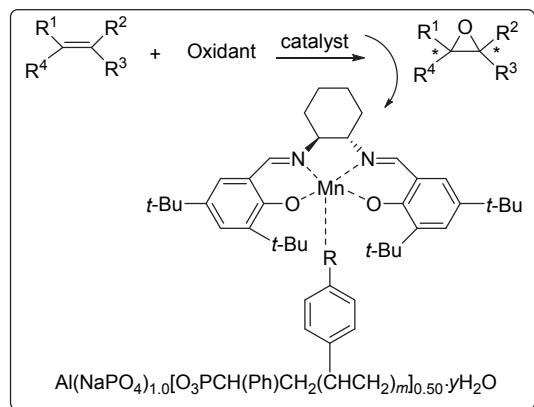


图 11 固载催化剂催化烯烃的不对称环氧化反应

Figure 11 Asymmetric epoxidation of olefins catalysed by immobilized catalysts

表 2 多相催化剂 3a~3d、salen Mn(OPh-R)催化剂 4a~4b 及 Jacobsen's catalyst 催化烯烃不对称环氧化反应的结果

Table 2 Asymmetric epoxidation of alkene catalyzed by heterogeneous salen Mn(III) catalysts 3a~3d, catalysts 4a~4b and Jacobsen's catalyst with *m*-CPBA as oxidant^a

Ent.	Sub.	Cat.	Oxidant	ee/%	Conv./%
1		Jaco	<i>m</i> -CPBA/NMO	65.0 ^b	99.9
2		4a	<i>m</i> -CPBA	93.1 ^b	93.2
3		4b	<i>m</i> -CPBA	98.5 ^b	95.5
4		3a	<i>m</i> -CPBA	86.7 ^b	96.9
5		3b	<i>m</i> -CPBA	86.3 ^b	77.7
6		3c	<i>m</i> -CPBA	99.2 ^b	98.6
7		3d	<i>m</i> -CPBA	93.0 ^b	97.2
8		Jaco	<i>m</i> -CPBA/NMO	52.0 ^c	99.9
9		4a	<i>m</i> -CPBA	63.5 ^c	89.8
10		4b	<i>m</i> -CPBA	65.5 ^c	90.8
11		3a	<i>m</i> -CPBA	79.5 ^c	91.4
12		3b	<i>m</i> -CPBA	59.8 ^c	90.8
13		3c	<i>m</i> -CPBA	97.1 ^c	99.9
14		3d	<i>m</i> -CPBA	86.4 ^c	99.9

^a Reactions were carried out in CH₂Cl₂ (4 mL) at -40 °C with alkene (1 mmol), *n*-nonane (internal standard, 1 mmol), NMO (5 mmol), catalysts (5 mol%) and *m*-CPBA (2 mmol). The conversion and the ee value were determined by GC with chiral capillary columns HP19091G-B233, 30 m×25 μm×0.25 μm. ^b Epoxide configuration 1*R*, 2*S*.^[29] ^c Epoxide configuration *S*.^[29]

3.8.1 链接基团的长度对催化反应的影响

如表 2 所示, 催化剂 3c 显示出比 3a 更高的转化率和 对映选择性, 尤其是催化茚, ee 值 99.2% vs. 86.7%, 转化率 98.6% vs. 96.9% (Entries 4 vs. 6); 可能的原因是随着链长的增加, 位阻减小, 底物分子更容易靠近

Mn(V)=O 活性中心, 催化剂手性识别能力增强. 催化剂 3d 比 3c 的轴向配位基团链长更长一些, 但是对映选择性略有减少(Entries 6 vs. 7 和 13 vs. 14); 可能的原因是, 对比联苯二酚直线型分子, 双酚 A 实际上加大了轴向配位基团的空间位阻, 造成了 Mn-oxo 活性中心或过渡态的扭曲、屏蔽, 从而减少了对映选择性. 同时研究发现, 催化剂 3b 通过间位氧原子与锰配位后, 与 3a 相比 ee 值(86.3% vs. 86.7%, Entries 4 vs. 5)有一定的降低; 这归因于处于间位的氧原子削弱了配位基团供电子的能力, 使得金属 Mn 中心 Lewis 酸性降低, 催化活性减弱.

与此同时, 均相催化剂 4b 显示出比 Jacobsen's catalyst 更高的催化效果: 对于 α -甲基苯乙烯, ee 值从 52.0%增加到 65.5%(表 2 中 Entries 8 vs. 10); 对于茚, ee 值从 65.0%增加到 98.5%. 这主要归因于刚性的轴向配位基团所形成的微环境效应. 实验结果表明, 刚性的链接基团对 ee 值的增加, 起着至关重要的作用. 链接基团的立体化学性质, 对不对称环氧化反应中间体的构型具有显著的影响. 更重要的是, 当均相催化剂 4b 负载到 AIPS-PVPA 上时, ee 值进一步增加: 对于 α -甲基苯乙烯, 从 65.5%急剧增加到 97.1%(表 2 中 Entries 10 vs. 13); 对于茚, 从 98.5%增加到 99.2%. 总之, 载体 AIPS-PVPA 和刚性链接基团共同促进了 ee 值的增加.

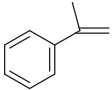
催化剂中 Mn 含量的高低对催化性能也存在影响. 将 3c, 3d 与 3a, 3b 相比较, 3c 和 3d 的 Mn 含量高于 3a 和 3b, 相应的催化性能也较高(ee, 99.2, 93.0 vs. 86.7, 86.3; Entry 6, 7 vs. 4, 5, 表 2). 对于 3c 和 3d, Mn 含量与催化性能成正比(ee, 99.2 vs. 93.0; Entry 6 vs. 7, 表 2). 对于 3a 和 3b, Mn 含量与催化性能成反比(ee, 86.7 vs. 86.3; Entry 4 vs. 5, 表 2).

3.8.2 助催化剂效应

令我们惊奇的是(表 3), 在没有助催化剂 NMO 的参与下, 多相催化剂 3c 竟然仍显示出较高的 ee 值和转化率(ee, 99.2 vs. 45.9; conv%, 98.6 vs. 64.6; Entry 5 vs. 4). 大量文献报道, 助催化剂对均相或多相 salen Mn(III)催化剂催化烯烃的不对称环氧化反应的活性和对映选择性能起到促进作用^[17]. 事实上, 当添加 NMO 到本文的反应体系中, 对映选择性不但没有增加, 反而大大地降低. 如添加助催化剂到茚的环氧化体系中, ee 值从 99.2%降低至 45.9%, 转化率从 98.6%降低至 64.6%(表 3 Entries 4 vs. 5), 同样的现象在催化 α -甲基苯乙烯的不对称环氧化反应中也有体现(ee, 97.1% vs. 55.6; conv%, 99.9 vs. 81.8; Entries 10 vs. 9). 这一反常的现象, 在我们课题组, 研究酚氧修饰的 ZPS-PVPA 负载手性 salen Mn(III)催化剂催化烯烃不对称环氧化反应时^[13]已有报道. 进一步说明, 这一反常的现象与杂化载体 ZPS-PVPP 无关, 而与酚氧轴向配位基团有关. 对比多相催化剂与助催化剂 NMO 的结构不难发现, 多相催化剂具

表3 多相催化剂 **3c**、手性 salen Mn(OPh-R)催化剂 **4b** 及 Jacobsen's catalyst 催化茚不对称环氧化反应^a

Table 3 Asymmetric epoxidation of indene catalyzed by heterogeneous salen Mn(III) catalyst **3c**, catalyst **4b** and Jacobsen's catalyst

Ent.	Sub.	Cat.	Oxidant	ee/%	Conv. %
1		Jaco	<i>m</i> -CPBA/NMO	65.0 ^b	99.9
2		4b	<i>m</i> -CPBA/NMO	77.6 ^b	56.4
3		4b	<i>m</i> -CPBA	98.5 ^b	95.5
4		3c	<i>m</i> -CPBA/NMO	45.9 ^b	64.6
5		3c	<i>m</i> -CPBA	99.2 ^b	98.6
6		Jaco	<i>m</i> -CPBA/NMO	52.0 ^c	99.9
7		4b	<i>m</i> -CPBA/NMO	68.5 ^c	33.1
8		4b	<i>m</i> -CPBA	90.8 ^c	65.5
9		3c	<i>m</i> -CPBA/NMO	55.6 ^c	81.8
10		3c	<i>m</i> -CPBA	97.1 ^c	99.9

^{a,b,c} Same as in Table 2.

有和 NMO 相似的电子结构和配位性质. 与此同时, 作为助催化剂添加到过渡金属催化剂中的 NMO, 通常被看作轴向助剂, 不但可以稳定催化剂的活性态 Mn(V)=O, 还可以增强底物分子与活性中心的手性识别能力. 基于以上综合因素, 当在反应体系中添加 NMO 之后, 轴向助剂 NMO 就会与负载催化剂的轴向链接基团形成竞争, 抑制 salen Mn(V)=O 的理想构型的形成, 进而增加底物分子接近催化活性中心的空间位阻, 从而导致较低的 *ee* 值和转化率.

一般情况下, 在 salen Mn(III)配合物催化反应中添加助催化剂如 NMO, 可以提高反应速率, 环氧化物产率以及对映选择性. 但在本文中, 以 *m*-CPBA 为氧化剂, 催化剂 **3c** 在没有 NMO 添加时, 反而获得比添加 NMO 时更优的催化性能. 通常情况下, 助催化剂 NMO 比较昂贵. 从经济学和绿色化学的观点来说, AIPS-PVPA 固载的手性 salen Mn(III)催化剂 **3c** 具有潜在的工业应用价值.

3.8.3 AIPS-PVPA 固载手性 salen Mn(III)催化剂的循环使用性能

为了考察 AIPS-PVPA 固载手性 salen Mn(III) 催化剂的稳定性和重复利用性, 本文选取了实验结果中最优的催化剂 **3c**, 以 *m*-CPBA 为氧化剂, 茚为反应底物考察其重复使用性能, 结果列于表 4. 每一次反应结束后, 向反应体系(图 12)添加正己烷振荡, 静置后分出上层有机相(图 13), 经无水硫酸钠干燥, 过柱, 对产品进行 GC 检测. 沉淀出的底层固载催化剂, 用去离子水洗涤, 50 °C 真空干燥, 回收率可达 95%以上. 后续循环保持上述比例.

如表 4 所示, 固载催化剂 **3c** 在循环使用 9 次后, 仍然具有 82.4%的 *ee* 值和 80.2%的转化率. 多相催化剂 **3c** 具有如此优异的重复使用性能, 主要归因于固载催化剂



图12 催化反应体系

Figure 12 The catalytic system

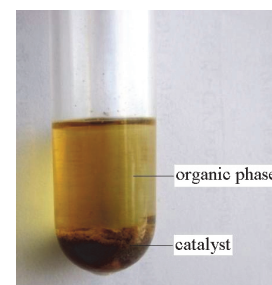


图13 催化剂的分离

Figure 13 Separation of the catalyst

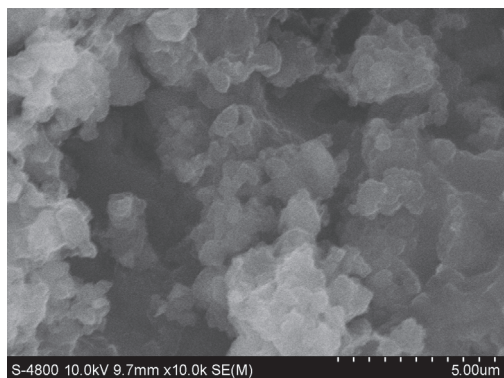
表4 多相催化剂 **3c** 催化茚的循环使用性能研究

Table 4 The recycling of bi-salen Mn(III) catalyst **3c** in the asymmetric epoxidation of indene^a

Run	Sub.	Oxidant	ee ^b /%	Conv./%
Fresh			99.2	98.6
2			98.9	97.5
3			98.2	96.4
4			96.0	94.8
5		<i>m</i> -CPBA	95.1	92.5
6			92.7	90.0
7			90.1	88.5
8			88.5	84.3
9			82.4	80.2
10			77.2	70.1

^a Reactions were carried out in CH₂Cl₂ (200 mL) with indene (50 mmol), *n*-nonane (50 mmol), catalyst **3c** (5 mol%) and *m*-CPBA (100 mmol). The conversion and the *ee* value were determined by GC with chiral capillary columns HP19091G-B233, 30 m × 25 μm × 0.25 μm. ^b Epoxide configuration 1*R*,2*S*.^[16]

能有效地避免活性中心的堆积, 从而减少失活 μ-oxo-Mn(VI)二聚体的生成. 循环 9 次后, *ee* 值和转化率有所降低, 可能归因于在环氧化反应中长时间的机械搅拌导致催化活性中心部分脱落. 循环使用 9 次后经 AAS 测定, 固载催化剂 **3c** 锰含量降低至 0.46 mmol/g(新鲜催化剂 **3c** 锰含量为 0.76 mmol/g). 另一方面, 经过多次循环反应后固载催化剂载体 AIPS-PVPA 的层板结构出现坍塌, 载体中的通道、孔洞和空腔被堵塞, 不利于底物靠近活性中心, 从而导致催化性能的降低(图 14).

图 14 催化剂 **3c** 循环后的 SEM 图Figure 14 SEM of the catalyst **3c** after recycling

4 结论

酚氧基修饰 AIPS-PVPA 轴向固载的手性 salen Mn(III)多相催化剂在蒈 α -甲基苯乙烯的不对称环氧化反应中显示出优越的催化性能。特别是, 该类催化剂在不添加助催化剂 NMO 时, 显示出比均相催化剂更优的催化活性, 且容易回收使用。因此, 该类新型的酚氧基修饰的手性 salen Mn(III)多相催化剂具有潜在的工业应用价值。

References

- [1] McGarrigle, E. M.; Gilheany, D. G. *Chem. Rev.* **2005**, *105*(5), 1563.
- [2] Zhang, W.; Loebach, J. L.; Wilson, S. R.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*(7), 2801.
- [3] Zhang, W.; Lee, N. H.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 425.
- [4] Xia, Q. H.; Ge, H. Q.; Ye, C. P.; Liu, Z. M.; Su, K. X. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1603.
- [5] Li, C.; Zhang, H. D.; Jiang, D. M.; Yang, Q. H. *Chem. Commun.* **2007**, 547.
- [6] Zou, X. C.; Shi, K. Y.; Li, J.; Wang, Y.; Deng, C. F.; Ren, Y. R.; Tan, J.; Fu, X. K. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 1765. (邹晓川, 石开云, 李俊, 王跃, 王存, 邓朝芳, 任彦荣, 谭君, 傅相锴, 有机化学, **2016**, *36*, 1765.)
- [7] Zou, X. C.; Fu, X. K.; Luo, Y. F. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 431. (邹晓川, 傅相锴, 罗云飞, 化学学报, **2011**, *69*, 431.)
- [8] Bai, R. F.; Fu, X. K.; Bao, H. B.; Ren, W. S. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1588.
- [9] Ren, W. S.; Fu, X. K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *312*, 40.
- [10] Luo, Y. F.; Fu, X. K.; Zou, X. C.; Wang, C. Y.; Hu, X. Y.; Jia, Z. Y.; Zhang, H. Z. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2011**, *21*(2), 276.
- [11] Tu, X. B.; Fu, X. K.; Hu, X. Y.; Li, Y. D. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 404.
- [12] Gong, B. W.; Fu, X. K.; Chen, J. X.; Li, Y. D.; Zou, X. C.; Tu, X. B.; Ding, P. P.; Ma, L. P. *J. Catal.* **2009**, *262*, 9.
- [13] Wang, C. W.; Fu, X. K.; Huang, J. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 1681. (王长伟, 傅相锴, 黄静, 化学学报, **2011**, *69*, 1681.)
- [14] Huang, J.; Fu, X. K.; Wang, G.; Li, C.; Hu, X. Y. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3631.
- [15] Hu, X. Y.; Fu, X. K.; Xu, J. W.; Wang, C. W. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2797.
- [16] Thomas, J.; Raja, M. R.; Sankar, G.; Bell, R. G. *Nature* **1999**, *398*(6724), 227.
- [17] Thomas, J. M.; Raja, R.; Sankar, G.; Bell, R. G. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*(3), 191.
- [18] Rao, C. N. R.; Natarajan, S. A.; Choudhury, S.; Neeraj, A. A. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*(1), 80.
- [19] Chong, K. C. W.; Sivaguru, J.; Shichi, T.; Yoshimi, Y.; Ramamurthy, V.; Scheffer, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*(12), 2858.
- [20] Joy, A.; Uppili, S.; Netherton, M. R.; Scheffer, J.; Ramamurthy, R. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*(4), 728.
- [21] Cowley, A. R.; Jones, R. H.; Teat, S. J.; Chippindale, A. M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *51*(1), 51.
- [22] Zhao, Z. H. *Chin. J. Syn. Chem.* **2006**, *14*(1), 103. (赵振华, 合成化学, **2006**, *14*(1), 103.)
- [23] Huang, Q. W.; Zhang, S. Y. *J. Mol. Catal.* **2003**, *17*(6), 417. (黄奇伟, 张世英, 分子催化, **2003**, *17*(6), 417.)
- [24] Zou, X. C.; Fu, X. K.; Li, Y. D.; Tu, X. B.; Fu, S. D.; Luo, Y. F.; Wu, X. J. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 163.
- [25] Silva, A. R.; Figueiredo, J. L.; Freire, C.; Castro, B. D. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *68*, 83.
- [26] Duan, F. Z.; Li, J. Y.; Sun, W.; Chen, P.; Yu, J. H.; Xu, R. R. *Sci. Chin. Chem.* **2011**, *41*(1), 24. (段芳正, 李激扬, 孙伟, 陈鹏, 于吉红, 徐如人, 中国科学, **2011**, *41*(1), 24.)
- [27] Wu, X. J.; Fu, X. K.; Huang, J.; Jia, Z. Y. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2012**, *28*(11), 2341. (吴小菊, 傅相锴, 黄静, 贾紫勇, 无机化学学报, **2012**, *28*(11), 2341.)
- [28] Zhang, H. D.; Zhang, Y. M.; Li, C. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 6640.
- [29] Zhang, H. D.; Xiang, S.; Xiao, J. L.; Li, C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *238*, 175.

(Lu, Y.)