

# 新固载型手性 Salen Mn(III) 催化剂的合成及催化苯乙烯不对称环氧化反应

包河彬<sup>1,2</sup>, 傅相锴<sup>1,2,3</sup>, 白若飞<sup>1,2</sup>, 任文山<sup>1,2</sup>, 涂小波<sup>1,2</sup>

(1. 西南大学化学化工学院应用化学研究所, 2. 重庆市应用化学市级重点实验室,  
3. 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400715)

**摘要** 以低聚苯乙烯基膦酸-磷酸氢锆(ZSPP)作为载体,对该载体进行氯甲基化、磺酸化修饰后与手性 Salen Mn(III)轴向配位,合成了一种新固载型手性 Salen Mn(III)催化剂;采用 FTIR, DR UV-Vis, AAS, SEM, TEM, TG 和 N<sub>2</sub> 吸附等手段对催化剂进行了表征. 以苯乙烯不对称环氧化为探针反应,初步考察了催化剂在不同氧源、反应温度、反应时间和催化剂用量等因素下的催化性能. 结果表明,该催化剂具有良好的催化活性,转化率最高达到85%,选择性为90%,*e. e.* 值为64%. 固载手性 Salen Mn(III)催化剂性质稳定,能循环使用6次.

**关键词** 低聚苯乙烯基膦酸-磷酸氢锆;手性 Salen Mn(III) 催化剂;固载;不对称环氧化

**中图分类号** O621.25<sup>+</sup>1; O643.3 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2008)05-0927-05

手性 Salen Mn(III)配合物作为一种高效的烯烃不对称环氧化催化剂,表现出令人满意的催化活性及对映体选择性<sup>[1,2]</sup>. 但其与反应物及产物的分离困难,难于循环使用,近年来对其多相化研究越来越受到人们的关注<sup>[3-9]</sup>. 常见的固载方式有:(1) Salen Mn(III)非键浸渍固载或接枝到沸石、粘土及硅氧膜等无机物载体上<sup>[10]</sup>,该类固载的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能力差的问题<sup>[11]</sup>; (2) 将 Salen Mn(III)化学接枝到有机聚合物上,催化活性较高,但是载体热稳定性和抗氧化性差<sup>[12]</sup>. 有机-无机复合材料具有特殊的作用,能够在保留各成分材料原有特性的同时,产生出单一有机或无机材料所不具备的新性能<sup>[13]</sup>. 有机-无机复合材料作为载体,不易在有机溶剂中溶解,具有很好的机械性能和热稳定性,且易修饰及键合,而且活性组分在反应中的脱落较少. 本课题组曾开发了低聚苯乙烯基膦酸-磷酸氢锆(Zirconium oligo-polystyrenylphosphonate-phosphate, ZSPP)类有机-无机复合材料,并以其为载体制备了一系列新型离子交换剂和固体酸,显示了很高的催化反应活性和优良的重使用性<sup>[14,15]</sup>. 在此基础上,对 ZSPP 进行氯甲基化修饰<sup>[16]</sup>,在氯甲基化的 ZSPP 上实现了对多胺配位的 Mo(VI)催化剂和 Salen Mn(III)在 ZSPP 苯环的侧链固载<sup>[17,18]</sup>. 本文通过对氯甲基化的 ZSPP 载体(ZCMSPP)磺酸化取代修饰后,与手性 Salen Mn(III)进行轴向配位,成功地合成了新固载型手性 Salen Mn(III)催化剂;并以苯乙烯的不对称环氧化为探针反应,考察了催化剂在不同氧源、不同反应温度、不同反应时间和催化剂用量等因素作用下的催化活性、对映选择性以及循环使用性能.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

壬烷、*N*-甲基吗啉氮氧化物(NMO)、4-苯基吡啶氮氧化物(4-PPNO)、(1*R*, 2*R*)-环己二胺(纯度99%)和间氯过氧苯甲酸(*m*-CPBA)购自 Acros 公司. 其它试剂和溶剂均为市售分析纯,使用前经纯化处理. PE GX-FTIR 傅里叶红外光谱仪(美国 Perkin); DR UV-2550 型紫外-可见分光光度计(日本 Shimadzu); TAS-986G 型原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限公司); TA SDT-Q600 热重分析仪(美国 TA); 3H-2000I 全自动氮吸附比表面积测试仪(北京汇海宏纳米科技有限公司); KYKY-EM

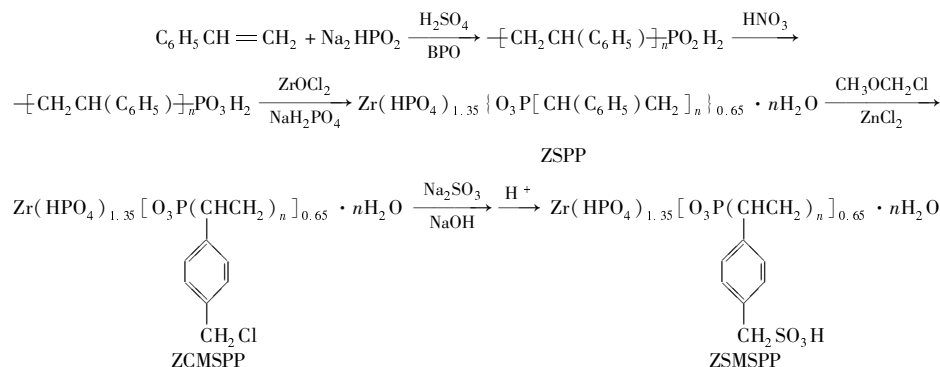
收稿日期: 2007-08-31.

联系人简介: 傅相锴,男,教授,博士生导师,主要从事精细化工及多相催化研究. E-mail: fxx@swu.edu.cn

3200 型扫描电子显微镜(北京中科科仪); TECNAI10 型透射电子显微镜(荷兰 Philips); GC-2010 气相色谱仪(日本 Shimadzu); FID 检测器(HP19091G-B213, 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm).

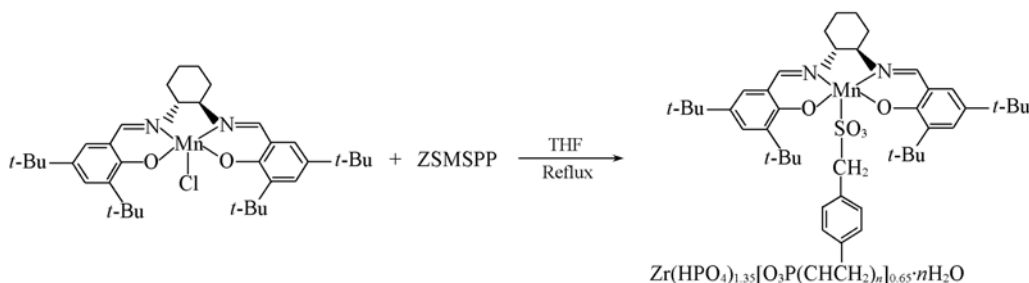
## 1.2 实验过程

1.2.1 磺酸甲基化低聚苯乙烯基膦酸-磷酸氢锆(ZSMSPP)载体的合成 低聚苯乙烯基膦酸-磷酸氢锆(ZSPP)及其氯甲基化体(ZCMSPP)的制备方法参见文献[11,12]. 向带有机械搅拌的三口烧瓶中加入氯甲基体(ZCMSPP)(1.6 mmol), 用蒸馏水溶胀 2 h, 加入亚硫酸钠(4.8 mmol), 滴加氢氧化钠水溶液调至 pH = 9, 机械搅拌升温至 80 °C, 反应 24 h 后停止反应. 滴加 2 mol/L 稀盐酸, 调至溶液 pH = 3. 静置过夜, 抽滤, 水洗, 真空烘干得白色固体. 产率为 89%. 合成路线见 Scheme 1.



Scheme 1 Synthesis route of ZSMSPP

1.2.2 磺甲基化 ZSPP 轴向配位固载手性 Salen Mn(III) 催化剂的合成 (*R,R*)-Salen 配体和 (*R,R*)-Salen Mn(III)Cl 参照文献[2]方法合成. 在 150 mL 三颈瓶中加入磺酸甲基化载体 ZSMSPP(0.5 g)、手性 Salen Mn(III)Cl(2.5 g)、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(0.35 g) 和 60 mL 四氢呋喃溶剂, 回流搅拌反应 24 h, 过滤, 用无水乙醇和 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 洗涤滤饼, 至滤液经原子吸收检验没有 Mn 存在后, 真空干燥得到棕褐色粉末状固体. 合成路线见 Scheme 2.



Scheme 2 Synthesis route of the heterogeneous catalyst

1.2.3 催化苯乙烯环氧化反应 两种典型的环氧化体系见文献[2,8].

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外与紫外光谱分析

红外光谱中 670 cm<sup>-1</sup> 处的 C—Cl(—CH<sub>2</sub>Cl) 特征强吸收峰<sup>[14,19]</sup> 在磺酸甲基化后明显减弱, 表明大部分活性氯已被取代. 固载催化剂在 1624 ~ 1627 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰归属为亚胺(C=N)的伸缩振动吸收峰, 但是振动幅度有所下降, 有向高波数移动的趋势, 这是由于主客体的电子相互作用所致<sup>[20]</sup>. 从均相手性 Salen Mn(III) 以及固载手性催化剂的固体紫外漫反射光谱也可以看出该作用的影响. 均相手性 Salen Mn(III)Cl 紫外吸收在 446 nm 处有特征吸收, 固载后吸收峰迁移到 430 nm 附近, 表明手性 Salen Mn(III) 已成功地固载到载体上.

### 2.2 原子吸收光谱与比表面积测定

原子吸收光谱(AAS)检测结果表明, 金属 Mn 的负载量为 0.859 mmol/g. 在 77 K 下通过测定 N<sub>2</sub> 气的吸附体积, 利用 BET 程序计算固载催化剂的比表面积为 80 m<sup>2</sup>/g.

### 2.3 固载催化剂的 SEM 以及 TEM 分析

图 1 为固载催化剂的扫描电镜和透射电镜照片. 由透射电镜照片可见, 固载后的催化剂颗粒比较均匀, 分散性较好, 平均粒径约为 1~2 nm. 从扫描电镜照片可见, 固载催化剂表面疏松多孔, 呈无定形态. 基于对低聚苯乙烯基磷酸-磷酸氢锆该类复合载体的系统研究<sup>[14,15]</sup>, 我们提出了固载催化剂的可能模型(图 2). 在 ZSP 中, 无机磷酸的聚集部分具有一定的亲水性, 聚苯乙烯链段部分具有疏水性. 由于磷酸锆盐是无定形的, 而每一个磷酸锆盐微粒由若干层状磷酸锆盐微晶组成, 各微晶基平面的排列任意杂乱; 加之低聚苯乙烯基磷酸全部参与构成复合锆盐, 这些低聚苯乙烯基磷酸既可位于复合锆盐微晶基平面的表面, 又可位于复合锆盐微晶基平面的层间面上, 导致 ZSP 可能形成不同孔径大小的空腔和孔洞, 从而有较大的比表面积. 而通过比表面吸附测得载体的比表面积为 80 m<sup>2</sup>/s, 这同推测结果吻合. 通过低聚苯乙烯链段的化学修饰引入磺酸基, 从而将均相手性 Salen Mn(III) 固载在载体上, 它大部分位于复合锆盐微晶基平面的表面, 在反应中为底物与试剂作用提供了较大的空间和较多的手性催化活性中心, 少量位于复合锆盐微晶内部的层间面上, 但这并不影响催化剂的催化性能.

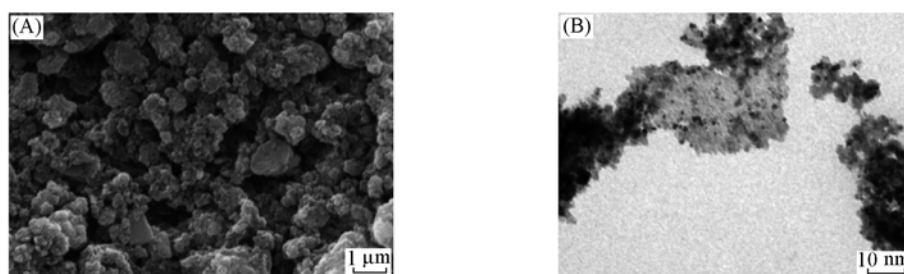


Fig. 1 SEM(A) and TEM(B) images of heterogeneous catalyst

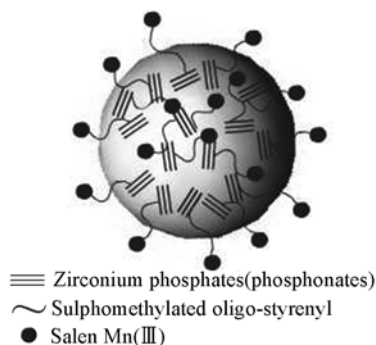


Fig. 2 Ideal model of the heterogeneous catalyst

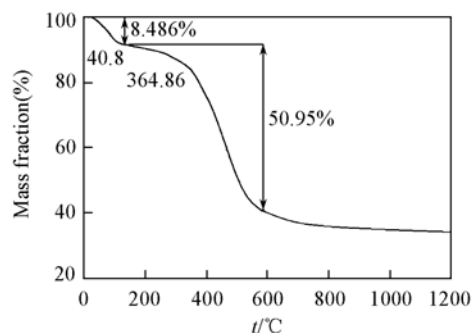


Fig. 3 TG curve of the heterogeneous catalyst

### 2.4 热重分析

固载催化剂的热重分析曲线见图 3. 固载手性催化剂失重分为 3 个过程: 第一步失重发生在 50~170 °C, 质量损失为 8.486%, 主要是样品中少量吸附水和少量结晶水的脱除; 第二步失重发生在 180~600 °C, 为有机基团的氧化及有机磷被氧化为五价磷生成 Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 等过程, 热重曲线下落幅度很大, 到 600 °C 时, 有机基团几乎被完全破坏, 质量损失为 50.96%; 第三步失重发生在 600~1000 °C, 加热到 1000 °C 得白色粉末, 为 Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 脱水生成焦磷酸锆 ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 等过程, 由于有机基团含量很高, 相对 Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 部分含量很少, 失重曲线变化在这一过程中不明显, 但仍能看到部分下降, 这些结果说明该类催化剂热稳定性较好.

### 2.5 固载手性 Salen Mn(III) 催化剂的催化反应活性

催化反应式如 Scheme 3 所示.



Scheme 3 Enantioselective epoxidation of styrene

表 1 是不同条件下催化苯乙烯环氧化反应的结果. 可见间氯过氧苯甲酸作为氧源的催化结果大大

优于前者. 这同固载使用的载体有关, 低聚苯乙烯基膦酸-磷酸氢锆中的层状结构只有在酸性条件下才能够稳定存在<sup>[14,15]</sup>. 在 NaClO 体系中, 过强的碱性条件有可能破坏载体的层状特征结构以及表面孔状形貌, 导致催化剂的部分降解, 所以其性能降低. 以 *m*-CPBA 为氧源, NMO 为轴向配体时, 随着温度从 0 °C 降到 -78 °C, 转化率由 80% 变成 50%, 但是化学选择性以及对映选择性增加很快, 最高选择性达到 85%, *e. e.* 值达到 64%. 当反应时间从 8 h 减至 5 h 和 1 h 时, 催化剂的各方面性能先提高后降低. 这种随着温度及时间改变而发生的现象, 产物的转化率、选择性以及 *e. e.* 值变化的现象与大多数报道的实验结果一致<sup>[21,22]</sup>. 综合考虑, 当温度为 -20 °C, 反应时间为 5 h 时, 催化效果为最佳, 转化率为 85%, 选择性 90%, *e. e.* 值达到 60%. 另外, 比较了不同催化剂用量对反应的影响(表 1 中 entries 11,12), 适宜的催化剂摩尔分数为 5%. 随着催化剂用量的增加, 相同时间内, 转化率明显提高, 但是对 *e. e.* 值影响不大. 这是因为催化剂用量较少时, 催化剂提供的催化活性中心太少, 反应速率较低; 当催化剂用量增加, 反应转化率随之增加, 但由于空间效应的影响, 导致环氧化产物的选择性降低.

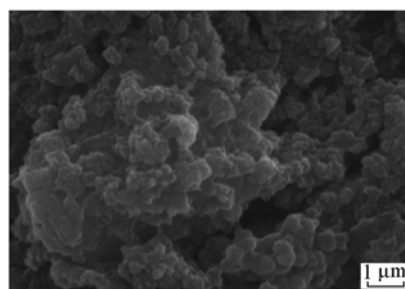
**Table 1 Asymmetric epoxidation of styrene catalyzed by homogeneous and heterogeneous Salen Mn(III) complexes<sup>a</sup>**

Entry	Oxidant	<i>t</i> /°C	<i>t</i> /h	Conv. <sup>e</sup> (%)	Sele. <sup>e</sup> (%)	<i>e. e.</i> <sup>f,g</sup> (%)
1 <sup>b</sup>	NaClO	0	6	100	100	58
2	NaClO	0	12	72	65	50
3	NaClO	0	24	75	40	48
4	<i>m</i> -CPBA	0	8	80	80	52
5	<i>m</i> -CPBA	-20	8	80	84	55
6	<i>m</i> -CPBA	-40	8	75	85	56
7	<i>m</i> -CPBA	-78	8	50	85	64
8	<i>m</i> -CPBA	-20	5	85	90	60
9	<i>m</i> -CPBA	-20	1	50	70	34
10	<i>m</i> -CPBA	-20	2	52	75	45
11 <sup>c</sup>	<i>m</i> -CPBA	-20	5	60	65	50
12 <sup>d</sup>	<i>m</i> -CPBA	-20	5	86	85	54

*a.* Catalyst 5% (molar fraction) in olefin; *b.* with homogeneous Salen Mn(III)Cl; *c.* catalyst 2% (molar fraction) in olefin; *d.* catalyst 10% (molar fraction) in olefin; *e.* conversion(%) and selectivity(%) determined by GC with chiral column using *n*-nonane as internal standard; *f.* determined by GC with a chiral capillary column(HP19091G-B213, 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm); *g.* (*S*)-form.

## 2.6 固载催化剂的循环使用效果

表 2 反映了固载型催化剂对苯乙烯的循环使用效果. 从表 3 可知, 催化剂的催化活性随着使用次数的增加逐渐下降, 循环反应 6 次后, *e. e.* 值降为 46%. 通过比较循环 5 次之后的固载催化剂(图 4)与原来催化剂的扫描电镜照片可以看出, 催化剂经多次循环使用后, 表面多孔的特征形貌已经破坏, 许多微孔被堵塞. 另一个原因是活性金属 Mn 在催化反应中的流失, 经原子吸收光谱检测, 固载催化剂使用 5 次后, Mn 含量降至原来的 80%.



**Fig. 4 SEM image of heterogeneous catalyst after recycling use for five times**

**Table 2 Recycling performance of heterogeneous catalyst in asymmetric epoxidation of styrene<sup>\*</sup>**

Recycling time	Conv. (%)	Sele. (%)	<i>e. e.</i> (%)	Recycling time	Conv. (%)	Sele. (%)	<i>e. e.</i> (%)
1	85	90	60	4	75	80	50
2	80	89	58	5	60	78	48
3	78	85	55	6	56	74	46

\* Reactions were performed in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at -20 °C for 5 h with *m*-CPBA/NMO as oxidant and in the presence of 5% of the catalysts.

## 参 考 文 献

- [1] Zhang W., Loebach J. L., Wilson S. R., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 1990, **112**(7): 2801—2803  
 [2] Palnecki M., Pospisil P., J. Zhang W., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 1994, **116**: 9333—9334

- [ 3 ] Song C. E. , Lee S. G. . Chem. Rev. [J], 2002, **102**(10) : 3495—3524
- [ 4 ] Xia Q. H. , Ge H. Q. , Ye C. P. , *et al.* . Chem. Rev. [J], 2005, **105**(5) : 1603—1662
- [ 5 ] Li C. . Catal. Rev. Sci. Eng. [J], 2004, **46**(3/4) : 419—492
- [ 6 ] SUN Wei(孙伟), XIA Chun-Gu(夏春谷). Prog. Chem. (化学进展)[J], 2002, **14**(1) : 8—17
- [ 7 ] Zhang H. D. , Zhang Y. M. , Li C. . Tetrahedron[J], 2006, **62**: 6640—6649
- [ 8 ] Zhang H. D. , Zhang Y. M. , Li C. . J. Catal. [J], 2006, **238**: 369—381
- [ 9 ] Li C. , Zhang H. D. , Jiang D. M. , *et al.* . Chem. Commun. [J], 2007: 547—558
- [ 10 ] Piaggio P. , Langham. C. , McMorn P. , *et al.* . J. Chem. Soc. , Perkin Trans. 2[J], 2000: 143—148
- [ 11 ] Fraile J. M. , Garcia J. I. , Massam J. , *et al.* . J. Mol. Catal. A: Chem. [J], 1998, **136**(1) : 47—57
- [ 12 ] Gil R. , Gonzalez R. , Mestres V. , *et al.* . React. Funct. Polym. [J], 1999, **42**: 65—72
- [ 13 ] Xiang S. , Zhang Y. L. , Xin Q. , *et al.* . Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2002, **41**(5) : 821—824
- [ 14 ] Sui Y. , Fu X. K. , Ma X. B. , *et al.* . React. Funct. Polym. [J], 2005, **64**: 55—62
- [ 15 ] Sui Y. , Fu X. K. , Chen J. R. , *et al.* . Mater. Lett. [J], 2005, **59**: 2115—2119
- [ 16 ] FU Xiang-Kai(傅相楷), SUI Yan(隋岩), FU Dan(富丹), *et al.* . Chloromethylation and Uses of Chloromethyl-salts Oligo-styrenyl Phosphonate Hydrogen Phosphate(氯甲基化低聚苯乙烯基膦酸-磷酸盐及用途), CN 200510057167. 2[P], 2005
- [ 17 ] Sui Y. , Fang X. N. , Hu R. H. , *et al.* . Mater. Lett. [J], 2007, **61**: 1354—1357
- [ 18 ] FU Dan(富丹), FU Xiang-Kai(傅相楷), BAO He-Bin(包河彬), *et al.* . J. Mol. Catal. (分子催化)[J], 2007: **21**: 368—370
- [ 19 ] SHEN Yan-Ling(申艳铃), YANG Yun-Feng(杨云峰), GAO Bao-Jiao(高保娇), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(3) : 580—583
- [ 20 ] Frunza L. , Kosslick H. , Landmesser H. , *et al.* . J. Mol. Catal. A: Chem. [J], 1997, **123**(2/3) : 179—187
- [ 21 ] Laetitia C. , Elaine C. , Herve D. . J. Chem. Soc. , Perkin Trans. 1[J], 2000: 2055—2066
- [ 22 ] Wang D. P. , Wang M. , Wang X. N. , *et al.* . J. Catal. [J], 2006, **237**: 248—254

## Synthesis of New Immobilized Chiral Salen Mn(III) Complex as Effective Catalyst for Asymmetric Epoxidation of Styrene

BAO He-Bin<sup>1,2</sup>, FU Xiang-Kai<sup>1,2,3\*</sup>, BAI Ruo-Fei<sup>1,2</sup>, REN Wen-Shan<sup>1,2</sup>, TU Xiao-Bo<sup>1,2</sup>

(1. Research Institute of Applied Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering,

2. The Key Laboratory of Applied Chemistry of Chongqing Municipality,

3. The Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region Ministry of Education, Southwest University, Chongqing 400715, China)

**Abstract** Chiral salen complexes are among the most important catalysts for asymmetric synthesis. But the soluble salen manganese complex are more difficult to be separated and to handle than the technically well established heterogeneous catalysts. An important strategy to combine the best property of the two types is the heterogenization or immobilization of active salen complex on supports or carriers, which may be separated by filtration or precipitation. In this paper, a new way of the covalent immobilization of Salen Mn(III) complex on a organic-inorganic material to produce a stable heterogeneous catalyst for epoxidation are reported. Chiral Mn(Salen) complex was axially immobilized onto sulfomethylated zirconium oligostyrenyl phosphonate-phosphate(ZSMSPP), then characterized by FTIR, diffusion reflection UV-Vis, AAS, SEM, TEM, TG and N<sub>2</sub> volumetric adsorption. The effects of reaction parameters such as oxidant, temperature, time and catalyst amount in the epoxidation of styrene are discussed, the result shows that this heterogeneous catalyst exhibits effective catalytic activity, and this heterogeneous Salen Mn(III) catalyst is relatively stable and can be recycled for six times in the asymmetric epoxidation of styrene.

**Keywords** Zirconium oligo-polystyrenylphosphonate-phosphate (ZSPP); Chiral Salen Mn(III) catalyst; Immobilization; Asymmetric epoxidation

(Ed. : H, J, Z)