

(+)- α -苯乙胺磷钨杂多化合物的合成、表征和 催化不对称环氧化性能

王丽丽¹, 武启华², 王向宇¹

(1 郑州大学化学系工业催化研究所, 河南郑州 450052; 2 厦门大学化学系, 福建厦门 361005)

摘要:以 Keggin 型 12-磷钨酸和 (+)- α -苯乙胺为原料, 通过水热法合成了具有 Keggin 结构的 (+)- α -苯乙胺磷钨酸盐 ($C_8H_{12}N_3PW_{12}O_{40}$). 通过红外光谱、核磁共振波谱、紫外光谱、元素分析和热重分析等技术对合成产物进行了结构、组成和热稳定性的表征和考察, 证实了合成产物为 (+)- α -苯乙胺磷钨酸盐. 以顺丙烯磷酸- α -苯乙胺盐环氧化合成 (1*R*, 2*S*)-环氧丙基磷酸- α -苯乙胺盐为探针反应, 考察了 ($C_8H_{12}N_3PW_{12}O_{40}$) 催化不对称环氧化性能. 结果表明, 在催化剂量为 2.00% 和反应温度为 50 °C 时, 产物环氧丙基磷酸苯乙胺盐的收率为 64%, (1*R*, 2*S*)-环氧丙基磷酸苯乙胺盐的对映选择性 ee 值为 10.8%.

关键词: 水热合成; (+)- α -苯乙胺磷钨酸盐; 顺丙烯磷酸- α -苯乙胺盐; 不对称环氧化

中图分类号: O643 文献标识码: A

Synthesis and Characterization of (+)- α -Phenylethanammonium Phosphotungstate and Its Catalytic Performance for Asymmetric Epoxidation

WANG Lili¹, WU Qihua², WANG Xiangyu^{1*}

(1 Institute of Industrial Catalysis, Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, Henan, China; 2 Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: A (+)- α -phenylethanammonium phosphotungstate ($C_8H_{12}N_3PW_{12}O_{40}$) was synthesized by a mild hydrothermal technique and its structure was characterized by infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, ultraviolet spectroscopy, elemental analysis, and thermogravimetry. A probe reaction of the epoxidation of (\pm)- α -phenylethanammonium-*cis*-1,2-propenylphosphonate into α -phenylethanammonium-*cis*-1,2-epoxypropyl phosphonate was carried out to investigate the catalytic performance of ($C_8H_{12}N_3PW_{12}O_{40}$). A yield of 64% of epoxide and ee of 10.8% of α -phenylethanammonium-*cis*-(1*R*, 2*S*)-epoxypropyl phosphonate were obtained with 2% catalyst at temperature 50 °C.

Key words: hydrothermal synthesis; (+)- α -phenylethanammonium phosphotungstate; α -phenylethanammonium-*cis*-1-propenylphosphonate; asymmetric epoxidation

杂多酸是一类性能优异的催化剂, 广泛应用于酯化、烷基化、烯和炔的水合、聚合以及环氧化等有机反应^[1]. 新型杂多化合物的合成和表征研究引起了很多学者的兴趣, 得到了很大的发展^[2-4]. 将有机基团引入到杂多化合物中, 可极大地扩展杂多化合物的数量和应用^[5-8]. 目前, 关于手性杂多化合物催化剂的合成研究鲜有报道^[9]. 若能将手性基团

引入到杂多化合物中, 所合成的手性杂多化合物则有望用于不对称催化反应, 具有广阔的应用前景.

12-磷钨酸是一种常见的性能优异的环氧化反应催化剂, 可用于环己烯^[10]和苯乙烯^[11]等烯烃以及顺丙烯磷酸^[12]等类功能化烯烃的催化环氧化. 然而, 由于 12-磷钨酸不具备手性特征, 所以只能得到消旋的环氧化产物. (+)- α -苯乙胺是价格低廉

的常用手性拆分试剂,若以(+)- α -苯乙胺和 12-磷钨酸为原料合成手性杂多化合物,得到的具有手性催化活性的有机-无机杂多化合物可用于手性物质的合成。为此,本文采用水热合成法^[13~15],以 Keggin 型 12-磷钨酸和(+)- α -苯乙胺为原料,合成了具有光学活性的(+)- α -苯乙胺磷钨酸盐($(C_8H_{12}N)_3PW_{12}O_{40}$),并采用红外光谱(FT-IR)、核磁共振波谱(¹H NMR, ¹³C NMR 和 ³¹P NMR)、紫外光谱(UV)、元素分析和热重分析(TG)等技术对其结构、组成和热稳定性进行了表征和考察。

顺丙烯磷酸环氧化可生成环氧丙基磷酸,产物的左旋异构体是一种广谱抗菌药,具有广阔的市场^[16]。顺丙烯磷酸- α -苯乙胺盐的环氧化是该工艺过程的重要步骤。本文以顺丙烯磷酸- α -苯乙胺盐的环氧化为探针反应,考察了手性杂多化合物(+)- α -苯乙胺磷钨酸盐对它的不对称环氧化催化性能。

1 实验部分

1.1 样品表征

紫外光谱用北京普析通 TU-1810 紫外分光光度计测定,波长范围 190~400 nm; ¹H NMR、¹³C NMR 和 ³¹P NMR 谱采用德国 Bruker Avance II 核磁共振仪测定; TG 曲线由德国 Netzsch STA409PC 同步热分析仪测定,升温速率 10 °C/min; 红外光谱用美国热电 Nicolet 380 FT-IR 红外光谱仪测定, KBr 压片,扫描范围 4 000~400 cm⁻¹; C、H 和 N 元素含量用美国热电 Flash EA 1112 元素分析仪测定; W 含量用美国热电集团 Iris Advantage ICP-AES 光谱仪测定; 样品比旋光度由美国 Perkin Elmer Model 341 Polarmeter 型旋光仪测定。

1.2 (+)- α -苯乙胺磷钨酸盐的合成

取 1.19 g (4 mmol) 12-磷钨酸和 0.15 ml (12 mmol) 新蒸馏的(+)- α -苯乙胺置于 100 ml 带聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,加入 40 ml 水,于 160 °C 下反应 24 h。然后以 10 °C/h 的速率降温,降至室温后观察到有黄色晶体生成,经过滤,120 °C 干燥,得(+)- α -苯乙胺磷钨酸盐(记为化合物 A) 0.95 g, 收率 72% (以 W 含量计算)。比旋光度: $[\alpha]_D^{20} = +1.81^\circ$ ($c = 1.52$ g/100 ml, EtOH); UV (EtOH): $\lambda = 203, 226, 266$ nm; ¹H NMR (DMSO, 300 MHz): $\delta = 1.50$ (d, $J = 6$ Hz, 3H), 4.41 (q, 1H), 7.37~7.49 (m, 5H), 8.24 (s, 1H); ¹³C NMR (DMSO, 300 MHz): $\delta = 21.00, 50.26,$

127.13, 129.02, 129.25, 139.41; ³¹P NMR (DMSO, 300 MHz): $\delta = -15.63$; IR (KBr): $\nu = 3 520, 3 130, 3 032, 2 936, 2 562, 1 965, 1 603, 1 497, 1 458, 1 389, 1 373, 1 314, 1 291, 1 223, 1 080, 978, 896, 804, 697, 596, 520$ cm⁻¹; 元素分析实测值(括号内为按化学式 C₂₄H₃₆N₃PW₁₂O₄₀ 计算值)(%): C 8.65 (8.89), H 1.14 (1.12), N 1.14 (1.30), W 69.03 (68.01)。

1.3 顺丙烯磷酸- α -苯乙胺盐的合成

称取 3.0 g 顺丙烯磷酸于 50 ml 烧杯中,加入 10 ml 无水乙醇,搅拌溶解,过滤除去杂质。将滤液加热到 35 °C,再缓慢滴加 3.2 ml 新蒸馏的(±)- α -苯乙胺,继续反应 20 min。反应结束后,于冰水浴中冷却结晶,过滤出晶体,再用 15 ml 乙醇和 10 ml 乙酸乙酯溶液对产物重结晶,最后于 40 °C 真空干燥,得顺丙烯磷酸- α -苯乙胺盐 2.4 g, 收率 40%。¹H NMR (D₂O, 300 MHz): $\delta = 1.50$ (d, $J = 6$ Hz, 3H), 1.75~1.79 (m, 3H), 4.39 (q, 1H), 5.50~5.62 (m, 1H), 6.06~6.29 (m, 1H), 7.31~7.39 (m, 5H); IR (KBr): $\nu = 2 937, 2 541, 2 181, 1 627, 1 545, 1 499, 1 456, 1 385, 1 182, 1 139, 1 020, 921, 697, 608$ cm⁻¹。

1.4 环氧化反应

称取顺丙烯磷酸- α -苯乙胺盐 1.22 g (5 mmol), 加入 10 ml 乙醇,在搅拌条件下加热溶解。温度升至 35 °C 时,加入一定量催化剂(C₈H₁₂N)₃PW₁₂O₄₀ (或 Na₂WO₄ 和 H₃PW₁₂O₄₀), 温度升至 40 °C 时加入 30% H₂O₂ (1.02 ml, 10 mmol), 继续升温,于 50 °C 反应 1 h。然后将反应母液在 -5~0 °C 下冷却 12 h,使产物结晶,过滤出晶体,用无水乙醇洗涤,干燥,得到产物环氧丙基磷酸苯乙胺盐晶体。称重,计算收率,测定比旋光度,计算 ee 值。¹H NMR (D₂O, 300 MHz): $\delta = 1.35$ (d, $J = 6$ Hz, 3H), 1.51 (d, $J = 7$ Hz, 3H), 2.77~2.87 (q, 1H), 3.19~3.25 (m, 1H), 4.40 (q, 1H), 7.32~7.37 (m, 5H); IR (KBr): $\nu = 3 172, 2 977, 2 516, 1 629, 1 537, 1 497, 1 456, 1 413, 1 235, 1 157, 1 053, 913, 702, 565$ cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 化合物 A 表征结果

2.1.1 UV 光谱结果

图 1 为化合物 A 与原料 12-磷钨酸和 α -苯乙胺

在乙醇溶液中的紫外光谱. 可以看出, 化合物 A 的紫外吸收峰峰形和位置与原料相比发生了明显的变化, 这表明合成产物并不是原料 12-磷钨酸和 α -苯乙胺的简单叠加. 与 12-磷钨酸相比, 化合物 A 因 α -苯乙胺的引入, 溶液酸度降低, 反荷离子由 H^+ 变为苯乙胺正离子, 整个杂多阴离子的有效电荷增高, 氧原子周围的电子云密度增大, $O_b/O_c \rightarrow W$ (O_b 指杂多阴离子中金属簇之间的角顶共用桥氧, O_c 指金属簇内边-边共用的桥氧) 的荷移跃迁能量增大, 因而吸收峰由 273 nm 左右蓝移至 266 nm^[17]. Keggin 型杂多化合物在紫外区有较强的吸收, 其中在 260 nm 左右的谱带是由 $O_b/O_c \rightarrow W$ 的荷移跃迁产生的, 是杂多化合物的特征谱带^[1]. 因此, 化合物 A 应该具有 Keggin 型杂多化合物的结构. 此外, 化合物 A 在 203 nm 处的吸收峰可以看作是苯环结构中共轭引起的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 $O_d \rightarrow W$ (O_d 指杂多阴离子中的端基氧) 引起的荷移跃迁的叠加, 这也说明 12-磷钨酸和 α -苯乙胺反应可能生成了新的化合物 α -苯乙胺磷钨酸盐.

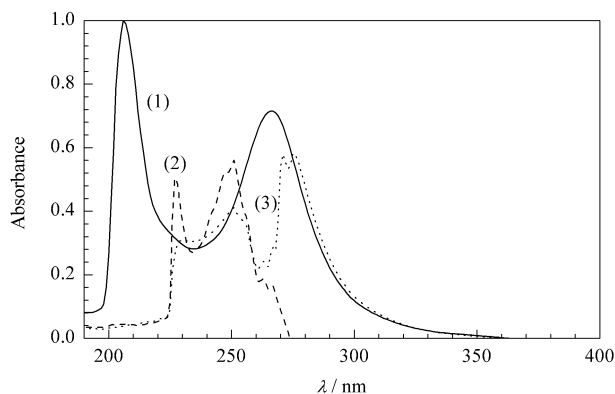


图 1 化合物 A、 α -苯乙胺和磷钨酸的紫外光谱

Fig 1 UV spectra of compound A (1), α -phenethylamine (2) and phosphotungstic acid (3)

(Compound A is (+) α -phenethylamine phosphotungstate
($C_8H_{12}N$)₃PW₁₂O₄₀.)

2.1.2 1H NMR, ^{13}C NMR 和 ^{31}P NMR 谱结果

在化合物 A 的 ^{31}P NMR 谱上, 只在 $\delta = -15.63$ 的位置上出现明显的磷吸收峰, 与 12-磷钨酸的磷化学位移 ($\delta = -15.30$) 非常接近, 表明磷周围化学环境变化不大, 合成的手性有机杂多酸盐仍保持 Keggin 结构. 其 1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱表明, 化合物 A 有机链部分保持了 α -苯乙胺的分子结构, 进一步说明化合物 A 是含有 α -苯乙胺的具有 Keggin 结构的化合物.

2.1.3 TG 和 FT-IR 结果

图 2 为化合物 A 在氩气气氛条件下获得的热重分析曲线. 可以看出, 该样品在 40~700 $^{\circ}C$ 之间有三个失重台阶, 质量减少分别为 7.24%, 3.20% 和 0.71%, 对应的温度区间为 200~400 $^{\circ}C$, 400~600 $^{\circ}C$ 和 600~700 $^{\circ}C$. 为深入分析失重原因, 将化合物 A 分别在 400 和 700 $^{\circ}C$ 下进行焙烧, 对焙烧后的样品进行红外表征. 图 3 为化合物 A 及其在 400 和 700 $^{\circ}C$ 焙烧后样品的红外光谱. 可以看出, 未焙烧的样品在 1606, 1497 和 1458 cm^{-1} 处为苯环骨架振动吸收峰, 697 cm^{-1} 表明苯环为单取代, 3032 cm^{-1} 为苯环上 CH 的伸缩振动吸收峰, 而 2971 和 2936 cm^{-1} 为甲基不对称伸缩振动吸收峰. 原料苯乙胺中的 NH 伸缩振动在 3363 和 3286 cm^{-1} 处的吸收谱带基本消失, 而对应胺正离子的吸收峰在 2971, 2936, 2600 和 1965 cm^{-1} 处

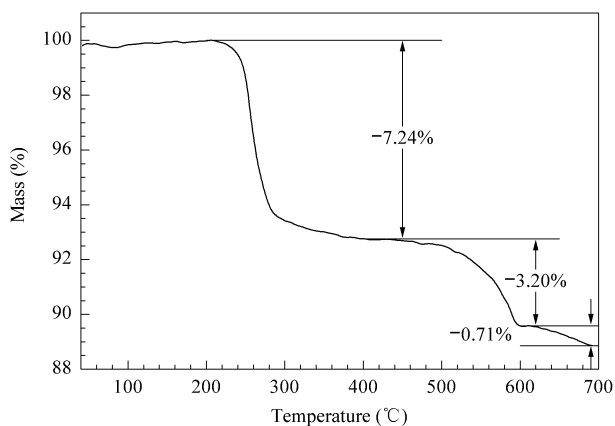


图 2 化合物 A 的 TG 曲线

Fig 2 TG curve of compound A

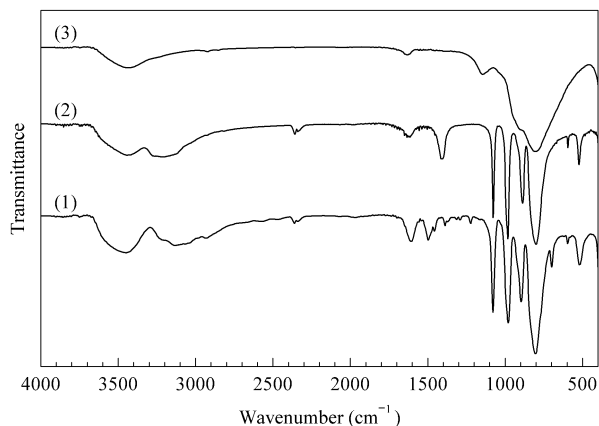


图 3 化合物 A 及其在 400 和 700 $^{\circ}C$ 焙烧后的红外光谱

Fig 3 FT-IR spectra of compound A (1) and compound A calcined at 400 (2) and 700 $^{\circ}C$ (3)

吸收峰的出现表明存在胺正离子,这也说明化合物 A 中存在苯乙胺正离子. 化合物 A 在 1 080, 978, 896 和 804 cm^{-1} 处的吸收峰与标准 Keggin 型 12-磷钨杂多酸的特征吸收峰(1 079, 983, 890~850 和 800~760 cm^{-1})有较好的对应关系^[11], 分别对应于 $\text{P}-\text{O}_d$ (中心原子与氧的四面体的反对称伸缩振动谱带), $\text{W}=\text{O}_d$ (配原子与端基氧之间的反对称伸缩振动谱带), $\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$ (金属簇之间的角顶共用桥氧键的反对称伸缩振动谱带)和 $\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$ (金属簇内边-边共用的桥氧键的反对称伸缩振动谱带)的吸收峰;但由于苯乙胺正离子的引入,使得金属簇之间的结合变弱,金属簇间原子键间结合力下降,键的振动频率增大,对应 $\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$ 的红外吸收峰发生红移.

化合物 A 经 400 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后,原本对应 Keggin 结构的特征吸收峰未发生改变,说明样品依旧保持 Keggin 结构,但对应苯环的吸收峰均已消失,对应胺正离子的吸收峰依旧存在,说明在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧后样品的有机胺部分已经发生了分解. 结合化合物 A 的 TG 分析结果,认为化合物 A 在 200~400 $^{\circ}\text{C}$ 之间 7.24% 的失重为化合物 A 的苯乙胺链段中的苯环结构的失去,与其理论失重量 7.22% 非常接近.

经过 700 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后,对应的 Keggin 结构的特征吸收峰和胺正离子的吸收峰均已消失,说明此温度下 Keggin 结构已经被破坏,有机胺部分已完全分解. 样品的 TG 曲线中 400~700 $^{\circ}\text{C}$ 的失重为 3.91%, 对应的是余下有机链中乙基亚胺的分解消失,比较接近理论值(3.98%). 由于 Keggin 骨架结构在 600 $^{\circ}\text{C}$ 左右开始塌陷,所以化合物 A 在 400~700 $^{\circ}\text{C}$ 之间的失重曲线在 600 $^{\circ}\text{C}$ 左右有个平台. 因此, TG 和 FT-IR 实验结果进一步证明了合成的产物是 α -苯乙胺磷钨酸盐,且化合物 A 在室温至 200 $^{\circ}\text{C}$ 之间能稳定存在.

2.1.4 旋光度结果

实验测定化合物 A 的旋光度为 $[\alpha]_D^{20} = +1.81^{\circ}$ ($c = 1.52 \text{ g}/100 \text{ ml}$, EtOH), 证明合成出的 α -苯乙胺磷钨酸盐保持了原料(+)- α -苯乙胺的右旋结构特征,采用中温水热技术可以合成具有光学活性的 α -苯乙胺磷钨杂多酸盐.

2.2 催化不对称环氧化性能结果

分别以钨酸钠、12-磷钨酸和化合物 A 为催化剂,考察了其对于顺丙烯磷酸- α -苯乙胺盐不对称环氧化反应的催化性能,结果列于表 1.

表 1 不同催化剂对顺丙烯磷酸- α -苯乙胺盐的不对称环氧化催化性能

Table 1 Catalytic performance of different catalysts for enantioselective epoxidation of (+)- α -phenethylammonium-*cis*-1-propenylphosphonate

Catalyst	Catalyst: substrate molar ratio (%)	Y ^a /%	ee ^b /%
Na_2WO_4	1.76	60.4	0
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1.76	66.3	0
Compound A	1.00	66.5	9.2
Compound A	1.76	62.1	9.8
Compound A	2.00	64.1	10.8
Compound A	5.00	50.9	12.3

^a Yield of epoxide crystal separated from reaction solution.

^b Rotation of mono(+)- α -phenylethanammonium-(*cis*-1,2-epoxypropyl) phosphonate [$\alpha_{D_{05}^{25}} = -2.6^{\circ}$ ($c = 5\%$, H_2O)^[18]], $ee = [\alpha] / 2.6^{\circ} \times 100\%$.

Reaction temperature: 50 $^{\circ}\text{C}$.

由表 1 可以看出, Na_2WO_4 和 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 对顺丙烯磷酸 α -苯乙胺盐的环氧化均具有较高的催化活性,但二者都没有光学选择性. 在催化剂和底物摩尔比为 1.76% 时,合成出的手性产物(化合物 A)的催化活性高于目前工业上所用的钨酸钠催化剂. 在催化剂和底物的摩尔比为 1.00% 时,化合物 A 具有和 12-磷钨酸相当的催化活性. 随着催化剂用量的增加,催化剂的光学选择性逐渐增大;但是达到一定程度后活性反而降低. 分析认为,在以磷钨杂多化合物作催化剂和 H_2O_2 作氧化剂的催化环氧化过程中磷钨化合物首先与 H_2O_2 反应生成金属过氧键,并成为催化活性中心^[19]. 随着顺丙烯磷酸 α -苯乙胺盐的加入,催化剂与原料中的双键通过分子间作用力结合形成过渡态,进一步反应生成环氧化合物. 随着反应的进行,催化活性中心金属过氧键上的氧原子逐渐转移到原料中,生成环氧化合物,催化剂又回到磷钨化合物. 因为反应体系内有充足的氧化剂 H_2O_2 提供氧原子,所以该催化循环能够进行下去,直到反应结束. 随着催化剂含量的增大,具有手性诱导效应的有机胺的浓度增大,进而使得反应的光学选择性增大. 因为 α -苯乙胺磷钨酸盐具有较大的空间结构,所以当其含量增大到一定程度后,可能不利于 H_2O_2 与其形成催化活性中心,从而降低了催化活性. 另外,该催化环氧化过程反应体系的最佳 pH 值为 5~6^[20],而在此条件下,具有 Keggin 结构的催化剂的骨架结构容易被破坏,发生聚合并形成具有 Dawson 结构或磷钨比例更高的其它杂多化合物,磷钨比例越大,催化活性中心的形成越难. 而催化剂含量增大到一定程度后,会促使聚合反应

的发生,进而降低了催化环氧化的活性.

3 结论

以 (+)- α -苯乙胺和 12-磷钨酸为原料,采用水热合成方法成功合成了 (+)- α -苯乙胺磷钨酸盐. 该物质保持了 12-磷钨酸的骨架结构和 α -苯乙胺的有机链段结构,具有相当好的热稳定性. 该杂多酸对顺丙烯磷酸- α -苯乙胺盐的环氧化具有较高的催化活性和一定的光学选择性,在催化剂用量为 2.00% 和反应温度为 50 °C 时,产物环氧丙基磷酸苯乙胺盐的收率为 64%, (1R,2S) 环氧丙基磷酸苯乙胺盐的对映选择性 *ee* 值为 10.8%. 该研究对深入探讨手性杂多化合物的合成以及顺丙烯磷酸类功能化烯烃的不对称环氧化反应和磷霉素的手性合成研究具有一定的意义.

致谢 特别感谢浙江师范大学罗孟飞教授在本论文撰写过程中给予的修改意见.

参 考 文 献

- 王恩波,胡长文,许林. 多酸化学导论. 北京:化学工业出版社(Wang E B, Hu Ch W, Xu L. Introduction of Polyacids Chemistry. Beijing: Chem Ind Press), 1998. 16, 170, 184
- Ishii Y, Takenaka Y, Konishi K. *Angew Chem, Int Ed*, 2004, **43**(20): 2702
- Cannizzo C, Mayer C R, Sécheresse F, Larpent C. *Adv Mater*, 2005, **17**(23): 2888
- Mayer C R, Roch-Marchal C, Lavanant H, Thouvenot R, Sellier N, Blais J-C, Sécheresse F. *Chem Eur J*, 2004, **10**(21): 5517
- Wang J P, Zhao J W, Duan X Y, Niu J Y. *Cryst Growth Des*, 2006, **6**(2): 507
- Han Zh G, Zhao Y L, Peng J, Ma H Y, Liu Q, Wang E B, Hu N H. *J Solid State Chem*, 2004, **177**(11): 4325
- Bareyt S, Piligkos S, Hasenknopf B, Gouzerh P, Lacote E, Thorimbert S, Malacria M. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**(18): 6788
- Gong Y, Hu Ch W, Liang H. *Prog Nat Sci*, 2005, **15**(5): 385
- Huang R D, Li J, Zhang J. *Chem Res Chin Univ*, 2005, **21**(1): 1
- Ding Y, Gao Q, Li G X, Zhang H P, Wang J M, Yan L, Suo J Sh. *J Mol Catal A*, 2004, **218**(2): 161
- Ishii Y, Yamawaki K, Ura T, Yamada H, Yoshida T, Ogawa M. *J Org Chem*, 1988, **53**(15): 3587
- 徐慧琴,王向宇,李保军. 工业催化(Xu H Q, Wang X Y, Li B J. *Ind Catal*), 2006, **14**(8): 37
- Li Zh, Lin B Zh, Zhang J F, Geng F, Han G H, Liu P D. *J Mol Struct*, 2006, **783**(1-3): 176
- Xu M X, Lin Sh, Xu L M, Zhen S L. *Transition Met Chem*, 2004, **29**(3): 332
- Zhou D W, Zhang H, Yang Zh F. *Chin J Struct Chem*, 2006, **25**(3): 312
- 石鸿昌,王歆燕,樊新印(Shi H Ch, Wang X Y, Fan X Y). CN 1 385 435. 2002
- 王桂萍,吴庆银,王恩波,张云峰. 辽宁大学学报(Wang G P, Wu Q Y, Wang E B, Zhang Y F. *J Liaoning Univ (Nat Sci)*), 1995, **22**(4): 60
- Christensen B G, Leanza W J, Beattie T R. US 3 849 482. 1974
- Duncan D C, Chambers R C, Hecht E, Hill C L. *J Am Chem Soc*, 1995, **117**(2): 681
- Wang X Y, Shi H Ch, Xu Sh Y. *J Mol Catal A*, 2003, **206**(1-2): 213