

doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2017.03.014

新型 N,N',O,O'-Salen Mn(III) 催化剂的制备 及在烯烃环氧化反应中催化性能的研究

周建波,熊东路,伏再辉,邹帅,崔小莹,徐超

(长沙医学院 基础医学院,湖南 长沙 410219)

摘要:通过邻氨基苯酚与二醛或二酮反应制备了 4 种新型的 N,N',O,O'-Salen 配体,再利用配体与 $Mn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ 配位反应合成新型 Salen-Mn 催化剂 C1,C2,C3,C4,用 FT-IR,UV-Vis 和配位滴定法等方法对催化剂进行了表征;利用高斯 03 软件(Hartree-Fock/3-21G)对各种配体的结构进行了优化;考察了 4 种催化剂在环氧化反应中的催化性能.从催化结果可以看出:新型催化剂的催化活性与结构有关,其中新型催化剂 C1 与传统催化剂 C5 结构相似,在环氧化反应中都具有良好的催化活性,而新型催化剂 C2,C3,C4 的催化活性相对弱很多.

关键词:新型 Salen Mn; 邻氨基苯酚; 二醛; 二酮; 环氧化反应

中图分类号:O621.25+1

文献标志码:A

文章编号:1672-9102(2017)03-0080-06

Study on the preparation of new-type homogeneous N,N', O,O'-Salen Mn(III) catalysts and the catalytic performance in epoxidation of olefins

Zhou Jianbo, Xiong Donglu, Fu Zaihui, Zou Shuai, Cui Xiaoying, Xu Chao

(Department of Basic Medical Science, Changsha Medical University, Changsha 410219, China)

Abstract: Four new-type N,N',O,O'-Salen ligands were synthesized by the condensation of o-aminophenol with dialdehyde or diketone, and new-type Salen-Mn catalysts (C1, C2, C3, C4) were synthesized by ligand coordination reaction with $Mn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$. The catalysts were characterized by FT-IR, UV-Vis and coordination titration and the structure of the ligands was optimized by using Hartree-Fock/3-21G. The catalytic performance of the catalysts was investigated by epoxidation. The results indicated that the catalytic activity of the new-type Salen-Mn catalysts is related to the structure, the new-type catalyst C1 and the traditional catalyst C5 have considerable catalytic activity in the epoxidation reactions due to their similar structure, but the catalytic activity of the new-type catalysts C2, C3, C4 is weaker than that of C1 because of the different structure with C1 and C5.

Keywords: new-type Salen Mn; o-aminophenol; dialdehyde; diketone; epoxidation reaction

水杨醛和乙二胺通过亲核加成-消除反应生成的 Salen 配体(如图 1),能与多种过渡金属离子配位生成各种 Salen 催化剂,在狄尔斯-阿尔德反应^[1-3],酮类物质的还原反应^[4-5],烯烃环氧化反应^[6-7]和不对称环氧化物的开环反应^[8-9]等反应中具有广泛的应用,尤其是在催化非官能团烯烃的环氧化反应中具有得天独厚的优势,在这方面已有很多文献^[10-12]报道.近年来人们又尝试改变二胺类物质或水杨醛的结构制

收稿日期:2017-04-20

基金项目:湖南省教育厅资助项目(16C0154);湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划资助项目(湘教通[2016]283号)

通信作者:徐超(出生年-),女,湖南长沙人,硕士,讲师,主要从事有机催化合成研究,E-mail:hunanxuchao@163.com.

备出活性更高,立体选择性更好的 Salen 配体,例如 Thomas^[13]合成的五元环配体,Chengwei Lv^[14]和 T Katsuki^[15]等人合成的不对称配体,Soumik Mandal^[16]和 Zhao^[17]等人合成的碳水化合物配体等.但是这些报道都是利用水杨醛(或水杨醛衍生物)和二胺类物质制备而成,很少有人报道利用二醛或二酮与 2 个当量的邻氨基苯酚反应来制备新型 Salen 配体.此类配体和传统的 Salen 配体一样,具有 2 个总平面的共价点和 2 个配位原子,另外还存在 2 个轴向点供轴向配体配位的羟基,可与多种过渡金属原子形成五元环结构的配位化合物.

我们在本文中率先尝试利用邻氨基苯酚分别与二醛(乙二醛和戊二醛)或二酮(2,4-戊二酮和 1,3-环己二酮)发生亲核加成-消除反应生成新型的 N,N',O,O'-Salen 配体(如图 1-2),这些配体再与金属 Mn 配位生成新型的 Salen-Mn 催化剂,利用 FT-IR,UV-Vis 和配位滴定法对催化剂进行了表征.以氧气为氧化剂,异丁醛为助氧化剂,考察了各种催化剂在反式二苯乙烯的环氧化反应中的催化性能;还考察了催化剂 C1 对反式二苯乙烯,苯乙烯, α -蒎烯和 β -蒎烯等不同反应底物的催化活性.

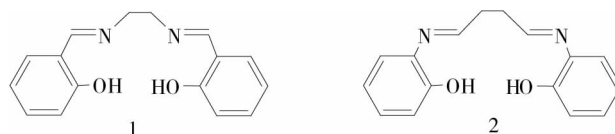


图 1 传统 Salen 配体 L5 分子和新型 Salen 配体 L1 分子

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

美国 Nicolet 公司生产的 510P 型 FT-IR 光谱仪,日本 U-3310 Spectrophotometer 紫外光谱仪,常规玻璃仪器.

邻氨基苯酚(美国 Aldrich 公司),戊二醛,乙二醛,1,3-环己二酮(Aldrich Chem),2,4-戊二酮,二水合乙酸锰(E.Merck),环己烯(国药集团化学试剂有限公司),苯乙烯(中国医药集团上海化学试剂公司),反式二苯乙烯(沃凯),异丁醛,各种溶剂等(其它物质均为市面上销售的分析纯试剂).

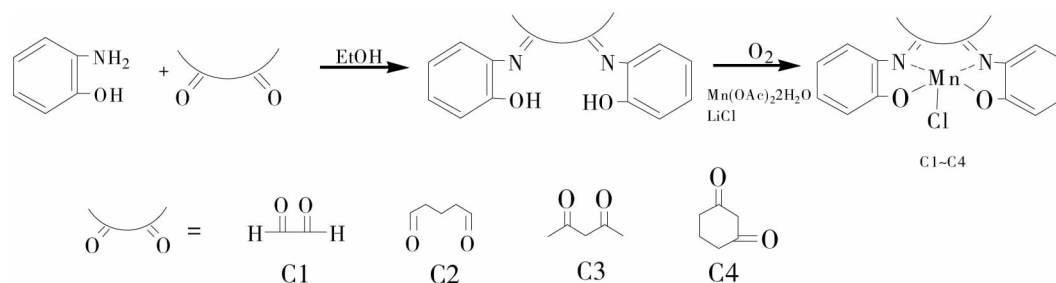


图 2 新型 Salen Mn 催化剂的合成过程

1.2 催化剂的合成

依据文献[18]将 20 mmol 邻氨基苯酚和 10 mmol 二醛(乙二醛和戊二醛)或二酮(2,4-戊二酮和 1,3-环己二酮)溶解到 85 ml 乙醇中,加热回流 2~3 h,冷却至室温,在冰箱过夜,过滤,真空干燥得各种配体,分别记为 L1,L2,L3,L4,各种配体的产率和熔点如表 1 所示.接着将上述所得的配体和二水合乙酸锰按 1.0 : 1.2 的比例在氮气保护下溶于一定量的乙醇中,加热回流 3 h,再加入与二水合乙酸锰等量的氯化锂,空气中加热回流 2 h,加热浓缩,冷却,从乙醇溶液中析出沉淀,过滤,洗涤,真空干燥得各种催化剂,分别记为 C1,C2,C3,C4,各种催化剂的产率和颜色见表 1.依据传统制备方法合成了水杨醛-乙二胺配体 L5 和催化剂 C5.

表 1 各种配体及对应催化剂的产率和性质

配体	产率	熔点	催化剂	产率	颜色
L1	92 %	204 °C	C1	84 %	深红
L2	85 %	173 °C	C2	63 %	深棕
L3	82 %	194 °C	C3	73 %	深棕
L4	74 %	218 °C	C4	67 %	土黄
L5	84 %	128 °C	C5	83 %	红棕

1.3 催化剂表征

1.3.1 FT-IR

FT-IR 红外光谱检测在美国 Nicolet Nexus 红外光谱仪上进行,样品与 KBr 混合压片,摄取 400~4 000 cm^{-1} 红外谱图,分辨率为 4 cm^{-1} .

1.3.2 UV-Vis

UV-Vis 表征在日本 Spectrophotometer 紫外光谱仪上进行,样品溶于乙醇中,扫描波长为 200~600 nm.

1.3.3 锰含量测定

将 0.1 g 左右的样品加入小坩埚中,加 8 ml 新制王水,煮沸,加入少量蒸馏水,转入 250 mL 锥形瓶内,分别加入 16 mL $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液,0.1 g 酒石酸和 0.1 g 抗坏血酸,再加入 1~2 滴铬黑 T,用 EDTA 直接滴定至溶液颜色由红色变为蓝色即为滴定终点(滴定温度为 70~80 $^\circ\text{C}$).

1.4 催化剂催化烯烃环氧化反应

将一定量的反应底物,催化剂,氧化剂和溶剂加入到三颈烧瓶中,装上带磁力搅拌的冷凝回流装置,控制反应在一定温度下进行,定时取样分析:反式二苯乙烯的产物用 Agilent 1100 高效液相色谱仪检测(Eclipse C18(4.6 \times 250 mm),流动相($V_{\text{水}} : V_{\text{甲醇}} = 15 : 85$), $V_{\text{流速}} = 0.8 \text{ mL/min}$,检测器为 SPD-6AV 型紫外分光光度检测器);环己烯,苯乙烯, α -pinene 和 β -pinene 的产物用 Agilent 6890 气相色谱仪检测(FID 检测器,HP-5 柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm)),产物最终由 Varian 3900 GC and Saturn 2100 MS 确定.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

2.1.1 催化剂的 FT-IR 和 UV-Vis

各种配体和催化剂的红外光谱和紫外光谱数据如表 2 所示.在红外光谱中我们可以看到新型 Salen Mn(III) 催化剂 C1 和传统 Salen Mn(III) 催化剂 C5 数据十分相似,在 400~500 nm 段都出现了 $\nu(\text{Mn-N})$ 和 $\nu(\text{Mn-O})$ 两个吸收峰,而且催化剂的 $\nu(\text{C-O})$ 和 $\nu(\text{C=N})$ 相对配体光谱有蓝移和红移出现.而新型催化剂 C2, C3 和 C4 相对配体也有 $\nu(\text{C=N})$ 红移出现,但是却没出现 $\nu(\text{C-O})$ 蓝移;而且在 400~500 nm 段的 $\nu(\text{Mn-N})$ 和 $\nu(\text{Mn-O})$ 吸收峰也比较模糊,可能是因为配体与金属 Mn 的配位比较弱.

在紫外光谱中催化剂相对配体在 430 nm 附近都出现了强吸收,这可归结为配体-金属间的电子移动 (MLCT)^[19].

表 2 催化剂和配体的红外光谱和紫外光谱数据

催化剂或配体	红外光谱/nm				紫外光谱/nm		
	$\nu(\text{Mn-N})$	$\nu(\text{Mn-O})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=N})$			
C1	419	566	1 018	1 611	239	293	433
L1	—	—	1 028	1 601	236	293	—
C2	模糊	模糊	1 028	1 601	237	295	430
L2	—	—	1 028	1 585	244	—	—
C3	模糊	模糊	1 027	1 602	211	310	435
L3	—	—	1 027	1 596	—	312	—
C4	模糊	模糊	1 037	1 607	—	291	434
L4	—	—	1 037	1 594	—	300	—
C5	463	593	1 041	1 638	260	330	447
L5	—	—	1 081	1 627	260	330	—

2.1.2 催化剂锰含量测定

表 3 各种催化剂的 Mn 含量

催化剂	C1	C2	C3	C3	C5
理论值/(mmol/L)	3.03	2.69	2.65	2.60	2.79
实际值/(mmol/L)	2.99	2.41	2.01	2.24	2.66

通过理论计算和配位滴定得到了各种催化剂的理论 Mn 含量和实际 Mn 含量,从数据可看出新型催化剂 C1 和传统催化剂 C5 的理论值与实际值十分接近,只相差 0.04 和 0.13 mmol/L,而其他催化剂的理论值

和实际值相差稍大些,由此可推断配体 L1 和 L5 比其他配体与 Mn 的配位能力更强些,这与红外光谱数据是一致的.为了证实这一观点我们特意利用高斯 03 软件-Hartree-Fock/3-21G 对各种配体进行了三维结构的优化计算,其优化结构如图 2 所示,C=N 和 O-H 的键长计算结果列在表 4 中:从计算结果可看出配体 L1 和 L5 的键长很接近,比配体 L2, L3 和 L4 的键长短,可能是乙二醛与邻羟基苯胺反应得更彻底,所以生成的配体更稳定,键长更短;而且 L1 和 L5 周围的空间位阻比其它配体小,所以与 Mn 配位能力更强,生成的配位键更稳定,实际 Mn 含量与理论 Mn 更接近,在红外光谱中 $\nu(\text{Mn-N})$ 和 $\nu(\text{Mn-O})$ 更明显.

表 4 Salen 配体的 O-H 和 C=N 键长的比较

配体	O-H (R) ^a / nm	O-H (L) / nm	C=N (R) / nm	C=N (L) / nm
L1	0.096 413	0.096 413	0.125 991	0.125 986
L2	0.098 837	0.098 777	0.127 826	0.127 783
L3	0.098 853	0.098 858	0.127 798	0.127 798
L4	0.098 809	0.099 237	0.127 879	0.127 585
L5	0.096 387	0.096 397	0.125 689	0.125 870

^a 括号中的 R 和 L 分别表示右边和左边的 O-H 和 C=N.

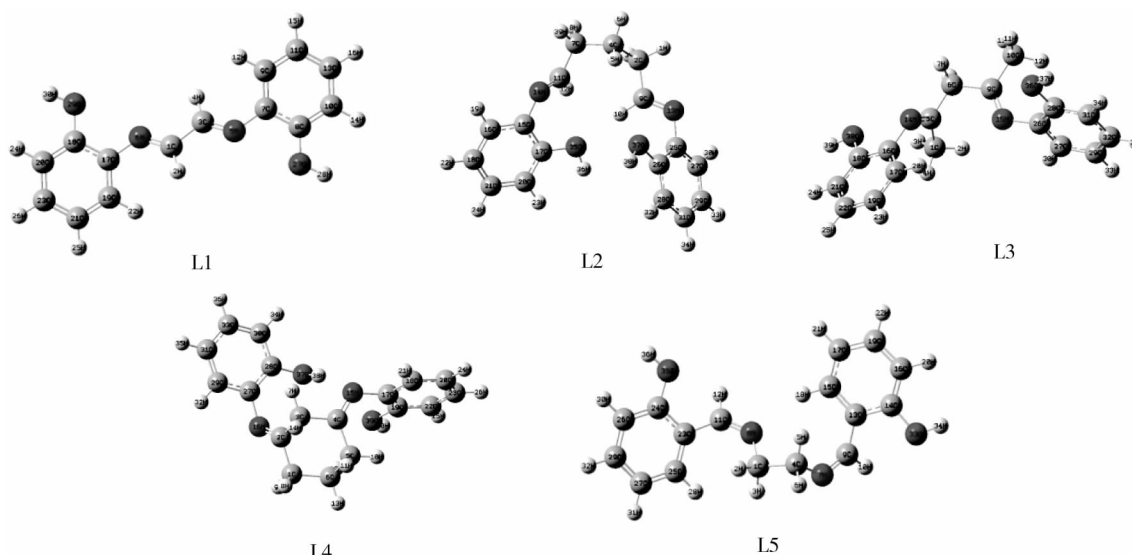


图 3 各种 Salen 配体的最优三维结构

2.2 催化环氧化反应

2.2.1 各种催化剂催化性能的研究

以反式二苯乙烯为反应底物,氧气/异丁醛为氧化剂,乙腈为溶剂,温度为 20 °C 考察各种催化剂的催化性能,其催化结果如表 5 所示.从表 5 可看出催化剂 C1 的 TOF 最高,仅次于传统催化剂 C5,选择性还略高于 C5,其主要副产物为苯甲醛.催化剂 C2, C3, C5 显示出的 TOF 却远远低于新型催化剂 C1 和传统催化剂 C5,这与我们前面的表征结果是相一致的,配体 L1 和 L5 的键长比配体 L2, L3, L4 短,所以催化剂 C1 和 C5 的体积小,空间位阻小,催化活性中心 Mn 更容易接近反应底物,提供更高的催化活性.

表 5 反式二苯乙烯在各种催化剂下的环氧化反应

催化剂 (摩尔比/%)	n _{异丁醛} /n _{反应底物}	时间/h	转化率/%	选择性 ^a /%	转化频率 ^b /h ⁻¹
C1(0.25)	2.5	2.0	100.0	43.6	119.2
C2(1.00)	5.0	9.0	100.0	72.3	13.5
C3(0.50)	5.0	9.0	100.0	59.9	29.1
C4(0.50)	5.0	9.0	96.2	56.3	27.6
C5(0.25)	2.5	2.0	97.5	41.8	159.5

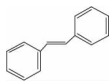

^a 经检测发现苯甲醛为主要副产物. ^b 转化频率 (TOF) = (n_{反式二苯乙烯} × 转化率%) / (m_{催化剂} × Co 含量 (mmol·g⁻¹) × 反应时间 (h)).

2.2.2 催化剂 C1 对不同的反应底物的催化活性研究

以氧气/异丁醛为氧化剂,乙腈为溶剂,温度为 20 °C,考察催化剂 C1 对不同反应底物的催化活性,其

催化结果列在表6中.

表6 C1催化不同反应底物的反应结果

反应底物	时间/h	转化率/%	选择性/%
	2.0	100.0	43.6
	6.0	87.5	64.5
	6.0	96.5	63.8
	6.0	70.2	47.1
	8.0	48.1	80.7

从催化结果可以看出,催化剂C1对反式二苯乙烯,苯乙烯, α -蒎烯和 β -蒎烯都具有较好的催化活性,但对环己烯的催化活性稍微差点,说明新型Salen催化剂对环外烯炔的催化活性比环内烯炔的催化活性高.而且C1在催化肉桂醇和肉桂酸等官能团烯炔时表现出非常差的催化活性(由于效果太差,没有列出催化结果),说明新型Salen催化剂和传统Salen催化剂一样对非官能团烯炔的催化活性比官能团烯炔的催化活性高.

2.2.3 催化剂C1在不同的氧化剂下对环氧化反应的影响

以苯乙烯为反应底物,考察了不同氧化剂下催化剂C1的催化活性大小,从考察结果可以看出以 O_2 为氧化剂,异丁醛为助氧化剂时环氧化反应产率最高,其原因可能是随着反应的进行,有一部分 $PhI(OAc)_2$ 和 H_2O_2 参加反应,还有一部分发生分解,所以氧化剂的浓度下降的比较快,反应速度也随着减慢.而 O_2 作氧化剂时浓度没有太大变化,所以反应速度快些.

表7 催化剂C1在不同氧化剂下催化苯乙烯环氧化反应

氧化剂	时间/h	转化率/%	选择性/%	产率/%
O_2	6.0	87.2	64.5	56.5
$PhI(OAc)_2$	24.0	57.2	57.6	32.8
$H_2O_2^b$	24.0	21.8	100.0	21.8

^a 反应条件: 1 mmol $PhI(OAc)_2$; 0.5 mmol 苯乙烯; 0.025 mmol C1; 0.5 mmol 溴苯; 5 ml CH_3CN ; 温度: 25 $^{\circ}C$.

^b 反应条件: 6 mmol H_2O_2 ; 2 mmol 苯乙烯; 0.05 mmol C1; 0.2 mmol $NaHCO_3$; 温度: 0 $^{\circ}C$.

3 结论

利用邻胺基苯酚与二醛或二酮发生亲核加成-消除反应合成了一系列新型的Salen-Mn(III)催化剂.从表征结果和环氧化催化结果可看出:催化剂的催化性能与它们的分子结构是息息相关的;其中新型催化剂C1与传统催化剂C5结构相似,所以在环氧化反应中催化性能接近,对非官能团烯炔具有较高的催化活性.而其他几种新型催化剂C2-C4的结构与传统催化剂C5结构相差较远,所以环氧化催化性能较弱些.我们制备的这一系列非水杨醛新型Salen Mn(III)催化剂为催化剂的开发提供了新的思路,一系列类新型手性Salen Mn(III)催化剂正在制备中.

参考文献:

- [1] Zulauf A, Mellah M, Guilot R, et al. Chromium-Thiophene-salen-Based Polymers for Heterogeneous Asymmetric Hetero-Diels-Alder Reactions[J]. European Journal of Organic Chemistry, 2008(12): 2118-2129.
- [2] Kwiatkowski P, Asztemborska M, Jurczak J. The Enantioselective Diels-Alder Reaction of 1-Methoxybuta-1,3-diene with n-

- Butyl Glyoxylate Catalyzed by Jacobsen's Chromium Complexes[J]. *Synlett*, 2004(10): 1755-1758.
- [3] Trentin F, Scarso A, Strukul G. Micellar-driven substrate selectivity in Cr(salen)Cl catalytic Diels-Alder reaction in water [J]. *Tetrahedron Letters*, 2011, 52(51): 6978-6981.
- [4] Kim G J, Shin J H. Symmetric Borohydride Reduction of Ketones by Unsymmetrical Co(II) Chiral Salen Complexes [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2000, 69(1): 183-190.
- [5] Sung S K, Sang H L, Ju M K. Enantioselective cyanosilylation of ketones catalyzed by Mn(salen)/Ph₃PO [J]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2006, 17(8): 1165-1169.
- [6] Bogaerts T, Wouters S, Voort P V D. The enantioselectivity of the manganese-salen complex in the epoxidation of unfunctionalized olefins and the influence of grafting [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 406: 106-113.
- [7] Campbell K A, Lashley M Y, Wyatt J K. Study of Mn(III) Salen and the Mn(III) Salen-Catalyzed Epoxidation of cis- β -Methylstyrene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(24): 5710-5719.
- [8] Protesescu L, Tudorache M, Neatu S. Unusual Behavior of a Novel Heterogeneous Chiral Dimer Cr(III)-Salen Complex in the Epoxidation/Epoxide Ring-Opening Reaction of trans-Methylcinnamate Ester [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(115): 1112-1122.
- [9] Yang H Q, Zhang L, Su W G. Asymmetric ring-opening of epoxides on chiral Co(Salen) catalyst synthesized in SBA-16 through the "ship in a bottle" strategy [J]. *Journal of Catalysis*. 2007, 248(2): 204-212.
- [10] Zhao Q S, Bai C, Zhang W F. Catalytic Epoxidation of Olefins with Graphene Oxide Supported Copper (Salen) Complex [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 53(11): 4232-4238.
- [11] Maity N C, Rao G V S, Prathap K J, et al. Organic carbonates as solvents in macrocyclic Mn(III) salen catalyzed asymmetric epoxidation of non-functionalized olefins [J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2013, 366(1): 380-389.
- [12] Zhang H, Zhang Y, Li C. Enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by the Mn(salen) catalysts immobilized in the nanopores of mesoporous materials [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 238(2): 369-381.
- [13] Schwenkreis T, Berkessel A. A biomimetic catalyst for the asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins with hydrogen peroxide [J]. *Tetrahedron Letters*, 1993, 34(30): 4785-4788.
- [14] Lu C W, Cheng Q G, Xu D Q. Fine Modification of Salen Ligands - Effects on the Salen-Ti-Catalyzed Asymmetric Cyanosilylation of Aldehydes [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2011(19): 3407-3411.
- [15] Katsuki T. Unique Asymmetric Catalysis of cis- β Metal Complexes of Salen and Its Related Schiff-Base Ligands [J]. *Chemical Society Reviews*, 2005, 36(3): 437-444.
- [16] Mandal S, Mandal S, Seth D K. Ruthenium and osmium complexes of novel carbohydrate derived salen ligands: Synthesis, characterization and in situ ligand reduction [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2013, 398(6): 83-88.
- [17] Zhao S, Zhao J, Zhao D. Enantioselective epoxidation of non-functionalized alkenes using carbohydrate based salen-Mn(III) complexes [J]. *Carbohydrate Research*, 2007, 342(2): 254-258.
- [18] Jacobsen E N, Zhang W, Muci A R. Highly enantioselective epoxidation catalysts derived from 1,2-diaminocyclohexane [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1991, 113(18): 7063-7064.
- [19] 计亮年, 张黔玲, 巢晖. 多吡啶配合物在大分子 DNA 中的应用前景 [J]. *科学通报*, 2001, 46(6): 1332-1337.