

低聚苯乙烯基膦酸-磷酸氢锆固载 salen Mn(Ⅲ)的合成 及其催化苯乙烯环氧化反应

富丹, 傅相锴¹⁾, 包河彬, 任文山

(西南大学 化学化工学院 应用化学研究所, 重庆市高校应用化学重点实验室, 重庆 400715)

关键词: 低聚苯乙烯基膦酸-磷酸氢锆; salen Mn(Ⅲ); 固载; 氯甲基化低聚苯乙烯基膦酸-磷酸氢锆

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A

Salen Mn(Ⅲ)配合物是目前已知的高活性烯烃环氧化用催化剂^[1, 2], 虽然在均相条件下选择性好、转化率高、反应条件温和, 但难于从反应体系中分离回收和重复使用而大大限制了它的应用; 且随着时间的推移, 典型配合物的二聚形成含氧或超氧配合物从而导致催化活性下降. 因此选择合适的方法将活性组分固载到有机或无机载体上, 是均相催化剂多相化的一种重要方法^[3]. 低聚苯乙烯基膦酸-磷酸氢锆是本课题组首次合成的一类有机-无机复合催化剂新型载体, 既具有较高热稳定性和较好耐酸碱性能的无机磷酸氢锆层状结构, 又具有聚苯乙烯有机碳链的可设计、可修饰性, 所含的低聚苯乙烯碳链易于进行化学修饰从而将不同种类的有机活性基团引入其中^[4-6]. 在低聚苯乙烯基膦酸-磷酸氢锆的苯环上引入氯甲基基团后得到的活性载体 ZCMSPP (结构式见图1)可以进一步反应合成新的催化剂^[7-8]. 本文就是探索用 ZCMSPP 固载 salen Mn(Ⅲ)的反应条件, 对固载的 salen Mn(Ⅲ)新型催化剂进行了表征, 并初步探讨了其对苯乙烯环氧化反应的催化性能.

在过去的十年, 大量的 C₂-对称 salen 金属配合物被合成并用来催化非官能化烯烃的环氧化反应, 关于合成不对称 salen 的报道则比较少^[9-12], 主要利用分步组装使两种不同的醛分别与单胺反应生成不对称 salen. 到目前为止, 合成不对称 salen 最可靠的方法是利用统计的方法^[13]. 本文即采用该方法, 按原料摩尔比为 3: 2: 1 投料, 得到三种配体

A, B 和 C 的统计产率比为 9: 6: 1, 加入的载体 ZCMSPP 选择性地捕获端羟基产物 B 和 C 后, 可溶性的产物 A 通过洗涤过滤即可除去^[14], 合成路线见图1. 该方法可以不用色谱分离纯化配体 B, 实际上由于三种配体的极性比较相近, 即使经过分离仍有 C₂-对称配体 A 和 C 存在^[9, 10].

1 实验部分

1.1 合成

1.1.1 载体 ZCMSPP 的制备见文献^[4, 5].

1.1.2 salen 配体的合成及固载 圆底烧瓶中, 20 mL CH₂Cl₂溶解 3, 5-二叔丁基水杨醛 2.250 g, 2, 4-二羟基苯甲醛 0.441 g, 冷却至 0 °C 后向其中缓慢滴加入 1.52 mL 环己二胺, 25 °C 下搅拌 24 h 得到黄色粘稠状物质备用. 硅胶柱分离 (乙醚: 正己烷 = 1: 20 - 1: 1) 收集第二带得到配体 B. IR (KBr, ν , cm⁻¹): 3482.82 (OH), 1640.97 (C = N), 1374.07 (CH₃), 1242.43 (C-O), 1474.65、846.10、803.36、711.09 (-C₆H₅). ¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ = 1.37 (s, 9 H), 1.45 (s, 9 H), 1.43-1.51 (m, 2 H), 1.70-1.80 (m, 2 H), 1.88-1.92 (m, 2 H), 1.96-2.02 (m, 2 H), 3.47-3.76 (m, 2 H), 5.28 (m, 2 H), 6.96 (d, 1 H), 7.01 (d, 1 H), 7.25 (d, 1 H), 7.31 (d, 1 H), 7.45 (d, 1 H), 8.27 (s, 1 H), 8.34 (s, 1 H).

室温下, 将 0.607 g ZCMSPP 在 10 mL THF 中溶胀 1 h, 加入 salen 配体, 0.26 g NaH 和 0.1 g KI,

收稿日期: 2006-06-16; 修回日期: 2006-09-27.

作者简介: 富丹, 女, 生于 1982 年, 硕士生.

1) 通讯联系人, Tel: 023-68253704; E-mail: fsk@swu.edu.cn.

搅拌 24 h. 过滤后分别用 CH_3OH 和 CH_2Cl_2 洗涤, $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 24 h. 元素分析: $\text{N}\%$: 4.33% (4.07%), $\text{C}\%$: 30.94% (30.57%), $\text{H}\%$: 4.63% (4.51%).

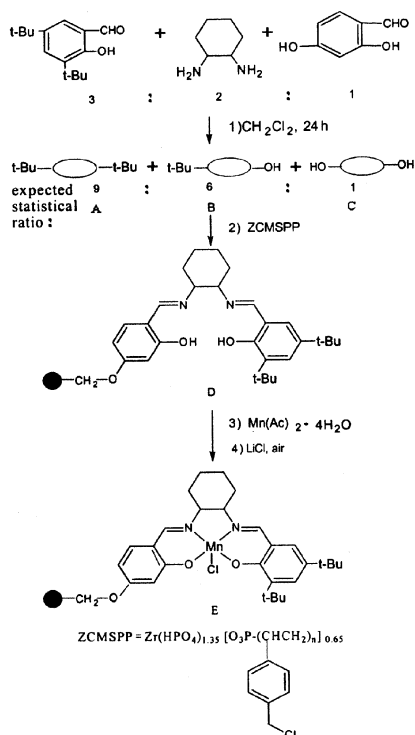


图1 合成路线

Fig. 1 Route of synthesis

1.1.3 固载型 salen Mn(Ⅲ)配合物的合成 室温下, 将 0.4 g 固载 salen 在 15 mL 无水乙醇中溶胀 1 h, 滴加 4 mL $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液, 回流 24 h, 鼓入空气搅拌 4 h, 冷却至室温加入 0.05 g LiCl, 继续回流 4 h 过滤, 分别用 CH_2Cl_2 , CH_3OH , H_2O 洗涤后得到黄褐色粉末。

1.2 催化剂表征

固载型 salen Mn(Ⅲ)催化剂的红外光谱在美国 PE GX FT-IR 红外光谱仪上进行 (KBr 压片); N 含量分析在 Flash EATM1112 自动元素分析仪上进行; Mn 含量分析在 TAS-986G 原子吸收分光光度计上进行; 比表面积在 JW-04/05 全自动氮吸附比表面仪上测定。

1.3 苯乙烯环氧化反应初探^[15]

100 mL 圆底烧瓶中加入 10 mL Na_2HPO_4 和 25 mL 市售 NaClO 溶液, 滴加 $2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液调节 $\text{pH} = 11.3$, 冷却至 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 作氧化剂. 分别将 10 mmol 苯乙烯、0.4 mmol 催化剂和 10 mL CH_2Cl_2 溶液加入前述混合溶液中, $0\text{ }^\circ\text{C}$ 下电磁搅拌 24 h, GC 检测反应

产物.

2 结果与讨论

2.1 红外图谱

配合物 E 与配体 D 相比, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 从 $1\ 640\text{ cm}^{-1}$ 红移至 $1\ 599\text{ cm}^{-1}$, 这是由于形成配合物后, $\text{C}=\text{N}$ 上的电荷通过 N 原子被拉向金属原子, 使得 $\text{C}=\text{N}$ 之间的电荷密度减小, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 向低波数移动. 由于形成配合物后, 苯环及金属离子形成一个更大的共轭体系, 苯环上 $\text{C}=\text{C}$ 间的电子云密度也降低, 因此 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 从 $1\ 597\text{ cm}^{-1}$ 红移至 $1\ 576\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 另一吸收峰从 $1\ 547\text{ cm}^{-1}$ 红移至 $1\ 536\text{ cm}^{-1}$. 另外配合物 E、配体 D 较活性载体 ZCMSPP 在 $2\ 929\text{ cm}^{-1}$ 处多出一个吸收峰, 结合配体固载后的 N 含量分析, 我们认为配体 D 已经键合到活性载体

2.2 原子吸收光谱

经检测, 配合物 E 金属 Mn(Ⅲ)的负载量为 1.9 mmol/g , 而根据配体 D 的 N 含量测定结果来计算则是 1.5 mmol/g ; 分析原因可能是除了大部分 Mn(Ⅲ)与 salen 配体中的 O、N 配合外, 还有部分 Mn(Ⅲ)离子与载体中的磷酸氢锆发生了离子交换。

2.3 比表面积及扫描电镜

在 77 K 下通过测定 N_2 的吸附体积, 利用 BET

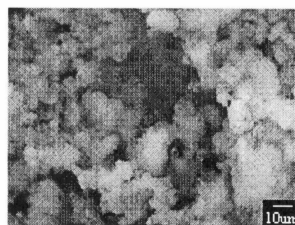


图2 载体 ZCMSPP 的 SEM

Fig. 2 SEM of ZCMSPP

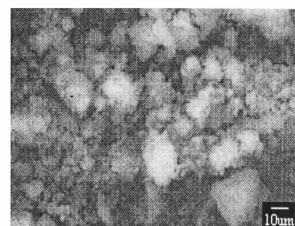


图3 固载型 salen Mn(Ⅲ)的 SEM

Fig. 3 SEM of supported salen Mn(Ⅲ)

程序计算固载型 salen Mn(Ⅲ)的比表面积为 $17\text{ m}^2/\text{g}$. 从 SEM 显微图可以看出载体 ZCMSPP 和固载型 salen Mn(Ⅲ)的形态类似, 但固载 salen Mn(Ⅲ)催化剂明显比 ZCMSPP 载体显得紧密, 疏松程度显著下降, 这是由于 salen Mn(Ⅲ)固载引起的,

还是由于 Mn(Ⅲ) 离子与载体中部分磷酸氢锆发生离子交换引起的还需要进一步研究.

2.4 苯乙烯环氧化反应

催化剂的活性通过苯乙烯环氧化反应结果来评价, 为了保证所有催化实验中 Mn 含量相同, 催化剂重量是根据元素分析结果来确定的. 实验结果表明, NaClO 为氧化剂条件下, salen Mn(Ⅲ) 配合物催化苯乙烯环氧化反应活性较高, 苯乙烯转化率为 94%, 环氧苯乙烷选择性为 92%; 固载后的 salen Mn(Ⅲ) 配合物催化活性有所下降, 苯乙烯转化率为 78%, 环氧苯乙烷选择性为 70%. 可能因为在多相反应体系中反应底物和氧化剂扩散比较缓慢, 难以通过层状的载体 ZCMSPP 接近催化剂活性中心; 此外, 反应时间, 催化剂用量等都对实验结果有一定影响. 目前催化实验还在进一步探索中.

3 结 论

利用统计的方法制备了混合 salen 配体, 通过氯甲基化的低聚苯乙烯基磷酸-磷酸氢锆与 salen 配体中酚羟基的反应将配体固载于低聚苯乙烯基磷酸-磷酸氢锆, 与金属 Mn 配合后得到固载型 salen Mn(Ⅲ) 新型催化剂. 苯乙烯环氧化实验结果表明该催化剂具有活性高, 可重复使用等特点.

参考文献:

- [1] Zhang W, Loebach J L, Jacobsen E N. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1990, **112**: 2 081 ~ 2 083
- [2] Irie R, Noda K, Ito Y, *et al.* *J. Tetrahedron Lett.* [J], 1990, **31**: 7 345 ~ 7 348

- [3] Michman M. *J. Mol. Catal. A: Chemical.* [J], 1996, **107**: 5 ~ 12
- [4] Sui Y, Fu X K, Zeng R Q, *et al.* *J. Mol Catal A: Chem.* [J], 2004, **217**: 133 ~ 138
- [5] Sui Y, Fu X K, Ma X B, *et al.* *Reactive & Functional Polymers.* [J], 2005, **64**: 55 ~ 62
- [6] Sui Y, Fu X K, Ch J R, *et al.* *Mater. Lett.* [J], 2005, **59**: 2 115 ~ 2 119
- [7] Fu Xiang-kai (傅相锴), Sui Yan (隋岩). The 9th National Complexing Catalyst Congress Abstracts. (中国化学会第九届全国络合催化学术讨论会会议论文集). Zheng Zhou(郑州), 2005, 21
- [8] Fu Xiang-kai (傅相锴), Sui Yan (隋岩), Fu Dan (富丹). Synthesis of Chloromethyl-Salt oligo-polystyrenyl-phosphonate-phosphate with Chloromethyl methyl ether. Chinese Patent. [P], 200510057167.2. 2005
- [9] Sasaki I, Pujol D, Gaudemer A. *Inorg. Chim. Acta.* [J], 1987, **134**: 53
- [10] Daly A M, Dalton C T, Renehan M F, *et al.* *Tetrahedron Lett.* [J], 1999, **40**: 3 617 ~ 3 620
- [11] Lopez J, Liang S, Bu X R. *Tetrahedron Lett.* [J], 1998, **39**: 4 199 ~ 4 202
- [12] Lopez J, Mintz E A, Hsu F L, *et al.* *Tetrahedron: Asymmetry.* [J], 1998, **9**: 3 741 ~ 3 744
- [13] Janssen K B M, Laquire I, Dehaen W, *et al.* *Tetrahedron: Asymmetry.* [J], 1997, **8**: 3 481 ~ 3 487
- [14] Annis D A, Jacobsen E N. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1999, **121**: 4 147 ~ 4 154
- [15] Zhang W, Jacobsen E N. *J. Org. Chem.* [J], 1991, **56**: 2 296 ~ 2 298

Synthesis and Characterization of New Type of salen Mn(Ⅲ) Supported on Zirconium Oligo-polystyrenyl-phosphonate-phosphate

FU Dan, FU Xiang-kai*, BAO He-bin, REN Wen-shan

(College of Chemistry and Chemical Engineering Southwest University, Research Institute of Applied Chemistry Southwest University, The Key Laboratory of Applied Chemistry of Chongqing Municipality, Chongqing, 400715, China)

Abstract: Chloromethyl- zirconium oligo-polystyrenyl-phosphonate-phosphate was used as the support of salen Mn(Ⅲ) which was synthesized by statistical method. The chloromethyl group of the support reacted with the free hydroxy of salen, and then with Mn(OAc)₂ · 4H₂O, so a new type of salen Mn(Ⅲ) catalyst supported on zirconium oligo-polystyrenyl-phosphonate-phosphate was synthesized. The catalyst was characterized by IR, SEM, element analysis and BET surface area.

Key words: Zirconium oligo-polystyrenyl-phosphonate-phosphate; Salen Mn(Ⅲ); Support; Chloromethyl zirconium oligo-polystyrenyl-phosphonate-phosphate