

新型四氮锰配合物催化烯烃环氧化反应的研究

于松杰^{1,2}, 王寿峰¹, 孙 伟^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要:合成了一种新型四氮配体(1, 3-bis(pyridin-2-ylmethyl)imidazolidine)及其相应的锰(Mn^{II})配合物,并将其应用于催化过氧乙酸氧化烯烃的环氧化反应中,考察了催化剂当量及氧化剂当量等一系列条件对反应结果的影响,并在优化条件下研究了各种底物的适用范围,最终取得了很好的化学选择性及85%~99%的产率。

关 键 词:环氧化; 锰配合物; 过氧乙酸; 烯烃; 化学选择性

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

环氧化合物是一类非常重要的有机合成中间体^[1, 2],通过环氧化合物官能团转化可以制备一系列不同结构的化合物.因此,烯烃的环氧化反应在有机合成中是一个重要的有机反应^[3-5].目前很多催化剂,例如 Salen 及其衍生物,已经成功应用于催化烯烃的环氧化反应当中^[6, 7].2003年,Stack小组合成了配合物 $Mn^{II}(R, R\text{-mcp})(CF_3SO_3)_2$ 用于催化缺电子烯烃的环氧化反应,该催化体系在室温下使用过酸作为氧化剂可以快速的将一系列烯烃氧化成环氧化合物,转化率可以达到85%以上^[8].随后该小组将一系列锰配合物应用于末端烯烃的环氧化反应中,并研究了不同的锰配合物以及 pH 值对反应的影响^[9].之后, R, R-mcp 及其衍生物的金属配合物也成功地用于烯烃的仿生催化环氧化反应中^[10, 11].最近, Costas 小组报道了配合物 $Mn^{II}(PyTACN)(CF_3SO_3)_2$ 应用于烯烃的环氧化反应,取得了很好的结果^[12, 13].而我们课题组发展了一类多手性四氮配体的锰配合物应用于查尔酮系列底物的不对称环氧化反应中,取得了较高的 ee^[14].然而,虽然近年来烯烃的环氧化已经取得很大的进展,但是末端烯烃的环氧化仍是一个具有挑战性的课题^[15-19].因此发展高效、高选择性的环氧化催化剂仍是一个重要的目标.本文合成了一种简单、高效的催化剂,能够在较低的催化剂当量下,催化过氧乙酸快速、高选择性的环氧化多种烯烃.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

气相色谱仪: Agilent 7890A, 色谱柱为 SE-54 (50 m × 0.25 mm × 0.33 μm), FID 检测器, 程序升温; 核磁共振仪: Bruker Avance III (400 MHz); 元素分析仪: Elementar vario El cube; 傅立叶变换离子回旋共振高分辨质谱: Bruker Daltonics micrO TOF-Q^{II}; 紫外可见光谱仪: HP 8543; 柱层析硅胶为粒径 0.071~0.050 mm; 乙腈用 CaH_2 干燥.

1.2 配体的合成^[20]

5 mmol 二亚胺溶于 50 mL 甲醇, 然后加入 10 mmol $NaBH_4$ 室温搅拌 30 min, 慢慢加入 15 mL HCl (3M) 溶液淬灭反应, 真空浓缩除去甲醇. 加入 NaOH (20%) 溶液调节 pH > 10. 然后用二氯甲烷萃取, 有机相用饱和氯化钠溶液洗涤, 无水 Na_2SO_4 干燥、过滤、真空浓缩, 得到黄色油状液体. 然后把油状液体溶于 20 mL 甲醇, 加入 10 mmol 37% 的甲醛溶液, 该混合物在 45℃ 下搅拌 6 h, 然后真空浓缩, 柱色谱提纯, 得到黄色油状液体, 产率 90%.

a HRMS: calcd. for $C_{15}H_{19}N_4(M+H)^+ m/z$ 255.1610, found 255.1604. ¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.54 (d, J = 4.8 Hz, 2H, ArH), 7.65 (t, J = 7.6 Hz, 2H, ArH), 7.46 (d, J =

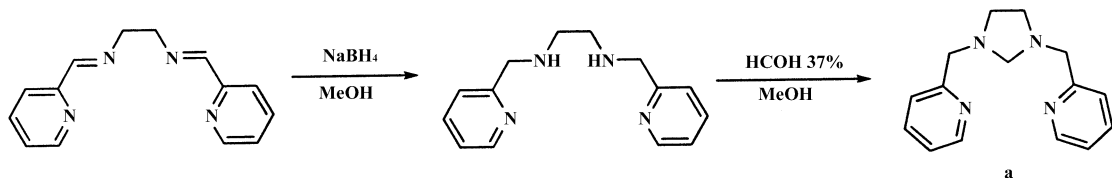
收稿日期: 2011-03-28; 修回日期: 2011-05-23.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20873166).

作者简介: 于松杰, 男, 生于 1984 年, 硕士.

* 通讯联系人, E-mail: wsun@licp.cas.cn.

8.0 Hz, 2H, ArH), 7.17 – 7.14 (m, 2H, ArH), 3.91 (s, 4H, CH₂), 3.61 (s, 2H, CH₂), 2.95 (s, 4H, CH₂). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 159.1, 149.1, 136.6, 122.7, 122.0, 76.6, 61.1, 52.5.



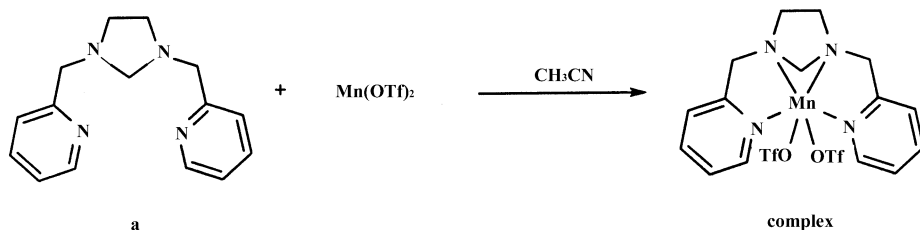
图式 1 配体 a 的合成

Scheme 1 Synthesis of ligand a

1.3 配合物的合成

Ar 气保护下, 0.12 mmol Mn(OTf)₂ (42.3 mg) 溶于 2 mL CH₂CN, 加入 0.13 mmol 配体 a (33.1

mg), 室温搅拌 12 h, 颜色变为深褐色. 真空浓缩, 3 × 1 mL 无水 Et₂O 洗, 真空干燥得到褐色粉末, 产率 95%.



图式 2 配合物的合成

Scheme 2 Synthesis of metal complex

Complex HRMS: calcd. for C₁₆H₁₈F₃MnN₄O₃S *m/z* 458.0432, found 458.0419. Anal. calcd. For C₁₇H₁₈F₆MnN₄O₆S₂ · 2H₂O: C, 31.73; H, 3.45; N, 8.71. Found: C, 31.38; H, 3.20; N, 8.36.

1.4 烯烃的环氧化反应

在 Ar 保护下将底物 (1.0 mmol)、硝基苯 (0.2 mmol)、配合物 (0.5%) 溶于 1.5 mL 乙腈, 8% 的过氧乙酸 (1.2 eq) 快速滴加到反应体系中, 然后继续反应 5 min, 反应结束后加入适量的饱和 NaHCO₃ 淬灭反应, 然后用乙醚萃取.

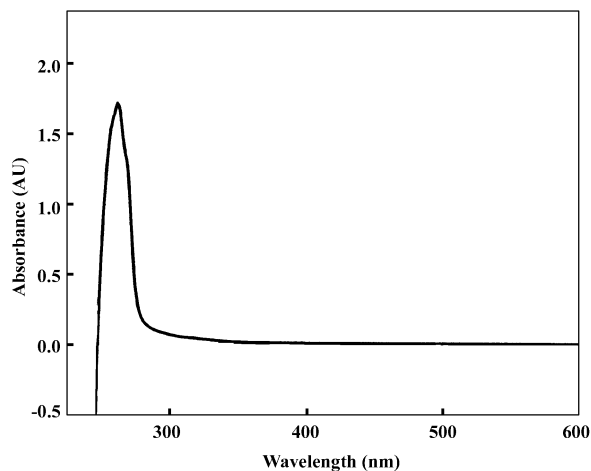
2 结果与讨论

2.1 配合物的表征

把合成的金属配合物进行高分辨质谱、元素分析、紫外可见光谱表征, 证明合成的配合物为设想的目标配合物. 通过金属配合物的紫外可见光谱可以发现, 配合物在 262 nm 的波长处有明显的特征吸收峰, 该峰归属为配体的 π-π* 电子跃迁吸收峰^[21].

2.2 反应条件的筛选

以配合物催化 1-十烯的环氧化反应作为探针反应, 系统考察了催化剂当量、氧化剂 AcO₂H 当量对于反应结果的影响, 结果列于表 1. 从表中可以



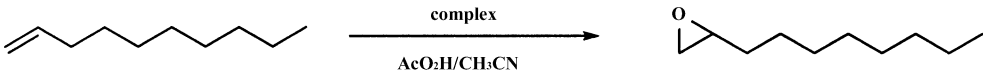
图式 3 配合物在乙腈溶液中的紫外吸收光谱

Scheme 3 UV-vis spectra of complex in MeCN

看出, 在 0.5% 当量的催化剂条件下, 使用 1.5 当量的 AcO₂H, 反应 30 min 时, 可获得 98% 产率的环氧产物. 缩短反应时间到 5 min, 其他反应条件不变, 环氧产物的产率基本不变, 说明该反应速率很快, 催化剂的催化活性较高. 当降低氧化剂的量为 1.2 当量时, 环氧产物的产率稍有降低为 94%. 但是, 当氧化剂的量降低到 1.0 当量时, 产物产率有了明显的降低, 变为 82%. 遗憾的是, 当继续降低催化剂的量到 0.1%, 过氧乙酸为 1.2 当量时, 环

表 1 以 1-十烯为探针进行环氧化反应条件的筛选

Table 1 Screening of reaction conditions in the reaction of 1- decene



Entry	Complex (mol %)	AcO ₂ H (eq.)	Time (min)	Yield ^a (%)
1	0.5	1.5	30	98
2	0.5	1.5	5	97
3	0.5	1.2	5	94
4	0.5	1.0	5	82
5	0.1	1.2	5	56

^a Yields determined by GC using nitrobenzene as internal standard

氧产物的产率降低到 56%。因此，0.5% 当量的催化剂，1.2 当量的 AcO₂H，室温反应 5 min 为较优化的反应条件。

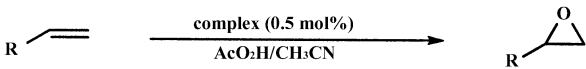
2.3 反应底物的拓展

在优化的条件下，我们考察了配合物对于多种

烯烃(链状末端烯烃、环状烯烃、芳香烯烃以及共轭烯烃)的环氧化反应，反应结果列于表 2。从表中可以看出，该金属配合物对于各种链状末端烯烃(entries 1 – 3, entries 5 – 6, entry 10)具有较高的催化活性和化学选择性，对于大部分底物可以得到大

表 2 不同烯烃的环氧化反应

Table 2 Epoxidations of different substrates



Entry	Alkene	Mole %	AcO ₂ H (eq.)	Yield ^a (%)
1	1-heptene	0.5	1.2	99
2	2-methyl-1-pentene	0.5	1.2	99
3	1-octene	0.5	1.2	90
4	trans- 4-octene	0.5	1.2	90
5	1-decene	0.5	1.2	94
6	1-Dodecene	0.5	1.2	85
7	cyclohexene	0.5	1.2	99
8	cyclooctene	0.5	1.2	96
9	norbornene	0.5	1.2	92
10	vinyl cyclohexane	0.5	1.2	88
11	cis-β-methylstyrene	0.5	1.2	90
12	1-phenylcyclohexene	0.5	1.2	99
13	ethyl sorbate	0.5	1.2	96 ^b
14	R- (-) -carvone	0.5	1.2	87 ^c

^a Yields determined by GC using nitrobenzene as internal standard;

^b 4, 5-monoepoxide; ^c R-carvone 8, 9-monoepoxide

于 90% 的产率. 对于反式烯烃(entry 4)可以得到 90% 的产率. 对于环状烯烃(entries 7–9)也具有较高的催化活性、化学选择性以及较高的产率(> 90%). 对于芳香烯烃(entry 11–12)也能达到大于 90% 的产率. 有趣的是, 可能由于配合物的空间位阻效应和电子效应的影响, 配合物对于二烯(entries 13–14)能够较好的选择性氧化一个双键, 得到很好的区域选择性环氧化产物^[8].

3 结 论

我们合成了一种新型的锰配合物, 并将其应用于催化过氧乙酸氧化的烯烃环氧化反应当中. 当在 0.5% 当量的催化剂、1.2 当量过氧乙酸, 反应 5 min 时, 即可选择性地得到环氧产物, 并获得 85% ~ 99% 的产率, 这为烯烃的环氧化提供了一个较好的实现途径. 相关催化循环机理研究还在进行中.

参考文献:

- [1] Wong O A, Shi Y. *Chem. Rev.* [J], 2008, **108**: 3 985 – 3 987
- [2] Díez D, Núñez M G, Antón A B, *et al.* *Curr. Org. Synth.* [J], 2008, **5**: 186 – 216
- [3] Sundermeier U, Döbler C, Beller M. in *Modern Oxidation Methods*, ed. J.-E. Bäckvall, Wiley-VCH, Weinheim, 2004
- [4] Lane B S, Burgess K. *Chem. Rev.* [J], 2003, **103**: 2 457 – 2 474
- [5] Joergensen K A. *Chem. Rev.* [J], 1989, **89**: 431 – 458
- [6] McGarrigle E M, Gilheany D G. *Chem. Rev.* [J], 2005, **105**: 1 563 – 1 602
- [7] Kondo S, Saruhashi K, Seki K, *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2008, **47**: 10 195 – 10 198
- [8] Murphy A, Dubois G, Stack T D P. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2003, **125**: 5 250 – 5 251
- [9] Murphy A, Pace A, Stack T D P. *Org. Lett.* [J], 2004, **6**: 3 119 – 3 122
- [10] Gómez L, Garcia-Bosch I, Company A, *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2009, **48**: 5 720 – 5 723
- [11] Suzuki K, Oldenburg P D, Jr L Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2008, **47**: 1 887 – 1 889
- [12] Garcia-Bosch I, Ribas X, Costas M, *et al.* *Adv. Synth. Catal.* [J], 2009, **351**: 348 – 352
- [13] Garcia-Bosch I, Company A, Costas M, *et al.* *Org. Lett.* [J], 2008, **10**: 2 095 – 2 098
- [14] Wu M, Wang B, Sun W, *et al.* *Org. Lett.* [J], 2009, **11**: 3 622 – 3 625
- [15] Schaus S E, Brandes B D, Jacobsen E N, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2002, **20**: 1 307 – 1 315
- [16] Xing Z-W, Zhou N, Li K-L, *et al.* *Science.* [J], 2001, **292**: 1 139 – 1 141
- [17] Sato K, Aoki M, Noyori R, *et al.* *J. Org. Chem.* [J], 1996, **61**: 8 310 – 8 311
- [19] Coperet C, Adolffson H, Sharpless K B. *Chem. Commun.* [J], 1997, 1 565 – 1 566
- [20] Mayr M, Wurst K, Buchmeiser M R, *et al.* *Chem. Eur. J.* [J], 2004, **10**: 1 256 – 1 266
- [21] Greenwood N N, Earnshaw A. *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997. 1 060

Mn^{II} Complex with Tetradentate N4 Ligand for the Epoxidation of Olefins with AcO₂H

YU Song-jie^{1,2}, WANG Shou-feng¹, SUN Wei^{1*}

(1. *State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000, China;*

2. *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China*)

Abstract: A tetradentate ligand together with its manganese complex has been synthesized and characterized. The complex was screened for the catalytic epoxidation of a broad range of olefins using AcO₂H as the oxidant. The efficient epoxidation of a family of olefins has been accomplished by the manganese catalyst that exhibits an uncommon chemoselectivity with low catalyst loading (0.5%), fast conversion (5 min) and high yields (85% – 99%).

Key words: epoxidation; manganese complex; peracetic Acid; alkene, chemoselectivity