

树状功能高分子负载锡配合物的合成及其催化酮的 Baeyer-Villiger 氧化反应性能研究*

李翠林^{1**} 雷自强² 马恒昌²

(¹甘肃联合大学化工学院 兰州 730000) (²西北师范大学化学化工学院 兰州 730070)

摘 要 通过固相合成方法将聚酰胺-胺树状分子负载于氯球上,对其外围分别用2,4-二羟基苯甲醛和邻羟基苯甲醛进行修饰,再与 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 反应,形成配体不同的两类树状高分子锡配合物.将此类配合物用作30%的双氧水氧化酮的 Baeyer-Villiger 反应的非均相催化剂,具有较好的催化活性.2-金刚烷酮、环己酮、3-甲基-2-戊酮等都转化为相应的酯和内酯,底物的转化率和产物选择性均较高.对2-羟基苯甲醛、2,4-二羟基苯甲醛和邻羟基苯甲醛修饰的不同类型催化剂催化下的反应进行比较,发现配体对锡的负载量和催化活性均有不同程度的影响.其中邻羟基苯甲醛修饰的配合物因具有较高的锡负载量而具有了最佳的催化活性.此催化体系使用环境友好的低浓度双氧水为氧化剂,催化剂制备方法简单、催化反应完成时间短、催化剂在多次重复利用后活性没有明显降低,可回收和重复利用.

关键词 树状高分子, 锡配合物, Baeyer-Villiger 氧化, 双氧水

Baeyer-Villiger (B-V) 氧化反应是将酮或环酮转化成酯或内酯的统称,是由 Baeyer 和 Villiger 在 1899 年首次发现的^[1,2]. 利用这种反应能生成一系列有价值且用其它方法很难合成的酯和内酯,因而这类氧化反应具有广泛的应用价值,已成为有机化学反应中的重要基石. 因此,有关这一领域的研究引起了广大化学家的极大兴趣^[3,4].

传统的 B-V 氧化反应以有机过氧酸为氧化剂,反应后会产生大量废酸,对环境造成污染^[5],因此急需研究出使用环境友好氧化剂的新的催化体系. 近年来,以 H_2O_2 或氧气作为清洁氧化剂,液相催化氧化酮或环酮转化成酯或内酯化合物的研究不断取得新的进展. 虽然氧气是最好的氧化剂,但是到目前为止, B-V 反应的需氧氧化必须加苯甲醛等醛类化合物做共氧化剂,而苯甲醛在氧化反应中生成了苯甲酸. 这无形中又增加了后处理的复杂性,对环境也造成了一定的危害^[6,7]. 因此在 B-V 氧化反应中 H_2O_2 是所能得到的最丰富、廉价、节能且环境友好的氧化剂^[8-13].

金属锡配合物是一类目前广泛研究的 B-V 反应的催化剂^[14,15], 本实验室通过改进反应方

法,简化催化剂制备步骤,合成了一系列无机 Sn 化合物,将它们用做 B-V 氧化反应的催化剂,取得了较好的结果^[16-23].

我们已经报道了通过固相合成的方法合成了氯球负载的树状分子锡配合物 P-PAMAM-HBA (1.0 ~ 3.0G)-Sn(II) (其中 P 为氯球, PAMAM 为聚酰胺-胺树状分子, HBA 为对羟基苯甲醛, G 为代数),将其用于在温和条件下酮的 B-V 氧化反应的非均相催化剂,得到较好的催化效果^[20]. 在此基础之上,我们对氯球负载的 PAMAM 树状分子的外围分别用 2,4-二羟基苯甲醛和邻羟基苯甲醛进行修饰,再与 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 反应形成的 2 种不同代数的锡配合物 P-PAMAM-DHBA (1.0 ~ 3.0G)-Sn(II) (DHBA 为 2,4-二羟基苯甲醛)、P-PAMAM-SA (1.0 ~ 3.0G)-Sn(II) (SA 为邻羟基苯甲醛) 与 P-PAMAM-HBA (1.0 ~ 3.0G)-Sn(II) 的催化性能进行比较. 以期发现不同配体对催化性能的影响,寻找更优的催化剂. 研究结果表明以 DHBA 和 SA 为配体的催化剂和以 HBA 为配体的催化剂对 B-V 氧化反应均表现出较高的催化活性,底物的转化率和所得产物的选择性均较高. 我们比较了不同配体修饰的配合物的催化性能,发

* 2012-07-18 收稿, 2012-09-12 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20474052)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: licl7305@163.com

现邻羟基苯甲醛修饰的配合物具有较高的锡含量,在相同的反应条件下,完成反应所需时间最短,是此体系中最佳的催化剂.此反应体系为非均相催化,可实现催化剂的回收和重复利用.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 试剂

氯球(chloromethyl polystyrene),交联度 6%,氯含量 15%,南开大学;乙二胺(EDA),AR;SnCl₂·2H₂O(tin dichloride),AR,西安化学试剂厂,未经处理直接使用;丙烯酸甲酯(MA),AR,北京新光化学试剂厂,用前经减压蒸馏提纯;2,4-二羟基苯甲醛(2,4-Dihydroxybenzaldehyde),ABCRC GmbH & Co. KG;邻羟基苯甲醛(salicylaldehyde),CP,中国医药集团上海化学试剂厂;环戊酮(cyclopentanone),CP,上海青浦合成试剂厂;环己酮(cyclohexanone),AR,天津化学试剂有限责任公司;2-甲基环己酮(2-methyl-cyclohexanone),95%;4-甲基环己酮(4-methyl-cyclohexanone),98%;2-叔丁基环己酮(2-tert-butyl-cyclohexanone),99%;4-叔丁基环己酮(4-tert-butyl-cyclohexanone),98%;金刚烷酮(adamantanone),98%,ABCRC GmbH & Co. KG.;双氧水(30%),AR,莱阳化工实验厂;其它所有试剂均为分析纯,未经处理直接使用.

1.1.2 仪器

所有氧化产物都用 GC 进行检测.色谱条件,岛津 Shimadzu GC-16A 气相色谱仪,OV-17(3 mm × 300 mm)气相色谱柱,N₂为载气,流量为 50 mL/min,空气流量为 500 mL/min,FID 检测,进样量 1 μL.根据反应物和产物的沸点及其差别,采取恒温或程序升温的方法进行检测.

氧化产物用 GC/MS 定性鉴定.色谱条件为惠普 HP GC 6890/MS 5973 色质联用仪,毛细管柱(1 mm × 25 m),FID 检测,进样器温度 280 °C,载气 He(1.0 μL/min),程序升温速率 15 K/min(80 ~ 280 °C).

FTIR 测试使用美国 Digilab Merlin FTS 3000 FT/IR 红外光谱仪,分辨率 0.008 cm⁻¹,样品用 KBr 压片,4000 ~ 400 cm⁻¹范围摄谱.

XPS 测试使用美国物理电子公司 FHI-5702/ESCA/SAM 多功能电子能谱仪,AlKα 靶,功率 250 W,电压 14 kV,电子通过能 29.35 eV,C_{1s} = 284.80 eV 定标.

ICP 测试使用美国 Perkin-Elmer ICP/6500 电感耦合等离子体光谱仪,功率 1.1 kW,氩等离子气 14 L/min,氩载气 1 L/min,氩辅助气 0.6 L/min,观测高度 11 mm,溶液提升量 1 mL/min,积分时间 1 s.分析线波长,Sn,235.484 nm.

1.2 合成

1.2.1 担载树状高分子 P-PAMAMA (1.0 ~ 3.0G)的合成

将氯球在 THF 中溶胀 24 h 后,与计算值过量 5 倍的 EDA 及适量的无水 K₂CO₃在甲醇溶液中 50 °C 反应 24 h,过滤、洗涤,得到担载的零代树状高分子.再将产物与过量 5 倍的 MA 在甲醇中反应 24 h(50 °C),过滤、洗涤,得到 P-0.5G.多次重复以上两步反应,即可得到担载的不同整代(端基为氨基)和半代(端基为酯基)的树状高分子白色小球^[20].反应过程见示意图 1.

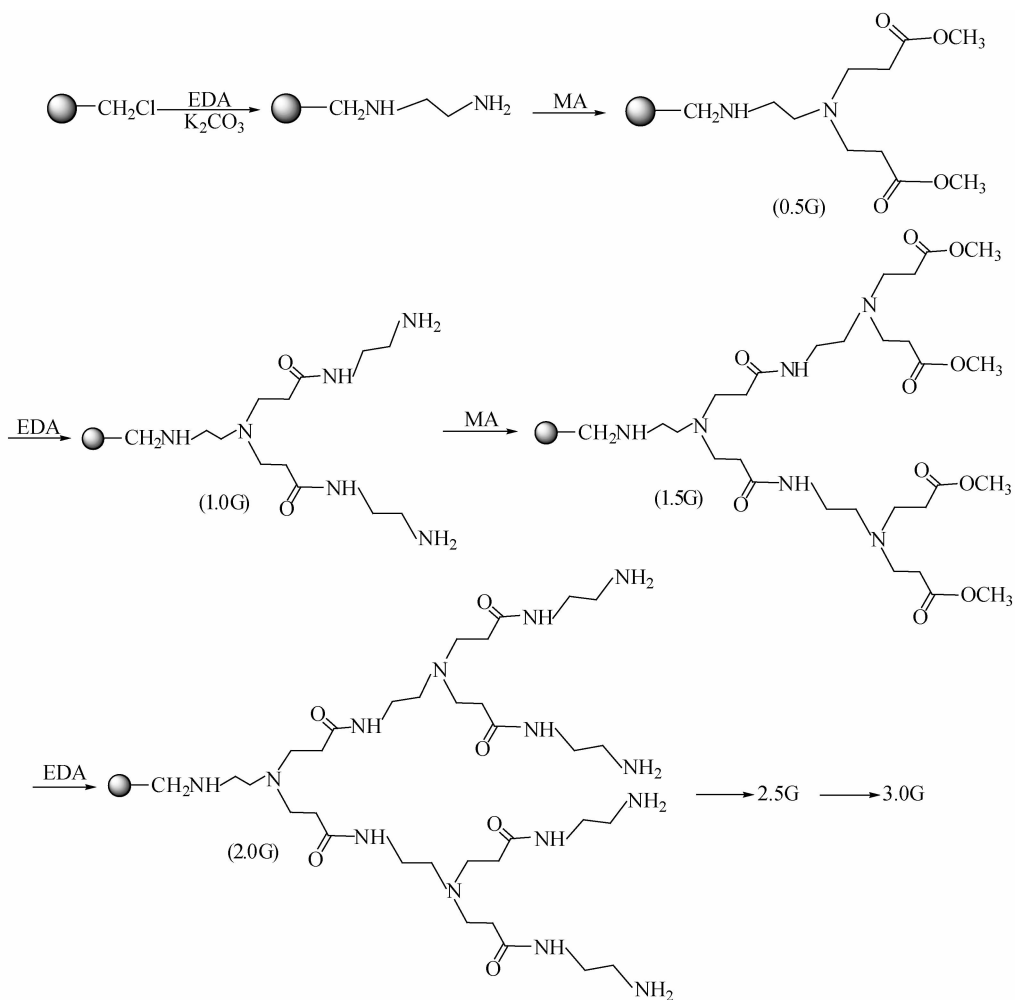
1.2.2 担载树状高分子锡配合物的合成

将所得的各代 P-PAMAM 与过量 2 倍的 2,4-二羟基苯甲醛(DHBA)在甲醇中反应 24 h(50 °C),过滤、洗涤、干燥,即得黄色球状配体 P-PAMAM-DHBA.将所得配体适当干燥以除去无水甲醇,再按与 SnCl₂·2H₂O 中的锡离子以 1:2(摩尔比)的比例加入到无水四氢呋喃(THF)中,在 50 °C 反应 24 h,反应后用无水 THF、稀盐酸分别洗涤所得固体多次,即可得到氯球担载的不同代数的树状高分子锡配合物 P-PAMAM-DHBA(1.0 ~ 3.0G)-Sn(II).反应过程见示意图 2(以 1.0G 为例).

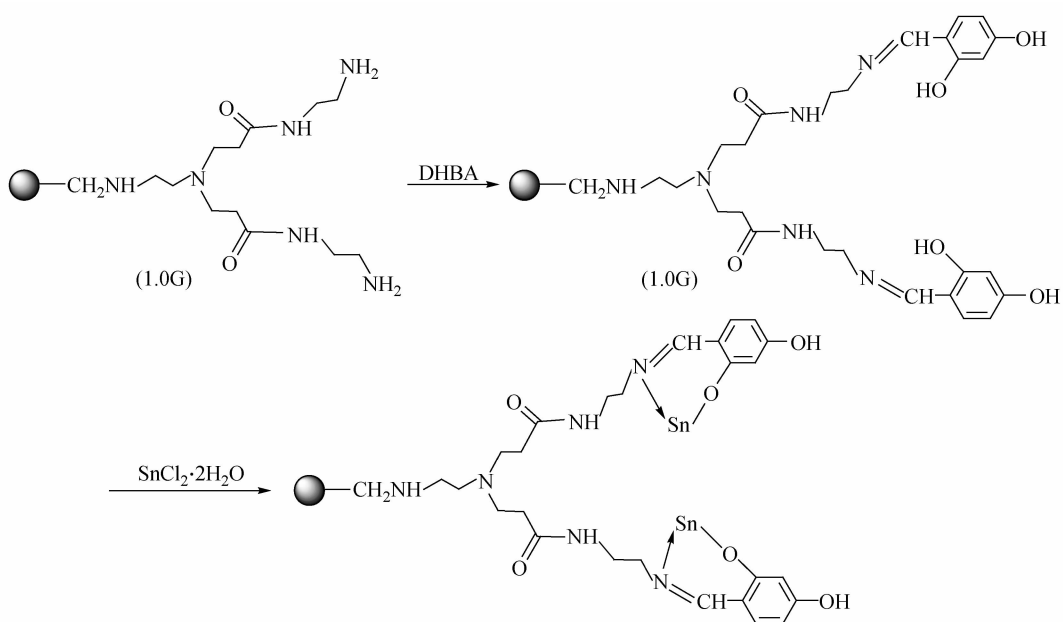
P-PAMAM-SA(1.0 ~ 3.0G)-Sn(II)的合成与 P-PAMAM-DHBA(1.0 ~ 3.0G)-Sn(II)的合成过程相似.这种逐步将 EDA 与 MA 接枝到氯球上形成扇型树状高分子的方法,因为属于固相合成方法,故其纯化过程简单,每步反应后只需过滤、洗涤,即可进行下一步反应,避免了液相合成 PAMAM 过程中每一步反应后均需减压蒸馏提纯产物的复杂过程^[24],同时每次过滤后的 EDA 的甲醇溶液与 MA 的甲醇溶液均可继续使用,避免了反应过程中 EDA 与 MA 的浪费.而且,所合成的配合物不溶于水与一般有机溶剂,将其作为催化剂时,属非均相催化,催化剂与底物较易分离,可重复利用,提高了催化剂的利用效率.

1.3 催化氧化

催化氧化反应过程如下:将 0.1 mmol 酮和 30% H₂O₂溶解于一定量的溶剂中,加入一定量的

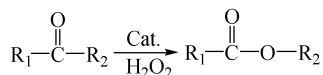


Scheme 1 The procedure for the preparation of the polymer-supported dendrimers



Scheme 2 The procedure for the preparation of P-PAMAM-DHBA(1.0G)-Sn(II)

催化剂,在确定的温度下进行反应.反应后对所得产物用 GC 和 GC/MS 进行表征.酮氧化反应见示意图 3.



Scheme 3 The B-V oxidation of ketones with hydrogen peroxide

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 红外

氯球, P-PAMAM (1.0G) 和 P-PAMAM-SA (1.0G)-Sn(II) 的红外谱图见图 1.

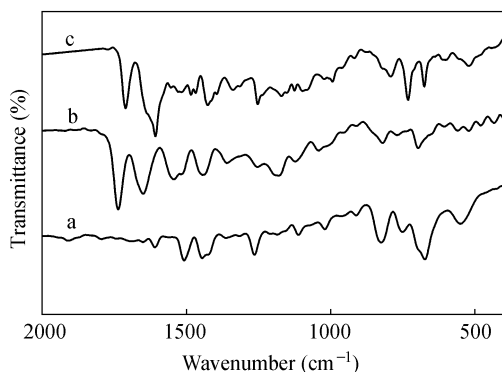


Fig. 1 IR spectra of chloromethyl polystyrene (a), P-PAMAM (1.0G) (b) and P-PAMAM-SA(1.0G)-Sn(II) (c)

从红外谱图可以看出氯球负载的树状分子及其锡配合物均显示出新的吸收峰,在 1736 cm^{-1} , 出现了酯的特征峰,说明丙烯酸甲酯与乙二胺发生了迈克尔加成反应,在 1643 cm^{-1} 和 1542 cm^{-1} 出现 $\text{C}=\text{ONHR}$ 面外变形振动吸收峰,表明乙二胺与丙烯酸甲酯的胺化反应已经进行,所有这些变化均说明聚酰胺-胺树状分子已成功接枝到氯球上. P-PAMAM-SA (2.0 ~ 3.0G)-Sn(II) 和 P-PAMAM-DHBA(1.0 ~ 3.0G)-Sn(II) 的红外光谱图也显示出相同的结果.

2.1.2 配合物中锡含量的测定

对所合成配合物中的锡含量用 ICP 分析法进行了定量测定,所得结果见表 1.

从表 1 可以看出,虽然配体不同,但从一代到三代,配合物的 Sn 含量都随着代数的增加而不断降低. Sn(II) 离子是与外围席夫碱上的 N 原子及苯环上的羟基配位,理论的锡含量应随着代数的增加而增加,但从 ICP 表征的数据来看,我们得到

Table 1 ICP data of complexes

Generation	HBA-	ICP data (%)	SA-Sn(II)
	Sn(II) ^[20]	DHBA-Sn(II)	
1.0G	14.31	14.99	17.50
2.0G	9.03	10.33	15.78
3.0G	6.17	8.26	10.59

了相反的结果,这可能是由于随着代数的增加树状分子外围的相关反应不完全,有效配体数量减少,导致锡含量下降.另一方面由于树状分子配体内部存在较大的空腔,将有可能包容小分子锡盐,形成类似“包结”型的高分子与小分子的复合物,从而使锡离子的含量比理论值有所提高.另外 P-PAMAM-SA-Sn(II) 的各代的 Sn 含量高于 P-PAMAM-DHBA-Sn(II) 各代的 Sn 含量,而 P-PAMAM-DHBA-Sn(II) 的各代的 Sn 含量高于 P-PAMAM-HBA-Sn(II) 各代的 Sn 含量,这可能是由于 2,4-二羟基苯甲醛外围的羟基比对羟基苯甲醛外围的羟基多的原因,而邻羟基苯甲醛外围的羟基有利于 Sn 同时与羟基上的 O 原子和席夫碱上的 N 原子配位,同时一个羟基的空间位阻又较小的原因.

2.1.3 XPS

为了进一步说明锡配合物已形成,我们用 XPS 分别表征了配体、配合物和 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的光电子能谱,通过测定配合物与配体中特定原子结合能的变化,来确定配合物中原子的配位情况.我们以 P-PAMAM-SA (1.0G) 和 P-PAMAM-SA (1.0G)-Sn(II) 为例来考察配位原子光电子能谱的变化情况,测定结果见表 2.

Table 2 XPS data of the complex P-PAMAM-SA(1.0G)-Sn(II), the ligand P-PAMAM-SA(1.0G) and the salt $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

XPS peaks	Binding energy (eV)			ΔE_b (eV)
	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ligand	Complex	
$\text{Sn}_{3d(5/2)}$	487.5	—	486.8	-0.7
Cl_{2p}	198.6	—	199.7	+1.1
N_{1s}	—	402.0	402.5	+0.5
	—	401.1	401.8	+0.7
	—	400.2	400.7	+0.5
O_{1s}	—	399.4	399.6	+0.2
	—	533.1	533.2	-0.1
	—	531.8	532.2	-0.4

与 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中 Sn 的结合能相比较,配合物中 $\text{Sn}_{3d(5/2)}$ 的结合能降低了 0.7 eV;这说明在配合物中 Sn 周围的电子云密度比在 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的电子云密度有所升高.在配合物和配体中均出现

了 2 组 O_{1s} 信号,这分别来自配体中的酰胺键和外围苯环上的羟基,但酰胺键中的 O 结合能几乎没有发生变化,因而这个 O 没有参加配位,而羟基上的 O 结合能降低了 0.4 eV,这说明在配合物形成过程中,Sn 上的电子向 O 上转移,形成 O-Sn 键,从而使羟基上的 O 的电子云密度升高,结合能下降.同时在配合物中出现 4 组 N_{1s} 信号,这分别来自配体中的叔胺、席夫碱、酰胺和仲胺.4 个 N 的结合能分别升高了 0.5,0.7,0.5 和 0.2 eV,这说明叔胺、席夫碱、酰胺中的 3 个 N 都参加了配位,而仲胺中的 N 没有参加配位.和 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 相比较,配合物中 Cl_{2p} 的结合能升高了 1.1 eV,这意味着 Cl_{2p} 的电子云密度在配合物中比 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 有所降低. P-PAMAM-DHBA (1.0 ~ 3.0G)-Sn(II) 的 $Sn_{3d(5/2)}$, O_{1s} , N_{1s} 和 Cl_{2p} 的结合能的

变化情况与 P-PAMAM-SA (1.0 ~ 3.0G)-Sn(II) 的结合能的变化情况相似.

XPS 数据说明,Sn 不仅与外围的羟基配位,而且也在树状高分子的空腔中与部分的 N 形成配合物,这与 ICP 测定的结果相一致.

2.2 配合物催化酮的 Baeyer-Villiger 氧化反应研究

2.2.1 不同配体和代数的配合物对 2-金刚烷酮的 B-V 氧化反应研究

以 30% 的双氧水为氧化剂,以 1,4-二氧六环为溶剂,在 90 °C 下,比较 3 类 9 种锡配合物对 2-金刚烷酮的 B-V 氧化反应的催化性能.研究发现在不同的反应时间内,3 类催化剂均达到很好的催化效果,所得结果见表 3.

Table 3 B-V oxidation of 2-adamantanone catalyzed by different complexes

Cat.	Conv. (%), Sele. (%), TON (mol/mol)		
	HBA-Sn(II) ^{[20], a}	DHBA-Sn(II) ^b	SA-Sn(II) ^c
1.0G	98,100,27	98,100,26	99,100,22
2.0G	93,100,41	95,100,37	95,100,23
3.0G	88,99,56	90,99,43	85,99,32

Reaction condition: 2-adamantanone 0.1 mmol, cat. 3 mg, 30% H_2O_2 (2.0 eq), 1,4-dioxane 3 mL, at 90 °C; Reaction time: ^a15 h, ^b24 h, ^c12 h

表 3 的数据表明,3 种不同配体的一代到三代的锡配合物对金刚烷酮的氧化反应均有较好的催化活性,这说明此类催化剂可以很好的活化金刚烷酮中的羰基 C,增强其亲电性,从而有利于双氧水的亲核进攻,使氧化反应容易进行.在不同催化剂作用下,内酯的选择性均高于 99%,随着催化剂代数的增加,底物的转化率逐渐减少,其中以 1.0G 催化剂的转化率最高,3.0G 配合物的转化数较低,但转化数则显示相反的趋势,3.0G 催化剂的转化数最高,而 1.0G 配合物的转化数较低,这表明高代数树状分子催化剂具有更高的催化效率.这可能与配合物的锡含量以及锡在配合物中的存在状态有关.另外我们发现达到相同的催化效果,对羟基苯甲醛修饰的催化剂需反应 15 h, 2,4-二羟基苯甲醛修饰的催化剂需反应 24 h,而邻羟基苯甲醛修饰的催化剂只需 12 h 就可完成反应.这与邻羟基苯甲醛修饰的催化剂锡含量较

高有直接的关系.

在三代催化剂中,第一代催化剂在同质量下,表现出较好的催化活性,因此以下以第一代锡配合物为催化剂,考察此类催化剂在不同溶剂中对 2-金刚烷酮的催化氧化的反应情况,催化剂重复使用的情况,以及对其它类型的酮的 B-V 氧化反应的催化情况.

2.2.2 溶剂对 2-金刚烷酮的 B-V 氧化反应的影响

溶剂对 2-金刚烷酮的 B-V 反应的影响是比较显著的,在不同的化学溶剂中进行此反应时,催化剂的催化活性有较大的差异,因此我们选取最常见的二氧六环、甲苯、硝基苯、氯苯、乙酸乙酯、二氯乙烷、无水乙醇、无水甲醇和四氢呋喃等有机溶剂,考察了 3 种配体的第一代锡配合物对不同溶剂中 2-金刚烷酮的 B-V 氧化反应的催化情况(表 4).

Table 4 Catalytic oxidation of 2-adamantanone in different solvents

Entry	Solvent	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Conv. (%), Sele. (%)		
			HBA-Sn(II) ^a	DHBA-Sn(II) ^b	SA-Sn(II) ^c
1	1,4-Dioxane	90	99,100	99,100	99,100
2	Toluene	90	19,91	17,95	22,95
3	Nitrobenzene	90	70,99	75,99	79,99
4	Chlorobenzene	90	18,90	20,95	23,95
5	Ethylacetate	70	73,96	77,96	76,96
6	1,2-Dichloroethane	70	82,99	84,99	86,99
7	Ethanol	70	72,99	83,99	83,99
8	Acetonitrile	70	28,92	25,95	28,95
9	Methanol	50	25,92	21,95	22,95
10	THF	50	43,93	42,96	45,96

Condition: 2-adamantanone 0.1 mmol, Cat. 3 mg, 30% H_2O_2 (2 eq), solvent 3 mL; Reaction time: ^a15 h, ^b24 h, ^c12 h

结果发现,只有以二氧六环为溶剂时,底物转化率和产物选择性均达到 99% 以上,在硝基苯、乙酸乙酯、二氯乙烷和无水乙醇中,底物转化率可达到 75% 左右,产物选择性可达到 95% 以上,在甲醇和 THF 中,底物转化率和产物选择性均较低,因此二氧六环是 2-金刚烷酮的 B-V 反应的最佳溶剂,但从环保和经济的角度讲,将乙醇做为反应的溶剂也是不错的选择。

2.2.3 催化剂的重复利用

选择 P-PAMAM-SA (1.0G)-Sn(II) 为催化剂,在相同反应条件下,考察此催化剂对金刚烷酮 B-V 氧化反应的重复使用的催化性能,所得结果见图 2。

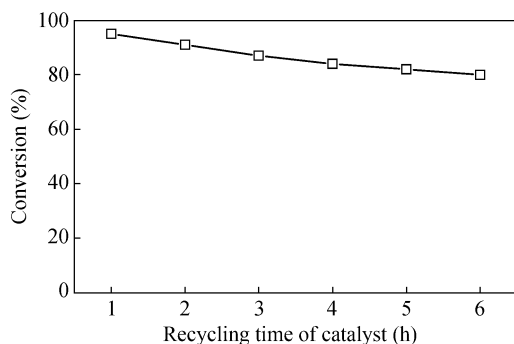


Fig. 2 The effect of recycling times on the conversion
Condition: substrate 0.1 mmol, 30% H_2O_2 (2 eq), Cat. 3 mg, 1,4-dioxane 3 mL, 12 h at 90 $^{\circ}\text{C}$.

研究发现,在相同的反应条件下,催化剂重复使用 6 次以后,催化活性降低了 20% (底物转化率为 80%),而且催化剂的活性在前 3 次的重复利用中降低的较多,在后 3 次的重复利用中降低的较少. 这表明氧化过程中催化剂中的锡离子流失掉一定量后,催化剂变得相对稳定,具有一定的重复利用价值。







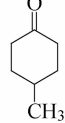
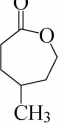

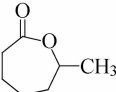
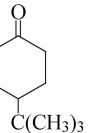
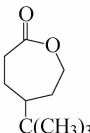
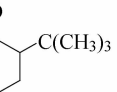
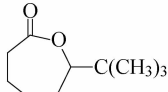
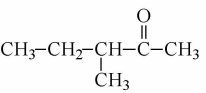
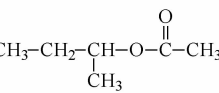
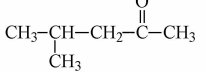
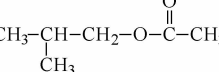
2.2.4 对其它酮的催化氧化反应研究

除了 2-金刚烷酮,另外一些酮在这个反应体系中也会被氧化成相应的酯或内酯,但溶剂对底物的转化率和产物的选择性影响较大,反应结果如表 5 所示。

研究结果显示,在此类催化剂作用下,除 2-金刚烷酮外,环戊酮、环己酮、4-甲基环己酮、2-甲基环己酮、4-叔丁基环己酮、2-叔丁基环己酮、3-甲基-2-戊酮和 4-甲基-2-戊酮也可以被 30% H_2O_2 氧化而发生 B-V 反应,其中除 2-甲基环己酮和 2-叔丁基环己酮外,其余底物的转化率和产物选择性都较高。

环戊酮容易被氧化,是由于五元环环内角小于四面体角,具有扩环趋向,容易形成无张力的六元环,因此催化剂对环戊酮表现出较好的催化活性. 而环己酮的转化率不如环戊酮的原因是由于环己酮本身为稳定的六元环,不易发生反应生成七元环. 对于甲基和叔丁基取代的环己酮,由于烷基具有供电子效应,而用此类催化剂催化 B-V 反应时,Sn 要与底物中的羰基氧原子发生配位而活化羰基. 在这个过程中,羰基氧原子作为配合物中的供电子方,如果能增加羰基氧原子上的电子云密度,将更有利于缺电子方的 Sn 与其配位. 而六元环上强供电子的甲基和叔丁基则刚好能满足这个条件,虽然诱导效应的传递有限,但毕竟将会对羰基的活化起到一定的作用,所以相同条件下,4-甲基环己酮和 4-叔丁基环己酮的转化率明显高于环己酮,由于叔丁基的供电子效应大于甲基的供电子效应,所以,4-叔丁基环己酮的转化率略高于 4-甲基环己酮. 对于 2-甲基环己酮和 2-叔丁基环己酮的氧化,由于酮羰基邻位具有较大的空间位阻而不利于氧化剂进攻羰基碳,从而导致其转

Table 5 B-V oxidation of several ketones catalyzed by (1.0G)-Sn(II)

Substrate	Solvent	Conv.(%), Sele.(%)			Product
		HBA-Sn(II) ^{[20]a}	DHBA-Sn(II) ^b	SA-Sn(II) ^c	
	1,4-Dioxane ^d	99, 100	99, 100	99, 100	
	1,2-Dichloroethane	92, 100	90, 100	99, 100	
	1,2-Dichloroethane	63, 100	81, 100	80, 100	
	Ethanol	90, 100	87, 100	93, 100	
	Ethanol	30, 95	22, 94	35, 96	
	Ethanol	95, 100	90, 100	96, 100	
	Ethanol	17, 95	9, 90	23, 91	
	Chorobenzene	99, 100	97, 100	98, 100	
	Chorobenzene	99, 100	96, 100	98, 100	

Condition: substrate 0.1 mmol, 30% H₂O₂ (2 eq), Cat. 3 mg, solvent 3 mL, at 70 °C. Reaction time: ^a15 h, ^b24 h, ^c12 h;

^d The oxidation reactions was carried out at 90 °C.

化率远远低于 4-甲基环己酮和 4-叔丁基环己酮。由于甲基的空间位阻小于叔丁基,所以 2-甲基环己酮的转化率略高于 2-叔丁基环己酮。对于取代的脂肪族直链酮 3-甲基-2-戊酮和 4-甲基-2-戊酮,由于羰基碳和羰基氧上的空间位阻均很小,所以得到较高的转化率。除 2-甲基环己酮和 2-叔丁基环己酮氧化的内酯的选择性均达到 90% 外,其它酮氧化的酯或内酯的选择性均达到 99%。

我们对在只有 P-PAMAM 和只有相应的配体 P-PAMAM-SA,以及只有 SnCl₂·2H₂O 存在下,30% H₂O₂ 氧化的酮的 B-V 氧化反应进行了考察,结果证明在这些化合物存在下,和无催化剂催化下 H₂O₂ 氧化的酮的 B-V 氧化反应的结果相同,均不能使酮转化为相应的酯和内酯。这充分说明对酮的 B-V 氧化反应具有催化活性的是氯球负载的

树状高分子金属 Sn 配合物。

3 结论

通过固相合成方法,成功地将聚酰胺-胺树状分子接枝到氯球上,对树状分子外围的氨基分别用 DHBA 和 SA 进行修饰,合成了两类共计 6 个金属 Sn 配合物。用 IR, ICP 和 XPS 等手段对配体和配合物的结构进行了表征,并将这些锡配合物用于酮的 B-V 氧化反应的催化剂,研究其催化性能。结果表明以 DHBA 和 SA 为配体的催化剂具有以 HBA 为配体的催化剂相似的高催化活性,底物的转化率和所得产物选择性均较高。我们对 3 种不同配体的催化剂进行比较发现,邻羟基苯甲醛修饰的配合物具有较高的金属含量,在相同的反应条件下,完成反应所需时间最短,是此体系

中最佳的催化剂. 这说明配体的不同不仅影响催化剂的锡含量,同时也影响催化剂的催化活性.

此催化氧化体系以有机高分子氯球做树状分子的载体,实现了合成的固相化,使催化剂的制备方法简单且可重复利用,减少了锡的使用量和反应废物的排放;以环境友好低浓度 H_2O_2 为氧化

剂,使用安全,副产物无害;此氧化体系适用范围较广,既适用于环酮的氧化,也适用于链状脂肪酮的氧化,底物转化率和产物选择性较高,且具有反应时间短、反应条件温和的优点,在药物中间体合成和天然药物的合成中,该氧化体系具有潜在应用价值.

REFERENCES

- 1 Baeyer A, Villiger V. *Ber Dtsch Chem Ges*, 1899, 32:3625 ~ 3633
- 2 Baeye A, Villiger V. *Ber Dtsch Chem Ges*, 1900, 33:858 ~ 864
- 3 Brink G J, Arends I W C E, Sheldon R A. *Chem Rev*, 2004, 104:4105 ~ 4124
- 4 Sanchidrián C J, Ruiz J R. *Tetrahedron*, 2008, 64:2011 ~ 2026
- 5 Kawabata T, Fujisaki N, Shishido T, Nomura K, Sano T, Takehira K. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, 253:279 ~ 289
- 6 Kawabata T, Ohishi Y, Itsuki S, Fujisaki N, Shishido T, Takaki K, Zhang Q, Wang Y, Takehira K. *J Mol Catal A: Chem*, 2005, 236:99 ~ 106
- 7 Dutta B, Jana S, Bhunia S, Honda H, Koner S. *Appl Catal A: General*, 2010, 38:90 ~ 98
- 8 Alegria E C B A, Martins L M D R S, Kirillova M V, Pombeiro A J L. *Appl Catal A: General*, 2012, 443-444:27 ~ 32
- 9 Xu H J, Zhu F F, Shen Y Y, Wan X, Feng Y S. *Tetrahedron*, 2012, 68:4145 ~ 4151
- 10 Chrobok A, Baj S, Pudlo W, Jarzebski A. *Appl Catal A: General*, 2009, 366:22 ~ 28
- 11 Chen C X, Peng J S, Li B, Wang L L. *Catal Lett*, 2009, 131:618 ~ 623
- 12 Kotlewska A J, Rantwijk F V, Sheldon R A, Arends I. W C E. *Green Chem*, 2011, 13:2154 ~ 2160
- 13 Steffen R A, Teixeira S, Sepulveda I J, Rinaldi R, Schuchardt U. *J Mol Catal A: Chem*, 2008, 287:40 ~ 43
- 14 Corma A, Nemeth L T, Renz M, Valencía S. *Nature*, 2001, 26(412):423 ~ 425
- 15 Corma A, Nemeth L T, Renz M. *J Catal*, 2003, 219:242 ~ 246
- 16 Lei Z Q, Wei L L, Ma G F. *Catal Commu*, 2008, 9:2467-2469
- 17 Zhang Q H, Wang S F, Lei Z Q. *Chinese Chemical Letters*, 2007, 18:4 ~ 6
- 18 Lei Z Q, Zhang Q H, Luo J J, He X Y. *Tetrahedron Letters*, 2005, 46:3505 ~ 3508
- 19 Li C L, Wang J Q, Yang Z W, Hu Z A, Lei Z Q. *Cata Commun*, 2007, 8:1202 ~ 1208
- 20 Li C L, Yang Z W, Wu S, Lei Z Q. *React & Funct Polym*, 2007, 67:53 ~ 59
- 21 Lei Z Q, Ma G F, Jia C G. *Catal Commun*, 2007, 8:305 ~ 309
- 22 Lei Z Q, Ma G F, Wei L L, Yang Q L, Su B T. *Catal Lett*, 2008, 124:330 ~ 333
- 23 Li C L, Lei Z Q, Ma H C, Wu S, Sun Q S. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2012, 33(7):983 ~ 989
- 24 Yang Z W, Kang Q X, Ma H C, Li C L, Lei Z Q. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, 213:169 ~ 176

SYNTHESIS AND CATALYTIC PROPERTIES OF FUNCTIONAL DENDRITIC TIN COMPLEXES FOR BAEYER-VILLIGER OXIDATION OF KETONES

Cui-lin Li¹, Zi-qiang Lei², Heng-chang Mang²

(¹ Colloge of Chemical Engineering, Gansu Lianhe University, Lanzhou 730000)

(² Colloge of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract Different generations of polyamidoamine dendrimers were successfully incorporated to chloromethyl polystyrene through solid phase synthesis methodology. The peripheral amino groups on these dendrimers have been modified by 2,4-dihydroxybenzaldehyde and salicylaldehyde, respectively. Then the ligands reacted with $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to obtained chloromethyl polystyrene supported dendritic Sn complexes. The ligands and complexes were well characterized by IR, ICP and XPS. The complexes as heterogeneous catalysts show promising catalytic activities for the Baeyer-Villiger oxidation of cyclic and acyclic ketones with 30% hydrogen peroxide. 2-Adamantanone, cyclopentanone, 4-methylcyclohexanone, 4-tert-butylcyclohexanone, 3-methyl-2-pentanone and 4-methyl-2-pentanone have all been oxidized in a reaction catalyzed by these complexes at 70 ~ 90 °C in different organic solvents, affording the corresponding lactones or esters with high conversion (>87%) and selectivity (>99%). Compared to the Baeyer-Villiger oxidation of ketones using complexes with different ligands (4-hydroxybenzaldehyde, 2,4-dihydroxybenzaldehyde and salicylaldehyde), it was discovered that ligands played a vital role in metal loadings and the catalytic activity of the complexes. Among them, salicylaldehyde modified complexes were found to be the optimum catalysts as they had the highest tin content. The catalysts could be obtained in a simple and efficient manner using environmentally friendly oxidant under mild reaction condition. Moreover, the catalysts can be recycled for several times without losing significantly the catalytic activity.

Keywords Dendrimer, Sn complex, Baeyer-Villiger oxidation, Hydrogen peroxide