

·研究简报·

聚苯乙烯键合麻黄碱-Co(Ⅱ)络合物 对烯烃环氧化反应的催化作用*

刘庆艳 刘必前 何纪纲**

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

关键词 环氧化, 分子氧, 烯烃, 醛, 高分子催化剂

烯烃的环氧化反应是将烯烃进行氧化转化的重要反应^[1]. 由于高分子催化剂具有与反应物、产物易分离, 可多次反复使用等特点, 使其在实际的连续化生产中具有比均相催化剂更大的优势. 目前使用聚合物催化剂催化烯烃环氧化反应的报道很少. Binod 等人制备了聚合物负载的 Mn(Ⅲ)-Salen 络合物, 以亚碘酰苯为氧化剂研究了不同烯烃的环氧化反应^[2,3], 但产率不高. 近年来以过渡金属络合物为催化剂用氧气对烯烃进行环氧化反应受到了有机化学家们的关注. Mukaiyama 和 Katsuki 小组的研究表明在醛存在的条件下可以发生烯烃的环氧化反应^[4,5]. Javed 等人发现许多含 N、O 配位原子的化合物是这类环氧化反应很好的催化剂配体^[6,7]. 本工作是将含 N、O 配位原子的麻黄碱与氯甲基聚苯乙烯小球反应合成聚合物配体, 再与 CoCl₂ 反应制成新的高分子金属络合物作为烯烃环氧化反应的催化剂, 并研究了它的催化性能. 实验结果表明, 该高分子金属络合物对烯烃的环氧化反应是一种在温和条件下使用的稳定的、高活性和高选择性的催化剂.

1 试剂及仪器

氯甲基聚苯乙烯小球由南开大学化学系提供. 麻黄碱由盐酸麻黄碱中和后重结晶制得. CoCl₂ 使用前需脱水处理. 上海分析仪器厂生产的 103 气相色谱仪, VARIAN UNITY200 200MHz 核磁共振仪.

2 高分子配体(CPSE)的合成

将氯甲基聚苯乙烯小球在甲苯中浸泡使其溶胀后, 加入一定量麻黄碱和无水 K₂CO₃, 回流 30h, 停止反应后用水、甲醇、四氢呋喃、甲醇洗涤, 产物烘干得白色粉末. 元素分析测定氮含量.

在配体合成的过程中我们发现氯甲基聚苯乙烯小球的交联度对引入配位功能基团的浓度有较大影响.

从表 1 中可以看出, 尽管当交联度为 2%、8%、12%、20% 时氯球中氮含量相差不多,

* 1996-01-24 收稿; 1996-05-29 修回; ** 通讯联系人

Table 1 Results of the synthesis of chloromethyl polystyrene(CMPS) bound ephedrine

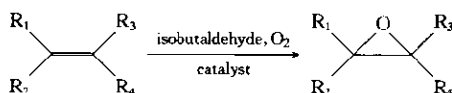
Crosslinking CMPS(%)	2	8	12	20
Content of chloride in CMPS(mmol/g)	1.8	2.25	1.55	2.05
Content of nitrogen in polymer ligand(mmol/g)	1.15	1.2	1.15	0.2

但交联剂含量为 20% 时, 氯的转化率很低. 这可能是由于高交联度的氯球不易溶胀, 没有足够的空间使麻黄碱与氯甲基反应, 因此所得的配体氮含量很低.

3 高分子催化剂(CPSE-Co)的合成

称取高分子载体(交联度 12%, 氯含量 1.55mmol/g 的氯甲基化聚苯乙烯), 一定比例的无水 CoCl_2 ($\text{N/Co} = 2:1$) 及 20 ml 乙腈加入到烧瓶中, 在氮气保护下搅拌反应后, 过滤、烘干得蓝绿色粉末.

4 环氧化反应



常压下反应瓶用油浴恒温, 与贮有氧气的恒压气体量管接通, 将底物、溶剂、催化剂加入反应瓶中. 反应系统用氧气冲洗数次后, 磁力搅拌反应, 以氧气的吸收量记录反应过程. 反应完毕加入二氯乙烷稀释, 用碳酸氢钠水溶液及水洗至中性, 有机层用硫酸钠干燥后移去溶剂, 经硅胶柱色谱得到环氧化产物.

表 2 给出了不同烯烃在使用该催化剂时环氧化反应过程中的吸氧初速度. 从表中看出, CPSE-Co 作为催化剂对链烯、环烯都有很好的催化活性. 产物经色谱分析, 转化率接近 100%, 选择性大于 90%. Trans-stilbene 的环氧化产物经柱色谱分离后, 以 d_6 -丙酮作溶剂进行 NMR 表征, 在 $\delta = 3.9$ 和 $\delta = 7.4$ 处各有一单峰, 氢原子比为 1:5, 证明为 epoxy-stilbene.

Table 2 Initial rate in the epoxidation of different olefins

Substrate	Stilbene	Allyl glycidyl ether	Cyclohexene	1-decene
Reaction time(ml/min)	0.65	2.38	1.12	1.30

Conditions; catalyst: CPSE-Co, 0.1g(Co, 0.05mmol); substrate; 2mmol;

Solvent: 1,2-dichloroethane, 10ml; reaction temperature: 40°C; oxygene pressure: $1 \times 10^5 \text{ Pa}$

实验中发现反应温度对转化率有很大影响, 但对选择性没有影响. 图 1 为转化率与反应温度关系曲线. 在 40°C 时, stilbene 的转化率最高.

图 2 为配位原子在载体上的浓度对反应的影响. 我们以麻黄碱与载体上氯原子摩尔比为 1:1、1:2、1:3 得到三种不同氮含量的配体, 实验发现 1:2 时所得催化剂活性较高, 所以配体在载体上的浓度存在一个最佳值, 过大或过小催化效果都不好.

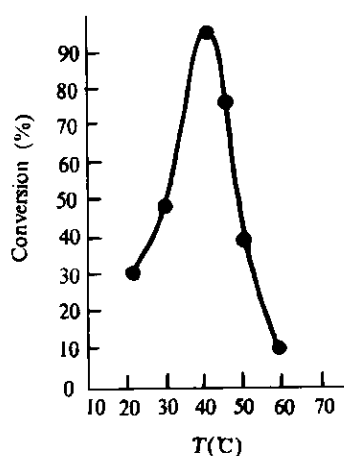


Fig. 1 Relationship between conversion and reaction temperature

Conditions: Catalyst: CPSE-Co, 0.5g (Co, 0.25mmol); Stilbene: 5mmol; Isobutaldehyde: 10mmol; 1,2-dichloroethane: 20ml; oxygen pressure: 1×10^5 Pa; Reaction time: 6h

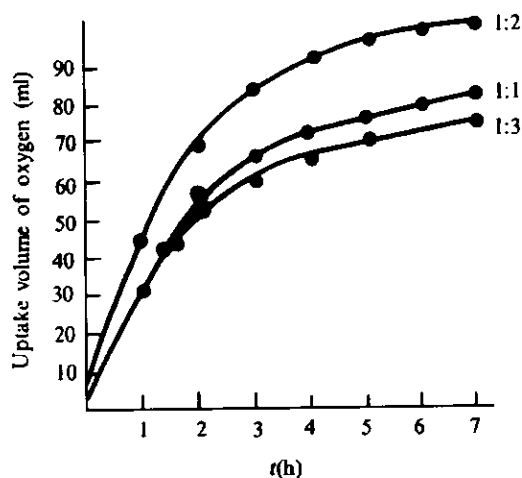


Fig. 2 Influence of concentration of ligand in the supporter on the reaction rate and conversion

Conditions: Reaction temperature: 40°C; Others the same as Fig. 1

该催化剂至少可重复使用 5 次,通过柱色谱分离证明 5 次反应转化率均可达 100%。

致谢 感谢南开大学的李宏教授提供氯甲基化聚苯乙烯小球。

REFERENCES

- 1 Kong Fanzuo(孔繁祚). Chemistry(化学通报), 1985, 11: 35~42
- 2 Binod B. De, Braj B. Lohray, Pradeep K. Dhal. Tetrahedron Letters, 1993, 34(14): 2371~2374
- 3 Binod B. De, Braj B. Lohray, Swaminathan Sivaram et al. Macromolecules, 1994, 27(6): 1291~1296
- 4 Yamada, T, Takai T, Rhode, O, et al. Chemistry Letters, 1991, 1~4
- 5 Ryo Irie, Yoshio Ito, Tsutomu Katsuki. Tetrahedron Letters, 1991, 32: 6891~6894
- 6 Beena Bhatia, Javed Iqbal. Tetrahedron letters, 1992, 33: 7961~7985
- 7 Javed Iqbal, Beena Bhatia, Naresh k. Nayyar. Tetrahedron, 1991, 47: 6457~6468

PREPARATION OF POLYMER SUPPORTED TRANSITION METAL COMPLEXES AND THEIR CATALYTIC BEHAVIOR IN THE EPOXIDATION OF OLEFINS

LIU Qingyan, LIU Biquan, HE Jigang

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract Novel polymer supported transition metal complexes-chloromethyl polystyrene bound ephedrine cobalt (II) were synthesized (abbreviated as CPSE-Co). The catalytic activity of these complexes was evaluated in terms of their ability to oxidize different olefins in the presence of isobutaldehyde. Reaction temperature and concentration of active center in the catalyst have great influence on the reaction rate. Trans-stilbene could be converted quantitatively to epoxy-stilbene in 6hrs at 40℃ and the selectivity was over 90%. The catalyst could be recycled at least 5 times without loss of activity. CPSE-Co complexes are highly active, selective and stable catalysts for the epoxidation of olefins.

Key words Epoxidation, Molecular oxygen, Olefin, Aldehyde, Polymeric catalyst