

新型手性钌络合物的合成、表征及其催化不对称环氧化

邹 威 章 慧* 黄永清 李岩云 董振荣 高景星

(厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘 要 合成了一系列含手性联吡啶的钌()络合物,并对其进行了 IR、UV-Vis、CD、电导率等表征。初步考察了其对于苯乙烯的不对称催化环氧化性能,获得最高达 60% 的 e. e. 值。

关键词 手性 联吡啶 钌()络合物 不对称催化环氧化

Synthesis, Characterization and Asymmetric Catalytic Epoxidation of Novel Chiral Ruthenium() Complexes

Zou Wei, Zhang Hui*, Huang Yongqing, Li Yanyun, Dong Zhenrong, Gao Jingxing

(Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Some Ru() complexes with chiral bipyridine have been prepared. The characterization of the complexes was accomplished by IR, UV-vis, CD spectral studies and conductance measurements. The asymmetric epoxidation catalyzed by the complexes was examined with styrene, giving the enantiomeric excess up to 60%.

Key words Chirality, Bipyridine, Ru() complexes, Asymmetric catalytic epoxidation

手性环氧化物是一类用途极广的有机化工原料和中间体,它们在合成食品添加剂、药物、杀虫剂和昆虫信息素等方面具有广泛的应用。实现手性环氧化物合成的主要方法有化学拆分、手性源合成和不对称催化等,其中不对称催化环氧化是环境友好、经济且有效的方法。在温和条件下实现烯烃的直接不对称催化环氧化已成为近年来化学家们追求的目标之一。

1984 年 Balavoine 首先将 Ru-bipy-NaIO₄ 体系应用于催化一系列烯烃的环氧化反应,获得最高达 83% 的环氧化产率^[1]。2002 年 Pezet 等以双手性中心的 Ru-联吡啶络合物为催化剂开展了不对称催化环氧化研究,获得了迄今为止类似手性钌催化体系的最好转化率(>99%)和 e. e. 值(94%)^[2],但是其所用手性催化剂较难合成,且手性配体价格昂贵。

最近笔者合成了几种未见报道的含手性联吡啶配体的手性钌()络合物,对其进行了 IR、UV-Vis、CD 和电导率测定等表征,还初步考察了其不对称催化环氧化性能。图 1 示出其中一些手性钌络合物的可能结构。

1 仪器及试剂

JASCO J-810 型圆二色光谱仪、UV-2501PC 紫外-可见分光光度计、GC-102 气相色谱仪(配置 CP-Chirasil-Dex CB 手性柱)、AVATAR Thermo Nicolet 型远红外光谱仪、DDS-11A 型电导率仪。手性联吡啶按文献[3,4]方法合成,[RuCl₂(Me₂SO)₄]按文献[5]方法合成。苯乙烯使用前经标准方法处

邹 威 男,25 岁,硕士生,现从事手性钌络合物的不对称催化环氧化研究。 *联系人, E-mail: huizhang@jingxian.xmu.edu.cn
国家自然科学基金(20171037,20073034)和福建省自然科学基金(2002F016,C0020001)资助项目

理^[6]。手性环氧苯乙烷、2,6-吡啶二甲酸(H₂pydic)、PhI(OAc)₂等均为进口试剂,使用前未经进一步纯化。

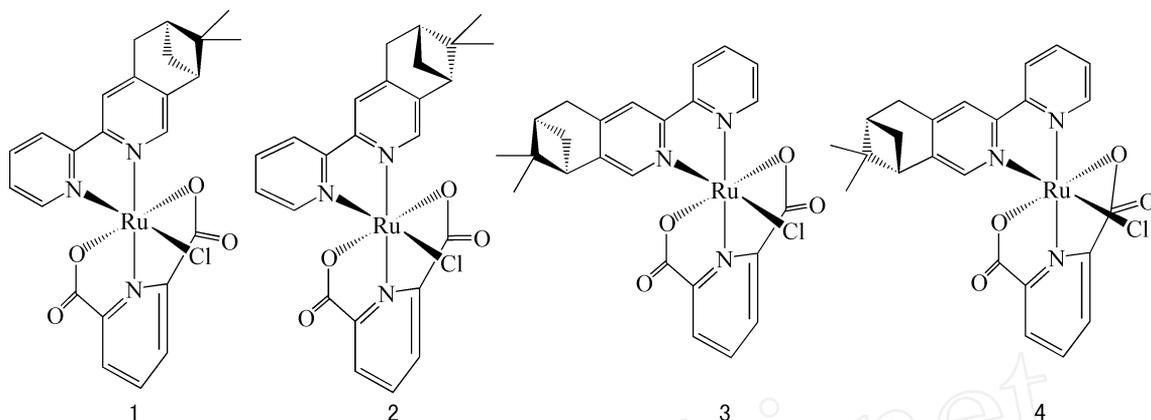


图1 含手性多联吡啶的几种钌络合物的可能结构

Fig. 1 Proposed structures for some Ru complexes with chiral bipyridine

2 合成

络合物 1~4 采用与文献[7]类似的方法合成:将 [RuCl₂(Me₂SO)₄] 和手性联吡啶溶于甲醇,在惰性气氛下加入到 Na₂pydic 溶液中,60 °C 下搅拌反应 1h,溶液逐渐由浅黄变至暗红,减压蒸发除去溶剂,过柱分离,得到产物为暗红色固体。

3 表征

对上述制备的手性钌络合物进行了 IR、UV-Vis、CD 和电导率测定等初步表征。图 2 示出一对 [RuCl(pydic)(L*)] 络合物的 CD 谱图。两种络合物的 CD 曲线大致呈镜象对称。

络合物的中红外及远红外光谱(CsI 压片)显示,1624cm⁻¹处出现很强的羧基吸收峰,619cm⁻¹、1363cm⁻¹处为吡啶环的特征吸收;341cm⁻¹、315cm⁻¹处出现 Ru—Cl 的特征吸收,467cm⁻¹处有 Ru—配体的特征吸收。紫外可见吸收光谱表征以 [RuCl(pydic)(L*)][L* = (+)-4,5-pinenobipy] 为例,在 291nm(ε = 11029)和 260.5nm(ε = 10013),324nm(sh, ε = 6002)处为配体的 π→π* 跃迁,而在 385nm(ε = 2533)和 468nm(sh, ε = 961)处的吸收可能为 MLCT 跃迁,以上紫外可见光谱与 CD 光谱的吸收基本一致。在水溶液中测得

[RuCl(pydic)((+)-4,5-pinenobipy)]和 [RuCl(pydic)((-)-4,5-pinenobipy)]的摩尔电导率分别为 18.27 和 17.88 S cm² mol⁻¹,与文献[8]的参考值对照可知这两种络合物均为中性物质。

4 不对称催化环氧化反应和手性产物分析

以合成的手性 Ru(II)络合物为催化剂,CH₂Cl₂为溶剂,苯乙烯为底物,醋酸碘苯为氧化剂,癸烷

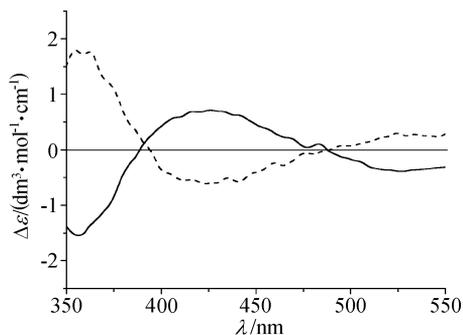


图2 一对 [RuCl(pydic)(L*)] 络合物甲醇溶液的 CD 光谱

Fig. 2 CD spectra of a pair of [RuCl(pydic)(L*)] in methanol
L* = (+)-4,5-pinenobipy (—);
L* = (-)-4,5-pinenobipy (---)

为内标,在室温和惰性气氛下搅拌反应 3d。产物经处理后在 GC-102 气相色谱仪上采用 CP-Chirasil-Dex CB 手性柱分析手性产物环氧苯乙烷的收率和 e. e. 值(表 1)。

表 1 手性钌络合物催化的苯乙烯不对称环氧化反应
Tab. 1 Asymmetric catalytic epoxidation of styrene with chiral ruthenium complexes

实验	催化剂 ^a	T/	收率 ^b / %	环氧苯乙烷	
				e. e. / %	选择性/ %
	1,3	25	25.8	60	68
	2,4	25	64.0	46	66

a 催化时所用 Ru 络合物可能为几种异构体的混合物; b 专指手性环氧苯乙烷的产率

5 结论

本文中手性 Ru 络合物的合成较为简便,它们易溶于水、甲醇、乙醇等极性溶剂,见光不易分解,同时它们作为手性催化剂在较温和的催化条件下初步获得了较好的环氧化收率和 e. e. 值。

虽然已经用柱色谱方法分离提纯了所得络合物,但还无法明确各个分离组分所对应的构型,也由于这些络合物的容易潮解给它们的进一步表征造成一定困难。目前上述手性 Ru 络合物催化剂结构的改进、进一步提纯分离和各种不对称催化环氧化条件的实验探索仍在进行之中。

参 考 文 献

- [1] G Balavoine, C Eskenazi, F Meunier et al. *Tetrahed. Lett.*, 1984, 25: 3187 ~ 3190.
- [2] F Pezet, H Ait-Haddou, J C Daran et al. *Chem. Commun.*, 2002: 510 ~ 511.
- [3] H M Üner, A von Zelewsky, H Stoeckil-Evans. *Inorg. Chem.*, 1996, 35: 3931 ~ 3935.
- [4] P Hayoz, A von Zelewsky, H Stoeckil-Evans. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115: 5111 ~ 5114.
- [5] I P Evans, A Spencer, and G Wilkinson. *J. C. S. Dalton Trans.*, 1973: 204 ~ 209.
- [6] W L F Amarego. *Purification of laboratory chemicals*, 4th Ed, Butterworth-Heinemann, 326.
- [7] H Nishiyama, T Shimada, H Itoh et al. *Chem. Commun.*, 1997: 1863 ~ 1864.
- [8] W J Geary. *Coord. Chem. Rev.*, 1971, 7: 81 ~ 122.

补 遗

本刊 2003 年第 8 期 511 ~ 520 页题为“70 年前的创新研究:有机化学反应的电子理论——怀念周厚复老师”一文中所提 1939 年 3 月 23 日周厚复先生与同事及学生在广西宜山小龙江畔郊游时的照片(由中国科学院上海药物研究所丁光生先生提供)。前排坐者从左至右:周厚复*、刘遵宪*、顾嗣康*、钱人元、胡毓庆(蹲下开留声机者)、李连奎*;后排站立者从左至右:顾学民*、李雅芳*、纪纫容、胡女美、许孝同*、丁普生、虞德麟(打*号者均已故)。

