(1*S*,2*S*)-DPEN 修饰的 3%Ir/SiO₂/2TPP 催化苯叉丙酮的不对称加氢

吴佳蔓 蒋和雁 付海燕 陈 华* 李瑞祥 李贤均

(四川大学化学学院, 绿色化学与技术教育部重点实验室, 成都 610064)

摘要: 在温和的条件下制备了负载型 3%(*w*)Ir/SiO₂/2TPP(三苯基膦)催化剂, 并且考察了(1*S*,2*S*)-1,2-二苯基乙二胺[(1*S*,2*S*)-DPEN]作为手性修饰剂对其催化苯叉丙酮不对称加氢反应性能的影响. 结果表明, 手性修饰剂(1*S*,2*S*)-DPEN 的加入, 对苯叉丙酮不对称加氢反应活性和 C=O 加氢的选择性都有很好的促进作用. 经优化条件, 在 40 °C 下, LiOH 浓度为 0.375 mol·L⁻¹ 的甲醇溶液中, 氢气压力为 6 MPa, 反应 8 h 后, 苯叉丙酮的转化率大于 99.0%, 对不饱和醇的选择性大于 99.0%, 不饱和醇的对映选择性(ee)值达到 48.1%.

关键词: 不对称加氢; 负载型催化剂; 手性二胺; 苯叉丙酮; 铱
中图分类号: O643

Asymmetric Hydrogenation of Benzalacetone Catalyzed by (1*S*,2*S*)-DPEN Modified 3%Ir/SiO₂/2TPP Catalysts

WU Jia-Man JIANG He-Yan FU Hai-Yan CHEN Hua* LI Rui-Xiang LI Xian-Jun

(Key Laboratory of Green Chemistry and Technology of the Ministry of Education, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China)

Abstract: The enantioselective hydrogenation of benzalacetone catalyzed by the chiral diamine [(1*S*,2*S*)-1,2-diphenyl-1,2-ethylenediamine] ((1*S*,2*S*)-DPEN) modified 3%(*w*)Ir/SiO₂/2TPP (TPP=triphenylphosphine) was investigated. We found that (1*S*,2*S*)-DPEN could accelerate the rate of the reaction and efficiently increase the selectivity for C=O bond hydrogenation. Under the optimum reaction conditions, a LiOH concentration of 0.375 mol·L⁻¹ in methanol, a reaction temperature of 40 °C, a H₂ pressure of 6.0 MPa and reaction time of 8 h, the conversion of benzalacetone was more than 99.0% and the selectivity for unsaturated alcohol was more than 99.0%. The enantiomeric excess (ee) value of the unsaturated alcohol reached 48.1%.

Key Words: Asymmetric hydrogenation; Supported catalyst; Chiral diamine; Benzalacetone; Iridium

α,β -不饱和醇是合成农药、香料及药物的重要中间体, 从这类化合物出发还可合成多种有用的有机化合物, 所以选择性还原 α,β -不饱和羰基化合物来合成 α,β -不饱和醇显得尤为重要, 一直受到学术界和工业界的关注^[1-4]. 在热力学性能上, 由于 C=O 比 C=C 稳定, 所以 C=O 的加氢比 C=C 的加氢困难^[5-7], 因此在有 C=C 存在时选择性地还原 C=O 制备不饱和醇一直是催化工作者致力研究的课题之

一. Takaya 等^[8]将 IrI-BINAP(联萘二苯磷)催化剂用于催化 α,β -不饱和酮的选择性加氢反应, 生成 α,β -不饱和醇的化学选择性达到 97.0%, 且产物的对映选择性(ee)最好可达到 65%. Noyori 等^[9]发现由 Ru-BINAP-手性二胺-KOH 组成的均相三元体系对简单芳香酮的不对称加氢表现出很好的催化活性和对映选择性, 该催化剂用于催化 α,β -不饱和酮选择性地加氢制备 α,β -不饱和醇也表现出极高的选择

Received: May 6, 2009; Revised: July 27, 2009; Published on Web: September 16, 2009.

*Corresponding author. Email: scuhchen@163.com; Tel: +86-28-85412904.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20272037).

国家自然科学基金(20272037)资助项目

性(>99%), 且羰基还原产物的 ee 值也大于 90%^[10-14].

尽管均相体系具有高催化活性、高选择性、反应条件温和且容易控制的特点, 然而催化剂与产物的分离困难, 催化剂无法实现循环使用, 一直是不对称均相催化过程实现有效应用时有待解决的难题. 而多相体系中催化剂具有易于分离、回收和循环使用的特点. 因此将手性修饰的多相催化剂用于催化 α , β -不饱和化合物加氢制备手性 α , β -不饱和醇已成为不对称催化研究的热点之一. 尽管多相不对称加氢取得了一定成果, 但是能用于此体系的底物和金属还十分有限, 只有当底物、金属、手性修饰剂在一个特定组合下才能实现较好的催化活性和对映选择性. 目前大多数研究都是以简单芳香酮的加氢为研究对象, 对 α , β -不饱和酮的多相不对称催化加氢研究相对较少. Lindner 等^[15-18]将 1,3-双(二苯膦基)丙烷(dppp)与一系列的二胺形成的 $\text{RuCl}_2(\text{dppp})(\text{diamine})$ 配合物键联在聚硅醚上, 用于催化氢化茚酮, 大部分都能达到 100% 产率和大于 99% 的 C=O 双键选择性, 但是催化剂的制备比较繁琐. Baiker 等^[19]用辛可尼定修饰的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮的不对称加氢, 其转化率只有 35%, ee 值仅 14%. Milone 等^[20-23]用 Au/FeOOH 、 $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化 α , β -不饱和羰基化合物选择性加氢, 生成不饱和醇的选择性达 55%–65%, 但是无对映选择性. 2007 年本课题组报道^[24]的用负载型催化剂 $\text{Ru}-\text{TPP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化茚酮的不对称加氢反应转化率达到 99%, 对羰基加氢的选择性大于 98%, 不饱和醇的光学纯度值为 47%. 在金属的使用方面, 文献^[24]用到的是金属钌, 目前利用金属铱进行不对称加氢反应的大多是氢转移反应, 而将铱用于多相不对称加氢反应并且取得较好结果的报道还很少. Mario 等^[25]用 $\text{Ir}/\text{H}-\beta$ 型催化剂催化不饱和酮的选择性加氢反应, 其转化率最高达到 98%, 而化学选择性只有 71%, 无对映选择性. 2008 年本课题组采用金鸡纳碱修饰的 $\text{Ir}/\text{SiO}_2/2\text{TPP}$ 催化剂催化苯乙酮及其衍生物的不对称加氢, 获得了 95% 的对映选择性^[26].

鉴于 $\text{Ir}/\text{SiO}_2/2\text{TPP}$ 催化剂在催化简单芳香酮化合物苯乙酮及其衍生物的不对称加氢时表现出的良好催化性能, 且未见使用负载型金属 Ir 催化剂催化茚酮的不对称加氢反应的报道, 本着拓展底物的思维, 本文以手性二胺(1*S*,2*S*)-1,2-二苯基乙二胺(DPEN)作为修饰剂, 考察了负载型铱催化剂 3%Ir/ $\text{SiO}_2/2\text{TPP}$ 对 α , β -不饱和酮——茚酮的不对称

加氢反应的催化性能的研究.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

茚酮(>99%, 比利时 Acros 公司), 高纯氢气(>99.9%), 三苯基膦(TPP, 上海化学试剂厂, 工业纯, 重结晶后使用), (1*S*,2*S*)-DPEN(成都丽凯公司, ee>99%), 二氧化硅(100–200 目), 氯铱酸($\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 昆明贵金属研究所), 其它试剂均为分析纯, 未经处理直接使用.

1.2 催化剂的合成

催化剂的制备采用文献报道^[27-31]的方法. 在氮气保护下, 将 0.168 mmol H_2IrCl_6 水溶液加入 30 mL 脱氧的 *i*-PrOH 中, 加入 1 g SiO_2 , 室温搅拌 15 h 后, 加入 0.336 mmol TPP, 继续室温搅拌 5 h, 然后加入甲醛溶液 10 mL, 加热回流 5 h, 冷却后过滤, 固体真空干燥, 得铱含量为 3%(w, 下同)的负载型催化剂 Ir/ $\text{SiO}_2/2\text{TPP}$, 记为 3%Ir/ $\text{SiO}_2/2\text{TPP}$. 催化剂中金属铱的质量分数经 X 射线光电子能谱分析(XPS)测定确认为 3%, 高分辨率透射电镜(HRTEM)测定表明, 制得的催化剂中未发现规整的颗粒, 全部为不定相的团聚体, 并且未发现金属 Ir 的晶格条纹. 在对催化剂的固体核磁 ^{31}P NMR 表征中, 仅发现三组峰, 分别代表 TPP 与金属 Ir 在载体 SiO_2 上的两种作用方式, 和 TPP 在酸性 SiO_2 上的 $\text{P}\cdots\text{Si}$ 强相互作用, 未见膦氧化的新峰, 由此可以证明在催化剂的制备中 TPP 未发生氧化^[26].

1.3 茚酮加氢反应

在带磁力搅拌的 60 mL 不锈钢高压釜中, 加入准确称量的催化剂 3%Ir/ $\text{SiO}_2/2\text{TPP}$, (1*S*,2*S*)-DPEN、LiOH、甲醇和底物茚酮, 反应釜用高纯氢气置换 3 次, 再充入氢气到预定压力后, 加热到预定温度后开始搅拌, 反应结束后, 过滤分离催化剂和反应溶液, 反应液分析底物转化率和产物选择性.

1.4 产物分析

茚酮的加氢反应式如图 1 所示, 其中 A、B 和 C 分别表示茚酮的 C=C 双键加氢产物 4-苯基-2-丁酮, C=C 和 C=O 全加氢产物 4-苯基-2-丁醇和 C=O 加氢产物 4-苯基-3-丁烯-2-醇. α , β -不饱和醇的化学选择性按 $m_{\text{C}}/(m_{\text{A}}+m_{\text{B}}+m_{\text{C}})$ 计算. 茚酮的转化率与产物的化学选择性用 GC-960 型气相色谱仪分析, 色谱柱为 β -CDTM 毛细管柱(Φ 0.25 mm $\times$ 30 m $\times$ 0.15 μm , 美国 Supelco 公司), 色谱柱温

图 1 苯叉丙酮的不对称加氢反应
Fig.1 Asymmetric hydrogenation of benzalacetone

145 ℃, 氢火焰离子化检测器. 产物 α , β -不饱和醇的对映选择性用高效液相色谱分析, 手性 OD-H 柱(25 cm×4.6 mm).

产物的对映选择性根据下式计算得到: $ee(\%) = (I_R - I_S) / (I_R + I_S) \times 100\%$. R , S 分别表示左旋光和右旋光.

2 结果与讨论

2.1 不同碱对反应的影响

首先考察了不同碱金属元素形成的碱对催化性能的影响, 结果见表 1. 由表得, 在没有碱存在的情况下, 催化剂 3%Ir/SiO₂/2TPP 对苯叉丙酮的催化加氢活性极低, 只有 3%的 C=C 加氢产物生成. 而在 KOH、NaOH 或 LiOH 存在时, 可获得高于 97%的转化率, 生成的目标产物 α , β -不饱和醇的选择性大于 98.7%, 同时产物 α , β -不饱和醇的对映选择性则随碱性的减弱而增加, 以碱性最弱的 LiOH 最好, 可获得 48.1%的对映选择性. 这与本课题组报道的 Ir/

SiO₂/2TPP 催化剂催化苯乙酮及其衍生物的不对称加氢^[26]情况类似, 即在碱性稍弱的 LiOH 中, 底物的转化率和产物的对映选择性最高.

以 LiOH 作为碱性添加剂进一步考察碱浓度对催化性能的影响, 结果列于表 2 中. 从表中数据可以看出, 随着 LiOH 浓度的增加, 催化活性增加, 化学选择性和对映选择性也逐渐升高. 当 LiOH 的浓度达到 0.375 mol·L⁻¹ 时, 其活性和选择性均达最好效果, 继续增加 LiOH 的浓度, 转化率和产物的 ee 值基本保持不变.

2.2 不同溶剂的影响

考虑到对 LiOH 和底物的溶解性, 主要考察了以醇作为溶剂时催化性能的变化, 结果见表 3. 从表 3 可以看出, 不同的醇作为溶剂时对反应活性和对映选择性都有较大影响. 在丙醇和异丙醇中, 反应的活性和选择性都较低, 随着溶剂极性的增加, 在乙醇和甲醇中表现出很好的活性和选择性, 其中在甲醇中底物的转化率和产物选择性最好, 底物转化率达到 99.6%, 对 C=O 双键加氢的选择性达到了

表 1 不同碱对苯叉丙酮不对称加氢反应的影响
Table 1 Influence of different bases on the asymmetric hydrogenation of benzalacetone

Base	Conversion (%)	Product distribution(%)			Selectivity (%) ^a	ee(%) ^b	Config. ^c
		A	B	C			
no	3.0	3.0	0	0	0	—	—
KOH	98.2	0.6	0.6	97.0	98.7	34.4	<i>R</i>
NaOH	97.7	1.1	0.0	96.6	98.8	41.1	<i>R</i>
LiOH	99.6	0.7	0.3	98.6	99.0	48.1	<i>R</i>

$n(\text{sub}):n(\text{DPEN}):n(\text{Ir})=220:4:1$; $[\text{MOH}]=0.375 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V(\text{MeOH})=2 \text{ mL}$; $p(\text{H}_2)=6 \text{ MPa}$; 40 ℃; 8 h; ee: enantiomeric excess; a) selectivity for 4-phenyl-3-butene-2-ol determined by GC; b) ee value of 4-phenyl-3-butene-2-ol determined by HPLC with chiral column OD-H. detection, 254 nm light; eluent, $V(\text{hexane}):V(i\text{-PrOH})=98:2$; flow rate, 0.6 mL·min⁻¹; t_R of *R*-(C), 17 min; t_R of *S* isomer, 24 min; c) determined by sign of rotation

表 2 不同碱浓度对苯叉丙酮不对称加氢反应的影响
Table 2 Influence of different base concentrations on the asymmetric hydrogenation of benzalacetone

$c(\text{LiOH})$ (mol·L ⁻¹)	Conversion (%)	Product distribution(%)			Selectivity (%)	ee(%)	Config.
		A	B	C			
0.000	3.0	3.0	0.0	0.0	0.0	—	—
0.065	12.8	6.9	5.9	0.0	0.0	—	—
0.125	57.6	4.3	3.2	50.1	86.9	42.5	<i>R</i>
0.250	98.8	0.3	0.9	97.6	98.9	43.4	<i>R</i>
0.375	99.6	0.7	0.3	98.6	99.0	48.1	<i>R</i>
0.500	98.7	0.8	0.4	97.5	98.8	48.0	<i>R</i>

$n(\text{sub}):n(\text{DPEN}):n(\text{Ir})=220:4:1$; $V(\text{MeOH})=2 \text{ mL}$; $p(\text{H}_2)=6 \text{ MPa}$; 40 ℃; 8 h

表 3 不同溶剂对苯叉丙酮不对称加氢反应的影响
Table 3 Influence of different solvents on the asymmetric hydrogenation of benzalacetone

Solvent	Conversion (%)	Product distribution (%)			Selectivity (%)	ee (%)	Config.
		A	B	C			
<i>i</i> -PrOH	24.2	1.7	5.8	16.7	68.9	26.4	<i>R</i>
<i>n</i> -PrOH	53.5	10.9	0.0	42.6	79.7	23.5	<i>R</i>
EtOH	98.8	0.7	0.6	97.5	98.7	44.6	<i>R</i>
MeOH	99.6	0.7	0.3	98.6	99.0	48.1	<i>R</i>
MeOH/H ₂ O ^a	25.4	12.2	0.0	13.2	52.0	41.6	<i>R</i>

n(sub):*n*(DPEN):*n*(Ir)=220:4:1; [LiOH]=0.375 mol·L⁻¹; solvent: 2 mL; *p*(H₂)=6 MPa; 40 °C; 8 h. a) *V*_{MeOH}:*V*_{H₂O}=3:1

99.0%, 以及相对较高的对映选择性(48.1%). 这可能是由于随着溶剂醇极性的增加, 对 LiOH 的溶解性增加, 使其能更好地发挥作用, 因此进一步考察了在甲醇中加入 H₂O(*V*_{MeOH}/*V*_{H₂O}=3:1)作为溶剂, 结果活性和选择性均大幅下降, 底物的转化率仅 25.4%, C=O 双键加氢的选择性只有约 52.0%, 对映选择性也下降到 41.6%, 表明水对催化剂的活性和选择性都会带来严重的不利影响, 这可能是水的存在不利于反应底物, 并与作为修饰剂的 DPEN 的溶解有关. 这与 Ru-TPP/ γ -Al₂O₃ 催化苯叉丙酮的不对称加氢反应时异丙醇表现出最好的活性和选择性^[24]的结果有所区别. 这可能是因为在多相不对称加氢中溶剂-底物-催化剂-手性修饰剂之间的作用是一个复杂的过程, 改变其中任何一个元素, 其他的元素都会有所变化. 底物在不同溶剂中的溶解度、溶剂与修饰剂、溶剂与载体、溶剂与底物在催化剂表面的竞争吸附等的不同作用都可能会影响催化活性和对映选择性.

2.3 苯叉丙酮加氢中氢的来源

在羰基化合物的加氢反应中, 异丙醇的碱溶液往往作为氢转移试剂使用, 而本文所研究的催化剂体系在异丙醇溶液中的反应活性很差(表 3), 在甲醇溶液中表现出很好的活性和选择性, 一般认为甲醇不是氢转移试剂. 为了进一步证实反应体系中氢的来源, 我们设计了下面的实验: 在高压釜中加入同等

量的催化剂, 底物苯叉丙酮, (1*S*,2*S*)-DPEN、LiOH、甲醇, 用 N₂ 置换高压釜 3 次, 再充入氮气到预定压力, 其他条件同上. 在反应 8 h 后证实底物无转化, 由此看出反应体系的氢源不是来源于甲醇, 因此进一步证明了此催化体系不是氢转移反应, 而是以分子氢作为氢源的加氢反应.

2.4 (1*S*,2*S*)-DPEN 浓度的影响

在多相催化的 α , β -不饱和酮加氢反应中, 作为手性修饰剂的胺对反应的活性和选择性均具有重要的影响^[30], 它不仅具有手性诱导作用, 而且可明显加快羰基加氢反应速度. 以 3% Ir/SiO₂/2TPP 作为催化剂时, (1*S*,2*S*)-DPEN 浓度改变对反应的影响也存在类似的情况, 如表 4 所示. 当不添加手性修饰剂(1*S*,2*S*)-DPEN 时, 转化率很低, 仅 20.6%, 且完全没有 C=O 双键选择加氢产物 α , β -不饱和醇的生成. 加入修饰剂后, 随着(1*S*,2*S*)-DPEN 浓度逐渐增加, 其转化率和 α , β -不饱和醇的 ee 值都在逐渐增加, 当浓度达到 6.0×10^{-3} mol·L⁻¹ 时, 其转化率和 ee 值都出现了显著升高, 在此基础上再增加(1*S*,2*S*)-DPEN 浓度对反应的活性和产物分布影响不大, 但产物 ee 值略有增加. 在此条件下想增加手性修饰剂用量达到进一步提高对映选择性的目的未能实现. 这可能是由于当(1*S*,2*S*)-DPEN 浓度达到一定值时, 催化剂中的金属 Ir 原子与 DPEN 完全配位, 形成的 3% Ir/SiO₂/2TPP 活性中心是 C=O 双键选择加氢生成产物 α , β -不饱和醇的关键^[31].

2.5 反应条件的影响

文献报道的 Au/Fe₂O₃ 催化苯叉丙酮的选择性加氢反应在 60 °C 进行^[20]. 本文研究温度对苯叉丙酮不对称加氢生成不饱和醇的影响, 观察到一定规律性, 见表 5. 在温度为 20 °C 时, 底物转化率可达到 49.5%, 反应温度升高到 30 °C 时, 转化率快速增加到 97.0%, 且选择性基本保持不变. 反应温度继续升高, 超过 40 °C 后选择性开始出现下降, 这是由于在较高

表 4 不同浓度的(1*S*,2*S*)-DPEN 对苯叉丙酮不对称加氢反应的影响

Table 4 Influence of (1*S*,2*S*)-DPEN concentration on the asymmetric hydrogenation of benzalacetone

10 ³ c((<i>S,S</i>)-DPEN)/(mol·L ⁻¹)	Conversion (%)	Product distribution (%)			Selectivity (%)	ee (%)	Config.
		A	B	C			
0	20.6	16.8	3.8	0	—	—	—
1.5	65.1	1.3	1.6	62.2	95.5	32.5	<i>R</i>
3	81.0	1.0	1.5	78.5	97.0	40.0	<i>R</i>
6	99.6	0.7	0.3	98.6	99.0	48.1	<i>R</i>
9	99.7	0.7	0.4	98.6	99.0	48.3	<i>R</i>
12	99.7	0.8	0.3	98.6	99.0	48.3	<i>R</i>

n(sub):*n*(DPEN):*n*(Ir)=220:4:1; [LiOH]=0.375 mol·L⁻¹; solvent: 2 mL; *p*(H₂)=6 MPa; 40 °C; 8 h.

表 5 不同温度对苯叉丙酮不对称加氢反应的影响
Table 5 Influence of different temperatures on the asymmetric hydrogenation of benzalacetone

<i>T</i> /℃	Conversion (%)	Product distribution(%)			Selectivity ee(%)	Config.
		A	B	C		
20	49.5	0.2	0.1	49.2	99.5	R
30	97.0	0.4	0.2	96.4	99.4	R
40	99.6	0.7	0.3	98.6	99.0	R
50	99.7	1.6	2.1	96.0	96.3	R

n(sub):*n*(DPEN):*n*(Ir)=220:4:1; [LiOH]=0.375 mol·L⁻¹;
V(MeOH)=2 mL; *p*(H₂)=6 MPa; 8 h

的反应温度下, C=C 双键加氢产物增加, 特别是饱和醇 4-苯基-2-丁醇(化合物 B)的增加明显, 不利于化学选择性. 温度升高也使 C=O 双键加氢时形成的两个对映异构中间体的能级差减小, 所以对映选择性也随之降低.

氢气压力对反应的影响结果列于表 6 中. 随着压力的增加, 有利于 H₂ 在催化剂表面吸附和活化, 因而活性逐渐上升. 当 H₂ 压力达到 4 MPa 时, 反应底物基本转化完全, 而化学选择性受压力影响的变化不大, 但对映选择性则随压力升高而增加, 在 6 MPa 时达到最大, 氢气压力继续增加时, 对映选择性开始下降. 因此, 该催化剂在较高的 H₂ 压力下表现出较好的对映选择性. 这是由于底物苯叉丙酮、DPEN 与氢气在中心金属表面存在一个竞争吸附的关系, 当氢气压力较低时, 底物的吸附量很小, 随着氢气压力的升高, 底物吸附量增加, 当氢气的压力进一步升高, 底物、DPEN、H₂ 完全吸附在中心金属周围, 得到相对最高的催化剂活性和产物选择性.

表 7 为不同时间对苯叉丙酮不对称加氢反应的影响, 由表 7 中的数据可以看出, 随反应时间的延长, 转化率和选择性均呈增加趋势, 特别是反应时间由 6 h 增加到 8 h 时, 底物转化率增加了一倍以上, 表明此催化剂活性物种的形成需要较长的时间. 可

表 6 不同压力对苯叉丙酮不对称加氢反应的影响
Table 6 Influence of different pressures on the asymmetric hydrogenation of benzalacetone

<i>p</i> (H ₂)/MPa	Conversion (%)	Product distribution(%)			Selectivity ee(%)	Config.
		A	B	C		
3	88.5	0.6	0.3	87.6	99.0	R
4	99.3	0.2	0.5	98.6	99.3	R
5	99.6	0.7	0.3	98.6	99.0	R
6	99.6	0.7	0.3	98.6	99.0	R
7	99.9	0.2	0.8	98.9	99.0	R

n(sub):*n*(DPEN):*n*(Ir)=220:4:1; [LiOH]=0.375 mol·L⁻¹;
V(MeOH)=2 mL; 40 ℃; 8 h

表 7 不同时间对苯叉丙酮不对称加氢反应的影响
Table 7 Influence of different time on the asymmetric hydrogenation of benzalacetone

<i>t</i> /h	Conversion (%)	Product distribution(%)			Selectivity ee(%)	Config.
		A	B	C		
4	26.2	0.5	0.7	25.0	95.7	R
6	46.3	0.7	1.1	44.5	96.1	R
8	99.6	0.7	0.3	98.6	99.0	R

n(sub):*n*(DPEN):*n*(Ir)=220:4:1; [LiOH]=0.375 mol·L⁻¹;
V(MeOH)=2 mL; *p*(H₂)=6 MPa; 40 ℃

以看到在反应 8 h 后转化率就已经超过了 99%, ee 值也达最高值.

2.6 催化剂循环

催化剂 3%Ir/SiO₂/2TPP 催化苯叉丙酮不对称加氢的循环实验结果见表 8. 每次催化剂循环使用时补加相同量的 LiOH 和 (1*S*,2*S*)-DPEN, 经三次循环, 反应的对映选择性变化不大, 但是转化率却明显降低. 由于 LiOH 和 DPEN 的浓度得到保障, 每次循环中催化剂的选择性变化不大, 只是活性快速下降. 原因可能是在催化剂的循环使用中, 催化剂中带有微量溶剂, 暴露于空气后使得 TPP 在一定程度上有所氧化, 从而在做循环反应时转化率降低. 为了进一步探讨这种现象的原因, 我们利用高速离心的方法把催化体系中的固体催化剂过滤, 然后测试滤出了固体的滤液的催化性能. 往滤液中重新加入底物苯叉丙酮, 经再次循环, 结果此溶液没有催化活性. 进一步通过电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测定滤液中金属和磷的流失, 结果显示金属铱的流失量仅为 0.3%, 三苯基磷的流失量仅为 0.4%, 这是由于金属在载体表面金属上的吸附-解离平衡所造成的微量的金属流失, 这在负载型多相催化剂中非常常见^[32-34], 由此表明铱和三苯基磷的流失不是导致催化剂活性降低的主要原因. 但是新制备的催化剂可以在干燥情况下保存, 长时间存放后其催化性能未见变化.

表 8 催化剂的循环使用效果
Table 8 Recycle of the catalyst

Run	Conversion (%)	Product distribution(%)			Selectivity ee(%)	Config.
		A	B	C		
1	99.6	0.7	0.3	98.6	99.0	R
2	82.5	0.8	0.1	81.6	98.9	R
3	60.2	2.0	0.2	58.0	96.3	R

n(sub):*n*(DPEN):*n*(Ir)=220:4:1; [LiOH]=0.375 mol·L⁻¹;
V(MeOH)=2 mL; *p*(H₂)=6 MPa; 40 ℃; 8 h

3 结 论

用 3%Ir/SiO₂/2TPP 作催化剂, (1*S*,2*S*)-DPEN 作手性修饰剂, 在 LiOH 存在的甲醇溶液中研究了芞叉丙酮的不对称选择加氢反应. 考察了不同碱、不同溶剂、不同温度、不同压力、不同反应时间以及不同 (1*S*,2*S*)-DPEN 浓度对反应的影响. 结果证明催化剂 3%Ir/SiO₂/2TPP-手性修饰剂 (1*S*,2*S*)-DPEN-底物芞叉丙酮-LiOH 这个特定组合能够实现较好的催化活性和对映选择性. 经优化条件, 芞叉丙酮的转化率大于 99.0%, 对不饱和醇的选择性也接近 99.0%, 同时不饱和醇的对映选择性(ee)达到48.1%, 并且此催化剂循环使用三次不饱和醇的对映选择性几乎不变.

References

- 1 Boudart, M. *Nature*, **1994**, **372**: 320
- 2 Bruyn, M. D.; Coman, S.; Bota, R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, **42**: 5333
- 3 ISmail, W.; Eichele, K.; Hermann, A. M.; Lindner, E. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, **357**: 1847
- 4 Bauer, K.; Garbe, D.; Ullman encyclopedia. 3rd ed. Vol.A11. New York: VCH, 1988: 141
- 5 Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**: 2108
- 6 Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**: 2008
- 7 Ohkuma, T.; Noyori, R. *Transition metals for organic synthesis*. 2nd ed. Beller, M.; Bolm, C. Eds. Wiley-VCH: Weinheim, 2004: 29-113
- 8 Mashima, K.; Akutagawa, T.; Zhang, X.; Takaya, H.; Taketomi, T.; Kumobayashi, H.; Akutagawa, S. *J. Organomet. Chem.*, **1992**, **428**: 213
- 9 Ohkuma, T.; Ooka, H.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**: 2675
- 10 Noyori, R.; Ohkuma, T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**: 40
- 11 Tang, W.; Zhang, X. M. *Chem. Rec.*, **2003**, **103**: 3209
- 12 Ohkuma, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**: 6508
- 13 Doucet, H.; Ohkuma, T.; Murata, K.; Yokozawa, T.; Kozawa, M.; Kataayama, E.; England, A. F.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, **37**: 1703
- 14 Maj, A.; Pietrusiewicz, K.; Suisse, I.; Agbossou, F.; Mortreux, A. *J. Organomet. Chem.*, **2001**, **626**: 157
- 15 Lindner, E.; Warad, I.; Eichele, K.; Mayer, H. A. *J. Organomet. Chem.*, **2003**, **665**: 176
- 16 Lindner, E.; Warad, I.; Eichele, K.; Mayer, H. A. *Inorg.Chim. Acta*, **2003**, **350**: 49
- 17 Lindner, E.; Al-Gharabli, S.; Warad, I.; Mayer, H. A.; Steinbrecher, S.; Plies, E.; Seiler, M.; Bertagnolli, H.; Anorg. Z. *Allg. Chem.*, **2003**, **629**: 161
- 18 Lindner, E.; Ghanem, A.; Warad, I.; Eichele, K.; Mayer, H. A.; Schurig, V. *Tetrahedron-Asymmetry*, **2003**, **14**: 1045
- 19 von Arx, M.; Mallat, T.; Baiker, A. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **1999**, **148**: 275
- 20 Milone, C.; Ingoglia, R.; Tropeano, M. L.; Neri, G.; Galvagno, S. *Chem. Commun.*, **2003**: 868
- 21 Milone, C.; Ingoglia, R.; Pistone, A.; Neri, G.; Frusteri, F.; Galvagno, S. *J. Catal.*, **2004**, **222**: 348
- 22 Milone, C.; Ingoglia, R.; Schipilliti, L.; Crisafulli, C.; Neri, G.; Galvagno, S. *J. Catal.*, **2005**, **236**: 80
- 23 Milone, C.; Crisafulli, C.; Ingoglia, R.; Schipilliti, L.; Galvagno, S. *Catalysis Today*, **2007**, **122**: 341
- 24 Ming, F. Y.; Wang, J. B.; Fu, H. Y.; Chen, J.; Chen, H.; Li, X. J. *Chinese Journal of Catalysis*, **2007**, **28**: 1057 [明方永, 王金波, 付海燕, 陈 骏, 陈 华, 李贤均. 催化学报, **2007**, **28**: 1057]
- 25 Mario, D. B.; Simona, C.; Roxana, B.; Parvulescu, V. I.; Dirk, E.; De, V.; Pierre, A. J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, **42**: 5333
- 26 Jiang, H. Y.; Yang, C. F.; Li, C.; Fu, H. Y.; Chen, H.; Li, R. X.; Li, X. J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, **47**: 9240
- 27 Huang, Y. L.; Chen, J. R.; Chen, H.; Li, R. X.; Li, Y. Z. *J. Mol. Catal. A*, **2001**, **170**: 143
- 28 Huang, Y. L.; Li, Y. Z.; Hu, J. Y.; Cheng, P. M.; Chen, H.; Li, R. X. *J. Mol. Catal. A*, **2002**, **189**: 219
- 29 Ma, H. X.; Chen, H.; Zhang, Q.; Li, X. J. *J. Mol. Catal. A*, **2003**, **196**: 131
- 30 Xiong, W.; Ma, H. X.; Hong, Y. Y.; Chen, H.; Li, X. J. *Tetrahedron-Asymmetry*, **2005**, **16**: 1449
- 31 Liu, D. R.; Xiong, W.; Fan, G. Y.; Chen, H.; Li, R. X.; Li, X. J. *Applied Catalysis A-General*, **2008**, **339**: 93
- 32 Maillet, C.; Janvier, P.; Praveen, T.; Andres, Y.; Bujoli, B. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**: 2879
- 33 Jaska, C. A.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**: 9776
- 34 Gu, Y.; Ogawa, C.; Kobayashi, J.; Mori, Y.; Kobayashi, S. *Angew. Chem.*, **2006**, **118**: 7375