

三苯基膦-氯化钌-DPEN催化取代苯乙酮不对称加氢

蒋召雪, 张宇, 杨玉霞

(西昌学院, 四川 西昌 615022)

【摘要】用三苯基膦-氯化钌-DPEN配合物作催化剂催化了苯乙酮和几种邻位取代苯乙酮的不对称氢化反应。结果表明:此配合物对苯乙酮和几种邻位取代苯乙酮进行不对称氢化反应具有良好的催化性能和较高的对映选择性,在优化的条件下,其不对称氢化反应的转化率可达到100%,其ee值可达到49%~78%。

【关键词】三苯基膦-氯化钌-DPEN; 不对称氢化; 苯乙酮

【中图分类号】0643.32 **【文献标识码】**A **【文章编号】**1673-1891(2008)02-0055-02

手性膦配体、钌、手性二胺形成的三元配合物常用作未功能团化的简单酮进行不对称催化氢化反应的催化剂^[1-5],但使用膦配体与钌和手性二胺形成的三元配合物用于取代苯乙酮的不对称催化氢化反应则较少。陶明等使用三苯基膦-氯化钌-DPEN催化苯乙酮的不对称加氢反应取得了较好效果^[6]。本文在此基础上研究了三苯基膦-氯化钌-DPEN催化苯乙酮和几种邻位取代苯乙酮的不对称加氢反应,在优化的条件下取得了较好的结果。

1 试验材料和方法

1.1 仪器和试剂

(CH₃)₃COK用重蒸过的叔丁醇与金属钾反应制得;邻-氟苯乙酮、邻-氯苯乙酮、邻-溴苯乙酮、(R,R)-DPEN购自美国Aldrich公司;RuCl₂[P(C₆H₅)₃]₂按文献^[7]制备;其它试剂经除水除氧处理后使用;产物用上海海欣色谱仪器有限公司产GC960气相色谱仪进行分析,色谱柱为Supelco β-CD[(30m × 0.25mm)毛细管色谱柱,检测用FID检测器。

1.2 配合物三苯基膦-氯化钌-DPEN的制备

将95.7 mg (0.1 mmol)的RuCl₂[P(C₆H₅)₃]₂和42.4 mg (0.2 mmol)的(R,R)-DPEN放入50 mL两颈瓶中,排去空气后加入10 mLCH₂Cl₂,氮气保护下室温搅拌反应5 h。真空浓缩至1 mL,加入5 mL正己烷,过滤、洗涤得68 mg桔黄色固体(结构见图1,产率75%)。¹H NMR δ: 4.27 ~ 4.30 (2H, m, CH), 3.69 ~ 3.73 (2H, m, NHH), 3.33 ~ 3.36 (2H, m, NHH), 6.85 ~ 7.78 (40H, m, C₆H₅); ³¹P NMR δ: 44.5(s)。

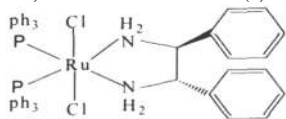


图1 三苯基膦-氯化钌-DPEN的结构

1.3 加氢反应步骤

称取一定重量的三苯基膦-氯化钌-DPEN和底物于60 mL不锈钢高压釜中,密闭后通过抽真空、充氩气的方法置换釜中空气三次,在氩气保护下加入所需量的异丙醇和(CH₃)₃COK的混合溶液;用氢气置换三次,充入所需压力的氢气。加热到所需温度后开始搅拌并计时。反应时间到后停止搅拌,冷却。加氢反应式如图2所示:

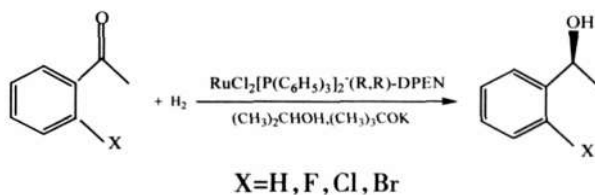


图2 不对称加氢反应式

2 结果与讨论

2.1 条件试验

考察了反应温度、氢气压力对反应的转化率和映选择性的影响。结果表明,在反应时间为2 h的情况下,提高反应温度可提高反应的转化率,但对映选择性降低;加大氢气压力也可提高反应的转化率,但当压力达到4 MPa后,再加大压力对其影响较小,而改变氢气压力时,其对映选择性则基本无变化。

以上结果表明,提高反应温度和加大氢气压力都可以提高反应的速度,但考虑到对映选择性,本文选择的反应温度为25 °C,氢气压力为4 MPa。

2.2 不对称氢化反应结果

考察了三苯基膦-氯化钌-DPEN催化苯乙酮、邻-氟苯乙酮、邻-氯苯乙酮、邻-溴苯乙酮的不对称氢化反应,其结果见表1:

反应条件:温度:25 °C;氢气压力:4 MPa;碱/C: 450

由表1可见,三苯基膦-氯化钌-DPEN对苯乙酮不对称氢化反应的催化活性最大,在转化率为

100%的情况下,底物与催化剂的摩尔比可达到65000:1,对映选择性也最好,达到了78%;对邻-溴

苯乙酮的催化活性和对映选择性次之;邻-氟苯乙酮的催化活性最小,其对映选择性也最差。

表1 几种芳香酮进行不对称氢化的结果

反应物	反应时间(h)	S/C(摩尔比)	转化率(%)	ee(%)
苯乙酮	16	65000	100	78
邻-氟苯乙酮	16	7500	100	49
邻-氯苯乙酮	14	10000	100	69
邻-溴苯乙酮	16	15000	100	74

3 结论

由以上结果可以看出,三苯基膦-氯化钌-DPEN

可作为苯乙酮和以上几个邻位取代苯乙酮不对称氢化反应的良好催化剂,其催化活性和对映选择性都较好。

注释及参考文献:

- [1]K. Mikami, T.Korenaga, M.Terada, T.Ohkuma, T.Pham,and R.Noyori.Conformationally Flexible Biphenylphosphane Ligands for Ru-Catalyzed Enantioselective Hydrogenation[J]. Angew. Chem. Int. Ed,1999,38:495-497.
- [2]P.Cao and X.Zhang.Ru-BICP-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Aromatic Ketones[J].J.Org.Chem,1999(64):2127-2129.
- [3]T. Ohkuma, M. Koizumi, H. Ikehira, T. Yokozawa and R. Noyori.Selective Hydrogenation of Benzophenones to Benzhydrols. Asymmetric Synthesis of Unsymmetrical Diarylmethanols[J]. Org. Lett. 2000(2):659-662.
- [4]T.Ohkuma, M.Koizumi, M.Yoshida and R.Noyori .General Asymmetric Hydrogenation of Hetero-aromatic Ketones[J].Org. Lett,2000(2):1749-1751.
- [5]陶明,陈丽,熊伟,等. RuCl₂(BISBI)[(R,R)-DPEN]催化苯乙酮不对称加氢反应研究[J].有机化学,2006,26(4):559-562.
- [6]陶明,熊伟,陈华,等. RuCl₂[P(C₆H₅)₃]₂-(R,R)-DPEN催化苯乙酮不对称加氢反应[J].催化学报,2006,27(12):1107-1110.
- [7]Stephenson T A,Wilkinson G. J Inorg Nucl Chem,1966,28:945.

RuCl₂[P(C₆H₅)₃]₂-(R,R)-DPEN a Novel Catalyst for Asymmetric Hydrogenation of Aromatic Ketones

JIANG Zhao-xue, ZHANG Yu, YANG Yu-xia
(Xichang College, Xichang, Sichuan 615022)

Abstract: A ruthenium complex with DPEN and TPP as ligands was applied into the asymmetric hydrogenation of aromatic ketones. In optimized conditions, the reduction of Acetonaphthanone gave 100% conversion and 49%~78% ee value.

Key words: RuCl₂[P(C₆H₅)₃]₂-(R,R)-DPEN; Asymmetric hydrogenation; Aromatic ketone