

## 新型含葡萄糖基手性 Salen 配体及其 $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 配合物的合成与表征

赵姗姗 赵继全\* 赵东敏  
(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

关键词: 葡萄糖衍生物; 手性金属配合物; Salen 配体; Schiff 碱; 环己二胺

中图分类号: O614.81; O614.121; O614.7+11 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2006)06-1133-04

### Synthesis and Characterization of a Novel Chiral Salen Ligand with a Glucose Moiety and Its $\text{Mn(III)}$ , $\text{Fe(III)}$ , $\text{Co(II)}$ and $\text{Cu(II)}$ Complexes

ZHAO Shan-Shan ZHAO Ji-Quan\* ZHAO Dong-Min  
(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

**Abstract:** A novel chiral Salen ligand with a glucose moiety was synthesized from the condensation of 1,2:5,6-di-*O*-isopropylidene-3-*O*-methylene-[5-(3-*tert*-butyl-2-hydroxy benzaldehyde)]- $\alpha$ -*D*-glucopyranose with (1*R*,2*R*)-1,2-diaminocyclohexane. Several chiral complexes of  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  were prepared from this ligand. Both the ligand and the complexes were characterized by elemental analysis, NMR, IR, MS, and UV-Vis.

**Key words:** glucose derivative; chiral metal complex; Salen ligand; Schiff base; diaminocyclohexane

自从 1990 年 Jacobsen 设计合成出第一个手性 Salen  $\text{Mn(III)}$  配合物以来<sup>[1]</sup>, 大量手性 Schiff 碱配合物已被合成并应用于多种不对称反应中<sup>[2]</sup>。研究发现通过改变其结构中的水杨醛部分或是手性胺部分, 可以调整 Salen 框架的立体和电子性质, 进而影响 Salen 金属配合物的不对称催化性能。将天然手性化合物引入到不对称环氧化催化剂对于进一步深入研究不对称环氧化反应, 尤其为进一步阐明催化环氧化反应机理具有深远的意义。葡萄糖类衍生物以原料价廉, 手性中心易于控制等优点使其成为向催化剂结构中引入手性骨架的理想前体。2002 年 Klemm 等人将 1,2:5,6-二氧-异丙叉基-3-氧-甲基- $\alpha$ -*D*-呋喃葡萄糖引入亚胺部分, 合成了第一个带葡萄糖基的手性 Salen  $\text{Mn(III)}$  配合物, 并应用于苯乙烯和 1,2-

二氢化萘的环氧化反应中, 取得了较满意的结果<sup>[3]</sup>。但是, 在 Salen 配体 1,2-二胺基烷基部位引入新的基团非常困难, 而水杨醛及其衍生物很容易氯甲基化<sup>[4]</sup>, 易引入其他基团, 对丰富不对称环氧化反应研究内容具有广阔前景。为此我们设计了一条在手性 Salen 配体引入更多手性中心的路线, 进而制备几个手性金属配合物。

首先, 对 3-叔丁基-2-羟基苯甲醛进行氯甲基化, 利用氯甲基与葡萄糖衍生物的亲核取代反应合成了新型水杨醛衍生物, 然后与 (1*R*,2*R*)-环己二胺缩合得到新型手性席夫碱 Salen 配体。该配体与  $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  配合, 得到 4 个新型手性金属配合物。利用元素分析、核磁共振、红外光谱、紫外-可见光谱、质谱等手段对配体和配合物进行了表征。

收稿日期: 2006-02-20。收修改稿日期: 2006-05-08。

国家自然科学基金资助项目(No.20376017)。

\*通讯联系人。E-mail: zhaojiquan@jssmail.hebut.edu.cn; Tel: 022-26564279

第一作者: 赵姗姗, 女, 24 岁, 硕士生; 研究方向: 不对称合成。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

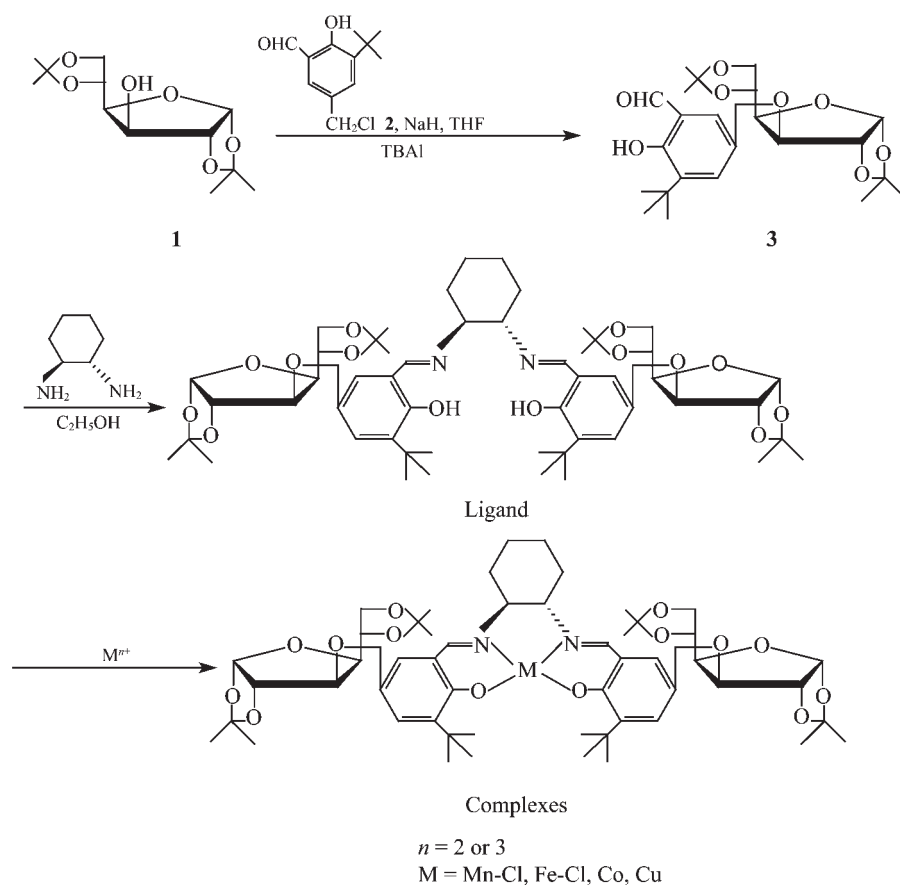
3-叔丁基-2-羟基苯甲醛(96%, Aldrich 公司), 双丙酮-D-葡萄糖(98%, Alfa Aesar 公司)。(1*R*, 2*R*)-环己二胺由外消旋环己二胺拆分得到<sup>[9]</sup>。实验所用其他试剂均为分析纯试剂, 溶剂在使用前均进行除水精制。

熔点用北京泰克仪器有限公司的 XT-4 型双目显微熔点仪测定, 未经校正; 旋光度用上海精密科学仪器有限公司的申光牌 WZZ-2S/2SS 数字式自动旋

光仪测定; 红外光谱由 Bruker Vector 22 型傅立叶变换红外光谱仪测得, KBr 压片; 紫外可见光谱用美国 Varian 公司的 Cary 300 型紫外-可见光谱仪测定; 核磁共振波谱用 Bruker AC-P 300/75 型核磁共振仪测定, 以氘代二甲基亚砷或氘代三氯甲烷为溶剂, TMS 为内标; 碳、氢、氮含量在德国 Elementar Vario El 型元素分析仪上测定; 质谱用 VG ZAB-HS 高分辨有机磁质谱仪测定, 快原子轰击离子源(FAB)。

### 1.2 配合物的合成

#### 1.2.1 合成路线



图示 1 配合物的制备路线图

Scheme 1 Route for the preparation of complexes

#### 1.2.2 3-叔丁基-5-氯甲基-2-羟基苯甲醛(2)的合成

参考文献<sup>[4,6]</sup>。向 100 mL 圆底烧瓶内依次加入 0.388 g(12.93 mmol)多聚甲醛, 1.0 mL(5.61 mmol)3-叔丁基-2-羟基苯甲醛, 25 mL 浓 HCl, 室温搅拌 48 h。用无水乙醚溶解生成的固体, 有机相用饱和 NaHCO<sub>3</sub> 溶液洗, 盐水洗, 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥。常压过滤, 蒸出溶剂后得到浅黄色晶体 1.0 g, 产率 79%,

m.p. 61~63 °C。<sup>1</sup>H NMR(DMSO)  $\delta$ : 1.39(s, 9H), 4.81(s, 2H), 7.63(d,  $J=2.2$  Hz, 1H), 7.75(d,  $J=2.2$  Hz, 1H), 9.98(s, 1H), 11.91(s, 1H)。

#### 1.2.3 1,2:5,6-二氧-异丙叉基-3-氧-亚甲基-[5-(3-叔丁基-2-羟基苯甲醛)]- $\alpha$ -D-呋喃葡萄糖(3)的合成

参考文献<sup>[7-11]</sup>。N<sub>2</sub> 保护下, 向 100 mL 三口瓶内加入 0.18 g(4 mmol)NaH(60%), 用干燥的石油醚洗

至白色后,分散于 10 mL 无水 THF 中。0 °C 下,滴入含 0.52 g(2 mmol) 1,2:5,6-二氧-异丙叉基- $\alpha$ -D-呋喃葡萄糖的 THF 溶液。室温搅拌 2.5 h 后,0 °C 下,缓慢滴入含 0.57 g(2.5 mmol) **2** 的 THF 溶液,然后加入 0.022 g(0.06 mmol) 四丁基碘化铵(TBAI)。升温,回流 11 h。0 °C 下,滴入少量水水解未反应的 NaH。蒸除溶剂,残留液用  $\text{CHCl}_3$  萃取。有机相经水洗、盐水洗后用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥。常压过滤,旋转蒸除滤液中的溶剂。残留物经柱色谱分离(流动相  $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=3:1$ )得浅黄色晶体 0.6 g,产率 67%,m.p. 96~98 °C。 $[\alpha]_{\text{D}}^{20}=-34.1^\circ(c=8.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ 。 $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.38(s,9H), 1.42(s, 12H), 4.01~4.68(m, 8H), 5.90(d,  $J=3.9 \text{ Hz}$ , 1H), 7.41(d,  $J=2.4 \text{ Hz}$ , 1H), 7.48(d,  $J=1.8 \text{ Hz}$ , 1H), 9.87(s, 1H), 11.80(s, 1H)。 $^{13}\text{C}$  NMR(75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 197.0, 161.0, 138.6, 133.9, 131.0, 128.3, 120.3, 111.9, 109.1, 105.3, 82.6, 81.6, 81.3, 77.7, 76.7, 72.4, 71.8, 67.5, 34.9, 29.1, 26.9, 26.8, 26.7, 26.2。IR (KBr)  $\nu$ : 3 423, 2 992, 2 969, 2 936, 2 862, 1 655, 1 617, 1 456, 1 440, 1 384, 1 374, 1 321, 1 265, 1 226, 1 212, 1 167, 1 152, 1 081, 1 024, 847, 771, 759  $\text{cm}^{-1}$ 。MS(FAB):  $m/z$  450 ( $[\text{M}]^+$ )。元素分析: 按  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_8$  的计算值(%): C 63.98, H 7.61; 实验值(%): C 63.71, H 7.83。

#### 1.2.4 配体( $\text{H}_2\text{L}$ )的合成

$\text{N}_2$  保护下,向 100 mL 三口瓶中加入 1.0 g(2.2 mmol) **3** 和 25 mL 无水乙醇,待完全溶解后,加入 0.127 g (1.1 mmol)(1*R*, 2*R*)-环己二胺。回流 2 h,旋转蒸除溶剂。残留物经柱色谱分离(流动相  $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=2:1$ )得亮黄色粉末 0.78 g,产率 72%,m.p. 85~87 °C。 $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.27(s, 9H), 1.39(s, 12H),

1.42~1.48 (m, 2H), 1.88~1.98 (m, 2H), 3.31 (d,  $J=9.9 \text{ Hz}$ , 1H), 3.96~4.55(m, 8H), 5.84(d,  $J=3.6 \text{ Hz}$ , 1H), 6.99 (d,  $J=1.8 \text{ Hz}$ , 1H), 7.20 (d,  $J=1.8 \text{ Hz}$ , 1H), 8.28(s, 1H), 13.91(s, 1H)。 $^{13}\text{C}$  NMR(75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 165.4, 160.5, 137.6, 129.7, 126.7, 118.4, 112.0, 109.2, 105.5, 82.9, 81.6, 77.7, 77.2, 76.8, 72.7, 67.5, 35.0, 33.4, 29.5, 27.1, 26.5, 25.7, 24.5。MS(FAB):  $m/z$  979( $[\text{M}+1]^+$ )。

#### 1.2.5 配合物的合成

$\text{Mn}^{3+}$ 配合物:  $\text{N}_2$  保护下,向 100 mL 三口瓶内加入 0.33 g(0.34 mmol) **L**,溶于 30 mL 无水乙醇后,加入 0.17 g(0.68 mmol)  $\text{Mn}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。回流 4 h,降至室温后,加入 0.043 g(1.02 mmol) 无水 LiCl,在空气中回流 3 h。蒸除溶剂,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取,有机相经水洗,盐水洗后无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥。常压过滤,滤液蒸除溶剂,得到棕褐色粉末 0.27 g,产率 75%,m.p. 140~141 °C。MS(FAB):  $m/z$  1 031( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ )。

$\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 配合物分别由配体和氯化铁、硝酸钴、硝酸铜按  $n_{\text{L}}:n_{\text{M}}=1:2$  的比例在乙醇中回流 4 h 得到。 $\text{FeLCl}$ : MS (FAB):  $m/z$  1 032 ( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ );  $\text{CoL}$ : MS (FAB):  $m/z$  1 035( $[\text{M}]^+$ );  $\text{CuL}$ : MS(FAB):  $m/z$  1 040( $[\text{M}]^+$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配体及配合物的物理性质和元素分析

配体及配合物的颜色、收率、熔点、旋光度、元素分析结果以及预期产物的理论组成列于表 1。经元素分析、 $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR 和质谱分析证明得到的配体及配合物与图示 1 中所预期的结构一致。通过旋光性的测定,证明所得配体和配合物是光学活性物质,且配合物的比旋光度比配体均有不同程度的提高。

表 1 配体及配合物的物理性质和元素分析

Table 1 Elemental analyses and some physical properties of the ligand and complexes

| Compound                        | Color         | m.p. / °C | Yield / % | $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ / (°) | Found(calc.) / % |            |            |
|---------------------------------|---------------|-----------|-----------|----------------------------------|------------------|------------|------------|
|                                 |               |           |           |                                  | C                | H          | N          |
| Ligand ( $\text{H}_2\text{L}$ ) | Bright yellow | 85~87     | 72        | -164.0 <sup>a</sup>              | 66.39(66.24)     | 8.03(8.03) | 2.64(2.86) |
| $\text{MnLCl}$                  | Brown         | 140~141   | 75        | -789.0 <sup>b</sup>              | 60.47(60.75)     | 7.21(7.18) | 2.43(2.62) |
| $\text{FeLCl}$                  | Red brown     | 130~132   | 85        | -375.0 <sup>c</sup>              | 62.50(62.78)     | 7.71(7.42) | 3.00(2.71) |
| $\text{CoL}$                    | Dark green    | 120~122   | 76        | -297.5 <sup>d</sup>              | 62.81(62.60)     | 7.65(7.39) | 2.84(2.70) |
| $\text{CuL}$                    | Dark blue     | 125~126   | 80        | -216.7 <sup>e</sup>              | 62.47(62.32)     | 7.64(7.36) | 2.88(2.69) |

<sup>a</sup>  $c=1.40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , ethanol; <sup>b</sup>  $c=0.07 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , dichloromethane; <sup>c</sup>  $c=0.07 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , dichloromethane; <sup>d</sup>  $c=0.40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , dichloromethane;

<sup>e</sup>  $c=0.06$ , dichloromethane.

### 2.2 配体及配合物的红外光谱

配体及配合物的主要红外光谱数据列于表 2。配合物由于金属-氧键的形成,IR 谱中不再存在

$\nu_{\text{phO-H}}$  的振动吸收峰。配体在  $1631 \text{ cm}^{-1}$  的强吸收带为 C=N 的伸缩振动( $\nu_{\text{C=N}}$ )所致。与配体相比配合物的  $\nu_{\text{C=N}}$  伸缩振动带出现了明显的 12~20  $\text{cm}^{-1}$  不等的红

移(Co 配合物除外)。这是由于氮原子参与配位,削弱了 C=N 双键的强度所致。1 265  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰为酚氧基上的  $\nu_{\text{ph-O}}$  伸缩振动,生成配合物后 C-O 键减弱,导致其伸缩振动频率降低。554~567  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰可归属为  $\nu_{\text{M-N}}$  的伸缩振动峰,456~512  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰可归属为  $\nu_{\text{M-O}}$  的伸缩振动峰<sup>[12,13]</sup>。另外,配合物中  $\nu_{\text{ph}}$  波数也与配体中的不同。以上结果说明配合物已经生成。

表 2 配体及配合物的主要红外光谱数据

Table 2 Important IR absorption bands of the ligand and complexes  $\text{cm}^{-1}$ 

| Compound         | $\nu_{\text{ph-O-H}}$ | $\nu_{\text{C=N}}$ | $\nu_{\text{ph}}$ | $\nu_{\text{ph-O}}$ | $\nu_{\text{M-N}}$ | $\nu_{\text{M-O}}$ |
|------------------|-----------------------|--------------------|-------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| H <sub>2</sub> L | 3 442                 | 1 631              | 1 598             | 1 265               | —                  | —                  |
| MnLCl            | —                     | 1 613              | 1 543             | 1 263               | 567                | 512                |
| FeLCl            | —                     | 1 611              | 1 543             | 1 263               | 560                | 469                |
| CoL              | —                     | 1 647              | 1 616             | 1 263               | 567                | 461                |
| CuL              | —                     | 1 619              | 1 602             | 1 263               | 554                | 456                |

### 2.3 配体及配合物的紫外可见光谱

配体与配合物的 UV-Vis 光谱数据列于表 3。

表 3 配体及配合物的紫外可见光谱

Table 3 UV-Vis spectra for the ligand and complexes

| Compound                      | $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ |     |     |
|-------------------------------|------------------------------------|-----|-----|
| H <sub>2</sub> L <sup>a</sup> | 223                                | 259 | 327 |
| MnLCl <sup>a</sup>            | 232                                | 297 | 364 |
| FeLCl <sup>b</sup>            | 245                                | 273 | 368 |
| CoL <sup>b</sup>              | 264                                | 342 | 414 |
| CuL <sup>b</sup>              | 255                                | 318 | 374 |

<sup>a</sup> in ethanol; <sup>b</sup> in dichloromethane.

配体在 223 nm 处的紫外特征吸收峰处于 K 吸收带,是  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁所致,可知配体中 C=N 双键参与了形成共轭  $\pi$  键<sup>[14]</sup>。此特征吸收峰在配合物中依然存在,表明形成配合物后 C=N 双键未被破坏,它有不同程度的红移(9~41 nm),显示 M  $\leftarrow$  N 配位键的形成。配体 259 nm 处的吸收带是酚羟基的吸收带,在配合物中发生了红移(14~83 nm)。这可能是提供非键电子与金属离子形成 O  $\rightarrow$  M 配位键,使

得  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁发生变化<sup>[15]</sup>。配合物在 364~414 nm 的吸收峰是亚胺  $\pi \rightarrow \pi^*$  电子跃迁产生的,且与配体中(327 nm)相比发生了明显的红移(37~87 nm),也说明配合物已经合成。

### 参考文献:

- [1] Zhang W, Loebach J L, Wilson S R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**,**112**:2801~2803
- [2] Katsuki T. *Adv. Synth. Catal.*, **2002**,**344**:131~147
- [3] Yang S, Klemm D. *Tetrahedron*, **2002**,**58**:10065~10071
- [4] Minutolo F, Pini D, Petri A, et al. *Tetrahedron: Asymmetry*, **1996**,**7**:2293~2302
- [5] Schanz H J, Linseis M A, Gilheany D. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2003**,**14**:2763~2769
- [6] Kureshy R I, Khan H, Abdi S H R, et al. *Journal of Catalysis*, **2002**,**209**:99~104
- [7] Shing T K M, Leung G Y C. *Tetrahedron*, **2002**,**58**:7545~7552
- [8] Tripathi S, Maity J K, Achari B, et al. *Carbohydr. Res.*, **2005**,**340**:1081~1087
- [9] Kaliappan K P, Kumar N. *Tetrahedron Lett.*, **2003**,**44**:379~381
- [10] Ghorai S, Bhattacharjya A, Basak A, et al. *J. Org. Chem.*, **2003**,**68**:617~620
- [11] Karche N P, Jachak, S M, Dhavale D D. *J. Org. Chem.*, **2003**,**68**:4531~4534
- [12] ZHANG Ya-Ran (张雅然), ZHAO Ji-Quan (赵继全), HE Le-Qin (何乐芹), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese. J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(12):1871~1874
- [13] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York: Wiley Interscience, **1978**.211
- [14] WANG Jia-Yi (万家义), ZHENG Zhen-Hua (郑振华), WANG Peng (王 鹏), et al. *Jingxi Huagong (Fine Chemicals)*, **2004**,**21**(2):81~87
- [15] YU Yu-Ye (余玉叶), ZHAO Guo-Liang (赵国良), ZHAO Na-Jun (赵纳君), et al. *Guangpu Shiyanshi (Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory)*, **2005**,**22**(4):753~756