

多壁碳纳米管固载金鸡纳生物碱季铵盐类手性相转移催化剂的制备及其催化烷基化反应性能

刘健¹, 刘奕^{2,a}, 石鑫^{1,b}, 杨启华^{2,c}

¹辽宁师范大学化学化工学院功能材料化学研究所, 辽宁大连 116029

²中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023

摘要: 制备了多壁碳纳米管 (MWCNTs) 固载的金鸡纳生物碱季铵盐类手性相转移催化剂 PTC-1/MWCNTs, 并用于催化 *N*-二苯亚甲基-甘氨酸叔丁酯的不对称烷基化反应中. 采用紫外-可见光谱系统研究了五种有机溶剂对 PTC-1 在 MWCNTs 上吸附和脱附的影响. 结果表明, 在甲苯中, MWCNTs 对 PTC-1 的吸附率最高 (53%), 而在三氯甲烷中 PTC-1 的脱附率最低 (仅为 0.75%). PTC-1/MWCNTs 催化剂在催化 *N*-二苯亚甲基-甘氨酸叔丁酯和不同卤代烃的不对称烷基化反应中, 所得产物的收率和对映体选择性都较高, 而且该催化剂可回收循环使用, 说明 PTC-1 经 MWCNTs 固载后, 仍能够有效地催化多种卤代烃的不对称烷基化反应.

关键词: 多壁碳纳米管; 手性相转移催化剂; 金鸡纳生物碱; 吸附; 不对称烷基化反应

中图分类号: O643 文献标识码: A

收稿日期: 2011-12-10. 接受日期: 2012-03-02.

^a通讯联系人. 电话: (0411)84379771; 传真: (0411)84694447; 电子信箱: yanliu503@dicp.ac.cn

^b通讯联系人. 电话: (0411)82156665; 传真: (0411)82156989; 电子信箱: xinshi@lnnu.edu.cn

^c通讯联系人. 电话: (0411)84379552; 传真: (0411)84694447; 电子信箱: yangqh@dicp.ac.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (21173108); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2009CB220010).

Immobilization of Cinchona Quaternary Ammonium Salts as the Chiral Phase Transfer Catalysts on Multi-walled Carbon Nanotubes and Their Application in Enantioselective Alkylation

LIU Jian¹, LIU Yan^{2,a}, SHI Xin^{1,b}, YANG Qihua^{2,c}

¹Institute of Chemistry for Functionalized Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029, Liaoning, China

²State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

Abstract: The pyrene-tagged cinchona quaternary ammonium salt, the chiral phase transfer catalysts (PTC-1), was synthesized and immobilized on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). The new catalysts (PTC-1/MWCNTs) were employed in enantioselective alkylation of *N*-(diphenylmethene)glycine *tert*-butyl ester. UV-Vis absorption spectra show the effect of different organic solvents on the adsorption and desorption of PTC-1 onto and from MWCNTs, respectively. The results show that 5.3 mg PTC-1 can be loaded on 10 mg MWCNTs in toluene, and 0.02025 mg PTC-1 was desorbed from 12.7 mg PTC-1/MWCNTs when washed by CHCl₃. In the enantioselective alkylation of different halohydrocarbons with *N*-(diphenylmethene)glycine *tert*-butyl ester using PTC-1/MWCNTs as a catalyst, the alkylating products were obtained with high yield and ee value. Furthermore, PTC-1/MWCNTs catalyst can be recovered and used repeatedly. PTC-1/MWCNTs as a new catalyst is effective in enantioselective alkylation of multiple halohydrocarbon.

Key words: multi-walled carbon nanotube; chiral phase transfer catalyst; cinchona alkaloid; adsorption; enantioselective alkylation

Received 10 December 2011. Accepted 2 March 2012.

^aCorresponding author. Tel: +86-411-84379771; Fax: +86-411-84694447; E-mail: yanliu503@dicp.ac.cn

^bCorresponding author. Tel: +86-411-82156665; Fax: +86-411-82156989; E-mail: xinshi@lnnu.edu.cn

^cCorresponding author. Tel: +86-411-84379552; Fax: +86-411-84694447; E-mail: yangqh@dicp.ac.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (21173108) and the National Basic Research Program of China (973 Program, 2009CB220010).

自碳纳米管 (CNTs) 被发现以来^[1], 因其优异的电学、力学和光学性能而广泛用于物理、化学和材料等领域^[2-7]. CNTs 具有纳米级管腔和多层管壁结构, 以及较高的比表面积和表面能, 因而用作催化剂载体表现出良好的应用前景^[8-12]; 多用于负载纳米金属、纳米金属氧化物、金属合金以及非晶态合金催化剂^[13-23], 但较少用作手性催化剂的载体. 2004 年, Baleizão 等^[24]使用单壁碳纳米管 (SWNTs) 通过共价键来固载手性 V-salen 配合物, 并将制备的非均相催化剂用来催化芳香醛的不对称硅腈化反应, 产物 α -羟基氧化物的对映体选择性为 66%. 之后, 一些研究组将手性金属催化剂通过非共价 π - π 堆积作用固载在碳纳米管上, 再用于不对称催化反应中, 取得了非常好的效果. Xing 等^[25]合成了一种苊修饰的含 PYRPHOS 配体的金属 Rh 催化剂, 并通过非共价 π - π 堆积作用, 将该催化剂吸附在碳纳米管上, 所得催化剂在 α -脱氢氨基酸酯的不对称氢化反应中, 可通过改变溶剂来实现其回收再利用. 而 Liu 等^[26]则将一种苊修饰的钉卡宾催化剂通过非共价 π - π 堆积作用固载在 SWNTs 的侧壁上, 所得催化剂在烯烃复分解反应中也很好地实现了回收再利用. 目前, 尚未见到利用非共价 π - π 作用将有机小分子手性催化剂固载在 CNTs 上的报道. 继酶和有机金属催化剂之后, 有机小分子是合成手性化合物的又一重要催化剂, 而金鸡纳生物碱季铵盐类手性相转移催化剂是其中重要一员. 如果能够将该类催化剂固载在碳纳米管上, 并且实现催化剂的回收再利用, 不仅符合绿色化学的要求, 而且还可以开发出新的多相手性催化体系, 为不对称催化反应的非均相化提供一种新的研究思路与途径.

本文合成了金鸡纳生物碱季铵盐类手性相转移催化剂 (PTC-1), 并通过非共价 π - π 堆积作用, 将其固载在多壁碳纳米管 (MWCNTs) 上^[27,28], 制备出新型的手性相转移催化剂 PTC-1/MWCNTs. 在系统研究有机溶剂对 PTC-1 在 MWCNTs 上吸附和脱附影响的基础上, 利用不对称烷基化反应, 评价了 PTC-1/MWCNTs 催化剂的催化性能.

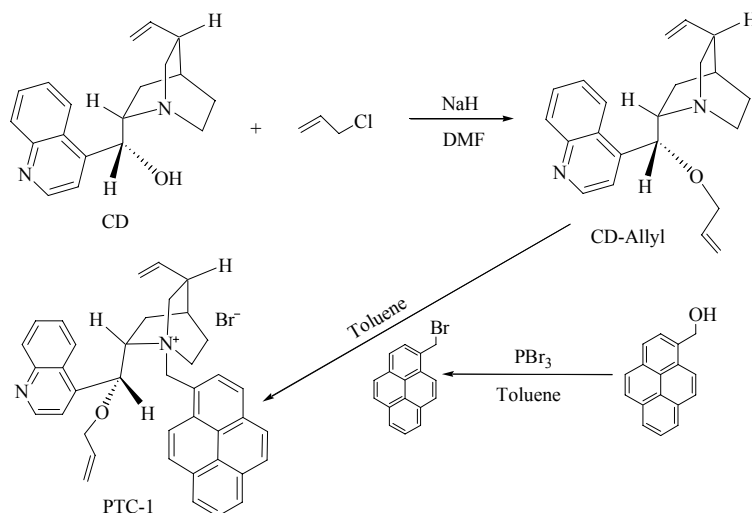
1 实验部分

1.1 手性相转移催化剂 (PTC-1) 的制备

称取 3.3 g 辛可尼丁 (CD, 纯度 > 98%, 梯希爱 (上海) 化成工业发展有限公司)、1.62 g NaH (AR, 含氢量 $\geq 70\%$, 天津市光复精细化工研究所) 加入到 35 ml 无水 DMF 中, 于室温搅拌 2 h 后, 将 1.5 ml 烯丙基氯 (CP, 国药集团化学试剂有限公司) 缓慢滴入上述混合液, 于室温反应 12 h, TLC 监测反应完全后, 向其中缓慢滴加 30 ml 饱和 NaCl 溶液, 再用 200 ml 乙酸乙酯萃取. 有机相用饱和 NaCl 溶液 (75 ml \times 3) 洗涤, 无水 Na_2SO_4 干燥, 减压浓缩后经快速柱层析 (洗脱剂为乙酸乙酯-甲醇 (V/V = 5/1)) 得到 3.25 g 深黄色稠状 CD-Allyl (见图式 1), 收率是 87%.

参照文献[29]的方法, 称取 0.5 g 1-苊甲醇 (纯度 > 98%, Sigma-Aldrich 公司), 在 Ar 保护下加入 25 ml 干燥甲苯形成悬浮液. 然后在 0 °C 向其中滴加 PBr_3 (0.25 ml, 2.6 mmol), 反应进行 1 h 后, 恢复至室温, 形成均相溶液, 再缓慢加入 13 ml 饱和 Na_2CO_3 溶液, 分液后得到的有机相用 H_2O (13 ml \times 2)、饱和 NaCl 溶液 (13 ml \times 2) 洗涤, 无水 MgSO_4 干燥, 减压浓缩, 重结晶, 析出 0.55 g 浅黄色晶状 1-苊甲基溴 (见图式 1), 收率是 83%.

将 1-苊甲基溴 (0.43 g, 1.42 mmol) 和 CD-Allyl (0.46 g, 1.36 mmol) 加入到 8 ml 甲苯中, 在 30 °C 反应 12 h, 然后向其中加入 300 ml 无水乙醚, 析出 0.72 g 浅黄色 PTC-1 (见图式 1), 收率是 83%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 9.12 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 8.4 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.30–8.25 (m, 2H), 8.22–8.16 (m, 3H), 8.11–8.00 (m, 6H), 7.84–7.80 (m, 1H), 7.25 (d, $J = 12.4$ Hz, 1H), 6.54 (s, 2H), 6.39–6.32 (m, 1H), 5.86–5.78 (m, 1H), 5.67–5.61 (m, 2H), 5.45 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H), 5.07 (d, $J = 10.4$ Hz, 1H), 4.63 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 4.44 (d, $J = 11.2$ Hz, 2H), 4.37–4.32 (m, 1H), 3.29–3.23 (m, 2H), 3.09–3.03 (m, 2H), 2.95–2.88 (m, 1H), 2.08–2.02 (m, 4H), 1.53–1.44 (m, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 149.55, 148.68, 139.88,



图式 1 手性相转移催化剂 PTC-1 的制备过程

Scheme 1. Synthesis of chiral phase transfer catalyst PTC-1.

136.26, 133.68, 132.04, 131.13, 130.37, 130.08, 129.97, 129.44, 129.11, 127.36, 126.66, 126.60, 126.02, 125.18, 125.11, 124.89, 124.37, 122.26, 120.15, 119.30, 118.61, 77.32, 70.60, 65.96, 60.00, 58.39, 51.49, 38.26, 26.73, 25.55, 23.18; IR (KBr) 3422, 3045, 2949, 2904, 2882, 1655, 1640, 1620, 1589, 1509, 1458, 1068, 997, 932, 855, 759 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $[\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}]^+$: 549.2906, found: 549.2902.

1.2 PTC-1 在 MWCNTs 上的吸附和脱附

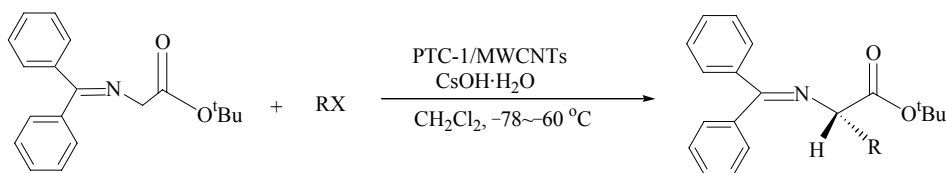
在 Ar 保护下, 向 10 mg PTC-1 催化剂和 10 mg MWCNTs 中分别加入 4 ml CH_2Cl_2 , THF, CHCl_3 , CH_3OH 或甲苯五种有机溶剂, 于 25 $^\circ\text{C}$ 剧烈搅拌 1 h, 恒温静置 3 h. 使用有机滤膜 ($\phi = 0.22 \mu\text{m}$) 过滤后得到澄清透明溶液. 使用 SHIMADZU UV-2550 型紫外-可见分光光度计测定溶液的 UV-Vis 吸收光谱, 得到溶液的吸光度值, 再由朗伯-比尔定律算得溶液中 PTC-1 浓度及其吸附在 MWCNTs 上的质量.

将 12.7 mg 催化剂 PTC-1/MWCNTs (2.7 mg PTC-1/10 mg MWCNTs) 分别浸渍于 4 ml CH_2Cl_2 ,

THF, CHCl_3 , CH_3OH 和甲苯中, 在 Ar 保护下于 40 $^\circ\text{C}$ 剧烈搅拌 3 h. 使用有机滤膜过滤后得到澄清透明溶液, 同上法测得溶液中 PTC-1 的浓度和从 PTC-1/MWCNTs 上脱附下来的 PTC-1 质量.

1.3 PTC-1/MWCNTs 的制备及其催化 *N*-二苯亚甲基-甘氨酸叔丁酯的不对称烷基化反应

将 57 mg 多壁碳纳米管 MWCNTs 和 10.7 mg 手性相转移催化剂 PTC-1 (0.017 mmol) 加入到 0.5 ml CH_2Cl_2 中, 在 Ar 保护下于 25 $^\circ\text{C}$ 剧烈搅拌 1 h 后, 恒温静置 3 h. 参照文献[30]中方法, 向其中依次加入 *N*-二苯亚甲基-甘氨酸叔丁酯 (50.2 mg, 0.17 mmol), $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (200 mg, 1.19 mmol), 于 -78 $^\circ\text{C}$ 缓慢滴加卤代烃 RX (0.85 mmol; (RX: 0.1 ml 溴化苄; 0.07 ml 溴丙烯; 0.07 ml 碘乙烷; 0.1 ml 碘己烷)), 在 -78 ~ -60 $^\circ\text{C}$ 进行反应 (见图式 2). TLC 监测反应完全后, 加入 10 ml 无水乙醚进行稀释. 减压旋干溶剂, 再加入 4 ml CHCl_3 , 使用 KQ-600DE 型数控超声器强力超声 30 min, 静置 3 h, 离心过滤, 所得 PTC-1/MWCNTs 干燥后备用于下次反应. 用

图式 2 PTC-1/MWCNTs 催化 *N*-二苯亚甲基-甘氨酸叔丁酯的不对称烷基化反应Scheme 2. The enantioselective alkylation of *N*-(diphenylmethylene)glycine *tert*-butyl ester catalyzed by PTC-1/MWCNTs. MWCNTs—multi-walled carbon nanotubes.

50 ml 无水乙醚将滤液稀释, 然后用水 (10 ml \times 4)、饱和 NaCl 溶液 (10 ml \times 2) 洗涤, 无水 MgSO₄ 干燥, 浓缩, 经快速柱层析 (洗脱剂为石油醚-乙酸乙酯 ($V/V = 60/1$)) 后得到目标产物 (*S*)- α -烷基-*N*-二苯亚甲基-甘氨酸叔丁酯. 使用高效液相色谱仪 (手性 OD-H 柱, 流动相为正己烷-异丙醇) 测定其 ee 值.

2 结果与讨论

2.1 MWCNTs 吸附 PTC-1

MWCNTs 上碳原子的 *p* 电子能够形成大范围的高域 π 键, 共轭效应非常显著, 可以与 PTC-1 上的茈萘官能团形成 π - π 堆积作用, 从而使 PTC-1 有效地被吸附在 MWCNTs 上. 图 1 是以 CHCl₃ 作为溶剂时, MWCNTs 吸附 PTC-1 前后的照片. 可以看出, 10 mg PTC-1 溶解于 2 ml CHCl₃ 中, 形成了浅黄色的溶液; 当加入 10 mg MWCNTs, 并于室温搅拌 1 h, 静置 3 h 后, 可以清楚地观察到 PTC-1 溶液颜色由浅黄色变成几乎无色. 由此可见, MWCNTs 表现出很好的吸附 PTC-1 效果.

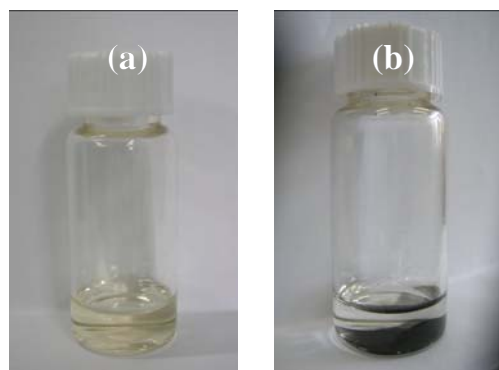


图 1 CHCl₃ 中 MWCNTs 吸附 PTC-1 前后的照片

Fig. 1. The photographs of MWCNTs before (a) and after (b) PTC-1 adsorption in CHCl₃.

以 CH₂Cl₂ 为溶剂, 考察了 MWCNTs 上 PTC-1 吸附量随时间的变化, 结果示于图 2. 可以看出, PTC-1 的吸附量随着吸附时间的延长而逐渐增加, 至 3 h 时达最大 (1.9 mg); 继续延长吸附时间, PTC-1 的吸附量变化不大, 即 MWCNTs 吸附 PTC-1 3 h 就可达到平衡, 说明 MWCNTs 吸附 PTC-1 的吸附速率较大.

表 1 为 5 种有机溶剂中 MWCNTs 吸附 PTC-1 的实验数据. 可以看出, 以甲苯为溶剂时, PTC-1 的吸附效果最好, 10 mg MWCNTs 可以吸附 5.3 mg

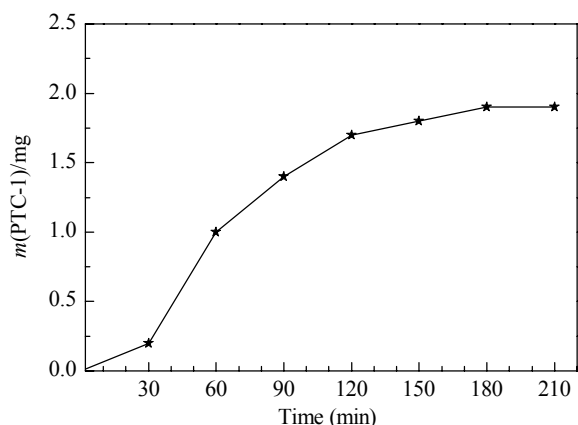


图 2 在 CH₂Cl₂ 中, MWCNTs 吸附 PTC-1 的量随时间的变化曲线

Fig. 2. The adsorption amount of PTC-1 onto MWCNTs varying with the adsorption time (10 mg of PTC-1 and 10 mg of MWCNTs in 4 ml of CH₂Cl₂).

表 1 5 种有机溶剂中 MWCNTs 吸附 PTC-1 的实验数据

Table 1 The experimental data of PTC-1 adsorbed onto MWCNTs in five organic solvents

Solvent	Absorbance	PTC-1 (mg)	<i>M</i> ^b /%
CH ₂ Cl ₂	1.597	1.9	19
THF	1.869	3.4	34
CHCl ₃	1.281	5.0	50
CH ₃ OH	1.527	3.4	34
PhCH ₃	0.934	5.3	53

Reaction conditions: Ar atmosphere, 25 °C, 10 mg PTC-1, 10 mg MWCNTs, solvent 4 ml, 1 h, 3 h.

^aDetermined by UV-Vis spectrum.

^bThe percentage of PTC-1 adsorbed onto MWCNTs.

PTC-1, 吸附率高达 53%; 但在室温 PTC-1 在甲苯中的溶解性不好. 当以 CHCl₃ 为溶剂时, MWCNTs 对 PTC-1 同样显示出较好的吸附效果, 吸附量可达 5 mg PTC-1, 吸附率是 50%. 然而以 CH₂Cl₂ 为溶剂时, PTC-1 的吸附量最少, 吸附率仅为 19%.

2.2 MWCNTs 上 PTC-1 的脱附

由于 PTC-1 的脱附会直接影响 PTC-1/MWCNTs 催化剂的性能, 所以本文采用 UV-Vis 谱考察了在 5 种有机溶剂中催化剂上 PTC-1 的脱附情况, 结果见图 3. 可以看出, 该催化剂在 5 种有机溶剂中不同程度地存在有 PTC-1 的脱附.

表 2 列出了在 5 种有机溶剂中 PTC-1/MWCNTs 催化剂上 PTC-1 的脱附数据. 由表可见, 以 CHCl₃ 为溶剂时, 从催化剂上脱附的 PTC-1 量较少, 只在溶液中检测到 0.02025 mg 的 PTC-1, 脱附

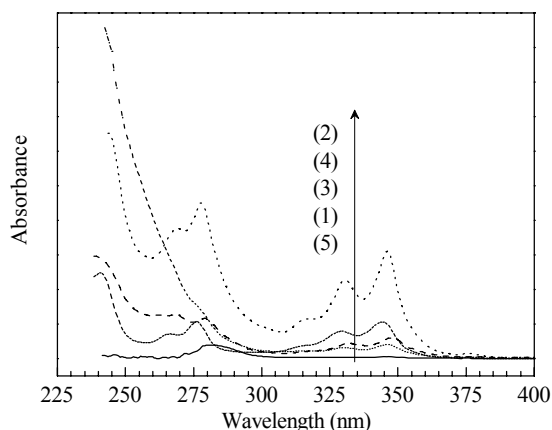


图 3 5 种有机溶剂中 PTC-1/MWCNTs 上脱附的 PTC-1 的 UV-Vis 谱

Fig. 3. The UV-Vis absorption spectra of PTC-1 desorbed from PTC-1/MWCNTs in five organic solvents. (1) CH_2Cl_2 ; (2) THF; (3) CHCl_3 ; (4) CH_3OH ; (5) PhCH_3 .

表 2 5 种有机溶剂中 PTC-1/MWNTs 催化剂上 PTC-1 的脱附数据

Table 2 The experimental data of PTC-1 desorbed from PTC-1/MWNTs in five organic solvents

Entry	Solvent	Absorbance	PTC-1 (mg)	$M^b/\%$
1	CH_2Cl_2	0.202	0.17680	6.50
2	THF	1.555	0.11710	4.10
3	CHCl_3	0.299	0.02025	0.75
4	CH_3OH	0.532	0.05400	2.00
5	PhCH_3	0.469	0.03807	1.41

Reaction conditions: Ar atmosphere, 40 °C, 12.7 mg PTC-1/MWNTs (2.7 mg PTC-1/10 mg MWNTs), solvent 4 ml, 3 h.

^aDetermined by UV-Vis spectrum.

^bThe percentage of PTC-1 desorbed from PTC-1/MWCNTs.

率只有 0.75%。然而以四氢呋喃和 CH_2Cl_2 为溶剂时, 从催化剂上 PTC-1 脱附率分别为 4.1% 和 6.5%。PTC-1 的脱附可能是由于升温和长时间的搅拌在一定程度上削弱了 PTC-1 上的萘官能团与 MWCNTs 之间的 π - π 堆积作用力。

2.3 PTC-1/MWCNTs 催化剂的 FT-IR 谱

图 4 为 MWCNTs, PTC-1 和 PTC-1/MWCNTs 样品的 FT-IR 谱。由图可见, MWCNTs 上未出现任何特征吸收峰, 而 PTC-1 出现可分别归属为芳香氢的伸缩振动 (3042 cm^{-1}), C=N 双键的伸缩振动 (1639 cm^{-1}) 和苯环骨架 C=C 的伸缩振动 ($1588\sim 1457\text{ cm}^{-1}$)。PTC-1/MWCNTs 催化剂上也出现这三个吸收峰, 表明 PTC-1 已成功担载在 MWCNTs 上。

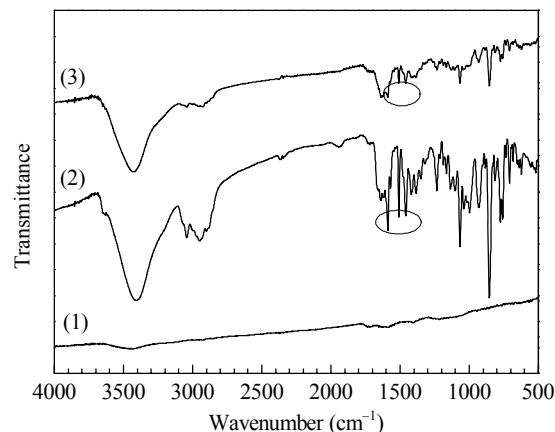


图 4 MWCNTs, PTC-1 和 PTC-1/MWCNTs 样品的 FT-IR 谱

Fig. 4. FT-IR spectra of MWCNTs (1), PTC-1 (2), and PTC-1/MWCNTs (3).

2.4 PTC-1/MWCNTs 的催化性能

本文通过 *N*-二苯亚甲基-甘氨酸叔丁酯的不对称烷基化反应来评价 PTC-1/MWCNTs 催化剂的催化性能, 所得产物为无色油状的 (*S*)- α -苄基-*N*-二苯亚甲基-甘氨酸叔丁酯, 收率 84%, ee 值 82%。将分离出来的 PTC-1/MWCNTs 催化剂不经任何处理直接用于下一次反应, ee 值则大幅降至 11%。分离出催化剂后滤液的 UV-Vis 谱检测发现从催化剂上脱附的 PTC-1 达 1.6 mg。这可能是造成 ee 值大幅度降低的原因。

由上文可知, 在 CHCl_3 中 MWCNTs 对 PTC-1 的吸附率可达 50%, 而其脱附率却只有 0.75%。所以本文采用 CHCl_3 作为有机溶剂, 来回收 PTC-1/MWCNTs 催化剂, 以避免 PTC-1 的脱附。待反应后的溶剂 CH_2Cl_2 旋干后, 加入 CHCl_3 超声处理, 静置 3 h, 将回收所得 PTC-1/MWCNTs 催化剂再次使用, 反应结果如图 5 所示, ee 值可达 79%。利用上述方法回收的 PTC-1/MWCNTs 催化剂可以使用多次, 至第 4 次时, 收率是 87%, ee 值为 68%。

本文对 PTC-1/MWCNTs 催化的 *N*-二苯亚甲基-甘氨酸叔丁酯不对称烷基化反应所用卤代烃进行了扩展, 反应结果列于表 3。可以看出, 产物收率和对映体选择性都较高, 且可实现催化剂的循环再利用。可见, PTC-1/MWCNTs 催化剂在多种卤代烃的不对称烷基化反应中具有普适性。

综上所述, PTC-1/MWCNTs 催化剂可有效地催

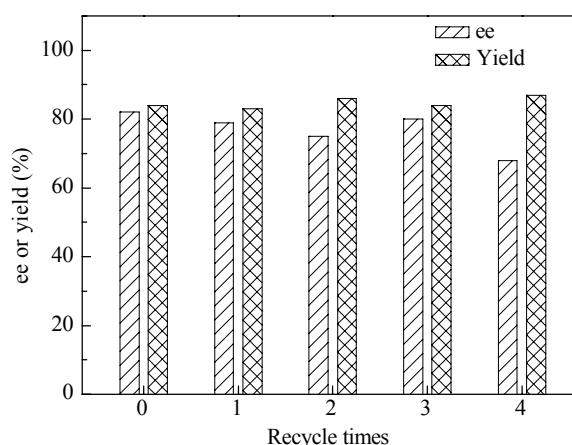



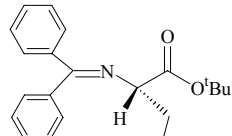
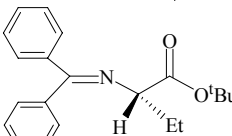
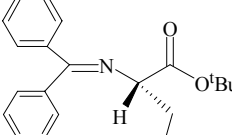
图 5 PTC-1/MWCNTs 催化 *N*-二苯亚甲基-甘氨酸叔丁酯的苯基化反应的循环实验结果

Fig. 5. Recycling tests on PTC-1/MWCNTs catalyst in the enantioselective alkylation of benzyl bromide with *N*-(diphenylmethene)glycine *tert*-butyl ester. Reaction conditions: $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.17 mmol *N*-(diphenylmethene)glycine *tert*-butyl ester, 0.85 mmol BnBr, 1.19 mmol CsOH·H₂O, 0.017 mmol PTC-1/MWCNTs, 0.5 ml CH₂Cl₂, 35 h. The product was determined by HPLC analysis using a chiral column (DAICEL, Chiralcel OD-H) with 0.5% 2-propanol-hexane as solvent.

化 *N*-二苯亚甲基-甘氨酸叔丁酯与多种卤代烃的不对称烷基化反应, 且通过改变有机溶剂可有效回收和重复使用催化剂。

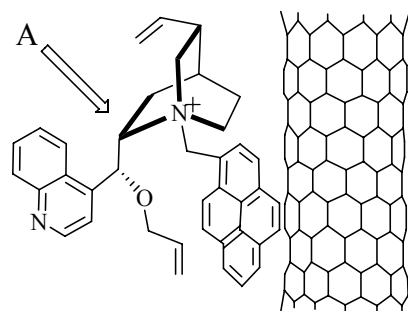
表 3 使用不同卤代烃 (RX) 时, PTC-1/MWCNTs 催化不对称烷基化反应的实验结果

Table 3 PTC-1/MWCNTs as catalyst in enantioselective alkylation of different halohydrocarbon (RX) with *N*-(diphenylmethene)glycine *tert*-butyl ester

RX	Product	Time (h)	Temperature (°C)	Cycle	ee ^a /%	Isolated yield (%)
		30	-78	1	81 (S)	82
				2	74 (S)	85
				3	66 (S)	86
CH ₃ CH ₂ I		40	-60	1	84 (S)	79
				2	78 (S)	82
				3	80 (S)	82
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ I		42	-60	1	83 (S)	75
				2	78 (S)	78
				3	43 (S)	79

Reaction conditions: 0.17 mmol *N*-(diphenylmethene)glycine *tert*-butyl ester, 0.017 mmol PTC-1/MWCNTs, 0.85 mmol RX, 1.19 mmol CsOH·H₂O, 0.5 ml CH₂Cl₂.

^aDetermined by HPLC analysis using a chiral column (DAICEL, Chiralcel OD-H) with 0.5% 2-propanol-hexane as solvent.



图式 3 PTC-1/MWCNTs 催化剂的催化活性位示意图

Scheme 3. The active sites of PTC-1/MWCNTs catalyst.

PTC-1/MWCNTs 催化剂表现出的良好对映选择性应归因于它的立体空间结构 (见图式 3)。季铵盐 N 原子处于四面体的中心, 该四面体的三个面因屏蔽而不能接近配对离子, 而只有第四个面可接触底物负离子。因此, PTC-1/MWCNTs 催化剂与甘氨酸叔丁酯亚胺的 E-烯醇负离子只能从位阻小的 A 方向形成离子对, 从而有效地屏蔽了烯醇负离子的 *re*-面, 故在烯醇负离子的 *si*-面发生烷基化反应得到 (*S*)-型产物^[30,31]。

3 结论

首次将合成的 PTC-1 相转移催化剂固载在

MWCNTs 上. 结果表明, 以 CH_2Cl_2 为溶剂, PTC-1/MWCNTs 催化剂上 *N*-二苯亚甲基-甘氨酸叔丁酯可与多种卤代烃进行不对称烷基化反应, 获得较高的产物收率和对映体选择性, 且可通过改变有机溶剂实现 PTC-1/MWCNTs 催化剂的回收和多次循环再利用. 以碳纳米管担载手性有机小分子催化剂用于不对称催化反应值得深入研究.

参 考 文 献

- 1 Iijima S. *Nature*, 1991, **354**: 56
- 2 Reich S, Thomsen C, Maultzsch J. *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. 31
- 3 Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A, Prato M. *Chem Rev*, 2006, **106**: 1105
- 4 Bandarup R. *J Nanosci Nanotechnol*, 2007, **7**: 1239
- 5 Hu L B, Hecht D S, Grüner G. *Chem Rev*, 2010, **110**: 5790
- 6 Jung Y C, Kim H H, Kim Y A, Kim J H, Cho J W, Endo M, Dresselhaus M S. *Macromolecules*, 2010, **43**: 6106
- 7 Kuemmeth F, Churchill H O H, Herring P K, Marcus C M. *Mater Today*, 2010, **13**: 18
- 8 Planeix J M, Coustel N, Coq B, Brotons V, Kumbhar P S, Dutartre R, Geneste P, Bernier P, Ajayan P M. *J Am Chem Soc*, 1994, **116**: 7935
- 9 Ajayan P M. *Chem Rev*, 1999, **99**: 1787
- 10 Baughman R H, Zakhidov A A, de Heer W A. *Science*, 2002, **297**: 787
- 11 Serp P, Corrias M, Kalck P. *Appl Catal A*, 2003, **253**: 337
- 12 Lee K, Zhang J, Wang H, Wilkinson D P. *J Appl Electrochem*, 2006, **36**: 507
- 13 和庆钢, 袁晓姿, 原鲜霞, 马紫峰. 电化学 (He Q G, Yuan X Z, Yuan X X, Ma Z F. *Electrochemistry*), 2004, **10**(1): 51
- 14 Azadi P, Farnood R, Meier E. *J Phys Chem A*, 2010, **114**: 3962
- 15 Peng F, Fu X B, Yu H, Wang H J. *New Carbon Mater*, 2007, **22**: 213
- 16 Yang C W, Wang D L, Hua X G, Dai C S, Zhang L. *J Alloys Compd*, 2008, **448**: 109
- 17 房永彬, 严新焕, 孙军庆, 徐振元, 王文静. 催化学报 (Fang Y B, Yan X H, Sun J Q, Xu Zh Y, Wang W J. *Chin J Catal*), 2005, **26**: 233
- 18 马俊红, 冯媛媛, 张贵荣, 王安杰, 徐柏庆. 催化学报 (Ma J H, Feng Y Y, Zhang G R, Wang A J, Xu B Q. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 521
- 19 龙俊英, 马兰, 贺德华. 物理化学学报 (Long J Y, Ma L, He D H. *Acta Phys-Chim Sin*), 2010, **26**: 2719
- 20 Liu Z, Li Z L, Wang F, Liu J J, Ji J, Wang J J, Wang W H, Qin S Y, Zhang L H. *Mater Lett*, 2011, **65**: 3396
- 21 高云燕, 李海霞, 欧植泽, 郝平, 李嫒, 杨国强. 物理化学学报 (Gao Y Y, Li H X, Ou Zh Z, Hao P, Li Y, Yang G Q. *Acta Phys-Chim Sin*), 2011, **27**: 2469
- 22 李雪亭, 臧鹏远, 叶秋明, 耿皎, 王喜章, 王秧年, 胡征. 无机化学学报 (Li X T, Zang P Y, Ye Q M, Geng J, Wang X Zh, Wang Y N, Hu Zh. *Chin J Inorg Chem*), 2011, **27**: 1550
- 23 López E, Kim J, Shanmugaraj A M, Ryu S H. *J Mater Sci*, 2012, **47**: 2985
- 24 Baleizão C, Gigante B, García H, Corma A. *Tetrahedron*, 2004, **60**: 10461
- 25 Xing L, Xie J H, Chen Y S, Wang L X, Zhou Q L. *Adv Synth Catal*, 2008, **350**: 1013
- 26 Liu G Y, Wu B, Zhang J Z, Wang X L, Shao M B, Wang J H. *Inorg Chem*, 2009, **48**: 2383
- 27 Chen R J, Zhang Y G, Wang D W, Dai H J. *J Am Chem Soc*, 2001, **123**: 3838
- 28 Ehli C, Aminur Rahman G M, Jux N, Balbinot D, Guldi D M, Paolucci F, Marcaccio M, Paolucci D, Melle-Franco M, Zerbetto F, Campidelli S, Prato M. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**: 11222
- 29 Xu Z C, Singh N J, Lim J, Pan J, Kim H N, Park S S, Kim K S, Yoon J Y. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**: 15528
- 30 Corey E J, Xu F, Noe M C. *J Am Chem Soc*, 1997, **119**: 12414
- 31 Park H G, Jeong B S, Yoo M S, Park M K, Huh H, Jew S S. *Tetrahedron Lett*, 2001, **42**: 4645