

冠醚化对双 Schiff 碱钴(II) 配合物 催化氧化性能的影响

李仲辉** 秦圣英* 李建章 谢吉胜

(四川大学化学系 成都 610064)

摘 要 合成了冠醚化钴(II) Schiff 碱配合物 **1c** 及其相关类似物 **1b**, 测定了它们的氧加合常数, 考查了它们对异丙苯的催化氧化性能, 并与未冠醚化的类似物 **1a** 作比较, 讨论了 **1c** 分子中的冠环对催化氧化性能的影响.

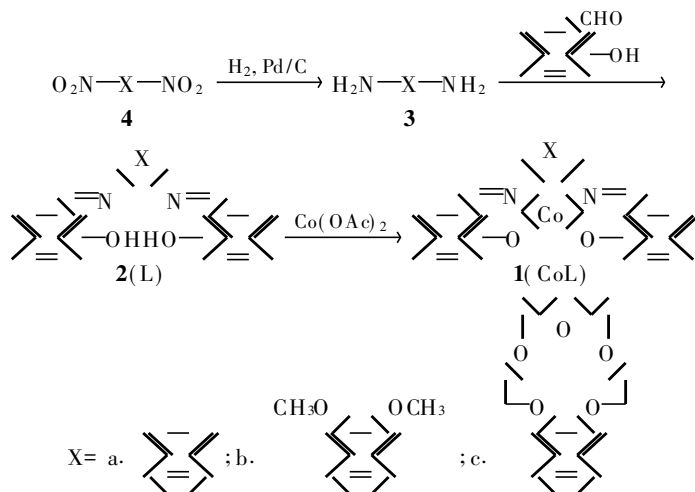
关键词 冠醚, Schiff 碱, 钴(II) 配合物, 合成, 催化氧化

在异丙苯的催化氧化反应中添加少量冠醚有增效作用^[1]. 我们将冠醚环与钴(II) Schiff 碱 **1a** 键连, 构筑得的 **1c** 对异丙苯氧化表现出更高的催化活性^[2]. 为了判明这是冠环的贡献还是它作为取代基(与芳环键连的两个 OCH₂ 供电子基) 的效应, 我们设计合成了冠醚化 Schiff 碱钴(II) 配合物 **1c** 及其相关化合物 **1b**, 考查了它们对分子氧的亲能力和对异丙苯的催化氧化性能, 并与未冠醚化的 **1a** 作比较, 讨论了冠环对其催化氧化性能的影响.

1 实验部分

所用仪器: Caro Erba 1106 型元素分析仪; Nicolet-170SX IR 谱仪(KBr), 4000~200 cm⁻¹ 内摄谱; JEOL-FX90Q 型 NMR 谱仪(内标 TMS, 溶剂 DMSO-d₆); Finnigan 4510 型质谱仪(EI); GC-14A 型气相色谱仪(日本岛津).

1a(CoSalophen) 按文献[3] 合成, 1, 2-二甲氧基-4, 5-二硝基苯(**4b**) 按文献[4] 合成, 4', 5'-二硝基苯并-15-冠-5(**4c**) 按文献[5] 合成. 钴含量用原子吸收分光光度法测定. 异丙苯依次用浓硫酸、10% NaOH 溶液和水洗涤, 干燥后重蒸.



1997-12-02 收稿, 1998-05-18 修回

国家自然科学基金资助项目

** 现在四川教育学院化学系(610041) 工作

1, 2-二甲氧基-4, 5-二氨基苯 (**3b**) 按改进文献[6] 方法合成, 将 9. 12 g **4b** 溶于 100 mL 乙醇中, 加入 1. 0 g 10% Pd/C, 控温 50 °C, 常压加氢约 24 h. 在 N₂ 气保护下过滤, 于- 10 °C 下冷冻结晶, 得 3. 11 g 浅灰色结晶, 产率 46. 3%, mp 130~132 °C(文献值 131~132 °C^[6]).

4', 5'-二氨基苯并-15-冠-5(**3c**) 按改进文献[7] 方法合成, 将 2. 00 g **4c** 溶于 20 mL 正丁醇中, 加入 0. 4 g 10% Pd/C, 控温约 80 °C, 常压加氢, TLC 跟踪反应至完成. 在 N₂ 气保护下趁热过滤, 滤液在- 10 °C 下冷冻结晶, 得白色片状结晶 1. 18 g, 产率 72. 1%, mp 128. 5~130 °C(文献值 128 °C^[8]).

1, 2-二甲氧基-4, 5-双(2-羟基苯亚甲基亚氨基) 苯 (**2b**) 合成方法 1: 在室温和搅拌下, 将 1. 68 g(10 mmol) **3b** 溶于 50 mL 无水乙醇中, 加入 2. 46 g(20 mmol) 2-羟基苯甲醛, 反应液颜色很快变深. 继续搅拌 1 h, 吸滤, 粗产物在乙醇中重结晶, 得 3. 31 g 棕黄色结晶, 产率 88. 2%, mp 155~156 °C. 元素分析 C₂₂H₂₀N₂O₄ 实测值(计算值) %: C 70. 07(70. 21), H 5. 47(5. 32), N 7. 66(7. 45). ¹H NMR, δ: 13. 05(bs, 2H, OH, D₂O 交换), 8. 65(s, 2H, CH= N), 6. 75~7. 43(m, 10H, ArH), 4. 01(s, 6H, OCH₃). MS(*m/z*) %: 377(M⁺ + 1, 100), 376(M⁺, 80), 270(M⁺ -C₇H₆O, 45). IR 结果见表 1. 方法 2: 在 N₂ 气保护下, 将上述含 **3b** 的氢化液直接过滤到 2-羟基苯甲醛的乙醇溶液中, 其余操作同上, 按 **4b** 计, 产率 84. 6%, mp 155~156 °C.

4', 5'-双(2-羟基苯亚甲基亚氨基) 苯并-15-冠-5(**2c**) 与合成 **2b** 的方法 1 相同, 得桔黄色针状晶体, 产率 63. 6%, mp 142~143 °C. 元素分析 C₂₈H₃₀N₂O₇ 实测值(计算值) %: C 66. 21(66. 38), H 5. 96(5. 98), N 5. 50(5. 53). ¹H NMR, δ: 11. 62(bs, 2H, OH, D₂O 交换), 8. 98(s, 2H, CH= N), 6. 95~7. 70(m, 10H, ArH), 3. 62~4. 12(m, 16H, OCH₂). MS(*m/z*) %: 506(M⁺, 25), 400(M⁺ -C₇H₆O, 32). IR 结果见表 1.

表 1 配体和配合物的主要红外特征吸收峰(cm⁻¹)

化合物	ν _{OH}	ν _{C=N}	δ _{OH}	ν _{Ar-O-C}	ν _{Ar-O}	ν _{C-O-C}	Co-O	Co-N
2b	3442	1628	1308	1254	1200			
1b		1606		1262	1189		458	406
2c	3422	1634	1314	1257	1192	1135, 1100		
1c		1603		1263	1163	1138, 1100	461	418

配合物 CoL 的合成: 将 **2**(L) 和 2 倍摩尔量的 Co(OAc)₂ · 4H₂O 分别溶于热乙醇中, 在 N₂ 气保护和搅拌下将二者混合, 混合液立即变成血红色. 升温回流 1 h, 有晶体析出. 冷至室温, 吸滤, 依次用水和乙醇洗涤后干燥. **1b**: 棕红色结晶, 产率 71. 3%, mp> 300 °C. 元素分析 C₂₂H₁₈N₂O₄Co 实测值(计算值) %: C 61. 05(60. 97), H 4. 22(4. 16), N 6. 50(6. 47), Co 13. 48(13. 63). IR 结果见表 1. **1c**: 紫红色结晶, 产率 51. 9%, mp> 300 °C. 元素分析 C₂₈H₂₈N₂O₇Co 实测值(计算值) %: C 59. 45(59. 68), H 5. 04(4. 97), N 4. 92(4. 97), Co 10. 31(10. 47). IR 结果见表 1.

CoL 的吸氧量测定: 按文献[3] 装置和方法, 即在二甘醇二甲醚中, 轴配体 4-甲基吡啶浓度为 1. 00 mol/L、CoL 浓度< 1 × 10⁻² mol/L 和 24 °C 恒温条件下测定饱和吸氧量, 计算 CoL 的氧加合常数.

异丙苯的催化氧化: 按文献[9] 装置和方法, 鼓泡通入空气, 定时取样, 以碘量法分析氧化产物氢过氧化异丙苯(CHP) 的含量.

2 结果与讨论

2.1 合成方法研究

二氨基化合物 **3** 是合成 **1b** 和 **1c** 的关键中间体, 有关它们的文献很少, 且仅由多步法合成^[6, 7]. 我们采用催化氢化法, 将 **4** 中两个硝基一步还原, 从而缩短了反应步骤, 使产率大大提高.

由于 **3b** 和 **3c** 易被氧化, 特别是 **3b** 的溶液暴露在空气中时会迅速变黑, 使分离纯化困难. 为此, 我们不经分离, 即在搅拌下直接将含 **3b** 的氢化液迅速吸滤到 2-羟基苯甲醛的乙醇溶液中反应. 结果不仅简化了操作手续, 而且大大提高了 **2b** 的产率.

由表 1 可见, 1630 cm^{-1} 左右的吸收峰提示 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 存在, 表明 Schiff 碱配体 **2** 已经形成. ν_{OH} 和 δ_{OH} 分别出现在 3430 和 1300 cm^{-1} 左右, 提示 **2** 分子中含酚羟基, 当形成配合物后均消失, 且伴随有 $\nu_{\text{Ar}-\text{O}}$ 向低波数移动 $11\sim 29\text{ cm}^{-1}$, 表明酚氧参与了配位.

$\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 的变化可作为水杨醛 Schiff 碱钴(II) 配合物的形成和配位方式的重要判据. 与自由配体比较, CoL 的 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 向低波数移动了 $22\sim 31\text{ cm}^{-1}$. 这种因配位而使 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 大幅度下降而不是上升的现象, 提示配体是以 $\text{C}=\text{N}$ 与酚氧负离子协同参与配位^[10], 即以 N_2O_2 形式与钴(II) 形成 1 : 1 配合物, 与元素分析结果一致.

2.2 CoL 对氧分子的亲和性能

按测得的氧合容量和文献[3]描述的氧合平衡式计算出的氧加合常数 $\log K_{\text{O}_2}$ 列于表 2.

表 2 CoL 的吸氧量和氧加合常数

CoL	浓度 (10^{-4} mol)	10^{-4} 饱和吸氧量/ mol	$n(\text{O}_2)/n(\text{CoL})$	$\log K_{\text{O}_2}/(\text{KPa})^{-1}$	$P_{1/2}/(\text{KPa})^{-1}$
1a	2.64	1.69	0.64	- 1.735	54.35
1b	2.63	1.72	0.66	- 1.726	53.19
1c	1.85	1.70	0.92	- 0.937	8.66

从表 2 可见, 吸收的 O_2 与 CoL 的摩尔比均大于 0.5, 表明形成的是 1 : 1 双氧加合物 $\text{CoL} \cdot \text{B} \cdot \text{O}_2$ (B 为轴配体 4-甲基吡啶).

已有的结果表明, 配合物结构对双氧加合物的形成和稳定有重要影响. 与酚氧离子同一芳环上的供电子取代基能增加钴(II) 核上电子密度, 使 $\text{Co}-\text{O}_2$ 键更易形成和稳定. 但从表 2 看出, **1b** 的 $\log K_{\text{O}_2}$ 并不比 **1a** 的大多少, 表明处于二氮芳环上的两个 OCH_3 取代基对钴(II) 核的氧合能力并未作出多大贡献. 相反, 当其位置被冠环取代后, **1c** 的氧合能力却大大提高, 这显然是具有特殊环构的冠环所作出的贡献.

2.3 异丙苯的催化氧化

为比较 CoL 的催化氧化性能, 以异丙苯为模型物, 并将反应条件选定在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、CoL 浓度为 $1 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 、空气(氧源)流速为 $3.0\text{ L/L} \cdot \text{min}$ 及不加轴配体的情况下, 所得的结果见图 1.

从 CHP 的累积浓度(质量分数)的动力学曲线可以看出, 与空白样(反应 6.5 h 测得 CHP 为 0.10%, 10 h 为 0.21%)比较, **1a** 和 **1b** 能大大缩短

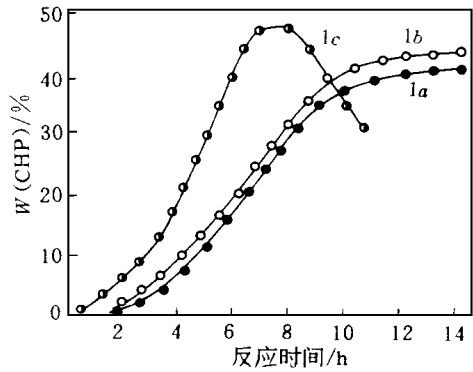


图 1 异丙苯的催化氧化反应
($90\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{CoL}] = 1 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$)

反应的诱导期, 而 **1c** 则几乎能消除反应的诱导期; **1a** 和 **1b** 催化氧化异丙苯生成 CHP 的速度相差不多, 而 **1c** 则快得多. 这与上述它们对 O₂ 亲和能力的大小顺序一致; 从图 1 还可看出, 当以 **1a** 和 **1b** 作催化剂时, 曲线在 ~10 h 出现转折, 随后 α (CHP) 缓慢增加, 表明它们已失活; **1c** 在 7.5 h 使 CHP 达到最高累积浓度(49.4%), 随后则急剧下降. 气相色谱分析表明, CHP 被分解成了苯乙酮. 由此可以说明, 冠醚化的 **1c** 不仅能加速 CHP 生成, 还能促进高浓度的 CHP 分解, 这与添加冠醚所导致的结果类似^[1].

冠醚化 **1c** 这种较强的氧亲和能力和较高的催化活性可能与其特殊的环构有关. 冠环除增加分子的空间位阻外, 由亚乙基构筑的外层疏水性和内层多个氧杂原子排列的有序性都有利于分子氧进入配位圈而形成稳定的双氧加合物, 从而活化了分子氧. 这与某些简单钴(II) Schiff 碱在引入能增加亲脂性和空间位阻的取代基后, 有利于 1:1 双氧加合物形成, 同时又避免了分子二聚形成无活性的 μ -氧配合物的结果相似^[11].

参 考 文 献

- 1 Кони́ншвили М В, Курамшин Э М, Комляр С А *et al.* Ж Прикл Химия, 1989, (7): 1681
- 2 李仲辉, 秦圣英. 化学研究与应用, 1992, **4**(4): 93
- 3 Chen D, Marteil A E. *Inorg Chem*, 1987, **26**: 1026
- 4 Wulfsberg D S, Cooper C F. *Synthesis*, 1978: 924
- 5 欧阳心心, 余天祥, 徐汉生. 化学学报, 1987, **45**: 1029
- 6 Frisch K C, Silverman M, Bogert M T. *J Am Chem Soc*, 1943, **65**: 2432
- 7 Kruse R, Breitmaier E. *Chem Ber*, 1981, **114**: 832
- 8 Gok Y. *Org Prep Proced Int*, 1990, **22**: 641
- 9 马永祥, 郑保林, 李凤兰. 石油化工, 1986, **15**: 743
- 10 McAuliffe C A, McCullough F P, Parrott M J *et al.* *J Chem Soc, Dalton*, 1977: 1762
- 11 Tsuchida E. *J Macromol Sci Chem*, 1979, **A13**: 545

Effect of Crown Ring in Crowned Binary Schiff Base Cobalt(II) Complex on Its Catalytic Oxidation Activity

Li Zhonghui, Qin Shengying*, Li Jianzhang, Xie Jisheng
(Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract Crowned Schiff's base cobalt(II) complex **1c** and its analogues **1a** and **1b** were synthesized and their catalytic activities in cumene oxidation to cumyl hydroperoxide have been compared. The results showing that complex **1c** being superior to its analogues in catalytic activity are explained in terms of their oxygen adduction constants.

Keywords crown ether, Schiff base, cobalt complex, synthesis, catalytic oxidation