

丙氨酸席夫碱锰配合物催化环己烯的空气环氧化

韩建萍 赵继全* 陆敬国 张月成
(河北工业大学化工学院 天津 300130)

摘要 利用丙氨酸和水杨醛合成了席夫碱 Mn(III)配合物(Sal-Ala-Mn)。以分子氧为氧源,异丁醛为共还原剂,考察了反应温度、时间、催化剂量、异丁醛量、溶剂量对 Sal-Ala-Mn 催化环己烯环氧化反应催化性能的影响。结果表明,最佳反应条件即环己烯 2.5 mL,催化剂 0.1 mmol,异丁醛 4.5 mL,乙腈 60 mL,温度 35 °C,反应时间 10 h 时,环己烯的转化率为 98.3%,环氧环己烷的选择性为 70.6%。

关键词 丙氨酸,席夫碱锰配合物,环己烯,空气环氧化,分子氧

中图分类号:O643.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2004)11-1136-05

环氧化物可由烯烃环氧化制备。除乙烯外,其它烯烃用空气环氧化的选择性不高^[1]。按照细胞色素 P-450 催化氧化模型,利用分子氧在温和条件下进行烯烃环氧化反应中,需要还原剂存在^[2-4]。作为分子氧环氧化烯烃的催化剂,席夫碱锰配合物被证明是最有效的催化剂之一,但目前工作主要集中在以 Salen 及类似物为配体的金属配合物催化剂体系中^[5,6],并且还原剂醛的用量不同^[7,8]。文献报道^[9]氨基酸席夫碱金属配合物可用作烃类氧化的催化剂,但未加共还原剂醛,造成生成环己烯环氧化物即环氧环己烷的选择性很低。为了寻找新的催化剂及确定分子氧环氧化烯烃反应中醛的最佳用量,本文以丙氨酸和水杨醛为原料,合成了席夫碱 Mn(III)配合物(Sal-Ala-Mn),用于分子氧环氧化环己烯的催化剂;利用正交实验确定了醛的用量及其它最佳反应条件。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

DL-丙氨酸(生化试剂,北京奥博星生物技术责任有限公司),使用前重结晶。水杨醛(天津市光复精细化工研究所)、环己烯(中国医药集团上海化学试剂公司)、异丁醛(E.M.K 进口分装)为化学纯试剂,使用前新蒸,其它试剂均为分析纯。

vector 22 型傅立叶红外光谱仪(德国 Bruker 公司),KBr 压片;BRUKER AC-P 型核磁共振仪,DMSO-d₆ 作溶剂;SP-6800A 型气相色谱仪(山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司),毛细管柱 SE-30;YRT-3 型熔点仪(天津大学精密仪器厂)。

1.2 配体 Sal-Ala 的合成

配体的合成方法参考文献[10]。将 10 mmol KOH 和 10 mmol 丙氨酸加热溶解于 60 mL 无水乙醇中,加入溶有 10 mmol 水杨醛的无水乙醇溶液 24 mL,在 50~60 °C 下搅拌 4 h,在 N₂ 气保护下减压浓缩得黄色晶体(若结晶量少,可加乙醚促使结晶析出),用乙醚洗涤结晶,无水乙醇重结晶,真空干燥。熔点:85.6~86.5 °C,收率约 85%。

1.3 配合物的合成

配合物的合成方法参考文献[11]。将 10 mmol Sal-Ala 溶于无水乙醇中,加入溶有 5 mmol 乙酸锰的乙醇溶液,在 80 °C 搅拌 3 h,再加入 5 mmol 氯化锂,搅拌 2 h。或将 1.2 中浓缩前的反应液加入溶有 5 mmol 乙酸锰的乙醇溶液中,在 80 °C 搅拌 3 h,再加入 5 mmol 氯化锂,搅拌 2 h,有淡黄色沉淀生成。用

冰-水浴冷却, 过滤, 沉淀依次用水、乙醇、乙醚洗涤数次, 真空干燥。熔点 $> 270\text{ }^{\circ}\text{C}$, 收率约 75%。

1.4 环氧化反应实验

称取一定量的催化剂于三口烧瓶(特制, 侧口为 24 mm)中, 再加入 2.5 mL 环己烯, 一定量乙腈和异丁醛, 鼓入空气, 在一定温度下反应一定时间, 反应产物用气相色谱仪测定。汽化室、检测室均为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 柱温 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

环己烯环氧化反应的影响因素主要有 5 个: 温度、时间、催化剂量、异丁醛、溶剂。本文通过正交实验确定优化条件。因素位级数设定见表 1。

表 1 正交因素表

Table 1 Orthogonal factorial experiments layout

Level	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Time/h	Catalyst/mmol	$n(\text{isobutaldehyde})/n(\text{cyclohexene})$	Solvent/mL
1	25	6	0.050	1.0	40
2	35	8	0.075	1.5	50
3	45	10	0.100	2.0	60
4	55	12	0.125	2.5	70

2 结果与讨论

2.1 配体及配合物的红外谱图

由表 2 结果可知, 配体在 1639 cm^{-1} 有 1 个强吸收峰 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 生成配合物后 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 稍向低波数移动, 表明亚氨基上的氮原子和金属配位。配体中酚羟基 $\nu(\text{ph}-\text{O})$ 位于 1279 cm^{-1} 处, 在配合物中此峰移到 1304 cm^{-1} , 表明羟基氧原子参与配位, 配合物在 550 和 461 cm^{-1} 的吸收峰为 $\nu(\text{Mn}-\text{N})$ 和 $\nu(\text{Mn}-\text{O})$ 的伸缩振动吸收^[11]。

表 2 配体及配合物的红外谱图数据

Table 2 FT-IR spectra data of Sal-Ala and Sal-Ala-Mn

	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{ph}-\text{O})$	$\nu(\text{Mn}-\text{N})$	$\nu(\text{Mn}-\text{O})$
Sal-Ala	1639	1610	1413	1279	—	—
Sal-Ala-Mn	1636	1574	1396	1304	550	459

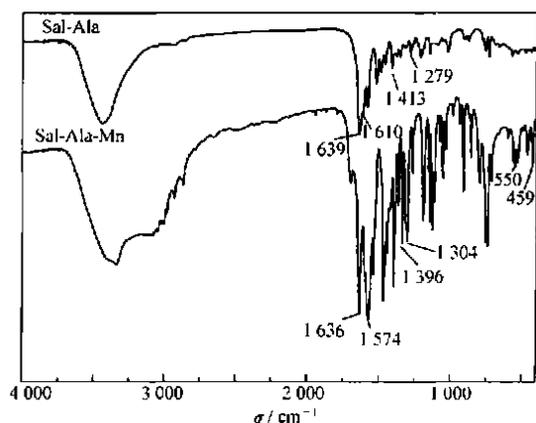


图 1 Sal-Ala 与 Sal-Ala-Mn 的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of Sal-Ala and Sal-Ala-Mn

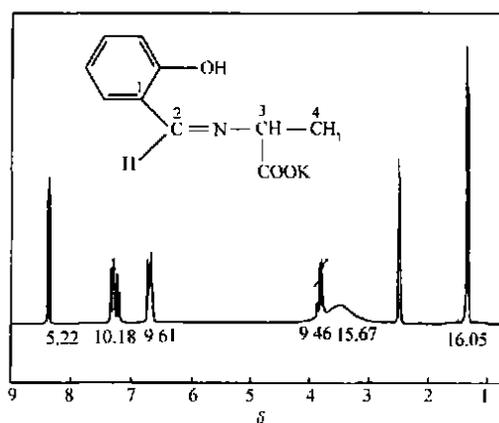


图 2 Sal-Ala 的 ^1H NMR 谱

Fig. 2 ^1H NMR spectrum of Sal-Ala

2.2 氢核磁共振谱

由于配合物中的中心离子 Mn 存在单电子, 致使配合物具有顺磁性, 因而得不到满意的 ^1H NMR 谱图。

配体的结构如图 2 所示, 同时标出各碳原子的编号。

由图 2 看出, 在 δ 为 1.30~1.40 范围内有 1 双重峰, 为 4 位上的甲基质子峰。 δ 为 3.48 处的峰包为溶剂中的水峰。 δ 为 3.60~3.90 的四重峰为 3 位上的次甲基质子峰。 δ 为 6.60~7.40 范围内的峰为苯环质子峰。 δ 为 8.37 处的单峰为 2 位上的质子峰。

2.3 反应温度的影响

由图 3 曲线 *a* 看出, 反应温度为 35 °C 时环己烯的转化率最高。温度的升高, 催化剂活化氧分子的能力增强, 环己烯的转化率增大。但是随着温度的升高, 造成气体在液相中的溶解度降低, 转化率下降, 而图 3 曲线 *b* 中随着反应温度的升高环氧环己烷的选择性下降。反应温度的升高, 环己烯发生氧化开环, 深度氧化, 副反应产物明显增多, 收率有较大的降低。从环氧环己烷收率考虑选用反应温度为 35 °C。

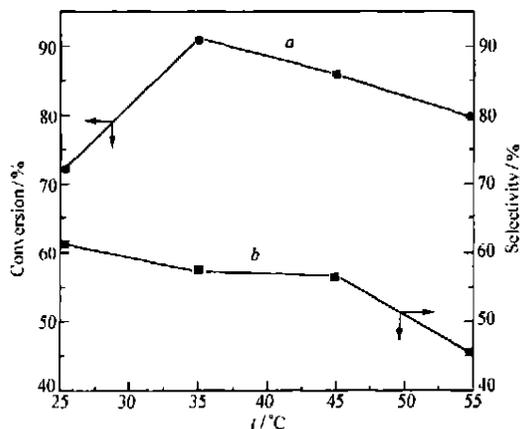


图 3 反应温度与环己烯转化率(*a*)或环氧环己烷选择性(*b*)的关系

Fig. 3 Plots of reaction temperature vs (*a*) conversion and (*b*) selectivity

2.4 反应时间的影响

从图 4 曲线 *a* 可看出, 随着反应时间的延长, 环己烯的转化率上升, 当反应时间 > 10 h 时, 转化率增加的幅度很小, 因而从缩短生产周期的角度考虑, 最佳反应时间可选 10 h, 而此时环氧环己烷的选择性也达到最高。随着时间的延长, 环氧环己烷的选择性降低, 说明时间的延长, 环氧环己烷进一步氧化生成更多的副产物。

2.5 催化剂用量的影响

从图 5 结果可见, 随着催化剂用量的增大, 环己烯的转化率增加, 但达到 0.075 mmol 时, 环己烯的转化率基本不变。而生成的环氧环己烷的选择性却随着催化剂用量的增加增大, 当催化剂用量超过 0.1 mmol 时, 环氧环己烷的选择性略有下降。这可能是因为催化剂用量的增加使氧化剂活性组分局部过量造成副产物的收率有所增加。

在空气直接氧化环己烯氧化产物中, 主要是环己烯酮、环己烯醇、氢过氧化环己烯, 环氧环己烷仅占 3%~8%^[12]。本实验以异丁醛作为共还原剂, 提高了环氧环己烷的选择性。这是由催化机理决定的。

根据 Kureshy 对 Schiff 碱 Ru(III) 络合物催化空气环氧化烯烃机理的研究^[9], 可认为 Sal-Ala-Mn 为

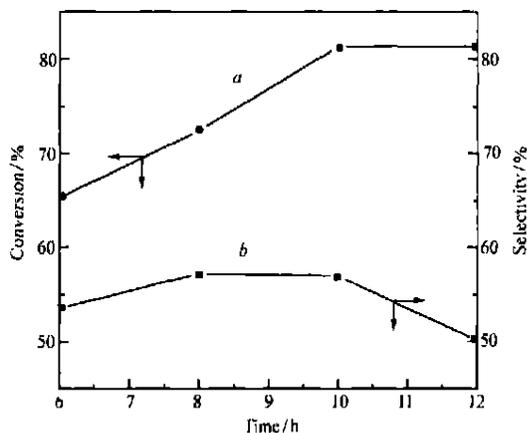


图 4 反应时间与环己烯转化率(*a*)或环氧环己烷选择性(*b*)的关系

Fig. 4 Plots of reaction time vs (*a*) conversion and (*b*) selectivity

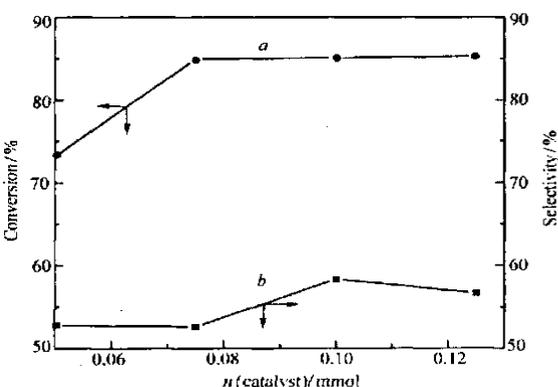
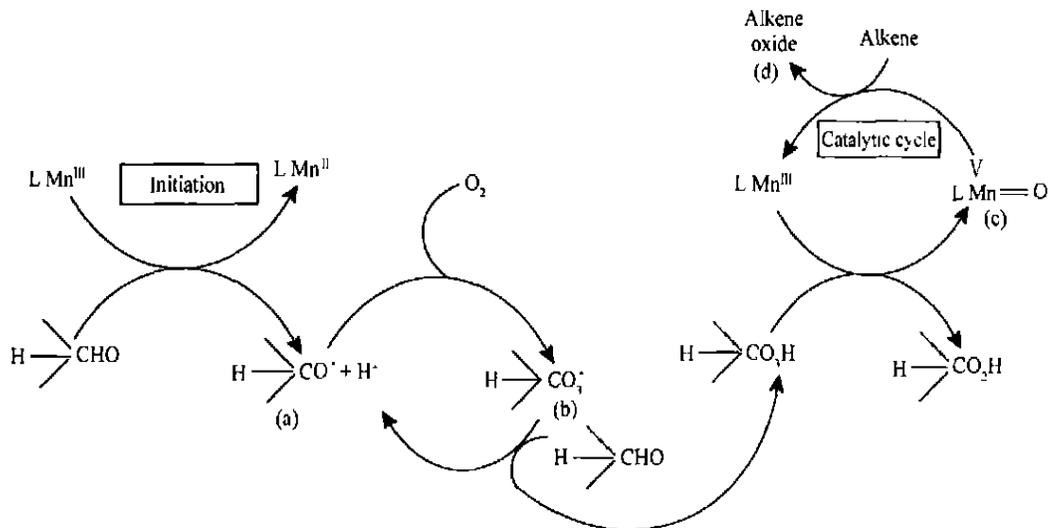


图 5 催化剂用量与环己烯转化率(*a*)或环氧环己烷选择性(*b*)的关系

Fig. 5 Plots of catalyst amount vs (*a*) conversion and (*b*) selectivity

催化剂时的可能机理如下:



在这个反应中催化剂有 2 个作用, 首先催化剂与醛反应, 通过生成酰基自由基(a)引发链反应, 酰基自由基与分子氧生成过氧酰基自由基(b), 而过氧酰基自由基再与一分子异丁醛生成过氧酸, 同时生成另一酰基自由基, 然后过氧酸再与催化剂形成高价金属-氧络合物中间体(c), 该中间体与环己烯生成环氧环己烷(d)。因此, 反应中异丁醛与环己烯的摩尔比为 2 时, 转化率最高, 异丁醛与环己烯的比高于 2 时转化率下降, 可能是过量的异丁醛与过氧酸反应生成酸, 减少了高价金属-氧络合物(c)的生成, 从而降低催化剂活性。

2.6 溶剂用量的影响

在一定范围内随着溶剂乙腈用量的增加环己烯转化率上升, 说明在此范围内溶剂增加有利于反应物的扩散。当溶剂增加到一定量后, 转化率下降, 这是由于溶剂量的增大使活性物种与底物浓度大大降低, 接触几率减少, 因此, 造成环己烯转化率降低。溶剂与环氧环己烷选择性的关系曲线趋于直线, 表明溶剂对环氧环己烷选择性没有太大的影响。由图可知, 催化 2.5 mL 环己烯环氧化的最佳的溶剂量为 60 mL。

2.7 最佳条件的催化性能

从环己烯转化率及环氧环己烷选择性 2 方面考虑, 选用环己烯 2.5 mL, 催化剂 0.1 mmol, 异丁醛 4.5 mL, 乙腈 60 mL, 在温度为 35 °C, 反应时间 10 h。反应液做气相色谱分析: 环己烯的转化率为 98.3%, 环氧环己烷的选择性为 70.6%, 环己烯酮、环己烯醇、氢过氧化环己烯的选择性分别为 2.9%、13.7%和 9.1%, 其余为未知物。

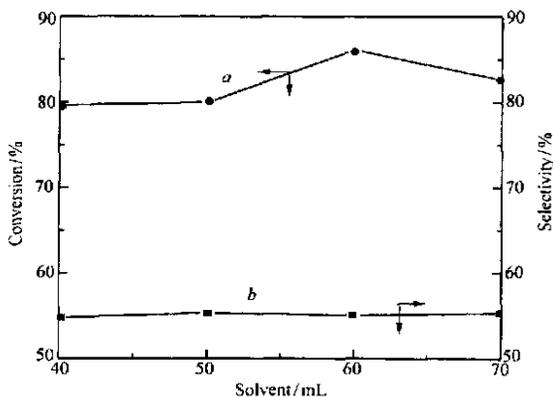


图 6 溶剂量与环己烯转化率(a)或环氧环己烷选择性(b)的关系

Fig. 6 Plots of solvent volume vs (a) conversion and (b) selectivity

参 考 文 献

- 1 Sherrington D C. *Catal Today*[J], 2000, 57: 87
- 2 Sun Y, Xi Z, Cao G. *J Mol Catal A: Chem*[J], 2001, 166: 219
- 3 Takai T, Yamada T, Rhode O, et al. *Chem Lett*[J], 1991, (2): 281
- 4 Takai T, Thode O, Yamada T, et al. *Chem Lett*[J], 1990, (9): 1 657
- 5 Kureshy R I, Khan N H, Abdi S H R, et al. *Polyhydron*[J], 1999, 18: 1 773

- 6 Boghaei D M, Mohebi S. *J Mol Catal, A: Chem*[J], 2002, **179**: 41
- 7 Fernandez I, Pedro J R de la Salud R. *Tetrahedron*[J], 1996, **52**: 12 031
- 8 Kureshy R I, Khan N H, Abdi S H R, *et al.* *J Mol Catal A: Chem*[J] 1997, **124**: 91
- 9 Wang R-M, Hao C-J, He Y-F, *et al.* *J Appl Polym Sci*[J], 2000, **75**: 1 138
- 10 Heinert D, Martell A E. *J Am Chem Soc*[J], 1962, **84**: 3 257
- 11 Wang R-M, Hao C-J, Wang Y-P, *et al.* *J Mol Catal, A: Chem*[J], 1999, **147**: 173
- 12 FAN Qian(范谦), LI Yao-Zhong(黎耀忠), CHENG Ke-Mei(程克梅), *et al.* *J Sichuan Univ(Nat Sci Edn)*(四川大学学报(自然科学版))[J], 2001, **38**(2): 230

Catalytic Epoxidation of Cyclohexene by Alanine Schiff Base Complex (Sal-Ala-Mn)

HAN Jian-Ping, ZHAO Ji-Quan*, LU Jing-Guo, ZHANG Yue-Cheng

(School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

Abstract The alanine Schiff base Mn(III) complex(Sal-Ala-Mn) was synthesized from Mn(OAc)₂ and the ligand obtained from the reaction of alanine with salicylaldehyde. The effects of reaction temperature and time, amounts of catalyst and isobutylaldehyde, volume of solvent on the aerobic epoxidation of cyclohexene were studied. The conversion of cyclohexene was 98.3% with a selectivity of 70.6% of cyclohexene epoxide when 2.5 mL of cyclohexene, 0.1 mmol of catalyst, 4.5 mL of isobutylaldehyde and 60 mL of acetonitrile were charged, and the reaction was run at 35 °C for 10 h.

Keywords alanine, Schiff base Mn complex, cyclohexene, aerobic epoxidation, molecular oxygen, isobutylaldehyde

启 事

本刊面向科研院所、大专院校和工矿企业, 发行面已覆盖全国包括港澳台地区, 并一直由中国国际图书贸易总公司向国外发行。在本刊刊登广告极有利于拓宽其产品的销售面。同时可以通过本刊代为厂家向用户单位在改进产品质量或开发新产品起咨询作用。

本刊自 1983 年创刊以来, 其文章即为国内外 13 种权威文摘刊物及数据库逐期摘引, 有其广泛的影响。刊发广告, 有利于提高其产品及其厂家的知名度, 进一步开拓市场, 扩大销售量。

欢迎来函来电, 商定广告事宜。

中国科学院长春应用化学研究所《应用化学》编辑部

地址: 长春市人民大街 5625 号, 邮编 130022

联系电话: (0431)5262016, 5262330

E-mail: yyhx@ciac.jl.cn