

聚醚桥连二羟肟酸钴(II)配合物的氧合与催化氧化性能研究

李鸿波^{1,2} 魏星耀¹ 张春春¹ 杜瑛¹ 秦圣英^{1*}⁽¹⁾ 四川大学化学学院 成都 610064 ⁽²⁾ 武汉工业学院生物与化学工程系 武汉 430023

摘 要 由对羟基苯甲酸及其邻、间位异构体与 1,8-二氯代-3,6-二氧杂辛烷出发,经多步反应制备了聚醚桥连的二羟肟酸对、间和邻位异构体。借助 Chem3D(MM2)模拟了配体分子的最低能量构象图,解释了它们在 IR 谱、¹H NMR 谱和配位性能等之间的差异。在吡啶溶液中和不同温度下,测定了钴(II)配合物的饱和吸氧量,求出了它们的氧加合常数 K_{O_2} 和热力学参数 ΔH , ΔS , 并将其应用于对二甲苯的催化氧化反应中,考察了聚醚桥链的键连部位对配合物的氧合与催化性能的影响。

关键词 开链冠醚 二羟肟酸 钴(II)配合物 合成 氧合反应 催化氧化

Studies on Oxygenation and Catalytic Oxidation of Cobalt (II)
Polyether-Bridged DihydroxamatesLi Hongbo^{1,2}, Wei Xingyao¹, Zhang Chunchun¹
Du Yin¹, Qin Shengying^{1*}⁽¹⁾ Department of Chemistry, Sichuan University Chengdu 610064⁽²⁾ Department of Biotechnological and Chemical Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023

Abstract Three new *p*-, *m*- and *o*-isomers of polyether-bridged dihydroxamic acids were prepared in multi-step reaction from 1,8-dichloro-3,6-dioxaoctane and *p*-, *m*- or *o*-hydroxy-benzoic acid. The differences of the ligands in IR, ¹H NMR and their complexation performance on cobalt ion were well explained by the energy-minimized models in Chem3D (MM2). Saturated oxygen uptaken by the cobalt (II) complexes were measured in pyridine solvent at different temperatures, and the equilibrium constants K_{O_2} and thermodynamic parameters ΔH , ΔS for oxygenation were calculated. Meanwhile the complexes are applied in the catalytic oxidation of *p*-xylene successfully. The influences of the bonding position of the polyether-bridge on dioxygen-affinities and catalytic performance of the complexes are also discussed.

Key words Open-chain crown ether, Dihydroxamic acid, Cobalt (II) complex, Synthesis, Oxygenation, Catalytic oxidation

前文^[1,2]首次报道了一系列简单的 *N*-芳基异羟肟酸过渡金属配合物的二氧亲合性与仿生催化氧化性能。为了进一步研究结构对性能的影响,特别是聚醚桥链的二羟肟酸中桥链键连部位对其氧合与催化氧化性能的影响,本文在已有的工作^[3]基础上,设计合成了聚醚桥连的二羟肟酸邻、对和间位异构体 H_2L^1 、 H_2L^2 和 H_2L^3 及其钴(II)配合物。

1 实验部分

李鸿波 男, 29 岁, 博士, 从事仿生载氧和催化氧化等领域的研究。*联系人 E-mail: qin-shengying@163.com

国家自然科学基金资助项目(20072025)

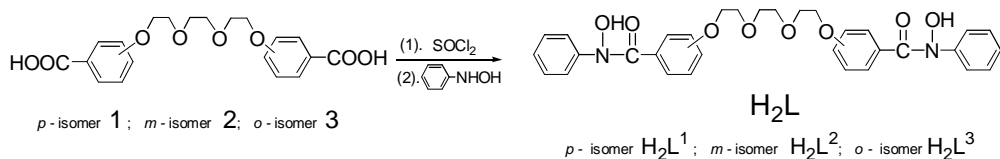
2002-07-01 收稿, 2002-11-28 修回

1.1 仪器与试剂

WC-I 型显微熔点仪, 温度计未校正; Carlo Erba 1106 型元素分析仪; 日立 180-80 型原子吸收分光光度计; Nicolet-1705X 型 IR 光谱仪 (KBr 压片); JEOL JNMG SX 270 型 NMR 谱仪, 溶剂 DMSO- d_6 , 内标 TMS; Finnigan MAT 4510、Finnigan MAT 95 型质谱仪; DOSJ-308 型电导仪。*N*-苯基羟胺按文献[4]合成; 二酸 1、2 和 3 按文献[5]和[6]的方法制备。

1.2 二异羟肟酸配体 H_2L 的合成

10mmol 二酸(1, 2 或 3)在无水苯中与 $SOCl_2$ 反应制得相应的二酰氯, 后者在悬浮有 $NaHCO_3$ 的乙醚溶液中于冰盐浴冷却下与 20mmol 新制的 *N*-苯基羟胺缩合, 析出的固体物经饱和 $NaHCO_3$ 水溶液研磨后, 在乙醇/水中重结晶得相应的产品。



1,8-双[4-(*N*-羟基-*N*-苯基胺甲酰基)苯氧基]-3,6-二氧杂辛烷 H_2L^1 (以下命名类同,略): 乙醇/水重结晶, 白色固体。产率 72.6%, m.p.144~146°C; 元素分析 $C_{32}H_{32}N_2O_8$, 实测值(计算值)/%: C 67.35(67.13), H 5.62(5.59), N 4.73(4.90); MS, m/z : 573(M^+ +1, 76)。

H_2L^2 : 乙醇/水重结晶, 白色固体。产率 71.8%, m.p.114°C; 元素分析 $C_{32}H_{32}N_2O_8$, 实测值(计算值)/%: C 67.25(67.13), H 5.43(5.59), N 4.96(4.90); MS, m/z : 573(M^+ +1, 20)。

H_2L^3 : 乙醇/水重结晶, 白色固体。产率 63.4%, m.p.109~110°C; 元素分析 $C_{32}H_{32}N_2O_8$, 实测值(计算值)/%: C 67.08(67.13), H 5.71(5.59), N 4.83(4.90); MS, m/z : 572(M^+ , 10)。

1.3 二异羟肟酸钴(II)配合物的合成

在搅拌下, 等量的二异羟肟酸配体($H_2L^1 \sim H_2L^3$)与醋酸钴在乙醇溶液中加热回流至配合物析出。冷却, 吸滤, 先后用热水和热 95%乙醇洗涤固体, 在约 100°C 真空中干燥。

$Co_2L^1_2 \cdot 2H_2O$, 粉红色固体, 产率 90.2%, m.p.210°C(dec.); 元素分析 $C_{64}H_{64}N_4O_{18}Co_2$, 实测值(计算值)/%: C 59.48(59.35); H 4.82(4.95), N 4.16(4.33), Co 9.25(9.12)。

$Co_2L^2_2 \cdot 2H_2O$, 粉红色固体, 产率 79.2%, m.p.180°C(dec.); 元素分析 $C_{64}H_{64}N_4O_{18}Co_2$, 实测值(计算值)/%: C 59.16(59.35); H 4.78(4.95), N 4.47(4.33), Co 9.08(9.12)。

$CoL^3 \cdot H_2O$, 粉红色固体, 产率 63.5%, m.p.245°C(dec.); 元素分析 $C_{64}H_{64}N_4O_{18}Co_2$, 实测值(计算值)/%: C 59.28(59.35); H 5.03(4.95), N 4.52(4.33), Co 9.26(9.12)。

2 结果与讨论

2.1 合成

元素分析表明, 钴(II)与配体均形成 1:1(Co/L)配合物, 但从表 1 中的 FAB-MS 数据可以看出, H_2L^1 和 H_2L^2 均形成 2:2 型配合物 $Co_2L^1_2$ 和 $Co_2L^2_2$ 。唯配体 H_2L^3 的反应产率低、反应时间长(8h), 这些都可能与配体中桥基醚链处于配位基的邻位有关; 从 DMF 溶液中测定的摩尔电导值(见表 1)表明, 所有钴配合物均为非离子型的电中性化合物^[7]。

2.2 IR 和 ^1H NMR 谱

配体及其钴配合物红外光谱主要特征谱带见表 1。比较表 1 中 IR 数据可知, 配体 H_2L^1 和 H_2L^2 在 3200cm^{-1} 左右出现 N-OH 的中强谱带, 酰胺羰基 $\text{C}=\text{O}$ 峰出现在较低波数的 1610cm^{-1} 左右, 这些都是由于分子中的 N-OH 与相邻的 $\text{C}=\text{O}$ 生成内氢键所致。配体 H_2L^3 的 N-OH 峰和 $\text{C}=\text{O}$ 峰则分别出现在更高波数 3307cm^{-1} 和 1648cm^{-1} , 说明二者未形成内氢键。配合物在 $3400\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 处都出现 -OH 吸收峰, 这是由于配合物含有水, 这与 FAB-MS 和元素分析结果相一致。配合物形成后, 配体中 3200cm^{-1} 左右的谱带消失, $\nu_{\text{N-O}}$ 则向高波数移动至 $920\sim 940\text{cm}^{-1}$, 且吸收强度大大增加, 表明 N-OH 已经去质子化, 并参与配位形成 $\text{N}=\text{O}\cdots\text{M}$ 。与此同时, 配合物中 $\text{C}=\text{O}$ 大约降低 $20\sim 30\text{cm}^{-1}$, 有的几乎与苯环的 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 谱带叠加, 表明配位键 $\text{C}=\text{O}\cdots\text{M}$ 的形成^[8]。此外, 聚醚桥链上各相关的基团的特征谱带几乎无变化, 表明配体分子中只有 $\text{C}=\text{O}$ 和相邻的 N-O 协同参与配位。因此, 依据上述相关数据, 配合物的可能结构式如图 1 中所示。

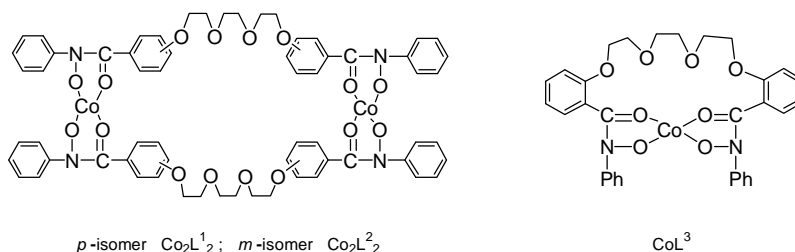


图 1 钴(II)配合物的结构

Fig.1 Structures of cobalt (II) complexes

表 1 二异羟肟酸及其钴(II)配合物的主要红外光谱、质谱数据与摩尔电导率

Tab.1 IR, Ms spectra and molar conductivities of dihydroxamic acids and their cobalt complexes

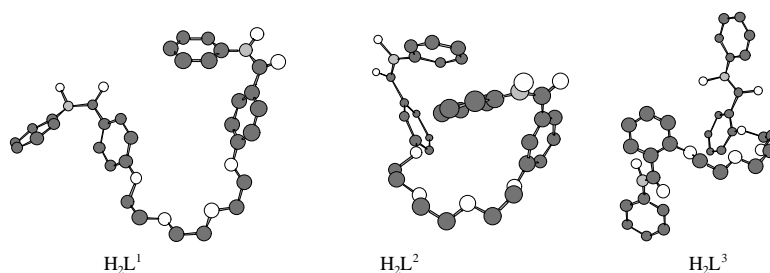
化合物	ν/cm^{-1}							$L_m / \text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	m/Z
	O-H	N-OH	C=O	C-N	Ar-O-C	C-O-C	N-O		
H_2L^1		3191	1610	1437	1260,1055	1153	916		573
$\text{Co}_2\text{L}^1_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3421		1584	1430	1254, 1053	1152	931	3.24	1294
H_2L^2		3180	1613	1442	1256,1060	1132	912		573
$\text{Co}_2\text{L}^2_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3434		1586	1442	1251,1057	1128	923	1.87	1295
H_2L^3		3307	1648	1453	1256,1046	1145	908		572
$\text{CoL}^3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3442		1606	1448	1252,1048	1142	936	2.16	652

二异羟肟酸配体的 ^1H NMR 谱数据见表 2。从表 2 中可看出, 与 H_2L^3 相比, 配体 H_2L^1 、 H_2L^2 中 N-OH 质子出现在较低场。这印证了上述内氢键形成与否的论断。

表 2 二异羟肟酸配体的 ^1H NMR 谱数据 δ Tab.2 ^1H NMR Chemical Shifts (δ downfield from TMS) of Dihydroxamic Acids

配 体	OH	ArH	ArOCH ₂	ArOCCH ₂	CH ₂ OCH ₂
H_2L^1	10.65(s)	7.74~6.95 (m)	4.14 (t)	3.75 (t)	3.62 (s)
H_2L^2	10.67(s)	7.55~7.01 (m)	4.09 (t)	3.74 (t)	3.60 (s)
H_2L^3	8.82(s)	7.65~6.78 (m)	4.08 (t)	3.62 (t)	3.32 (s)

溶剂 DMSO- d_6 , 内标 TMS

图 2 配体 H_2L^1 , H_2L^2 和 H_2L^3 最低能量构象图(MM2)Fig. 2 Energy-minimized models (MM2) of H_2L^1 , H_2L^2 and H_2L^3

三个配体之间存在的这种差异很可能与它们的结构有关, 为了证实这一点, 利用 Chem3D(MM2)进行分子构象搜寻和能量最佳化, 其结果如图 2 所示: H_2L^3 与 H_2L^1 和 H_2L^2 的优势构象不同, 由于 H_2L^3 中(C=O)与—OH 处于反式, 不易形成分子内氢键, 从而使它的 IR、 1H NMR 谱出现异常。再加上两个配位基处于分子“S”构型的两端, 难于与过渡金属离子配位, 从而使配位反应时间长(8h), CoL^3 的产率低。

2.3 配合物的氧合性能

采用文献[9]的装置和方法, 选择吡啶作溶剂和轴配体。保持氧分压在 98 kPa 时, 在指定温度下测定饱和吸氧量, 计算出二异羟肟酸钴(II)配合物的最大氧合容量、氧合常数 K_{O_2} 和热力学参数 ΔH^0 和 ΔS^0 (见表 3)。

表 3 二异羟肟酸钴(II)配合物的氧合常数和氧合反应的热力学参数

Tab.3 Equilibrium constants and thermodynamic parameters for oxygenation of dihydroxamate cobalt complexes

配合物	温度/°C	最大氧合容量 $n(O_2)/n(Co)$	$\ln K_{O_2}$	$\Delta H^0/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S^0/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$
$Co_2L^1_2$	-5	0.97	-3.26	-45.99	-198.69
	10	0.90	-4.35		
	20	0.83	-5.02		
$Co_2L^2_2$	-5	0.94	-3.72	-42.17	-188.20
	10	0.87	-4.71		
	20	0.78	-5.32		
CoL^3	-5	0.96	-3.41	-44.26	-193.48
	10	0.89	-4.46		
	20	0.82	-5.10		

K_{O_2} 单位为 mm^{-1}

从表 3 中可以看出, 所有配合物的氧合常数及最大氧合容量均随温度的升高而降低。在三个配合物中, 由于 $Co_2L^2_2$ 中的 $-OCH_2$ 处于配位羰基的间位, 不存在与苯环的 p - π 共轭体系, 因此影响了对中心金属离子电子云密度增加, 导致其二氧亲合性最弱, 所以三者的氧合常数存在以下的大小顺序: $Co_2L^1_2 > CoL^3 > Co_2L^2_2$ 。但它们都优于简单异羟肟酸钴(II)配合物^[1]的氧合性能, 这可能与它们能构筑成冠醚类似物(见图 1)有关^[10]。

2.4 配合物的催化氧化性能

为了考察聚醚桥链对配合物催化氧化性能的影响以及与氧合性能之间可能存在的关联性, 在通常的气-液反应装置(对二甲苯 20 mL, 催化剂浓度 $1.0 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$, 反应温度 $110^\circ C$, 鼓泡通入流速为 $2.4 L \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$ 的空气), 将 $Co_2L^1_2$ 、 $Co_2L^2_2$ 和 CoL^3 用于对二甲苯的催化氧化反

应中, 其结果如图 3 所示。从氧化产物对甲基苯甲酸(PTA)的累积浓度随反应时间变化的曲线中可以看出, 三者的反应诱导期和催化活性相差不大, 但 CoL^3 活性仍比 Co_2L_2^2 略高, 这很可能与前者的 π -授予性有关。这似乎与它们的二氧亲合性大小顺序相一致。

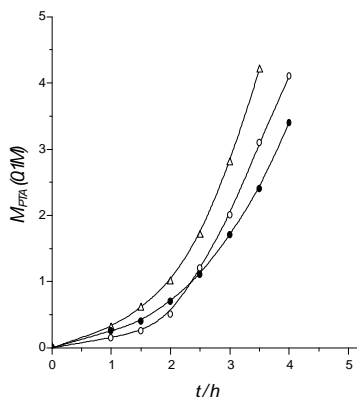


图 3 二异羟肟酸钴(II)配合物的催化性能

Fig.3 Catalytic performance of cobalt dihydroxamate
- Co_2L_2^2 ; • - Co_2L_2^2 ; - CoL^3

参考文献

- [1] H Yang, S Y Qin, X X Lu. Chin. Chem. Lett., 1999, 10(1): 79~82.
- [2] 周先礼, 杜 瑛, 魏星耀 等. 四川大学学报(自然科学版), 2002, 39(1): 96~99.
- [3] 李鸿波, 杜 瑛, 曾 伟 等. 化学学报, 2002, 60(5): 886~991.
- [4] F Vernon, H D Gunawardhana. Anal. Chim. Acta, 1978, 98: 349~356.
- [5] W Volkson, D Y Yoon, P M Cotts. Macromolecules, 1989, 22(10): 3846~3850.
- [6] H Sharghi, A R Massah, H Eshghi et al. J. Org. Chem., 1998, 63: 1455~1461.
- [7] W J Geary. Coord. Chem. Rev., 1971, 7: 81~122.
- [8] D R Agrawal, S G Tandon. J. Indian Chem. Soc., 1971, 48: 571~573.
- [9] D Chen, A E Martell. Inorg. Chem., 1987, 26(7): 1026~1030.
- [10] 李建章, 秦圣英, 李仲辉 等. 化学学报, 1999, 57: 298~303.