

取代基对希夫碱钼配合物 催化烯烃环氧化反应的影响

张文馨 糕子涵 谢静静 魏航 李同 刘海雯 王伟立

(鲁东大学 化学与材料科学学院 山东 烟台 264039)

摘要: 变换苯甲醛环 5 位置上的氯取代基和苯胺环 5' 位置上的硝基制备了 4 种希夫碱钼配合物催化剂, 在不使用有机溶剂的条件下催化环辛烯水相环氧化反应, 考察了它们的催化活性, 发现: 引入吸电基可提高希夫碱钼配合物的催化性能, 在优化的催化剂(0.1%) 上环辛烯转化率达到 94%, 环氧化物选择性均大于 88%。反应体系简单、经济、清洁。

关键词: 环氧化物; 希夫碱; 钼配合物; 烯烃环氧化; 催化; 取代基

中图分类号: O626.4 文献标志码: A 文章编号: 1673-8020(2021)03-0260-07

环氧化物是精细化学和合成化学中极其重要的合成砌块^[1-2], 是合成高附加值产品的重要材料^[3]。目前, 环氧化物多用有机氧化物催化氧化烯烃制备, 且多数使用有机溶剂(多是含氯溶剂)^[2], 容易带来一些环境问题。

近来, 以希夫碱 Mo 配合物为催化剂进行烯烃环氧化反应^[4-6], 虽然效果不错, 但与绿色化学的理念仍有较大差距。近几年各种金属配合物用于催化烯烃环氧化或复杂的有机化合物的绿色工艺被相继报道^[7-9]。我们合成出多种具有优良催化性能的新型希夫碱钼配合物催化剂^[8-11], 在高温或水相条件下均表现出优良的催化活性和稳定性。

前期研究^[9]发现, 在配合物的配体框架上引入吸电子基团能提高催化性能。在此, 我们通过合成吸电基团氯和硝基在不同位置的希夫碱钼(VI) 作为催化剂, 用于催化烯烃环氧化反应, 研究了不同吸电子取代基在不同位置时的催化性能。在反应条件的选择上, 我们选择了使用绿色氧化剂(水相叔丁基过氧化氢)。期望在环境友好和低能耗的原则下, 实现烯烃绿色环氧化反应。

1 实验材料与方法

1.1 材料与仪器

所有反应都是在空气中实施。有机物采购后直接使用, 未经进一步纯化, 如: 乙醇、乙醚、TBHP(70%水溶液)、顺式环辛烯(98%)、环氧环辛烷(98%)、邻氨基苯酚(99%)等。 $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ 采用文献报道方法^[12]合成, 并且现制现用。配体 H_2SAP 、 H_2L^{1-3} 及配合物 $[\text{MoO}_2(\text{SAP})_2]$ 根据文献合成并表征^[13-14]。红外测试在 MAGNA550 上进行。核磁测试采用 500 MHz 布鲁克核磁共振波谱仪(Avance NEO)。产物分析使用气相色谱仪(浙江福立气相色谱仪, FID 检测器, 柱温 220 °C, 毛细管柱: HF-5 (30 m* 0.32 mm* 0.5 μm))。以苯乙酮为内标物。

1.2 实验方法

各种配体及希夫碱 Mo 配合物的合成路线, 如图 1 所示。

收稿日期: 2021-01-29; 修回日期: 2021-03-25

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2017PB006)、鲁东大学引进人才启动基金(11B2017003)、山东省大学生创新课题项目(S201910451123, S201910451158)

第一作者简介: 张文馨(2000—), 女, 山东临沂人, 研究方向为有机化学。E-mail: 2101538290qq.com

通信作者简介: 王伟立(1984—), 男, 山东临沂人, 讲师, 博士, 研究方向为有机合成。E-mail: wangweilishou@163.com

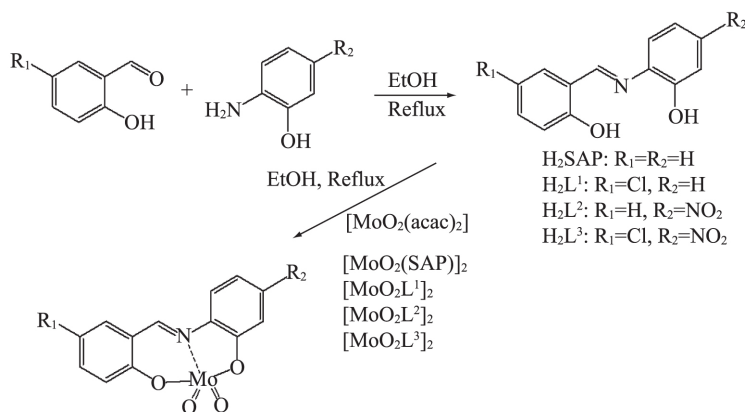


图 1 配体及配合物合成

Fig.1 Access routes to the synthesis of H₂L pro-ligands and molybdenum complexes

1.2.1 制备配体 (H₂L^X)

取 2 mmol 取代水杨醛溶于 2 mL EtOH 中, 加热搅拌使其溶解, 滴入溶于 2 mL EtOH 中的 2 mmol 取代 2-氨基苯酚, 在加入瞬间溶液变色, 产生大量沉淀, 回流 4 h, 冷却抽滤, 用少量乙醇洗涤干燥, 得粉末产物。

1.2.2 制备催化剂 [MoO₂L^X]₂

[MoO₂L¹]₂:

配体 H₂L¹ (0.351 0 g, 1.42 mmol) 溶于 5 mL EtOH 中, 微加热条件下, 搅拌溶解, 溶液呈现红橙色; 加入 3 mL EtOH 溶解的 0.337 0 g 乙酰丙酮钼 (0.487 7 g, 1.50 mmol) 3 h 后结束反应, 此时溶液呈现红褐色; 冷却抽滤, 用乙醇洗涤, 干燥, 得 0.365 9 g 棕色粉末产物 [MoO₂L¹]₂^[15], 产率为 77.9%。表征数据如图 2, [MoO₂L¹]₂: IR: 1613 (C=N), 923 (Mo=O), 807 (Mo-O-Mo) cm⁻¹。

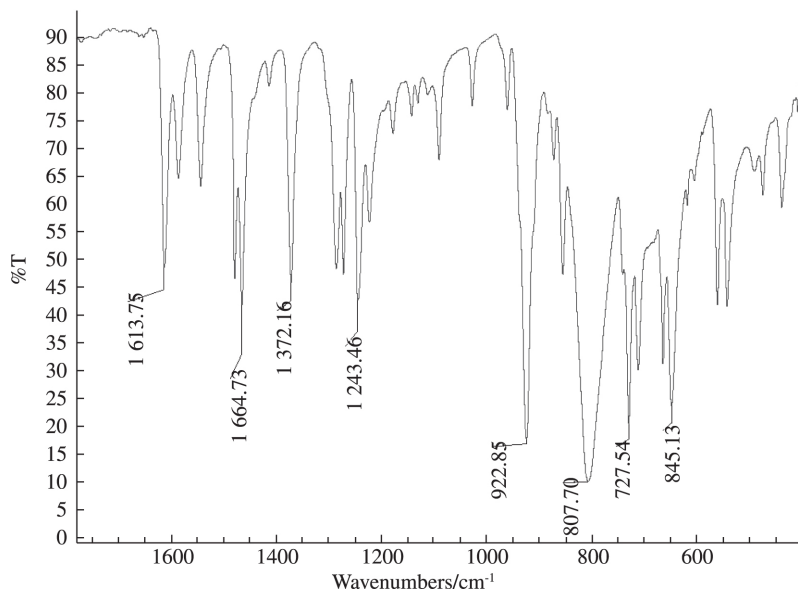
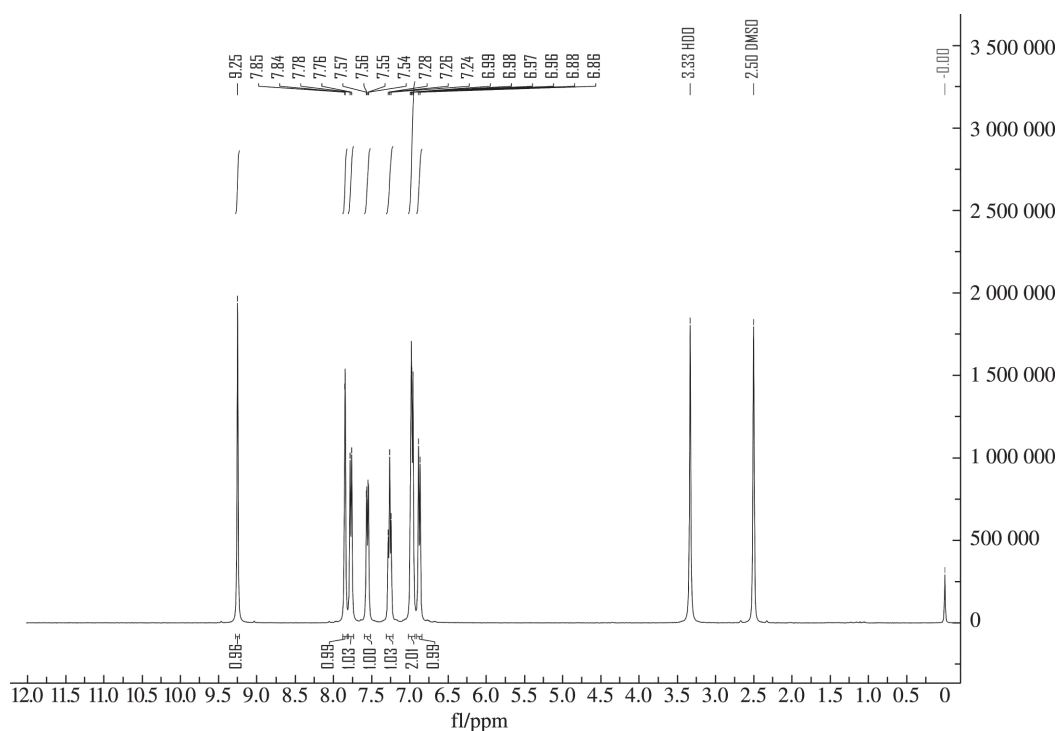


图 2 配合物 [MoO₂L¹]₂ 的红外谱图

Fig.2 IR of complex [MoO₂L¹]₂

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, (ppm)) δ: H) 7.26 (t, 1H, J = 8 Hz, Ar-H), 6.99-6.96 (m, 2H, Ar-H), 6.88-6.86 (d, 1H, J = 8 Hz, Ar-H), 6.85-6.84 (d, 1H, J = 4 Hz, Ar-H), 6.78-6.76 (m, 1H, J = 8 Hz, Ar-H), 6.57-6.54 (dd, 1H, J = 8 Hz, J = 4 Hz, Ar-H), 9.25 (s, 1H, CH=N), 7.85-7.84 (d, 1H, J = 4 Hz, Ar-H).

图 3 配合物 $[\text{MoO}_2\text{L}^1]_2$ 的核磁共振氢谱图Fig.3 ^1H NMR of complex $[\text{MoO}_2\text{L}^1]_2$

^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 160.6, 160.3, 156.1, 135.8, 135.1, 134.0, 131.0, 124.3, 123.6, 121.4, 121.0, 117.9, 116.9. TGA: 38.3% MoO_3 residue (requires 38.5%). Anal. Calc. for $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{ClMoNO}_4$ (Mr = 373.60): C 41.79; H 2.16; N 3.75. Found: C 40.76; H 2.19; N 3.73%.

$[\text{MoO}_2\text{L}^2(\text{EtOH})]_2$ & $[\text{MoO}_2\text{L}^2]_2$:

按照上述反应步骤操作,得到橙色针状晶体 $[\text{MoO}_2\text{L}^2(\text{EtOH})]_2$ (80%)。针状晶体如在 80 °C 真空干燥 12 h 以上,会失去结合的一分子乙醇变成棕色粉末 $[\text{MoO}_2\text{L}^2]_2$,如果加入乙醇,立即变色,又变成 $[\text{MoO}_2\text{L}^2(\text{EtOH})]_2$ 。 $[\text{MoO}_2\text{L}^2]_2$: IR: 1603 (C=N), 922 (Mo=O), 798 (Mo-O-Mo) cm^{-1} 。

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) (δ , ppm): 9.49 (s, 1H, CH=N), 8.07 (d, J = 9.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.86 (dd, 2H, J = 9.2, 2.3 Hz, Ar-H), 7.76 - 7.57 (m, 2H, Ar-H), 7.19 - 7.10 (m, 1H, Ar-H), 7.00 (d, 1H, J = 8.3 Hz, Ar-H), 4.34 (t, 1H, J = 5.1 Hz, OH), 3.45 (qd, 2H, J = 7.0, 5.0 Hz, CH_2), 1.07 (t, 3H, J = 7.0 Hz, CH_3) (图 4)。

^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 161.4,

160.9, 159.8, 147.7, 141.21, 136.9, 136.0, 121.7, 121.3, 119.0, 117.1, 115.1, 112.0, 55.9, 18.52。

TGA: $[\text{MoO}_2\text{L}^2]_2$, 37.1% MoO_3 residue (requires 37.4%)。 Anal. Calc. for $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{MoN}_2\text{O}_6$ (Mr = 384.15): C 40.6; H 2.1; N 7.3. Found: C 40.5; H 1.5; N 7.1%。

$[\text{MoO}_2\text{L}^3]_2$:

棕色粉末,产率: 91%。

IR: 1603 (C=N), 922 (MoO₂), 798 (Mo-O-Mo) cm^{-1} 。

^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) (δ , ppm): 9.44 (s, 1H, CH=N), 7.99 (d, 1H, J = 10 Hz, Ar-H), 7.89 (m, 2H, Ar-H), 7.65 (m, 2H, Ar-H), 7.03 (d, 1H, J = 10 Hz, H-5) (图 5)。

^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 160.6, 161.5, 160.4, 148.5, 141.3, 136.5, 134.8, 132.8, 124.8, 121.6, 117.8, 115.9, 112.8。

TGA: 34.3% MoO_3 residue (requires 34.4%)。 Anal. Calc. for $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{ClMoN}_2\text{O}_6$ (Mr = 418.60): C 37.30; H 1.69; N 6.69. Found: C 37.36; H 1.67; N 6.68%。

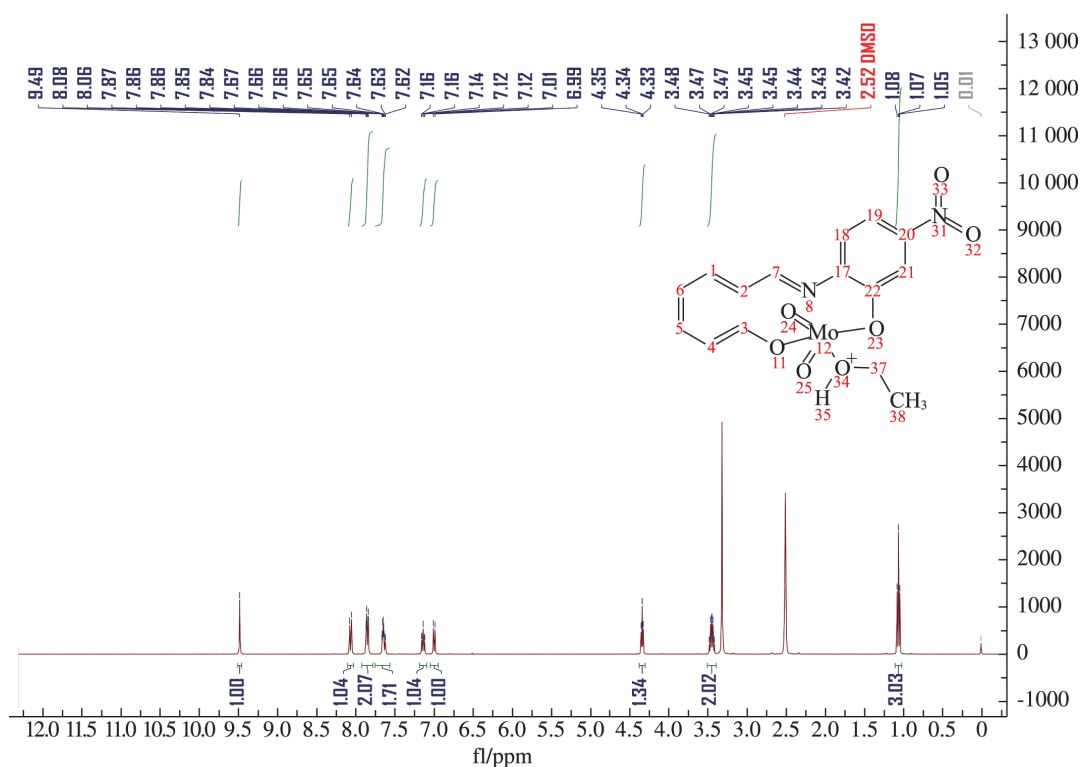


图 4 配合物 [MoO₂L²(EtOH)] 的核磁共振氢谱图

Fig.4 ¹H NMR of complex [MoO₂L²(EtOH)]

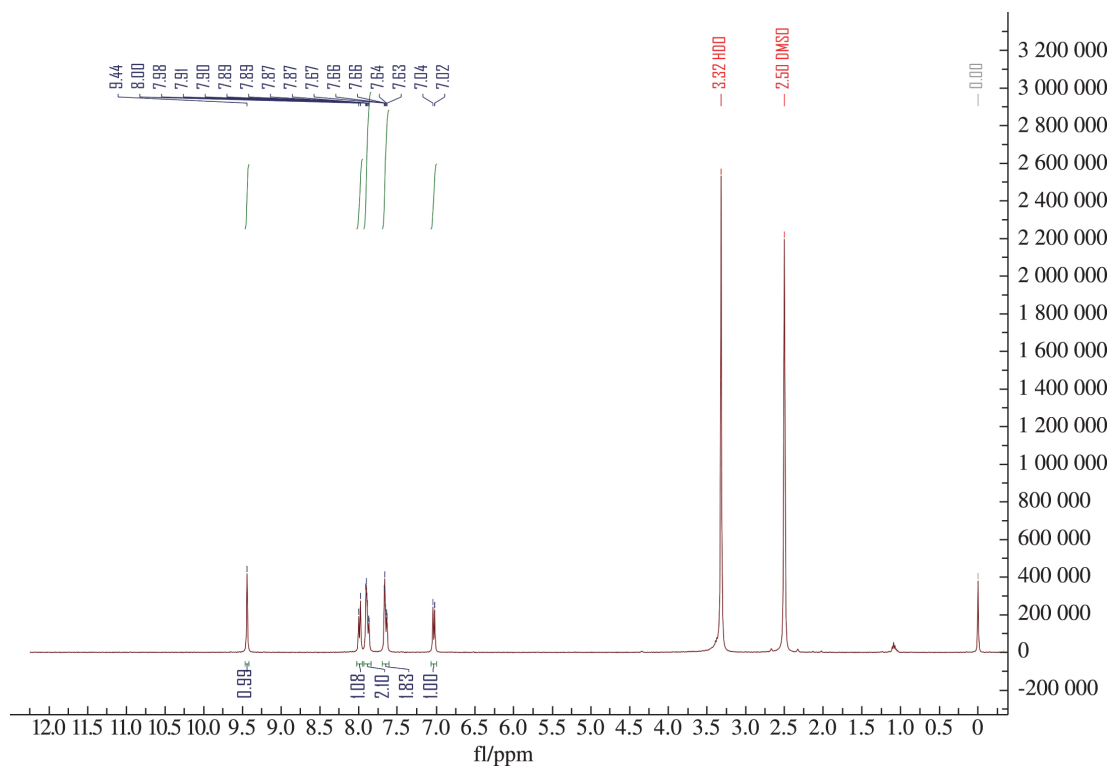


图 5 配合物 [MoO₂L³]₂ 的核磁共振氢谱图

Fig.5 ¹H NMR of complex [MoO₂L³]₂

1.2.3 烯炔催化环氧化

称取 1~2 g 环辛烯,在其中加入 3~5 滴苯乙酮作为内标物,搅拌均匀后取 0 号样;加入环辛烯 0.1% 物质的量的催化剂;放入带有磁力搅拌的 80 °C 的水浴锅中加热;待均匀后,加入 2 倍于环辛烯的叔丁基过氧化氢(70% 水溶液)开始反应;在此后的 30、60、120、180、240 min 时,分别取样,取出的样品进气相色谱,以内标法进行动力学研究。

2 结果与讨论

本文合成的配体及配合物经过核磁、红外等表征,配合物的红外谱图中 1610 cm^{-1} 附近有明显的强而尖锐的 C=N 吸收峰,较相应配体有所偏移^[9],发现在 800 cm^{-1} 出现 (Mo-O-Mo) 峰(图 2),说明发生了反应,且生成了二聚物,这与文献一致^[13]。在 $^1\text{H-NMR}$ 谱中(图 3~5),配体中的两个羟基氢消失,且氧原子与钼相连形成 Mo-O 键。化学位移 9.5 左右出现 CH=N 单峰信号,与对应配体有所偏移,且与文献报道数据^[9,15]一致,证明成功得到了目标化合物。另外,对于 $[\text{MoO}_2(\text{SAP})_2]$ 和 $[\text{MoO}_2\text{L}^2]_2$ 在醇中易溶,能得到橙色针状晶体,此晶体如在 100 °C 左右真空干燥 12 h 以上,会失去结合的一分子乙醇变成棕色粉末 $[\text{MoO}_2\text{L}]_2$,如果再加入乙醇,立即变色,又变成 $[\text{MoO}_2\text{L}(\text{EtOH})]$ 经红外、热重等验证^[9]。而其它产物都是棕色固体,这说明这些产物常态下是二聚体。

使用 TBHP 水溶液在 80 °C 不添加有机溶剂的情况下,测试了所合成的配合物对环辛烯的催化环氧化作用(图 6)。

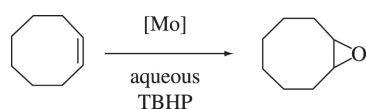


图 6 希夫碱钼配合物催化环氧化反应
Fig.6 Epoxidation of cyclooctene catalyzed by Schiff base molybdenum complexes

考虑到高浓度(70% w/w)的 TBHP 水溶液和 TBHP 对环辛烯的更高亲和力,反应混合物由大部分包含环辛烯和 TBHP 的有机相和一小部分基本纯净的水组成。配合物在室温下仅微溶于环

辛烯,但在反应温度下添加 TBHP 后完全溶解在有机相中。在整个反应过程中,如果停止搅拌,静置后,有机相是有色的,而水相是无色或浅色的。在优化条件下,使用两个当量的 TBHP/环辛烯和 0.1(0.25%)的 Mo/环辛烯投料比进行标准催化测试,取得了较好的效果,继续降低催化剂比例,催化效果略有下降,因此,我们选取 0.1% mol 作为最佳催化剂用量来进行实验。

对于配体上没有取代基的 $[\text{MoO}_2(\text{SAP})_2]$ 催化环辛烯即使催化剂用量为 0.25%,4 h 时转化率也仅有 63%,而在 SAP 系统中引入吸电子取代基产生了如图 7 所示的效果。表 1 列出了反应 4 h 的催化反应数据。所有催化剂对环氧环辛烷均有很高的选择性(>88%)。与我们前期研究的结论一致^[9],相对于参比 SAP 催化剂,苯甲醛环上 5 位单独引入 Cl 取代基($[\text{MoO}_2\text{L}^1]_2$)和苯胺环 5 位单独引入硝基($[\text{MoO}_2\text{L}^2]_2$)均显著提高了催化活性(转化率和选择性均大于 88%)。硝基取代的效果较氯取代基稍微高一些,这可归因于硝基是较强的吸电基。同时引入这两个基团时,催化活性更高,使用 0.1% mol $[\text{MoO}_2\text{L}^3]_2$ 时,环辛烯转化率达到 94%、转化频率 1356 h^{-1} (见表 1)。由于吸电基团的引入导致配体电子云密度降低,增加了中心原子的活性,提高了催化效果。不同催化剂的活性差异可归因于离域和诱导机制的结合而传递的电子效应的影响^[9]。由于使用的水相条件,且体系溶液呈弱酸性,环氧产物由有开环成邻二醇的倾向,环氧产物选择性有所下降,由表 1 中可知,吸电基修饰的催化剂都有较高的环氧化物选择性(几乎都大于 90%)。

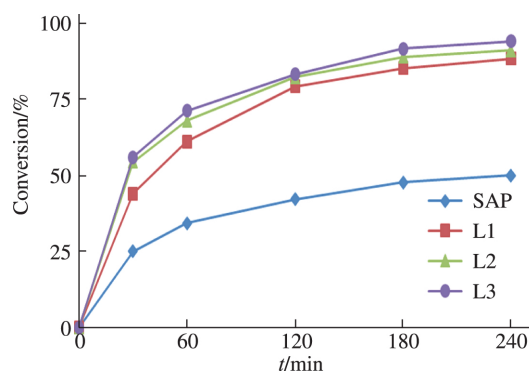


图 7 不同催化剂(0.1%)催化环辛烯转化率随时间变化曲线

Fig.7 Cyclooctene conversions vs.time with different catalysts(0.1%)

表 1 不同希夫碱钼配合物催化环氧化反应

Tab.1 Epoxidation of cyclooctene with different molybdenum complexes

Catalyst	%Cat	Conversion /%	Selectivity /%	TON	TOF /h ⁻¹
[MoO ₂ (SAP)] ₂	0.25	63	79	123	252
[MoO ₂ (SAP)] ₂	0.1	50	73	500	131
[MoO ₂ L ¹] ₂	0.25	90	95	389	355
[MoO ₂ L ¹] ₂	0.1	88	91	791	719
[MoO ₂ L ²] ₂	0.25	92	88	309	244
[MoO ₂ L ²] ₂	0.1	91	90	928	1163
[MoO ₂ L ³] ₂	0.25	95	90	391	694
[MoO ₂ L ³] ₂	0.1	94	88	988	1356

(a) 反应条件: Mo/TBHP/cyclooctene = 0.25(0.1)/200/100; T = 80 °C; t = 4 h; (b) TOF 以转化率曲线最大斜率的时间间隔计算。

3 结论

综上所述,本文合成了四个希夫碱钼配合物,用核磁、红外、热重等方法表征结构。在不使用有机溶剂条件下催化烯烃环氧化反应。考察了上述催化剂的催化性能,其中反应速率最快的催化剂是 [MoO₂L³]₂,其对烯烃的转化率可达 94%。研究发现:吸电子基团的引入确能提高催化效果,吸电子基团越多,催化性能越好,这是因为吸电基团的引入导致配体电子云密度降低,增加了中心原子的活性,从而提高了催化效果。基于此,我们后续将小分子催化剂负载到固体载体上,期望开发出可循环利用的催化体系,尤其是用量低、不易流失、可利用空气为氧化剂的循环催化体系。

参考文献:

[1] DAI C, ZHANG J, HUANG C, et al. Ionic liquids in selective oxidation: catalysts and solvents [J]. *Chemical Reviews* 2017, 117: 6929–6983.

[2] THIBODEAUX C J, CHANG W C, LIU H W. Enzymatic chemistry of cyclopropane, epoxide, and aziridine biosynthesis [J]. *Chemical Reviews* 2012, 112 (3): 1681–1709.

[3] WANG C, CHEN L, LI J, et al. Enhancing the interfacial strength of carbon fiber reinforced epoxy composites by green grafting of poly(oxypolyene) diamines [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2017, 99: 58–64.

[4] 刘晓霞, 蔡萌萌, 张涛, 等. 希夫碱钼配合物异相催化烯烃环氧化研究进展 [J]. *山东化工*, 2020, 49 (7): 80–84.

[5] 蔡萌萌, 付饶, 王伟立. 希夫碱钼配合物催化均相烯烃环氧化研究进展 [J]. *德州学院学报*, 2020, 36 (6): 12–15.

[6] KÜHN F E, SANTOS A M, ABRANTES M. Mononuclear organomolybdenum(VI) Dioxo complexes: synthesis, reactivity and catalytic applications [J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106: 2455–2475.

[7] PISK J, AGUSTIN D, VRDOLJAK V, et al. Epoxidation processes by pyridoxal dioxomolybdenum(VI) (pre) catalysts without organic solvent [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis* 2011, 353(16): 2910–2914.

[8] WANG W, DARAN J C, POLI R, et al. OH-substituted tridentate ONO Schiff base ligands and related molybdenum(VI) complexes for solvent-free (ep) oxidation catalysis with TBHP as oxidant [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2016, 416: 117–126.

[9] WANG W, GUERRERO T, MERECIAS S R, et al. Substituent effects on solvent-free epoxidation catalyzed by dioxomolybdenum(VI) complexes supported by ONO Schiff base ligands [J]. *Inorganica Chimica Acta* 2015, 431: 176–183.

[10] WANG W, AGUSTIN D, POLI R. Influence of ligand substitution on molybdenum catalysts with tridentate Schiff base ligands for the organic solvent-free oxidation of limonene using aqueous TBHP as oxidant [J]. *Molecular Catalysis* 2017, 443: 52–59.

[11] WANG W, VANDERBEEKEN T, AGUSTIN D, et al. Tridentate ONS vs. ONO salicylideneamino(thio) phenolato [MoO₂L] complexes for catalytic solvent-free epoxidation with aqueous TBHP [J]. *Catalysis Communications* 2015, 63: 26–30.

[12] CHEN G J J, MCDONALD J W, NEWTON W E. Synthesis of molybdenum(IV) and molybdenum(V) complexes using oxo abstraction by phosphines. Mechanistic implications [J]. *Inorganic Chemistry*, 1976, 15 (11): 2612–2615.

[13] MORLOT J, UYTTEBROECK N, AGUSTIN D. Solvent-Free Epoxidation of olefins catalyzed by “[MoO₂(SAP)]”: a new mode of tert-Butylhydroperoxide activation [J]. *ChemCatChem* 2013, 5: 601–611.

[14] ARGAUERI R J, WHITE C E. Effect of substituent groups on fluorescence of metal chelates [J]. *Analytical Chemistry*, 1964, 36: 2141–2144.

[15] TOPICH J, BACHERT J O III. Solution IR spectroscopic studies of cis-dioxomolybdenum(VI) complexes [J]. *Inorganic Chemistry*, 1992, 31(5): 1511–1515.

Substituent Effect on the Epoxidation of Olefins Catalyzed by Schiff Base Molybdenum Complexes

ZHANG Wenxin , ZHUO Zihan , XIE Jingjing , WEI Hang , LI Tong , LIU Haiwen , WANG Weili

(School of Chemistry and Material Science ,Ludong University ,Yantai 264039 ,China)

Abstract: The 5-position of Cl on benzaldehyde ring and 5'-position of NO₂ on aniline ring were brought to the backbone of the ligands to prepare four different Schiff base molybdenum complexes ,and their catalytic performances in the catalytic epoxidation of cyclooctene under solvent-free condition were investigated. It is found that the introduction of electron withdrawing group has an obvious influence on the catalytic process ,and the conversion of cyclooctene reaches up to 94% over the optimal catalyst (0.1%) with high epoxide selectivity (>88%). Furthermore ,the catalytic system is simple ,economic and clean.

Keywords: Epoxide; Schiff base; molybdenum complex; olefin epoxidation; catalysis; substituent

(责任编辑 刘军深)

(上接第 199 页)

Abstract ID: 1673-8020(2021) 03-0193-EA

Finite-time Elegant Anti-disturbance Control for Nonlinear Systems

HAN Junjie , WEI Xinjiang

(School of Mathematics and Statistics Science ,Ludong University ,Yantai 264039 ,China)

Abstract: In this paper ,the problem of anti-disturbance control in finite-time for a class of nonlinear systems with multiple disturbances was studied. A nonlinear disturbance observer was designed to solve the uncertain nonlinear terms in the system. On this basis ,finite-time elegant anti-disturbance control scheme was proposed to ensure the global finite-time stability of the complex system. Finally ,a numerical example was given to verify the feasibility of the proposed control scheme.

Keywords: disturbance observer-based control; finite-time control; Implicit Lyapunov function; globally finite-time stable; multiple disturbances

(责任编辑 顾建忠)