

双草胺酸钴配合物选择性催化氧化醇类的研究

蒋雪梅, 谌兴华, 潘 鑫, 吕汪洋

(浙江理工大学, a. “纤维材料与加工技术”国家地方联合工程实验室; b. 材料与纺织学院、丝绸学院, 杭州 310018)

摘 要: 在过氧乙酸活化下, 双草胺酸钴配合物($[\text{Co}^{\text{III}}(\text{opba})]^-$)凭借稳定的化学结构和良好的催化活性, 能够在不加入共氧化剂和有机溶剂的条件下氧化苯甲醇类化合物成为醛/酮, 选择性达到 100%, 该催化剂甚至能够偶联初级醇与次级醇成为烯酮。这些反应过程可能为高价钴活性种机理, 并由于 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{opba})]^-$ 生成的活性位点具有亲核性, 使得该体系对苯环对位带有吸电子基团的苯甲醇类化合物的转化率较高。另外, 苯环带有供电子基团的醛类加快了偶联反应的进行, 同时降低了反应体系中醛/酮的含量, 从而提高了醇类转化率。

关键词: 选择性氧化; 钴-氧活性种; 醇类偶联; 双草胺酸钴配合物

中图分类号: TS195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2017)04-0592-06

0 引 言

生物酶催化反应具有高效、高选择性、反应条件温和、自调节特点, 因此一直受到科研工作者的广泛关注^[1-2]。双草胺金属配合物可视为细胞色素 P450 酶的金属辅基模拟物。早在 1976 年, Nonoyalnalz 等^[3]首次合成了双草胺酸铜配合物 $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$ 。截止 1986 年, 具有不同金属原子的双草胺酸配合物, 如 $\text{MnCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3$, 就被相继合成^[4-5]。这些双草胺酸配合物凭借过渡金属配位的能力而能够形成一维或多维金属配合物聚合物, 表现出优异的磁性而受到了早期研究者的关注。1997 年, Ruiz 等^[6]首次使用双草胺酸铁配合物 $[\text{NMe}_4]_3[\text{Fe}(\text{opba})(\text{CO}_3)] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 在氧气氧化和乙醛还原的条件下将烯烃环氧化, 却未检测到酮、醇等副产物。为了进一步验证双草胺酸金属配合物的选择性氧化能力, Ruiz 等^[7]以双核锰的双草胺酸配合物为催化剂, 利用氧气和醛氧化次级醇, 发现产物只有对应的酮生成而无其它副产物, 由此推测双核锰的双草胺

酸配合物在催化氧化过程中产生了具有类似生物酶的具有选择性氧化能力的活性种。Isabel 等^[8]和 Estrada 等^[9]也相继合成了双草胺酸钴配合物 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{opba})]^-$, 以氧气作氧化剂, 醛作为共氧化剂, 实现在温和条件下高选择性氧化烯烃和醇, 并间接得出高价金属活性中心 $\text{Co}^{\text{IV}}=\text{O}$ 起到关键的氧转移作用。

然而, 在有机合成中, 除了高选择性氧化, 使用常见物质构建 C—C 键也是最重要的化学反应之一^[10-11]。通过催化初级醇与次级醇的偶联反应是目前构建 C—C 键的新方法。在 2015 年, Zhang 等^[12]使用煅烧过的 Co/介孔碳材料, 开创性地实现了这一反应, 并初步推测了反应机理, 但是该反应需要有机溶剂的参与, 且反应时间较长。而双草胺酸配合物应用于此方面的研究还鲜有报道。本文尝试构建不加入有机溶剂和醛类而能够实现醇类的高选择性氧化的催化体系, 并探索初级醇与次级醇的偶联催化反应条件, 研究该催化过程中可能的反应机理。

收稿日期: 2016-11-08 网络出版日期: 2017-01-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(51133006)

作者简介: 蒋雪梅(1991-), 女, 四川绵阳人, 硕士研究生, 主要从事材料物理及化学方面的研究。

通信作者: 吕汪洋, E-mail: luwy@zstu.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验试剂

双草胺酸钴配合物由实验室合成^[13];1,2,4-三氯苯(分析纯)、4-甲氧基苯甲醇(分析纯)、4-甲氧基苯甲醛(纯度98%)、苯乙酮(纯度99%)、过氧乙酸(纯度18%~20%)、一水氢氧化锂(纯度98%),购买于阿拉丁化学有限公司;1-苯基乙醇(纯度98%)、苯甲醛(纯度98%)、4-甲氧基查尔酮(纯度95%)、双氧水(纯度35%),购买于北京百灵威科技有限公司;苯甲醇(分析纯)购买于天津市永大化学试剂有限公司;叔丁基过氧化氢(纯度70%)购买于上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{opba})]^-$ 对醇类选择性氧化的性能测试

在石英试管中加入2.0 mL水和一定比例的0.50 mmol醇(偶联反应时同时加入1.0 mmol初级醇和0.50 mmol 1-苯基乙醇),加入一水氢氧化锂40 mmol以中和过氧乙酸中的乙酸,在70 °C下搅拌均匀后,再加入过氧乙酸2.0 mL(含有5.0~5.8 mmol过氧乙酸)和0.027 mmol催化剂^[12],70 °C下反应6 h。反应结束后,在试管中加入10 μL 内标1,2,4-三氯苯,用20 mL乙醚进行萃取,取上层乙醚清液若干毫升,加入大量无水硫酸镁干燥,取上清液1.0 mL,经过0.22 μm 孔径的聚四氟乙烯滤头过滤后进行气相色谱-质谱联用仪器测试(GC-MS, Agilent 6890N)。GC-MS测试条件:MS Agilent 5973i;GC Agilent 6890 N;毛细管柱 122-5532 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);初始温度40 °C;检测器温度280 °C;进样体积1.0 μL ;检测方法:0~3 min色谱柱温度为40 °C;3~20 min期间色谱柱温度匀速上升至280 °C;20~24 min期间色谱柱温度保持在280 °C。通过内标法,可以计算得到各

成分在乙醚中的摩尔浓度。即在相同操作条件下,将含有一定浓度内标的待测组分的标准样进行色谱分析,再按式(1)计算组分的含量:

$$A_i = A_{i0} \frac{A_s}{A_{s0}} \quad (1)$$

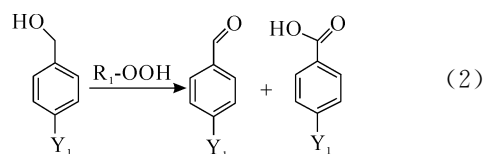
其中: A_i 为实验组试样中组分*i*在GC-MS中测得的峰面积; A_{i0} 为实际测得的组分*i*的峰面积; A_s 为测量组分*i*时测得的内标物1,2,4-三氯苯的峰面积; A_{s0} 为标准浓度的1,2,4-三氯苯在GC-MS中的峰面积。最后,再根据相同仪器设置条件下测量的数据拟合得到的GC-MS标准曲线公式,并用峰面积 A_i 计算出组分*i*的实际浓度。

2 结果与讨论

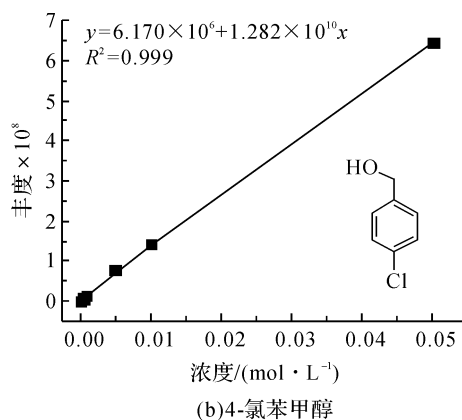
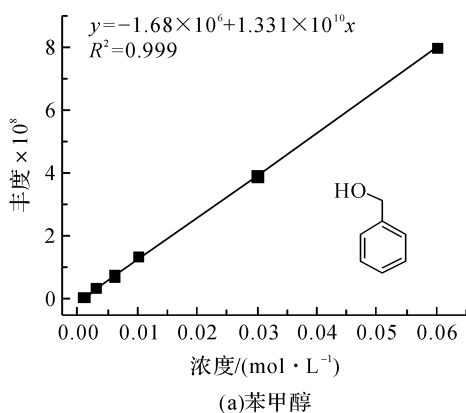
2.1 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{opba})]^-$ 对醇类选择性氧化的反应研究

2.1.1 底物及其产物的GC-MS谱图分析

在氧化剂作用下,苯甲醇类化合物会被氧化为苯甲醛/酮类化合物,苯甲醛/酮类则容易被继续氧化成为苯甲酸类化合物。醛/酮类化合物是有机合成的重要原料之一,具有重要工业应用价值,因此,本文旨在转化苯甲醇类化合物为醛/酮类,减少苯甲酸类副产物的产生。苯甲醇类化合物在催化剂作用下,与氧化剂反应的可能反应方程式如式(2)所示(Y_1, R_1 均表示取代基):



采用内标法绘制底物和产物的标准曲线,其拟合的线性方程如图1、图2所示,其中每条标准曲线的拟合度 R^2 均在0.99以上,准确性高。



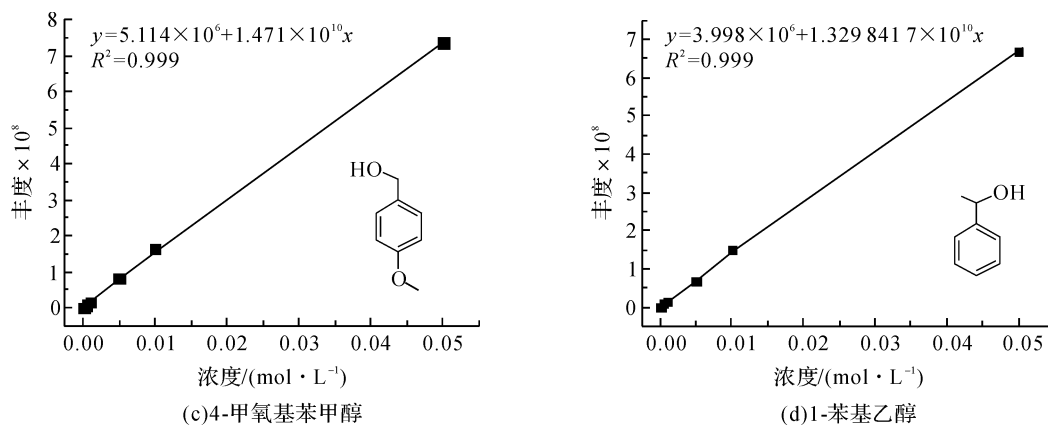


图1 苯甲醇、4-氯苯甲醇、4-甲氧基苯甲醇、1-苯基乙醇的 GC-MS 标准曲线

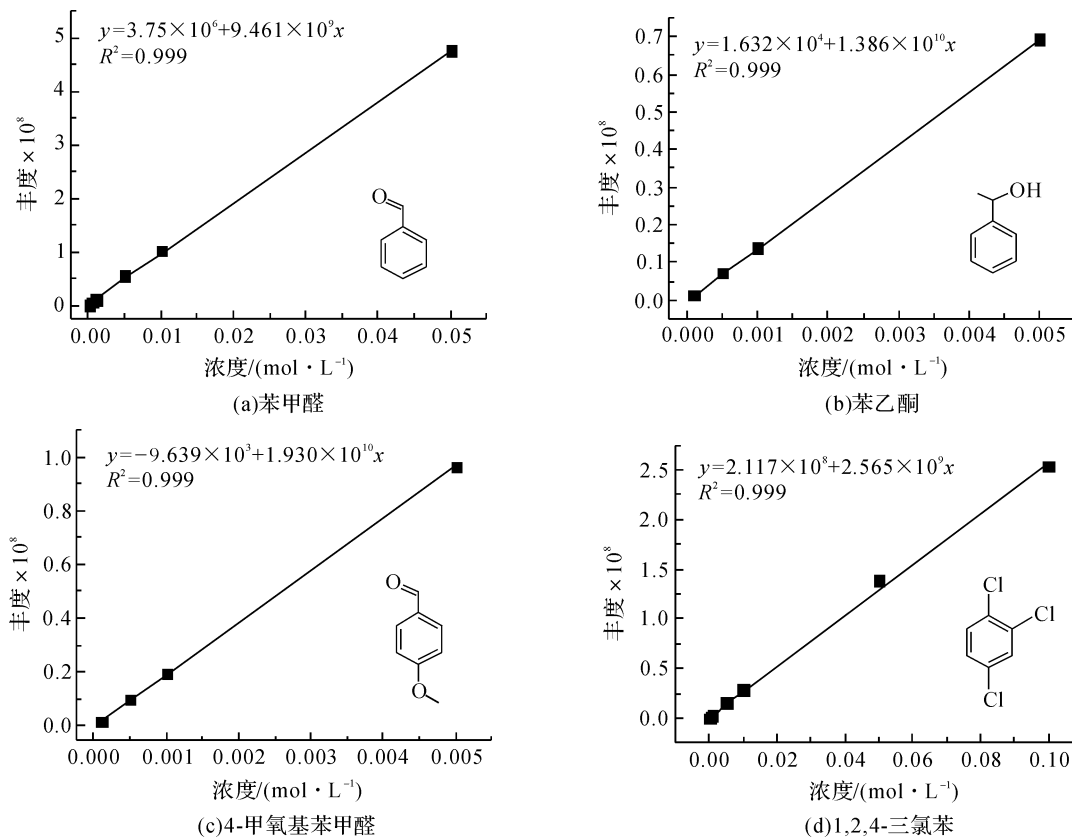


图2 苯甲醛、苯乙酮、4-甲氧基苯甲醛、内标物 1,2,4-三氯苯的 GC-MS 标准曲线

2.1.2 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{opba})]^-$ 选择性催化氧化醇类的性能

氧化剂($\text{R}_1-\text{O}-\text{OH}$)的极性对金属配合物的催化性能具有很大影响。为此,分别使用了 H_2O_2 、 CH_3COOH 、 $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ 三种具有不同电负效应取代基的过氧化物作为氧化剂。其中, $-\text{CH}_3\text{CO}$ 为吸电子基团, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 为供电子基团,无取代的 H_2O_2 的电负性居中。在过氧化物的 $\text{O}-\text{O}$ 键发生异裂的条件下,会产生高价钴氧活性种而选择性氧化醇类成为醛/酮,反之则会产生酸等副产物^[14],据此可以通过对产物的检测来推测 $\text{O}-\text{O}$ 键的断裂

方式和反应过程中产生的活性种。

实验结果显示(表1), H_2O_2 的能力较弱,不足以活化 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{opba})]^-$ 达到氧化 4-甲氧基苯甲醇的目的。 $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{OOH}$ 则氧化产生了 4-甲氧基苯甲醛的同时也生成了 4-甲氧基苯甲酸,选择性低。相比较而言,具有 100% 选择性的 CH_3COOH 具有合适的活化 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{opba})]^-$ 能力。结合前期研究^[13],推测具有吸电子取代基的过氧化物能够有助于产生具有选择性氧化能力的高价钴氧活性种($\text{Co}^{\text{IV}}=\text{O}\cdot$)。本文在后续的性能测试中,选择以 CH_3COOH 为氧化剂。

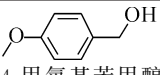
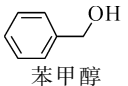
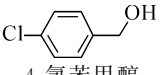
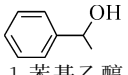
表1 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{opba})]^-$ 活化不同氧化剂选择性
氧化 4-甲氧基苯甲醇

氧化剂种类	转化率 /%	产物 / %	
		醛类	酸类
H_2O_2	0	0	0
CH_3COOH	12.85	100	0
$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{OOH}$	49.80	46.02	53.98

为了探讨醇类底物的极性对转化率的影响,催化氧化了具有不同电负性取代基的芳香醇化合物,分别为苯环对位带有供电子基团的甲氧基($-\text{OCH}_3$,共轭效应为供电性),带有吸电子性质的氯原子($-\text{Cl}$)以及电负性居中的氢原子($-\text{H}$)的苯甲醇类化合物。同时,也研究了该催化体系对次级醇(1-苯基乙醇)的选择性氧化。

实验结果如表2所示(R_2 表示H原子或者烷基), $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{opba})]^-$ 在过氧乙酸作用下对这些醇类都有选择性氧化能力,且苯环对位带有供电子基团的底物对应的转化率最低,相应的无取代和吸电子基团取代的醇类的转化率更高。原因是带有电负性较强的取代基的醇类的羟基亲核性较强,更容易与电子云密度大的钴氧活性中心相互“吸引”而发生化学反应^[15]。苯甲醇的高转化率可能是因为更小的位阻效应。结果也表明, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{opba})]^-$ 能选择性氧化次级醇成为酮,且转化率能达到57.00%。

表2 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{opba})]^-$ 催化氧化不同底物的测试结果

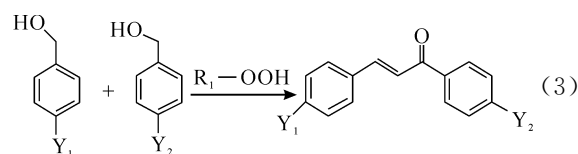
醇类	转化率 / %	产物 / %	
		醛/酮类	酸类
	12.85	100	0
	29.41	100	0
	28.80	100	0
	57.00	100	0

2.2 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{opba})]^-$ 催化氧化醇类偶联的研究

2.2.1 产物的 GC-MS 谱图分析

苯甲醇类化合物在催化剂作用下发生偶联反应生成烯酮的可能反应方程式如式(3)(Y_1 、 Y_2 均为

苯环对位取代基, R_1 为氧化剂的取代烷基):



在相同的 GC-MS 设置条件下,对产物 4-甲氧基查尔酮进行标定,并根据内标法绘制了标准曲线如图3所示。

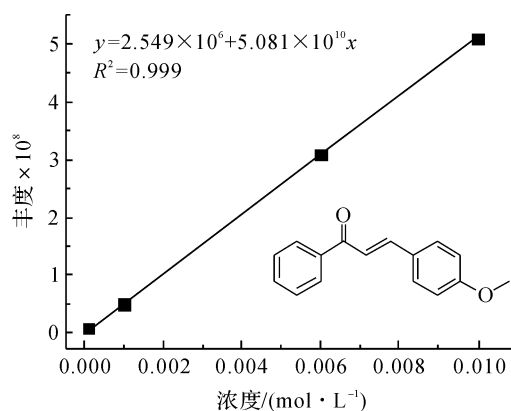


图3 4-甲氧基查尔酮的 GC-MS 标准曲线

2.2.2 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{opba})]^-$ 催化氧化醇类偶联的性能测试

具有不同对位取代基的苯甲醇与1-苯基乙醇的反应测试结果如表3所示。从表3可以看出,在 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{opba})]^-$ 的催化作用下, CH_3COOH 可以同时氧化初级醇和次级醇偶联成烯酮(查尔酮)化合物。同时,为了探讨底物电负性对转化率的影响,使用三个苯环对位分别具有吸电子($-\text{Cl}$)、供电子取代基($-\text{OCH}_3$)以及无取代基的芳香醇作为初级醇,次级醇选择1-苯基乙醇。结果显示, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{opba})]^-$ 都能催化这三个初级醇与1-苯基乙醇发生偶联反应生成烯酮,并且,带有供电子基团的初级醇对应的偶联产物的产率相对于带有吸电子基团的4-氯苯甲醇具有更高的转化率。不同于单独氧化初级醇类的转化率大小规律(表2),该转化率大小规律可能是受到了醛酮偶联反应速率的影响。可以推断,带有吸电子基团的醛类与酮的耦合速率小于具有供电子基团的醛类与酮的耦合速率。苯甲醇的高效率可能是因为最小的位阻效应引起^[12]。烯酮的生成降低了反应体系中醛和酮的含量,促进了平衡反应向产物方向进行,因此提高了醇类的转化率。

- Iron(III) oxamate-catalyzed epoxidation of alkenes by dioxygen and pivalaldehyde [J]. Chemical Communications, 1997(23): 2283-2284.
- [7] RUIZ R, AUKAULOO A, JOURNAUX Y, et al. Manganese(IV) oxamate-catalyzed oxidation of secondary alcohols to ketones by dioxygen and pivalaldehyde[J]. Chemical Communications, 1998(9): 989-990.
- [8] ISABEL F, JOS R P, ANTONIOL R, et al. Alcohol oxidation by dioxygen and aldehydes catalysed by square-planar cobalt(III) complexes of disubstituted oxamides and related ligands[J]. European Journal of Organic Chemistry, 2001(7): 1235-1247.
- [9] ESTRADA J, FERNANDEZ I, PEDRO J R, et al. ChemInform abstract: aerobic epoxidation of olefins catalyzed by square-planar cobalt(III) complexes of bis-N,N'-disubstituted oxamides and related ligands[J]. Tetrahedron Letters, 1998, 39(18): 2869-2872.
- [10] WU X, ANBARASAN P, NEUMANN H, et al. From noble metal to Nobel Prize: palladium-catalyzed coupling reactions as key methods in organic synthesis [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(48): 9047-9050.
- [11] LIU C, ZHANG H, SHI W, et al. ChemInform abstract: bond formations between two nucleophiles: transition metal catalyzed oxidative cross-coupling reactions[J]. Chemical Reviews, 2011, 111(3): 1780-1824.
- [12] ZHANG L, WANG A, WANG W, et al. Co-N-C catalyst for C-C coupling reactions: on the catalytic performance and active sites[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(11): 6563-6572.
- [13] 张冉. 草胺酸钴配合物催化活化 H_2O_2 降解染料的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2015: 20-47.
- [14] NAM W, HAN H J, OH S Y, et al. New insights into the mechanisms of O-O bond cleavage of hydrogen peroxide and tert-alkyl hydroperoxides by iron(III) porphyrin complexes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(36): 8677-8684.
- [15] HONG S, LEE Y M, CHO K B, et al. Conversion of high-spin iron(III)-alkylperoxo to iron(IV)-oxo species via O-O bond homolysis in nonheme iron models[J]. Chemical Science, 2014, 5(1): 156-162.
- [16] MILLER A L, BOWKER M, GARCIA-TRENCO A, et al. Application of novel catalysts: general discussion [J]. Faraday Discussions, 2016, 188: 399-426.

Study on Selective Catalytic Oxidation of Alcohols by Oxamate Anionic Cobalt Complex

JIANG Xuemei, CHEN Xinghua, PAN Xin, LU Wangyang

(a. National Engineering Lab for Textile Fiber Material and Processing Technology; b. Silk Institution, College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: With stable chemical nature and good catalytic performance, oxamate anionic cobalt complex $[Co^{III}(\text{opba})]^-$, with the activation of peracetic acid, could catalyze alcohols to pure aldehydes/ketones, and even could couple primary alcohols with secondary alcohols followed by the formation of chalcones. High-valent cobalt-oxo mechanism was hypothesized in these reactions. Due to the nucleophilic nature of cobalt-oxo moiety, the alcohol with a para-position electron-withdrawing group on benzene ring corresponded to the lowest conversion rate. However, higher conversion rate of alcohol with electron-donating group appeared in coupling reactions, so it was proposed that the coupling rate of alcohols was improved by electron-donating substituent group on primary alcohol, and the formation of chalcones facilitated the reactions through decreasing the amount of aldehyde/ketone.

Key words: selective oxidation; cobalt-oxo active species; coupling reaction of alcohol; oxamate cobalt complex

(责任编辑: 唐志荣)