

文章编号:1673-9981(2009)03-0192-04

新型甲基三氧化铼(MTO)的邻香草醛缩间甲氧基苯胺希夫碱的配合物的合成与表征*

李俊¹, 于振华¹, 岳爽¹, 孟博¹, 李青¹, 臧树良^{1,2}

(1. 辽宁大学稀散元素化学研究所, 辽宁 沈阳 110036; 2. 辽宁石油化工大学, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 在无水无氧的条件下, 利用希夫碱邻香草醛缩间甲氧基苯胺与 MTO 合成了 MTO 配合物, 并采用红外光谱和核磁共振氢谱对其进行了表征. 经红外光谱证实所合成的配合物分子中存在 $O \cdots H-N$, $CH=N$, $Re-O$; 核磁共振氢谱证实存在 $Re-CH_3$, $2Ar-OCH_3$, $2 \times C_6H_4$, $CH=N$, $O \cdots H-N$. 说明合成的配合物是邻香草醛缩间甲氧基苯胺希夫碱 $C_{15}H_{15}NO_3 \cdot CH_3ReO_3$.

关键词: 甲基三氧化铼(MTO); Schiff 碱配合物; 合成

中图分类号: O621.3

文献标识码: A

甲基三氧化铼(CH_3ReO_3 , 简称 MTO)是 20 世纪 90 年代研制出来的一种新型高效的过渡金属有机催化剂. 在其众多的催化性能中, 备受关注的是它对不饱和烃的环氧化作用^[1-6]. 然而, 由于 MTO 的中心 Re 原子周围较强的 Lewis 酸性, 常导致生成的环氧化物发生开环反应而生成邻二醇. 近几年, 实验表明, 在 MTO 的反应体系中加入 Lewis 碱而形成 MTO 的 Lewis 碱加合物, 不仅提高了环氧化反应的速度, 而且降低了酸催化开环反应的速度, 使环氧化反应的选择性大大提高^[7-11]. 因此, 合成稳定的 MTO 配合物以得到选择性更高的催化剂是此课题研究的重要内容之一. Schiff 碱作为一类独特的配体, 其合成相对简单, 可与周期表中大部分金属离子形成稳定性不同的配合物. 本文利用 MTO 与 Schiff 碱邻香草醛缩间甲氧基苯胺合成了化合物 $C_{15}H_{15}NO_3 \cdot CH_3ReO_3$, 并进行了表征.

1 实验部分

1.1 试验方法

在无水无氧条件下合成与制备配合物, 采用标

准的 Schlenk 操作技术, 按标准方法干燥溶剂, 并使用 4×10^{-10} m 分子筛在充有氩气的条件下保存. 按文献[11]的方法合成邻香草醛缩间甲氧基苯胺, 按文献[12]的方法合成甲基三氧化铼.

用 WRS-1B 型数字熔点仪测定熔点, 用 Nicolet 5700 FT-IR 光谱仪(KBr 压片)测定所合成的配合物的红外光谱, 用 varian 公司生产 mercury-Vx300 核磁共振仪测定所合成的配合物的核磁共振谱(TMS 作内标, DMSO 为溶剂).

1.2 $C_{15}H_{15}NO_3$ 的合成

将 0.01 mol 邻香草醛置于三口瓶中, 然后加入约 5 mL 无水乙醇, 在室温用恒温加热磁力搅拌器搅拌使其溶解. 取等摩尔间甲氧基苯胺化合物 1.52 mL 置于恒压滴液漏斗, 加入约 5 mL 无水乙醇使其溶解, 然后在室温下将溶液缓慢滴加到装有邻香草醛的无水乙醇溶液的三口瓶中, 滴加完毕后, 安装回流装置, 水浴加热至开始回流, 2~3 h 后停止回流, 冷却至室温, 三口瓶中有淡黄色沉淀产生. 将溶液静置、抽滤, 然后用无水乙醇洗涤 3 次淡黄色固体, 最后室温真空干燥 24 h, 可得到纯净的 $C_{15}H_{15}NO_3$.

收稿日期: 2009-03-16

* 基金项目: 国家自然科学基金项目(NSFC 20671047)

作者简介: 李俊(1964-), 男, 辽宁沈阳人, 副教授, 硕士.

固体。

1.3 $C_{15}H_{15}NO_3 \cdot CH_3ReO_3$ 的合成

将甲基三氧化铼 0.10 g(0.4 mmol)置于 Schlenk 管中,用约 5 mL 无水乙醚溶解,然后在通氩气的条件下逐滴加入邻香草醛缩间甲氧基苯胺的无水乙醚溶液,得到黄色溶液。恒温水浴反应 2 h 后,减压抽溶剂至溶液剩余 2~3 mL,将溶液转入烧杯中,再加入正己烷溶液,并按体积比 1:1 混合均匀,然后封薄膜扎孔,室温放置 2 天可收集到配合物 $C_{15}H_{15}NO_3 \cdot CH_3ReO_3$ 。

2 合成配合物的结构测定与分析

2.1 红外光谱分析

图 1 为所合成的配合物 $C_{15}H_{15}NO_3 \cdot CH_3ReO_3$ 的 IR 谱图。图 1 显示,合成配合物在 1033 cm^{-1} , 911.682 cm^{-1} 处出现了 $Re=O$ 键伸缩振动峰,此峰是配合物 $C_{15}H_{15}NO_3 \cdot CH_3ReO_3$ 的特征峰,依此可作为 Schiff 碱配体与 MTO 反应生成配合物 $C_{15}H_{15}NO_3 \cdot CH_3ReO_3$ 的初次判定。文献上报

道 MTO 的相应吸收峰位于 1005 cm^{-1} , 958 cm^{-1} 处^[13]。邻香草醛缩间甲氧基苯胺的 IR 谱图(图 2)显示,其 O—H 伸缩振动位于 3458.36 cm^{-1} ,特征吸收峰 $CH=N$ 伸缩振动位于 1599.68 cm^{-1} 。图 1 显示,配合物的 O—H 伸缩振动位于 3457.46 cm^{-1} , $CH=N$ 伸缩振动位于 1618.94 cm^{-1} 。这是由于 O—H 上 O 原子的配位,使得 O—H 键变弱,其 H 原子部分转移到 $CH=N$ 中的 N 原子上,所以配合物在 3457.46 cm^{-1} 处宽峰实际上属于 $O\cdots H-N$ 的伸缩振动吸收峰。又由于 O—H 上 H 原子向 N 原子的转移,导致配合物 $CH=N$ 键伸缩振动峰向高波数移动,所以配合物的 $CH=N$ 伸缩振动出现在 1618.94 cm^{-1} 处。而配合物在 1252.77 cm^{-1} 处的吸收峰归属于苯环与酚羟基相连的 C—O 伸缩振动,与配体 ν_{C-O} (1245.77 cm^{-1})^[14] 相比,位移向高波数移动。这表明 MTO 与配体邻香草醛缩间甲氧基苯胺酚羟基上的 O 原子发生了配位作用。

2.2 核磁共振氢谱分析

图 3 为 Schiff 碱配体的核磁共振氢谱图。图 3 显示,出现在 8.9 ppm 左右的单峰属于 $CH=N$ 的

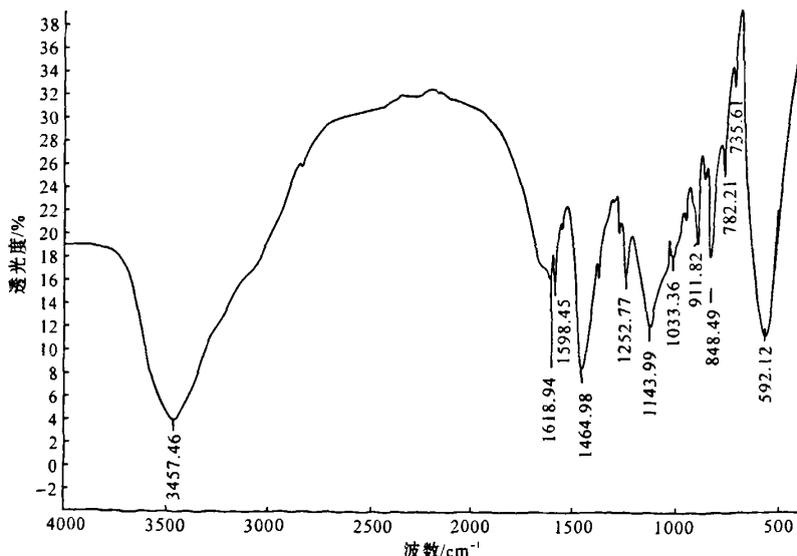


图 1 配合物 $C_{15}H_{15}NO_3 \cdot CH_3ReO_3$ 的 IR 谱图

Fig. 1 IR spectrum of complexes $C_{15}H_{15}NO_3 \cdot CH_3ReO_3$

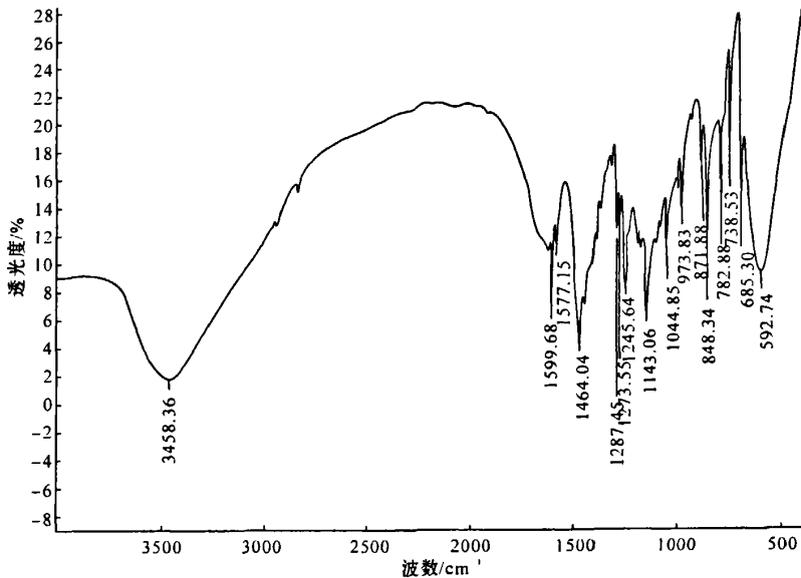
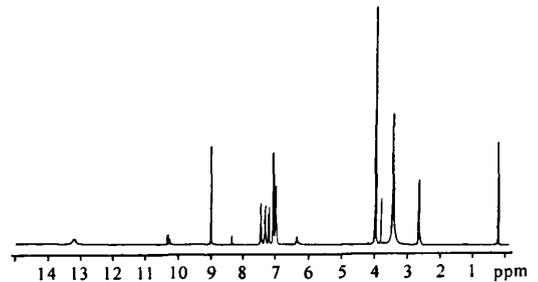
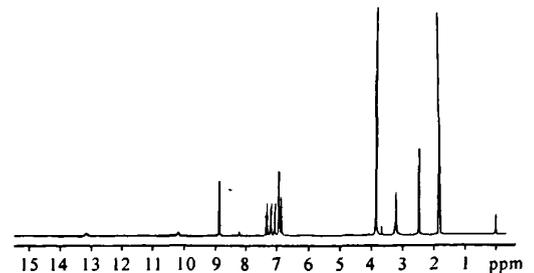


图2 配体的 IR 谱图

Fig. 2 Ligand IR spectrum

氢化学位移, 6.8~7.6 ppm 范围内的多峰属于 Ar—H 信号. 将核磁信号放大后, 可以观察到在 13.1 ppm 左右出现一个较宽的单峰, 该峰是—OH 的氢化学位移. 这是由于 Schiff 碱配体中存在分子内氢键, 使酚羟基的质子峰变得低、宽.

配体邻香草醛缩间甲氧基苯胺与 MTO 反应生成配合物 $C_{15}H_{15}NO_3 \cdot CH_3ReO_3$ 的主要依据是, 在核磁共振氢谱 ^1H-NMR 中, 配合物中 MTO 上的 $Re-CH_3$ 的 H 质子化学位移. 图 4 显示, 在 1.8 ppm 附近出现的一个单峰, 属于 MTO 的甲基 H 质子化学位移, MTO 对应峰化学位移在 1.843 ppm^[12] 附近, 此配合物的特征峰向高场移动. 这是由于配体酚羟基 O 原子的配位, 使 Re 原子周围的电子云密度增大, 使 $Re-CH_3$ 上质子所受屏蔽增加所致. 出现在 8.94 ppm 左右的单峰属于 $CH=N$ 的 H 化学位移, 6.8~7.4 ppm 范围内的多峰属于 Ar—H 信号. 将核磁信号放大后, 可以观察到在 13.1 ppm 左右出现一个较宽的单峰, 是—OH 的氢化学位移与之相对应, 与配体相比没有发生明显移动. 配合物中 Schiff 碱酚羟基上的 H 向 N 转移形成了分子内氢键, 从而导致 O 原子与中心 Re 原子配位形成配合物, 与以往大多数文献报道的含 N 配体中 N 原子与 Re 原子配位有所不同.

图3 配体的 ^1H-NMR 谱图Fig. 3 Ligand ^1H-NMR spectrum图4 配合物 $C_{15}H_{15}NO_3 \cdot CH_3ReO_3$ 的 ^1H-NMR 谱图Fig. 4 ^1H-NMR spectrum of complexes $C_{15}H_{15}NO_3 \cdot CH_3ReO_3$

3 结论

在无氧无水的条件下,利用希夫碱邻香草醛缩间甲氧基苯胺与 MTO 合成了 MTO 配合物.经红外光谱证实所合成的配合物分子中存在 $O\cdots H-N$, $CH=N$, $Re=O$;核磁共振氢谱证实合成的配合物分子中存在 $Re-CH_3$, $2Ar-OCH_3$, $2\times C_6H_4$, $CH=N$, $O\cdots H-N$.说明合成的 MTO 配合物是 $C_{15}H_{15}NO_3\cdot CReO_3$.

参考文献:

- [1] 任译,吴云东,田安民.新型高效催化剂—甲基三氧化铼(MTO)的研究进展[J].有机化学,2001,21:413.
- [2] ROMÃO C C, KÜHN F E, HERRMANN W A. Rhenium(VII) oxo and imido complexes: synthesis, structures, and applications[J]. Chem Rev, 1997, 97: 3197.
- [3] KÜHN F E, SANTOS A M, GONCALVES I S, et al. Organorhenium(VII) and organomolybdenum(VI) oxides: synthesis and application in oxidation catalysis[J]. Appl Organomet Chem, 2001, 15: 43.
- [4] KÜHN F E, HERRMANN W A. Methyltrioxorhenium chemtracts [J]. Org Chem, 2001, 14: 59.
- [5] ADAM W, MITCHELL C M, SAHA-MÖLLER C R, et al. Structure, reactivity, and selectivity of metal-peroxo complexes versus dioxiranes [J]. Struct Bonding, 2000, 97: 237-286.
- [6] ESPENSON J H. Atom-transfer reactions catalyzed by methyltrioxorhenium(VII)—mechanisms and applications[J]. Chem Commun, 1999, 7: 479-488.
- [7] HERRMANN W A, KÜHN F E, MATTNER M R, et al. Multiple bonds between transition metals and main-group elements, 163 nitrogen-donor adducts of organorhenium(VII) oxides, structural and catalytic aspects[J]. Organomet Chem, 1997, 538: 203-209.
- [8] HERRMANN W A, KRATZER R M, DING H, et al. Methyltrioxorhenium/pyrazole—a highly efficient catalyst for the epoxidation of olefins[J]. Organomet Chem, 1998, 555: 293-295.
- [9] COPÉRET C, ADOLFSSON H, SHARPLESS K B, et al. A simple and efficient method for epoxidation of terminal alkenes [J]. Chem Commun, 1997, 62: 1565-1566.
- [10] ADOLFSSON H, CONVERSO A, SHARPLESS K B, et al. Comparison of amine additives most effective in the new methyltrioxorhenium-catalyzed epoxidation process [J]. Tetrahedron Lett, 1999, 40: 3991-3994.
- [11] ADOLFSSON H, COPÉRET C, CHIANG J P, et al. Efficient epoxidation of alkenes with aqueous hydrogen peroxide catalyzed by methyltrioxorhenium and 3-cyanopyridine[J]. Org Chem, 2000, 65: 8651.
- [12] WOLFGANG A, HERRMANN ROLAND M, KRATZER RICHARD W, et al. Alkylrhenium oxides from perchlorates: a new, economical access to organometallic oxide catalysts[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1997, 36: 2652.
- [13] KÜHN F E, SANTOS A M. Trigonal-bipyramidal Lewis base adducts of methyltrioxorhenium(VII) and their bisperoxo congeners characterization, application in catalytic epoxidation, and density functional mechanistic study[J]. Chem Eur, 1999, 5: 3603.
- [14] 田作霖,张新. Schiff 碱化合物的合成及 IR, 1H -NMR 谱波性质[J]. 长春光学精密机械学院学报, 1995, 18(4): 42-45.

Synthesis and characterization of (o-vanillie-m-anisidine) methyltrioxorhenium

LI Jun¹, YU Zhen-hua¹, YUE Shuang¹, MENG Bo¹, LI Qing¹, ZANG Shu-liang^{1,2}

(1. Institute of Rare and Scattered Elements, Liaoning University, Shenyang 110036, China;

2. Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001, China)

Abstract: Under anaerobic conditions in the water, MTO complexes were synthesized using o-vanillin Schiff base reduction and inter-methoxy-aniline MTO, and characterized using infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectra of hydrogen. The infrared spectra showed the molecular of $O\cdots H-N$, $CH=N$, $Re=O$ in the complexes; and NMR spectrum indicated the existence of hydrogen $Re-CH_3$, $2Ar-OCH_3$, $2\times C_6H_4$, $CH=N$, $O\cdots H-N$, confirming the synthesis of complexes between o-vanillin reduction methoxy-aniline Schiff base $C_{15}H_{15}NO_3\cdot CH_3ReO_3$.

Key words: methyltrioxorhenium; Schiff base complex; synthesis