



新型席夫碱配体及其 Mn^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 配合物的合成与表征

张雅然 赵继全* 何乐芹 张松梅

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

关键词: 5-叔丁基-3-甲酰基-4-羟基苯甲酸; (1*R*, 2*R*)-*N,N'*-双(5-叔丁基-3-甲酰基-4-羟基苯甲酸甲酯)缩环己二胺;
手性金属配合物

中图分类号: O614.7⁺11; O614.81; O614.121

文献标识: A

文章编号: 1001-4861(2005)12-1871-04

Synthesis and Characterization of Complexes of Mn(III) , Fe(III) , Ni(II) and Cu(II) with a New Schiff Base Ligand

ZHANG Ya-Ran ZHAO Ji-Quan* HE Le-Qin ZHANG Song-Mei

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

Abstract: Chiral Complexes of Mn^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} were prepared from chiral Schiff Base ligand obtained by condensation of new type methyl 5-(1,1-dimethylethyl)-3-formyl-4-hydroxybenzoate synthesized by this work with (1*R*, 2*R*)-1,2-diaminocyclohexane. The new chiral ligand and complexes were characterized by elementary analysis, ^1H NMR, IR and UV-Vis.

Key words: 5-(1,1-dimethylethyl)-3-formyl-4-hydroxybenzoic acid; (1*R*, 2*R*)-*N,N'*-bis(methyl 5-(1,1-dimethylethyl)-3-formyl-4-hydroxybenzoate)-1,2-diaminocyclohexane; chiral metal complex

0 引 言

手性环氧化物是合成许多天然产物、光学活性材料、光学活性药物等的重要中间体^[1]。上世纪 60 年代以来, 手性过渡金属配合物作为烯烃不对称环氧化的催化剂越来越受到人们的重视^[2]。研究表明, 某些席夫碱金属配合物具有仿酶催化活性, 在仿酶催化剂的合成及应用方面占有重要地位^[3]。目前, 人们将水杨醛衍生物与光学活性胺的席夫碱金属配合物用于不对称环氧化、不对称环丙烷化等反应, 具有很高的对映体选择性^[4]。同时发现配体的电子效应直接影响配合物的催化活性和对映体选择性。为进一步研究配体的电子性能对配合物催化性能的影响, 我们设计了未见文献报道的带有较强吸电子基

酯基的新型手性席夫碱配体即(1*R*, 2*R*)-*N,N'*-双(5-叔丁基-3-甲酰基-4-羟基苯甲酸甲酯)缩环己二胺。首先, 我们以 2-叔丁基-4-甲基苯酚为原料, 合成了新型的水杨醛衍生物, 然后与(1*R*, 2*R*)-环己二胺缩合制备了手性席夫碱配体。该配体与 Mn^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 离子配合, 得到 4 个新型手性金属配合物。利用元素分析、核磁共振、红外光谱、紫外可见光谱等手段对配体和配合物进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2-叔丁基-4-甲基苯酚(99.5%, 通州市锦通化工有限公司), 外消旋环己二胺(99%, Acros), *L*-(+)-酒石

收稿日期: 2005-04-28。收修改稿日期: 2005-06-22。

国家自然科学基金资助项目(No.20376017)。

*通讯联系人。E-mail: zhaojiquan@jmail.hebut.edu.cn; Tel: 022-26564279

第一作者: 张雅然, 女, 25 岁, 硕士生, 研究方向: 不对称合成。

酸(99.7%, 济南罗亚香料有限公司); (1*R*, 2*R*)-环己二胺按文献^[5]方法由外消旋环己二胺拆分得到, $[\alpha]_D^{20} = -41.7^\circ (C=8.57, \text{苯})$; 实验所用其他试剂均为分析纯试剂; 溶剂在使用前均进行除水精制。

熔点用北京泰克仪器有限公司的 XT-4 型双目显微熔点仪测定; 旋光度用上海精密科学仪器有限公司的申光牌 WZZ-2S/2SS 数字式自动旋光仪测定; 红外光谱由 Bruker Vector 22 型傅立叶变换红外

光谱仪测定, 溴化钾压片; 紫外可见光谱由美国 Varian 公司的 Cary 300 型紫外-可见光谱仪测定; 核磁共振波谱用 Bruker AC-P 300 型核磁共振仪进行测定, 以氘代二甲基亚砷或氘代三氯甲烷为溶剂, TMS 为内标; 碳、氢、氮含量在德国 Elementar Vario El 型元素分析仪上测定。

1.2 配合物的合成

1.2.1 合成路线

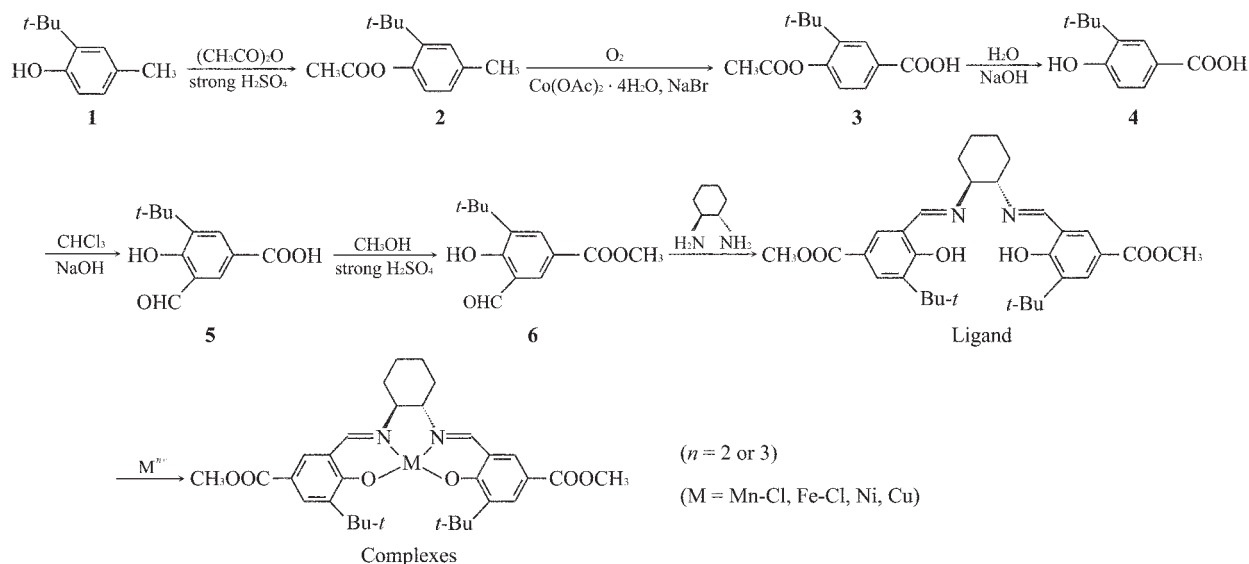


图 1 配合物的制备路线图

Fig.1 Scheme for the preparation of complexes

1.2.2 3-叔丁基-4-羟基苯甲酸(4)的合成

该化合物的合成参考文献^[6,7]。2-叔丁基-4-甲基苯酚 16.4 g (0.1 mol) 溶于 28.4 mL (0.3 mol) 乙酸酐中, 搅拌下缓缓滴加 1 mL 浓硫酸, 常温下搅拌 1 h。然后加入乙酸钴 3.7 g (0.015 mol)、溴化钠 1.5 g (0.015 mol) 以及乙酸 47.0 mL, 同时向反应液中通入 O₂。加热至 110 °C, 搅拌 10 h。减压除去乙酸, 将剩余反应液倒入 100 mL 水中, 析出晶体, 过滤。依次用水、苯、石油醚(60~90 °C)洗涤, 真空干燥得 15.7 g 化合物 3, 白色絮状晶体, 产率 66.7%, m.p. 185~187 °C (文献值 180~182 °C^[7])。¹H NMR(CDCl₃, δ) 8.17(s, 1H, -ArH), 7.98 (d, 1H, -ArH), 7.12 (d, 1H, -ArH), 2.38 (s, 3H, CH₃COO-), 1.39(s, 9H, -C(CH₃)₃)。IR(KBr, cm⁻¹): 3432(羧基上的 O-H), 1764(酯基上的 C=O), 1690(羧基上的 C=O), 1403 和 1368(C(CH₃)₃)。

将 5 g 化合物 3 溶解于 20 mL 无水甲醇中, 再加入 1 g NaOH 的 20 mL 水溶液, 搅拌回流 3 h, 然后蒸除甲醇, 用 10% HCl 酸化, 过滤, 用水洗涤至

中性, 真空干燥得到 3.7 g 3-叔丁基-4-羟基苯甲酸(4), 白色絮状晶体, 产率 90.0%, m.p. 160~161.5 °C (文献值 160~162 °C^[8])。¹H NMR(DMSO, δ) 12.39(s, 1H, -COOH), 10.23(s, 1H, -OH), 7.78(s, 1H, -ArH), 7.64 (d, 1H, -ArH), 6.84(d, 1H, -ArH), 1.35(s, 9H, -C(CH₃)₃)。IR(KBr, cm⁻¹): 3349(苯酚的 OH 和羧基的 OH 重合), 1648(羧基上的 C=O), 1399 和 1365(C(CH₃)₃)。

1.2.3 5-叔丁基-3-甲酰基-4-羟基苯甲酸(5)的合成

依据 Reimer-Tiemann 反应原理^[9]合成。在装有温度计、回流冷凝管的三口瓶中加入 19.4 g (0.1 mol) 化合物 4, 40 g NaOH 的 160 mL 水溶液, 搅拌下加入 β-环糊精^[10] 2.2 g (2 mmol), 加热至 50 °C, 滴加氯仿 10 mL (0.125 mol), 滴加完毕升温至 55 °C, 反应 8 h。冷却, 蒸尽氯仿, 用 10% HCl 酸化至 pH=2, 用乙醚萃取 3 次, 合并有机相。有机相用无水硫酸钠干燥后, 蒸除乙醚, 用苯促结晶, 得到粗品, 用柱色谱提纯(V_{氯仿}/V_{乙醇}=12.5/1), 真空干燥得到白色针状晶

体(化合物 **5**) 3.55 g, 产率 16.0%, m.p. 193~195 °C。 ^1H NMR(DMSO, δ) 12.62(s, 2H, -COOH 和 -OH), 10.07(s, 1H, -CHO), 8.31(s, 1H, -ArH), 8.09(s, 1H, -ArH), 1.40(s, 9H, -C(CH₃)₃)。IR(KBr, cm^{-1}): 3444(苯酚的 OH 和羧基的 OH 重合), 1682(羧基的 C=O 和甲酰基的 C=O 重合), 1405 和 1366(C(CH₃)₃)。

1.2.4 5-叔丁基-3-甲酰基-4-羟基苯甲酸甲酯 (**6**) 的合成

向配有回流冷凝器的 100 mL 三口瓶中, 加入 2.22 g (0.01 mol) 化合物 **5** 和 20 mL (0.5 mol) 无水甲醇, 在搅拌下缓慢滴加 1 mL 浓硫酸。加热回流 10 h 后浓缩, 加入 50 mL 蒸馏水, 用乙醚萃取。有机相用无水硫酸钠干燥后蒸除乙醚, 然后用柱色谱提纯 ($V_{\text{环己烷}}/V_{\text{乙酸乙酯}}=5/1$), 得到白色针状晶体 (化合物 **6**) 1.52 g, 产率 64.5%, m.p. 75~77 °C。 ^1H NMR(CDCl₃, δ) 12.20(s, 1H, -OH), 9.93(s, 1H, -CHO), 8.20(s, 1H, -ArH), 8.18(s, 1H, -ArH), 3.93(s, 3H, -COOCH₃), 1.44(s, 9H, -C(CH₃)₃)。IR(KBr, cm^{-1}): 3420(苯酚的 OH), 1720(酯基的 C=O), 1664(醛基的 C=O), 1393 和 1366(C(CH₃)₃)。

1.2.5 配体的合成

将 2.36 g (0.01 mol) 酯化产物 **6** 溶于 30 mL 无水乙醇中, 在氮气保护及搅拌下, 滴加溶有 0.57 g (0.005 mol) (1*R*, 2*R*)-环己二胺的乙醇溶液 10 mL。滴加完毕, 升温至 60 °C, 搅拌 4 h, 蒸除溶剂, 然后用柱色谱提纯 ($V_{\text{环己烷}}/V_{\text{乙酸乙酯}}=5/1$), 蒸除溶剂, 真空干燥得到亮黄色絮状晶体(配体) 2.3 g, 产率 83.6%, m.p. 93~95 °C。 ^1H NMR(CDCl₃, δ) 14.60(s, 2H, -OH), 8.31(s, 2H, -CH=N), 7.92(s, 2H, -ArH), 7.74(s, 2H, -ArH), 3.84(s, 6H, -COOCH₃), 1.41(s, 18H, -C(CH₃)₃), 3.39~1.48 为环己二胺上的质子峰。IR (KBr, cm^{-1}): 3435(苯酚的 OH), 1719(酯基的 C=O), 1631(C=N), 1391 和 1362(C(CH₃)₃)。

1.2.6 配合物的合成

Mn^{3+} 配合物: 在氮气保护下, 将 1.10 g (2 mmol) 配体溶于 30 mL 无水乙醇中, 搅拌下加入 0.98 g (4 mmol) $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液, 加热回流 5 h。冷却至室温, 再加入 0.21 g (5 mmol) LiCl, 在空气存在下反应 3 h, 过滤。依次用乙醇、水洗涤数次, 真空干燥得到棕色晶体 1.1 g, 产率 87%, m.p. >300 °C。

Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 配合物均由配体和相应的金属氯化物按 $n_{\text{L}}:n_{\text{M}}=1:2$ 的比例在乙醇中回流 5 h 得到, 产率分别是 89.2%、85.4%、88.1%。

2 结果与讨论

2.1 配合物的合成

2.1.1 3-叔丁基-4-羟基苯甲酸(**4**)的合成

将化合物 **1** 氧化成化合物 **4**, 首先需要保护羟基, 然后采用液相氧气氧化法将甲基氧化成羧基, 此步反应条件要求严格。其中反应温度 110 °C, 催化剂(醋酸钴): 原料(2-叔丁基-4-甲基苯酚)=0.15:1(物质的量比), 原料: 溶剂(乙酸)=1:3(质量比)。添加氧化促进剂溴化钠可引发反应, 大大缩短反应的诱导期, 促使 Co^{2+} 转变成 Co^{3+} , 加快反应速度。反应完毕, 粗品需要先用水洗涤除去催化剂和引发剂, 然后用苯洗涤除去两种副产物, 再用石油醚洗涤除去未反应的原料, 即乙酰基保护的 3-叔丁基-4-羟基苯甲酸。最后发生皂化反应, 脱去保护基, 裸露羟基。

2.1.2 5-叔丁基-3-甲酰基-4-羟基苯甲酸(**5**)的合成

依据 Reimer-Tiemann 反应原理, 由化合物 **4** 合成化合物 **5**。R-T 反应以 3-叔丁基-4-羟基苯甲酸为原料, 在碱性溶液中生成负离子, 使邻位活性增高, 在氯仿和氢氧化钠的作用下直接引入甲酰基。这个反应属于非均相反应, 加入相转移催化剂 β -环糊精可加快反应速度。反应生成的醛与未反应的酚作用形成缩合物, 反应液中出现焦油状物质, 其成分主要是酚醛缩合物, 导致反应收率低。通过试验, 找到了一种合适的洗脱剂 ($V_{\text{氯仿}}/V_{\text{乙醇}}=12.5/1$), 通过柱色谱不但可以分离出产物, 而且能回收 40% 的化合物 **4**。

2.1.3 配体的合成

化合物 **5** 很容易生成甲酯, 进而与 (1*R*, 2*R*)-环己二胺缩合生成未见报道的手性席夫碱配体, 产物易于分离且收率高。

2.2 配体及配合物的物理性质与元素分析

配体及配合物的颜色、收率、熔点、旋光性、元素分析数据及推定组成分别列于表 1。

元素分析与预期结构理论值吻合。结合核磁共振氢谱证明了配体和各配合物的生成。通过旋光性的测定, 证明所得配体和配合物为光学活性物质, 并且配合物的比旋光度比配体有不同程度的提高。

2.3 配体及配合物的红外光谱

配体及配合物的红外光谱数据见表 2。在配体的红外光谱中, 1631 cm^{-1} 处的吸收峰, 为 $\nu_{\text{C=N}}$ 的特征频率, 证明了席夫碱化合物的生成。配合物红外光

表 1 配体及配合物的物理性质和元素分析

Table 1 Elemental analysis and some physical properties of the ligand and complexes

No.	Compound	Color	Yield / %	m.p. / °C	$[\alpha]_D^{20}$ / (°)	Found (calc.) / %		
						C	H	N
1	Ligand $C_{32}H_{42}O_6N_2$ (L)	Bright yellow	83.6	93~95	-239.5 ^a	69.87(69.79)	7.98(7.69)	5.01(5.09)
2	$MnLClH_2O$	Brown	87.0	> 300	-658.2 ^b	58.66(58.49)	6.14(6.44)	4.13(4.26)
3	$FeLCl$	Red brown	89.2	> 300	-985.4 ^c	60.44(60.06)	6.09(6.30)	4.21(4.38)
4	NiL	Orange	88.1	> 300	-504.4 ^d	63.06(63.28)	6.87(6.64)	4.60(4.61)
5	CuL	Purple	85.4	> 300	-844.5 ^e	62.66(62.78)	6.88(6.59)	4.55(4.58)

^a $C=1.00\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, ethanol; ^b $C=0.20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, dichloromethane; ^c $C=0.41\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, dichloromethane; ^d $C=1.03\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, dichloromethane; ^e $C=0.33\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, dichloromethane.

表 2 配体及配合物的主要红外光谱数据

Table 2 Data of IR spectra of ligand and complexes

Compound	$\nu_{C=N}$	ν_{ph-O}	$\nu_{C=O}$	ν_{M-N}	ν_{M-O}
Ligand	1 631	1 248	1 719	—	—
$MnLCl\cdot H_2O$	1 602	1 275	1 704	566	417
$FeLCl$	1 612	1 276	1 714	555	507
NiL	1 604	1 283	1 718	571	469
CuL	1 603	1 281	1 719	556	474

谱中 $\nu_{C=N}$ 吸收峰与配体相比, 向低波数方向位移了 $19\sim 29\text{ cm}^{-1}$, 这是由于亚胺键与中心金属离子配位成键, 同时金属 d 轨道上的电子反馈到 $C=N$ 双键中 π 键的反键轨道 π^* , 从而减弱了 $C=N$ 键的强度, 因而降低了 $C=N$ 键的振动频率, 从而使红外吸收发生红移。同样, 配体中的 ν_{ph-O} 位于 $1\,248\text{ cm}^{-1}$, 在配合物中此峰均发生了明显的蓝移, 表明羟基氧原子参与配位。另外, 配合物在 $555\sim 571\text{ cm}^{-1}$ 和 $417\sim 474\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰分别为 ν_{M-N} 和 ν_{M-O} 的伸缩振动吸收。

2.4 配体及配合物的紫外可见光谱

配体及配合物的 UV-Vis 光谱数据列于表 3。实验结果表明, 配体中属于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收峰 (264 nm) 在形成配合物后均发生不同程度的蓝移 (4~17 nm), 而配体中属于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收峰 (345 nm) 在各配合物中出现较大的红移。另外, 配合物中

在可见光范围内出现的新吸收峰应为 **M-L** 间的电荷迁移跃迁。形成配合物前后紫外可见光谱的变化也为配合物的形成提供了信息。

参考文献:

- [1] Kureshy R I, Khan N H, Abdi S H R, et al. *J. Catal.*, **2002**, **209**:99~104; **2003**, **219**:1~7
- [2] Kerrigan N J, Langan I J. *Tetrahedron Letters*, **2002**, **43**:2107~2110
- [3] Guo Peng, Wong Kwok-Yin. *Electrochemistry Communications*, **1999**, **1**:559~563
- [4] Tsutomu K. *Adv. Synth. Catal.*, **2002**, **344**:131~147
- [5] Schanz H J, Linseis M A, Gilheany D. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2003**, **14**:2763~2769
- [6] XUE Xiao-Ying(薛晓莺), XUE Wei-Lan(薛为岚), YU Shi-Ru(余仕汝), et al. *Huadong Ligong Daxue Xuebao(J. East China University of Science and Technology)*, **2000**, **26**(2): 215~217, 220
- [7] Vieira E, Leppard D G, Laver H S, et al. *US* 5,089,050, **1991**.
- [8] Hewgill F R, Howie G B. *Aust. J. Chem.*, **1978**, **31**:907~917
- [9] Wynberg H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, **76**:4998~4999
- [10] Komiyama M, Hirai H. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1981**, **2**:759~760

表 3 配体及配合物的紫外可见光谱

Table 3 UV-Vis spectra for the ligand and complexes

Compound	$\lambda_{\max}$ / nm		
Ligand ^a	264	345	—
$MnLCl\cdot H_2O$ ^b	260	383	436
$FeLCl$ ^b	257	375	425
NiL ^b	257	351	441
CuL ^b	247	365	428

^a in ethanol; ^b in dichloromethane.