

新型联苯酚双亚胺 [ONS] 三齿配体的合成

谢光勇¹, 曾艺¹, 罗德荣¹, 尤庆亮², 罗亚妮¹, 杨子锋¹

(1 中南民族大学 化学与材料科学学院, 催化材料科学湖北省重点实验室, 武汉 430074;

2 江汉大学 化学与环境工程学院, 光电化学材料与器件教育部重点实验室, 武汉 430056)

摘要 以 2,2'-二羟基联苯为原料, 经过羟基保护、羟基邻位甲酰化、去保护等反应, 合成了 2,2'-二羟基-[1,1'-联苯基]-3,3'-二醛, 再与 2-丙硫基苯胺通过希夫碱反应合成了一种新型的双水杨醛亚胺配体 3,3'-双-[(2-丙硫基)-苯亚胺]-2,2'-二羟基联苯(5)。所合成的化合物通过核磁氢谱、元素分析、红外光谱等手段进行了表征, 目标产物 5 通过 X 射线单晶衍射进一步证实了其结构。双水杨醛亚胺配体 5 晶体结构表明两个相连的苯环不共平面, 二面角为 63.14°, 且两个水杨醛亚胺中配位原子所在的键长、键角不同, 说明与中心金属配位时产生了两个不同的活性中心。

关键词 联苯酚双亚胺; 三齿配体; 2,2'-二羟基联苯; 烯烃聚合

中图分类号 O621.3 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2019)03-0327-04

DOI 10.12130/znmzdk.20190302

引用格式 谢光勇, 曾艺, 罗德荣, 等. 新型联苯酚双亚胺 [ONS] 三齿配体的合成 [J]. 中南民族大学学报(自然科学版) 2019, 38(3): 327-330.

XIE Guangyong, ZENG Yi, LUO Derong, et al. Synthesis of a novel biphenol diimine [ONS] tridentate ligand [J]. Journal of South-Central University for Nationalities (Natural Science Edition), 2019, 38(3): 327-330.

Synthesis of a novel biphenol diimine [ONS] tridentate ligand

XIE Guangyong¹, ZENG Yi¹, LUO Derong¹, YOU Qingliang², LUO Yani¹, YANG Zifeng¹

(1 Hubei Provincial Key Laboratory of Catalysis and Materials Science, College of Chemistry and Materials Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China;

2 Key Laboratory of Optoelectronic Chemical Materials and Devices of Ministry of Education, School of Chemical and Environmental Engineering, Jianghan University, Wuhan 430056, China)

Abstract 2,2'-dihydroxy-[1,1'-biphenyl]-3,3'-dicarbaldehyde was synthesized by hydroxyl protection, ortho formylation and deprotection reactions with 2,2'-dihydroxybiphenyl as starting material, followed by reaction with 2-propylthio aniline to obtain a new biphenol diimine ligand named 3,3'-bis-[(2-propylthio)phenylimino]-2,2'-dihydroxybiphenyl(5). All the compounds were characterized by ¹H NMR, FTIR, and elemental analysis. The ligand 5 was further characterized by X-ray single crystal diffraction, which indicated that the two linked phenyl rings were not coplanar, with a dihedral angle of 63.14°. The bond lengths and bond angles around the coordination atoms on two salicylaldehyde were also different, suggesting that two different active centers may exist when coordinated with metals.

Keywords biphenol diimine; tridentate ligand; 2,2'-dihydroxy biphenyl; olefin polymerization

水杨醛及其衍生物是非常重要的有机合成与精细化工中间体, 广泛应用于医药、农药、螯合剂、香料、染料的等相关领域^[1-3]。在配位催化领域, 水杨醛

衍生物也受到广泛关注, 它们与胺类化合物反应生成的希夫碱是金属配合物的重要配体, 与过渡金属配位形成新型的非茂金属催化剂, 可应用于烯烃聚

收稿日期 2018-12-18

作者简介 谢光勇(1972-) 男, 教授, 博导, 研究方向: 烯烃聚合催化剂, E-mail: xiegy@mail.scuec.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(21172269); 湖北省教育厅科学研究计划(B2017270)

合等方面^[4-6]. 研究发现: 改变水杨醛衍生物的取代基时, 由于空间结构和电子效应的影响, 对应的水杨醛亚胺金属配合物的催化性能会明显变化^[7-8]. 因此, 新型水杨醛衍生物的合成对希夫碱类金属配合物的分子修饰及新的应用领域都具有非常重要的意义. 本文设计未见文献报道的双水杨醛亚胺配体, 每个苯环结构均互为对方的较大空间位阻基团, 两个亚胺结构中含有的硫醚键能很好地与过渡金属配

位, 与金属配位形成双核配合物, 利用双金属的协同效应调控配合物的催化性能. 以廉价的 2, 2'-二羟基联苯为原料, 经过羟基保护、羟基邻位甲酰化、去保护和希夫碱反应等过程^[9, 10], 制备出了 3, 3'-双-[(2-丙硫基)-苯亚胺]-2, 2'-二羟基联苯; 通过核磁共振、红外光谱和元素分析等手段对中间体及产物进行了表征, 目标产物进一步通过 X 射线单晶衍射证实了结构. 合成线路如下所示.

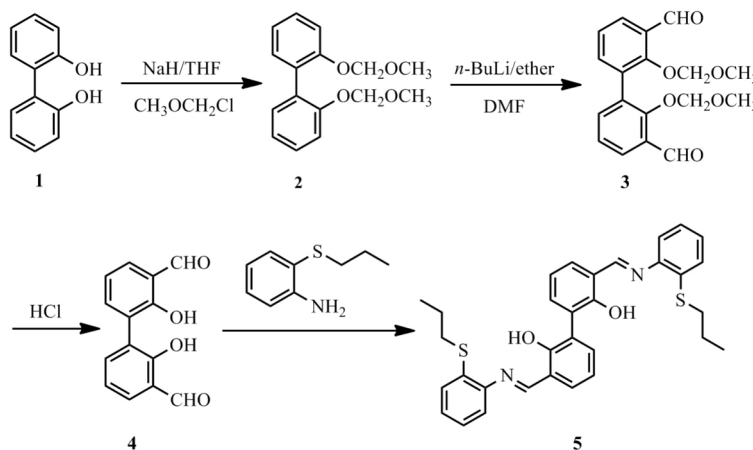


图 1 化合物 5 的合成路线图

Fig.1 Synthesis route of compound 5

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2, 2'-二羟基联苯 (99%); 四氢呋喃 (分析纯, 经金属钠蒸出回流使用, 国药集团化学试剂有限公司); 正丁基锂 (2.2M 的己烷溶剂, 20% 的溶液); *N, N*-二甲基甲酰胺 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 氯化钠 (分析纯, Aladdin 试剂公司).

旋转蒸发器 (RE-52A 型, 上海亚荣生化仪器厂); 核磁共振仪 (AM-400 型, 扫描频率 400 MHz, CDCl_3 为溶剂, 德国 Bruker); 傅立叶红外光谱仪 (Nexus470 型, 美国 Nicolet, KBr 压片); 元素分析仪 (Vario EL III 型, 德国 Elementar).

1.2 2, 2'-双(甲氧基甲氧基)联苯(2)的合成

在氮气保护下, 250 mL 三口烧瓶中加入氯化钠 (1.50 g, 62.5 mmol)、四氢呋喃 100 mL, 0 °C 恒温搅拌 5 min 后, 缓慢加入 2, 2'-联苯酚 (4.65 g, 25 mmol), 反应直至无气泡产生, 然后逐滴加入甲基氯甲基醚 (5 mL, 约 27.5 mmol), 反应溶液逐渐变浅. 滴加完成后继续反应 30 min, 缓慢升温至室温, 搅拌 12 h 反应结束, 反应液颜色变成粉红色. 将反应液倒入 100 mL 蒸馏水中, 用乙酸乙酯萃取 (3×60 mL), 合并有机相, 有机相用饱和食盐水洗涤, 无水硫酸钠

干燥, 减压旋干溶剂得到橙色油状液体. 柱层析提纯 [$V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 10 : 1$], 得到 4.5 g 的无色粘稠液体 2, 产率 66%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.12 ~ 7.24 (m, 6H, ArH), 6.97 (m, 2H, ArH), 4.91 (d, 4H, CH_2O), δ 3.24 (s, 6H, CH_3O). Anal. calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$: C 70.06, H 6.61; found C 70.58, H 6.65.

1.3 3, 3'-二甲酰基-2, 2'-双(甲氧基甲氧基)联苯(3)的合成

在氮气保护下, 500 mL 三口烧瓶中加入化合物 2 (2.47 g, 9 mmol) 和无水乙醚 (150 mL), 室温搅拌使其完全溶解, 逐滴加入正丁基锂的己烷溶液 (14 mL, 30.8 mmol), 滴加完成后继续搅拌反应 2 h, 然后将烧瓶放入到 0 °C 的低温恒温反应器中, 缓慢加入 *N, N*-二甲基甲酰胺 (2.8 mL, 36 mmol), 升温至室温搅拌过夜, 反应液变成乳白色. 反应结束后加入 100 mL 饱和的氯化铵水溶液, 乙酸乙酯萃取 (3×60 mL), 合并有机相, 饱和食盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 减压旋蒸除去部分有机溶剂, 直至有大量晶体析出, 过滤, 滤饼用无水乙醇洗涤, 得 1.8 g 浅黄色结晶固体 3, 产率 61%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 10.51 (s, 2H, CHO), 7.83 ~ 7.90 (m, 2H, ArH), 7.60 ~ 7.65 (m, 2H, ArH), 7.25 ~ 7.35 (m, 2H,

ArH), 4.82 (s, 4H, CH₂), 3.15 (s, 6H, CH₃). IR (KBr, cm⁻¹): 1074, 1113, 1162, 1230, 1246, 1381, 1394, 1435, 1483, 1581, 1588, 1682, 3451. Anal. calcd for C₁₈H₁₈O₆: C 65.45, H 5.49; found C 65.74, H 5.37.

1.4 3,3'-二甲酰基-2,2'-二羟基联苯(4)的合成

250 mL 三口烧瓶中依次加入化合物 3 (1.8 g, 5.4 mmol)、乙醇 (20 mL)、二氯甲烷 (5 mL) 和 6 M 的盐酸 (10 mL) 加热回流反应 10 h, 反应过程中有大量针状固体析出. 反应结束后将反应液放入冰箱中冷冻, 过滤, 用冰乙醇洗涤滤饼, 真空干燥, 得 1.2 g 无色晶状化合物 4, 产率 92%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 13.45 (s, 2H, OH), 10.2 (s, 2H, CHO), 7.67~7.71 (m, 4H, ArH), 7.20 (m, 2H, ArH). IR (KBr, cm⁻¹): 1071, 1125, 1227, 1293, 1391, 1433, 1485, 1618, 1638, 3440. Anal. calcd for C₁₄H₁₀O₄: C 69.42, H 4.16; found C 69.12, H 4.76.

1.5 3,3'-双-[(2-丙硫基)-苯亚胺]-2,2'-二羟基联苯(5)的合成

在氮气保护下, 100 mL 三口烧瓶中加入 3,3'-二甲酰基-2,2'-二羟基联苯 (1.0 g, 4.1 mmol)、2-丙硫基苯胺 (1.64 g, 9.8 mmol)、二氯甲烷 (30 mL) 和 10 滴甲酸, 加热回流反应 24 h, 反应结束后降至室温, 减压旋干溶剂, 得到黄色固体, 黄色固体用乙醇重结晶 3 次, 真空干燥, 得到 2.1 g 深黄色固体 5, 产率 90%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 13.34 (s, 2H, OH), 8.65 (s, 2H, CH=N), 7.03~7.61 (m, 14H, ArH), 2.95 (m, 4H, S-CH₂), 1.70 (m, 4H, CH₂), 1.0 (m, 6H, CH₃). IR (KBr, cm⁻¹): 747, 1171, 1195, 1248, 1270, 1372, 1439, 1462, 1562, 1612, 2869, 2959, 3451. Anal. calcd for C₃₂H₃₂N₂O₂S₂: C 71.08, H 5.97, N 5.18, S 11.86; found C 70.42, H 5.76, N 5.09, S 11.23.

2 结果与讨论

2.1 化合物 2~4 的合成

化合物 4 为双水杨醛结构, 而原料化合物 1 是二羟基联苯类, 实验设计在两个羟基的邻位加上甲酰基, 但是由于传统的定位基团对于双水杨醛结构上的甲酰基定位易产生副产物, 故采用先保护酚羟基, 在实验室合成氯甲基甲基醚作为保护基团(实验证明能起到很好的保护作用), 得到化合物 2; 用一种强碱正丁基锂在无水乙醚溶剂中与化合物 2 发生亲电取代, Li⁺ 取代两个羟基邻位上的 H, 由 N,N-

二甲基甲酰胺提供甲酰基, 得到化合物 3; 再在酸性条件下脱去保护基团得到双水杨醛结构化合物 4.

2.2 化合物 5 的合成与表征

由于化合物 4 在加热条件下, 在空气中很容易被氧化为紫红色, 因此在与 2-丙硫基苯胺发生希夫碱反应时, 采用氮气保护, 用二氯甲烷作溶剂, 40 °C 条件下反应 24 h, 用乙醇重结晶得到纯度很高的配体 5. 该反应温度要求较低, 避免了双水杨醛结构在较高温度下发生副反应, 且产率较高, 达到 90%.

配体 5 经核磁氢谱、元素分析和红外光谱等手段进行了表征, 并通过单晶衍射确认其结构, 图 2 为化合物 5 的核磁氢谱图. 在 13.34 处的峰是酚羟基 (1) 对应的核磁峰, 在 8.65 处的峰为亚胺碳上氢 (2) 的核磁峰, 7.03~7.61 的核磁峰归属于苯环氢, 2.95 处的峰为与硫相连碳上氢 (3) 的核磁图, 1.70 和 1.0 处的核磁峰归属于乙基氢 (4, 5).

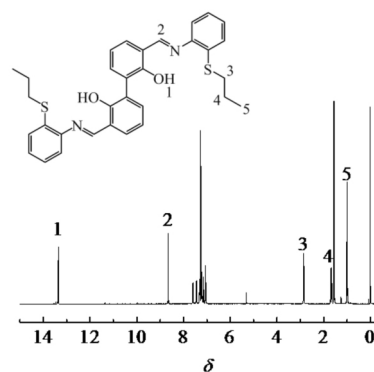


图 2 配合物 5 的核磁氢谱图

Fig.2 ¹H NMR of complex 5

将配体 5 溶于二氯甲烷溶剂中, 使其刚好达到饱和状态, 在上层覆盖正己烷使上下溶剂扩散, 最终的得到了配体 5 的单晶, 如图 3. 部分键长、键角数据如表 1.

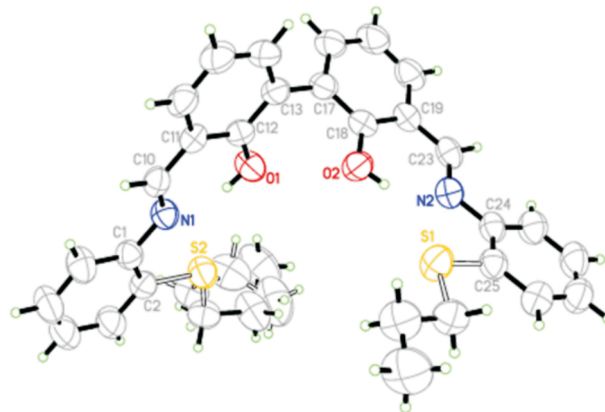


图 3 配体 5 的单晶结构图

Fig.3 Single crystal structure of ligand 5

表 1 配体 5 部分键长(Å)和键角(°)

Tab.1 Selected bond length (Å) and bond Angle (°) of ligand 5

原子—原子	键长/Å	原子—原子—原子	键角/°
O(1)—C(12)	1.347	C(18)—O(2)—H(2)	109.5
O(1)—H(1)	0.820	C(23)—N(2)—C(24)	123.1
O(2)—C(18)	1.346	C(25)—S(1)—C(30)	104.6
O(2)—H(2)	0.820	C(12)—O(1)—H(1)	109.5
S(2)—C(2)	1.766	C(2)—S(2)—C(7B)	102.8
S(1)—C(25)	1.765	C(10)—N(1)—C(1)	122.5
S(1)—C(30)	1.795		
C(7B)—S(2)	1.842		
N(1)—C(1)	1.418		
N(1)—C(10)	1.276		
N(2)—C(24)	1.417		
N(2)—C(23)	1.273		

由表 1 可见,双水杨醛亚胺配体 5 中两个水杨醛亚胺中的配位原子所在的键长、键角不同,说明两个金属中心的配合环境不同,会产生两个活性中心. 联苯结构的两个相连苯环不共平面,二面角为 63.14°.

3 结语

以 2,2'-二羟基联苯为原料,通过在羟基邻位引入醛基基团,并与 2-丙硫基苯胺发生希夫碱反应,成功合成了一种新型的双水杨醛亚胺配体. 所合成的目标产物通过各种手段进行了表征,并进一步通过 X 射线单晶衍射确认其结构;双水杨醛亚胺配体晶体结构表明两个水杨醛亚胺中配位原子所在的键长、键角不同,说明配位环境不同,与中心金属配位时会产生两个不同的活性中心.

参 考 文 献

- [1] MU H, PAN L, SONG D, et al. Neutral nickel catalysts for olefin homo- and copolymerization: Relationships between catalyst structures and catalytic properties [J]. Chem Rev, 2015, 115(22): 12091-12137.
- [2] 谢光勇,徐晓航,李龙,等. 桥联的双 β -酮亚胺化合物的合成 [J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2013, 32(2): 26-28.
- [3] 谢光勇,罗德荣,张莉,等. 直接碘化反应高效合成碘代芳烃 [J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2018, 37(2): 1-5.
- [4] LI T, LAN Z, XIE G, et al. Binuclear titanium catalysts based on methylene-bridged tridentate salicylaldiminato ligands for ethylene homo- and copolymerization [J]. Catal Lett, 2017, 147(4): 996-1005.
- [5] ZHANG L, CHEN X, XIAO X, et al. A novel tridentate [ONS] binuclear titanium complex bearing oxo-bridged macrocyclic structure for ethylene polymerization [J]. J Organomet Chem, 2018, 856: 50-55.
- [6] CHEN X, ZENG Y, LAN Z, et al. A methylene-bridged salicylaldiminato tridentate [ONS] binuclear titanium complex for ethylene-norbornene copolymerization [J]. J Macromol Sci A, 2018, 55(6): 489-495.
- [7] LUO D Y, ZENG Y, CHEN X, et al. Synthesis, characterization and olefin polymerization behaviors of phenylene-bridged bis- β -carbonylenamine binuclear titanium complexes [J]. RSC Adv, 2018, 8: 6954-6964.
- [8] XU D, ZHAO X X, CHEN Z T, et al. Synergistic effect and fluorination effect in ethylene polymerization by nickel phenoxyiminato catalysts [J]. Chin J Polym Sci, 2018, 36(2): 244-251.
- [9] BELOKON Y N, CHUSOV D, BORKIN D A, et al. Chiral Ti(IV) complexes of hexadentate Schiff bases as precatalysts for the asymmetric addition of TMSCN to aldehydes and the ring opening of cyclohexene oxide [J]. Tetrahedron Asymmetry, 2006, 17(16): 2328-2333.
- [10] LIU T, LIU Y, XUAN W, et al. Chiral nanoscale metal-organic tetrahedral cages: Diastereoselective self-assembly and enantioselective separation [J]. Angew Chem Int Ed, 2010, 49(24): 4121-4124.

(责任编辑 刘钊)