

咪唑代聚环氧氯丙烷-铜络合物的合成及其对2,6-二甲基苯酚氧化偶合的催化作用*

陶家良 吕培芝 曹孟骏

(中国科学院成都有机化学研究所)

摘 要

本文以二甲基亚砷为溶剂,通过大分子反应,由环氧氯丙烷(PE)和咪唑锂合成了咪唑代聚环氧氯丙烷(PEIm)。此聚合物的铜络合物[PEIm-Cu(II)]主要是4个咪唑基团与1个Cu(II)配位的形式。在取代度 α 为30—55%范围内,PEIm-Cu(II)为不溶的固体,对2,6-二甲基苯酚氧化偶合反应具有明显的催化活性,反应中显示“协同效应”、“底物抑制”等酶催化的一些特点。

以含氮大分子铜络合物催化2,6-二取代苯酚的氧化偶合反应是近些年高分子催化研究的一个方面。目的在于探讨由大分子的结构特点所产生的“大分子效应”、催化活性中心及催化机理。土田^[1,2]、Schouten^[3,4]等人已经报道,这类大分子铜络合物作为2,6-二取代苯酚氧化偶合反应的催化剂,其反应动力学符合Michaelis-Menten酶催化机理。他们所用的大分子铜络合物均溶于反应介质。考虑到固相催化剂有易于分离回收、连续使用等优点,本文合成了不溶的部分咪唑代聚环氧氯丙烷-铜络合物[PEIm-Cu(II)]。结果表明,PEIm-Cu(II)作为上述反应的非均相催化剂,同样有明显的催化活性,并显示出酶催化的一些特点。

实 验 分

1. 试剂

聚环氧氯丙烷,进口橡胶,重均分子量为1,020,000。咪唑锂,自制。二氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),分析纯,成都化学试剂厂出品。2,6-二甲基苯酚,三级品,北京化工厂出品,升华精制。二甲基亚砷(DMSO),化学纯,北京化学试剂厂出品,减压蒸馏。邻-二氯苯,分析纯,上海化学试剂三厂出品。甲醇,分析纯,北京化工厂出品。

2. 大分子配位体(PEIm)的合成

于2g/100ml聚环氧氯丙烷的DMSO溶液中加入咪唑锂,搅拌下在60℃反应至所需时间。反应停止后,加大量水使聚合物沉析,多次水洗后减压干燥。分析产物的氮氯含量,计算咪唑的取代度。产物溶于甲醇保存。

* 1983年5月9日收到。

3. 大分子铜络合物 [PEIm-Cu(II)] 的制备

按咪唑与 Cu(II) 的不同克分子比,分别以下述二种方式制备 PEIm-Cu(II)。

(1) 法: 将 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 甲醇溶液 (0.1 克分子/升,下同) 缓缓滴加至 PEIm 甲醇溶液中,立即出现兰色絮状沉淀,溶液为兰色胶体溶液,以少量氯化钠水溶液凝聚,水洗,干燥。

(2) 法: 将 PEIm 甲醇溶液滴加于 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 甲醇溶液中,溶液初呈绿色,最后转变为兰色胶体溶液,经凝聚,水洗后干燥。

产物均为兰色固体。分析 PEIm-Cu(II) 的氮、铜含量,计算实际的 Im/Cu。

4. PEIm-Cu(II) 的催化活性测定

置一定量的 PEIm-Cu(II) 于一特制反应器内,通氧排除系统内空气后,注入混合溶剂(邻二氯苯/甲醇, 6.5/1, V/V) 及 2,6-二甲基苯酚溶液(混合溶剂),常压、恒温下测定反应消耗氧气的体积,计算氧化偶合反应的初速度。

结 果 与 讨 论

1. PEIm 的合成

聚环氧氯丙烷与咪唑锂间的大分子反应选用二甲基亚砜为反应介质,咪唑锂溶解,取代反应顺利进行。根据产物氮含量,按下式计算 PEIm 中咪唑的取代度 α (含咪唑基团的链节百分数):

$$\alpha = \frac{92.5a}{28 - 31.5a}$$

式中 a 为氮的百分含量。

图 1 为 α 与反应时间和温度的关系。随温度升高,反应速度显著加快。反应体系的粘度随时间增加略有降低,因咪唑取代了部分氯原子使分子间作用力减弱,同时亦可能伴有高分子降解。

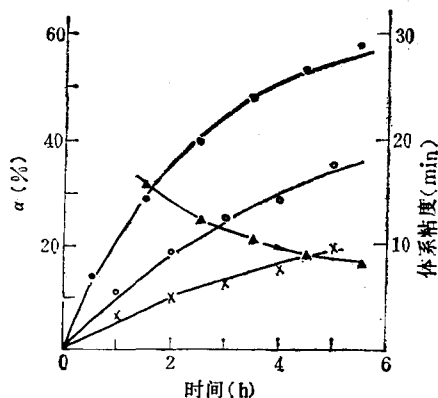


图 1 α 与反应时间(温度)的关系

● 60°C; ○ 50°C; × 40°C; ▲ 粘度变化,
30°C, 流动时间与粘度计测定读数;反应条件:
EP 5g(2g/100ml DMSO), LiIm 4g.

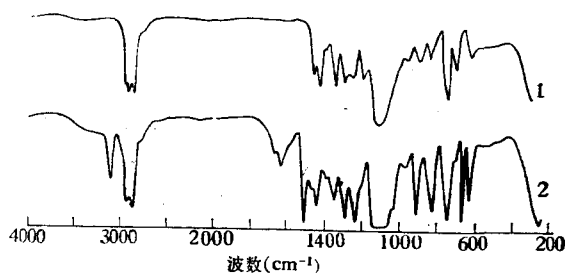


图 2 PE (上)及 PEIm (下)的红外光谱

比较 PE 及 PEIm 的红外光谱 (图 2), 可以看出 PEIm 出现了 660 、 980 、 1510 及 3100cm^{-1} 等几个新吸收峰, 它们与 N-乙基咪唑的特征吸收峰基本相同。

2. PEIm-Cu(II) 的结构

咪唑络合能力很强, 室温下, PEIm 甲醇溶液与 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 甲醇溶液混合, 立即生成大分子络合物。大分子通过络合而交联, α 在 $30 \sim 55\%$ 范围内 PEIm-Cu(II) 均为不溶固体。从图 3 PEIm-Cu(II) 的红外光谱可见, 原来 PEIm 的 908cm^{-1} 峰明显减弱, 在 950cm^{-1} 处出现一强峰, 同时于 270cm^{-1} 附近及 300cm^{-1} 处有新峰出现, 证明 PEIm-Cu(II) 络合物的生成^[5]。

文献记载^[6,7], 通过控制 N-乙基咪唑与 Cu(II) 的投料比, 可得到分子式为 $[\text{Cu}(\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5\text{Im})_2\text{Cl}_2]$ 及 $[\text{Cu}(\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5\text{Im})_4]\text{Cl}_2$ 的二种络合物, 前者呈绿色, 红外光谱在 300cm^{-1} 附近有 Cu—Cl 键吸收峰和 270cm^{-1} 的 Cu—Im 峰。而后者 Cu—Cl 键较弱, 仅有 270cm^{-1} 一个峰。我们以咪唑基团与 Cu(II) 的不同克分子比, 分别用 (1)、(2) 二法制备 PEIm-Cu(II)。表 1、表 2 为二种方法所得 PEIm-Cu(II) 的实际 Im/Cu 克分子比值。

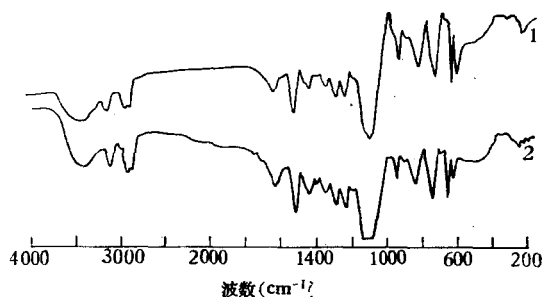


图 3 PEIm-Cu(II) 红外谱图

络合投料比: 1. Im/Cu = 2/1, 实际 Im/Cu = 3.68
2. Im/Cu = 4/1, 实际 Im/Cu = 3.93

表 1 按(1)法络合所得 PEIm-Cu(II) 的 Im/Cu 克分子比

试样编号	取代度 $\alpha(\%)$	配料比 咪唑基团:Cu(II) 克分子	PEIm-Cu(II) Im/Cu 克分子比
S ₁₁₋₁	49.8	1:1	3.76
S ₁₁₋₂	49.8	2:1	3.68
S ₁₁₋₃	49.8	3:1	3.92
S ₁₁₋₄	49.8	4:1	3.93
S ₁₃₋₂	52.7	2:1	3.70
S ₁₃₋₄	52.7	4:1	4.06
S ₇	34.3	4:1	4.30
S ₈	52.3	4:1	4.27

从表 1、2 可见, 尽管低分子咪唑衍生物与 Cu(II) 有二种络合形式, 含咪唑的大分子配位体无论投料比与投料方式如何, 按元素分析计算的 Im/Cu 克分子比均在 4 左右, 表明含于大分子侧链的咪唑更倾向于形成 4 个咪唑配位于 1 个 Cu(II) 的络合物。图 3 所示按 2:1、4:1 投料所得 PEIm-Cu(II) 的红外光谱没有明显的差别, 二者在 270cm^{-1} 的峰均较强也说明了这一点。正因为大分子上咪唑基团的密度大, 一旦络合, 大分子即交联,

表 2 按(2)法络合所得 PEIm-Cu(II) 的 Im/Cu 克分子比

试样编号	取代度 $\alpha(\%)$	配 料 比 咪唑基团:Cu(II) 克分子	PEIm-Cu (II)
			Im/Cu 克分子比
S13-②	52.7	2:1	3.82
S13-④	52.7	4:1	4.18
S14-③	52.7	2:1	3.25
S14-④	52.7	4:1	4.13

络合物邻域产生较大的空间位阻,因而不可避免地会形成少量 $[\text{Cu}(\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5\text{Im})_2\text{Cl}_2]$ 型和其它形式的络合结构,也会有未配位的咪唑基团,故 Im/Cu 克分子比值往往接近于 4 或略大于 4。

我们曾在投料比 $\text{Im}/\text{Cu} \ll 1$ 的条件下,得到实际 Im/Cu 为 1.91 的 PEIm-Cu(II),绿色,红外光谱(图 4)在 300cm^{-1} 为强峰。可以认为此 PEIm-Cu(II)是以 $[\text{Cu}(\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5\text{Im})_2\text{Cl}_2]$ 型配位结构为主的。此络

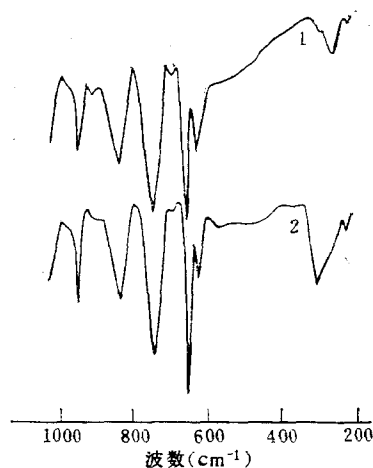


图 4 PEIm-Cu (II) 的红外谱图

- (1) 水洗后 $\text{Im}/\text{Cu} = 3.84$
(2) 水洗前 $\text{Im}/\text{Cu} = 1.91$

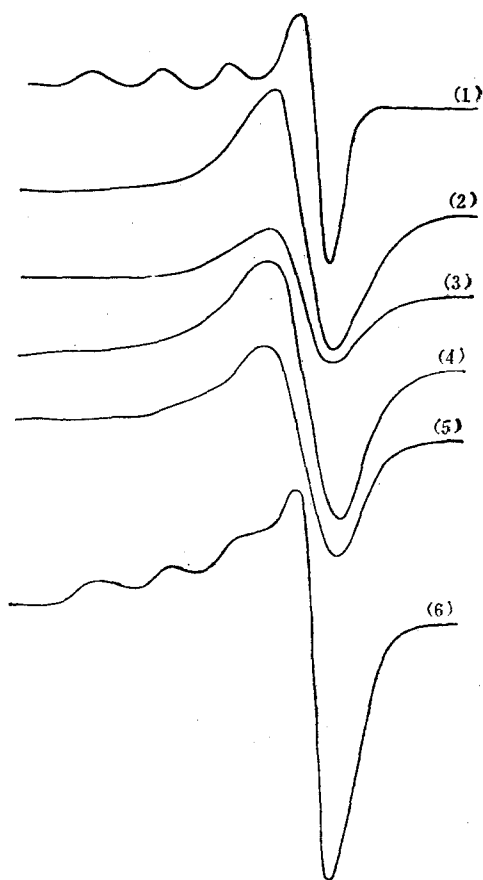


图 5 PEIm-Cu (II) 的 ESR 谱

1. $[\text{Cu}(\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5\text{Im})_4]\text{Cl}_2$;
2. PEIm-Cu(II), $\text{Im}/\text{Cu} = 2.84$;
3. $\text{Im}/\text{Cu} = 3.16$; 4. $\text{Im}/\text{Cu} = 3.81$
5. $\text{Im}/\text{Cu} = 4.11$; 6. $\text{Im}/\text{Cu} = 5.44$

合物无催化活性,经水洗后变兰色, Im/Cu 为 3.84, 红外光谱 300cm^{-1} 峰移向 275cm^{-1} , 所以水洗后实际已转变成以 $[\text{Cu}(\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5\text{Im})_4]\text{Cl}_2$ 型为主的络合物。上述实验表明,形成 4 个咪唑与 1 个 Cu(II) 的配位结构是 PEIm 与 Cu(II) 络合反应的主要特点。

图 5 是 PEIm-Cu(II) 的 ESR 谱。仅有 $\text{Im}/\text{Cu} > 5$ 的样品, 水平方向出现 4 个信

号,与低分子模型化合物 $[\text{Cu}(\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5\text{Im})_4]\text{Cl}_2$ 相似,表明 $\text{PEIm}-\text{Cu}(\text{II})$ 亦是平面四配位结构。而 $\text{Im}/\text{Cu} < 5$ 的络合物,因 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子浓度过大,没有明显的信号出现。

实验还观察到 $\text{PEIm}-\text{Cu}(\text{II})$ 未经水洗前,在相同条件下不显示催化活性。水洗后络合物氯含量下降,表明结构有变化, $\text{PEIm}-\text{Cu}(\text{II})$ 的活性似与水洗后的结构有关。Meinders^[8] 认为水洗使部分配位的 Cl^- 被 OH^- 取代,我们在红外光谱上未能证实这一点。

3. $\text{PEIm}-\text{Cu}(\text{II})$ 的催化活性

将 $\text{PEIm}-\text{Cu}(\text{II})$ 作 2, 6-二甲基苯酚氧化偶合反应的催化剂,观察到反应消耗氧气的体积与时间呈线性关系,并考察了咪唑取代度 α 、底物浓度等对催化活性的影响,其结构与土田、Schouten 等人的结果一致。

(1) 催化活性与 $\text{PEIm}-\text{Cu}(\text{II})$ 的取代度 α 的关系图 6 为 α 不同的 4 个 $\text{PEIm}-\text{Cu}(\text{II})$ 催化反应的吸氧体积-时间关系。在相同条件下, α 越大反应越快,即 $\text{PEIm}-\text{Cu}(\text{II})$ 的活

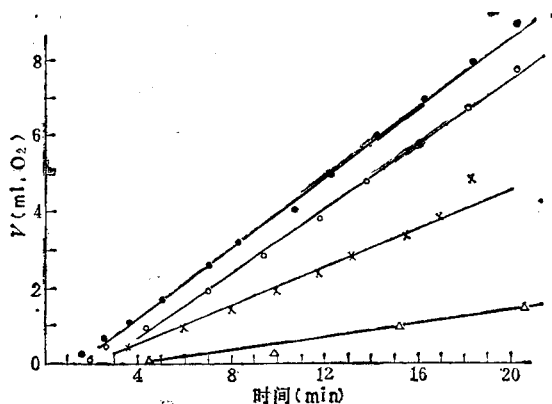


图 6 氧气消耗与取代度 α 的关系

α : $\bullet$ 53.3% $\circ$ 49.8% $\times$ 44.3% $\blacktriangle$ 34.3%
 $\text{PEIm}-\text{Cu}(\text{II})$ 用量: 含 $\text{Cu}(\text{II})$ 1 mmol;
 [2,6-二甲基苯酚]=0.3 mol/l; 溶剂: 邻二
 氯苯-甲醇 (6.5/1, V/V) 40 ml; 反应温度 30°C.

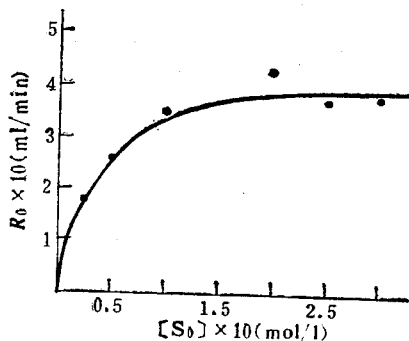


图 7 反应初速度 (R_0) 与底物浓度 $[\text{S}_0]$ 的关系反应条件同前。

性随咪唑取代度的增加而提高。

α 大,络合物中咪唑基团的密度大,活性中心 $\text{Im}-\text{Cu}(\text{II})$ 局部浓度高,有利于生成更多的[催化剂-底物]的中间活性络合物,提高了反应速度。更可能是由于咪唑具有弱碱性,2,6-二甲基苯酚具有弱酸性,彼此吸附。咪唑密度大,吸附作用增强,使催化剂周围的底物浓度增高有利于反应进行。这种催化活性中心近程或远程邻域某种基团的存在增加活性中心的现象称为“协同效应”,它是酶催化的特点之一。所以 $\text{PEIm}-\text{Cu}(\text{II})$ 的“协同效应”是十分明显的。

(2) 底物浓度对反应初速度的影响 以 $\alpha = 52.7\%$ 的 $\text{PEIm}-\text{Cu}(\text{II})$ 作催化剂,改变 2, 6-二甲基苯酚的浓度,测定反应初速度,得到如图 7 所示的初速度 (R_0)-底物浓度 $[\text{S}_0]$ 曲线。曲线在 $[\text{S}_0]$ 低于 0.1 mol/l 时,随 $[\text{S}_0]$ 增加, R_0 增大;当 $[\text{S}_0] > 0.1$ mol/l, 曲线变平缓。这种底物浓度影响催化活性的现象,是酶催化与非酶催化的区别之一,称为“底物抑制效应”。

(3) 温度对催化活性的影响 表 3 为不同温度下的反应初速度. 提高反应温度, 速度增大, 温度系数为 2—3.

表 3 不同温度下催化反应初速度

试 样 编 号	反应温度(°C)	反应初速度 R_0 (10^{-4} mlO ₂ /lmmol.min)
S ₁	20	0.8
S ₂	30	2.8
S ₃	40	8.6

反应条件同前.

致谢 本工作的元素分析、红外光谱得到彭琼秀、齐淑全、陈世矩、聂福礼等同志帮助; 日本早稻田大学土田英俊教授协助 ESR 分析, 一并致谢.

参 考 文 献

- [1] Eishun Tsuchida, et al., *Makromol. Chem.* **1972**, 151, 221.
- [2] Eishun Tsuchida, *Makromol. Chem.* **1973**, 164, 203.
- [3] Schouten, A. J., et al., *Makromol. Chem.* **1977**, 178, 401.
- [4] Schouten, A. J., et al., *J. Mol. Catal.*, **1979**, 5, 331.
- [5] 聂福礼等, “侧链含咪唑的大分子铜络合物的红外光谱研究”, 待发表.
- [6] Massacesi, M., et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1974**, 36, 2209.
- [7] Wellemen, J. A., et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1978**, 40, 143.
- [8] Meiders, H. C., et al., *J. Mol. Catal.* **1979**, 5, 225.

SYNTHESIS OF COPPER COMPLEXES OF POLYEPICHLOROHYDRIN SUBSTITUTED BY IMIDAZOLE AND THEIR CATALYSIS FOR OXIDATIVE COUPLING OF 2,6-DIMETHYLPHENOL

TAO Jialiang, LÜ Peizhi and CAO Mengjun

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu)

ABSTRACT

The preparation of polyepichlorohydrin substituted by imidazole from polyepichlorohydrin and lithium imidazolide in aprotic dimethyl sulfoxide was proved successful. These polymeric ligands coordinate with CuCl₂ in alcoholic solution rapidly and tend to form complexes with Im/Cu molar ratio equaling to 4. All macromolecular complexes obtained are insoluble in common solvents, and in the presence of them, the oxidative coupling of 2,6-dimethylphenol in dichlorobenzene-methanol(6.5/1, V/V) shows both “cooperativity” and “substrate inhibition”. So, the reaction takes place by a enzyme-like mechanism.