

选择性氧化剂-苯并咪唑重铬酸复合物的合成与表征

孟庆华 冯骏材[✓] 刘 斌

(南京大学化学系, 南京 210093)

首次用两种方法合成了苯并咪唑重铬酸复合物(BIDC)。用元素分析、分光光度法、红外光谱、核磁共振和热分析等方法研究了该复合物的组成和性质。

氧化剂 选择性

关键词:

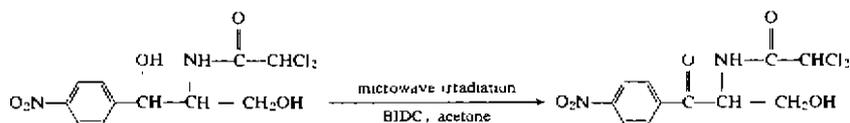
苯并咪唑重铬酸复合物(BIDC)

苯并咪唑

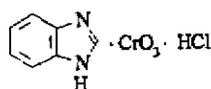
三氧化铬

三氧化铬的有机复合物作为氧化剂在有机合成中使用已经有几十年历史,至今仍不断有此类新复合物的报道,尤其是区域选择性氧化剂正受到越来越多化学家的重视^[1]。

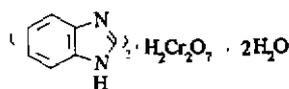
我们用等摩尔比的苯并咪唑、三氧化铬和 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸拟合成复合物(BICC)(制备方法1),得到一种黄色固体(重结晶后为橙色晶体)。它能在微波辐射条件下选择性地氧化烯丙醇和苄醇类化合物到相应的羰基化合物,经对十一种烯丙醇和苄醇的氧化反应进行考察,其相应羰基化合物的产率是令人满意的(75-98%)。而对一般脂肪醇几乎无任何作用,其对氯霉素的氧化能更好地说明它的这种选择性。



在对复合物的元素分析中,我们发现数据结果和开始所设想的结构(a)不符,而与结构(b)相符(分子中不含HCl)。为进一步确证它的结构,我们在无盐酸存在下用方法2制备其复合物,熔点和元素分析数据(表1)均表明两种方法制得的化合物为同一复合物,其组成为(b)。



(a) BICC



(b) BIDC

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

Yanaco MP-500 显微熔点仪; Perkin-Elmer 240 C 元素分析仪; Nicolet FT-IR5DX 红外光谱仪; Shimadzu UV-240 紫外可见分光光度计; JEOL JNM-PMX-60 核磁共振仪; Thermal Analyst

收稿日期: 1997-05-27。 收修改稿日期: 1997-08-12。

* 通讯联系人。

第一作者: 孟庆华, 男, 南京大学化学系硕士研究生; 研究方向: 微波有机合成化学。

3100、

试剂均为 AR 或 CP 级。

1.2 苯并咪唑重铬酸复合物(BIDC)的合成

方法1:将10 g 三氧化铬溶于12 ml 水中,冷至室温,搅拌下缓慢加入溶有11.8 g 苯并咪唑的17 ml HCl,产生浅黄色沉淀,继续搅拌20分钟,过滤,真空干燥,得浅黄色固体粉末20.0 g (81%), m. p. 为138-141°C,水重结晶得橙色柱状晶体, m. p. 为170-171°C。

方法2:将1 g 苯并咪唑溶于28 ml 80°C 热水,保持水温,搅拌下缓慢滴加入含0.85 g 三氧化铬的水溶液4 ml,停止搅拌,自然冷却,析出橙色柱状晶体 m. p. 为170-171°C。

2 结果及讨论

2.2 BIDC 的组成

结果表明方法1,2 所得产物均与结构b 一致。

由分光光度法(图1)可以看出(扫描范围210-120 nm), C_{Cr}/C_{BI} 为1.0 时出现转折点,而其他位置均无新的转折点出现,表明体系中三氧化铬和苯并咪唑仅以1:1 的摩尔比形成复合物。

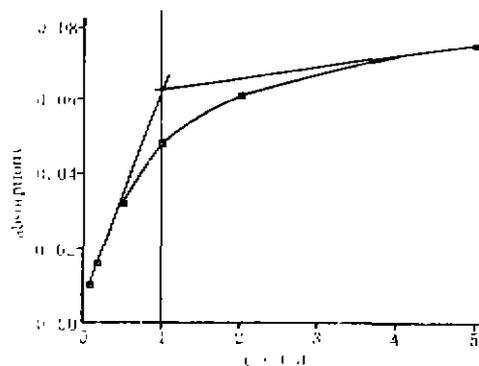


图1 吸收值随速率 C_{Cr}/C_{BI} 的变化

Fig. 1 Variation of absorption with the rate C_{Cr}/C_{BI}

表1 BIDC 的元素分析结果

Table 1 Elementary Analysis Results of BIDC

		C%	N%	H%
calcd	structure a	33.01	11.00	2.75
	structure b	33.87	11.29	3.63
found.	method 1	34.02	11.18	4.10
	method 2	31.02	11.35	4.07

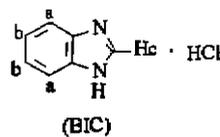
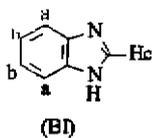
2.2 BIDC 的光谱分析

表2 BIDC 的光谱数据

Table 2 Spectra of the BIDC

	IR (KBr, cm^{-1})		1H NMR (DMSO- d_6) (ppm)		
	$\nu_{C=O}$	δ_{H_a}	δ_{H_b}	δ_{H_c}	
BI	1770	7.32	7.66	8.30	
BIC	1640	7.71	7.89	9.75	
BIDC	1620	7.52	7.77	9.53	

BI 的 IR, NMR 数据均引自 Sadtler Spectra^[2]。



红外光谱数据表明, BI 中的 C=N 与三氧化铬复合后, 其吸收峰向低波数方向移动了 150 cm^{-1} , 在核磁谱上, 由于复合物的形成, 苯并咪唑环中电子的转移, 使苯并咪唑环上电子云密度相对降低, 与环连接质子的共振信号向低场移动 (δ_{H} 值增大)。对照 BIC 的光谱, 该复合物的形成有可能类似于成盐过程。

2.3 BICD 的热分析

图 2 为 BICD 的热分析曲线 (TG、DTG、DTA), 由曲线可以看出, 从 23 $^{\circ}\text{C}$ 至 550 $^{\circ}\text{C}$, BICD 经历了三个脱水阶段 (表 3), 其中第三个脱水阶段在 DTA 曲线上表现为放热峰 (而第一、二个脱水阶段均为吸热峰), 说明配合物内部发生了放热反应, 并释放出了反应中生成的水分子。

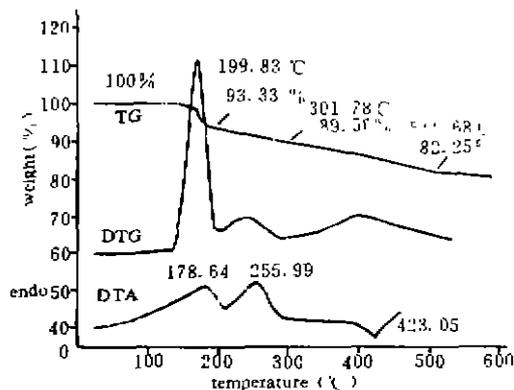


图 2 BICD, DTG 和 DTA 曲线
Fig. 2 TG, DTG and DTA curves of BICD

表 3 BICD 的热重数据分析

Table 3 Thermal Analytical Data of the BICD

entry	temperature ($^{\circ}\text{C}$)	weight loss		equation
		found.	calcd.	
1	124-200	6.67	7.26	$(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2) \cdot \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$
2	200-302	3.77	3.63	$(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow 2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2) \cdot \text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
3	302-512	7.31	7.26	$2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2) \cdot \text{CrO}_3 \rightarrow 2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{CrO}_2) + 2\text{H}_2\text{O}$

参 考 文 献

- [1] Luzzio, F. A.; Guziec, F. S. *Org. Prep. Proc. Int.* **1988**, *20*(6), 533.
[2] *Sadtler standard infrared, Grating Spectra 15341K.*

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A SELECTIVE
OXIDANT, BENZIMIDAZOLIUM DICHROMATE (BIDC)

Meng Qinghua Feng Juncai Liu Bin

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

BIDC was obtained from the reaction of benzimidazole and chromium trioxide in aqueous hydrochloric acid or in water. Its structure was clarified by elemental analysis and spectrometry. This compound was also characterized by IR, NMR spectra and TG-DTG-DTA thermal analysis.

Keywords: benzimidazolium dichromate (BIDC) benzimidazole chromium trioxide