

含 N_4O_2 配体的铁(II)配合物的合成、结构及催化烷烃氧化反应

李 斐¹ 王 梅^{*,1} 王秀娜¹ 孙洪飞¹ 孙立成^{*,1,2}

(¹ 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 大连 116012)

(² 瑞典皇家工学院有机化学系, 斯德哥尔摩 10044, 瑞典)

关键词: 非血红素铁氧化酶; 铁(II)配合物; N, O 多齿配体; 烷烃氧化

中图分类号: O614.81+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1899-06

Synthesis, Structure and Catalytic Property of an Iron(II) Complex with an N_4O_2 Ligand for Alkane Oxidation

LI Fei¹ WANG Mei^{*,1} WANG Xiu-Na¹ SUN Hong-Fei¹ SUN Li-Cheng^{*,1,2}

(¹State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116012)

(²KTH Chemistry, Organic Chemistry, Royal Institute of Technology, Stockholm 10044, Sweden)

Abstract: Two iron(II) complexes $[Fe(tpdoen)](FeCl_4)Cl$ (**2**, $tpdoen = N,N$ -bis(2-pyridylmethoxyethyl)- N -(2-pyridylmethyl)amine) and $[Fe(tpdoen)](ClO_4)_2$ (**3**) with an N_4O_2 ligand containing two potentially π -coordinate oxygen atoms were synthesized as functional models of non-heme iron oxygenases. The X-ray crystal structure analysis corroborated that complex **3** possesses a significantly distorted six-coordinate pseudooctahedral configuration, in which all six heteroatoms (N_4O_2) coordinate to the iron center. The catalytic property of complex **3** for alkane oxidation were explored using H_2O_2 , TBHP and *m*CPBA as oxidants in the presence of excess substrates under mild conditions. When cyclohexane oxidation process was monitored by UV-Vis spectra using H_2O_2 as oxidant at 0 °C, a short-life band appeared at *ca.* 550 nm, which is attributed to the *in-situ* Fe(III)-OOH species. CCDC: 607630.

Key words: non-heme iron oxygenase; iron(II) complex; N, O -multidentate ligand; alkane oxidation

从天然气以及石油中得到的原料很大一部分是以烷烃形式存在, 烷烃的高效选择性氧化已成为合成化学以及化学工业中的重要课题之一。传统氧化法氧化烷烃不但存在效率低, 选择性差的缺点, 而且使用铬酸盐、高锰酸盐等对环境造成严重污染的氧化剂。为了克服这些缺点, 人们一直在寻求新的催化体系, 比如使用过渡金属锰、钴配合物为催化剂, 但是效果仍不理想^[1]。在自然界中存在多种氧化酶, 它们能够在温和条件下, 高效选择性地催化包括烷烃在内的许多有机底物的氧化。氧化酶的结构与功能

化学模拟为实现高效选择性氧化烷烃开拓了充满希望的途径。早在三十年前, 人们就开始对血红素铁加氧酶 P-450 进行结构与功能模拟研究。近十几年来, 对非血红素铁氧化酶的研究日益升温, 其中研究比较广泛的有甲烷单加氧酶 (MMO), 铁 Bleomycin (FeBLM) 以及 Rieske 双加氧酶等^[2-4]。一些含 N_4 、 N_5 配体的单核铁模型配合物已在烷烃和烯烃的催化氧化反应中取得理想的效果。具有代表性的非血红素铁氧化酶模型配合物有 $[Fe(TPA)(CH_3CN)_2](ClO_4)_2$ (TPA = 三(2-吡啶甲基)胺)^[5,6], $[Fe(bpmen)(CH_3CN)_2]$

收稿日期: 2006-05-23。收修改稿日期: 2006-07-20。

国家自然科学基金资助项目(No.20471013, 20128005)。

*通讯联系人。E-mail: Symbuono@dlut.edu.cn; Tel: +86-411-88993886; Fax: +86-411-83702185

第一作者: 李 斐, 男, 27 岁, 博士研究生; 研究方向: 生物无机化学。

(ClO₄)₂(bpmen=*N,N'*-二甲基-*N,N'*-二(2-吡啶甲基)-1,2-乙二胺)^[7], [Fe(N4Py)(CH₃CN)](ClO₄)₂(N4Py=*N,N'*-二(2-吡啶甲基)-二(2-吡啶基)甲胺)等^[8], 这些铁配合物能够在温和条件下利用 H₂O₂ 等氧化剂, 高效选择性氧化有机底物。为了探索新的铁配合物催化剂, 我们设计合成了含有醚氧原子的 N₄O 配体的配合物 [Fe(tpoen)Cl]PF₆ (**1**) (tpoen=*N*-2-吡啶甲氧基乙基-*N,N'*-二(2-吡啶甲基)胺, 图 1), 这种 N₄O 配位的铁配合物在烷烃氧化中显示出良好的催化活性及选择性^[9]。由于氧与铁之间的配位键弱于氮铁之间的配位键, 氧铁配位键可能在氧化过程中先发生解离, 使铁中心形成 2 个 *cis* 构型的易变配位位置, 这样的配位构型便于形成高价铁氧中间体, 有利于有机底物高效选择性氧化^[10]。为了进一步探索这类含氧配体铁配合物的结构与催化特性, 本文进一步设计合成了 N₄O₂ 配体(tpdoen=*N,N'*-二(2-吡啶甲氧基乙基)-*N,N'*-二(2-吡啶甲基)胺), 由此合成得到 2 个反离子不同的铁配合物 [Fe(tpdoen)](FeCl₄)Cl (**2**) 和 [Fe(tpdoen)](ClO₄)₂ (**3**)。通过元素分析、紫外-可见光谱、ESI-MS 等手段对配合物进行了结构表征, 并利用 X-光单晶衍射方法测定了配合物 **3** 的分子结构。分别以 H₂O₂、TBHP(过氧叔丁醇)和 *m*CPBA(间氯过氧苯甲酸)为氧化剂, 以环己烷、乙苯和金刚烷为底物, 考察了 3 对烷烃氧化反应的催化性能。

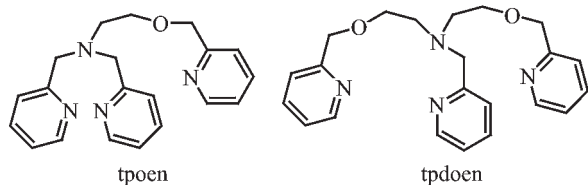


图 1 N₄O (tpoen)和 N₄O₂ (tpdoen)配体

Fig.1 N₄O (tpoen) and N₄O₂ (tpdoen) ligands

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所有涉及金属有机配合物的操作均在氮气保护下进行。乙醇、乙腈、四氢呋喃等溶剂采用常规方法回流除水, 并在氮气气氛下保存。高氯酸铁、环己烯和金刚烷从 Aldrich 公司购买, 其他试剂均从国内购得。使用高氯酸盐有爆炸的可能性, 使用时务必小心!

分析测试采用以下仪器: HP-8453 紫外-可见光谱仪、Varian INOVA 400 型核磁共振仪、HP1100 MSD 质谱仪、THERMOQUEST-FLASH EA 1112 元

素分析仪、HP-6890 气相色谱仪和 HP-6890GC/5973MS 气质联用仪。

1.2 配体和铁配合物的合成

1.2.1 N₄O₂ 配体(tpdoen)的合成

将碳酸钾加入氯甲基吡啶盐酸盐 (2.94 g, 18 mmol) 的水溶液 (10 mL) 中, 调节至中性后用四氢呋喃 (10 mL × 2) 萃取氯甲基吡啶。在氮气保护和低温强烈搅拌下, 将氢化钠 (0.92 g, 52%, 6 mmol) 加入二乙醇胺 (0.63 g, 6 mmol) 的四氢呋喃溶液 (10 mL) 中。搅拌至无气泡放出。向该溶液中加入上述氯甲基吡啶四氢呋喃溶液。混合物搅拌回流 18 h, 冷却, 减压除去溶剂, 残留物用二氯甲烷萃取 (4 mL × 2)。向二氯甲烷萃取液中加入氢氧化钠 (1.5 g), 室温搅拌 10 h, 过滤, 减压除去溶剂, 得到深红色粘稠产物 (1.3 g), 收率 57%。¹H NMR (CDCl₃, 293 K): δ 8.52~8.50 (m, 3H, Py), 7.66~7.57 (m, 4H, Py), 7.42 (d, 2H, Py), 7.16~7.12 (m, 3H, Py), 4.62 (s, 4H, OCH₂Py), 4.02 (s, 2H, NCH₂Py), 3.72 (t, 4H, CH₂O), 2.98 (t, 4H, NCH₂)。

1.2.2 配合物 [Fe(tpdoen)](FeCl₄)Cl (**2**) 的合成

将 FeCl₂·H₂O (0.22 g, 1.5 mmol) 的乙醇溶液 (5 mL) 加入溶有 N₄O₂ 配体 tpdoen (0.59 g, 1.56 mmol) 的乙醇溶液 (10 mL) 中, 室温下搅拌 0.5 h。过滤除去溶液, 黄色固体先后用少量乙醇和乙醚洗涤, 真空干燥 24 h, 得到黄色粉末 (0.42 g), 收率 84% (相对于 FeCl₂·H₂O 的加入量)。元素分析 (C₂₂H₂₆Cl₅Fe₂N₄O₂ 理论计算值, %): C 39.87 (39.59), H 4.02 (3.93), N 8.29 (8.39)。ESI-MS: *m/z* 216.9 [M-FeCl₄-Cl]²⁺, 468.9 [M-FeCl₄]⁺。

1.2.3 配合物 [Fe(tpdoen)](ClO₄)₂ (**3**) 的合成

与制备配合物 **2** 的操作过程类似, 用 Fe(ClO₄)₂·xH₂O (0.38 g, 1.5 mmol) 代替 FeCl₂·H₂O, 反应得到的产物为浅黄色粉末 (0.61 g), 收率 61%。将乙醚缓慢扩散到配合物 **3** 的乙腈/二氯甲烷 (3:1, V/V) 溶液中, 3 d 后得到黄色斜方形晶体。元素分析 (C₂₂H₂₆Cl₅Fe₂N₄O₂ 理论计算值, %): C 42.09 (41.73), H 4.28 (4.14), N 8.81 (8.85)。ESI-MS: *m/z* 217.1 [M-2(ClO₄)]²⁺, 533.2 [M-ClO₄]⁺。

1.3 配合物 **3** 的晶体结构测试

选取大小为 0.40 mm × 0.30 mm × 0.25 mm 的配合物 **3** 的晶体, 使用 Bruker SMART CCD X-射线衍射仪, 用石墨单色化的 Mo Kα 辐射 (λ = 0.071 073 nm) 为光源, 室温下在 1.19° < θ < 25.09° 范围内收集到 13 798 个衍射数据, 其中独立衍射点 9 243 个, 选取 *I* > 2σ(*I*) 的 7 958 个衍射点用于结构解析和修正。晶

体结构的解析和优化使用 SHELX-97 程序。配合物 **3** 的晶体属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。晶胞参数为: $a=0.994\ 47\ (1)\ \text{nm}$, $b=1.545\ 44\ (3)\ \text{nm}$, $c=1.742\ 43(3)\ \text{nm}$, $\alpha=83.075\ (1)^\circ$, $\beta=83.296\ (1)^\circ$, $\gamma=89.083\ (1)^\circ$, $V=2.640\ 21(7)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $D_c=1.593\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=0.836\ \text{mm}^{-1}$, $F(000)=1\ 304$ 。晶体结构由直接法解出, 氢原子由几何方法得到。对结构进行全矩阵最小二乘法修正, 非氢原子全部采用各向异性温度因子, 氢原子采取各向同性温度因子。最终得到 $\text{GOF}=1.099$, $R_1=0.077\ 7$, $wR_2=0.302\ 7$ 。

CCDC:607630。

1.4 催化氧化实验

将烷烃底物(5 mmol)和催化剂(5 μmol)溶于乙腈(4 mL)中, 此溶液在冰水浴中冷却到 $0\ ^\circ\text{C}$ 。氮气保护下, 用蠕动泵在 3 min 内向以上溶液中加入 H_2O_2 或 TBHP(1 mmol)的乙腈溶液(5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。mCPBA 则直接以固体形式分批加入。室温下搅拌 90 min, 停止反应并向反应液中加入二氯苯作为内标。产物通过与相应的标准样品在气相色谱上的保留时间对比以及气质联机检测确定, 底物的转化率由气相色谱通过内标法测定。在以金刚烷为底物的催化实验中, 由于金刚烷在乙腈溶液中的溶解度较差, 采用乙腈/二氯甲烷(3/2, V/V)混合溶剂。

2 结果与讨论

2.1 $[\text{Fe}(\text{tpdoen})](\text{ClO}_4)_2$ (**3**) 的晶体结构

如图 2 所示, 在配合物 **3** 晶体的最小不对称单

元中存在 Fe1 和 Fe2 2 个独立的配合物分子, 它们的组成相同, 键长、键角相似(主要键长、键角见表 1)。配合物 **3** 阳离子 Fe1 和 Fe2 的空间构型均为扭曲的六配位八面体结构, 配体上的 4 个氮原子和 2 个氧原子全部与铁原子形成 π -配位键, 3 个吡啶氮原子分别和 2 个氧原子以及叔胺氮原子处于对位位置。计算表明在 Fe1 和 Fe2 阳离子中, N1、O1、N3 和 N4 以及 N5、O3、N7 和 N8 构成名义上的赤道平面。处于轴向配位的 O2 和 N2 与 Fe1 之间的夹角 N2-Fe1-O2 为 $143.66(19)^\circ$, 在 Fe2 阳离子中相应的夹角 N6-Fe2-O4 为 $142.8(2)^\circ$, 远小于理论上的 180° 。如此扭曲的八面体结构, 是由于配体潜在的 6 个配位点都与中心金属配位, 形成 5 个五元环, 环的刚性和空间位阻导致难以形成标准的八面体结构。与配合物 **1** 相似, 在 **3** 的配位键中, 最长的键长为铁原子与叔

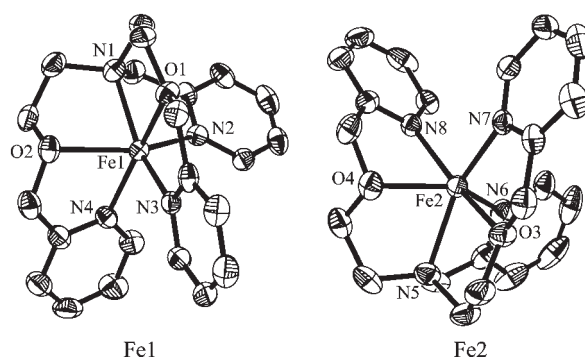


图 2 配合物 **3** 阳离子结构椭球图(椭球几率 30%)

Fig.2 Structure of the cation in complex **3** (30% probability ellipsoids)

表 1 配合物 **3** 的部分键长和键角数据

Table 1 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for complex **3**

Fe(1)-N(1)	0.222 3(6)	Fe(1)-O(1)	0.215 7(4)	Fe(2)-N(7)	0.215 4(5)
Fe(1)-N(2)	0.213 6(5)	Fe(1)-O(2)	0.219 3(4)	Fe(2)-N(8)	0.218 3(5)
Fe(1)-N(3)	0.215 3(5)	Fe(2)-N(5)	0.224 7(6)	Fe(2)-O(3)	0.215 3(4)
Fe(1)-N(4)	0.218 6(5)	Fe(2)-N(6)	0.213 1(5)	Fe(2)-O(4)	0.219 3(5)
N(2)-Fe(1)-O(1)	99.44(18)	N(2)-Fe(1)-N(1)	78.1(2)	N(7)-Fe(2)-N(8)	92.5(2)
N(2)-Fe(1)-N(3)	111.99(19)	O(1)-Fe(1)-N(1)	76.20(19)	N(6)-Fe(2)-O(4)	142.8(2)
O(1)-Fe(1)-N(3)	73.83(18)	N(3)-Fe(1)-N(1)	149.5(2)	O(3)-Fe(2)-O(4)	98.95(18)
N(2)-Fe(1)-N(4)	93.1(2)	N(4)-Fe(1)-N(1)	115.2(2)	N(7)-Fe(2)-O(4)	102.75(19)
O(1)-Fe(1)-N(4)	164.73(19)	O(2)-Fe(1)-N(1)	77.1(2)	N(8)-Fe(2)-O(4)	73.96(18)
N(3)-Fe(1)-N(4)	93.4(2)	N(6)-Fe(2)-O(3)	100.5(2)	N(6)-Fe(2)-N(5)	77.9(2)
N(2)-Fe(1)-O(2)	143.66(19)	N(6)-Fe(2)-N(7)	112.9(2)	O(3)-Fe(2)-N(5)	76.1(2)
O(1)-Fe(1)-O(2)	99.93(17)	O(3)-Fe(2)-N(7)	74.4(2)	N(7)-Fe(2)-N(5)	150.0(2)
N(3)-Fe(1)-O(2)	102.82(18)	N(6)-Fe(2)-N(8)	93.6(2)	N(8)-Fe(2)-N(5)	115.3(2)
N(4)-Fe(1)-O(2)	74.3(2)	O(3)-Fe(2)-N(8)	163.6(2)	O(4)-Fe(2)-N(5)	76.5(2)

胺氮之间的配位键 ($\text{Fe1-N}_{\text{amine}}$ 0.222 3(6), $\text{Fe2-N}_{\text{amine}}$ 0.224 7(6) nm)。Fe-N_{py} 的平均距离为 0.216 nm, 这个键长值和许多高自旋的 Fe(II) 配合物接近^[11-13]。在 Fe1 和 Fe2 阳离子中 2 个配位氧原子和铁原子之间的夹角分别为 99.93(17)° 和 98.95(18)°, 表明 2 个氧原子处于 *cis* 配位位置, 我们推测, 如果在氧化剂以及有机底物作用下 2 个氧原子和铁原子之间的配位键断裂, 将形成的 2 个 *cis* 构型配位点, 有利于铁氧高价中间体的生成, 从而促进有机底物的高效选择性氧化。

2.2 配合物 2 和 3 的电子吸收光谱

配合物 2 和 3 的 UV-Vis 光谱在乙腈溶剂中测试(图 3)。其中配合物 2 的光谱在 0.5 mmol·L⁻¹ 浓度下测得, 在 260 nm ($\epsilon=2\ 160\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 和 325 nm (肩峰, $\epsilon=1\ 080\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 处出现 2 个最大吸收峰。配合物 3 的 UV-Vis 光谱在 0.05 mmol·L⁻¹ 浓度下测得, 在 256 nm ($\epsilon=9\ 000\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 和 418 nm (肩峰, $\epsilon=1\ 750\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 处出现最大吸收峰。配合物 2 和 3 在 256~260 nm 的最大吸收峰可以归属为配体吡啶环的 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁。配合物 2 在 325 nm 处的肩峰是由配合物反离子的吸收产生^[14], 当 2 的溶液浓度降低时则观察不到在此处的吸收。配合物 3 在 418 nm 处的最大吸收峰归属为 MLCT(metal-to-ligand charge-transfer)跃迁。与配合物 1 相比(最大吸收波长 $\lambda=382\ \text{nm}$), 3 的 MLCT 红移大约 36 nm, 这是由于配合物 3 的所有 6 个配位原子都是 π 配位, 而在配合物 1 中存在 N₄O 5 个 π 配位键和 1 个 Cl-Fe 之间的 σ 配位键, 因此, 配合物 3 的铁原子中心上的电子云密度比 1 的高, 导致 MLCT 跃迁的能量下降。另外, 配合物 3 的 MLCT 带摩尔消光系数小于 $5\ 000\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 说明 3 在乙腈溶液中和固态时

一样, Fe(II) 中心为高自旋态^[15]。

2.3 烷烃氧化

分别以 H₂O₂、TBHP 和 *m*CPBA 为氧化剂, 以环己烷、乙苯和金刚烷为底物, 考察了 3 对于烷烃氧化的催化活性和选择性(为了避免催化过程中 FeCl₄⁻ 反离子的影响, 未选用配合物 2)。氧化反应采用和以前报道的配合物 1 相同的条件, 即催化剂:氧化剂:底物=1:200:1 000。加入过量的底物是为了避免在氧化反应中氧化产物醇被过度氧化为酮。为了减少氧化剂的分解, 将 H₂O₂ 和 TBHP 溶于乙腈中, 稀释到 $5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 并且在 0 °C 下用蠕动泵加入^[16]。

表 2 给出配合物 3 催化环己烷、乙苯和金刚烷氧化的结果, 为了方便比较, 配合物 1 的催化数据也列于表中。以 3 为催化剂氧化环己烷得到环己醇和环己酮。当以 H₂O₂ 和 *m*CPBA 为氧化剂时, 总转化率分别为 10.8% 和 26.1%, 与相同反应条件下 1 的活性相当(entries 1, 2)。但是 3 的化学选择性(A/K)为 1.3~1.5, 低于配合物 1。配合物 3 的催化效果和文献报道的非血红素铁催化剂[Fe(dpb)](OTf)₂(dpbi=6, 6'-二甲基-2, 2'-联苯二胺缩二(2-吡啶甲基)醛)以及[Fe₂O(bpy)₄(H₂O)₂](ClO₄)₄(bpy=2, 2'-联吡啶)相当^[16,17], 但是比以 TPA 或 bpmen 为配体的 Fe(II) 配合物的催化活性和选择性差^[4,7]。当以 TBHP 为氧化剂时, 3 的活性降低, 且主要生成环己酮(entry 4)。已有研究表明, 当 A/K>3 时, 反应体系中的氧化活性物种主要为铁氧高价态中间体(metal-based oxidant); 当 A/K $\approx$ 1 时, 反应体系中的氧化活性物种主要是烷氧基自由基或者羟基自由基(radical-based oxidant)^[4]。因此, 由以上催化结果可以推测, 3 催化的环己烷氧化反应主要是以自由基氧化机理进行, 在反应体系中, 羟基自由基或者烷氧基自由基是起主导作用的氧化活性物种。值得注意的是使用 TBHP 和 *m*CPBA 为氧化剂时, 反应中发现有过氧环己烷或叔丁基过氧环己烷生成, 进一步证明氧化反应经过自由基氧化机理进行^[18,19]。

在配合物 3 和氧化剂存在下氧化乙苯得到苯乙醇和苯乙酮。由表 2 可知, 3 的催化活性明显低于 1, 尤其是以 *m*CPBA 为氧化剂时, 底物转化率只有 12.1%(entry 10)。在相同条件下, 催化剂 3 对于醇的选择性(A/K)也明显低于催化剂 1, 以 TBHP 和 *m*CPBA 为氧化剂时 A/K 值降至 0.1(entries 9, 10)。可见, 在 3 存在下乙苯氧化仍然是以自由基氧化机理进行, 并且产物苯乙醇被进一步氧化为苯乙酮。

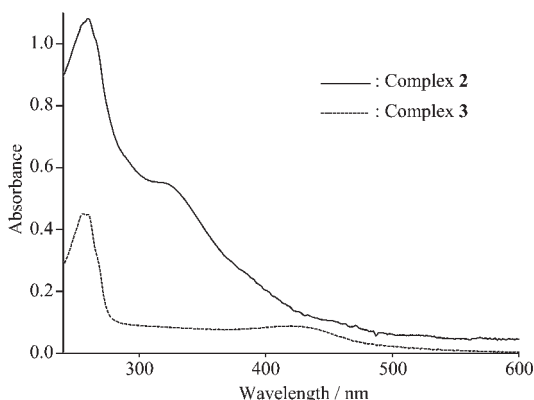


图 3 乙腈中配合物 2 和 3 的紫外-可见吸收光谱
Fig.3 UV-Vis spectra of complexes 2 and 3 in CH₃CN

表 2 配合物 **1** 和 **3** 催化烷烃氧化结果Table 2 Oxidation of alkanes catalyzed by complexes **1** and **3**^a

Entry	Catalyst	Oxidant	Product (TN) ^b		Yield (A+K) / % ^c	Remarks	Peroxided
Cyclohexane			Alcohol	Ketone		A/K	
1	1	H ₂ O ₂	17.2	7.2	12.2	2.4	N
2	1	<i>m</i> CPBA	37.9	11.8	24.9	3.2	N
3	3	H ₂ O ₂	12.3	9.3	10.8	1.3	N
4	3	TBHP	6.0	13.8	9.9	0.4	Y
5	3	<i>m</i> CPBA	30.9	21.3	26.1	1.5	Y
Ethylbenzene			2-ol	2-one		A/K	
6	1	H ₂ O ₂	15.7	22.7	19.2	0.7	
7	1	<i>m</i> CPBA	37.9	46.0	41.9	0.8	
8	3	H ₂ O ₂	8.4	16.7	12.6	0.5	
9	3	TBHP	3.3	31.3	17.3	0.1	
10	3	<i>m</i> CPBA	2.4	21.9	12.1	0.1	
Adamantane ^e			1-ol	2-ol + 2-one		3°/2° ^f	
11	1	H ₂ O ₂	7.9	7.4	7.7	3.2	
12	1	<i>m</i> CPBA	91.3	14.8	53.1	18.5	
13	3	H ₂ O ₂	2.5	1.3	1.9	5.9	
14	3	TBHP	3.4	1.6	2.5	6.6	
15	3	<i>m</i> CPBA	38.1	3.3	20.7	34.4	

^a Reaction conditions: catalyst 5 μ mol; catalyst/oxidant/substrate in a molar ratio of 1:200:1 000; reaction time 90 min; solvent CH₃CN 4 mL.^b $TN = n_{\text{product}} / n_{\text{catalyst}}$ ^c Conversions are based on oxidant.^d Qualitative analysis of cyclohexyl hydroperoxide and cyclohexyl tertbutylperoxide. Y: observed in GC; N: not observed in GC.^e The reactions were carried out in 3 mL CH₃CN and 2 mL CH₂Cl₂.^f $3^\circ/2^\circ = 1\text{-adamantanol} / (2\text{-adamantanol} + 2\text{-adamantanone})$ multiplied by 3.

在对金刚烷的氧化实验中,**3**的催化活性低于**1**,但是区域选择性($3^\circ/2^\circ$)明显高于催化剂**1**($3^\circ/2^\circ=6\sim34$, entries 13~15)。以 *m*CPBA 为氧化剂时配合物**3**的区域选择性比以 H₂O₂ 或 TBHP 为氧化剂时显著提高,达到 34.4(entry 15)。根据文献报道烷氧自由基氧化金刚烷的区域选择性一般为 $3^\circ/2^\circ \approx 2^{[4]}$,因此,我们推测在金刚烷为底物的体系中,占主导地位的氧化物种是比烷氧自由基区域选择性更好的铁氧高价中间体。

2.4 反应机理推测

我们采用 UV-Vis 光谱在 0 $^\circ\text{C}$ 下对 H₂O₂ 氧化环己烷的反应进行了跟踪(图 4),发现氧化剂加入的瞬间,反应液由黄色变为紫红色。这时,配合物本身的 MLCT 峰消失,同时在 550 nm 附近出现了一个新吸收峰,这个新的吸收随着反应的进行很快衰减,在几十秒内就消失了,反应溶液变回黄色。根据已有的文献报道,我们推测这个寿命很短的吸收峰是 Fe(III)-OOH 物种的特征峰^[20,21]。它的形成是由于 N_4O_2 配体

tpdoen 的氧原子或吡啶氮原子在氧化剂的存在下发生配位解离,铁中心和 -OOH 结合形成的。Girerd 等人采用 [Fe(TPEN)](PF₆)₂ (TPEN = *N,N,N',N'*-四(2-吡啶甲基)-1,2-乙二胺)在相似反应中亦观察到类似

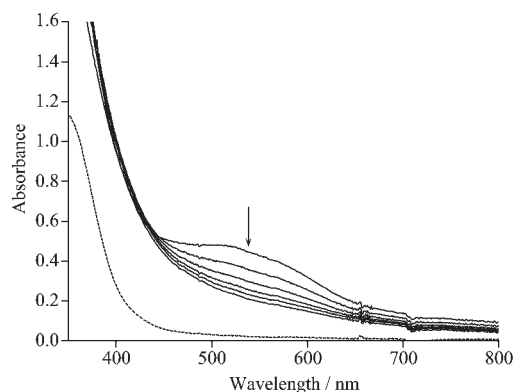
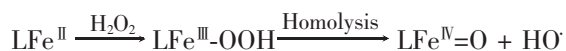


图 4 配合物 **3** 和环己烷的乙腈溶液(虚线)及加入 H₂O₂ 后(实线,时间间隔 5 s)的紫外-可见光谱
Fig.4 UV-Vis spectra of the acetonitrile solution of **3** and cyclohexane (dashed line) and with H₂O₂ added into the solution (solid line, 5 s interval)

的现象^[22]。根据本实验的研究结果以及 Que 和 Girerd 等人的理论我们推测反应过程如下式所示。 H_2O_2 首先与配合物形成铁过氧中间体, 然后, Fe(III)-OOH 通过氧氧键均裂生成高价铁氧中间体 Fe(IV)=O 和 $\text{HO}^\cdot$, 这 2 个氧化活性物种在氧化底物时产生竞争, 当氧化环己烷和乙苯时, $\text{HO}^\cdot$ 起主导作用, 而当氧化金刚烷时, Fe(IV)=O 起主导作用^[24]。



Scheme 1 A supposed route for hydroperoxide decomposition

3 结 论

具有 N_4O_2 配体的配合物 **3** 催化烷烃氧化反应的数据表明, 对于环己烷和乙苯氧化主要是通过自由基氧化机理进行反应, 催化活性和化学选择性低于具有相似的 N_4O 配体的配合物 **1**。配合物 **3** 催化氧化金刚烷的结果显示其区域选择性明显好于 **1**, 我们推测在金刚烷/*m*CPBA 体系中, 氧化反应起主导作用的为铁氧高价态活性物种, 但是 **3** 的催化活性仍低于配合物 **1**。

参考文献:

- [1] Lange J P. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, **36**:4292~4390
- [2] Costas M, Mehn M P, Jenson M P, et al. *Chem. Rev.*, **2004**, **104**:939~986
- [3] Tshuva E Y, Lippard S J. *Chem. Rev.*, **2004**, **104**:987~1012
- [4] Costas M, Chen K, Que L Jr. *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, **200**~**202**:517~544
- [5] Kim C, Chen K, Kim J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**:5964~5965
- [6] Costas M, Que L Jr. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**:2179~2181
- [7] Chen K, Que L Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**:6327~6337
- [8] Roelfes G, Lubben M, Hage R, et al. *Chem. Eur. J.*, **2000**, **6**:2152~2159
- [9] Li F, Wang M, Ma C, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2006**:2472~2434
- [10] Britovsek G J P, England J, White A J P. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**:8125~8134
- [11] Zang Y, Kim J, Dong Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**:4197~4205
- [12] Zalkin A, Templeton D H, Ueki T. *Inorg. Chem.*, **1973**, **12**:1641~1646
- [13] Posse G M E, Juri M A, Aymonino P J, et al. *Inorg. Chem.*, **1984**, **23**:948~952
- [14] Armstrong W H, Lippard S J. *Inorg. Chem.*, **1985**, **24**:981~982
- [15] Bernal I, Jensen I M, Jensen K B, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**:3667~3675
- [16] Britovsek G, England J, White A J P, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2006**:1339~1408
- [17] Ménage S, Vincent J, Lambeaux C, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, **113**:61~75
- [18] Shul'pin G B, Stoeckli-Evans H, Mandelli D, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, **219**:255~264
- [19] Britovsek G, England J, Sptizmesser S K, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2005**:945~955
- [20] Ho R Y N, Roelfes G, Feringa B L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**:264~271
- [21] Hazell A, McKenzie C J, Nielsen L P, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**:310~317
- [22] Matinho M, Baner F, Bartoli J, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**:9592~9596