



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103709204 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 09

(21) 申请号 201310664449. 3

(22) 申请日 2013. 12. 09

(71) 申请人 南京信息工程大学

地址 210044 江苏省南京市浦口区宁六路
219 号

(72) 发明人 肖博 陈敏东 刘琦

(74) 专利代理机构 南京汇盛专利商标事务所
(普通合伙) 32238

代理人 张立荣 袁静

(51) Int. Cl.

C07F 15/06 (2006. 01)

B01J 31/22 (2006. 01)

C07C 39/15 (2006. 01)

C07C 37/11 (2006. 01)

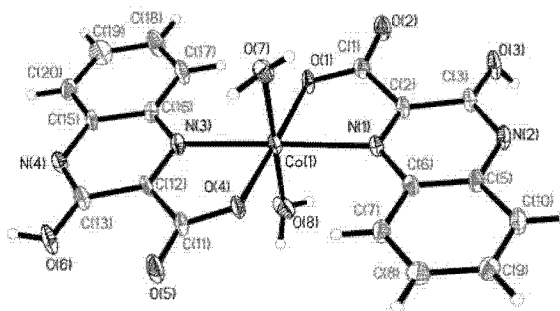
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

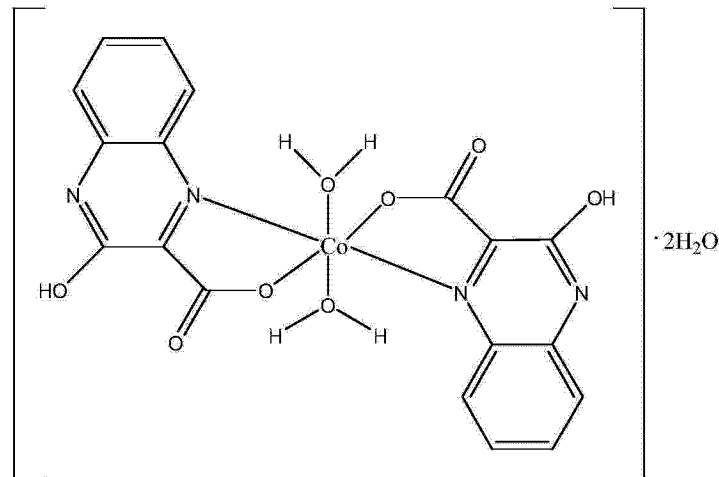
一种钴配合物、制备方法及其用途

(57) 摘要

本发明提供一种钴配合物、制备方法及其用途,属于金属-有机配合物材料技术领域。所述钴配合物,其分子式为 $[Co(qc)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$,其中 qc 表示 3-羟基-2-喹啉羧酸根。本发明还提供制备所述钴配合物的方法,采用 3-羟基-2-喹啉羧酸与二价钴化合物在溶液中反应得到所述钴配合物。本发明还提供所述钴配合物在催化 2,4-二叔丁基苯酚氧化偶联反应方面的应用。本发明钴配合物,具有一定的粒度,独特的结构,有较高的催化活性、选择性和良好的稳定性。所述钴配合物的制备方法简单,产率高,对环境无污染。使用本发明钴配合物制备联苯二酚,可以用水为溶剂,选择性好,产率高,而且三废少,对产品无污染。



1. 一种钴配合物,其分子式为 $[\text{Co}(\text{qc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,其中 qc 表示 3-羟基-2-喹喔啉羧酸根,结构式如式(I)所示:



(I)

2. 根据权利要求1所述钴配合物,其特征在于:所述钴配合物为单斜晶系晶体,空间群为P21,晶胞参数为: $a = 7.0501(5) \text{ \AA}$, $b = 15.9946(12) \text{ \AA}$, $c = 9.4454(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 100.916(6)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 1045.83(12) \text{ \AA}^3$ 。

3. 一种制备权利要求1或2所述钴配合物的方法,其特征在于3-羟基-2-喹喔啉羧酸与二价钴化合物在溶液中反应得到所述钴配合物。

4. 根据权利要求3制备所述钴配合物的方法,其特征在于包括如下步骤:将3-羟基-2-喹喔啉羧酸的甲醇溶液滴加到 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ 水溶液中,混合均匀,室温下静置5~10天,进行自组装反应,得到红色块状晶体,然后依次用无水乙醇、乙醚洗涤,干燥,即得所述钴配合物。

5. 根据权利要求4制备所述钴配合物的方法,其特征在于所述3-羟基-2-喹喔啉羧酸的甲醇溶液的浓度为 $0.01 \sim 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,所述 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ 水溶液中 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ 的浓度为 $0.001 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,所述3-羟基-2-喹喔啉羧酸的甲醇溶液与 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ 水溶液的体积比为 $(3 \sim 5) : (0.4 \sim 2)$ 。

6. 权利要求1或权利要求2所述钴配合物在催化2,4-二叔丁基苯酚氧化偶联反应方面的应用。

7. 根据权利要求6所述应用,其特征在于包括如下步骤:将2,4-二叔丁基苯酚、KOH、十二烷基硫酸钠和水混合,搅拌下加入所述钴配合物,搅拌下加热;至温度升至 $30 \sim 60^\circ\text{C}$ 后,滴入质量百分浓度为30%的 H_2O_2 水溶液,反应3~5h。

8. 根据权利要求7所述应用,其特征在于所述钴配合物与2,4-二叔丁基苯酚的摩尔比为1%~5%;所述KOH、十二烷基硫酸钠和2,4-二叔丁基苯酚的摩尔比是 $(1 \sim 4) : (1 \sim 3) : 1$;每毫摩尔2,4-二叔丁基苯酚对应的加水量为5~10ml;每毫摩尔2,4-二叔丁基苯酚对应的 H_2O_2 水溶液的加入量为 $10 \sim 30 \mu\text{l}$ 。

一种钴配合物、制备方法及其用途

技术领域

[0001] 本发明属于金属-有机配合物材料技术领域,具体涉及一种钴配合物、制备方法及其用途。

背景技术

[0002] 配合物用做催化剂具有很多优点:1) 配合物的网络结构中常具有一定形状和体积的孔洞,可基于孔洞形状和大小选择性地容纳客体分子,有力的提高了催化剂的选择性;2) 在化学修饰下,可合成手性多孔结构的配合物,这是传统无机催化剂无法达到的;3) 有机配体占据了部分金属配位点,提高了金属离子的稳定性,从而有助于提高选择性;4) 配合物温和的合成技术有利于催化剂的工业化应用;5) 作为催化活性中心的过渡金属离子均匀分散,不易聚集;6) 有机基团的引入使配体结构呈现多样化有可能改变金属离子的催化选择性。基于这些优点,配合物用做催化剂的前景异常引人注目。

[0003] 2,2'-二羟基联苯如2,2'-二羟基-3,3',5,5'-四叔丁基联苯(TBBP)是一种重要的有机合成中间体,可用于合成有机材料稳定剂、金属催化剂配体、双齿亚磷酸酯配体以及作为阴离子捕获剂等。2,2'-二羟基联苯可以通过相应的酚与过氧化氢反应或用氧气以二氯乙烷为溶剂,在铜、钴、锰盐催化氧化下得到。国外仅有的两个专利(W09946227.1999和US4380676.1983)报道了TBBP的合成方法。但该方法需要使用有机溶剂,对环境有污染,而且产物收率仅为68%左右。

[0004] 伴随着化学进程日益增长的环境压力,如今人们越来越提倡绿色化学,不提倡使用有机溶剂。所以,寻找以水为溶剂进行2,4-二叔丁基苯酚(2,4-DBP)氧化偶联反应的催化剂,即进行所谓的“清洁工艺”反应是当前对化学工作者具有挑战意义的课题。

发明内容

[0005] 本发明的目的是为了提供一种钴配合物。

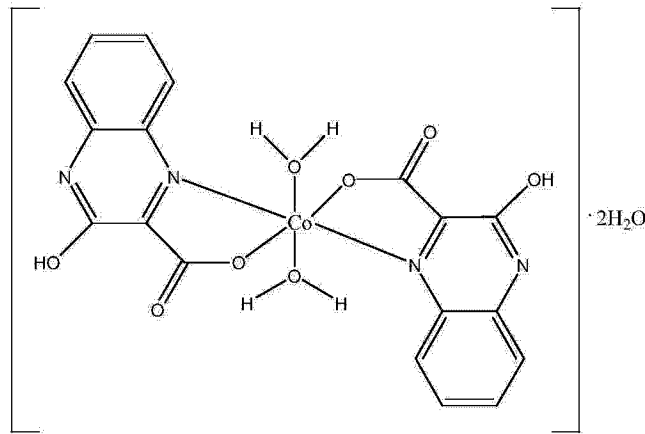
[0006] 本发明的另一目的是提供钴配合物的制备方法。

[0007] 本发明的再一目的是提供所述钴配合物的用途。

[0008] 本发明的目的采用如下技术方案实现。

[0009] 一种钴配合物,其分子式为 $[\text{Co}(\text{qc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,其中qc表示3-羟基-2-喹啉羧酸根,结构式如式(I)所示:

[0010]



(I)

[0011] 所述钴配合物为单斜晶系晶体,空间群为 P21,晶胞参数为: $a = 7.0501(5) \text{ \AA}$, $b = 15.9946(12) \text{ \AA}$, $c = 9.4454(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 100.916(6)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 1045.83(12) \text{ \AA}^3$ 。

[0012] 一种制备所述钴配合物的方法,采用 3-羟基-2-喹啉羧酸与二价钴化合物在溶液中反应得到所述钴配合物。

[0013] 所述钴配合物的方法,包括如下步骤:将 3-羟基-2-喹啉羧酸的甲醇溶液滴加到 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ 水溶液中,混合均匀,室温下静置 5 ~ 10 天,进行自组装反应,得到红色块状晶体,然后依次用无水乙醇、乙醚洗涤,干燥,即得所述钴配合物。

[0014] 所述 3-羟基-2-喹啉羧酸的甲醇溶液的浓度为 $0.01 \sim 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,所述 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ 水溶液中 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ 的浓度为 $0.001 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,所述 3-羟基-2-喹啉羧酸的甲醇溶液与 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ 水溶液的体积比为 $(3 \sim 5) : (0.4 \sim 2)$ 。

[0015] 本发明还提供所述钴配合物在催化 2,4-二叔丁基苯酚氧化偶联反应方面的应用。

[0016] 所述应用,包括如下步骤:将 2,4-二叔丁基苯酚、KOH、十二烷基硫酸钠和水混合,搅拌下加入所述钴配合物,搅拌下加热;至温度升至 $30 \sim 60^\circ\text{C}$ 后,滴入质量百分浓度为 30% 的 H_2O_2 水溶液,反应 3 ~ 5h。所述钴配合物与 2,4-二叔丁基苯酚的摩尔比为 1% ~ 5%;所述 KOH、十二烷基硫酸钠和 2,4-二叔丁基苯酚的摩尔比是 $(1 \sim 4) : (1 \sim 3) : 1$;每毫摩尔 2,4-二叔丁基苯酚对应的加水量为 5-10ml;每毫摩尔 2,4-二叔丁基苯酚对应的 H_2O_2 水溶液的加入量为 $10 \sim 30 \mu\text{l}$ 。

[0017] 本发明相比现有技术具有以下优点:

[0018] 1、本发明经过分子自组装而成的单晶钴配合物,具有一定的粒度,独特的结构,有较高的催化活性、选择性和良好的稳定性。

[0019] 2、本发明钴配合物的制备方法简单,产率高,对环境无污染。

[0020] 3、使用本发明由喹啉羧酸类配体构筑的钴配合物作为催化剂制备联苯二酚,可以用水为溶剂, H_2O_2 为氧化剂,不仅选择性好,产率高,而且三废少,对产品无污染。反应中氧化剂的唯一副产物是水,这对于氧化过程的绿色化和产物的分离与提纯具有重大意义。

[0021] 4、本发明钴配合物作为催化剂易于回收,可以重复使用。

[0022] 5、本发明钴配合物在常温常压下即可进行制备,条件温和、产率高、可重现性好,生产无污染,具有潜在的经济效益、社会效益和环境效益。

附图说明

[0023] 图 1 为 2,4-二叔丁基苯酚氧化偶联反应路线图,其中 But 表示叔丁基。

[0024] 图 2 为本发明钴配合物的 X-射线单晶衍射图。

具体实施方式

[0025] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。

[0026] 本发明中的室温是指 25°。

[0027] 实施例一

[0028] 将 10ml、浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 3-羟基-2-喹啉羧酸的甲醇溶液,逐滴滴加到 5ml 浓度为 $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中,摇匀,得到一红色清亮的溶液,在室温静置 8 天进行自组装反应,得到红色块状晶体,然后依次用无水乙醇、乙醚洗涤,干燥,即得分子式为 $[\text{Co}(\text{qc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的钴配合物,其中 qc 表示 3-羟基-2-喹啉羧酸根,结构式如式(I),产率 54%。经 X-单晶衍射仪分析,本实施例制备的钴配合物是单核结构的配合物。元素分析:按理论结构式 $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{CoN}_4\text{O}_{10}$, 计算值:C42.45, H3.56, N11.00%;实测值:C42.53, H3.37, N10.88%。

[0029] 配合物的结构测定:

[0030] 在显微镜下选取合适大小的单晶在室温下进行 X-射线衍射实验。在 Bruker Smart1000CCD 衍射仪上,用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo}-\text{K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$),以 $\phi-\omega$ 方式收集衍射数据。分别用 Bruker SAINT (Bruker AXS, SAINT Software Reference Manual, Madison, WI, 1998) 和 SHELXTL (G. M. Sheldrick, G. M. SHELXTL NT Version 5.1. Program for Solution and Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997) 程序进行数据还原和结构解析。部分结构的衍射数据用 SADABS 程序进行吸收校正。晶体结构由直接法结合差值 Fourier 合成解出。全部非氢原子坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二乘法修正,氢原子位置按理论模式计算确定。部分溶剂水和甲醇上的氢原子用差值 Fourier 寻峰的方法处理。详细的晶体测定数据见表 1 和表 2。晶体结构见图 2。

[0031] 表 1 钴配合物的主要晶体学数据

	Empirical formula	$C_{18}H_{18}CoN_4O_{10}$
	Formula weight	509.29
	Crystal system	monoclinic
	Space group	P21
	Unit cell dimensions (\AA , $^\circ$)	
	a	7.0501(5) \AA
	b	15.9946(12) \AA
	c	9.4454(6) \AA
	α	90.00 $^\circ$
[0032]	β	100.916(6) $^\circ$
	γ	90.00 $^\circ$
	Volume (\AA^3)	1045.83(12) \AA^3
	Z	2
	D_{calcd} (g/cm^3)	1.617
	μ (mm^{-1})	0.886
	Crystal size/mm	0.21 \times 0.19 \times 0.16
	$F(000)$	522
	Range of h, k, l	-8/7, -19/15, -11/11
	Reflections collected/unique	3918/ 2845
	$R(\text{int})$	0.0296
	R^a & R_w^b	0.0699 & 0.1647

[0033] $^a R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o|$, $wR = [\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2/\Sigma w(|F_o|^2)^2]^{1/2}$, where $F_o =$ observed and $F_c =$ calculated structure factors, respectively.

[0034] 表 2 钴配合物的主要键长(\AA)和键角 [$^\circ$]*

	Co1—O4	2.003(6)	Co1—O1	2.034(6)
	Co1—O8	2.037(7)	Co1—O7	2.087(6)
	Co1—N3	2.218(6)	Co1—N1	2.246(6)
	O4—Co1—O1	177.2(3)	O4—Co1—O8	90.3(3)
	O1—Co1—O8	92.5(3)	O4—Co1—O7	90.9(2)
[0035]	O1—Co1—O7	86.4(2)	O8—Co1—O7	178.3(3)
	O4—Co1—N3	76.5(2)	O1—Co1—N3	103.2(2)
	O4—Co1—N1	104.5(2)	O1—Co1—N1	76.0(2)
	O8—Co1—N1	90.7(2)	O7—Co1—N1	90.1(2)
	N3—Co1—N1	177.3(3)	O8—Co1—N3	86.7(2)
	O7—Co1—N3	92.4(2)		

[0036] Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (i) $-x-1, -y, -z$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $-x, -y, -z$; (iv) $-x-1/2, y-1/2, -z+1/2$.

[0037] 实施例二

[0038] 将 8ml、浓度为 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 3-羟基-2-喹啉羧酸的甲醇溶液，逐滴滴加到 2ml 浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液，摇匀，得到一红色清亮的溶液，在室温静置 9 天进行自组装反应，得到红色块状晶体，然后依次用无水乙醇、乙醚洗涤，干燥，即得分子式为 $[\text{Co}(\text{qc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的钴配合物，其中 qc 表示 3-羟基-2-喹啉羧酸根，结构式如式 (I)，产率 59%。经 X-单晶衍射仪分析，本实施例制备的钴配合物是单核结构的配合物。晶体测定数据及晶体结构同实施例 1 中化合物。

[0039] 实施例三

[0040] 将 12ml、浓度为 $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 3-羟基-2-喹啉羧酸的甲醇溶液，逐滴滴加到 6ml、浓度为 $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液，摇匀，得到一红色清亮的溶液，在室温静置 6 天进行自组装反应，得到红色块状晶体，然后依次用无水乙醇、乙醚洗涤，干燥，即得分子式为 $[\text{Co}(\text{qc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的钴配合物，其中 qc 表示 3-羟基-2-喹啉羧酸根，结构式如式 (I)，产率 59%。经 X-单晶衍射仪分析，本实施例制备的钴配合物是单核结构的配合物。晶体测定数据及晶体结构同实施例 1 中化合物。

[0041] 应用实施例一

[0042] 室温下，向装有冷凝管和温度计的 10ml 三口烧瓶中加入 2,4-二叔丁基苯酚 (206mg, 1mmol)、氢氧化钾 (56mg, 1mmol) 和十二烷基硫酸钠 (SDS, 29mg, 1mmol)，然后加入 5ml 纯水，搅拌并加入实施例 1 制备的钴配合物 (0.02mmol) 作为催化剂。搅拌下加热至 50°C ，用 $10\mu\text{l}$ 注射器把质量百分浓度为 30% 的 H_2O_2 水溶液缓缓滴入到上述混合溶液中，每 15 分钟加入 $10\mu\text{l}$ ，共滴加 $20\mu\text{l}$ ，反应 4h (自刚开始滴加 H_2O_2 水溶液开始计时) 后停止。用 TLC 法在预先制备的薄层硅胶上分离反应产物。结果表明：2,4-二叔丁基苯酚的转化率为 100%，产物中 2,2'-二羟基-3,3',5,5'-四叔丁基联苯 (TBBP) 收率为 76%，苯醌收率为 24%。

[0043] 应用实施例二

[0044] 室温下，向装有冷凝管和温度计的 10ml 三口烧瓶中加入 2,4-二叔丁基苯酚

(206mg, 1mmol)、氢氧化钾(224mg, 4mmol)和十二烷基硫酸钠(SDS, 87mg, 3mmol), 然后加入 5mL 纯水, 搅拌并加入实施例 2 制备的钴配合物(0.05mmol)作为催化剂。搅拌下加热至 60°C, 用 10 μ l 注射器把质量百分浓度为 30% 的 H₂O₂ 水溶液缓缓滴入到上述混合溶液中, 每 15 分钟加入 10 μ l, 共滴加 20 μ l, 反应 4h (自刚开始滴加 H₂O₂ 水溶液开始计时) 后停止反应。用 TLC 法在预先制备的薄层硅胶上分离反应产物。结果表明: 2, 4-二叔丁基苯酚的转化率为 100%, 产物中 2, 2'-二羟基-3, 3', 5, 5'-四叔丁基联苯 (TBBP) 收率为 89%, 苯醌收率为 11%。

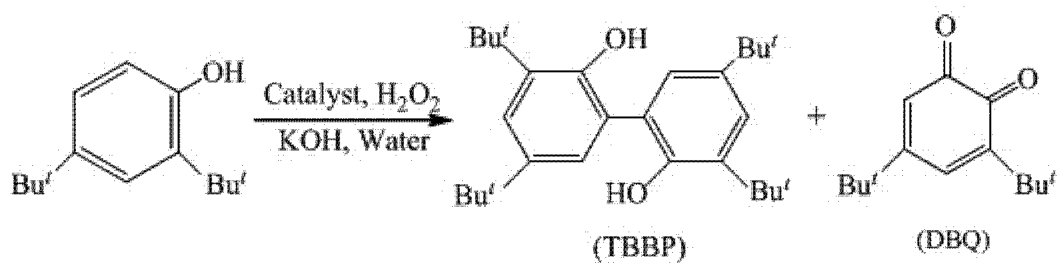


图 1

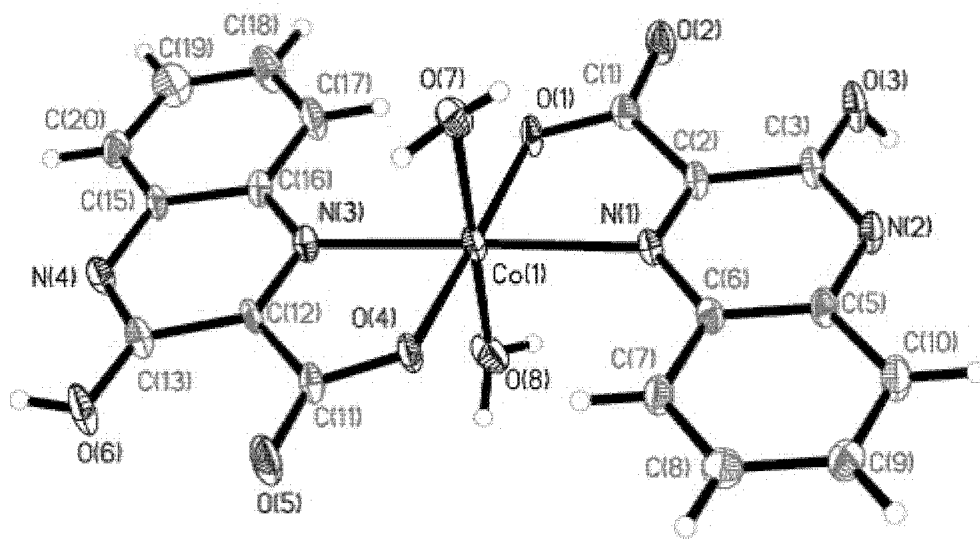


图 2