

N,O-配体钴化合物的合成及其环氧丙烷羰化酯化的催化性能

李泽辉[†] 邹昊宇[†] 李林才 赵怡玲 朱红平*

(厦门大学化学化工学院 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 合成了9种*N,O*-配体化合物 $L^1\sim L^9$ 。化合物 $L^1\sim L^4$ 分别与0.5 equiv. $Co_2(CO)_8$ 发生氧化还原配位反应生成中性单核钴化合物 $1\sim 4$; $L^5\sim L^7$ 分别与1 equiv. $Co_2(CO)_8$ 发生歧化和氧化还原配位反应; L^8 与5/6 equiv. $Co_2(CO)_8$ 以及1.2 equiv. MeOH和0.4 equiv. H_2O 发生歧化和氧化还原配位反应; L^9 与0.5 equiv. $Co_2(CO)_8$ 发生歧化配位反应生成同钴核离子对化合物 $5\sim 9$ 。这些化合物中的阴离子均为 $[Co(CO)_4]^-$ 。相应地, 化合物 8 中的阳离子是三核钴簇, 其它化合物中的阳离子都是单核钴。化合物 $1\sim 9$ 通过FT-IR谱学表征和元素分析数据确定, 其中 1 和 8 进一步经过X射线单晶结构确认。考察了化合物 $1\sim 9$ 催化环氧丙烷(PO)羰化酯化的性能, 获得42.6%~99.0%的PO转化率和34.1%~88.6%的 β -羟基丁酸甲酯(HMB)总产率。研究了 8 和 9 随时间变化的催化反应, 推测了同钴核离子对协同作用的催化反应机理。

关键词 *N,O*-配体钴化合物; 羰化酯化催化性能; 环氧丙烷(PO); β -羟基丁酸甲酯; 同钴核离子对催化机理

Synthesis and Propylene Oxide Carbonylation Hydroesterification Catalytic Property of *N,O*-Ligand Coordination Cobalt Compounds

Li, Zehui[†] Zou, Haoyu[†] Li, Lincai Zhao, Yiling Zhu, Hongping*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Nine *N,O*-ligands $L^1\sim L^9$ have been synthesized. $L^1\sim L^4$ each reacted with half equivalent $Co_2(CO)_8$ by redox coordination to produce neutral mononuclear cobalt compounds $1\sim 4$. Reactions of $L^5\sim L^7$ each with equivalent $Co_2(CO)_8$ occurred by disproportionation and redox coordination to afford $5\sim 7$. When the reaction of L^8 , 5/6 equiv. of $Co_2(CO)_8$, 1.2 equiv. of MeOH, and 0.4 equiv. of H_2O took place via disproportionation and redox coordination to give compound 8 , L^9 and 0.5 equiv. of $Co_2(CO)_8$ happened through disproportionation coordination to form compound 9 . Compounds $5\sim 9$ are all the ionic species with the same anion $[Co(CO)_4]^-$, but coupled by mononuclear cobalt cation for $5\sim 7$ and 9 whereas trinuclear cation for 8 . Compounds $1\sim 9$ have been characterized by FT-IR spectroscopies and elemental analysis, of which 1 and 8 were further determined by X-ray crystallography. The catalytic property of propylene oxide (PO) carbonylation hydroesterification using $1\sim 9$ was investigated, achieving PO conversions of 42.6%~99.0% and β -hydroxy methylbutyrate (HMB) yields of 34.1%~88.6%. The time-traced reactions were carried out for both catalysts 8 and 9 , and the catalytic reaction mechanism based on cooperative interplay by the homonuclear cobalt ion pair was discussed as well.

Keywords *N,O*-ligand cobalt compounds; carbonylation hydroesterification catalytic property; propylene oxide (PO); β -hydroxy methylbutyrate; homonuclear cobalt ion pair catalytic mechanism

β -羟基丁酸甲酯(HMB)是重要的化工原料和药物中间体, 也用于新型绿色材料、食品添加剂、化妆品等。手性HMB则用于合成手性精细化学品以及阿尔兹海默症等的生物医药分子^[1]。HMB也被列为新型可降解聚酯的重要单体, 近年来该化合物的工业化生产研究颇被关注。早在1961年, Eisenmann课题组^[2]提出环氧丙烷

(PO)、一氧化碳和甲醇羰化酯化合成HMB的方法。该法用八羰基二钴为催化剂, 需要高压(24 MPa)和较高温度(130 °C), 产率仅有40%。2007年孙义和马沛生^[3]使用6%的对甲苯磺酸催化甲醇与3-羟基丙酸的酯化反应, 再利用无水硫酸镁不可逆脱水制得66.5%收率的HMB。随后朱建航等^[4]引入渗透气化膜分离装置连续脱水动力

* Corresponding author. E-mail: hpzhu@xmu.edu.cn

Received April 12, 2023; revised June 21, 2023; published online July 5, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21972112) and the Productive and Researching Foundation of Fujian Province (No. 2021H6002).

国家自然科学基金面上(No. 21972112)和福建省高校产学研(No. 2021H6002)资助项目。

[†] 共同第一作者(These authors contributed equally to this work).

学操作提升产率至 90%。同年倪宏亮和姚善径^[5]则报道了乙酰乙酸甲酯不对称还原合成光活性 HMB, 产率 57%和对映体 *ee* 值 92%。2015 年李小青等^[6]使用 1-甲基乙烯基醋酸酯、异丙醇与叔丁基过氧化氢计量法反应合成 HMB, 产率达 65%。

相比较而言, 催化转化法合成 HMB, 由于原料简单和来源广泛具潜在应用性, 但是适用的催化剂以及量级的生产等缺乏深度研究。配体或助剂与 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 进一步反应, 能够产生稳定的金属 Co 活性中心, 被认为是合适的催化剂体系。近年来, 我们^[7]使用 *N,P*-配体合成了系列双核 Co 化合物以及同 Co 核离子对化合物, 这些化合物高效催化环氧乙烷(EO)、一氧化碳和甲醇羰基化合成 β -羟基丙酸甲酯(3-HMP), EO 发生完全转化, 3-HMP 的生成产率为 93.6%。我们也研究了反应机理, 认为同 Co 核离子对协同作用于 EO 开环, 进而引发 CO 分子插入以及与 MeOH 的偶合反应。本研究进一步将该催化体系拓展用于 PO、CO 和 MeOH 羰基化合成 HMB。在该文中, 我们研究使用 *N,O*-配体络合稳定金属 Co 活性中心, 发现同样形成不同结构的 Co 化合物以及离子对同 Co 核化合物。经细致筛选研究, 这些化合物能够高效催化合成 HMB。该体系不同于 Coates 的异双核金属离子对体系^[8], 其中催化剂的合成方法更高效, 本文将报道这些研究结果。

2 结果与讨论

2.1 *N,O*-配体的合成

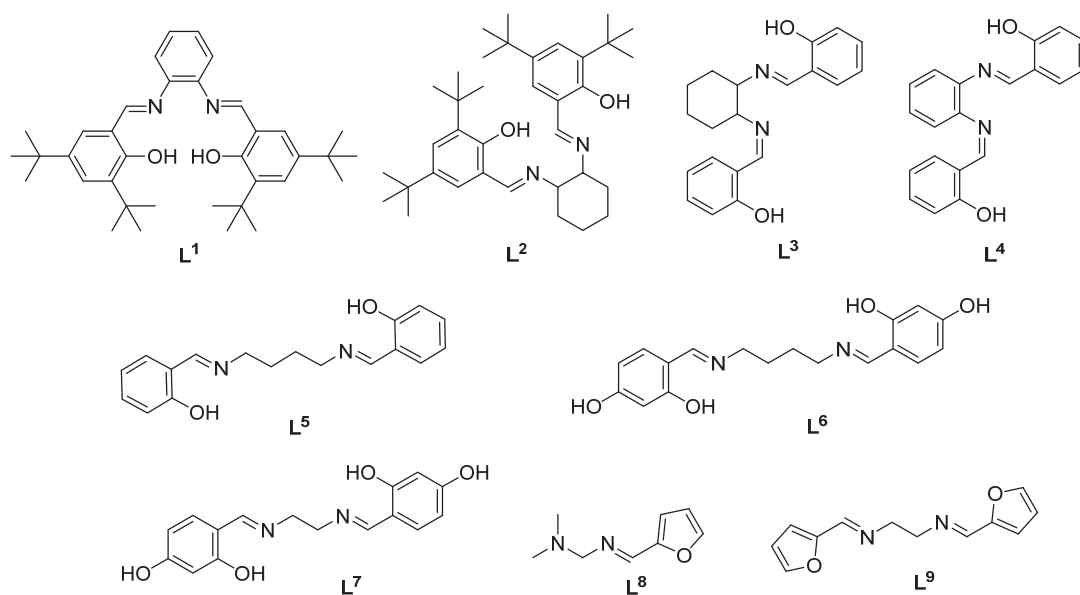
N,O-配体化合物 $\text{L}^1 \sim \text{L}^9$ 参照文献方法^[9-11]或略加

改进合成(Scheme 1, 详见辅助材料)。在体系中加入无水硫酸钠, 一方面吸附生成的水分子推动反应动力学正向进行^[12], 另一方面除去化合物中的水直接用于反应。

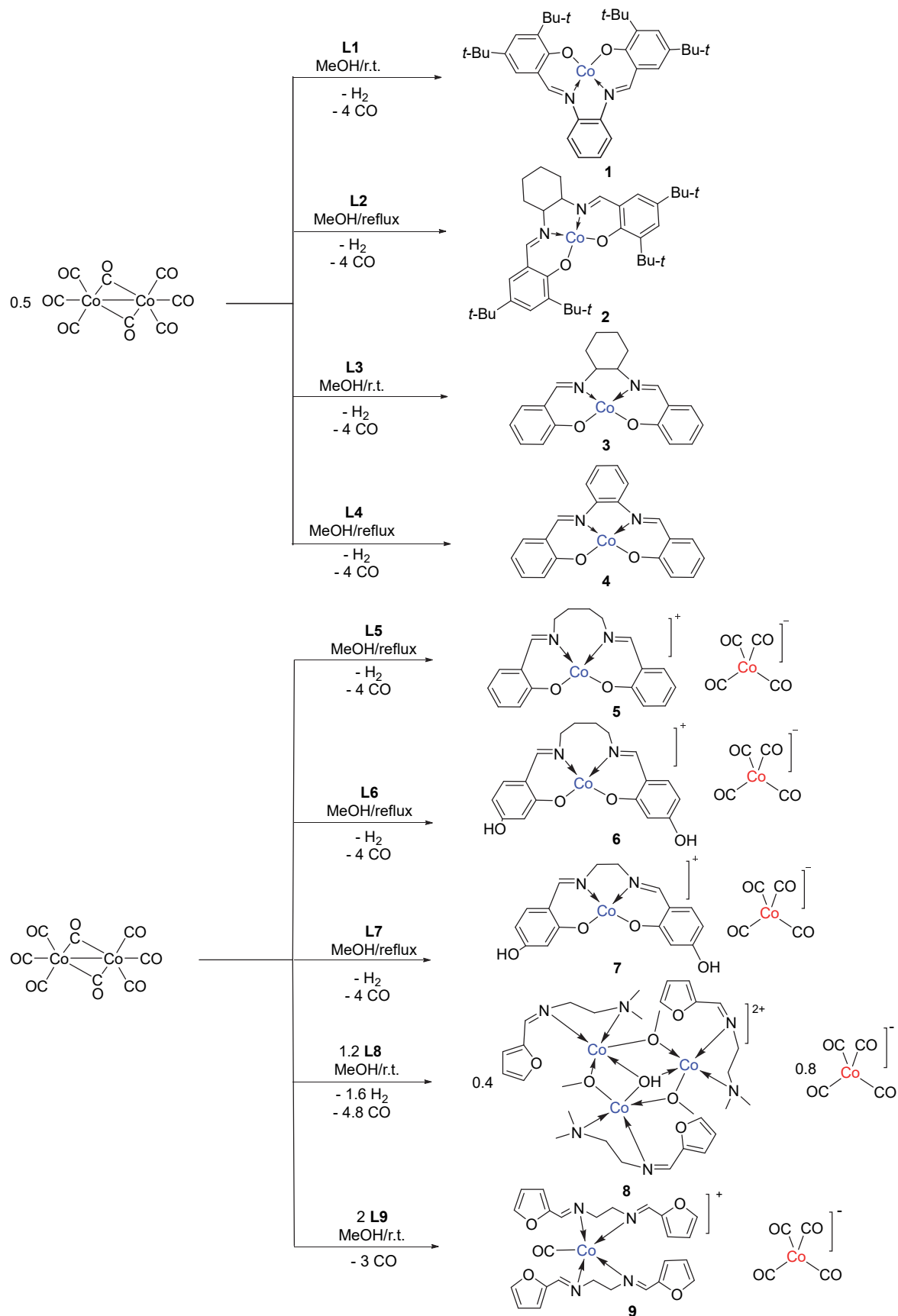
2.2 钴化合物的合成和表征

配体化合物 $\text{L}^1 \sim \text{L}^9$ 分别与 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 反应得到两类化合物, 一类是中性的单核钴化合物, 另一类是同钴核离子对化合物(Scheme 2)。以甲醇或甲苯为溶剂, L^1 和 L^3 在室温下与 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 反应 6 h, 分别得到化合物 **1** 和 **3**, 均为暗红色固体, 产率分别是 95%和 92%。 L^2 和 L^4 与 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 的反应则需要在加热回流条件下进行(6 h), 生成化合物 **2** 和 **4**, 都是棕黑色固体, 产率分别是 82%和 86%。化合物 **1**~**4** 的生成是基于配体和 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 的脱 H_2 和 CO 的氧化还原配位反应。化合物 **2** 和 **3** 还可以通过配体和 CoCl_2 在二氯甲烷溶剂中加热回流脱 HCl 的方法合成, 但是相应的产率偏低, 分别是 62%和 68%(见实验合成部分)。配体化合物 $\text{L}^5 \sim \text{L}^7$ 与 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 在加热回流的条件下反应生成离子对化合物 **5**(土黄色固体, 92%)、**6**(墨绿色固体, 86%)、**7**(棕黄色固体, 86%); $\text{L}^8 \sim \text{L}^9$ 与 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 在室温下反应生成离子对化合物 **8**(亮红色固体, 89%)和 **9**(紫红色固体, 91%), 反应时间均为 6 h。

可以看出, 化合物 **5**~**7** 的生成都基于配体和 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 的脱 H_2 和 CO 的氧化还原配位反应; 化合物 **9** 的生成则是配体配位下的歧化反应的结果; 化合物 **8** 的生成相对复杂, 推测先发生如 **9** 中配体配位下的歧化反应, 然后阳离子部分进一步与甲醇和水分子引发脱



图式 1 配体 $\text{L}^1 \sim \text{L}^9$ 的结构式
Scheme 1 Schematic structures of ligands $\text{L}^1 \sim \text{L}^9$



图式 2 化合物 1~9 的合成
Scheme 2 Synthesis of complexes 1~9

H₂ 和 CO 的氧化还原反应. 显然这两类化合物的合成反应显现差异, 导致产生不同组成和结构的产物. 因此, 配体的变化调节生成了不同的金属钴化合物.

化合物 **1**~**9** 的结构通过红外光谱表征和元素分析确定, 其中化合物 **1** 和 **8** 还经过 X 射线单晶衍射测试确定. 红外光谱显示, 化合物 **1**~**9** 中的 C=N 基团伸缩振动峰分别位于 1596, 1596, 1603, 1605, 1607, 1604, 1604, 1609, 1613 cm⁻¹, 与配体 **L**¹~**L**⁹ 分子中对应基团的 1615, 1615, 1627, 1621, 1631, 1638, 1630, 1649, 1649 cm⁻¹ 相比均发生了蓝移, 表明 C=N 基团中 N 原子与 Co 产生了配位键合作用. Co₂(CO)₈ 中 C=O 键的 IR 谱带位于 2052 与 1851 cm⁻¹[13]. 相比较, 化合物 **1**~**4** 在相应区域观察不到振动峰, 表明 Co₂(CO)₈ 反应完全脱除了 CO. 化合物 **5**~**9** 分别在 1877, 1891, 1884, 1877, 1874 cm⁻¹ 处观察到很强的振动峰信号, 这些波数与文献中报道的[Co(CO)₄]⁻ 中 C≡O 键的 IR 谱带(1877 cm⁻¹)基本一致[14], 确定化合物 **5**~**9** 是离子对型化合物. 化合物 **9** 在 2006 cm⁻¹ 处还给出伸缩振动峰, 可归属于其阳离子中配位的 CO 基团. 此外, 化合物 **6**~**7** 和 **8** 分别在 3454, 3386, 3462 cm⁻¹ 处出现振动峰, 前两者对应于配体上的 OH 基团, 后者是络合的 OH 基团.

化合物 **1** 和 **8** 的 X 射线分子结构见图 1 和图 2. 化合物 **1** 的单胞参数为: $a = 1.63631(3)$ nm, $b = 1.84741(5)$ nm, $c = 3.21451(7)$ nm, $\alpha = 89.3976(19)^\circ$, $\beta = 86.0176(17)^\circ$, $\gamma = 77.186(2)^\circ$, 属于三斜晶系, *P*-1 空间群. 化合物 **8** 的单胞参数为: $a = 2.26842(3)$ nm, $b = 1.40883(3)$ nm, $c = 1.57006(3)$ nm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, 属于正交晶系、*Pnma* 空间群. 在化合物 **1** 的单晶结构中, Co 中心四配位, 呈平面正方形配位几何(最小二乘平面 Δ 为 0.00325 nm), Co—N 键长分别为 0.1884(4)和 0.1872(4) nm, Co—O 键长为 0.1858(3)和 0.1873(3) nm, N、O 原子与 Co 中心依次形成的键角为 85.50(17)°、93.63(15)°、93.99(115)°、86.99(14)°. 化合物 **8** 的单晶结构包含一个三核 Co 簇阳离子和两个[Co(CO)₄]⁻. 在三核 Co 簇阳离子中, 三个 Co 原子、三个 OMe 基团 O 原子和一个 OH 基团 O 原子组成一个半类立方烷结构, 呈中心对称结构; 每个 Co 中心被一个配体 **L**⁸ 键联, Co 中心五配位均为畸变四方锥配位几何; **L**⁸ 中两个 N 原子与 Co 螯合配位, Co—N 键长为 0.2124(7)和 0.2087(7) nm, N—Co—N 键角为 82.8(3)°; Co—O_{Me} 键长为 0.1944(6)~0.1957(4) nm, 略短于 Co—O_{OH} 键长 0.2102(5)~0.2146(8) nm.

2.3 钴化合物催化 PO 羰化酯化的性能

PO 羰化酯化反应在 Parr 釜中进行. 参照本组以前报道的测试方法[15], 经过优选确定催化剂的用量为 1.0 mmol%, MeOH 既作为反应物也作为溶剂, 反应温度和

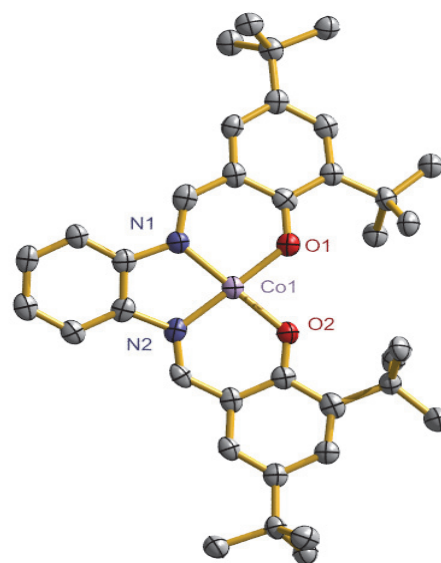


图 1 化合物 **1** 的晶体结构图
Figure 1 Crystal structure of complex **1**

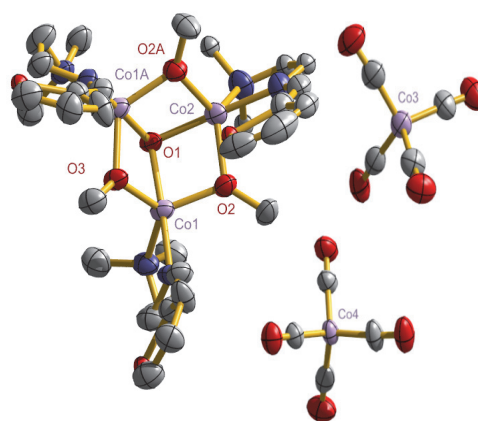


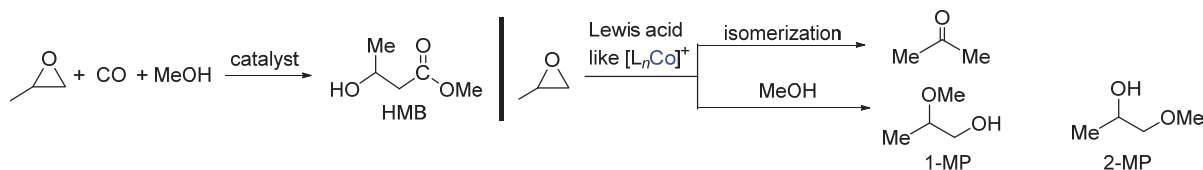
图 2 化合物 **8** 的晶体结构图
Figure 2 Crystal structure of complex **8**

压力分别至 50 °C 和 2 MPa 最佳. 反应完成后取样进行气相色谱(GC)分析, 依据出峰位置和相应的保留时间检测到四种主要产物, 依次是丙酮、1-甲氧基-2-丙醇(1-MP)、2-甲氧基-1-丙醇(2-MP)和 HMB. 化合物 **1**~**9** 催化 PO 羰化酯化反应的结果列于表 1.

化合物 **1** 在 4 h 内催化得到 18.0%丙酮和 82.0%的 1-MP 和 2-MP, 没有目标化合物 HMB (Entry 1). 文献报道, PO 在 Lewis 酸的催化下易发生开环异构化转变成丙酮[16-17], 也会与 MeOH 发生醇解反应生成 1-MP 和 2-MP[18]. 我们前期研究表明, 同 Co 核离子对化合物协同作用才能高效催化 EO、CO 和 MeOH 羰化酯化合成 3-HMP[8]. 相比较同 Co 核离子对化合物, 化合物 **1** 是中性 Co 化合物, 因此在反应体系中只是起着 Lewis 酸的催化作用. 当我们将 **1** 和一定量的 Co₂(CO)₈ 混合用于反应时, 可以观察到 HMB 的生成; 当 Co₂(CO)₈ 用量至 1

表 1 化合物 1~9 催化 PO 羰化酯化反应的结果^a

Table 1 Catalytic results by using compounds 1~9 for PO carbonylation hydroesterification



Entry	Catalyst	Time/h	PO conv./%	Selectivity/%			HMB yield/%
				HMB	Acetone	Others	
1	1	4	20.0	0	18.0	82.0	0
2 ^b	1	4	21.8	74.0	20.4	5.6	16.1
3 ^b	1	16	>99.0	65.3	16.6	18.1	65.3
4	2	4	21.4	0	19.9	80.1	0
5 ^b	2	16	61.1	95.2	3.2	1.6	58.2
6	3	4	22.6	0	21.5	78.5	0
7 ^b	3	16	96.0	85.6	4.7	9.7	82.2
8	4	4	19.2	0	19.1	81.0	0
9 ^b	4	16	>99.0	83.9	9.2	6.9	83.9
10	5	16	42.6	80.0	10.4	9.6	34.1
11	6	16	93.7	89.2	4.0	6.8	83.6
12	7	16	67.7	71.3	15.4	13.3	48.3
13	8	16	95.9	85.2	5.8	9.0	81.7
14	9	16	>99.0	88.6	10.8	0.6	88.6

^a Reaction conditions: $n(\text{PO})=100$ mmol, $n(\text{Cat.})=1.0$ mmol%; solvent: MeOH (30 mL); stirring speed: 750 r/min; 50 °C; $p(\text{CO})=2$ MPa. ^b $n(\text{Cat.})=1.0$ mmol% and $n[\text{Co}_2(\text{CO})_8]=1.0$ mmol%.

equiv.时活性达到最佳,在4 h内催化得到74.0% HMB、20.4%丙酮和5.6.0%的1-MP和2-MP (Entry 2);进一步提高用量变化结果基本上不再变化. Eisenmann 等^[2]早期研究发现单独 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 需要在110~190 °C和5.3~23.3 MPa下获得20.8%~40.3%的HMB.由此可以看出,1和 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 的组合促进反应在温和条件下发生,间接地提升了催化能力.依据同Co核离子对化合物的本质催化作用,推测加入一定量的 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 在体系中,其容易与MeOH发生歧化反应产生 $[\text{Co}(\text{MeOH})_6]^+$ 和 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ^[19], $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 与Lewis酸性较强的1协同催化PO的羰化酯化反应.类似地,化合物2~4催化仅得到丙酮、1-MP和2-MP.当分别与1 equiv. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 混合时,在16 h内得到PO的转化率分别是61.1%,96.0%和>99.0%;相应地,HMB的总产率分别是58.2%,82.2%和83.9% (Entries 5, 7, 9).结合Entry 3的数据,即化合物1与1 equiv. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 组成的催化剂能够在16 h内得到PO转化率>99.0%和HMB总产率65.3%,进一步可以看出催化结果的差异,这表明化合物1~4中配体上 C_6H_4 与cyclo- C_6H_{10} 以及有无4,6- tBu_2 基团均对催化结果产生了影响.

化合物5~9均是同Co核离子对化合物,它们都能直接催化PO的羰化酯化,在16 h内获得PO转化率分别是42.6%,93.7%,67.7%,95.9%和>99.0%;相应地,

HMB的总产率分别是34.1%,83.6%,48.3%,81.7%和88.6% (Entries 10~14),其中化合物6,8和9的性能最佳.相比较,化合物8中的阳离子为Co核簇,推测其在反应中可能发生解离或者整体作为Lewis酸参与反应.化合物5相比6少两个3-OH,化合物7相比6则少一个 CH_2CH_2 ,但是5和7的催化活性均大大低于6.这些结构上的细微差异,却产生很大的活性差异,目前尚无法给予合理的解释.

进一步选择化合物8和9分别进行随时间变化的催化反应过程的监测.反应在2 L釜中进行,在反应期间设定定时取样进行GC定量分析.在温度50 °C和CO压力2 MPa下,投入1.5 mol PO、0.45 L MeOH和0.015 mol化合物8,实时取样,分析结果绘于图3.可以清楚地看出,PO的浓度随着反应的进行逐步降低,相应地,HMB的浓度逐步提高.反应控制于1000 min,PO的转化率达95.9%,HMB的总产率至85.2%.从曲线的变化程度看,如果延长反应时间,PO将趋近于完全转化.化合物9的催化反应过程监测结果见图4,相比880 min时完成PO的完全转化,此时HMB的总产率为88.6%.由此可以看出,化合物9的催化性能优于化合物8.

依据上述结果,推测PO的羰化酯化反应可能经过如Scheme 3所示的机理,即PO首先与 $[\text{CoL}_n]^+$ 发生配位作用,随后 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 亲核进攻PO中空间位阻小的

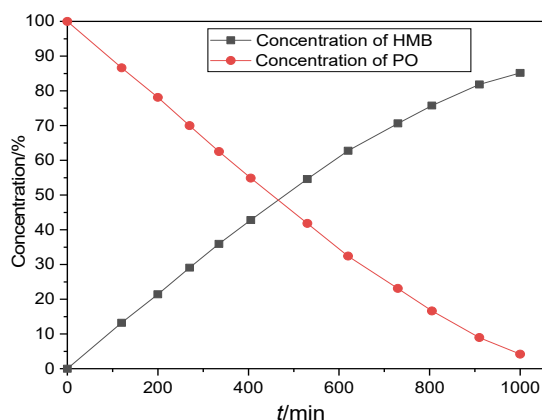


图3 化合物 8 催化 PO 羰化酯化的反应时间监测图

Figure 3 Monitoring of the reaction time for PO carbonylation hydroesterification catalyzed by compound 8

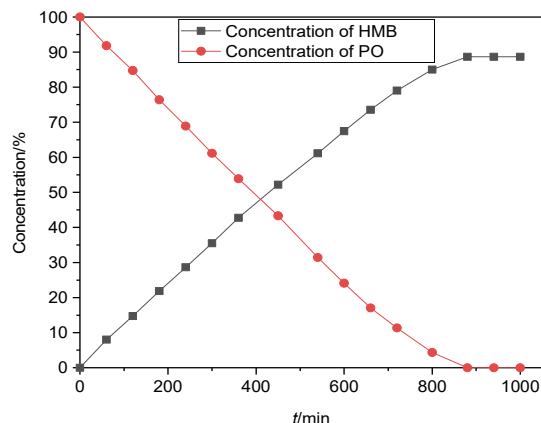
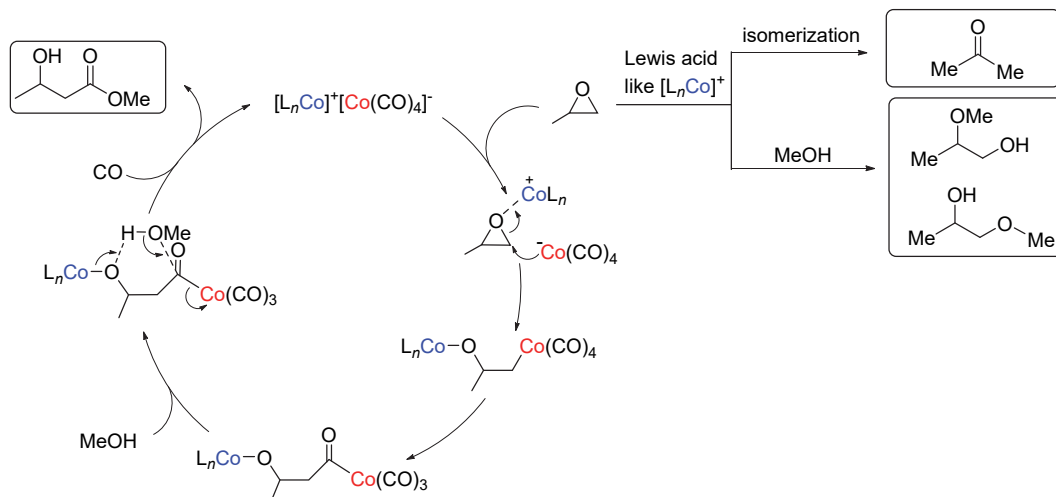


图4 化合物 9 催化 PO 羰化酯化的反应时间监测图

Figure 4 Monitoring of the reaction time for carbonylation hydroesterification catalyzed by compound 9



图式 3 PO 羰化酯化的催化反应机理

Scheme 3 Catalytic mechanism of PO carbonylation esterification

CH_2 基引发 PO 开环; $\text{Co}(\text{CO})_4$ 基发生 CO 迁移插入至 $\text{Co}-\text{CCH}_2\text{CHOMe}$ 键, 经 MeOH 醇解以及 CO 的络合, 生成目标化合物 HMB, 催化剂 $[\text{CoL}_n]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 完成催化循环. 副产物丙酮以及 1-MP 和 2-MP 可能在 Lewis 酸的作用下发生异构化或与 MeOH 反应生成^[16-18].

3 结论

使用 *N,O*-配体 $\text{L}^1\sim\text{L}^9$ 合成了中性钴化合物 $\text{1}\sim\text{4}$ 以及同钴核离子对化合物 $\text{5}\sim\text{9}$. 化合物 $\text{1}\sim\text{4}$ 单独使用没有显现 PO 羰化酯化的催化性能, 但是进一步与 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 组合表现出应有的催化活性; 化合物 $\text{5}\sim\text{9}$ 显示很好的催化性能. 这些结果表明同钴核离子对协同作用的催化反应机理. 首次明确地表征了 *N,O*-配体配位的同钴核离子对的活性物种结构. 化合物 $\text{6}, \text{8}$ 和 9 表现出好的性能, 在 16 h 内获得 PO 的转化率在 93.7%~

99.0%之间以及 HMB 的总产率为 81.7%~88.6%, 具有潜在应用性. 进一步的实验研究需要提高 HMB 的选择性, 这些工作在进行中.

4 实验部分

4.1 仪器与试剂

所有涉及水氧敏感化合物的实验操作均采用 Schlenk 技术或在充满氩气的手套箱中进行. 溶剂甲苯和正己烷都经过钠丝预干燥, 然后利用钠钾合金/二苯甲酮回流, 显蓝紫色后蒸馏收集使用. 甲醇溶剂使用前经 400 °C 活化后的 3 Å 分子筛干燥 72 h, 二氯甲烷溶剂使用前经 CaH_2 干燥 48 h, 并蒸馏使用, C_6D_6 经钠钾合金干燥后使用, CDCl_3 则是用氢化钙处理后使用. 环氧丙烷原料经无水硫酸钠干燥蒸馏后使用. 如无特殊说明, 所用试剂均购于 Alfa-Assar、Acros、国药集团、百灵威、

安耐吉化学或绿茵试剂公司。对氧气和水敏感的化合物购买后直接使用或置于手套箱中备用。对空气不敏感的固体药品使用前真空干燥 6~8 h 除去表面吸附的水、氧气,液体试剂经 CaH_2 或 3 Å 分子筛干燥过夜后蒸馏使用。化合物 $\text{L}^1\sim\text{L}^9$ 参照文献方法或进行改进制得^[9-11]。化合物的熔点在 Büchi B-540 型显微熔点仪上测试;红外光谱在 Nicolet FT-IR330 光谱仪上测试;核磁共振谱在 Bruker Avance II 400 MHz 上测试完成,化学位移 δ 表示,测试温度为 298 K;高分辨质谱采用 ESI 源在 Agilent Time of Flight (TOF) 6224 质谱仪上测试;元素分析使用 Vario EL III 元素分析仪进行 CHN 含量测试。

4.2 实验方法

4.2.1 [(3,5-*t*Bu-2-O) $\text{C}_6\text{H}_2\text{CHN}-\text{C}_6\text{H}_4-o\text{-NCH}(3,5\text{-}t\text{Bu-2-O})\text{C}_6\text{H}_2$ Co (1)的合成

取 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.223 g, 0.65 mmol)和 L^1 (0.703 g, 1.3 mmol)分别溶于甲苯溶剂(15 mL),将羰基钴溶液缓慢滴加至配体溶液中,在常温下搅拌反应 6 h,随后减压除去甲苯,收集固体产物 **1**,并用正己烷洗涤三次,再减压除去残留溶剂,得到暗红色固体,称重 1.48 g,产率 95%。m.p. 283 °C。IR (KBr plate, Nujol mull, 298 K) ν : 3452, 2955, 2904, 2866, 1596, 1572, 1542, 1522, 1490, 1462, 1422, 1386, 1357, 1326, 1259, 1249, 1197, 1180, 1161, 1130, 1047, 930, 786, 740, 539 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z : 597.29 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{CoN}_2\text{O}_2$: C 72.34, H 7.76, N 4.69; found C 72.21, H 7.80, N 4.63。

重复该实验,将 0 °C 的羰基钴溶液沿瓶壁缓缓加入到配体溶液中。混合液静置于常温下 36 h 后,析出暗红色针状晶体 **1**。

4.2.2 [(3,5-*t*Bu-2-O) $\text{C}_6\text{H}_2\text{CHN-cyclo-C}_6\text{H}_{10}-o\text{-NCH}(3,5\text{-}t\text{Bu-2-O})\text{C}_6\text{H}_2$ Co (2)的合成

方法 1: 称取 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.223 g, 0.65 mmol)和 L^2 (0.711 g, 1.3 mmol)分别溶于甲醇溶剂(15 mL),将羰基钴溶液缓慢滴加至配体溶液中,然后将混合液升温至 75 °C,使甲醇处于回流状态。反应 6 h 后停止加热,待体系冷却至室温,减压除去甲醇,收集固体产物 **2**,并用正己烷洗涤三次,减压除去残留溶剂,得到棕黑色固体 **2**,称重 1.29 g,产率 82%。

方法 2: 称取 CoCl_2 (0.390 g, 3.0 mmol)和 L^2 (1.641 g, 3.0 mmol),分别溶于二氯甲烷(30 mL)。将两者混合后,升温至 60 °C,使二氯甲烷处于回流状态。反应 8 h 后停止加热,待体系冷却至室温,减压除去二氯甲烷,收集固体产物 **2**,并用正己烷洗涤三次,减压除去残留溶剂,得到棕黑色固体 **2**,称重 1.17 g,产率 62%。m.p. 262 °C; IR (KBr plate, Nujol mull, 298 K) ν : 3405, 2955, 2869, 1598, 1560, 1524, 1466, 1438, 1382, 1357, 1252,

1180, 1142, 1050, 942, 875, 789, 539 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z : 603.34 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{CoN}_2\text{O}_2$: C 71.62, H 8.68, N 4.64; found C 71.49, H 8.72, N 4.60。

4.2.3 [(2-O) $\text{C}_6\text{H}_2\text{CHN-cyclo-C}_6\text{H}_{10}-o\text{-NCH}(2\text{-O})\text{C}_6\text{H}_2$ Co (3)的合成

方法 1: 称取 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.223 g, 0.65 mmol)和 L^3 (0.419 g, 1.3 mmol)分别溶于甲醇溶剂(15 mL)。将羰基钴溶液缓慢滴加至配体溶液中,在常温下搅拌反应 6 h,随后减压除去甲醇,得到红褐色粘稠固体 **3**,收集产物并用正己烷洗涤三次,减压除去残留溶剂,得到暗红色固体 **3**,称重 0.90 g,产率 92%。

方法 2: 称取 CoCl_2 (0.649 g, 5.0 mmol)和 L^3 (1.611 g, 5.0 mmol)分别溶于二氯甲烷(30 mL),将两者混合后升温至 60 °C,使二氯甲烷处于回流状态。反应 8 h 后停止加热,待体系冷却至室温,减压除去二氯甲烷,收集固体产物 **3**,并用正己烷洗涤三次,再减压除去残留溶剂,得到棕红色固体 **3**,称重 1.29 g,产率 68%。m.p. 191 °C; IR (KBr plate, Nujol mull, 298 K) ν : 3455, 2929, 2855, 1603, 1530, 1437, 1322, 1200, 1180, 1143, 1075, 1025, 906, 842, 755, 737, 627, 540 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z : 379.09 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{CoN}_2\text{O}_2$: C 63.33, H 5.31, N 7.39; found C 63.28, H 5.35, N 7.32。

4.2.4 [(2-O) $\text{C}_6\text{H}_2\text{CHN-C}_6\text{H}_4-o\text{-NCH}(2\text{-O})\text{C}_6\text{H}_2$ Co (4)的合成

取 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.223 g, 0.65 mmol)和 L^4 (0.412 g, 1.3 mmol)分别溶于甲醇溶剂(15 mL),将羰基钴溶液缓慢滴加至配体溶液中,然后将混合液升温至 75 °C,使甲醇处于回流状态。反应 6 h 后停止加热,待体系冷却至室温,减压除去甲醇,收集固体产物 **4**,并用正己烷洗涤三次,再减压除去残留溶剂,得到棕黑色固体 **4**,称重 0.84 g,产率 86%。m.p. 258 °C; IR (KBr plate, Nujol mull, 298 K) ν : 3466, 2931, 2850, 1605, 1529, 1430, 1306, 1249, 1180, 1142, 1075, 1039, 973, 918, 846, 805, 755, 742, 656, 642, 555, 545 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z : 373.04 (100, $[\text{M}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{CoN}_2\text{O}_2$: C 64.35, H 3.78, N 7.50; found C 64.22, H 3.81, N 7.41。

4.2.5 $\{[(2\text{-O})\text{C}_6\text{H}_4\text{CHNC}_4\text{H}_8\text{NCH}(2\text{-O})\text{C}_6\text{H}_4]\text{Co}\}^+ [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (5)的合成

取 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.445 g, 1.3 mmol)和 L^5 (0.771 g, 1.3 mmol)分别溶于甲醇溶剂(15 mL)。将羰基钴溶液缓慢滴加至配体溶液中,然后将混合液升温至 75 °C,使甲醇处于回流状态。反应 6 h 后停止加热,待体系冷却至室温,减压除去甲醇,收集固体产物 **5**,并用正己烷洗涤三次,减压除去残留溶剂,得到土黄色固体 **5**,称重 0.85 g,产率 92%。m.p. 183 °C; IR (KBr plate, Nujol mull, 298

K) ν : 1877, 1655, 1607, 1439, 1180, 1142, 1075, 1024, 791, 761, 555, 489, 465 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z : 353.07 (5, $[\text{M}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_6$: C 50.40, H 3.46, N 5.34; found C 50.36, H 3.39, N 5.35.

4.2.6 $\{[(4\text{-OH-2-O})\text{C}_6\text{H}_3\text{CHNC}_4\text{H}_8\text{NCH}(4\text{-OH-2-O})\text{-C}_6\text{H}_3]\text{Co}\}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (6) 的合成

取 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.445 g, 1.3 mmol) 和 L^6 (0.427 g, 1.3 mmol) 分别溶于甲醇溶剂 (15 mL), 将羰基钴溶液缓慢滴加至配体溶液中, 然后将混合液升温至 75 $^\circ\text{C}$, 使甲醇处于回流状态. 反应 6 h 后停止加热, 待体系冷却至室温, 减压除去甲醇, 收集固体产物 6, 并用正己烷洗涤三次, 再减压除去残留溶剂, 得到墨绿色固体 6, 称重 0.86 g, 产率 86%. m.p. 224 $^\circ\text{C}$; IR (KBr plate, Nujol mull, 298 K) ν : 3454, 1891, 1604, 1560, 1479, 1299, 1226, 1180, 1141, 1975, 793, 626, 552 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z : 473.26 (50, $[\text{M}-3\text{CO}+2\text{H}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{-Co}_2\text{N}_2\text{O}_8$: C 47.50, H 3.26, N 5.04; found C 47.36, H 3.28, N 4.98.

4.2.7 $\{[(4\text{-OH-2-O})\text{C}_6\text{H}_3\text{CHNC}_4\text{H}_8\text{NCH}(4\text{-OH-2-O})\text{C}_6\text{H}_3]\text{Co}\}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (7) 的合成

取 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.445 g, 1.3 mmol) 和 L^7 (0.391 g, 1.3 mmol) 分别溶于甲醇溶剂 (15 mL). 将羰基钴溶液缓慢滴加至配体溶液中, 然后将混合液升温至 75 $^\circ\text{C}$, 使甲醇处于回流状态. 反应 6 h 后停止加热, 待体系冷却至室温, 减压除去甲醇, 收集固体产物 7, 并用正己烷洗涤三次, 再减压除去残留溶剂, 得到棕黄色固体 7, 称重 0.82 g, 产率 88%. m.p. 196 $^\circ\text{C}$; IR (KBr plate, Nujol mull, 298 K) ν : 3386, 1884, 1604, 1540, 1483, 1443, 1334, 1228, 1180, 1126, 1075, 984, 850, 798, 637, 552 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z : 357.03 (100, $[\text{M}-\text{Co}(\text{CO})_4]$), 478.00 (5, $[\text{M}-2\text{OH}-\text{O}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_8$: C 45.48, H 2.67, N 5.30; found C 45.62, H 2.70, N 5.26.

4.2.8 $\{[\text{C}_4\text{H}_3\text{O-2-CHN}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2]_3\text{Co}_3\text{OH}(\text{OC-H}_3)_3\}^{2+}\cdot 2[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (8) 的合成

取 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.445 g, 1.3 mmol) 和 L^8 (0.244 g, 1.6 mmol) 分别溶于甲醇溶剂 (15 mL), 将羰基钴溶液缓慢滴加至配体溶液中, 在常温下搅拌反应 6 h, 随后减压除去甲醇, 收集固体产物 8, 并用正己烷洗涤三次, 再减压除去残留溶剂, 得到亮红色固体 8, 称重 1.29 g, 产率 89% (反应中的 H_2O 应该来自于 MeOH). m.p. 189 $^\circ\text{C}$; IR (KBr plate, Nujol mull, 298 K) ν : 3462, 2917, 1877, 1609, 1456, 1384, 1260, 1180, 1142, 1075, 801, 723, 636, 552 cm^{-1} . MS (ESI) m/z : not clear (exact mass for $[\text{M}]^+$): 1127.02). Anal. calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{Co}_5\text{N}_6\text{O}_{15}$: C 40.48, H 4.65, N 7.45; found C 40.67, H 4.60, N 7.55.

重复该实验, 将反应液减压浓缩至 5 mL, 再通过 2.2 μm 有机滤头过滤. 滤液静置于 -20 $^\circ\text{C}$ 下反应 48 h, 得到亮红色晶体 8.

4.2.9 $[(\text{C}_4\text{H}_3\text{O-2-CHNCH}_2\text{CH}_2\text{NCH-2-C}_4\text{H}_3\text{O})_2\text{Co}(\text{C-O})]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (9) 的合成

取 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.342 g, 1.0 mmol) 和 L^9 (0.433 g, 2.0 mmol) 分别溶于甲醇溶剂 (15 mL). 将羰基钴溶液缓慢滴加至配体溶液中, 在常温下搅拌反应 6 h, 随后减压除去甲醇, 收集固体产物 9, 并用正己烷洗涤三次, 再减压除去残留溶剂, 得到紫红色固体 9, 称重 0.94 g, 产率 91%. m.p. 194 $^\circ\text{C}$; IR (KBr plate, Nujol mull, 298 K) ν : 3462, 2006, 1874, 1613, 1478, 1439, 1396, 1366, 1290, 1180, 1142, 1075, 1021, 938, 882, 757, 636, 551 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z : 691.13 (28, $[\text{M}+\text{H}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{-Co}_2\text{N}_4\text{O}_9$: C 50.45, H 3.50, N 8.12; found C 50.38, H 3.57, N 8.03.

4.3 催化性能测试

环氧丙烷羰化酯化反应使用 300 mL Parr 釜进行实验. 在手套箱氩气氛下, 依次加入称量的催化剂、甲醇、环氧丙烷, 密封后转移出手套箱, 加热至指定温度, 通入一氧化碳至相应的压力, 开启搅拌进行反应, 其中反应釜与一氧化碳钢瓶直接相连, 补充反应过程中消耗的一氧化碳, 并维持体系的恒定压力. 反应结束后依次关闭搅拌、CO 进气阀、加热, 待体系冷却至 25 $^\circ\text{C}$ 后, 缓慢泄压一氧化碳, 随后用氮气置换釜内气氛, 取样进行 GC 或 GC-MS 分析.

辅助材料(Supporting Information) 包括单晶结构解析、配体化合物合成、核磁氢谱、红外谱图和代表性产物样品分析报告. 这些材料可以免费从本刊网站 <http://sioc-journal.cn/> 上下载.

References

- [1] Zhang, J.; Qian, C.; Li, S.; Lu, X.; Zhao, Y.; Guan, J. S.; Chen, J. C.; Wu, Q.; Chen, G. Q. *Biomaterials* **2013**, *34*, 7552.
- [2] Eisenmann, J.; Yamartino, R.; Howard, J. J. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2102.
- [3] Sun, Y.; Ma, P.-S. *Tianjin Chem. Ind.* **2006**, *20*, 40 (in Chinese). (孙义, 马沛生, 天津化工, **2006**, *20*, 40.)
- [4] Zhu, J.-H.; Yu, Z.-Z.; Zhang, F. *CN 103012149*, **2013**.
- [5] Ni, H.-L.; Yao, S.-J. *Chem. React. Eng. Technol.* **2007**, *173* (in Chinese). (倪宏亮, 姚善泾, 化学反应工程与工艺, **2007**, *173*.)
- [6] Li, X.-Q.; Tang, Y.-C.; Xu, X.-S. *CN 105001070*, **2015**.
- [7] Zhao, J.; Wu, P.; Lai, E.; Li, J.; Jiang, W.; Wang, B.; Zhu, H. *Chem.-Asian J.* **2021**, *16*, 3453.
- [8] Getzler, Y. D. Y. L.; Mahadevan, V.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1174.
- [9] Veronese, L.; Brivio, M.; Biagini, P.; Po, R.; Tritto, I.; Losio, S.; Boggioni, L. *Organometallics* **2020**, *39*, 2653.
- [10] Chen, F.-X.; Zhou, H.; Liu, X.; Qin, B.; Feng, X.; Zhang, G.; Jiang,

- Y. Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 4790.
- [11] Hosseini-Monfared, H.; Soleymani-Babadi, S.; Sadighian, S.; Pazio, A.; Wozniak, K.; Siczek, M.; Mayer, P. *Transition Met. Chem.* **2015**, *40*, 255.
- [12] Kramer, J. W.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3709.
- [13] Tuba, R.; Mika, L. T.; Bodor, A.; Pusztai, Z.; Tóth, I.; Horváth, I. T. *Organometallics* **2003**, *22*, 1582.
- [14] Wender, I.; Sternberg, H. W.; Orchin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3041.
- [15] Liu, R.; Zhong, X.; Liu, Z.; Liang, S.; Zhu, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 2315 (in Chinese).
(刘睿, 钟向宏, 刘振宇, 梁胜彪, 朱红平, 有机化学, **2017**, *37*, 2315.)
- [16] Lamb, J. R.; Mulzer, M.; LaPointe, A. M.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15049.
- [17] Yang, J.-C.; Yang, J.; L, W.-B.; L, X.-B.; L, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202116208.
- [18] Rajendiran, R.; Gunasekar, G. H.; Yoon, S. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 12256.
- [19] Wender, I.; Sternberg, H. W.; Orchin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1216.

(Lu, Y.)