

MCM-41 负载钴催化 H_2O_2 氧化四氢萘合成 α -四氢萘酮

马永平^{a,b} 赵革建^a 陶辉旺^a 王伟^a 李斌^a 王家强^{a*}

(^a云南大学应用化学系,教育部自然资源药物化学重点实验室 昆明 650091;^b昆明理工大学理学院 昆明)

摘要 比较了醋酸溶液中过渡金属(Fe、Co、Ni、Ce、Cu、La、Zr 或 Cr)掺杂 MCM-41 催化过氧化氢氧化四氢萘合成 α -四氢萘酮的转化率和选择性,发现其中 Co/MCM-41 的催化活性最好。探讨了 Co/MCM-41 作催化剂时反应温度、反应时间、催化剂用量等对四氢萘氧化的转化率和形成四氢萘酮选择性的影响,确定了较优的反应条件: $m(\text{四氢萘}):m(\text{催化剂}) = 12.5:1$;反应温度 $T = 383 \text{ K}$,反应时间 8 h。四氢萘的转化率达 94.7%, α -四氢萘酮的选择性达到 70.3%。在反应体系中,Co/MCM-41 是一种固体非均相催化剂。催化剂 Co/MCM-41 可回收重复使用 3 次,催化活性基本不变。

关键词 Co/MCM-41,四氢萘的氧化, α -四氢萘酮

中图分类号:O643.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2010)01-0069-05

α -四氢萘酮是合成抗生素金霉素^[1]的前体 α -萘酚和 2-羟基-1-四氢萘酮及合成抗抑郁剂盐酸舍曲林和避孕药 18-烷基炔诺酮的重要中间体。目前,已有许多关于由四氢萘氧化合成四氢萘酮的报道,Chung 等^[2]用钴-*N,N'*-二甲基乙二胺配合物做催化剂进行相转移催化氧化四氢萘制备 α -四氢萘酮的选择性为 68%,但四氢萘的转化率仅为 24%;Ahn 等^[3]用四甲基乙基二胺锰、铬或镍的配合物进行相转移催化氧化时,铬配合物做催化剂的 α -四氢萘酮的选择性达到 95%,但由于形成过度氧化产物阻止了链反应,四氢萘的转化率只有 35%,因此, α -四氢萘酮的产率均很低($< 35\%$)。徐杰等^[4]用自由基引发剂 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI)与 1,4-二氨基-2,3-二氯蒽醌(DADCAQ)做催化剂催化氧化四氢萘的转化率和 α -四氢萘酮的选择性分别达 88.3% 和 86.6%。阳卫军等^[5]以金属卟啉作催化剂, α -四氢萘过氧化氢和 α -四氢萘酮的总选择性达 95.68%,但四氢萘的转化率只有 25.02%。最近,Razi 等^[6]报道了钒掺杂磷酸非均相催化氧化四氢萘的转化率为 26.1%, α -四氢萘酮的选择性为 75.9%。Shaikh 等^[7]研究了铬掺杂的六方介孔磷酸铝(CrHMA)、MCM-41 和 $AlPO_4-5$ 作催化剂,催化叔丁基过氧化氢氧化四氢萘,其中 CrHMA 催化四氢萘的氧化转化率达 64.9%, α -四氢萘酮的选择性达 80%,但催化剂循环使用第 2 次和第 3 次时四氢萘的转化率明显降低,说明 Cr 从 CrHMA 中流失而活性降低。

有序介孔材料由于具有单分散性,单孔隙分布,巨大的孔体积和高度有序的介孔结构等独特结构被广泛用于催化剂及载体^[8]。本课题组曾分别用 Co/MCM-41^[9,10] 和 Ce/MCM-41^[11] 催化 H_2O_2 氧化二苯甲烷合成了二苯甲酮、氧化安息香合成了二苯乙二酮及氧化环己烷合成了环己醇等。本文以 H_2O_2 为氧化剂,以过渡金属(Fe、Co、Ni、Ce、Cu、La、Zr 或 Cr)掺杂 MCM-41 为催化剂,研究了选择性催化氧化四氢萘合成 α -四氢萘酮的反应条件。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

四氢萘(99%,分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、 H_2O_2 (汕头市达濠精细化学品有限公司)、十六烷基三甲基溴化铵、正硅酸乙酯、过渡金属硝酸盐(Fe、Co、Ni、Ce、Cu、La、Zr 或 Cr)、冰乙酸、三氯甲烷、无水硫酸镁,均为分析纯试剂(天津化学试剂厂)。

2009-01-03 收稿,2009-03-20 修回

“九七三”前期计划课题(2008CB617514)、云南省自然科学基金项目(2007B018M 和 2008CD065)、云南省教育厅基金(K1050534)、昆明理工大学校青年基金(2007-078)、昆明理工大学分析测试基金(2008-080)资助项目

通讯联系人:王家强,男,教授,博士生导师;E-mail:jqwang@ynu.edu.cn;研究方向:选择性催化氧化,光催化

Finnigan GC800 TP/MS Voyager 型气相-质谱联用仪 (TRACE, 美国 Finnigan 公司), 检测条件: 色谱柱 HP-5 (0.32 mm × 30 m × 0.25 μm), 起始温度 80 °C, 最大温度 260 °C, 载气为 He 气 (1 mL/min), 扫描范围 50 ~ 300 amu, 运行时间 17 min; ICPS-1000 II 型等离子体发射光谱仪 (日本岛津公司), 检测条件: 高频功率 1.2 kW, 冷却器 15 L/min, 载气 1.0 L/min, 净化气 3.5 L/min, 等离子气 1.2 L/min。

1.2 催化剂的制备

过渡金属离子掺杂的介孔 MCM-41 (M/MCM-41, M: Fe、Co、Ni、Ce、Cu、La、Zr 或 Cr) 参照文献 [11] 方法合成, 其中 $n(\text{M}):n(\text{Si}) = 1:40$ 。

1.3 催化氧化反应的评价方法

四氢萘的催化氧化反应在常压下进行: 将 500 mg 四氢萘, 40 mg 催化剂和 15 mL 的醋酸, 依次加到 50 mL 的三颈烧瓶中, 待水浴锅温度升至所需温度时, 开启磁力搅拌, 缓慢滴加 30% H_2O_2 水溶液。回流反应一段时间后, 抽滤除去催化剂, 滤液减压浓缩至浆状物, 浆状物用吡啶溶解, 馏出液用氯仿萃取后与吡啶溶液合并, 加无水硫酸镁干燥、过滤。用 GC-MS 联用仪对产物进行分离和定性、定量分析。用 ICP-AES 发射光谱仪分析催化反应热过滤后溶液中的金属离子含量。

1.4 H_2O_2 氧化效率的测定

采用碘量法测得 H_2O_2 初始摩尔浓度和反应液中剩余的 H_2O_2 摩尔浓度, 由二者的差值计算实际消耗的 H_2O_2 量及由原料四氢萘的量计算 H_2O_2 的理论消耗量; 二者的比值即为 H_2O_2 的氧化效率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性和选择性的比较

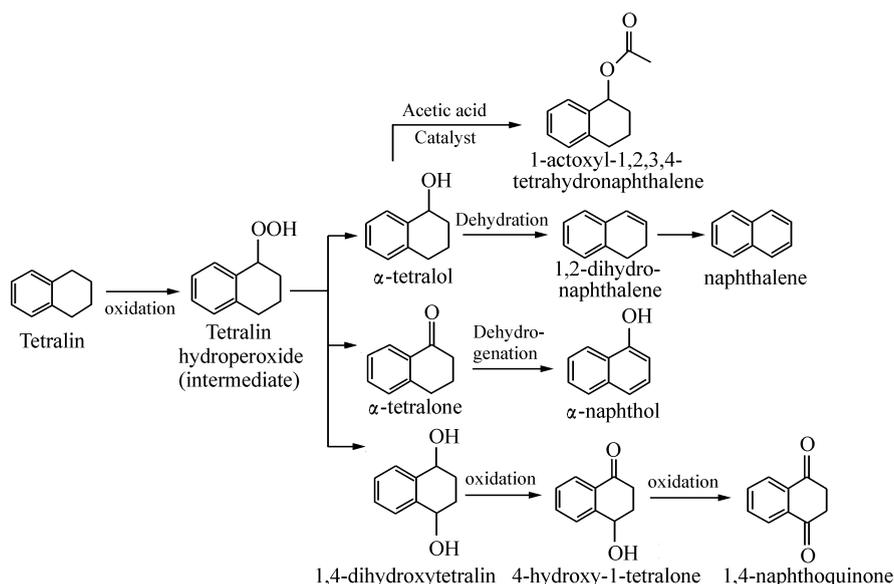
相同条件下, 未掺杂及掺杂不同金属离子的 MCM-41 催化剂 (M/MCM-41) 催化 H_2O_2 氧化四氢萘的结果见表 1。在这些反应中, 主要产物是 α -四氢萘酮和少量 α -四氢萘醇、1,4-萘醌和 1,4-二羟基四氢萘及萘。由于用乙酸作溶剂, 还检测到少量 α -四氢萘醇的酯化产物 1-乙酰氧基四氢萘, 反应过程如 Scheme 1 所示, 未掺杂金属离子的 MCM-41 在相同条件下没有明显的催化活性。尽管文献^[7]曾报道 Co/MCM-41 和 Cr/MCM-41 在氯苯溶液中以叔丁基过氧化氢作氧化剂, 催化氧化四氢萘的转化率为 13.7% 和 40.7%, Cr/MCM-41 催化气相氧化四氢萘的转化率为 75%^[12]。但本文所用催化剂中, 只有 Co/MCM-41 表现出很高的催化活性, 四氢萘的转化率高达 94.7%, 选择性也最高。而其它过渡金属 (Fe、Ni、Ce、Cu、La、Zr 和 Cr) 掺杂 MCM-41 的催化活性比 Co/MCM-41 低很多, 并且 Cr/MCM-41 活性最低。因为溶剂乙酸、 H_2O_2 和催化剂 Co/MCM-41 可能具有良好的协同催化作用^[13], 因此, 选择 Co/MCM-41 为催化剂, 对其催化条件进行了优化。

表 1 不同催化剂催化氧化四氢萘比较

Table 1 Effects of different catalyst on the oxidation of tetralin

Catalyst	Conversion of tetralin/%	Selectivity of α -tetralone/%
Co/MCM-41	94.7	70.3
Fe/MCM-41	23.5	49.8
Ni/MCM-41	15.3	65.2
Cr/MCM-41	5.4	8.9
Cu/MCM-41	26.0	63.7
Zr/MCM-41	9.8	58
La/MCM-41	20.9	56.7
Ce/MCM-41	15.6	65.9
MCM-41	22.8	39.4
First recycle	92.3	65.2
Second recycle	91.5	63.8
Third recycle	91.2	63.5

Reaction conditions: 500 mg of tetralin; 40 mg of catalyst; 8 h of reaction time; 3 mL of H_2O_2 (30%); 15 mL of acetic acid as solvent; 353 K for reaction temperature.



Scheme 1 Mechanism and reaction pathway of tetralin oxidation

2.2 Co/MCM-41 催化反应温度的选择

对于催化剂 Co/MCM-41 用量为 40 mg、四氢萘 500 mg、 H_2O_2 (30%) 3 mL、乙酸 15 mL 反应体系,考察了水浴温度分别为 313、333、353、373 和 383 K,反应 8 h 后的转化率和选择性,结果如图 1 所示。从图中可以看出,反应温度从 313 K 提高至 333 K,四氢萘的转化率迅速上升,再继续升高温度转化率变化很小,而 α -四氢萘酮的选择性随温度的升高而缓慢升高。这与温度较低时, α -四氢萘醇等副产物比较高, α -四氢萘酮的选择性较低,以及氧化剂和催化剂在温度较低时活性比较低有关,温度升高催化剂的活性提高,在加快四氢萘氧化的同时也加快了四氢萘酮的生成,考虑到温度对四氢萘转化率和 α -四氢萘酮选择性的影响以及溶剂乙酸的沸点,选择反应温度为 383 K。

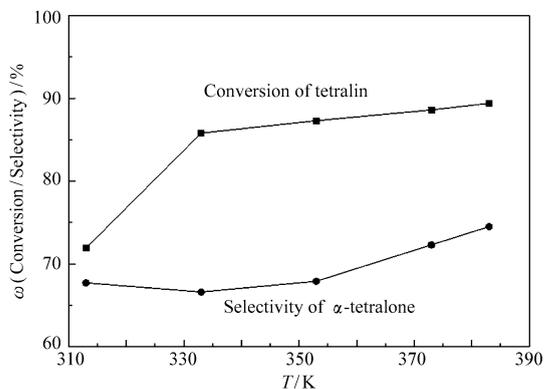


图 1 不同反应温度对四氢萘氧化反应的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on the conversion of tetralin and selectivity of α -tetralone

$m(\text{tetralin}) = 0.5 \text{ g}$, $V(H_2O_2(30\%)) = 3 \text{ mL}$,
 $m(\text{Co/MCM-41}) = 40 \text{ mg}$, reaction time = 8 h,
 $V(\text{HAc}) = 15 \text{ mL}$

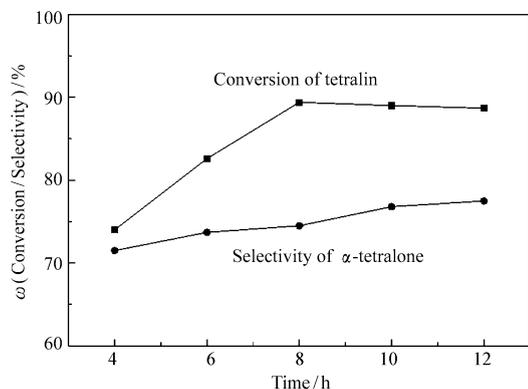


图 2 不同反应时间对四氢萘氧化反应的影响

Fig. 2 Effect of reaction time on the conversion of tetralin and selectivity of α -tetralone

$m(\text{tetralin}) = 0.5 \text{ g}$, $V(H_2O_2(30\%)) = 3 \text{ mL}$,
 $m(\text{Co/MCM-41}) = 40 \text{ mg}$, $V(\text{HAc}) = 15 \text{ mL}$,
 reaction temperature = 383 K

2.3 Co/MCM-41 催化氧化反应时间的选择

在上述反应体系和反应温度 383 K 下,四氢萘的催化氧化转化率和四氢萘酮生成选择性随时间的变化如图 2 所示。从图中可看出,随反应时间延长, α -四氢萘酮的选择性缓慢升高,而四氢萘的转化率则迅速增加并在 8 h 达到最大值,但进一步延长反应时间,其转化率基本不变。综合考虑四氢萘的催化

反应效率,控制反应时间为 8 h 为宜。

2.4 Co/MCM-41 催化剂用量的选择

图 3 为在乙酸溶剂中 Co/MCM-41 催化剂的用量对四氢萘催化氧化反应转化率及 α -四氢萘酮选择性的影响。结果表明,当催化剂量由 20 mg 增加至 40 mg 时,四氢萘的转化率迅速增加,而 α -四氢萘酮的选择性迅速下降;当催化剂量超过 40 mg 后,四氢萘的转化率则迅速降低,而 α -四氢萘酮的选择性在 75% 左右波动。这可能因为大量催化剂促进了 H_2O_2 的分解^[14],使 H_2O_2 的氧化效率降低,导致四氢萘的转化率降低。因此,合成 α -四氢萘酮的最佳催化剂用量选择 40 mg。

2.5 H_2O_2 的利用效率

考察了最佳反应条件:500 mg 四氢萘,反应温度 383 K,反应时间 8 h,催化剂用量 40 mg,反应溶剂为 15 mL 冰醋酸,四氢萘的转化率为 94.7%,四氢萘酮的选择性为 70.3% 时,算得 30% 的 H_2O_2 溶液作为氧化剂的利用率为 22%。 H_2O_2 的利用率比较低的原因,除因高温下 H_2O_2 自身分解外,催化剂也促进了 H_2O_2 分解^[14]。由此可见,如何提高 H_2O_2 的氧化效率仍需进一步研究。

2.6 催化反应的均相性验证及催化剂回收

为证明体系中催化剂 Co/MCM-41 是非均相催化,按文献[15]方法:将 500 mg 四氢萘,40 mg 催化剂,15 mL HAc 和 2 mL H_2O_2 体系在 383 K 下反应 1 h 后迅速趁热过滤。再在 383 K 下向滤液中滴加 2 mL H_2O_2 反应 7 h 后,测得四氢萘的转化率只有 25.4%, α -四氢萘酮的选择性只有 38.6%。热过滤后的溶液中可能漏出的钴离子进行 ICP-AES 检测表明, Co^{2+} 离子的含量可以忽略不计($\leq 0.002\%$)。实验结果表明,Co/MCM-41 中钴离子未进入液相,是一种固相催化剂。

将反应后的催化剂过滤收集后,用丙酮洗净,363 K 干燥,823 K 下活化 2 h 后,再在相同条件下进行催化反应,其结果见表 1。回收催化剂循环使用反应主要产物仍为 α -四氢萘酮,循环使用 1 次的四氢萘的转化率降至 92.3%,循环 2 次转化率降为 91.5%,循环 3 次的转化率为 91.2%;而四氢萘酮的选择性则分别降为 65.2%、63.8% 以及 63.5%。降低不明显,证明 Co/MCM-41 是催化氧化四氢萘制备四氢萘酮稳定高效的固相催化剂。

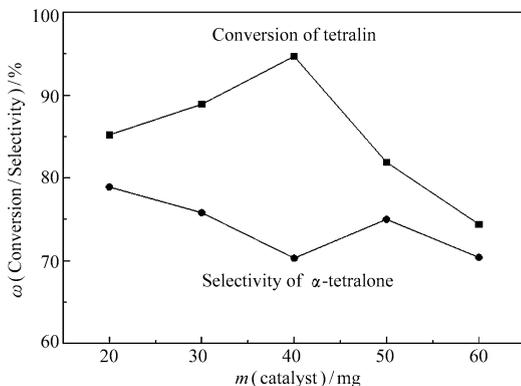


图 3 催化剂用量对转化率和选择性的影响

Fig. 3 Effect of catalyst concentration on the conversion and selectivity

$m(\text{tetralin}) = 0.5 \text{ g}$, $V(H_2O_2(30\%)) = 3 \text{ mL}$,
time = 8 h, $V(\text{HAc}) = 15 \text{ mL}$, reaction temperature = 383 K

参 考 文 献

- 1 Ramesh S, Framck R M. *J Chem Soc, Chem Commun*[J], 1989, (14):960
- 2 Chung Y M, Kang K K, Ahn W S, Lim P K. *J Mol Catal A: Chem*[J], 1999, **137**(1-3):23
- 3 Ahn W S, Zhong Y P, Abrams C F, Lim P K. *J Phys Chem B*[J], 1997, **101**(4):596
- 4 ZHANG Qiao-Hong(张巧红), XU Jie(徐杰), MA Hong(马红), YANG Guan-Yu(杨贯羽), CHEN Chen(陈晨), MIAO Hong(苗虹). *Sci Technol Eng(科学技术与工程)*[J], 2006, **6**(18):2870
- 5 YANG Wei-Jun(阳卫军), CAO Jun(曹军), YIN Bi-Jun(尹碧军), GUO Can-Cheng(郭灿城). *Chinese J Catal(催化学报)*[J], 2008, **29**(8):741
- 6 Razi R, Abedini M, Kharat A N, Amini M M. *Catal Commun*[J], 2008, **9**(2):245
- 7 Shaikh R A, Chandrasekar G, Biswas K, Choi J S, Son W J, Jeong S Y, Ahn W S. *Catal Today*[J], 2008, **132**(2):52
- 8 Corma A. *Chem Rev*[J], 1997, **97**(6):2373
- 9 CHANG Fang(常芳), LI Wan-Yi(李晚谊), YANG Sheng-Chun(杨盛春), PENG Li(彭丽), WANG Jia-Qiang(王家强). *Chinese J Appl Chem(应用化学)*[J], 2007, **24**(7):757
- 10 Li B, Wang J, Fu J, Wang J, Zou C. *Catal Commun*[J], 2008, **9**(10):2000

- 11 Yao W, Chen Y, Min L, Fang H, Yan Z, Wang H, Wang J. *J Mol Catal A: Chem*[J], 2006, **246**(2):162
- 12 Mahendiran C, Sangeetha P, Vijayan P, Sardhar Basha S J, Shanthi K. *J Mol Catal A: Chem*[J], 2007, **275**(1):84
- 13 Sooknoi T, Limtrakul J. *Appl Catal A: Gen*[J], 2002, **233**(2):227
- 14 Wang J, Fang H, Li Y, Li J, Yan Z. *J Mol Catal A: Chem*[J], 2006, **250**:75
- 15 Sheldon R, Wallau M, Arends I, Schuchardt U. *Acc Chem Res*[J], 1998, **31**(8):485

Catalytic Oxidation of Tetralin to α -Tetralone with Hydrogen Peroxide over Cobalt Loaded MCM-41

MA Yong-Ping^{a,b}, ZHAO Ge-Jian^a, TAO Hui-Wang^a, WANG Wei^a, LI Bin^a, WANG Jia-Qiang^{a*}

(^a*Department of Applied Chemistry, Key Laboratory of Medicinal Chemistry for Natural Resource, MOE, Yunnan University, Kunming 650091;*

^b*Faculty of Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming)*

Abstract The conversions and selectivities of the oxidation of tetralin to α -tetralone in acetic acid with H₂O₂ as oxidant over transition metals (Fe, Co, Ni, Ce, Cu, La, Zr and Cr) loaded MCM-41 were compared. An excellent conversion of tetralin and high selectivity of α -tetralone were also obtained when Co/MCM-41 was used. The effects of reaction temperature, reaction time and catalyst concentration on the catalyst performance were examined in order to optimize the conversion of tetralin and selectivity of α -tetralone. A selectivity of 70.3% of tetralin to α -tetralone was obtained at 94.7% conversion of tetralin under the optimum reaction condition: $m(\text{tetralin}) : m(\text{catalyst}) = 12.5 : 1$; reaction temperature = 383 K, reaction time = 8 h. Co/MCM-41 act as a solid heterogeneous catalyst in the reaction system and it can be recycled three times without losing its activity to a great extent.

Keywords cobalt loaded MCM-41, oxidation of the tetralin, α -tetralone