

无有机溶剂、无相转移催化剂条件下 稀 H_2O_2 氧化环己醇为环己酮

魏俊发 石先莹 何地平 张 敏

(陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安 710062. E-mail: weijf@snnu.edu.cn)

摘要 以钨酸钠与含氮和/或氧双齿有机配体原位(*in situ*)形成的络合物作为催化剂, 在无卤素、无有机溶剂、无相转移催化剂条件下, 实现了 30%过氧化氢催化氧化环己醇为环己酮的反应. 考察了 13 种不同的配体对环己醇氧化反应的催化作用, 其中邻菲咯啉、草酸为配体时环己酮收率最好, 分别达 96%和 95%以上. 水杨酸, 8-羟基喹啉和 3,5-二溴水杨酸为配体时, 也有很好的催化效果, 环己酮收率超过 90%. 选用廉价的草酸为配体, 对反应条件的优化研究表明, 氧化反应的最佳条件为环己醇: W: 草酸: 30% H_2O_2 的摩尔比为 100: 2: 2: 120, 反应温度 85~90℃, 反应时间 12 h, 环己酮收率 95.19%.

关键词 环己醇 双氧水 过钨酸 催化氧化 草酸

醇氧化为羰基化合物是一种重要而常用的有机制备反应. 传统上, 这一反应是以重铬酸钾或其他铬(VI)衍生物如 Jones 试剂、吡啶重铬酸盐、吡啶氯铬酸盐等作为氧化剂来实现的^[1], 但这些氧化剂价格昂贵, 原子利用度低, 特别是铬对人体和环境有害. 因此, 研究和开发新的绿色氧化方法和氧化体系, 实现清洁生产已成为科学界和工业界的共识. 过氧化氢正是这样的一种清洁氧化剂, 其反应的惟一副产物是水, 反应后处理容易, 同时过氧化氢的价格相对低廉, 成本低. 通常, H_2O_2 直接使用时对醇类氧化反应的活性较低, 因此寻求活化的高效催化剂包括助催化剂体系, 就成为此方面研究的主要目标和工作内容.

1979 年 Jacobson 等人最早发现钼、钨过氧配合物能够催化 H_2O_2 氧化仲醇^[2], 该体系采用钼、钨与六甲基磷酰胺或吡咯啉酸形成的过氧配合物, 在甲醇中对仲醇的 H_2O_2 氧化有一定的催化作用, 但所用 H_2O_2 浓度高达 90%. 随后有关报道很多^[3~10], 但 H_2O_2 浓度一般较高, 用量也超过计算量很多, 反应时间长, 催化活性低, 而且一般都需要用有毒的氯代烃作溶剂, 因而降低了使用 H_2O_2 带来环境和经济方面的好处. 例如 Trost 等^[3]以 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 为催化剂, 用 30% H_2O_2 在氯仿-水两相体系中可以将醇氧化, 但催化剂几乎按化学计量加入, 反应时间长达几天. 最近, Sato 等人提出了一种环境友好、高效的氧化方法^[11,12]: 用 3%~30% H_2O_2 为氧化剂, 二水合钨酸钠作催化剂, 在有机-水两相体系中反应. 这种方法有

利于产物、催化剂的分离, 转化率和选择性非常好. 但该体系需要使用三辛基甲基硫酸氢铵作为相转移催化剂, 这种季铵盐目前尚无工业生产, 制备所需的原料价格昂贵. 另外季胺盐有一定的毒性, 因而也会造成污染.

本文报道在无卤素、无相转移催化剂和无有机溶剂条件下, 30% H_2O_2 在钨酸钠和含氧、氮的双齿配体原位形成的过氧配合物催化氧化环己醇的反应.

1 实验

(i) 试剂和仪器. $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 草酸, 水杨酸, 8-羟基喹啉, 邻菲咯啉, 2,2'-联吡啶等有机配体均为 C.P.及 A.R.试剂. 30%过氧化氢: A.R.试剂, 用基准草酸钠标定过的高锰酸钾进行滴定. 环己醇: A.R.试剂; 环己酮: A.R.试剂, 使用前进行重蒸, 气相色谱检测为单峰. Varian-3700 气相色谱仪, FID 检测器, 30 m $\times$ 0.25 mm Hp-1 色谱柱.

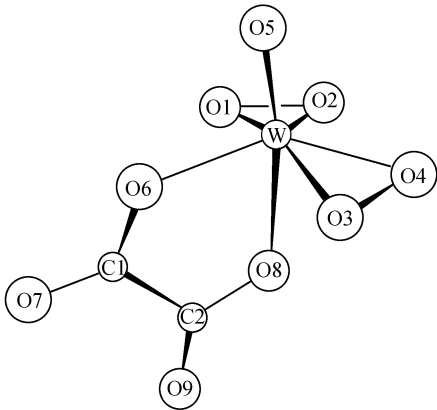
(ii) 催化氧化反应. 在装有回流冷凝管、温度计的 100 mL 三口烧瓶中, 加入计算量的二水合钨酸钠和等摩尔的有机配体, 再加入全部用量的 30%过氧化氢水溶液. 混合物用电磁搅拌器剧烈搅拌 15 min, 然后加入比过氧化氢相应化学计量略少的环己醇(过氧化氢与环己醇的摩尔比为 1.2: 1). 激烈搅拌下, 80℃反应 8~12 h.

(iii) 产物分析. 反应所得的混合物用乙酸乙酯萃取, 有机层经无水硫酸钠干燥后, 用气相色谱进行分析. 采用峰面积 $\times$ 校正因子法计算各组分含量.

2 结果与讨论

2.1 配体的影响

二水合钨酸钠在过氧化氢存在下, 与含 N 或/和 O 二齿配体形成钨的黄色过氧化物配合物, 其通式可用 $[\text{WO}(\text{O})_2\text{L}]^{2-}$ 表示^[13], 其中 L 是具有双齿螯合型配体. 如钨酸钠、过氧化氢、草酸可形成以下结构的配合物^[14]:



这种原位形成的钨过氧化物配合物可能是氧化反应的真正催化剂.

表 1 列出了在不同配体的钨过氧化物配合物催化下, 氧化环己醇至环己酮的产率.

表 1 不同配体的过钨酸盐配合物的催化效果(80℃)			
配体	产率/%	配体	产率/%
—	37.47	3-溴水杨酸	82.39
草酸	94.54	3,5-二溴水杨酸	90.33
丁二酸	87.45	3,5-二硝基水杨酸	73.85
o-邻苯二甲酸	46.52	邻菲咯啉	96.12
邻苯二酚	88.34	2,2'-联吡啶	89.29
羟基乙酸	82.83	8-羟基喹啉	92.65
水杨酸	92.99	邻氨基苯甲酸	59.37

由表 1 可见, 不同配体的钨过氧化物配合物有不同的催化效果, 螯合型配体的结构和存在与否对反应均有重要的影响. 对比实验表明, 当反应体系中只加入二水合钨酸钠时, 生成环己酮的产率相当低. 而加入含氧、氮的双齿配体后, 生成环己酮的产率均有不同程度的增加. 其中, 邻菲咯啉作为配体的效果最好, 环己醇氧化为环己酮的产率可达 96.12%. 采用草酸作配体时, 收率也相当好, 达到 94.54%. 水杨酸, 3,5-二溴水杨酸和 8-羟基喹啉作配体时, 形成的过氧钨配合物亦有很好催化效果, 收率达到 90%左右.

配体的作用主要是通过通过与过氧钨酸根配位使催

化剂活化. 据报道^[13], 草酸与过氧钨酸盐形成五角双锥结构配合物, 其中草酸根和钨原子构成五元环. H_2O_2 以 O_2^{2-} 配位后, 其 O—O 键稍有增长, 因而被活化. 草酸根配位较弱, 但仍有螯合效应, 使过氧配合物比较稳定, 易于形成. 和草酸相比, 同为二元羧酸的丁二酸效果较差, 邻苯二甲酸的催化效果很不理想. 这可能是由于丁二酸中两个羧基距离较大, 与金属原子形成七元环, 配合物稳定性比草酸配合物差. 邻苯二甲酸中两个羧基距离也较大, 而且分子具有刚性, 使之不能与钨酸根很好配位. 水杨酸及其取代衍生物的催化研究表明, 吸电子基不利于催化反应, 用弱吸电子基 3,5-二溴水杨酸作配体时, 环己酮产率比水杨酸略低, 为 90.33%, 而用吸电子性更强的 3,5-二硝基水杨酸时, 环己酮产率下降至 73.85%.

2.2 催化剂用量的影响

上述结果可见, 邻菲咯啉或草酸配体与钨形成的过氧配合物作为催化剂可得到较好的结果. 鉴于草酸价格低廉, 供应充足, 本文以草酸配体为助催化剂, 在保持其他实验条件及反应温度(80℃)、时间(12 h)不变的情况下, 考察了催化剂用量对环己酮产率的影响(图 1). 从图 1 可以看出, 催化剂用量为环己醇的 2.0% (摩尔分数)时, 环己酮的产率最高为 94.54%; 当催化剂用量高于或低于 2.0%时, 环己酮的产率都有所下降.

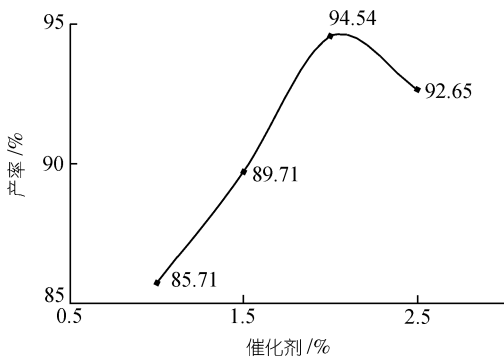


图 1 催化剂量对氧化产率的影响

2.3 反应温度的影响

图 2 是草酸配体与钨形成的过氧配合物作为催化剂在不同温度下(反应时间、催化剂量相同)氧化环己酮的情况. 环己酮的产率随温度的变化而变化, 在 90℃时环己酮产率高达 95.19%, 超过 90℃则产率下降. 最佳温度应在 85~90℃之间.

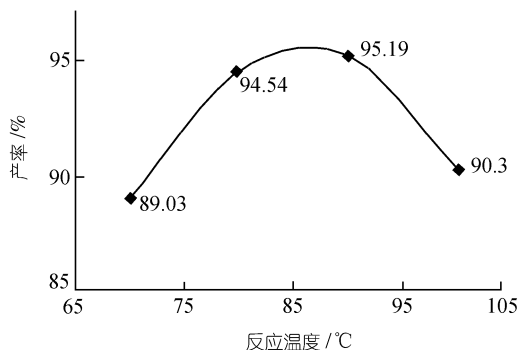


图2 反应温度对氧化产率的影响

2.4 反应时间的影响

从图3中可看出,以草酸配体与钨形成的过氧配合物作催化剂,反应温度保持90℃,反应时间为12 h时,环己酮的产率达到最大。再延长时间,产率反而下降。

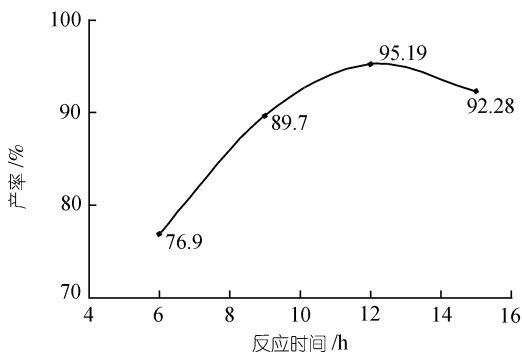


图3 反应时间对氧化产率的影响

综上所述,钨酸盐与含氧、氮的双齿有机配体形成的体系提供了一种有效的催化30%过氧化氢氧化环己醇至环己酮的方法。其突出的特点是氧化产物收率高,不使用有机溶剂和相转移催化剂,反应体系中不存在任何无机或有机卤化物,是一个实用、方便、环境友好的清洁氧化方法。以草酸为配体时,氧化反应的最佳条件为环己醇:W:草酸:30% H_2O_2 的摩尔比为100:2:2:120,反应温度85~90℃,时间12 h。

进一步的工作是将此体系推广到其他伯醇、仲醇氧化为酮的反应之中。目前初步结果显示苯甲醇在等量的30% H_2O_2 氧化时,可以以93%收率得到苯甲醛,而用2.2倍量30% H_2O_2 氧化时,则以96%的产率得到苯甲酸,详细研究结果将另行报道。

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:20172036)和教育部骨干教师基金资助项目。

参 考 文 献

- 1 王葆仁. 有机合成反应. 北京: 科学出版社, 1981. 1~102
- 2 Jacobson S E, Muccigrosso D A, Mares F. Oxidation of alcohols by molybdenum and tungsten peroxo complexes. *J Org Chem*, 1979, 44(6): 921~924
- 3 Trost M B, Masuyama Y. Chemoselectivity in molybdenum catalyzed alcohol and aldehyde oxidation. *Tetrahedron Lett*, 1984, 25(2): 173~176
- 4 Dengel A C, Griffith W P, Parkin B C. Studies on polyoxo- and peroxo-metalates. Part 1. Tetrameric heteropolyperoxotungstates and heteropolyperoxomolybdates. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1993(18): 2683~2688
- 5 Neumann R, Gara M. The manganese-containing polyoxo-metalate $[\text{WZnMn}^{\text{II}}(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$, as a remarkably effective catalyst for hydrogen peroxide oxidation. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(18): 5066~5074
- 6 Isbii Y, Yamawaki K, Ura T, et al. Hydrogen peroxide oxidation catalyzed by heteropoly acids combined with cetylpyridinium chloride. Epoxidation of olefins and allylic alcohols, ketonization of alcohols and diols, and oxidation cleavage of 1,2-diols and olefins. *J Org Chem*, 1988, 53(15): 3587~3593
- 7 Bortolini O, Conte V, Furia F D, et al. Metal catalysis in oxidation by peroxides. Molybdenum- and tungsten-catalyzed oxidations of alcohols by diluted hydrogen peroxide under phase-transfer conditions. *J Org Chem*, 1986, 51(14): 2661~2663
- 8 Bortolini O, Campestrini S, Furia F D, et al. Metal catalysis in oxidation by peroxides anionic molybdenum-piccolinate *N*-oxido-peroxo complex: an effective oxidation of primary and secondary alcohols in nonpolar solvent. *J Org Chem*, 1987, 52(24): 5467 ~ 5469
- 9 Zennaro R, Pinna F, Strukul G, et al. A possible molecular pathway for the catalytic oxidation of secondary alcohols to ketones with hydrogen peroxide using platinum(II) complexes as catalysts. *J Mol Catal*, 1991, 70(3): 269~275
- 10 Venturello C, Gambaro M. Selective oxidation of alcohols and aldehydes with hydrogen peroxide catalyzed by methyltriethylammonium tetrakis (oxodiperoxotungsto) phosphate (3-) under two phase conditions. *J Org Chem*, 1991, 56(20): 5924~5931
- 11 Sato K, Aoki M, Noyori R, et al. Organic solvent-, and halide-free oxidation of alcohols with aqueous hydrogen peroxide. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(50): 12386~12387
- 12 Sato K, Aoki M, Takagi J, et al. A practical method for alcohol oxidation with aqueous hydrogen peroxide under organic solvent- and halide-free conditions. *Bull Chem Soc Jpn*, 1999, 72(10): 2287~2306
- 13 Dickman M H, Pope M T. Peroxo and superoxo complexes of chromium, molybdenum and tungsten. *Chem Rev*, 1994, 94(3): 569~584
- 14 石晓波, 李春根, 巫生华, 等. 草酸二过氧合钨酸铵的制备及晶体结构. *科学通报*, 1994, 39(17): 1572~1574

(2002-05-27 收稿, 2002-08-26 收修改稿)