

钨过氧酸盐离子液体催化过氧化氢氧化苯甲醇制苯甲酸

孙晓云^{a,b,c} 李 静^c 岳 爽^c 杜艳芳^c 臧树良^{c*}(^a华东师范大学化学系 上海 2000621; ^b沈阳航空航天大学理学院 沈阳 100136;^c辽宁大学稀散元素化学研究所 沈阳 110036)

摘 要 用甲基三辛基氯化铵和钨酸钠一步法合成甲基三辛基季铵钨酸盐离子液体 $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3]_2\text{W}_2\text{O}_{11}$, 以该离子液体为催化剂, 在无反应溶剂条件下催化过氧化氢氧化苯甲醇生成苯甲酸。考察了反应温度、催化剂用量以及氧化剂过氧化氢用量对苯甲酸产率的影响。确定优化条件: 反应温度 70 ℃, 苯甲醇用量 5 mmol, 催化剂用量是底物的 0.4% (摩尔分数), 30% 过氧化氢用量 2 mL, 苯甲醇的转化率可达 99%, 苯甲酸选择性为 98%。该方法具有反应条件温和、产率高和选择性好的优点。

关键词 离子液体, 苯甲醇, 苯甲酸, 氧化反应

中图分类号: O616

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2013)04-0394-04

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2013.20309

醇氧化制备相应羧酸常用氧化剂有传统氧化剂 KMnO_4 、 MnO_2 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 NaOCl 、 $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和洁净氧化剂 O_2 和 H_2O_2 等^[1-4]。其中传统氧化剂存在氧化剂用量大、产生污染物多等缺点。 O_2 虽然洁净, 但存在氧化产物的选择性差、副产物多, 且需要在溶剂中进行等缺点^[5-6]。而 H_2O_2 则因其价格低廉, 不产生污染物等优点, 被广泛用于多种有机氧化反应中。

近年来, 由于离子液体具有无饱和蒸汽压、性质稳定和易回收等优点, 被广泛用于有机合成的溶剂或催化剂以及萃取剂等研究领域^[7-9]。2009 年苏策等^[10]在离子液体 $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$ 中, DMSO 与 Ac_2O 作用下, 将伯和仲醇分别氧化成相应醛或酮, 伯醇的氧化转化率很高。2011 年 Oda 等^[11]以 Cs_2CO_3 为催化剂, 1-丁基-3-甲基咪唑和 $(\text{BMI-PF}_6)/\text{PhCF}_3$ 等系列离子液体为溶剂催化氧化苯甲醇, 在 105 ℃, 反应 20 h, 苯甲醇转化率可达 90%, 虽然转化率较高, 但由于反应温度较高, 副产物较多。

在催化氧化苯甲醇的反应中, 大部分还是使用传统的金属化合物催化剂^[12-15]。2006 年, 许寒雷等^[16]使用十六烷基三甲基硅钨杂多酸铵为催化剂, 以 H_2O_2 为氧化剂由苯甲醇制苯甲酸, 在 90 ℃、反应 20 h, 苯甲酸产率可达 85.9%。传统苯甲醇的催化 H_2O_2 氧化制苯甲酸的反应, 存在反应温度高、反应时间长、需要助催化剂及有机反应溶剂等缺点^[17-19]。为此, 本文以合成的离子液体 $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3]_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ 为催化剂, H_2O_2 为氧化剂, 在无有机溶剂的条件下, 催化苯甲醇选择性氧化生成苯甲酸。该反应体系具有反应条件温和、苯甲酸产率高、选择性好和无有机溶剂污染等优点。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Nicolet 5700 FT-IR 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司), Mercury-Vx 300 型核磁共振仪(美国 Varian 公司), Varian CP-3800 型气相色谱仪(美国 Varian 公司), FLASH EA1112 型元素分析仪(美国 Thermo 公司)。苯甲醇、苯甲醛、苯甲酸、 H_2O_2 (30% 水溶液) 均为分析纯试剂, 国药集团化学试剂有限公司, 甲基三辛基氯化铵(99%), 上海百灵威化学技术有限公司。

1.2 离子液体的制备

按文献[20]方法, 将 5.43 g (16.46 mmol) $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 30 mL 水中, 加入 18 mL 30% H_2O_2 , 生成黄色溶液, 再滴加 6 mol/L 稀盐酸至溶液 pH 值约 2~3 变为无色。再将 6.65 g (16.46 mmol)

2012-07-12 收稿, 2012-10-16 修回

国家自然科学基金(21071073, 21101084)、辽宁省科技厅博士启动基金(20111036)、辽宁大学青年科研基金(2010LDQN18)资助项目

通讯联系人: 臧树良, 教授; Tel/Fax: 024-62202006; E-mail: slzang@lnpu.edu.cn; 研究方向: 稀散元素

1-甲基-3-辛基氯化铵水溶液,滴加到上述溶液中,室温强力搅拌 2 h。反应后,将上层液体倒掉,下层粘稠液体用 CH_2Cl_2 洗涤 3 次后,30 ℃ 旋转蒸发除残余溶剂得到淡黄色高粘度的离子液体。

1.3 离子液体的表征

元素分析(理论值)/%: C 48.082 (47.13), H 9.772 (8.92), N 2.417 (2.20)。FTIR, $\sigma_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 924.77 ($\nu(\text{W}=\text{O})$), 844.81 ($\nu(\text{O}-\text{O})$), 707.92 ($\nu_{\text{asym}}(\text{W}_2\text{O})$), 606.21 ($\nu_{\text{sym}}[\text{W}(\text{O}_2)]$), 520.43 ($\nu_{\text{asym}}[\text{W}(\text{O}_2)]$), 与文献^[20]结果一致。 ^1H NMR(400 MHz, DMSO), δ : 0.845, 0.868 (d, $J=6.9$ Hz, 9H), 1.265 (s, 30H), 1.599 (s, 6H), 3.055 (s, 3H), 3.210 (s, 6H)。无其它杂质峰,可确定阳离子为 $[(\text{CH}_3)\text{N}(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3]^+$ 。

1.4 催化反应操作

在特制反应瓶中,加入 5 mmol 苯甲醇(约 0.52 mL)和 20 μmol 催化剂,磁力搅拌下缓慢加入 2 mL 的 30% H_2O_2 。置 70 ℃ 水浴加热,在磁子转数不低于 1000 r/min 搅拌回流反应 8 h。冷却后取反应液进行气相色谱(GC)分析。气相色谱条件:Varian 8762 30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 1.0 μm 毛细管柱,进样口温度 250 ℃,分流比 20;氢火焰检测器(FID),温度 280 ℃,程序升温:初始温度:120 ℃,保持 2 min;以 10 ℃/min 升温至 180 ℃,保持 1 min;再以 20 ℃/min 升温至 230 ℃,保持 10 min。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对苯甲酸产率的影响

在苯甲醇用量 5 mmol、催化剂用量 10 μmol 、 H_2O_2 用量 15 mmol 时,考察了反应温度(30、40、50、60 和 70 ℃)对苯甲酸产率的影响,结果如图 1 所示。室温反应时,苯甲醇只被氧化成苯甲醛,未生成苯甲酸,且苯甲醛的产率很低。当温度升至 50 ℃ 时苯甲醛产率升高,有部分苯甲醛转化为苯甲酸;当反应温度为 60 ℃ 时苯甲酸产率大于苯甲醛,当升至 70 ℃ 时苯甲酸成为主要产物。可见升高温度,有利于苯甲醛进一步氧化为苯甲酸。故确定 70 ℃ 为适宜反应温度。

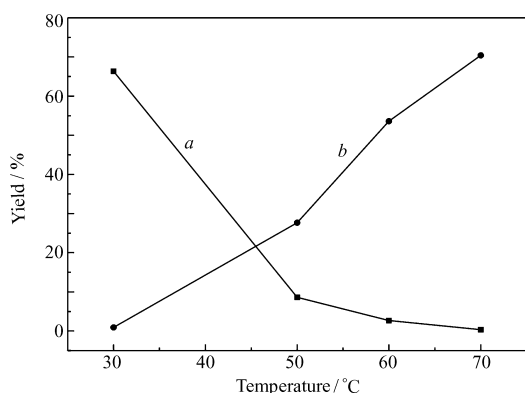


图 1 温度对苯甲酸产率的影响

Fig.1 Effect of reaction temperature on the yield of benzoic acid

a. benzaldehyde; b. benzoic acid

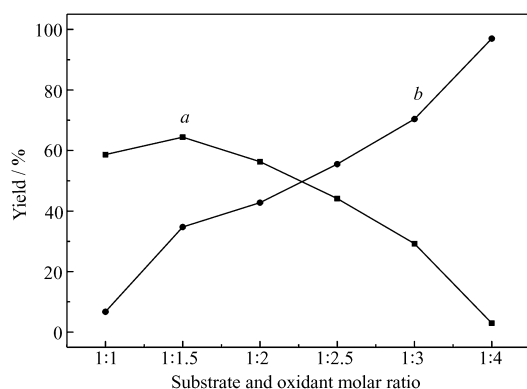


图 2 氧化剂量对苯甲酸产率的影响

Fig.2 Effect of the amount of H_2O_2 on the yield of benzoic acid

a. benzaldehyde; b. benzoic acid

2.2 过氧化氢用量对苯甲酸产率的影响

在反应温度 70 ℃、底物苯甲醇为 5 mmol、催化剂为底物 0.2% 条件下,考察了底物与 H_2O_2 摩尔比为 1:1 ~ 1:4 范围内, H_2O_2 用量对苯甲酸产率的影响,结果如图 2 所示。当 H_2O_2 与苯甲醇的摩尔比为 1:1 时,苯甲酸的产率很低,随 H_2O_2 用量增加苯甲酸的产率迅速提高。当苯甲醇与 H_2O_2 的摩尔比为 1:4 时,苯甲醛基本全部转化为苯甲酸且产率最高。故确定 H_2O_2 用量为 20 mmol(2 mL 30% H_2O_2)。

2.3 催化剂用量对苯甲酸产率的影响

在反应温度 70 ℃,苯甲醇用量 5 mmol, $n(\text{底物}):n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1:4$ 条件下,考察了催化剂用量为底物的 0.1% ~ 0.8% 范围内,催化剂用量对苯甲酸产率的影响,结果如图 3 所示。随着催化剂用量增加苯甲

酸产率升高,选择性升高。催化剂用量(摩尔分数)从底物的0.2%增加至0.8%时,苯甲醇的转化率变化不大,而选择性增加。催化剂用量为底物的0.2%与0.4%时,虽然苯甲醇的转化率变化不大,但是选择性升高。故确定催化剂最佳用量为底物的0.4%。

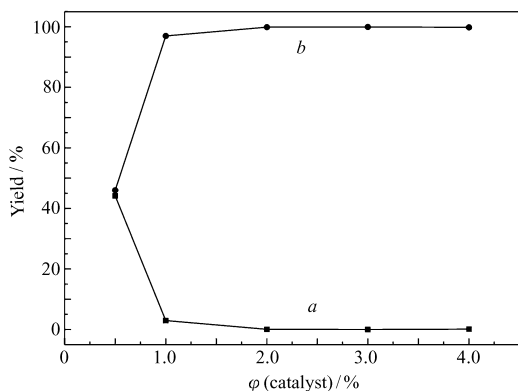


图3 催化剂量对苯甲酸产率的影响

Fig. 3 Effect of catalyst molar fraction on the yield of benzoic acid

a. benzaldehyde; b. benzoic acid

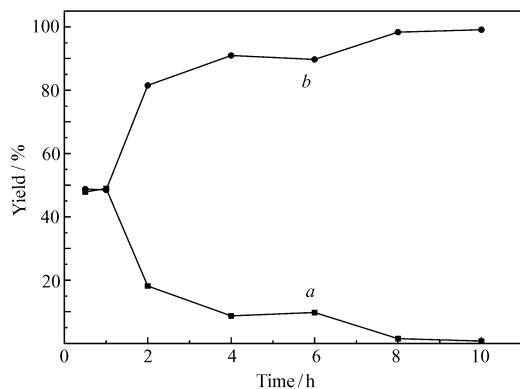


图4 反应时间对苯甲酸产率的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on the yield of benzoic acid

a. benzaldehyde; b. benzoic acid

2.4 反应时间对苯甲酸产率的影响

在温度70℃,底物苯甲醇用量5 mmol,催化剂用量为底物的0.4%,30% H₂O₂用量2 mL,即 $n(\text{底物}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:4$ 的反应条件下,考察了苯甲酸产率随反应时间的变化,结果如图4所示。反应到1 h时,苯甲醇的主要氧化产物为苯甲醛,而且苯甲酸的生成速率无明显改变。当反应进行到2 h时苯甲醛被H₂O₂继续氧化成苯甲酸,苯甲酸产率明显升高,苯甲醛相应减少。随反应的进行苯甲酸产率缓慢上升,直到反应8 h时产率达最大值98%,再延长到10 h产率几乎不变,苯甲醇几乎完全氧化为苯甲酸。

3 结 论

用离子液体[(CH₃)N(n-C₈H₁₇)₃]₂W₂O₁₁催化氧化苯甲醇,考察了反应温度、氧化剂量以及催化剂对苯甲醇氧化生成苯甲酸的影响。确定最优的反应条件为:反应温度70℃,苯甲醇用量5 mmol,30% H₂O₂用量2 mL,催化剂量为苯甲醇的0.4%,反应8 h,苯甲醇转化率大于99%,选择性为98%。研究表明,离子液体[(CH₃)N(n-C₈H₁₇)₃]₂W₂O₁₁对苯甲醇有很好的催化效果。

参 考 文 献

- [1] Alagiri K, Prabhu K R. Efficient Synthesis of Carbonyl Compounds; Oxidation of Azides and Alcohols Catalyzed by Vanadium Pentoxide in Water Using *tert*-Butylhydroperoxide[J]. *Tetrahedron*, 2011, **67**(44): 8544-8551.
- [2] Kandepi K M V V, Cardoso K J M S, Royo C B. *N*-Heterocyclic Carbene-Based Molybdenum and Tungsten Complexes as Efficient Epoxidation Catalysts with H₂O₂ and *tert*-Butyl[J]. *Catal Lett*, 2010, **136**: 222-227.
- [3] Didik P, Hamzah F, Zainab R, *et al.* Tungsten Oxides-Containing Titanium Silicalite for Liquid Phase Epoxidation of 1-Octene with Aqueous Hydrogen Peroxide[J]. *Catal Lett*, 2009, **128**: 177-182.
- [4] Jiang P P, Chen M, Dong Y M, *et al.* Novel Two-Phase Catalysis with Organometallic Compounds for Epoxidation of Vegetable Oils by Hydrogen Peroxide[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2010, **87**(1): 83-91.
- [5] Nishimura T, Tomoaki O, Kouichi O, *et al.* Palladium(II)-Catalyzed Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones by Molecular Oxygen[J]. *J Org Chem*, 1999, **64**(18): 6750-6755.
- [6] Arend I W C E, Sheldon R A. Recent Developments in Selective Catalytic Epoxidation with H₂O₂[J]. *Top Catal*, 2002, **19**(1): 133-141.
- [7] WANG Li, LIU Dan, ZHU Xiangqin, *et al.* Acidic Ionic Liquid Benzene Catalytic Oxidation of Methanol Synthesis Benzaldehyde[J]. *Ind Catal*, 2007, **15**(10): 27-30 (in Chinese).
- 王利, 刘丹, 朱香芹, 等. 酸性离子液体中苯甲醇催化氧化合成苯甲醛[J]. *工业催化*, 2007, **15**(10): 27-30.
- [8] Nan J, Arthur J R. Vanadium-catalyzed Selective Aerobic Alcohol Oxidation in Ionic Liquid [bmim]PF₆[J]. *Tetrahedron Lett*, 2007, **48**(2): 273-276.

- [9] Zhan G W, Huang J L, Du M M, *et al.* Liquid Phase Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde with Novel Uncalcined Bioreduction Au Catalysts; High Activity and Durability[J]. *Chem Eng J*, 2012, **187**: 232-238.
- [10] SU Ce, HAN Lijuan, ZHANG Lei, *et al.* Ionic Liquid [Bmim]PF₆ Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones Reaction [J]. *Chem Reag*, 2009, **31**(7): 545-547 (in Chinese).
苏策, 韩丽娟, 张磊, 等. 离子液体[Bmim]PF₆中醇氧化成醛酮的反应研究 [J]. 化学试剂, 2009, **31**(7): 545-547.
- [11] Oda Y, Hirano K, Satoh T, *et al.* A Remarkable Effect of Ionic Liquids in Transition-metal-free Aerobic Oxidation of Benzylic Alcohols[J]. *Tetrahedron Lett*, 2011, **52**(41): 5392-5394.
- [12] SHAO Lili, WANG Wenjuan, PENG Huiqi, *et al.* Ionic Liquid Phase Transfer Cyclohexene by Catalyzed Oxidation of Cyclohexyl Ketone[J]. *Mol Catal*, 2007, **21**(6): 520-524 (in Chinese).
邵丽丽, 王雯娟, 彭慧琦, 等. 离子液体相转移催化环己醇氧化制备环己酮[J]. 分子催化, 2007, **21**(6): 520-524.
- [13] Rezaeifard A, Jafarpour M, Naeimi A. A Practical Innovative Method for Highly Selective Oxidation of Alcohols in Neat Water Using Water-insoluble Iron and Manganese Porphyrins as Reusable Heterogeneous Catalysts[J]. *Catal Commun*, 2011, **16**(1): 240-244.
- [14] Pourali A R, Tabaeen M, Nazifi S M R. A Novel and Selective Oxidation of Benzylic Alcohols with Polymer-supported Periodic Acid under Mild Aprotic Conditions[J]. *Chinese Chem Lett*, 2012, **23**(1): 21-24.
- [15] Pina C D, Falletta E, Rossi M. Highly Selective Oxidation of Benzylalcohol to Benzaldehyde Catalyzed by Bimetallic Gold Copper Catalyst[J]. *J Catal*, 2008, **260**(2): 384-386.
- [16] XU Hanlei, LIANG Deyi. Catalysis of Amine Hexadecane Trimethyl SiW Heteropoly Acid on the Oxidation of Phenyl Methanol to Phenyl Carboxylic Acid with Hydrogen Peroxide[J]. *Sci-Tech Inf Dev Econ*, 2006, **16**(5): 176-177 (in Chinese).
许寒雷, 梁德义. 十六烷基三甲基硅钨杂多酸催化过氧化氢氧化苯甲醇制苯甲酸[J]. 科技情报开发与经济, 2006, **16**(5): 176-177.
- [17] Choudhary V R, Jha R, Jana P. Solvent-free Selective Oxidation of Benzyl Alcohol by Molecular Oxygen over Uranium Oxide Supported Nano-gold Catalyst for the Production of Chlorine-free Benzaldehyde[J]. *Green Chem*, 2007, **9**(3): 267-272.
- [18] Dimitratos N, Sanchez J A L, Morgan D, *et al.* Solvent Free Liquid Phase Oxidation of Benzylalcohol Using Au Supported Catalysts Prepared Using a Sol Immobilization Technique[J]. *Catal Tod*, 2007, **122**(3/4): 317-324.
- [19] YAN Hongyan, LIU Chunsheng, LUO Genxiang. Preparation of Benzoic Acid via H₂O₂ Catalytic Oxidation of Benzyl Alcohol[J]. *Sci Technol Chem Ind*, 2004, **12**(2): 33-35 (in Chinese).
严红燕, 刘春生, 罗根祥. 过氧化氢催化氧化苯甲醇制苯甲酸[J]. 化工科技, 2004, **12**(2): 33-35.
- [20] Zhu W S, Zhu G P, Li H M, *et al.* Oxidative Desulfurization of Fuel Catalyzed by Metal-based Surfactant-type Ionic Liquids [J]. *J Mol Catal A*, 2011, **347**(1): 8-14.

Methyltri-*n*-octylammonium Peroxotungstate Ionic Liquid Catalized Hydrogen Peroxide Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzoic Acid

SUN Xiaoyun^{a,b,c}, LI Jing^c, YUE Shuang^c, DU Yanfang^c, ZANG Shuliang^{c*}

(^aDepartment of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China;

^bCollege of Science, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China;

^cInstitute of Rare and Scattered Elements Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Abstract An ionic liquid methyltri-*n*-octylammonium peroxotungstate [(CH₃)N(*n*-C₈H₁₇)₃]₂W₂O₁₁ was synthesized *via* an one-step process using methyl trioctyl ammonium chloride [(CH₃)N(*n*-C₈H₁₇)₃]Cl and sodium tungstate as precursors. The oxidation of benzyl alcohol to benzoic acid by H₂O₂ was studied using the obtained ionic liquid as catalyst under solvent-free condition. The optimized reaction conditions are: the amount of benzyl alcohol substrate is 5.0 mmol, the molar fraction of ionic liquid catalyst to the substrate is 0.4%, the amount of hydrogen peroxide is 20.0 mmol and the reaction temperature is 70 °C. Under these optimized conditions, the conversion of benzyl alcohol can reach 99% while the selectivity is over 98%. The advantages of this reaction include solvent free, mild reaction conditions, high yield and selectivity of target product.

Keywords ionic liquid, benzyl alcohol, benzoic acid, oxidation