

# 杂多酸催化环己烯氧化合成己二酸

李华明<sup>a\*</sup> 纪明慧<sup>a</sup> 林海强<sup>b</sup> 舒火明<sup>a</sup> 邢福标<sup>a</sup> 陈曼莉<sup>a</sup>

(<sup>a</sup>海南师范学院化学系 海口 571158; <sup>b</sup>厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门)

**摘要** 以 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作氧化剂, 二元羧酸或 8-羟基喹啉等作助剂, 考察了杂多酸催化环己烯氧化合成己二酸的活性, 讨论了催化剂和助剂对反应的影响。结果表明, 钨磷酸在环己烯氧化合成己二酸的过程中显示了较高的催化活性。8-羟基喹啉作助剂时, 己二酸的收率最高, 反应 6 h, 己二酸的收率可达 75.0%; 草酸作助剂时, 反应的最佳条件为,  $n(\text{环己烯}) : n(\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) : n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 : 1 : 1 : 538$ , 反应温度为 92 °C, 反应时间为 6 h, 己二酸的收率可达 70.1%。十六烷基三甲基溴化铵、溴代十六烷基吡啶作相转移催化剂时, 己二酸的收率也较高, 反应 6 h, 己二酸的收率分别为 73.1% 和 71.6%。对钨磷酸催化环氧环己烷、反-1, 2-环己二醇氧化合成己二酸的活性也进行了研究。

**关键词** 环己烯, 催化氧化, 过氧化氢, 杂多酸, 己二酸

中图分类号: O643; O621

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2003)06-0570-04

己二酸是工业上最重要的二元羧酸, 它是制备尼龙-66 等化工产品的原料和中间体。目前, 工业上制备己二酸的方法采用的是两步法, 该方法由于要使用强腐蚀性的硝酸, 因此, 设备腐蚀较为严重, 并有大量的 N<sub>2</sub>O 等副产物产生, 对环境造成严重污染。因此, 发展新的合成路线就变得很有必要了<sup>[1]</sup>。最近, 以环己烯原料, 直接合成己二酸的绿色合成路线逐渐引起人们的注意。Noyori 等<sup>[2~4]</sup>报道了在相转移催化剂的作用下, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 催化环己烯氧化合成己二酸的活性较高。邓友全等<sup>[5~8]</sup>报道了以 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O/有机酸配体为催化剂, 用 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化环己烯合成己二酸, 其收率可达 93%~95%。但是, 目前所报道的催化剂主要为 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O。Ishii 等<sup>[9]</sup>曾报道杂多酸在叔丁醇中能催化环己烯氧化合成己二酸; 但在水溶液中有关的研究却很少有报道<sup>[10]</sup>。本文报道了在不使用有机溶剂的情况下, 以 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为氧化剂, 二元羧酸或 8-羟基喹啉等作为助剂, 考察了杂多酸催化环己烯氧化合成己二酸的活性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

钨磷酸(H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·nH<sub>2</sub>O, 分析纯, 浙江湖州菱湖食品化工厂), 钼磷酸(H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·nH<sub>2</sub>O, 分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司), 钨硅酸(H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·nH<sub>2</sub>O, 分析纯, 上海恒信化学试剂有限公司), 在 200 °C 处理 16 h, 经 IR、TG-DTA 分析, 钨磷酸、钼磷酸、钨硅酸不含结晶水。环己烯(化学纯, 上海试剂一厂), 蒸馏后放入冰箱中保存备用。钨酸(H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>), 钨酸铵{(NH<sub>4</sub>)<sub>5</sub>H<sub>5</sub>[H<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O}, 钼磷酸铵[(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>], 钨磷酸铵[(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·3H<sub>2</sub>O], 钨硅酸钠(Na<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·20H<sub>2</sub>O), 钼酸钠(Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 草酸, 丁二酸, 戊二酸, 己二酸, 壬二酸, 癸二酸, 乳酸, 苯甲酸, L(+)-抗坏血酸, 对氨基苯磺酸, 酒石酸, D, L-苹果酸, 8-羟基喹啉, 环氧环己烷, 反-1, 2-环己二醇均为市售分析纯试剂。丙二酸, 十六烷基三甲基溴化铵[CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br], 溴代十六烷基吡啶(π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NC<sub>16</sub>H<sub>33</sub>Br)均为市售化学纯试剂。

Avatar 360 型 FT-IR 仪(美国 Nicolet 公司), KBr 压片。XT5 型显微熔点测定仪(北京市科仪电光

2003-01-27 收稿, 2003-04-22 修回

海南省自然科学基金(29902)和海南省教育厅科研基金(Hjkj200219)资助项目

通讯联系人: 李华明, 男, 1965 年生, 副教授; E-mail: lihmchina@sohu.com; 研究方向: 催化化学

仪器厂)。

## 1.2 实验方法

向 250 mL 的三颈烧瓶中加入 1 mmol 的催化剂, 1 mmol 的助剂, 55 mL 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 室温下磁力搅拌 10 min, 加入 10.5 mL (100 mmol) 环己烯, 在温度为 50 ~ 60 °C 下搅拌 1 h, 然后将温度升至 92 °C 左右搅拌回流 6 h。将反应得到的均相透明溶液冷却至 0 °C, 放置 24 h, 滤出结晶, 用 30 mL 冰水洗涤 3 次, 真空干燥后称重, 以此计算产物的收率(分离收率)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物的鉴定

以  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  作催化剂, 加入适量的草酸作为助剂, 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  作氧化剂氧化环己烯, 所得产物经真空干燥后测定其红外光谱和熔点。结果表明, 产物的红外光谱图和己二酸标准样的红外光谱图非常吻合, 因此, 可以确定产物为己二酸。在大多数情况下, 产物的熔点为 150 ~ 152 °C, 和己二酸的文献值 (152 °C)<sup>[11]</sup> 非常接近, 这说明所得产物纯度较高。

### 2.2 催化剂对环己烯氧化合成己二酸的影响

表 1 列出了在没有有机溶剂存在下, 以 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  作氧化剂, 草酸作助剂, 考察了催化剂对环己烯氧化合成己二酸的影响。从表中结果可以看出, 在 92 °C 反应 6 h, 己二酸的收率可达 70.1%, 所得产物纯度较高; 钨酸铵作催化剂的活性也较高; 钨酸作催化剂时活性较低, 尽管钨酸不溶于水, 但钨酸很容易溶于 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  中, 因此, 钨酸作催化剂并不影响己二酸的纯度。以有机溶剂为反应介质, 在环己烯氧化合成己二酸的反应中, 钨酸的催化活性高于钨磷酸<sup>[9]</sup>; 这一结果和本文的结果有所不同, 说明溶剂对催化剂的活性影响非常重要。钼磷酸铵作催化剂也有较高的催化活性, 但产物的纯度不是太高。在本实验条件下, 钨硅酸、钼磷酸、钨磷酸铵、钨硅酸钠、钼酸钠没有催化活性。

表 1 催化剂对环己烯氧化合成己二酸的影响  
Table 1 Catalytic oxidation of cyclohexene to adipic acid

Entry	Catalyst	Yield/ %	Entry	Catalyst	Yield/ %
1	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	70.1	6	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	0.0
2	$(\text{NH}_4)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	62.8	7	$(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.0
3	$\text{H}_2\text{WO}_4$	21.1	8	$\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	0.0
4	$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	51.6*	9	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.0
5	$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	0.0			

Reaction conditions: 100 mmol cyclohexene, 1 mmol catalyst, 1 mmol  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 55 mL 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $t$ : 92 °C, Time = 6 h. \* unrecrystallized.

### 2.3 助剂对环己烯氧化合成己二酸的影响

以钨磷酸为催化剂, 考察了助剂对环己烯氧化合成己二酸的影响, 结果如表 2 所示。从表中可以看出, 未加助剂时, 己二酸的收率只有 52.5% (Entry 17); 用草酸, 丙二酸, 丁二酸, 戊二酸, 壬二酸, 癸二酸等二元酸作助剂时, 己二酸的收率都比较高 (Entry 1, 2, 3, 4, 5, 6)。其中, 丁二酸作助剂时, 己二酸的收率最高, 随着二元酸碳原子数的增加, 酸性逐渐减弱, 己二酸的收率与助剂的碳原子数没有明显的递变关系, 这一结果和文献<sup>[8]</sup> 结果有所不同。在  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  催化环己烯氧化合成己二酸的过程中, 随着二元酸助剂碳原子数的增加, 己二酸收率逐渐下降, 其可能的原因为:  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  水溶液的酸性较弱, 酸性助剂的加入有利于己二酸的生成。而本文所采用的催化剂钨磷酸本身就具有非常强的酸性, 酸性助剂的加入对酸性的影响并不十分明显。以吡啶 3, 4 二羧酸, 乳酸, 苯甲酸, L(+)-抗坏血酸, 对氨基苯磺酸作助剂时 (Entry 7, 8, 9, 10, 11), 己二酸收率也有一定程度的增加; 以酒石酸, D, L-苹果酸作助剂时 (Entry 12, 13), 己二酸的收率要比未加助剂时的收率有所降低。对于二元酸助剂的作用, 目前仍在进一步研究中。初步研究表明, 二元酸的加入, 增加了环己烯在水相中的溶解度, 有利于环己烯和催化剂的充分接触, 从而提高了己二酸的收率。

表2 助剂对  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  催化环己烯氧化合成己二酸活性的影响Table 2 The effect of cocatalysts on the activity of  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  in oxidation of cyclohexene to adipic acid

Entry	Cocatalyst	Yield/ %	Entry	Cocatalyst	Yield/ %
1	Oxalic acid	70.1	10	L(+)-Ascorbic acid	64.6
2	Malonic acid	71.4	11	<i>p</i> -Aminobenzene sulfonic acid	57.7
3	Succinic acid	73.9	12	Tartaric acid	42.8
4	Glutaric acid	73.6	13	<i>D, L</i> -Malic acid	35.8
5	Azelaic acid	71.6	14	8-Hydroxyquinoline	75.0
6	Sebacic acid	71.9	15	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}^*$	73.1
7	Pyridine 3, 4-dicarboxylic acid	69.1	16	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}^*$	71.6
8	Lactic acid	72.5	17	—	52.5
9	Benzoic acid	68.5			

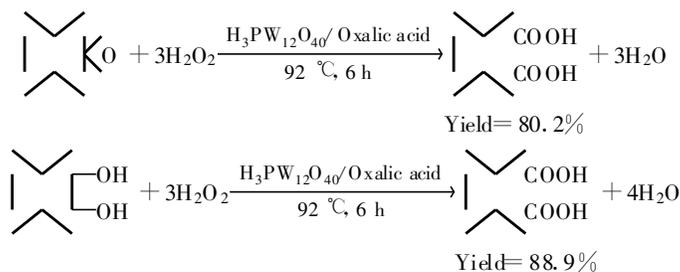
Reaction conditions: 100 mmol cyclohexene, 1 mmol  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , 1 mmol cocatalyst, 55 mL 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $t=92^\circ\text{C}$ , Time: 6 h. \*0.1 mmol.

以8-羟基喹啉作助剂时,己二酸的收率最高(Entry 14),反应6 h,己二酸的收率可达75.0%,文献研究结果表明<sup>[12]</sup>,在水溶液中,钨磷酸和8-羟基喹啉可生成不溶于水的化合物;本文研究结果表明,该化合物能够溶于30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 中。因此,8-羟基喹啉助剂的加入,并不影响己二酸的纯度。8-羟基喹啉的作用在于,它能够影响催化剂和反应物的配位情况,有利于催化剂和反应物的配位,促进了反应的进行。

以少量的  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ ,  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ (相对于反应物而言,摩尔分数为0.1%)作相转移催化剂(Entry 15、16),钨磷酸为催化剂,考察了相转移催化剂对环己烯氧化合成己二酸的影响。结果表明,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$  和  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$  为相转移催化剂时,己二酸的收率分别可达73.1%和71.6%。

## 2.4 反应机理

对于  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  催化环己烯氧化合成己二酸的反应机理, Noyori 等<sup>[2]</sup>认为,反应经历了烯烃的环氧化、1,2-二醇的氧化、Baeyer-Villiger 氧化等几个基本过程,反应的可能中间体有环氧环己烷,反-1,2-环己二醇等,但该文献并未给出直接的证据。为了对钨磷酸催化环己烯氧化合成己二酸的反应机理有一个初步的了解,本文研究了杂多酸催化环氧环己烷、反-1,2-环己二醇氧化的可能性。结果表明,钨磷酸在环氧环己烷、反-1,2-环己二醇氧化合成己二酸的过程中也显示了较高的催化活性,反应6 h,己二酸的收率分别可达80.2%和88.9%。这说明在钨磷酸催化环己烯氧化合成己二酸的过程中,反应有可能生成了环氧环己烷,反-1,2-环己二醇等中间体。



上述研究结果表明,钨磷酸催化环己烯氧化合成己二酸是一种环境友好的、高效的催化氧化体系。

## 参 考 文 献

- 1 Perego C, Bellussi G. *CATTECH*[J], 2000, 4(1): 4
- 2 Sato K, Aoki M, Noyori R. *Science*[J], 1998, 281: 1 646
- 3 Reed S M, Hutchison J E. *J Chem Edu*[J], 2000, 77(12): 1 627
- 4 GONG Hong(宫红), JIANG Heng(姜恒), LI Zhen-Bo(吕振波). *Chem J Chin Univ*(高等学校化学学报)[J], 2000, 21(7): 1 121
- 5 Deng Y Q, Ma Z F, Wang K, et al. *Green Chem*[J], 1999: 275
- 6 MA Zu-Fu(马祖福), DENG You-Quan(邓友全), WANG Kun(王坤), et al. *Chemistry*(化学通报)[J], 2001,

- 62(2): 116
- 7 Jiang H, Gong H, Yang Z H, *et al.* *React Kinet Catal Lett* [ J ], 2002, 75(2): 315
- 8 GONG Hong(宫红), YANG Zhong-Hua(杨中华), JIANG Heng(姜恒), *et al.* *Chin J Catal* (催化学报) [ J ], 2002, 23(2): 182
- 9 Oguchi T, Ura T, Ishii Y, *et al.* *Chem Lett* [ J ], 1989: 857
- 10 LI Hua-Ming(李华明), JI Ming-Hui(纪明慧), LIN Hai-Qiang(林海强), *et al.* In: LI Hua-Ming(李华明)Chief Edr(主编). *The Progress of Biotechnology, Metal Complexes and Catalysis*(生物技术、金属络合物和催化新进展) [ M ]. Beijing(北京): Chinese Science & Culture Press(中国科学文化出版社), 2002: 56
- 11 WANG Chang-You(王常有), LI Zhong(李忠). In: Editorial Committee of the Encyclopaedia of Chemical Industry(化工百科全书编辑委员会) Edr(编). *Encyclopaedia of Chemical Industry* (化工百科全书), Vol. 7(第 7 卷) [ M ]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1994: 853
- 12 Attanasio D, Bonamico M, Fares V, *et al.* *J Chem Soc Dalton Trans* [ J ] 1990: 3 221

## Catalytic Oxidation of Cyclohexene to Adipic Acid over Heteropolyacids

LI Hua-Ming<sup>a\*</sup>, JI Ming-Hui<sup>a</sup>, LIN Hai-Qiang<sup>b</sup>, SHU Huo-Ming<sup>a</sup>, XING Fu-Biao<sup>a</sup>, CHEN Man-Li<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, Hainan Normal University, Haikou 571158;

<sup>b</sup>State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface,

Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen)

**Abstract** The oxidation of cyclohexene to adipic acid catalyzed by heteropolyacids has been investigated, using 30% aqueous hydrogen peroxide as an oxidant, and dicarboxylic acids or 8-hydroxyquinoline as cocatalyst. Adipic acid in yield up to 75.0% was obtained in 6 h, in the presence of 8-hydroxyquinoline. When oxalic acid was used as cocatalyst in condition of 92 °C, 6 h,  $n(\text{cyclohexene}) : n(\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) : n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 : 1 : 538$ , the yield of adipic acid was 70.1%. When cetyltrimethyl ammonium bromide or cetylpyridinium bromide was used as phase transfer catalyst, the yield of adipic acid was 73.1% and 71.6% respectively. Catalytic oxidation of cyclohexene oxide or trans-1, 2-cyclohexanediol to adipic acid over tungtophosphoric acid were also carried out in order to confirm the reported mechanism of the reaction.

**Keywords** cyclohexene, catalytic oxidation, hydrogen peroxide, heteropoly acid, adipic acid