

文章编号: 1671-6833(2015)06-0010-04

TEMPO 催化环己醇合成环己酮的研究

章亚东, 马金玲

(郑州大学 化工与能源学院 河南 郑州 450001)

摘 要: 建立了由 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)、NaClO 与 NaBr 所组成的无金属催化体系,催化氧化环己醇合成环己酮。探讨了反应时间、pH 值、催化剂用量以及溶剂用量等对反应的影响,得出了适宜的合成条件:环己醇用量为 0.3 g,TEMPO 用量为 0.005 g,NaBr 用量为 0.03 g,NaClO 用量为 0.45 g,CH₂Cl₂ 用量为 7 mL,pH 值为 9.1,反应时间为 1 h。在该条件下进行 3 次平行实验,测得环己醇平均转化率为 88.2%,环己酮平均收率可达 87.3%。

关键词: 环己醇; 环己酮; 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基

中图分类号: TQ234.21

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1671-6833.2015.06.003

0 引言

在有机合成反应中,环己醇氧化合成环己酮是用途非常广泛的官能团转换反应^[1]。在环己醇合成环己酮的反应中,传统上使用的氧化剂主要为铬酸盐^[2]、氧化锰^[3]和氧化钨^[4]等,此类氧化剂不仅污染环境,而且也给操作过程带来潜在危险。后来,过氧化氢^[5-6]作为一种绿色氧化剂,成为此领域研究的热点。由于过氧化氢单独使用时氧化能力较弱,需使用催化剂来提高其氧化能力。其中使用较多,效果显著的是杂多酸(盐)催化剂^[7-9]。然而杂多酸作为一种小分子催化剂,实验结束后溶于反应体系中,难以回收。因此,在大规模的工业生产中,不仅浪费了大量的催化剂,同时造成了严重的金属离子污染。

2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)作为一种有机小分子催化剂,能将醇选择性地氧化为相应的羰基化合物,是一种环境友好的高选择性无金属催化剂^[10]。TEMPO 被真正应用于工业生产及醇类的催化氧化中并得到大家的重视来自于 Anelli 氧化体系的研究^[11-12]。Anelli 等在 1987 年报道了 TEMPO/NaOCl 催化体系,在该体系中,伯醇可以很快地被定量氧化生成相对应的醛,仲醇则氧化成相对应的酮,且反应的选择性高,过度氧化量少。

笔者开展了 TEMPO/NaClO/NaBr 无金属催化氧化环己醇合成环己酮的研究,探讨了反应时间、pH 值、催化剂用量以及溶剂用量等对反应的影响,建立了适宜的合成反应条件。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

环己醇; 环己酮; 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO); 次氯酸钠; 溴化钠; 二氯甲烷; 甲苯; 碳酸氢钠; 乙酸乙酯; 无水硫酸镁等,均为分析纯试剂; GC-9800 气相色谱仪(上海科创公司产); SHZ-D(III) 循环水式真空泵(巩义真空泵厂); DZF 真空干燥箱。

1.2 环己酮合成反应

称取一定量的环己醇、TEMPO 和 NaBr 置于 50 mL 三口烧瓶中,加入有机溶剂 CH₂Cl₂,并缓慢加入一定浓度的 NaClO 溶液,用 NaHCO₃ 调节体系的 pH,在 0~5℃ 下搅拌反应一段时间后,将混合液进行静置分层,用乙酸乙酯对下层水相进行萃取后合并有机相,经无水硫酸镁干燥后进气相色谱仪进行分析。

1.3 产品分析

采用 GC9800 气相色谱仪分析检测,检测器温度 250℃,进样口温度 250℃。采用程序升温,柱温 70℃,保温 5 min,以 5℃/min 升至 105℃,然后

收稿日期: 2015-06-16; 修订日期: 2015-08-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(90610001; 20871106)

作者简介: 章亚东(1965—),男,河南正阳人,郑州大学教授,博士,博士生导师,主要从事药物制剂、精细有机化学品的绿色合成与工艺研究, E-mail: zzuzhangyadong@126.com。

保温3 min. 采用内标标准曲线法分析, 内标物采用甲苯.

2 结果与讨论

2.1 反应时间对环己酮收率的影响

环己醇为 0.3 g, CH_2Cl_2 用量为 7 mL, TEMPO 用量为 0.005 g, 将 0.45 g 的 NaClO 配制成 0.85 mol/L 的溶液使用, NaBr 为 0.03 g, 调节体系的 pH 值为 9.1 在 0~5 °C 下反应一定时间, 考察反应时间对环己酮的收率的影响, 结果如表 1 所示.

表 1 反应时间对环己酮收率的影响

Tab. 1 The effects of reaction time

反应时间/min	10	30	60	120	240
环己酮收率/%	43.1	72.5	87.1	87.1	87.1

由表 1 可知, 随着反应时间延长, 环己酮收率增加速度较快, 在反应时间 60 min 时环己酮收率为 87.1%; 60 min 以后环己酮收率基本保持不变, 所以取合成环己酮的反应时间为 60 min.

表 2 TEMPO、NaBr 和 NaClO 用量对环己酮收率的影响

Tab. 2 The effects of the amount of TEMPO, NaBr and NaClO

参数	TEMPO 用量/g					NaBr 用量/g			NaClO 用量/g			
	0.003	0.005	0.007	0.009	0.02	0.03	0.04	0.05	0.40	0.45	0.50	0.55
环己酮收率/%	74.6	86.8	80.3	69.9	85.5	87.3	86.9	86.0	80.7	87.0	83.5	76.8

环己醇为 0.3 g, CH_2Cl_2 用量为 7 mL, TEMPO 用量为 0.005 g, NaBr 用量为 0.03 g, NaClO 用量为 0.45 g, pH 值为 9.1, 0~5 °C 下反应 1 h, 改变 NaClO 加入时被稀释的浓度, 考察 NaClO 加入后的浓度对环己酮收率的影响, 如图 1 所示.

从图 1 可以看出, 当配制的 NaClO 浓度小于 0.85 mol/L 时, 环己酮收率随 NaClO 溶液浓度的增大而增大; 在 NaClO 浓度为 0.85 mol/L 时, 环己酮收率达到最大 87.0%; 之后继续增大 NaClO 溶液的浓度, 环己酮收率下降. 所以, 取合成环己酮的 NaClO 溶液浓度为 0.85 mol/L.

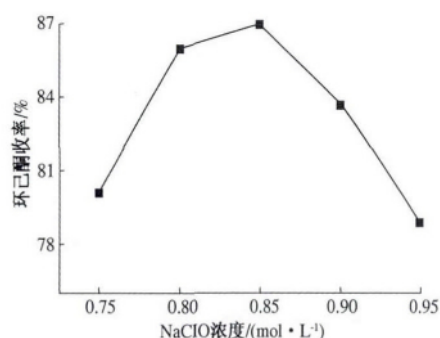


图 1 NaClO 浓度对环己酮收率的影响

Fig. 1 The effects of the concentration of NaClO

2.2 TEMPO、NaBr 及 NaClO 用量对环己酮收率的影响

在其他条件不变的情况下, 分别改变 TEMPO、NaBr 及 NaClO 用量, 考察其对环己酮的收率的影响, 结果见表 2.

从表 2 可以看出, 随着 TEMPO、NaBr 和 NaClO 用量的增加, 环己酮的收率先增加后又减少. 当 TEMPO 用量为 0.005 g 时, 环己酮收率达到最大 86.8%; NaBr 的用量为 0.03 g 时, 环己酮收率达到最大 87.3%; NaClO 用量为 0.45 g 时, 环己酮收率最大为 87.0%. 之后, 分别继续增加 TEMPO、NaBr 和 NaClO 的量, 环己酮收率下降. 所以, 取合成环己酮的 TEMPO 用量为 0.005 g, NaBr 用量为 0.03 g, NaClO 用量为 0.45 g.

2.3 NaClO 浓度对环己酮收率的影响

虽然确定了实验中所需 NaClO 的合适量, 但是, 将 NaClO 加入反应体系中时需要提前对其进行稀释, 所稀释的浓度不同, 对实验的影响也会有所不同.

2.4 溶剂用量对环己酮收率的影响

环己醇用量为 0.3 g, TEMPO 用量为 0.005 g, NaClO 用量为 0.45 g, NaBr 用量为 0.03 g, pH 值为 9.1, 改变加入溶剂的量, 在 0~5 °C 下反应 1 h, 考察溶剂用量对环己酮的收率的影响, 如表 3 所示.

表 3 CH_2Cl_2 用量对环己酮收率的影响

Tab. 3 The effects of the amount of CH_2Cl_2

CH_2Cl_2 /mL	3	5	7	10	13
环己酮收率/%	62.3	79.1	87.5	87.3	87.3

由表 3 可知, 当溶剂用量小于 7 mL 时, 环己酮收率随溶剂用量的增加而迅速增大; 当溶剂用量大于 7 mL 以后, 环己酮收率变化不大. 综合考虑溶剂的回收及经济性等因素, 取溶剂用量为 7 mL.

2.5 pH 值对环己酮收率的影响

在其他条件不变的情况下, 改变体系的 pH 值, 考察 pH 值对环己酮的收率的影响, 如图 2 所示.

由图 2 可以看出, 在反应时间为 60 min 时,

环己酮收率随着 pH 值的增大先增加后减少. 在反应时间 60 min 以前, 环己酮收率受 pH 值的影响较大, 在 pH 值为 9.8 时, 环己酮收率增长最快, pH 值为 9.1 时, 环己酮收率较高; 60 min 以后环己酮收率受 pH 值的影响较小, 环己酮收率在 pH 值为 9.1 时达到最大 87.1%, 故取反应中 pH 值为 9.1.

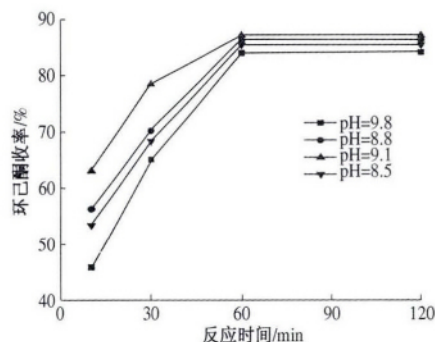


图2 pH 值对环己酮收率的影响

Fig. 2 The effects of the pH on yield of cyclohexanone

3 产品的表征

为了进一步确定实验中所合成的物质是环己酮, 采用红外光谱和核磁共振氢谱对产品进行表征分析.

3.1 红外光谱(FT-IR)测定

产品的 FT-IR 谱图(KBr 压片)如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 图谱中主要的吸收峰有: 吸收峰 1711 cm^{-1} 为环己酮的羰基吸收峰, 2938 cm^{-1} 、 2864 cm^{-1} 为环己酮中 C—H 的两个吸收峰, 环己酮中的 C—C 键在红外图谱中没有吸收峰.

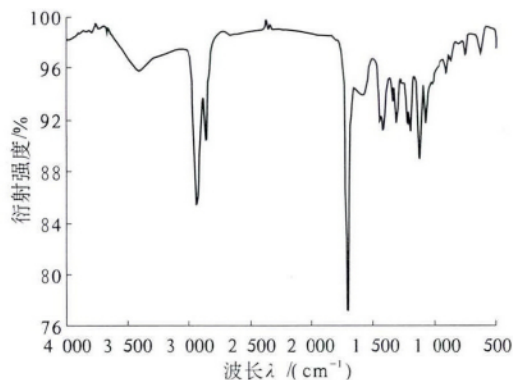


图3 产品的 FT-IR 图谱

Fig. 3 FT-IR spectra of the product

3.2 ^1H NMR 的测定

产品的 ^1H NMR (溶剂采用 CDCl_3 , 400 MHz, TMS 内标) 测定结果如图 4 所示. 由图 4 可知, 核磁共振氢谱中产品的出峰情况与环己酮的标准图

谱出峰的位置一致, 所以可以确定所合成的物质是目标产物环己酮.

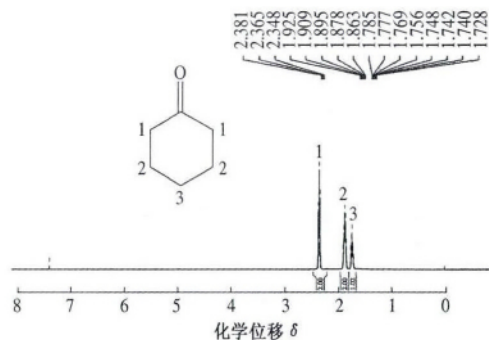


图4 产品的 ^1H NMR 图谱

Fig. 4 ^1H NMR spectra of the product

4 适宜反应条件的确立

根据以上单因素实验确定出适宜的反应条件: 环己醇用量为 0.3 g, 溶剂 CH_2Cl_2 用量为 7 mL, TEMPO 用量为 0.005 g, NaClO 用量为 0.45 g, NaBr 用量为 0.03 g, pH 值为 9.1, 在 $0\sim 5^\circ\text{C}$ 下反应 1 h. 在此条件下进行了 3 次平行实验, 收率分别为 86.8%、87.3%、88.0%, 平均收率为 87.3%. 3 次平行实验的结果很接近, 可见本反应的重现性较好.

5 结论

(1) TEMPO 催化环己醇合成环己酮反应的最佳条件: 环己醇为 0.3 g, CH_2Cl_2 为 7 mL, TEMPO 为 0.005 g, NaClO 为 0.45 g, NaBr 为 0.03 g, pH 值为 9.1, 反应时间 1 h. 在该条件下进行了 3 次平行实验, 测得环己酮平均收率达 87.3%.

(2) 该催化体系不含过渡金属及无机盐类, 绿色清洁, 且选择性高, 既避免了工业生产中的电化学腐蚀和大量无机盐类的产生, 也避免了醇类的过度氧化.

参考文献:

- [1] ZHAN Bizeng, THOMPSON A. Recent developments in the aerobic oxidation of alcohols [J]. Tetrahedron, 2004, 60(13): 2917-2935.
- [2] MUZART J. Chromium-catalyzed oxidations in organic synthesis [J]. Chem Rev, 1992, 92(3): 113-140.
- [3] REGEN S L, KOTEEL C. Activation through -impregnation per-manganate coated solid supports [J]. Chem Soc, 1977, 99(5): 3837-3838.
- [4] GRIFFITH W P. Ruthenium oxo complexes as organic oxidants [J]. Chem Soc Rev, 1993, 32(3): 268-271.

- [5] 丁永杰,赵春香,胡龙淮,等. 相转移催化法合成环己酮的研究[J]. 周口师范学院学报, 2008, 25(2): 74-76.
- [6] 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 [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1999, 72(10): 2287-2306.
- [7] 徐文俊,景丽,张富民,等. 杂多酸有机盐相转移催化研究进展[J]. 浙江师范大学学报(自然科学版), 2012, 35(1): 80-87.
- [8] 高玉环,吕振波,桂建舟,等. 十聚钨酸季铵盐催化环己醇合成环己酮[J]. 工业催化, 2011, 19(3): 66-70.
- [9] 贾增敏,章亚东. 环己醇合成环己酮的工艺研究[J]. 河南化工, 2013(5): 33-35.
- [10] ADAM W, SAHA-MOLLER C R, GANESHPURE P A. Synthetic applications of nonmetal catalysts for homogeneous oxidations [J]. Chem Rev, 2001, 101(11): 3499-3548.
- [11] ANELLI P L, BIFFI C, MONTANARI F, et al. Fast and selective oxidation of Primary alcohols to aldehydes or to carboxylic acids and of secondary alcohols to ketones mediated by oxoammonium salts under two-phase conditions [J]. Org Chem, 1987, 52(12): 2559-2562.
- [12] ZHENG Zhi, LUO Min, YU Jianer, et al. Novel process for 1,3-dihydroxyacetone production from glycerol. 1. technological feasibility study and process design [J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(9): 3715-3721.

Study on the Synthesis of Cyclohexanone from Cyclohexanol Catalyzed by TEMPO

ZHANG Yadong, MA Jinling

(School of Chemical and Energy Engineering Zhengzhou University Zhengzhou 450001, China)

Abstract: This paper establishes a metal-free catalytic system comprising 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO), NaClO and NaBr, catalytic oxidation of cyclohexanol to cyclohexanone. This paper studies the effects of reaction time, pH, the dosage of the catalysts and solvent and so on. The optimum reaction conditions are as follows: cyclohexanol 0.3 g, TEMPO 0.005 g, NaBr 0.03 g, NaClO 0.45 g, CH₂Cl₂ 7 mL, pH 9.1 and the reaction time 1 h. Three parallel experiments were performed under this condition, the average conversion of cyclohexanol was 88.2%, and the average yield of cyclohexanone could reach 87.3%.

Key words: cyclohexanol; cyclohexanone; 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl