

• 研究论文 •

磷钼酸盐作为反应控制相转移催化剂催化氧化醇

翁志焕 王锦艳 刘志勇 蹇锡高*

(大连理工大学高分子材料系 辽宁省高性能树脂工程技术研究中心 大连 116012)

摘要 以磷钼酸盐 $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\{\text{PO}_4[\text{MoO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ 为反应控制相转移催化剂, 用过氧化氢水溶液为氧化剂, 在液相选择性氧化醇制备醛的反应中, 发现该催化剂具有良好的催化活性. 在 H_2O_2 与醇的物质的量比为0.75的条件下, 产物中未检测到任何副产物, 基于 H_2O_2 的醇转化率最高达到95.2%. 反应结束时, 催化剂以沉淀的形式析出, 回收率不低于78%. 以苯甲醇的氧化为探针反应, 详细考察催化剂的反荷阳离子和溶剂种类对反应控制相转移现象和催化活性的影响. 结果表明, 选择 $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$ 作为反荷阳离子和乙腈为溶剂, 体系出现了反应控制相转移催化的特征. 催化剂循环使用三次, 在保持较高回收率的同时其催化活性无明显降低, 说明该催化剂具有良好的稳定性.

关键词 磷钼酸盐; 反应控制相转移; 醇; 苯甲醇; 氧化

Oxidation of Alcohol with Phosphomolybdate as Reaction-controlled Phase-transfer Catalyst

WENG, Zhi-Huan WANG, Jin-Yan LIU, Zhi-Yong JIAN, Xi-Gao*

(Department of Polymer Science and Materials, Dalian University of Technology,
Liaoning High Performance Polymer Engineering Research Center, Dalian 116012)

Abstract Phosphomolybdate $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\{\text{PO}_4[\text{MoO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ was applied to the oxidation of alcohols with hydrogen peroxide as the oxidant and high efficient catalytic performance was achieved. When the molar ratio of H_2O_2 to alcohol was 0.75, no other by-product was detected by gas chromatography, and the conversion of alcohol based on H_2O_2 reached 95.2%. Once H_2O_2 was used up, the catalyst could be recycled from the system easily as deposit, and the catalyst recovery ratios were not less than 78%. The effect of various parameters on the conversion of benzyl alcohol was studied, such as countercation of the catalyst and solvent. The results indicate that choosing $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$ as the countercation and acetonitrile as the solvent, the system shows the feature of reaction-controlled phase-transfer catalysis. Under the conditions, the results of the recycling of the catalyst indicate that the catalyst exhibits high stability.

Keywords phosphomolybdate; reaction-controlled phase-transfer; alcohol; benzyl alcohol; oxidation

醇氧化生成相应的醛, 尤其是由苯甲醇制备苯甲醛, 是一类重要的有机反应. 如苯甲醛是一种重要的有机中间体, 广泛应用于香精、调料、医药和农用化学品中^[1]. 多种催化剂和氧化剂^[2,3]已用于选择性氧化醇的研究中, 如锰和铬的化合物, 但它们毒性较强, 限制了其应用. 从原子经济和环保的角度出发, 应在液相体系中选择高效的催化剂和清洁的氧化剂^[4].

过氧化氢(H_2O_2)作为一种清洁和环境友好的氧化剂广泛应用于有机化合物的氧化之中, 但其与大部分有机底物的不互溶性限制了其应用. 已有报道^[5,6]以杂多酸盐结合相转移催化技术(PTC)较好地解决了这个问题并在选择性氧化苯甲醇制备苯甲醛的反应中取得了较好效果, 但以上液相催化体系存在着催化剂不易回收的问题. 而近来报道的^[7]基于杂多酸化合物的反应控制相转

* E-mail: jian4616@dl.cn

Received August 23, 2006; revised December 26, 2006; accepted February 7, 2007.

国家 863 高技术研究发展计划(No. 2003AA33G030)和辽宁省科技攻关(No. 2003223003)资助项目.

移催化体系能很好地克服这个缺陷. 在上述体系中, 催化剂在反应过程中溶解于溶剂中形成均相催化体系, 而在反应结束时以沉淀的形式析出从而可方便地回收. 而到目前为止, 有关反应控制相转移催化体系及其应用的报道^[8~10]并不多, 且主要集中在烯烃氧化方面.

本研究采用作者曾报道的^[11]对烯烃具有优良的氧化性能, 并且有较高催化剂回收率的 $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\{\text{PO}_4[\text{MoO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ (BTPM) 为反应控制相转移催化剂, 详细考察了 H_2O_2 为氧化剂催化氧化醇制备醛的催化活性, 并以氧化苯甲醇为探针反应, 讨论了反应控制相转移体系的影响因素.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

HP6890GC 气相色谱仪, HP6890/5973MS 气相色谱/质谱联用分析仪, 所用化学试剂均为分析纯.

1.2 催化剂的制备

以文献方法^[11]制备了催化剂 $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{MoO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ ($\text{Q}^+ = [\text{C}_7\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$). 以 BTPM 制备为例, 典型的过程如下: 10 mmol $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 7 mL 30% H_2O_2 水溶液中; 然后往此溶液中慢慢滴加 2.5 mmol 85% H_3PO_4 形成溶液 1; 称取 5 mmol 苄基三甲基氯化铵溶解于 15 mL 水中形成溶液 2; 把溶液 2 慢慢地滴加在溶液 1 中形成沉淀, 升温至 60 $^\circ\text{C}$, 保持 30 min, 整个过程均需搅拌. 反应生成的沉淀抽滤, 分别用水、乙醇、乙醚洗涤, 真空干燥, 反应产率为 71%.

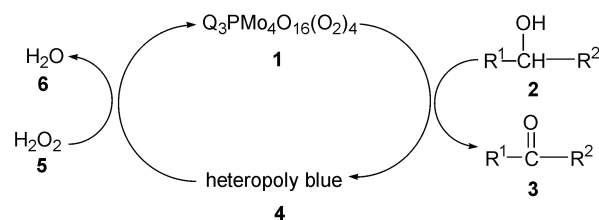
1.3 醇的氧化反应

典型的氧化过程如下: 在装有冷凝管、温度计的烧瓶中依次加入 10 mL 溶剂、0.1 mmol 催化剂、20 mmol 醇、15 mmol 30% H_2O_2 , 反应温度为 80 $^\circ\text{C}$, 磁力搅拌. 反应结束后将产物和催化剂进行离心分离, 采用气相-质谱联用仪确定产物组成, 以气相色谱仪对产物进行定量分析, 硝基苯为内标.

2 结果与讨论

2.1 反应历程

反应控制相转移催化体系的反应过程如图式 1 所示. 首先是催化剂 1 溶解于溶剂中, 其对反应物 2 产生氧化作用, 生成了产物 3; 催化剂 1 在参与反应后转变为化合物 4; 化合物 4 在 5 的作用下又恢复到了催化剂 1, 同时产生了 6; 催化剂 1 又重新参与到下一循环的催化作用之中. 这样在反应物 2 过量的条件下, 保证了 5



图式 1 醇的反应控制相转移催化氧化过程

Scheme 1 The process of the reaction-controlled phase-transfer catalytic oxidation of alcohols

能消耗完毕, 反应结束时催化剂 1 就以化合物 4 的形态从体系中沉淀出来, 同时也避免了反应物 3 被深度氧化而产生副产物. 因此在上述体系中, 催化剂既对反应物 2 有良好的催化选择性氧化性能, 同时其在反应后又可以方便地回收再利用.

2.2 催化剂对醇的催化氧化活性

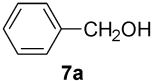
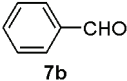
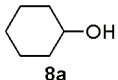
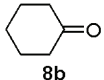
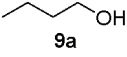
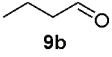
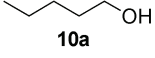
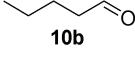
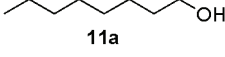
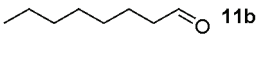
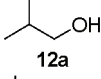

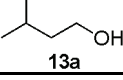
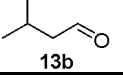
通常醇氧化制备醛的过程中容易得到副产物酸和酯^[12]. 但在本催化体系中, 所考察的醇都能高选择性地氧化成醛, 反应液在气相色谱/质谱联用分析仪中未检测到副产物, 同时在醇相对于氧化剂过量的条件下, 催化剂 BTPM 显示出良好的催化活性, 具体结果如表 1 所示.

由表 1 可以看出, 在相同的反应条件下典型的芳香醇 7a 比脂肪链醇 9a~13a 能得到更高的转化率. 环状的脂肪仲醇 8a 比芳香醇 7a 和脂肪链醇 9a~13a 有着更高的反应活性, 也说明了仲醇比伯醇更容易得到相应的羰基化合物^[6]. 比较化合物 9a, 10a 和 11a 的反应结果可以看出, 在直链脂肪伯醇中, 碳数的增长对醇的转化率有明显的影响, 醇的转化率随着碳数的增加而降低. 而在碳数相等的醇中, 由于甲基位置的不同, 9a 和 10a 的转化率分别比 12a 和 13a 的高 9.1% 和 8.7%. 在不同的反应物体系中, 反应结束后催化剂都保持着较高的回收率且变化不大, 体现了催化剂可回收的特点.

2.3 反荷阳离子对催化体系的影响

在制备催化剂的过程中, 表 2 中的三种阳离子均可与磷钼酸阴离子形成沉淀, 但在苯甲醇的氧化体系中三种催化剂表现出了不同的催化性能. 以 TBA 和 CTMA 为反荷阳离子的催化剂在乙腈为溶剂的体系中, 在整个反应中始终未溶解, 表现出非均相催化剂功能, 而在考察的反应时间内苯甲醇的转化率都不理想. 而以 BTMA 为反荷阳离子制得的催化剂, 能溶解于溶剂中, 表现出均相催化剂的特点, 并且在反应结束时, 以沉淀的形式可方便地从体系中分离出来. 由上述结果可以看出, 季铵盐阳离子的结构和碳数对催化剂的催化现象有重要的影响, 只有选择合适的季铵盐对磷钼酸阴离子进行调

表 1 BPM 对醇的催化氧化性能^a
Table 1 Oxidation of alcohols with BPM

Substrate	Product	Time/h	Conversion ^b /%	Catalyst recovery ratio/%
 7a	 7b	3.5	92.8	87.6
 8a	 8b	4	95.2	85.4
 9a	 9b	5	81.9	84.3
 10a	 10b	4	76.4	87.4
 11a	 11b	4.5	42.0	79.5
 12a	 12b	5	72.8	86.5
 13a	 13b	3.5	67.7	89.6

^a Reaction conditions: alcohol 20 mmol, H₂O₂ 15 mmol, catalyst 0.1 mmol, CH₃CN 10 mL, 80 °C. The reaction temperatures of **9a** and **12a** were 70 and 60 °C respectively. ^b The conversion of alcohols was based on H₂O₂.

表 2 反荷阳离子对催化体系的影响^a

Table 2 The effect of various counteranion on the catalysis system

Q ⁺	t/h	Solubility of catalyst		Conversion ^e / %
		During reaction	After reaction	
TBA ^b	3.5	insoluble	insoluble	30.1 ^f
BTMA ^c	3.5	soluble	insoluble	92.8
CTMA ^d	3.5	insoluble	insoluble	27.8 ^f

^a Reaction conditions: benzyl alcohol 20 mmol, H₂O₂ 15 mmol, catalyst 0.1 mmol, CH₃CN 10 mL, 80 °C. ^b TBA represents [(C₄H₉)₄N]⁺; ^c BTMA represents [C₇H₇N(CH₃)₃]⁺; ^d CTMA represents [CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃]⁺. ^e The conversion of alcohol was based on H₂O₂. ^f Under the conditions, the reaction has not completed.

表 3 溶剂对反应控制相转移催化的影响^a

Table 3 The effect of solvents on the reaction-controlled phase-transfer catalysis

Solvent	t/h	Solubility of catalyst		Conversion ^b /%	Catalyst recovery ratio/%
		During reaction	After reaction		
Toluene	5	insoluble	insoluble	10.3	— ^c
DCE	5	insoluble	insoluble	18.6	— ^c
TBP	5	insoluble	insoluble	20.5	— ^c
Acetonitrile	3.5	soluble	insoluble	92.8	87.6
DMF	1.5	soluble	insoluble	87.3	53.5
DMAc	2.5	soluble	insoluble	91.3	43.8

^a Reaction conditions: benzyl alcohol 20 mmol, H₂O₂ 15 mmol, solvent 10 mL, BPM 0.1 mmol, 80 °C. ^b The conversion of benzyl alcohol was based on H₂O₂.

^c The catalyst is insoluble during the process of reaction.

节才能制备出具有反应控制相转移功能的催化剂。

2.4 溶剂对反应控制相转移催化的影响

在反应控制相转移催化体系中，催化剂在溶剂中经历了溶解-沉淀过程，显而易见溶剂的选择对催化剂的催化性能有重要的影响。因此，本文中分别考察在甲苯、磷酸三丁酯(TBP)、1,2-二氯乙烷(DCE)、乙腈、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)中，催化剂 BPM 对 **7a** 催化氧化的活性，结果如表 3 所示。

由表 3 结果可以看出，在极性较低的溶剂甲苯、DCE 和 TBP 中，催化剂在整个反应过程中都是不溶的，在考察的反应时间内苯甲醇的转化率都较低。适当地提

高溶剂的极性, 在乙腈、DMF 和 DMAc 中催化剂表现出了反应控制相转移催化的特征. 在这三种溶剂中, 催化剂都表现出了良好的催化活性, 极性的变化影响了催化剂的回收率, 在乙腈中催化剂得到了较为理想的回收率. 因此催化剂只有在合适的溶剂中才能表现出反应控制相转移催化作用, 溶剂影响了催化剂的活性. 对于催化剂, 乙腈是合适的溶剂.

2.5 催化剂循环使用的活性考察

为使每次催化剂的使用量保持一致, 往回收得到的催化剂中添加适量的新鲜催化剂应用于苯甲醇的催化氧化反应中, 其结果如表 4 所示. 由不同循环次数的催化结果可以看出, 回收催化剂的催化活性相对于新鲜催化剂无明显降低, 同时在不同的循环次数中催化剂都保持了较高的回收率. 该实验结果说明催化剂具有良好的重复使用性和稳定性.

表 4 催化剂循环使用结果^a

Table 4 The results of recycle of the catalyst

Recycle	Conversion ^b /%	Catalyst recovery ratio/%
Fresh	92.8	87.6
1	90.8	86.1
2	90.3	86.4
3	91.1	88.1

^a Reaction conditions: benzyl alcohol 20 mmol, H₂O₂ 15 mmol, acetonitrile 10 mL, BTM 0.1 mmol, 80 °C. ^b The conversion is based on H₂O₂.

3 结论

将反应控制相转移催化剂应用于过氧化氢氧化醇制备醛的体系中, 发现催化剂 [C₇H₇N(CH₃)₃]₃{PO₄-[MoO(O₂)₂]₄} 具有良好的催化氧化性能. 以苯甲醇的氧化为靶向反应, 系统考察了影响反应控制相转移催化体

系的因素. 发现只有选择合适的反荷阳离子和溶剂, 制得的催化剂才能具有反应控制相转移催化特性. 催化剂循环使用三次均保持了良好的催化活性和回收率, 说明了反应控制相转移催化剂具有可重复使用性.

本研究为选择性氧化醇制备醛提供了一条新途径, 该反应体系条件温和, 操作方便, 催化剂可循环使用, 氧化剂对环境是友好的.

References

- Liotta, L. F.; Venezia, A. M.; Deganello, G.; Longo, A.; Martorana, A.; Schay, Z.; Gucci, L. *Catal. Today* **2001**, *66*, 271.
- Choudhary, V. R.; Dumbre, D. K.; Narkhede, V. S.; Jana, S. K. *Catal. Lett.* **2003**, *86*, 229.
- Xavier, K. O.; Chacko, J.; Yusuff, K. K. M. *Appl. Catal. A* **2004**, *258*, 251.
- Lingaiah, N.; Mohan Reddy, K.; Seshu Babu, N.; Narasimha Rao, K.; Suryanarayana, I.; Sai Prasad, P. S. *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 245.
- Venturello, C.; Gambaro, M. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5924.
- Dengel, A. C.; Griffith, W. P.; Parkin, B. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, *18*, 2683.
- Xi, Z.-W.; Zhou, N.; Sun, Y.; Li, K.-L. *Science* **2001**, *292*, 1139.
- Yang, X.-G.; Gao, S.; Xi, Z.-W. *Org. Process Res. Dev.* **2005**, *9*, 294.
- Li, M.-Q.; Jian, X.-G.; Wang, G.-M.; Yu, Y. *Chin. Chem. Lett.* **2004**, *15*, 350.
- Li, M.-Q.; Jian, X.-G.; Han, T.-M.; An, Y. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 540 (in Chinese). (李明强, 蹇锡高, 韩铁民, 安悦, 化学学报, **2004**, *62*, 540.)
- Li, M.-Q.; Jian, X.-G. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 1575.
- Venturello, C.; Ricci, M. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1599.

(A0608237 DING, W. F.; LING, J.)