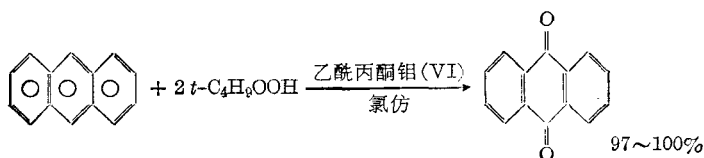


## 用过渡金属钼作均相催化剂在温和条件下对蒽的催化氧化

陈 文 祥

(中国科学院感光化学研究所, 北京)

在液相中对蒽进行氧化得到蒽醌已有较多的报道<sup>[1~4]</sup>。一般均用较高的温度或在常温下需用较高压力下反应, 最近 Morley 把蒽氧化到蒽醌产率达 92%, 可是反应在 120°C 下进行。我们用较弱又便宜的氧化剂即叔丁基过氧化氢, 用钼作均相催化剂, 在 40°C 这温和条件获得很好的产率。其反应如下:



### 实 验

**试剂** 蒽用乙醇重结晶, m. p. 216°C. 叔丁基过氧化氢用 Milac 和 Djokic 方法提纯<sup>[5]</sup>, 折光率  $n_D^{20}$  1.4013. 乙酰丙酮钼(VI)按文献[6]合成, 使用前均经元素分析。其它溶剂均为 A. R. 级。

**反应** 将 0.2 g 蒽 ( $1.25 \times 10^{-3}$  mol), 0.004 g 乙酰丙酮钼 ( $1.25 \times 10^{-5}$  mol) 和 10 mL 的氯仿溶剂一起加入到 50 mL 反应瓶中。氩气(或氮气)保护下温度升到 40°C。在电磁搅拌下先活化催化剂 15 min, 然后慢慢滴加叔丁基过氧化氢 0.78 mL ( $7.5 \times 10^{-3}$  mol), 反应 9 h 结束。旋转减压蒸发除去溶剂。用硅胶 H 柱层析, 柱径 3 cm, 柱长 40 cm, 苯作展开剂获得蒽醌。用 Perkin-Elmer 577 红外光谱仪测定蒽醌, 与标准物红外光谱一致, 元素分析符合, m. p. 285~286°C。

产率用 Waters 244 高压液相色谱仪测定。柱: Carbon 18. 柱压: 2500 lb. 移动相: 80:20 甲醇-水。流速: 1.2 mL/min. 紫外检测器:  $\lambda = 254$  nm. 纸速: 0.5 cm/min.  $t_R = 11.5$  min.  $t_{\text{蒽醌}} = 7.3$  min.

### 讨 论

**溶剂的影响** 用乙酰丙酮钼(VI) ( $1.25 \times 10^{-5}$  mol) 作催化剂, 反应温度为 40°C, 反应时间为 9 h, 蒽(mol): *t*-BuOOH(mol) 为 1:4, 溶剂用量为 10 mL, 溶剂为氯仿、二氯甲烷、四氯化碳、二氧六环、丙酮、冰乙酸时, 蒽醌的产率分别为 97~100, 95~98, 65, 57.3, 23.7, 15.2 和

34.9%。我们认为此反应首先是催化剂乙酰丙酮钼的 d 空轨道与叔丁基过氧化氢中氧上的孤对电子配合,然后最有利地利用能量使氧活化。若在反应体系中使用丙酮、二氧六环、冰乙酸等溶剂也容易与钼催化剂配合,因为溶剂氧上的孤对电子也能与钼配合。这样在这些溶剂的反应体系中,钼催化剂与叔丁基过氧化氢的配合和钼催化剂与上述溶剂的配合进行竞争<sup>[7]</sup>。竞争的结果必然阻碍钼催化剂和叔丁基过氧化氢的配合,从而降低了反应的速率。但是氯仿、二氯甲烷和苯等溶剂较少地与钼催化剂配合,为什么它们的反应产率有很大的差别,我们认为选择反应溶剂不仅避免与叔丁基过氧化氢和钼催化剂配合的竞争,而且还要考虑到一旦钼催化剂与叔丁基过氧化氢配合后使叔丁基过氧化氢上的氧显示  $\delta^+$ 。为了使  $O^{\delta+}$  稳定性、寿命更长些有利于进一步与蒽反应,溶剂的极性效应起很大作用。由于氯仿、二氯甲烷的极性比苯和四氯化碳高,所以在氯仿和二氯甲烷溶剂中反应获得蒽醌的产率最高。根据以上分析,对此反应溶剂的要求:(1)避免与钼催化剂配合。(2)选择极性高的溶剂比选择非极性溶剂对反应有利。

**温度的影响** 用乙酰丙酮钼 ( $1.25 \times 10^{-8} \text{ mol}$ ) 作催化剂,二氯甲烷作溶剂,反应时间为 9 h,蒽(mol):*t*-BuOOH(mol)为 1:4,在 25, 30, 40°C 时的蒽醌产率分别为 55.4, 80.4, 95~98%。Sheldon 等<sup>[8]</sup>曾指出钼催化剂与过氧化氢配合后有两条反应途径可进行,一条是均裂过氧化氢得自由基,另一条是异裂过氧化氢,使叔丁基过氧化氢上氧呈现  $\delta^+$ ,然后  $O^{\delta+}$  亲电进攻蒽化合物。这又是两个竞争反应的过程,温度、溶剂和过氧化氢化合物的结构是影响这两个竞争反应的主要因素。叔丁基过氧化氢中的叔丁基是推电子基团,以及极性溶剂都是有利于稳定叔丁基过氧化氢中  $O^{\delta+}$  的因素。另外叔丁基过氧化氢在较高温度下易均裂,所以在低温下进行反应避免均裂有利于异裂。我们在 40°C 下进行反应,获得 95~98% 的好产率,对此反应在这样低的反应温度,又在常压下获得这样高的产率目前尚未见报道。反应温度降到 30, 25°C 时没有发现任何副反应,反应仍以异裂途径进行,仅是反应速率下降,在相同的反应时间内随反应温度降低其反应产率明显下降。

**过氧化氢与蒽浓度配比的影响** 用乙酰丙酮钼 ( $1.25 \times 10^{-8} \text{ mol}$ ) 作催化剂,二氯甲烷作溶剂,反应温度为 40°C,反应时间为 9 h,叔丁基过氧化氢与蒽摩尔比为 2, 2.5, 3, 3.5, 和 4 时,蒽醌的产率分别为 45.5, 56, 62.3, 78.9 和 95~98%。

为了防止过氧化氢的均裂使反应的选择性提高,还可以从过氧化氢与蒽的浓度配比来考虑。若原料蒽的浓度大大超过过氧化氢的浓度,这样一旦过氧化氢上产生  $O^{\delta+}$  时,大量的蒽立即与过氧化氢反应,从而抑制了过氧化氢的均裂,提高了反应的选择性。这一观点 Gould 在钼催化剂与过氧化氢配合后对烯烃的反应中用了这个办法<sup>[9]</sup>。但我们采取较低的反应温度例如 40°C,这样不仅没有提高蒽对过氧化氢的配比浓度来减少均裂,相反提高了过氧化氢的浓度,甚至在过氧化氢与蒽的摩尔浓度之比达 4:1 时,也没有发生均裂副反应,反应的专一性极好。这样可在不发生副反应的前提下提高过氧化氢的浓度来加快反应的速率,既充分地利用原料蒽又使产物的分离简便。

**催化剂的影响** 反应温度 40°C,反应时间 9 h,蒽(mol):*t*-BuOOH(mol)为 1:4,以二氯甲烷作溶剂时,催化剂用量为  $1.25 \times 10^{-5} \text{ mol}$ ,以乙酰丙酮钼(VI)和乙酰丙酮钒(V)为催化剂时,蒽醌的产率分别为 95~98 和 22.4%。说明在相同配位体情况下钼催化剂的活性比钒催化剂的活性要高得多,这表明过渡金属的性质对反应有很大的影响。从上面的讨论可知,要使反应顺利进行,必须使过氧化氢上的氧呈现  $O^{\delta+}$ ,然后  $O^{\delta+}$  亲电进攻蒽的 9, 10 位电荷密度大的位置,而获得预期的产物。而过渡金属催化剂通过它的 d 空轨道与过氧化氢中氧配合,然后使它呈现  $O^{\delta+}$ 。那么对那些电荷越高,原子半径越小的过渡金属就越容易使过氧化氢中的氧呈现

O<sup>6</sup>。这样我们可以把催化剂的作用作为一个路易斯酸,而过渡金属氧化物的路易斯酸的次序是 MoO<sub>3</sub>≫WO<sub>3</sub>>TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 所以钼催化剂的活性比钒高得多。

本工作得到芝加哥大学杨念祖教授的指导特此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] Morley, J. O., Brit UK Pat. Appl., 2 035 320, 1980 [Chem. Abstr., 1981, 94, 65389].
- [2] Morley, J. O., PCT. Int. Appl., 8 001 693, 1980 [Chem. Abstr., 1981, 94, 103071].
- [3] Stapp, P. R., US 4 003 923, 1977 [Chem. Abstr., 1977, 86, 139702].
- [4] Calderazzo, F., US 3 642 838, 1972 [Chem. Abstr., 1972, 76, 140340].
- [5] Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; Perrin, D. R., "Purification of Laboratory Chemicals", Pergamon., London, 1966, p. 99.
- [6] Fernelins, W. C.; Jereida, K.; Brgant, B. E., *Inorg. Sym.*, 1960, 6, 147.
- [7] Mokrousova, I. Ya.; Oshin, L. A., Flid, M. R.; Treger, Yu. A., *Kinet. Catal.*, 1976, 17, 690.
- [8] Sheldon, R. A.; Van. Doorn, J. A., *J. Catal.*, 1974, 34, 242.
- [9] Gould, E. S.; Hiatt, R. R.; Irowin, K. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 4573.

## CATALYTIC OXIDATION OF ANTHRACENE UNDER MILD CONDITION BY MOLYBDENUN ACETYLACETONATE AS A HOMOGENEOUS CATALYST

CHEN WEN-XIANG

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

### ABSTRACT

Using molybdenum(VI) acetylacetonate as a homogeneous catalyst, anthracene was oxidized to anthraquinone by *tert*-butylhydroperoxide in good yield (~97%) at 40°C. The effect of solvent, reaction temperature, catalyst and molar ratio of hydroperoxide to anthracene was discussed.