二苯基二硒醚催化双氧水氧化环己烯合成 1,2-环己二醇

俞磊^{*,a,b,c} 王 俊^b 陈 天^b 丁克鸿^c 潘 毅^a^(a) 南京大学化学化工学院 南京 210093^(b) 扬州大学化学化工学院 扬州 225002^(c) 江苏扬农化工集团有限公司 扬州 225009

摘要 在二苯基二硒醚催化下, 双氧水可氧化环己烯, 高转化率与选择性地生成 1,2-环己二醇. 1,2-环己二醇是重要的化工产品. 与传统金属催化剂相比, 硒化合物催化剂有着价格较低、对环境危害小等优点. 这一合成方法还具有清洁、高原子经济等优点. 因此, 该反应具有很高的应用价值.

关键词 硒; 催化; 绿色化学; 环己二醇; 氧化

Access to Cyclohexane-1,2-diol through the Diphenyldiselenide Catalyzed Oxidation of Cyclohexene by Hydrogen Peroxide

Yu, Lei^{*,a,b,c} Wang, Jun^b Chen, Tian^b Ding, Kehong^c Pan, Yi^a^(a) School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093^(b) School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002^(c) Jiangsu Yangnong Chemical Engineering Co. Ltd., Yangzhou 225009

Abstract The diphenyldiselenide catalyzed oxidation of cyclohexene by hydrogen peroxide led to cyclohexane-1,2-diol with high conversion and selectivity. Compared with traditional metal catalyst, selenium catalysts are cheaper and less harmful to environment. This synthetic method is also clean and highly atom-economic. Therefore, this reaction is highly applicable.

Keywords selenium; catalysis; green chemistry; cyclohexane-1,2-diol; oxidation

1,2-环己二醇(1,2-cyclohexanediol)是化工生产中的一个重要中间体, 可用于合成聚酯、二丙烯酸酯、环氧树脂稀释剂、邻苯二酚等^[1]. 近年来, 一方面, 随着苯需求量的下降, 作为环己烯生产原料的苯价格逐渐下降; 另一方面, 继日本旭化成公司之后, 我国苯选择性加氢技术也日渐成熟. 由环己烯氧化制备 1,2-环己二醇是一个较便宜的生产路线. 然而, 现有环己烯氧化工艺, 往往需要用到大量的金属氧化剂, 如高锰酸钾、四氧化钨, 原子经济性差, 对环境污染严重, 不适合应用于大规模化工生产^[2]. 臭氧是清洁的氧化剂, 以之氧化环己烯制备 1,2-环己二醇对环境危害较小. 可是产生臭氧需要消耗大量电能, 因此难以进行大规模工业生产^[3]. 以过氧酸为氧化剂氧化环己烯工艺成本低, 污染小. 但是, 该方法在消耗大量的过氧酸的同时, 还将生成大量羧酸,

原子经济性差^[4]. 最近, 双氧水氧化环己烯制备 1,2-环己二醇的方法开始引起人们的注意. 该方法由于使用了清洁氧化剂, 原子经济性高, 对环境危害较小. 然而, 现有工艺使用金属催化剂, 价格昂贵并且有较大毒性^[5]. 在某些金属催化剂催化下, 反应并不生成二醇, 而是得到环氧化合物^[6].

硒是地壳中含量极微的稀有元素, 呈分散状态, 全世界绝大多数地区都缺硒^[7]. 与其它元素相比, 对硒元素化学的研究, 长期以来并没有得到应有的重视. 我国的硒资源异常丰富^[7]. 因此, 开发精细的硒元素的利用途径, 能够充分利用我国宝贵的矿产资源, 发挥我国独有的资源优势, 具有长远的战略意义. 近年来, 有机硒催化剂催化的氧化反应, 开始引起人们的注意^[8]. 硒元素可代谢, 因此, 与传统金属催化剂相比, 有机硒催化

* E-mail: yulei@yzu.edu.cn

Received December 30, 2012; revised January 16, 2013; published online January 25, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21202141), the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions, the Opening Foundation of the Key Laboratory of Environmental Materials and Engineering of Jiangsu Province (Nos. K11024, K090030), 国家自然科学基金(No. 21202141)、江苏省高校优势学科项目、江苏省环境材料与工程重点实验室开放基金(Nos. K11024, K090030)资助项目.

剂对环境的危害较小^[7]. 在这一系列有关有机硒催化剂的研究报道中, Santi 等^[8k]报道的二硒醚催化烯烃氧化引起了我们的兴趣. 该方法使用清洁的双氧水做氧化剂, 高原子经济地氧化烯烃, 生成 1,2-二醇, 有潜在的应用价值. 然而, 他们并未将该方法应用到环己烯氧化制 1,2-环己二醇上来. 并且, 现有方法存在着催化剂用量过高(10~50 mol% 二硒醚)、反应浓度低(0.25 mol/L)、反应时间长等缺点(300 h). 这些都制约着该反应在大规模合成中的应用. 因此, 受 Santi 等工作的启发, 我们将有机硒催化烯烃氧化的反应应用到环己烯氧化制备 1,2-环己二醇上来, 在其基础上对反应条件进行了优化, 取得了显著的效果: 大幅度降低了催化剂用量(0.1~1 mol%), 提高了反应浓度(最高达 20 mol/L), 并缩短了反应时间(42 h).

1 结果与讨论

作为空白实验, 我们首先检验了在无任何催化剂的条件下, 双氧水与环己烯反应的情况. 气相色谱分析表明, 在没有催化剂存在的情况下, 环己烯与双氧水在乙腈中搅拌 24 h 后, 仅观察到原料环己烯和溶剂乙腈的峰, 无任何产物生成. 随后, 我们尝试着在反应体系中加入催化量的二苯基二硒醚. 通过气相色谱监控反应结果. 首先研究了在 30 °C、环己烯浓度 1 mol/L、双氧水过量 50%、二苯基二硒醚用量 10 mol%(基于环己烯)在乙腈中的反应情况. 气谱表明, 反应 21 h 后, 环己烯的转化率为 43%, 1,2-环己二醇选择性为 82%(表 1, Entry 1). 进一步的研究表明, 升高温度到 60 °C 可以提高环己烯的转化率, 但却降低了 1,2-环己二醇的选择性(表 1, Entry 2)可能是由于高温会导致一系列副反应所致. 在此反应条件下, 降低催化剂用量到 1 mol%, 可以提高 1,2-环己二醇的选择性, 但环己烯的转化率较低(表 1, Entry 3), 这表明了, 过量的二硒醚催化剂, 可能与原料发生副反应, 从而降低产率. 延长反应时间到 42 h 可以提高环己烯的转化率, 获得综合转化率和选择性后较令人满意的结果(表 1, Entry 4). 为了抑制副反应、提高双氧水利用率从而进一步优化反应条件, 我们降低了反应温度, 结果表明, 选择性略有提高但转化率却大为下降(表 1, Entry 5). 提高浓度有助于提高反应速度, 因此, 我们提高环己烯浓度到 2.5 mol/L. 两次重复性的实验都表明, 在这个条件下, 反应的转化率大为提高, 而选择性也令人满意(表 1, Entries 6~7). 在此条件下延长反应时间, 结果并没有大的改进(表 1, Entry 8), 这表明反应在 42 h 后已经基本停止. 除了可以提高反应速度, 在工业生产上, 提高反应物浓度有助于提高产能, 从而减少溶剂与能源的消耗, 有较高的经济意义. 因此, 我们

进一步检验了更高反应物初始浓度条件下的反应(表 1, Entries 9~12). 比较环己烯初始浓度 5, 10, 15, 20 mol/L 条件下的反应结果, 不难看出, 该反应在环己烯初始浓度为 10 mol/L 时效果最佳, 转化率与选择性可分别达到 99%与 96%(表 1, Entry 10). 我们还检验的该反应在水中进行的情况. 然而, 非常遗憾的是, 反应结果一般(表 1, Entry 13). 为了进一步降低生产成本, 我们逐步减少了催化剂的用量. 平行对照实验结果表明, 反应的选择性随二苯基二硒醚用量的减少而降低(表 1, Entries 14~17). 尤其是当二硒醚用量降低到 0.05 mol%时, 反应不发生(表 1, Entry 17). 在大量制备时, 使用过量的双氧水, 在分离过程中会有爆炸的危险. 因此, 我们还研究了降低双氧水用量对反应结果的影响. 实验结果表明, 当双氧水为 20%过量时, 反应仍可以保持较高选择性与转化率(表 1, Entry 18). 然而, 当环己烯与双氧水物质的量相同时, 反应转化率下降, 可能是双氧水在反应过程中部分分解所致(表 1, Entry 19).

由上述一系列条件优化实验结果可知, 该反应在 30 °C、环己烯浓度 10 mol/L、双氧水过量 50%、二苯基二硒醚用量 1 mol%(基于环己烯)条件下, 乙腈为溶剂时反应结果最佳. 在此条件下, 环己烯转化率可达 99%, 而 1,2-环己二醇选择性可达 96%. 该反应结束后气谱图如图 1 所示. 我们还检验了该反应在大量制备时的可靠性. 出于安全考虑, 我们使用表 1 中 Entry 18 的条件, 放大 10 倍后进行实验. 通过蒸馏, 以 87%的产率分离到 1,2-环己二醇.

2 结论

在二苯基二硒醚催化下, 双氧水可以高转化率与选择性地氧化环己烯, 生成环己二醇. 该反应清洁、原子利用率高达 100%, 符合绿色化学精神. 因此, 在工业生产中有较高的应用价值. 我们目前正在尝试进一步降低催化剂成本, 设计新型含硒催化剂, 开发水相反应, 以便使得该反应能够早日应用于实际生产.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

环己烯、二苯基二硒醚为分析纯试剂. 产物分析所使用的气相色谱为 DB1701 毛细管柱(FID). 箱体温度为 70~260 °C 程序升温(加热速率为 30 °C/min). 反应转化率与选择性通过外标法确定.

3.2 实验方法

在 Schlenk 管里依次加入二苯基二硒醚、环己烯、乙腈以及双氧水(具体投料量见表 1). 混合物在相应温度下磁力搅拌一定时间后, 送气相色谱检测.

表 1 二苯基二硒醚催化下双氧水氧化环己烯的条件优化实验^a

Table 1 Optimization of the oxidation of cyclohexene by hydrogen peroxide catalyzed by diphenyldiselenide

Entry	T/°C	t/h	(PhSe) ₂ /mol%	Cyclohexene/mmol	H ₂ O ₂ /mmol	溶剂	转化率/%	环己二醇选择性/%
1	30	21	10	2	3	MeCN	43	82
2	60	21	10	2	3	MeCN	83	27
3	60	21	1	2	3	MeCN	28	80
4	60	42	1	2	3	MeCN	75	84
5	30	42	1	2	3	MeCN	37	88
6	30	42	1	5	7.5	MeCN	85	93
7	30	42	1	5	7.5	MeCN	90	94
8	30	66	1	5	7.5	MeCN	89	93
9	30	42	1	10	15	MeCN	97	95
10	30	42	1	20	30	MeCN	99	96
11	30	42	1	30	45	MeCN	99	90
12	30	42	1	40	60	MeCN	93	87
13	30	42	1	40	60	Water	75	67
14	30	42	0.5	20	30	MeCN	96	84
15	30	42	0.2	20	30	MeCN	99	78
16	30	42	0.1	20	30	MeCN	99	75
17	30	42	0.05	40	60	MeCN	0	0
18	30	42	1	20	24	MeCN	96	94
19	30	42	1	20	20	MeCN	76	93

^a 溶剂的量: 2 mL, 双氧水浓度 30%.

图 1 最优化结果(表 1, Entry 10)气相色谱图

Figure 1 GC spectrum of optimized conditions (Table 1, Entry 10).

在大量制备时, 在一个 100 mL 圆底烧瓶中依次加入二苯基二硒醚(0.62 g)、环己烯(16.4 g)、乙腈(20 mL)与双氧水(27.2 g). 该混合物在 30 °C 下磁力搅拌 42 h 后用淀粉碘化钾试纸验证无残留双氧水. 先常压蒸馏蒸出水和乙腈, 残渣转移到 50 mL 圆底烧瓶中, 减压蒸馏, 收集 125~130 °C/2.67 kPa 馏分. 得 1,2-环己二醇 20.1

g, 产率 87%. 气谱证明纯度 > 95%.

References

- [1] Wang, X.-G.; Yang, Y.-Y. *Chem. Interim.* **2009**, 5 (in Chinese). (王小光, 杨月云, 化工中间体, **2009**, 5.)
- [2] Lee, D. G.; *Oxidation in Organic Chemistry*, Academic Press, New York, **1982**, Part D.

- [3] Zhu, W.-M.; Ford, W. T. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7022.
- [4] Wei, S.-H.; Liu, S.-T. *Cat. Lett.* **2009**, *127*, 143.
- [5] (a) Metin, Ö.; Alcan Alp, N.; Akbayrak, S.; Biçer, A.; Gültekin, M. S.; Özkaz, S.; Bozkaya, U. *Green Chem.* **2012**, *14*, 1488.
(b) Reddy, S. M.; Srinivasulu, M.; Reddy, Y. V.; Narasimhulu, M.; Venkateswarlu, Y. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5285.
- [6] Kamata, K.; Hirano, T.; Kuzuya, S.; Mizuno, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6997.
- [7] Peng, Z.-Q.; Huang, J.-F. *A Summary of the Investigations on the Selenium Resources of the Word Selenium Capital Enshi*, Qinghua Press, Beijing, **2012**, Ver. 1, p. 42 (in Chinese).
(彭祚全, 黄剑锋, 世界硒都恩施硒资源研究概述, 清华大学出版社, 北京, **2012**, 第1版, p. 42.)
- [8] (a) Niyomura, O.; Cox, M.; Wirth, T. *Synlett* **2006**, 251.
(b) Browne, D. M.; Niyomura, O.; Wirth, T. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3169.
(c) Drake, M. D.; Bateman, M. A.; Detty, M. R. *Organometallics* **2003**, *22*, 4158.
(d) Goodman, M. A.; Detty, M. R. *Organometallics* **2004**, *23*, 3016.
(e) Bennett, S. M.; Tang, Y.; McMaster, D.; Bright, F. V.; Detty, M. R. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6849.
(f) Zhao, D.; Johansson, M.; Bäckvall, J.-E. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4431.
(g) Gebhardt, C.; Priewisch, B.; Irran, E.; Rück-Braun, K. *Synthesis* **2008**, 1889.
(h) ten Brink, G.-J.; Vis, J.-M.; Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2429.
(i) Ichikawa, H.; Usami, Y.; Arimoto, M. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8665.
(j) Kamata, K.; Hirano, T.; Kuzuya, S.; Mizuno, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6997.
(k) Santoro, S.; Santi, C.; Sabatini, M.; Testaferri, L.; Tiecco, M. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2881.

(Qin, X.)