

文章编号: 1001-3555(2008)02-0132-05

8-羟基喹啉对 V_2O_5 催化氧化环己烯的调变作用

李家其^{1,2}, 毛丽秋¹, 尹笃林^{1*}, 郭军²

(1. 化学生物学及中药分析教育部重点实验室 湖南师范大学精细催化合成研究所,
湖南长沙 410081;
2. 湖南人文科技学院化学与材料科学系 湖南 娄底 417000)

摘要: 研究了8-羟基喹啉对丙酮中 V_2O_5 催化氧化环己烯合成环己烯酮的调变作用, 考察了8-羟基喹啉的用量、反应温度、反应时间、溶剂和催化剂用量对环己烯氧化反应的影响, 发现在该催化体系中生成的环己烯醇和环氧环己烷可转化成环己烯酮, 在适当的反应条件下可抑制环己烯醇和环氧环己烷的生成. 结果表明, 当五氧化二钒的用量为1%, 五氧化二钒与8-羟基喹啉之比为1:2, 在20℃以下反应时, 过氧化氢几乎定向地将环己烯氧化成环己烯酮. 认为是8-羟基喹啉与钒的配位作用促进了环己烯酮的生成.

关键词: 五氧化二钒; 8-羟基喹啉; 催化氧化; 环己烯; 调变作用

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

环己烯酮是一种重要的精细化工中间体^[1], 广泛应用于医药和农药中, 如用于合成甾族化合物、环己烯酮类除草剂等. 环己烯酮可以从环己烯催化氧化合成, 但目前人们对环己烯的烯丙位氧化研究得不多. 用分子氧作氧源时, 环己烯烯丙位的氧化一般以希夫碱配合物作催化剂, 如段宗范等^[2]用高分子负载的水杨醛希夫碱钒配合物催化氧化环己烯, 环己烯转化率为70.3%, 但是, 环己烯酮的选择性只有43.6%; 申国瑞等^[3]以交联聚苯乙烯担载酪氨酸希夫碱钒配合物催化氧化环己烯, 环己烯酮的选择性也只有44%; Lei等^[4]用聚酰胺型胺类担载希夫碱铜配合物催化氧化环己烯, 环己烯酮的选择性是46.4%; Boghaei等^[5]以希夫碱钒配合物作催化剂, 环己烯转化率虽然达到了81.0%, 但环己烯酮的选择性却只有56.0%. 显然, 用希夫碱配合物作催化剂, 以分子氧作氧源, 虽然其成本低, 无环境污染, 但烯丙位氧化活性不好^[6,7], 而另一种清洁氧源过氧化氢在许多催化剂作用下的氧化能力比分子氧强得多, 若将催化剂调至恰当, 可得到较好的转化率和选择性. 如 Mukherjee等^[8]以希夫碱铜配合物作催化剂, 用过氧化氢作氧化剂, 环己烯转化率为48%, 环己烯酮的选择性却达到了55%, Sakthivel等^[9]用含铬的分子筛作催化剂, 环

己烯转化率为67.4%, 环己烯酮的选择性为82.9%. 钒易与过氧化物配位, 具有较强的可以调变的催化氧化活性^[10]. Halasz等^[11]用钒取代沸石催化过氧化氢氧化环己烯的转化率为78.6%, 但环己烯醇和环己烯酮的总选择性只有48.6%, Mimoun等^[12]用钒配合物作仿生催化剂催化氧化环己烯, 但主要产物是环氧化物, 酮的选择性却只有15%, 尹笃林小组^[13]发现直接用五氧化二钒作催化剂, 在常温下于丙酮溶剂中用过氧化氢氧化环己烯, 获得了较好的结果, 环己烯转化率达60%, 环己烯酮的选择性高达88.4%. 本工作探索出了以8-羟基喹啉作助剂对该过程的促进作用, 考察了一些因素对该反应的影响.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

环己烯: AR, 成都科龙化工试剂厂; 过氧化氢: AR, 30%, 广东汕头市西陇化工厂; 五氧化二钒: AR, 北京化工厂; 丙酮: AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 8-羟基喹啉: AR, 天津市光复精细化工研究所.

1.2 催化氧化反应

在100 mL三口烧瓶中加入计量的环己烯、催

收稿日期: 2007-10-15; 修回日期: 2008-01-22.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20572021)和湖南省教育厅科学研究基金资助项目(05C757).

作者简介: 李家其, 男, 生于1965年, 副教授, 博士生. E-mail: lijiaqi82@126.com.

* 通讯联系人.

化剂五氧化二钒、助剂 8-羟基喹啉和溶剂丙酮, 在恒压漏斗中加入计量的 30 % H_2O_2 溶液, 组装好带有冷凝管和温度计的装置, 在一定温度下加热搅拌, 待混合液温度恒定后, 加入 30% H_2O_2 溶液, 反应到规定时间取样分析.

1.3 分析方法

反应产物的组成用甲苯萃取后在 Shimadzu GC-14B 型色谱仪分析, 分析条件为: SE-30 毛细管柱, 内径和柱长为 0.25 mm \times 30 m, 柱温 100 $^{\circ}C$, 进样口温度 180 $^{\circ}C$, 检测器温度 150 $^{\circ}C$, 使用 FID 检测器, 实验范围的苛刻反应条件下未发现环己烯氧化

成己二酸等难挥发物, 因而采用校正面积归一法定量. 用 Varian Saturn 2100 型色谱-质谱联用仪进行定性分析, 产物中各组分的保留时间和质谱图与标准物质相符.

2 结果和讨论

2.1 8-羟基喹啉用量对五氧化二钒催化性能的影响

在 V_2O_5 催化氧化环己烯的反应体系中加入 8-羟基喹啉时对催化性能有着较大的调变作用, 从表 1 中可以看出, 随着 8-羟基喹啉用量的增加, 在两者物质的量比达到 1: 1 时, 环己烯转化率最高;

表 1 8-羟基喹啉用量对五氧化二钒催化性能的影响

Table 1 Influence of the 8-hydroxyquinoline amount on catalytic properties of V_2O_5

$n(\text{lig.}): n(V_2O_5)$	X (CH) (%)	S (EO) (%)	S (Cy-ol) (%)	S (Cy-one) (%)
0: 1	48.5	2.1	8.4	81.5
0.5: 1	52.1	1.9	4.8	93.4
1: 1	53.5	1.2	1.4	97.4
2: 1	48.0	0	1.0	99.0

X (CH)—Conversion of cyclohexene, S (EO)—Selectivity for cyclohexene oxide,

S (Cy-ol)—Selectivity for 2-cyclohexen-1-ol, S (Cy-one)—Selectivity for 2-cyclohexen-1-one

Reaction conditions: V_2O_5 0.1 mmol, cyclohexene 10 mmol, 30% H_2O_2 30 mmol,

acetone 5 mL, 30 $^{\circ}C$, 10 h

而生成环己烯酮的选择性的变化规律则是随着 8-羟基喹啉用量的增加而增加, 从无 8-羟基喹啉时的 81.5% 增加到 2: 1 时的 99.0%. Mimoun 等^[12]发现, 在低温下有希夫碱存在时, V_2O_5 能够在 H_2O_2 作氧化剂的反应体系中形成过氧 V^{IV} 配合物, 这种过氧配合物容易分解产生 $V^{IV}-O-O\cdot$ 自由基, 该过氧自由基向有机底物传递氧原子, 完成催化氧化循环. 当 8-羟基喹啉加入到 V_2O_5 催化氧化环己烯的反应体系中, 可能形成了类似的配合物, 由于这种

配合物中钒与氮和氧配体结合较强, 底物烯烃难以通过双键取代配体与钒中心配位而发生活化双键的环氧化, 只能与 $V^{IV}-O-O\cdot$ 发生单电子氧化生成烯丙位氧化为主的产物, 得到环己烯酮和环己烯醇. 因此, 随着碱性螯合配体 8-羟基喹啉用量的增加, 促进烯丙位氧化的钒配合物催化物种的量增加, 生成环己烯酮的选择性依次提高.

2.2 反应时间对反应的影响及生成途径

表 2 为不同反应时间环己烯氧化反应的结果,

表 2 反应时间对环己烯氧化反应的影响

Table 2 Influence of reaction time on cyclohexene oxidation

R. t.	X (CH) (%)	S (EO) (%)	S (Cy-ol) (%)	S (Cy-one) (%)
4	41.3	3.1	11.8	85.1
6	45.0	2.7	6.2	91.1
8	52.5	1.5	2.2	96.3
10	58.5	0.4	1.3	98.3
24	65.1	0	1.4	98.6

Reaction conditions: V_2O_5 0.1 mmol, 8-hydroxyquinoline 0.1 mmol, cyclohexene 10 mmol,

30% H_2O_2 30 mmol, acetone 4 mL, 30 $^{\circ}C$

从中可见, 随着反应时间增加, 环己烯转化率提高, 当反应时间到 10 h 时, 环己烯转化率达 58.5%, 与只用五氧化二钒作催化剂的结果^[13]相

比, 8-羟基喹啉加入到该反应体系中使环己烯氧化成环己烯酮的速率显著加快. 除了 8-羟基喹啉与钒的配位作用调节催化中心的强度, 这种亲脂性的助

剂可能有利于将在水相中形成的过氧钒配合物带到有机相, 促进氧的传递, 从而使反应速率加快^[14]. 从表 2 中还可以看出, 该催化反应体系中前期反应较快, 而从 10 h 反应到 24 h, 环己烯转化率的增加仅约 7%.

表 2 的选择性结果表明, 环己烯酮的选择性则随着反应时间的延长逐步增加, 从反应 4 h 时的 85.1% 提高到 24 h 的 98.6%, 同时, 环己烯醇的选择性则随着反应时间的延长而逐步降低. 以环己烯醇为原料在同样条件下氧化几乎定量生成环己烯酮, 但反应速度较慢, 说明环己烯酮是环己烯氧化直接生成的. 在环己烯氧化中生成的环己烯醇可被连串氧化成环己烯酮使其选择性随着反应时间的延长而增加, 可见这是生成环己烯酮的间接途径. 从表 2 还可以发现环氧环己烷的选择性也随着反应时间的延长而逐步降低, 反应到 24 h 时环氧环己烷已

经全部转化, 在反应过程中没有检测到环己二醇的生成, 起初生成的少量环氧环己烷可能是通过重排成环己烯醇继而被氧化成环己烯酮. 根据钒与希夫碱和过氧形成多齿配合物及其催化作用的特点^[5~7, 14~16], 结合本实验的现象, 我们推断: 在该反应体系中, 8-羟基喹啉与五氧化二钒形成配合物, 再与过氧化丙酮或过氧化氢形成过氧 8-羟基喹啉与五氧化二钒配合物, 继而与环己烯反应形成环己烯酮和环己烯醇, 催化活性物进入下一轮循环. 这种催化活性物可以将环己烯醇继续氧化成环己烯酮. 该过程中相关物种的表征有助于精细催化氧化中所需钒基氧化催化剂的设计.

2.3 丙酮用量对催化性能的影响

该催化反应体系以丙酮作溶剂, 丙酮用量对反应的影响列于表 3, 从中可见, 丙酮用量增加, 环己烯转化率升高, 当丙酮用量增加到底物用量的 5

表 3 丙酮用量对环己烯氧化反应中催化剂催化性能的影响

Table 3 Effect of acetone amount on catalytic properties on cyclohexene oxidation

$n(\text{acet.}) : n(\text{CH})$	X(CH) (%)	S(EO) (%)	S(Cy-ol) (%)	S(Cy-one) (%)
3: 1	38.7	0.1	9.7	89.2
4: 1	51.6	0.3	1.0	98.4
5: 1	58.5	0.4	1.3	98.3
6: 1	53.5	1.2	1.4	97.4

Reaction conditions: V_2O_5 0.1 mmol, 8-hydroxyquinoline 0.1 mmol, cyclohexene 10 mmol, 30% H_2O_2 30 mmol, 30 °C, 10 h

倍时, 环己烯的转化率达到 58.5% 以后不再升高, 此时, 再增加丙酮用量时, 环己烯转化率反而降低. 丙酮能被过氧化氢氧化为二甲基过氧化酮^[16], 过氧化酮易向钒中心传递过氧形成过氧钒配合物. 随着丙酮用量增加, 促进过氧钒配合物量增加, 使环己烯转化率升高. 而丙酮用量过多时, 造成反应物的浓度降低, 使反应速率下降, 造成环己烯的转化率降低. 值得注意的是, 适当增加丙酮的用量可

以提高环己烯酮的选择性, 丙酮与环己烯的比为 3 时环己烯酮的选择性为 89.2%, 两者的比值超过 4 后, 环己烯酮的选择性为可达到 98.4%. 综合考虑, 丙酮用量为环己烯的 5 倍时为好.

2.4 反应温度对催化性能的影响

以丙酮作溶剂时, 反应温度对环己烯氧化反应的影响示于表 4. 从表 4 可见, 反应温度对该体系中反应的影响较大, 随着反应温度从 0 °C 逐步升

表 4 反应温度对环己烯氧化反应中催化性能的影响

Table 4 Effect of temperature on catalytic properties in cyclohexene oxidation

Tem. (°C)	X(CH) (%)	S(EO) (%)	S(Cy-ol) (%)	S(Cy-one) (%)
0	1.2	0	0	100
20	20.0	0	0	100
30	58.5	0.4	1.3	98.3
40	53.4	2.3	2.8	94.9
50	31.4	3.1	5.7	91.2

Reaction conditions: V_2O_5 0.1 mmol, 8-hydroxyquinoline 0.1 mmol, cyclohexene 10 mmol, 30% H_2O_2 30 mmol, acetone 4 mL, 10 h

高, 环己烯的转化率升高, 很有意思的是, 虽然在 20 °C 以下环己烯的转化率较低, 但生成的产物只有环己烯酮, 以此有可能发展出定向催化合成环己烯酮的新方法. 而当温度升高到 30 °C 时, 转化率为最高, 达到 58.5%, 几乎是 20 °C 时的 3 倍, 同时, 环己烯酮的选择性仍高达 98.3%. 当反应温度超过 30 °C 以后, 环己烯转化率降低, 环己烯酮的

选择性也降低. 这可能是由于反应温度升高, 过氧化氢被催化分解的副反应加剧, 从而使环己烯的转化率降低, 也不能将环己烯醇继续氧化成环己烯酮. 可见, 该催化体系的反应温度宜在 30 °C 以下.

2.5 催化剂用量对环己烯氧化的影响

从表 5 可见, 没有五氧化二钒与 8-羟基喹啉催化剂时, 环己烯在 30 °C 几乎不能与过氧化氢发生反

表 5 催化剂用量对环己烯氧化反应的影响

Table 5 Influence of the catalyst amount on cyclohexene oxidation

$n(\text{cat}) : n(\text{CH})$	X(CH) (%)	S(EO) (%)	S(Cy-ol) (%)	S(Cy-one) (%)
0	0.4	15.0	0	79.6
1: 1 000	20.0	8.3	9.2	82.5
2: 1 000	21.3	6.4	8.5	85.1
4: 1 000	25.8	3.1	5.2	91.7
10: 1 000	58.5	0.4	1.3	98.3

Reaction conditions: 8-hydroxyquinoline: $V_2O_5 = 1: 1$, cyclohexene 10 mmol, 30% H_2O_2 30 mmol, acetone 4 mL 30 °C, 10 h

应, 加入千分之一的催化剂就对反应有着显著的促进作用. 随着催化剂用量增加, 环己烯的转化率升高, 环己烯酮的选择性亦逐步增加, 而环己烯醇和环氧环己烷的选择性则随之逐步降低. 这也进一步表明, 在该体系中除了直接从环己烯氧化生成环己烯酮外, 环己烯醇和环氧环己烷也能转化成环己烯酮.

3 结 论

以 8-羟基喹啉作助剂显著地改善了五氧化二钒在丙酮溶剂中催化过氧化氢氧化环己烯的性能, 提高了环己烯的转化率和环己烯酮的选择性, 反应中生成的环己烯醇和环氧环己烷可转化成环己烯酮. 研究表明, 在丙酮溶剂中, 当五氧化二钒与 8-羟基喹啉为 1: 2, 和在 20 °C 以下反应, 过氧化氢几乎定向地将环己烯氧化成环己烯酮.

参考文献:

[1] Li Zong-cheng (李宗成). *Agrochemicals* (农药) [J], 2001, **40**(2): 44 ~ 47

[2] Duan Zong-fan (段宗范), Wang Rong-min (王荣民), He Yu-feng (何玉凤), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2005, **19**(5): 383 ~ 387

[3] Shen Guo-rui (申国瑞), He Yu-feng (何玉凤), Duan Zong-fan (段宗范), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(2): 182 ~ 185

[4] Lei Z Q, Yang Z W, Han Q R, *et al. Chin. Chem. Lett.*

[J], 2002, **13**(6): 491 ~ 494

[5] Boghaei D M, Mohebi S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2002, (179): 41 ~ 51

[6] Shao Li-li (邵丽丽), Wang Wen-juan (王雯娟), Peng Hui-qi (彭惠琦), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(6): 520 ~ 524

[7] Wang Xiao-li (王晓丽), Wu Gong-de (吴功德), Guo Qi-wen (郭启文), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(6): 566 ~ 571

[8] Murkherjee S, Samanta S, Roy B C, *et al. Appl. Catal. A: Gener.* [J], 2006, **39**(1): 79 ~ 88

[9] Sakthivel A, Dapurkar S E, Selvem P. *Appl. Catal. A: General* [J], 2003, (246): 283 ~ 293

[10] Butler A, Clague M J, Meister G E. *Chem. Rev.* [J], 1994, (94): 625 ~ 638

[11] Halasz J, Ell A, Mehn D, *et al. Catal. Lett.* [J], 2001, **74**(2): 371 ~ 376

[12] Mimoun H, Saussine L, Daire E, *et al. J. Am. Chem. Soc.* [J], 1983, (105): 3 101 ~ 3 110

[13] Chen yuan (陈媛), Yin Du-lin (尹笃林), Zhong Wen-zhou (钟文周), *et al. Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2006, **27**(11): 983 ~ 986

[14] Bonchio M, Conte V, Furia F D, *et al. J. Org. Chem.* [J], 1989, (54): 4 368 ~ 4 371

[15] Ligtenbarg A, Hage R, Feringa B. *Coordination Chem. Rev.* [J], 2003, (237): 89 ~ 101

[16] Li De-yao (李德耀), Li Rui-jun (李瑞军), Hong Guang-feng (洪广峰), *et al. Chin. J. Org. Chem.* (有机化学) [J], 2005, **25**(4): 386 ~ 393

Modification of 8-Hydroxyquinoline on Cyclohexene Oxidation Catalyzed by V_2O_5

LI Jia-qi^{1,2}, MAO Li-qiu¹, YIN Du-lin^{1*}, GUO Jun²

1. Key Laboratory of Chemical Biology and Traditional Chinese Medicine Research, Ministry of Education, Institute of Fine Catalysis and Synthesis, Hunan Normal University, Changsha 410081, China;
2. Department of Chemistry and Material Science, Hunan Institute of Humanities, Science and Technology, Loudi 417000, China)

Abstract: The modification effect of 8-hydroxyquinoline on oxidation of cyclohexene to 2-cyclohexen-1-one catalyzed by V_2O_5 with acetone as solvent was studied. The effects of 8-hydroxyquinoline amount, reaction temperature and time, and amounts of solvent and catalyst on the reaction were investigated. It was found that the two kinds of products, 2-cyclohexen-1-ol and cyclohexene oxide from the cyclohexene oxidation were converted to 2-cyclohexen-1-one and were inhibited at the proper reaction condition in the catalytic system. The results showed that the directional oxidation of cyclohexene to 2-cyclohexen-1-one was almost completed by hydrogen peroxide under the conditions of the molar rate of V_2O_5 to cyclohexene being 1: 100 and V_2O_5 to 8-hydroxyquinoline being 1: 1 or reacting at a temperature below 20°C. It is proposed that the oxidation of cyclohexene to 2-cyclohexen-1-one is promoted by complexation 8-hydroxyquinoline to vanadium.

Key words: Vanadium pentoxide; 8-Hydroxyquinoline; Catalytic oxidation; Cyclohexene; Modification