

文章编号: 1001-3555 (2008)03-0209-05

过渡金属卟啉/高价盐体系催化分子氧对芳烃侧链氧化的研究

李小港, 冯秀娟, 何仁¹⁾

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连, 116012)

摘要: 研究了四-全氟苯基卟啉过渡金属 (TPFPFM, M = Co、Mn、Fe)/高价金属盐体系催化分子氧对烷基芳烃侧链氧化反应. 结果表明, TFPFPCo 催化乙苯及其衍生物的侧链氧化时, 加入底物 1/800 的 $K_2Cr_2O_7$ 对反应有很好的促进作用, 乙苯最高转化率达 55.2%, 苯乙酮收率为 51.0%. 该催化体系对于取代烷基苯, 如正丙苯、正丁苯和对-溴乙苯也具有很好的催化效果.

关键词: 四-全氟苯基卟啉钴; 分子氧; 氧化; 烷基芳烃

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

芳香酮是重要的有机合成中间体, 广泛应用于合成香料、医药. 过去主要通过芳烃 Friedel-Crafts 酰基化反应得到, 污染严重^[1, 2]. 由芳烃侧链选择性氧化制备芳香酮更符合绿色化学要求, 日益受到人们的关注. 过渡金属配合物催化乙苯氧化反应中常用的氧化剂有 $PhIO$ ^[3]、 H_2O_2 ^[4]、 $NaOCl$ ^[5]、TB-HQ^[6]等, 但价格较昂贵. 氧气具有廉价、易得且氧化过程中无污染等优点, 是一种理想的氧化剂. 然而, 用过渡金属盐 (例如 Co、Fe、Mn) 催化分子氧氧化乙苯时需要加入溴化物等作为助催化剂和过氧化物引发剂^[7-9], 而且转化率比较低 (小于 20%), 选择性比较差 (80%). 寻找更有效的、环境友好的催化体系成为该领域的热门研究课题之一.

用分子氧选择性地氧化饱和碳-氢键在有机合成中仍然是一个挑战^[10-14]. 彭清静、郭灿城等报道, 过渡金属卟啉和双核过渡金属卟啉催化分子氧直接氧化乙苯, 转化率在 10% 左右^[15-17]. 姜恒等, 在过渡金属酞菁配合物催化氧气氧化乙苯时加入高价金属盐或氧化物, 在 120 °C 时催化分子氧对乙苯氧化, 转化率为 32.9%^[18]. 我们报道高价金属盐对四-全氟苯基卟啉钴催化分子氧对乙苯氧化的促进作用.

1 实验部分

过渡金属卟啉配合物按文献方法合成^[19, 20], 所

用试剂均为分析纯试剂. 乙苯氧化在 100 mL 不锈钢高压釜中进行. 将 2 mL 乙苯、设定量的 TFPF-PM、高价金属盐放入高压釜中, 充入一定量的氧

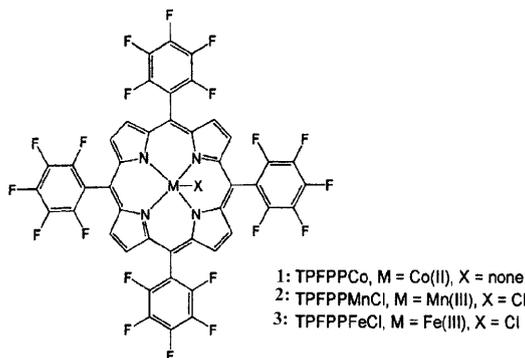


图 1 氟代金属卟啉的结构

Fig. 1 The structure of the fluorinated metalloporphyrin
气, 放入加热到设定温度、下有磁力搅拌器的油浴中. 反应到设定时间后冷却至室温, 放出剩余氧气, 加入正十二烷内标, 进行色谱分析 (HP6890, 5% Phenyl Methyl Siloxane, Capillary 30.3 m × 320 μm × 0.25 μm 色谱柱; FID 检测器. 色谱分析条件为 80 °C 恒温 1 min, 10 °C/min 升至 120 °C, 20 °C/min 升至 220 °C).

2 结果与讨论

2.1 乙苯的氧化

从表 1 Entry 1, 2 可看到, 无任何催化剂或只

收稿日期: 2007-08-03; 修回日期: 2007-09-26.

作者简介: 李小港, 男, 生于 1979 年, 博士生. E-mail: gangxi@163.com.

1) 通讯联系人, Tel: 0411-88993861; E-mail: heren@chem.dlut.edu.cn.

用 $K_2Cr_2O_7$ 催化反应, 结果仅有很少量乙苯被分子氧氧化, 转化率分别为 1.9% 和 3.2%. 对比 Entry

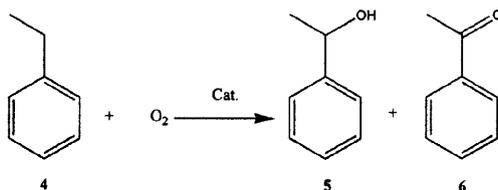


图2 分子氧氧化乙苯侧链反应

Fig. 2 The aliphatic side chain oxidation of ethylbenzene with molecular oxygen

表1 过渡金属卟啉配合物/金属盐催化分子氧对乙苯氧化

Table 1 The oxidation of ethylbenzene catalyzed by metalloporphyrin and transitional metal salt with molecular oxygen^a

Entry	Catal	Salts	Conversion of 4 (%) ^b	Yield of 5 (%) ^b	Yield of 6 (%) ^b	TON ^c
1	–	–	1.9	0.4	1.5	–
2	–	$K_2Cr_2O_7$	3.2	0.6	2.6	–
3	1	–	19.4	2.3	17.1	1 367
4	2	–	12.4	1.1	11.3	873
5	3	–	7.6	1.2	6.4	535
6	1	$K_2Cr_2O_7$	47.6	6.1	41.5	3 352
7	2	$K_2Cr_2O_7$	12.0	1.9	10.1	845
8	3	$K_2Cr_2O_7$	17.9	3.4	14.5	1 261
9	1	$KMnO_4$	22.8	5.1	17.7	1 606
10	1	Na_2MoO_4	41.1	5.83	5.22	895
11	1	$CoCl_2$	26.4	4.3	22.1	2 218

a. Conditions: 2.0×10^{-3} mmol Cat. in 2.0 mL ethylbenzene; ethylbenzene/salts = 800 (mol ratio); 1.5 MPa.; 100 °C.; 10 h

b. Detected by GC. c. TON is defined as the mole ratio of **5** and **6** to the metalloporphyrin.

3 vs 6、5 vs 8 可清楚地看出, TPFPPCo、TPFPPFe 中加入 $K_2Cr_2O_7$ 后转化率分别增加了 27.3%、10.3%, 说明 $K_2Cr_2O_7$ 有明显的促进作用. 其中, $K_2Cr_2O_7$ 对 TPFPPCo 的促进作用最大. 但加入高价金属盐对选择性的影响不大. 故推测高价金属盐仅改变反应的动力学速度.

考察了其它金属盐对 TPFPPCo 催化分子氧氧

化乙苯的促进作用. 结果相差很大, 用 Na_2MoO_4 乙苯转化率提高了 22% (Table 1, Entry 10), 比 $K_2Cr_2O_7$ 稍差; 而用 $KMnO_4$ 仅提高了 3.4% (Table 1, Entry 9), 收效甚微. 加入 $CoCl_2$ 转化率仅增大了 7.0%.

探索了 TPFPPCo/ $K_2Cr_2O_7$ 体系催化分子氧对乙苯氧化的最佳反应条件, 结果如表 2. 当乙苯与

表2 TPFPPCo/ $K_2Cr_2O_7$ 催化分子氧对乙苯氧化^a

Table 2 The oxidation of ethylbenzene with molecular oxygen catalyzed by TPFPPCo/ $K_2Cr_2O_7$ ^a

Entry	T (°C)	Sub/ $K_2Cr_2O_7$ (mol ratio)	Time (h)	Conversion of 4 (%) ^b	Yield of 5 (%) ^b	Yield of 6 (%) ^b	TON
1	100	600	10	40.3	4.8	35.5	2 891
2	100	800	10	47.6	6.1	41.5	3 415
3	100	1 600	10	46.3	5.6	40.7	3 321
4	100	800	4	20.1	4.6	15.5	1 441
5	100	800	16	52.6	4.5	48.1	3 773
6	100	800	24	55.2	4.2	51.0	3 960
7	60	800	10	2.5	0.6	1.9	176
8	80	800	10	9.5	1.9	7.6	669
9	120	800	10	67.4	6.1	51.6	4 747

a. Conditions: 2.0×10^{-3} mmol Cat. in 2.0 mL ethylbenzene; 1.5 MPa; b. Detected by GC

$K_2Cr_2O_7$ 摩尔比为800时, $100^\circ C$ 、10 h, 乙苯转化率可达47.6%, 苯乙酮收率为41.5% (Table 2, Entry 2). 乙苯与 $K_2Cr_2O_7$ 摩尔比高于或低于800时, 转化率都有一定程度下降 (Table 2, Entry 1, 3). 当乙苯与 $K_2Cr_2O_7$ 摩尔比为800, 反应温度为 $100^\circ C$, 反应时间从4 h 延长至16 h, 转化率从20.1% 增至52.6%, 苯乙酮收率从15.5% 增加到48.1% (Table 2, Entry 4, 5); 继续延长到24 h, 转化率仅提高了2.6%, 苯乙酮收率也只提高2.9% (Table 2, Entry 6). 温度对反应的影响很大, 低于 $100^\circ C$, 转化率在10%以下 (Table 2, Entry 7, 8). 在 $120^\circ C$ 时, 转

化率高达67.4%, 但生成9.7%的苯甲酸副产物, 显然是乙苯过度氧化的结果 (Table 2, Entry 9).

探索了底物适用范围, 结果见表3. $K_2Cr_2O_7$ 对 TPFPPCo 催化正丙苯和正丁苯都有较好的促进作用, 但转化率随着芳烃侧链的增长而降低 (Table 3, Entry 1 vs 7, Entry 2 vs 8, Entry 3 vs 9). 当乙苯对位有甲氧基、溴时, $K_2Cr_2O_7$ 的促进作用比较明显, 但还是比无取代基的转化率低 (Table 3, Entry 4 vs 10, Entry 5 vs 11). 当乙苯对位有强吸电子基, 如乙酰基, $K_2Cr_2O_7$ 不仅没有促进作用, 反而使转化率大幅度下降 (Table 3, Entry 6 vs 12).

表3 TPFPPCo/ $K_2Cr_2O_7$ 催化分子氧对烷基芳烃侧链氧化

Table 3 The side chain oxidation of alkylbenzene with molecular oxygen catalyzed by TPFPPCo and $K_2Cr_2O_7$ ^a

Entry	Reactant	Product	Catal.	Conv. (%) ^b	Yield (%) ^b	TON
1			1	38.6	36.3	2 719
2			1	25.1	20.1	1 768
3			1	17.6	15.5	1 239
4			1	5.3	5.0	373
5			1	27.4	22.5	1 930
6 ^c			1	44.1	41.1	3 106
7			1 + $K_2Cr_2O_7$	55.2	51.0	2 719
8			1 + $K_2Cr_2O_7$	36.9	27.9	2 599
9			1 + $K_2Cr_2O_7$	24.9	19.6	1 753
10			1 + $K_2Cr_2O_7$	9.7	9.2	683
11			1 + $K_2Cr_2O_7$	41.9	37.4	2 951
12			1 + $K_2Cr_2O_7$	26.1	24.9	1 838

a. Reaction conditions: 2.0×10^{-3} mmol TPFPPCo in 2.0 mL ethylbenzene; 1.5 MPa; $100^\circ C$; 24 h; alkylbenzene / $K_2Cr_2O_7$ = 800 (mole ratio); b. Detected by GC; c. Isolated yield

文献报道, 过渡金属卟啉配合物催化分子氧氧

化乙苯是按自由基自动氧化机理进行, 乙苯首先被

催化氧化生成过氧化氢乙苯, 然后分解生成醇或酮^[21~25]; 高价金属盐能够促进过氧化物分解^[26].

3 结 论

高价过渡金属盐能促进四-全氟苯基卟啉钴催化分子氧对乙苯氧化, 选择性地生成苯乙酮. 其中, $K_2Cr_2O_7$ 效果最好, 在 100 °C 时、24 h 转化率能达到 55.2%, 苯乙酮选择性大于 90%. 对于其它烷基芳烃如正丙苯、正丁苯和对溴乙苯也具有很好的催化效果. 该法的转化率高、选择性好, 是一个有希望的催化分子氧对饱和碳-氢键氧化的催化体系.

参考文献:

- [1] Groggins P H, Nagel R H. *Ind. Eng. Chem.* [J], 1934, **26**: 1 313 ~ 1 316
- [2] Sanders H J, Keag H F, Mcullough H S. *Ind. Eng. Chem.* [J], 1953, **45**: 2 ~ 14
- [3] Groves J T, Nemo T E, Myers R S. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1979, **101**: 1 032 ~ 1 033
- [4] Bartoli J F, Barch K L, Palacio M, *et al.* *Chem. Commun*[J], 2001, 1 718 ~ 1 780
- [5] Tabushi I, Koga N. *Tetrahedron Lett.* [J], 1979, **20**: 3 681 ~ 3 684
- [6] Gopal L T, Pralhad A G. *Indian J. Chem.* [J], 1999, **38**: 611 ~ 617
- [7] Yasutka I, Takahi I, Sakaguchi S, Kouichi N, *et al.* *J. Org. Chem.* [J], 1996, **61**: 4 520 ~ 4 526
- [8] Derk H R, Frank H, Nubar O, Wolf M. *Tetrahedron Lett.* [J], 1989, **30**: 6 615 ~ 6 618
- [9] Senseman C E, Stubbs J J. *Ind. Eng. Chem.* [J], 1933, **25**: 1 286 ~ 1 287
- [10] Wang Yin(王莹), Jiang Wei-dong(蒋维东), Feng Xue-song(封雪松), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2007, **21**(6)573 ~ 578
- [11] Zhang Ping(张萍), Yang Mei(杨梅), Lu Xiao-ping(吕效苹). *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2007, **21**(1): 48 ~ 53
- [12] Yuan Xiao(袁霞), Luo He-an(罗和安), Li Fang(李芳). *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2007, **21**(1): 26 ~ 31
- [13] Yang Guan-yu(杨贯羽), Lin Xue-song(林雪松), Zhao Jun-feng(赵军峰), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2007, **21**(2): 97 ~ 98
- [14] Shen Guo-ruì(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
- [15] Fu Wei-chang(傅伟昌), Peng Qing-jing(彭清静), OuYang Yu-zhu(欧阳玉祝). *Chem. Res. d Appl.* (化学研究与应用)[J], 2002, **14**(2): 237 ~ 238
- [16] Peng Qing-jing(彭清静), Duan You-gou(段有构), OuYang Yu-zhu(欧阳玉祝), *et al.* *Acta Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报)[J], 2001, **17**(4): 292 ~ 294
- [17] Guo C C, Peng Q J. *J. Mol. Catal. A; Chem.* [J], 2003, **192**: 295 ~ 302
- [18] Han Xiao-xiang(韩晓祥), Jiang Hong(姜恒), Gong Hong(宫红), *et al.* *Chem. J. Chin. Univer.* (高等学校化学学报)[J], 1999, **20**(8): 1 295 ~ 1 297
- [19] Lindsey J S, Schreiman I C, Hsu H C, *et al.* *J. Org. Chem.* [J], 1987, **52**: 827
- [20] Kadish K M, Araullo-Mcadams C, Han B C, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1990, **112**: 8 364 ~ 8 368
- [21] Dannoczy E, Vasvari G, Gal D. *J. Phys. Chem.* [J], 1972, **76**: 2 785 ~ 2 793
- [22] Dannoczy E, Danocy E, Gal D. *J. Phys. Chem.* [J], 1974, **78**: 828 ~ 833
- [23] Hermans I, Peeters J, Jacobs P A. *J. Org. Chem.* [J], 2007, in press
- [24] Ohkatsu Y, Tsuruta T. *Chem. Soc. Jpn.* [J], 1978, **51**: 188 ~ 191
- [25] Evans S, Smith J R L. *J. Chem. Soc. Perkin Trans2.* [J], 2000, 1 541 ~ 1 551
- [26] Rothenberg G, wiener H, Sasson Y. *J. Mol. Catal.* [J], 1998, **136**: 253 ~ 262

The Side Chain Oxidation of Alkylbenzene Catalyzed by Fluorinated Metalloporphyrin/High Valent Metal Salt System with Molecular Oxygen

LI Xiao-gang, FENG Xiu-juan, HE Ren¹⁾

(*State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China*)

Abstract: The side chain oxidation of alkylbenzene catalyzed by fluorinated metalloporphyrin (TPFPMP, M = Co, Mn, Fe)/ high valent metal salt with molecular oxygen has been investigated. The results showed that the addition of $K_2Cr_2O_7$ [Sub/ $K_2Cr_2O_7 = 800$ (mol)] into this catalytic system could remarkably promote the catalytic performance of fluorinated metalloporphyrin for the oxidation of ethylbenzene and its derivative with molecular oxygen. The conversion of ethylbenzene reached 55.2% with 51.0% yield of acetophenone. This catalytic system also showed good catalytic performance for the oxidation of alkylbenzene, such as n-propylbenzene, n-butylbenzene and 4-ethylbromobenzene.

Key words: Fluorinated metalloporphyrin; Molecular oxygen; Oxidation; Alkylbenzene