

有机碱介入的芳香羧酸氧钒催化过氧化氢氧化茴香脑

肖毅^{1,2}, 黄红梅¹, 尹笃林^{1,2*}, 乐立艳², 毛丽秋^{1,2}, 王季惠³

(1 化学生物学及中药分析教育部重点实验室; 2 湖南师范大学 精细催化合成研究所;

3 资源精细化及先进材料湖南省高校重点实验室, 湖南 长沙 410081)

摘要: 以 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 及杂环氮碱为添加剂, 研究了有机碱对芳香羧酸氧钒催化过氧化氢氧化茴香脑制备茴香醛的调变作用. 考察了催化剂性质、添加剂种类、DMF 用量和反应时间等因素对茴香脑选择氧化的影响, 发现 DMF 作为温和的 Lewis 碱与 pH 值调节剂, 对茴香脑的转化及主产物茴香醛的选择性具有明显的调控作用. 结果表明, 以化学计量的过氧化氢 (H_2O_2 : 茴香脑 = 2:1) 为氧化剂, 0.5% 邻苯二甲酸氧钒配合物 (OPC) 作催化剂, 在 DMF- CH_3CN (6% v/v) 介质中 30 °C 反应 5 h, 底物转化率与茴香醛选择性分别为 97% 和 89%.

关键词: 芳香羧酸氧钒; 过氧化氢; 催化氧化; 茴香脑; *N,N*-二甲基甲酰胺

中图分类号: TQ426.92; O643.3

文献标识码: A

茴香脑是我国盛产的茴香油可再生资源的主要组分, 含有活性较高的双键, 经氧化得到的茴香醛、茴脑环氧化物、茴香酸等可用于香料、医药和食品添加剂等领域. 其中, 茴香醛除广泛用于调配日化香精和食用香料, 还是合成茴香腈及羟胺苄青霉素等香料及药物的重要中间体^[1,2]. 由茴香脑制备茴香醛常采用化学计量的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KMnO_4 、 MnO_2 ^[3] 或 $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ ^[4] 作为氧化剂, 反应后产生大量废弃物; 采用臭氧氧化法由茴香脑制备茴香醛的生产装置投资较大, 而且后续反应还需加入大量 S、Zn 等作还原剂^[5]; 用电化学方法氧化茴香脑常需要以 H_2SO_4 作为支持电解质, 难以回收, 产物易深度氧化^[6].

H_2O_2 价廉、易得, 活性氧含量高, 它在反应后生成水, 符合绿色化学反应要求^[7,8]. 钒是常见氧化催化剂的有效组分^[9,10]; Alvarez 等^[11] 报道了异黄樟油素在 $\text{VO}(\text{salen})$ 及 $\text{VCl}_2(\text{salen})$ 催化剂作用下的双氧水氧化, 产物中醛的选择性相当低 ($\leq 35\%$); Choudary 等^[12] 报道了乙酸氧钒催化的苯乙烯衍生物的 H_2O_2 氧化, 反应温度较高, H_2O_2 利用率低; 尹笃林等^[13,14] 发现 V_2O_5 在 H_2O_2 对环己烯的烯丙位氧化具有优良催化性能, 外加碱性助剂 8-羟基喹啉几乎可以实现定向转化. 以芳香羧酸氧钒配

合物作催化剂用于 H_2O_2 氧化的报道尚不多见. 本文在合成系列芳香羧酸氧钒配合物催化剂基础上, 研究了 DMF 等有机碱助剂在茴香脑的 H_2O_2 氧化中的调控作用.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

茴香脑, 99%, 广西万山香料有限责任公司; H_2O_2 , 50% 水溶液, 中石化巴陵石化分公司; 五氧化二钒 (V_2O_5) 和 DMF 等试剂均为分析纯或化学纯试剂.

1.2 催化剂制备与表征

催化剂按文献方法制备^[15]. 将计量 V_2O_5 、草酸、蒸馏水和 50% H_2SO_4 水溶液置入 100 mL 反应瓶中, 60 °C 下反应 4 h, 冷却后减压过滤得蓝色 VOSO_4 溶液, 用 NaHCO_3 调节其 pH 为 5~6. 100 mL 反应瓶中加入计量的 VOSO_4 (10 或 20 mmol) 及芳香羧酸盐配体 (20 mmol) 溶液, 于 60 °C 下反应 4 h, 过滤后用乙醇、乙醚洗涤数次, 得到绿色苯甲酸氧钒 (OBC) 固体; 滤液经浓缩、过滤, 用乙醇和乙醚洗涤数次后分别得到蓝色邻苯二甲酸氧钒配合物 (OPC) 和深蓝色邻硝基苯甲酸氧钒配合物 (ONC) 固体. 在 Avatar-370 型 FT-IR 光谱仪上进行红外表征 (KBr 压片), 在日本 Hitachi UV-3310 型紫外可见

收稿日期: 2011-04-25; 修回日期: 2011-06-08.

基金项目: 国家自然科学基金 (20572021, 20805014)、湖南省自然科学基金 (09JJ3018) 资助项目.

作者简介: 肖毅, 男, 1973 年生, 讲师, 博士.

* 通讯联系人, E-mail: dulinyin@126.com.

光谱仪上进行紫外-可见漫反射表征(BaSO_4 背景)。

1.3 催化氧化反应与产物分析

在 50 mL 三颈瓶中加入计量茴香脑、催化剂、添加剂及溶剂,保持水浴温度为 30 ℃,缓慢滴加 50% H_2O_2 水溶液开始反应,定时取样,经乙酸乙酯萃取后的有机层用 Agilent 6890 型气相色谱仪(30 m×0.32 mm HP-5 毛细管柱;FID)和 Varian Saturn 2100 型色谱-质谱联用仪分析.产物各组分的质谱图均与标准物相符,内标法定量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

2.1.1 红外光谱 图 1 是邻苯二甲酸氧钒配合物(OPC)、苯甲酸氧钒(OBC)及邻硝基苯甲酸氧钒配合物(ONC)催化剂的红外谱图.可以看出,三种催化剂在 1 512-1 593 cm^{-1} 处及 1 385-1 414 cm^{-1} 处分别出现羧酸根的不对称及对称伸缩振动特征吸收峰,其差值 $\Delta\nu_{as-s}$ (OPC 208 cm^{-1} , ONC 131 cm^{-1} 和 OBC 98 cm^{-1}) 分别小于相应的芳香羧酸配体钠盐的 $\Delta\nu_{as-s}$ 值(220, 169 和 137),说明生成了芳香羧酸氧钒配合物^[15,16]. 三种芳香羧酸氧钒配合物在 893 – 982 cm^{-1} 及 509 – 519 cm^{-1} 出现 V = O 双键及 V-O 特征吸收峰^[17]: OBC 的 V = O 双键特征吸收为 893 cm^{-1} 说明钒配合物以聚合形式存在,其余两种配合物的 V = O 双键特征吸收出现在更高波数区域(982 cm^{-1}),说明相应钒配合物 OPC、ONC 以单核形式存在^[18].

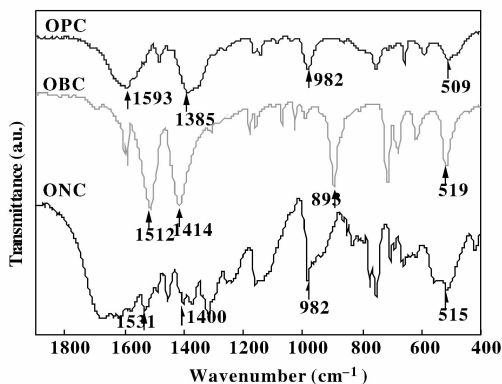


图 1 芳香羧酸氧钒催化剂的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of oxovanadium aromatic carboxylate catalysts

2.1.2 紫外-可见漫反射 图 2 给出了 OPC、OBC 及 ONC 催化剂的紫外-可见漫反射谱图.可以看出,

三种芳香羧酸氧钒配合物的紫外-可见漫反射光谱图彼此较为相似:在高能量区域的两个峰(225 – 234 nm, 241 – 291 nm)及中等能量区域的一个峰(313 – 413 nm)可分别归属于配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁及配体到金属的电荷转移(LMCT)^[19]. 芳香羧酸氧钒配合物在 545 ~ 599 nm 区域有较弱的吸收峰,说明了 V^{4+} 的存在^[20].

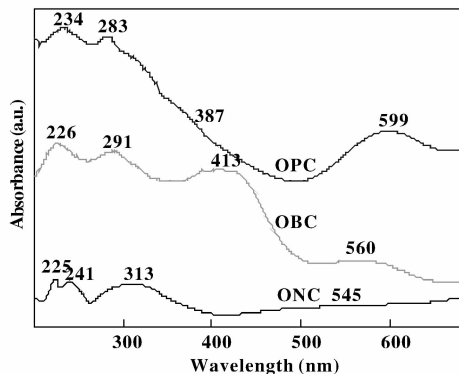


图 2 固体氧钒配合物的紫外-可见漫反射谱图

Fig. 2 Diffusion reflection UV-vis spectra of solid oxovanadium complexes.

2.2 反应条件对芳香羧酸氧钒配合物催化性能的影响

2.2.1 催化剂及添加剂对茴香脑催化氧化反应的影响 表 1 为不同芳香羧酸氧钒配合物催化剂及添加剂作用下茴香脑(*p*-PA)选择氧化反应结果.从表中可以看出,3 种催化剂对目标产物茴香醛的选择性大小顺序为: OPC > OBC > ONC, 催化剂 OPC 的茴香脑转化率为 92%, 茴香醛选择性为 50%. 这说明含 -COO⁻ 给电子取代基的芳香羧酸氧钒配合物有利于降低高价态钒催化中心(反应体系中加入 H_2O_2 后立即呈现红棕色, V^4 转化为 V^{5+} 氧化物种^[13])的 Lewis 酸性,从而减少酸催化中心诱导的重排等副反应,提高反应选择性^[21].

碱性助剂对于金属催化具有重要影响^[22]: Rudolph 等^[23]发现吡啶(给电子指数 $\text{DN}^{[24]}$ 33.1 kcal/mol)作为外加辅助配体能显著调变金属催化中心的活性并抑制 H_2O_2 氧化中的弱酸性环境引起的副反应.我们在 OPC-丙酮催化体系中加入吡啶类、吡嗪类杂环氮碱添加剂或 DMF,茴香醛的选择性提高到 87% 以上,同时原料的转化率明显下降.其中,DMF(DN 26.6 kcal/mol)作为温和的 Lewis 碱,效果相对较好,在提高茴香醛选择性的同时,原料的

2.2.3 反应时间对茴香脑催化氧化的影响 图 4 为不同反应时间对 OPC 催化茴香脑氧化反应的结果. 可以看出, 以 OPC 作为催化剂, 直到底物茴香

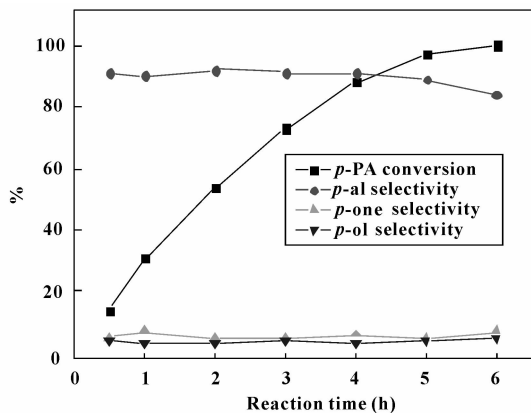


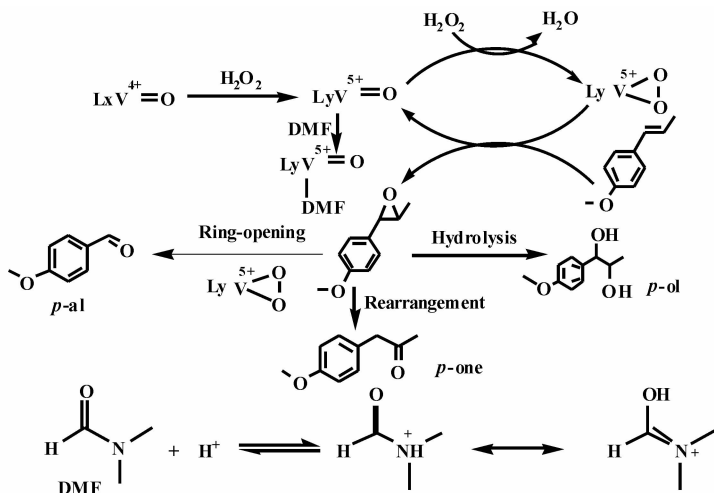
图 4 时间对 OPC 催化茴香脑氧化的影响

Fig.4 Influence of time on *p*-PA oxidation over OPC in DMF-CH₃CN (6.0% v/v).

Reaction conditions: same as in Table 1 except for the medium and reaction time

脑完全转化前, 产物茴香醛可以保持 90% 左右的高选择性, 反应 5 h, 茴香脑的转化率为 97%, 茴香醛的选择性为 89%, 重排副产物 *p*-one 及水解副产物 *p*-ol 的含量在 5% 以下. 当反应时间延长至 6 h, 茴香脑原料转化完全, 茴香醛的选择性下降至 84%, 同时生成了深度氧化的副产物茴香酸. 因此, 茴香脑与茴香醛的竞争氧化明显对富电子的茴香脑有利.

2.2.4 反应机理探讨 众多研究表明, 氧钒配合物催化剂的 V⁴⁺ 中心容易与 H₂O₂ 反应得到 V⁵⁺ 过氧配合物^[13-15]. 我们在 OPC 催化体系中滴入 H₂O₂, 反应液立即变为红棕色; 当反应体系中加入 DMF, 反应液颜色明显变浅, 说明 DMF 作为 Lewis 碱可与 V⁵⁺ 中心结合而使 V⁵⁺ 过氧配合物的生成受到抑制. 同时, DMF 可以接受质子而调节反应环境的酸性, 进而有利于抑制酸催化的水合等副反应而提高氧化选择性. DMF 作用下茴香脑的可能转化途径见图式 1.



图示 1 DMF 为添加剂时 OPC 催化茴香脑氧化示意图

Scheme 1 *p*-Propenylanisole oxidation catalyzed by OPC using DMF as an additive

3 结 论

在温和条件下以过氧化氢作氧化剂, 用芳香羧酸氧钒-有机碱催化体系氧化茴香脑合成了茴香醛. 本方法过氧化氢用量少, 转化率和选择性高, 操作方便. 以化学计量的过氧化氢 (H₂O₂: 茴香 = 2:1) 为氧化剂, 0.5% 邻苯二甲酸氧钒配合物 (OPC) 作催化剂, 在 DMF-CH₃CN (6% v/v) 介质中 30 °C 反应 5 h, 茴香脑的转化率为 97%, 茴香醛的选择性为 89%.

参考文献:

- [1] He Chun-mao (何春茂). *J. Chem. Ind. For. Pro.* (林产化工通讯) [J], 2004, **38**(1): 31–35
- [2] Huang Zu-liang (黄祖良), Li Zhen-zhong (李振中), Wei Liu-bin (韦柳斌), *et al. Fine Chem.* (精细化工) [J], 2009, **26**: 379–381
- [3] Yang A Y, Zeng Y, Cao G M. *Acta. Sci. Nat. Univ. Norm. Hunan.* (湖南师范大学自然科学学报) [J], 1992, **15**: 230–234

- [4] Alvarez H M, Barbosa D P, Fricks A T, *et al.* *Org. Pro. Res. Dev.* [J], 2006, **10**: 941–943
- [5] Schulz P, Virnig M J, Carduck F J. US [P], 4, 940, 808, 1990
- [6] Grimshaw J, Hua C. *Electrochim. Acta* [J], 1994, **39**: 497–499
- [7] Xiong D L, Wu M, Wang S F, *et al.* *Tetrahedron: Asymmetry* [J], 2010, **21**(3): 374–378
- [8] Li X H, Geng W G, Wang F R, *et al.* *Chin. J. Catal.* [J], 2006, **27**(11): 943–945
- [9] Li Gui-xian(李贵贤), Wang Jian-ming(王建民), Hu Dong-cheng(胡东成), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2005, **19**(3): 182–187
- [10] Zhou Guang-dong(周广栋), Guo Xiao-hong(郭晓红), Li Ya-nan(李亚男), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2005, **19**(4): 255–259
- [11] Alvarez H M, Andrade J L, Pereira Jr N, *et al.* *Catal. Commun.* [J], 2007, **8**: 1 336–1 340
- [12] Choudary B M, Reddy P N. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 1995, **103**: L1–L3
- [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**: 983–986
- [14] Li Jia-qi(李家其), Mao Li-qiu(毛丽秋), Yin Du-lin(尹笃林), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2008, **22**(2): 132–136
- [15] Xiao Y, Huang H M, Yin D L, *et al.* *Catal. Commun.* [J], 2008, **10**: 29–32
- [16] Regulska E, Swislocka R, Samsonowicz M, *et al.* *J. Mol. Struct.* [J], 2008, **887**: 209–215
- [17] Mimoun H, Saussine L, Daire E, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1983, **105**: 3 101–3 110
- [18] Mohebbi S, Boghaei D M, Sarvestani A H, *et al.* *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2005, **278**: 263–267
- [19] Ganzerli M T V, Caramella V C, Maggi L. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* [J], 2002, **254**: 3–7
- [20] Maurya M R, Kumar M, Titinchi S J J, *et al.* *Catal. Lett.* [J], 2003, **86**: 97–105
- [21] Zhong S, Tan Y M, Fu Z H, *et al.* *J. Catal.* [J], 2008, **256**: 154–158
- [22] Qiu R H, Qiu Y M, Yin S F, *et al.* *Adv. Synth. Catal.* [J], 2010, **352**: 153–162
- [23] Rudolph J, Reddy K L, Chiang J P, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1997, **119**: 6 189–6 190
- [24] Jensen W B. *Chem. Rev.* [J], 1978, **78**: 1–22
- [25] Xu F, Chen H Y, Zhang H B, *et al.* *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2009, **307**: 9–12

Oxidation of *p*-Propenylanisole with Hydrogen Peroxide over Oxovanadium Aromatic Carboxylates Mediated by Organic Bases

XIAO Yi^{1,2}, HUANG Hong-mei¹, YIN Du-lin^{1,2*}, YUE Li-yan², MAO Li-qiu², WANG Ji-hui³

(1. Key Laboratory of Chemical Biology and Traditional Chinese Medicine Research, Ministry of Education;
2. Institute of Fine Catalysis and Synthesis; 3. Key Laboratory of Resource Fine-Processing and Advanced Materials of Hunan Province, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

Abstract: The modification effect of organic bases on the oxidation of *p*-propenylanisole to anisaldehyde with H₂O₂ catalyzed by oxovanadium aromatic carboxylates was studied using *N,N*-dimethylformamide (DMF) and heterocyclic nitrogen bases as additives. The effects of catalyst property, additive type, DMF amount and reaction time on the reaction were investigated. It was found that DMF can serve as a mild Lewis base and a pH value modifier in remarkably tuning the conversion of *p*-propenylanisole and the selectivity for anisaldehyde. The results showed that 97% conversion of *p*-propenylanisole and 89% selectivity for anisaldehyde were achieved over 0.5% oxovanadium (IV) phthalate complex (OPC) (IV) in DMF-CH₃CN (6% v/v) with stoichiometric amount of H₂O₂ (H₂O₂: *p*-propenylanisole = 2:1) after 5 h reaction at 30 °C.

Key words: oxovanadium aromatic carboxylate; hydrogen peroxide; catalytic oxidation; *p*-Propenylanisole; *N,N*-Dimethylformamide