

离子液体中芳烃侧链分子氧催化氧化反应研究

刘耀华^{1,2}, 崔 鹏¹, 孙 靖¹, 杨 帆¹, 汤 杰¹

(1. 华东师范大学化学系, 上海 200062; 2. 太原师范学院化学系, 太原 030002)

摘要 分别以离子液体 [Hex-mim]BF₄, [Bmim]BF₄, [Bmim]PF₆ 和 [Omim]BF₄ 为溶剂, Co(II), Mn(II) 或 Ni(II)/NHPI(AIBN) 为复合催化剂, 考察了不同离子液体-催化剂体系中常压分子氧氧化芳烃侧链烷基的反应。在 [Hex-mim]BF₄ 中, Co(II) 或 Mn(II)/NHPI 可有效地催化芳烃侧链烷基的分子氧氧化。在优化条件下, 乙苯、正丙苯和正丁苯分别以高达 90%, 94% 和 93% 的收率得到相应的芳香酮; 甲苯和对位取代甲苯以 32% ~ 47% 的收率被氧化为相应的芳香酸。离子液体及金属催化剂体系在减压下除水后, 可循环使用。

关键词 离子液体; 催化氧化; 分子氧; 烷基苯

中图分类号 O625.4; TQ243.1 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2006)12-2314-05

催化氧化是实现芳烃转化为芳香含氧化合物的关键技术之一。在众多的催化氧化方法中, 基于环境和经济性的考虑, 近年来分子氧作为氧化剂的芳烃苄基位 C—H 的催化氧化反应已成为有机反应研究的热点之一^[1], 以 V, Mn, Co, Fe, Cu 等过渡金属的盐或配合物为催化剂的芳烃分子氧氧化反应的研究相继已见报道^[2~15]。然而已见报道的反应往往在酸性介质或挥发性有机溶剂中进行, 而条件温和、高效经济和环境友好的芳烃侧链分子氧氧化过程仍有待进一步探索。

近年来, 离子液体在绿色化学研究中的应用已引起人们的广泛关注。与传统有机溶剂相比, 离子液体具有可循环使用、液态温度范围宽、几乎没有蒸气压、稳定性高、易与产物分离等优点, 特别是通过改变离子液体阴阳离子的结构可调节其溶解性、极性、配位能力、密度、酸性等理化性质, 因而是一类可设计的或可剪裁的溶剂。

作为溶剂或催化剂, 离子液体在绿色化学和化工过程绿色化中的应用研究正在迅猛发展, 许多类型的有机反应都已成功地在离子液体中实现^[16~18]。在芳香化合物的分子氧氧化方面, Howarth^[19]首次报道了离子液体 [Bmim]PF₆ 中分子氧氧化芳香醛, 以中等收率获得相应的芳香酸。Wolfson^[20] 和 Gree 等^[21] 研究了离子液体中分子氧氧化醇生成相应醛和酮的反应。然而, 离子液体应用于更有价值的分子氧氧化芳烃侧链烷基的反应却鲜见报道。2002 年, Seddon^[22] 报道了离子液体 [Bmim]BF₄ 中乙苯与甲苯的分子氧氧化, 乙苯在 [C₆dmim]BF₄ 和全氟己烷混合溶剂中, 在 Co(acac)₂ 催化下以 101 325 Pa 氧气氧化 12 h, 苯乙酮收率仅为 5.8%, 24 h 后收率也仅有 25%, 而甲苯在常压下反应 48 h 后, 生成苯甲醛的转化率仅为 4.7%。

Ishii 等^[2~9] 以 Co(II)/Mn(II)/NHPI(N-羟基邻苯二甲酰亚胺) 为复合催化剂, 在醋酸中以较高的转化率催化分子氧氧化芳烃侧链苄基位一级 C—H 得到羧酸, 氧化苄基位二级 C—H 则得到醇和酮的混合物。

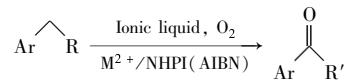
为了探索条件温和、高效经济和环境友好的芳烃侧链分子氧氧化过程, 我们在前期工作的基础上^[23~25], 分别以离子液体 N-己基-N'-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([Hex-mim]BF₄)、N-丁基-N'-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([Bmim]BF₄)、N-丁基-N'-甲基咪唑六氟磷酸盐 ([Bmim]PF₆) 和 N-辛基-N'-甲基咪唑四氟硼

收稿日期: 2005-12-16。

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20172016)、上海市科委基础研究重点项目(批准号: 04JC14032)及上海市科技启明星计划项目(批准号: 01QA14017)资助。

联系人简介: 杨帆(1968 年出生), 女, 博士, 副教授, 从事有机合成方法学研究。E-mail: fyang@chem.ecnu.edu.cn

酸盐($[Omim]BF_4$)为溶剂, Co^{2+} (Mn^{2+} 或 Ni^{2+})/NHPI(AIBN)为复合催化剂, 考察了不同离子液体-催化剂体系中分子氧氧化芳烃侧链烷基的反应。反应式如下:



$\text{M} = \text{Co, Mn, Ni}; \text{R} = \text{alkyl(aryl)}, \text{R}' = \text{R} = \text{alkyl(aryl)}; \text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{OH}.$

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

HP-Agilent 6890 气相色谱仪, 色谱柱为 30 m HP-5MS; Bruker Avance 500 核磁共振谱仪, 以 $CDCl_3$ 作溶剂, TMS 为内标。

离子液体和 NHPI 参照文献[26~28]方法制备; 其余试剂均为商品试剂。

1.2 一般操作

在带有温度计、冷凝管和导气管的 100 mL 三颈圆底烧瓶中, 加入 20 mL 离子液体、20 mmol 底物和一定量的催化剂, 通入氧气, 在搅拌下加热至反应温度, 保温搅拌反应。反应结束后, 冷却, 用乙醚萃取。

产物为芳香酮时, 萃取液由气相色谱检测; 产物为芳香酸时, 在萃取液中加入质量分数为 5% 的氢氧化钠水溶液, 分液, 水层经酸化后过滤, 所得滤饼经干燥后得产物。

离子液体及金属催化剂体系在减压下除水、干燥, 补加流失的 NHPI 或 AIBN 后可循环使用。

2 结果与讨论

在 $[Hex-mim]BF_4$ 中, 以乙苯为底物考察催化剂的催化活性, 结果表明, 仅使用 $Co(acac)_2$ 或 NHPI 作催化剂均未得到理想结果, 乙苯的转化率小于 5% (表 1 中 Runs 1 和 2)。

Table 1 Oxidation of ethylbenzene with molecular oxygen catalyzed by different catalysts in $[Hex-mim]BF_4$ under atmospheric pressure^a

Run	Cat./Molar fraction(%)	Yield ^b (%)	Run	Cat./Molar fraction(%)	Yield ^b (%)
1	$Co(acac)_2/0.5$	Trace	5	$Co(acac)_2/1.0, NHPI/10$	82
2	$NHPI/10$	5	6	$Co(OAc)_2/0.5, NHPI/10$	75
3	$Co(acac)_2/0.5, NHPI/20$	91	7	$Mn(OAc)_2/0.5, NHPI/10$	70
4	$Co(acac)_2/0.5, NHPI/10$	90	8	$Ni(acac)_2/0.5, NHPI/10$	5

a. Ionic liquid 20 mL, substrate 20 mmol, atmospheric pressure O_2 , 100 °C, 12 h; *b.* GC yield.

NHPI 是通过脱去羟基氢生成相应的自由基 NIPO 而进行催化氧化反应的, NHPI 在氧气气氛中脱氢形成自由基需较长的诱导期, 而 $Co(II)$ 和 $Mn(II)$ 等金属的参与能促进 NHPI 的脱氢^[29]。因而我们以 10% NHPI 分别与 0.5% 的 $Co(acac)_2$, $Co(OAc)_2$, $Ni(acac)_2$ 和 $Mn(OAc)_2$ 组成复合催化剂催化乙苯在离子液体中的分子氧氧化。除 NHPI/ $Ni(acac)_2$ 之外(表 1 中 Run 8), 其余催化体系都获得了令人满意的结果。在相同条件下, 乙苯被分别以 90%, 75% 和 70% 的收率选择性地氧化为苯乙酮(表 1 中 Runs 4, 6 和 7)。增加 NHPI 的用量对氧化反应的结果影响不大(表 1 中 Run 3); 增加 $Co(acac)_2$ 的用量至 1%, 收率反而略有下降(表 1 中 Run 5), 这说明 $Co(acac)_2$ 在复合催化剂中的比例不宜过高, 否则将对反应产生不利影响^[9]。

使用不同的离子液体对反应有很大影响。以质量分数为 20% 的 NHPI 和 0.5% 的 $Co(acac)_2$ 为催化剂, 在相同条件下, 乙苯在 $[Hex-mim]BF_4$ 中以 91% 的收率得到苯乙酮(表 2 中 Run 1), 在 $[Bmim]BF_4$ 中收率降低为 66%(表 2 中 Run 2), 而在 $[Omim]BF_4$ 中则几乎不反应(表 2 中 Run 3)。这可能与 3 种离子液体不同的溶解性能有关, $[Bmim]BF_4$ 可很好地溶解金属催化剂, 但对底物的溶解性能较差, 因而收率下降; $[Omim]BF_4$ 可很好地溶解底物, 却不能很好地溶解金属催化剂, 反应中没有观察到橙色活性催化物种^[29]的形成, 因而反应几乎没有发生; $[Hex-mim]BF_4$ 对金属催化剂和底物均

有一定溶解性，反应的结果也最为理想。有趣的是，在[Omim]BF₄中加入质量分数为1%的水，反应体系由绿色转为黄色，再加入乙苯进行氧化，结果得到收率为19%的苯乙酮（表2中Run 4），这也说明了溶解性可能是引起不同离子液体中反应结果差异巨大的原因。

Table 2 Influence of different ionic liquid and temperature on the oxidation of ethylbenzene with molecular oxygen at normal pressure^a

Run	Ionic liquid	Cat. /Molar fraction(%)	Temp. /°C	Yield ^b (%)
1	[Hex-mim]BF ₄	Co(acac) ₂ /0.5, NHPI/20	100	91
2	[Bmim]BF ₄	Co(acac) ₂ /0.5, NHPI/20	100	66
3	[Omim]BF ₄	Co(acac) ₂ /0.5, NHPI/20	100	Trace
4	[Omim]BF ₄ ^c	Co(acac) ₂ /0.5, NHPI/20	100	19
5	[Hex-mim]BF ₄	Co(acac) ₂ /0.5, NHPI/10	100	90
6	[Hex-mim]BF ₄	Co(acac) ₂ /0.5, NHPI/10	80	54
7	[Hex-mim]BF ₄	Co(acac) ₂ /0.5, NHPI/10	120	85

^a. Ionic liquid 20 mL, substrate 20 mmol, atmospheric pressure O₂, reaction time 12 h; ^b. GC yield; ^c. adding 1% of H₂O.

反应温度对反应的影响也很明显。在[Hex-mim]BF₄中，以质量分数为10%的NHPI与0.5%的Co(acac)₂作为催化剂，在室温下乙苯几乎不发生反应。当温度从80 °C升至100 °C时，乙苯在相同条件下氧化为苯乙酮的收率由54%迅速上升至90%（表2中Runs 6 and 5），但温度继续上升至120 °C时，收率反而下降至85%（表2中Run 7）。这可能是温度高于100 °C后，分子氧的溶解度降低，导致反应速度下降。

以[Hex-mim]BF₄为溶剂、质量分数为10%的NHPI与0.5%的Co(acac)₂为催化剂，考察了不同底物的常压分子氧氧化反应。结果表明，苄基位的二级C—H均可被分子氧氧化为相应的芳酮，其中乙苯、正丙苯和正丁苯的收率分别高达90%，94%和93%（表3中Runs 1, 2和3）。在该条件下，甲苯以40%的收率被氧化为苯甲酸（表3中Run 5），对位取代甲苯都被氧化为相应的取代苯甲酸。其中，给电子取代基甲氧基和甲基使底物活性增加，反应的收率由40%提高到45%和47%（表3中Runs 6和7）；而吸电子取代基使底物活性下降，对氯甲苯和对溴甲苯的氧化收率降低为32%和33%（表3中Runs 8和10）。不仅邻氯甲苯的总收率大幅度下降为26%，而且产物除收率为12%的邻氯苯甲醛外，还出现了14%的邻氯苯甲醛（表3中Run 11），空间位阻可能是导致这一结果的原因。

Table 3 Oxidation of arenes catalyzed by M(II)/NHPI (or AIBN) in ionic liquid^a

Run	Substrate	Ionic liquid	Cat. /Molar fraction(%)	t/h	Temp. /°C	Product	Yield ^b (%)
1		[Hex-mim]BF ₄	Co(acac) ₂ /0.5, NHPI/10	12	100		90
2		[Hex-mim]BF ₄	Co(acac) ₂ /0.5, NHPI/10	12	100		94
3		[Hex-mim]BF ₄	Co(acac) ₂ /0.5, NHPI/10	12	100		93
4		[Hex-mim]BF ₄	Co(acac) ₂ /0.5, NHPI/10	12	100		42
5		[Hex-mim]BF ₄	Co(acac) ₂ /0.5, NHPI/10	12	100		40 ^c
6		[Hex-mim]BF ₄	Co(acac) ₂ /0.5, NHPI/10	12	100		45 ^c
7		[Hex-mim]BF ₄	Co(acac) ₂ /0.5, NHPI/10	12	100		47 ^c

Continued

Run	Substrate	Ionic liquid	Cat./Molar fraction(%)	t/h	Temp./℃	Product	Yield ^b (%)
8		[Hex-mim] BF ₄	Co(acac) ₂ /0.5 , NHPI/10	12	100		32 ^c
9		[Hex-mim] BF ₄	Co(acac) ₂ /0.5 , NHPI/20	12	100		36 ^c
10		[Hex-mim] BF ₄	Co(acac) ₂ /0.5 , NHPI/10	12	100		33 ^c
11		[Hex-mim] BF ₄	Co(acac) ₂ /0.5 , NHPI/10	12	100		12 ^{c, d}
12		[Bmim] PF ₆	Co(OAc) ₂ /0.5 , AIBN/5	72	60		34
13		[Bmim] PF ₆	Co(OAc) ₂ /0.5 , AIBN/5	72	60		21
14		[Bmim] PF ₆	Co(OAc) ₂ /0.5 , AIBN/5	72	60		44
15		[Bmim] PF ₆	Co(OAc) ₂ /0.5 , AIBN/5	72	60		67
16		[Bmim] PF ₆	Co(OAc) ₂ /0.5 , AIBN/5	72	60		90
17		[Bmim] PF ₆	Co(OAc) ₂ /0.5 , AIBN/5	72	60		4

a. Ionic liquid 20 mL, substrate 20 mmol, atmospheric pressure O₂; b. GC yield; c. isolated yield; d. 14% of 2-chlorobenzaldehyde was obtained.

我们^[23]曾以 Co(II)/AIBN 作催化剂, 实现了芳烃侧链 C—H 键在非酸性介质中的氧化。使用该催化体系在离子液体[Bmim] PF₆ 中催化常压分子氧氧化芳烃侧链二级 C—H, 得到了相应的芳酮(表 3 中 Runs 12~16), 最高收率达 90%。然而甲苯在同样条件下几乎不反应, 温度升高到 90 ℃ 反应 12 h 后, 也仅以 4% 的收率得到苯甲醛。

反应产物经分离后, 催化剂/离子液体体系可以循环使用, 但催化活性随循环次数增加而下降, 以乙苯在[Hex-mim] BF₄/Co(acac)₂/NHPI 中的氧化为例, 2 次循环后, 苯乙酮的收率由 91% 下降为 80%, 3 次循环后下降为 64%。

参 考 文 献

- [1] Punniyamurthy T. , Velusamy S. , Iqbal J. . Chem. Rev. [J], 2005, **105**: 2329—2364
- [2] Ishii Y. , Iwahama T. , Sakaguchi S. et al. . J. Org. Chem. [J], 1996, **61**: 4520—4526
- [3] Yoshino Y. , Hayashi Y. , Iwahama T. et al. . J. Org. Chem. [J], 1997, **62**: 6810—6813
- [4] Hirai N. , Sawatari N. , Nakamura N. et al. . J. Org. Chem. [J], 2003, **68**: 6587—6590
- [5] Shibamoto A. , Sakaguchi S. , Ishii Y. . Org. Process Res. Dev. [J], 2000, **4**: 505—508
- [6] Sakaguchi S. , Shibamoto A. , Ishii Y. . Chem. Commun. [J], 2002: 180—181
- [7] Qi J. Y. , Ma H. X. , Li X. J. et al. . Chem. Commun. [J], 2003: 1294—1295
- [8] Wentzel B. B. , Donners M. P. J. , Alsters P. L. et al. . Tetrahedron [J], 2000, **56**(39): 7797—7803
- [9] ZHUO Guang-Lan(卓广澜), ZHAO Wei-Juan(赵卫娟), JIANG Xuan-Zhen(姜玄珍). Chin. J. Org. Chem. (有机化学) [J], 2004, **24**(8): 962—965

- [10] Murahashi S. I., Naota T., Komiya N. *Tetrahedron Lett.* [J], 1995, **36**(44): 8059—8062
- [11] Khenkin A. M., Neumann R. *Inorg. Chem.* [J], 2000, **39**: 3455—3462
- [12] Lee C. W., Park S. E. *Catal. Today* [J], 2000, **61**: 137—141
- [13] Yasuhiro S., Noritaka M., Makoto M. *Appl. Catal. A, General* [J], 2000, **194/195**: 13—20
- [14] Evans S., Smith J. R. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* [J], 2001, **1**(2): 174—180
- [15] Takahiro M., Hiroshi K., Rei H. *et al.* *J. Mol. Catal. A: Chemical* [J], 2001, **176**: 141—150
- [16] Welton T. *Chem. Rev.* [J], 1999, **99**: 2071—2083
- [17] Welton T. *Coord. Chem. Rev.* [J], 2004, **248**: 2459—2477
- [18] Olivier-Bourbigou H., Magna L. *J. Mol. Catal. A: Chemical* [J], 2002, **182/183**: 419—437
- [19] Howarth J. *Tetrahedron Lett.* [J], 2000, **41**: 6627—6629
- [20] Wolfson A., Wuyts S., De Vos D. E. *et al.* *Tetrahedron Lett.* [J], 2002, **45**: 8107—8110
- [21] Ansari I. A., Gree R. *Org. Lett.* [J], 2002, **4**: 1507—1509
- [22] Seddon K. R., Stark A. *Green Chem.* [J], 2002, **4**: 119—123
- [23] Yang F., Sun J., Zheng R. *et al.* *Tetrahedron* [J], 2004, **60**: 1225—1228
- [24] Wu H. H., Yang F., Tang J. *et al.* *Tetrahedron Lett.* [J], 2004, **45**(25): 4963—4965
- [25] Zhu H. P., Yang F., Tang J. *et al.* *Green Chem.* [J], 2003, **5**: 38—39
- [26] Christie S., Subramanian S., Wang L. *et al.* *Inorg. Chem.* [J], 1993, **32**: 5415—5417
- [27] Suarez P. A. Z., Dullius J. E. L., Einloft S. *et al.* *Polyhedron* [J], 1996, **15**: 1217—1219
- [28] Lutz W. B. *J. Org. Chem.* [J], 1971, **24**: 3835—3837
- [29] Ishii Y., Nakayama K., Takeno M. *et al.* *J. Org. Chem.* [J], 1995, **60**: 3934—3935

Catalytic Oxidation of Alkylbenzenes with Molecular Oxygen in Ionic Liquids

LIU Yao-Hua^{1,2}, CUI Peng¹, SUN Jing¹, YANG Fan^{1*}, TANG Jie¹

(1. Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China;

2. Department of Chemistry, Taiyuan Teacher's College, Taiyuan 030002, China)

Abstract Using ionic liquid [Hex-mim]BF₄, [Bmim]BF₄, [Bmim]PF₆, and [Omim]BF₄ as the solvent, respectively, the oxidation of alkylbenzenes by molecular oxygen was investigated under atmospheric pressure with Co(II), Mn(II), or Ni(II)/NHPI (or AIBN) as the catalysts. The [Hex-mim]BF₄/Co²⁺ (or Mn²⁺)/NHPI system was demonstrated efficient for the oxidation of alkylbenzene. Under the optimized condition, ethylbenzene, *n*-propylbenzene, and *n*-butylbenzene were oxidized to the corresponding aromatic ketone with yields up to 90%, 94%, and 93%, respectively, toluene and *p*-substituted toluene were oxidized to benzoic acid and the corresponding *p*-substituted benzoic acid with yields of 32%—47%. The ionic liquid and metal catalyst could be reused by removing water from them under a reduced pressure.

Keywords Ionic liquid; Catalytic oxidation; Molecular oxygen; Alkylbenzene

(Ed. : H, J, Z)