

α β -不饱和酮的绿色环氧化

张爱平^{1,2}, 高爽¹, 徐杰¹, 奚祖威¹, 胡信全³

(1 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049;

3 浙江工业大学化学工程与材料学院, 浙江杭州 310000)

摘要: 以过氧化氢为氧源, 磷钨杂多酸季铵盐为催化剂, 研究了 α β -不饱和酮的环氧化反应, 考察了溶剂、温度、催化剂用量、反应时间以及底物浓度等因素对环氧化反应的影响。结果表明, 在适宜反应条件下, 过氧化氢/磷钨杂多酸季铵盐催化体系可以催化 α β -不饱和酮环氧化, 得到相应的环氧化合物, 并能取得较好的结果。其中, 4-甲基-3-戊烯-2-酮的环氧化合物的产率达到了 87%。

关键词: α β -不饱和酮; 环氧化; 磷钨杂多酸季铵盐

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Green Epoxidation of α β -Unsaturated Ketones

ZHANG Aiping^{1,2}, GAO Shuang^{1*}, XU Jie¹, XI Zuwei¹, HU Xinquan³

(1 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; 2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3 College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310000, Zhejiang, China)

Abstract: In the presence of H_2O_2 , the epoxidation of α β -unsaturated ketones catalyzed by quaternary ammonium heteropolyphosphatungstate was studied. The factors such as different solvents, reaction temperature, the catalyst amount, reaction time, and the substrate concentration were investigated. It was found that the epoxidation of α β -unsaturated ketones was easily performed in this catalytic system. Under the optimized reaction conditions an epoxy-4-methyl-3-penten-2-one yield of 87% was obtained.

Key words: α β -unsaturated ketone; epoxidation; quaternary ammonium heteropolyphosphatungstate

环氧化反应无论是在有机合成中还是在化学工业中都占有重要的地位, 对环氧化反应的研究一直是有机化学的一个重要课题。缺电子烯烃 α β -不饱和酮, 由于含有羰基基团, 它的环氧化合物可通过选择性开环和官能团转换合成出种类繁多的结构砌块, 是一种重要的有机合成中间体, 引起了研究者的广泛关注。

用于 α β -不饱和酮环氧化反应的传统氧化剂主要有过氧酸、过氧叔丁醇钠盐等^[1,2], 绿色化学的兴起使得以过氧化氢为氧源的环氧化反应引人注目, 从而成为近年来一个新的研究热点。烯烃的环氧化反应属于亲电反应, 但由于 α β -不饱和酮双键的缺

电子性, 使其环氧化不易发生, 目前对它的研究比较少^[3-5]

多金属氧酸盐催化剂能够广泛地应用于烯烃的环氧化反应^[6-8], 本文介绍一类新型、高活性、高选择性的磷钨杂多酸季铵盐催化体系, 它们对一些非官能团烯烃和醇的催化氧化反应取得了很好的结果^[9-16], 研究了该类催化剂在 α β -不饱和酮的环氧化反应中的催化性能。

1 实验部分

1.1 催化剂的合成

按照文献^[17]的方法合成催化剂。取 2.5 g

(10.0 mmol) 钨酸, 加入到 7 ml 30% H_2O_2 溶液中, 于 60 °C 水浴搅拌至白色浑浊状. 离心, 取上层清液, 加入 0.29 g 85% H_3PO_4 溶液(2.5 mmol), 再加入少量水稀释, 向溶液中快速滴加含 1.70 g(5.0 mmol) 氯代十六烷基吡啶的 40 ml CH_2Cl_2 溶液, 再搅拌 15 min. 分层, 上层有机相用无水 Na_2SO_4 干燥, 65 °C 水浴去除溶剂, 再用水泵抽 1 h.

1.2 不饱和酮的环氧化反应

在装有回流装置的 25 ml 圆底烧瓶中, 按照一定比例加入底物(Alfa 公司)、 H_2O_2 (上海远大过氧化物有限公司)、溶剂以及催化剂, 在一定的恒温水浴上搅拌, 直至反应结束.

反应产物的定量分析采用气相色谱法, 内标为磷酸三丁酯(TBP). 安捷伦 GC 6820 型气相色谱仪, 载气为高纯氮, 不锈钢填充柱填料为 SE-30, 氢火焰检测器. 色谱条件: 80 °C 保持 3 min, 以 10 °C/min 的速率升温至 100 °C, 然后保持 1 min, 再以 15 °C/min 的速率升温至 220 °C, 保持 15 min. 反应产物通过 GC-MS 定性分析.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

催化剂的 IR 光谱分析结果如图 1 所示. 由图可见, 在 800 ~ 1200 cm^{-1} 区域有 1179, 1073, 934, 883 和 810 cm^{-1} 5 个特征吸收峰, 其中 1179 cm^{-1} 吸收峰与 1073 cm^{-1} 处的强吸收峰为 P-O 键的特征吸收峰, 934 cm^{-1} 处的吸收峰为 W=O 键的特征吸收峰, 883 和 810 cm^{-1} 处的吸收峰分别为共点的 W-O_b-W 键与共棱的 W-O_c-W 键的特征吸收峰. 可见, 催化剂具有一定的磷钨杂多酸盐的

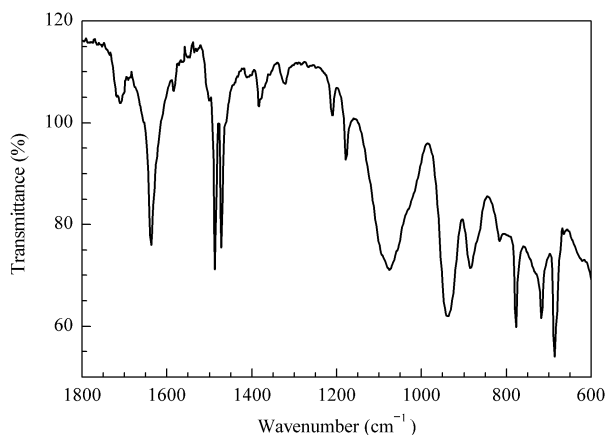


图 1 催化剂的红外光谱

Fig 1 The infrared spectrum of the catalyst

特定结构. 经检测, 没有发现活性氧的存在^[18].

2.2 溶剂对环氧化反应的影响

溶剂对催化剂的活性、产物的产率和选择性影响很大. 表 1 给出了以查耳酮为底物时不同极性的溶剂对环氧化反应性能的影响. 由表可见, 当底物为查耳酮时, 采用极性较大的 1,2-二氯乙烷作为反应溶剂效果最好. 但由于查耳酮中双键所处的位阻较大, 影响了催化剂和底物的接触, 使得产物产率不高. 因此我们选取了空间位阻较小的烷基取代的不饱和酮(4-己烯-3-酮)为标准底物来优化反应条件, 结果表明, 选用极性相对较小的乙腈作溶剂, 要比用极性较大的 1,2-二氯乙烷作溶剂的效果好, 这可能是因为乙腈的弱碱性, 在一定程度上提高了目标产物的选择性和产率. 因此, 本文在以下反应条件的考察中, 以烷基取代的链状的 4-己烯-3-酮为标准底物, 乙腈为溶剂.

表 1 不同溶剂对环氧化反应的影响
Table 1 Effect of solvents on the epoxidation reaction

Solvent	Time (h)	Yield ^a (%)
Dichloromethane	6	18
Chlorobenzene	6	24
1,2-Dichloroethane	6	37
<i>t</i> -Butanol	6	31
Acetonitrile	6	20
Acetonitrile ^b	5	60
1,2-Dichloroethane ^b	5	47
Ethyl acetate	6	18
Toluene	6	14

Reaction conditions: 4 mmol chalcone, 6 mmol H_2O_2 , 0.04 mmol catalyst, 10 ml solvent, 65 °C.

^a GC analysis. ^b Substrate: 4 mmol 4-hexen-3-one.

2.3 温度对环氧化反应的影响

表 2 为不同温度下环氧化反应的结果. 由表可见, 70 °C 反应时结果最好, 继续升高温度, 由于发生深度氧化, 目标产物的选择性和产率下降. 因此, 选择 70 °C 为适宜反应温度.

表 2 不同反应温度对环氧化反应的影响
Table 2 Effect of reaction temperature on the epoxidation reaction

Temperature (°C)	Yield (%)
65	60
70	78
75	68

Reaction conditions: 4 mmol 4-hexen-3-one, 6 mmol H_2O_2 , 0.04 mmol catalyst, 10 ml acetonitrile, 5 h.

2.4 催化剂用量对环氧化反应的影响

催化剂用量对反应的影响结果见表 3. 由表可

知,随着催化剂用量的增加,产率增加,当催化剂用量(相对于底物)为 4% eq 时效果最佳,进一步增加催化剂用量时,产率下降。这是由于催化剂用量的增大导致过氧化氢的有效利用率降低所致。

表 3 催化剂用量对环氧化反应的影响

Table 3 Effect of the catalyst amount on the epoxidation reaction

Catalyst/substrate molar ratio(%)	Yield(%)
0.3	33
0.5	34
2	72
4	86
8	70
10	72

Reaction conditions: 4 mmol 4-hexen-3-one, 6 mmol H_2O_2 , 2 ml acetonitrile, 70 $^{\circ}C$, 6 h.

2.5 反应时间对环氧化反应的影响

表 4 为反应时间对反应结果的影响。由表可见,当反应 5 h 时,产物产率最高,继续延长时间,反应结果没有变化,因此,反应 5 h 比较合适。

表 4 反应时间对环氧化反应的影响

Table 4 Effect of reaction time on the epoxidation reaction

Time(h)	Yield(%)
3	82
4	85
5	85
6	86
7	86
8	86
9	86

Reaction conditions: 4 mmol 4-hexen-3-one, 6 mmol H_2O_2 , 0.16 mmol catalyst, 2 ml acetonitrile, 70 $^{\circ}C$.

2.6 底物浓度对环氧化反应的影响

底物在溶剂中的浓度对反应结果影响很大,因此本文对底物在溶剂中的浓度进行了研究。从反应动力学考虑,由于该反应是分子间反应,反应物浓度对于分子间有效的进攻影响显著。底物的浓度过小

表 5 底物浓度对环氧化反应的影响

Table 5 Effect of the substrate concentration on the epoxidation reaction

Concentration(mol/L)	Yield(%)
1	49
2	85
4	89
6	61
8	45
20	28

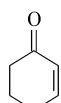
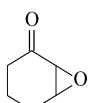
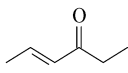
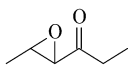
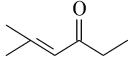
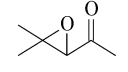
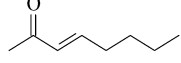
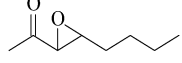
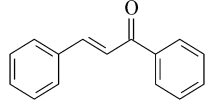
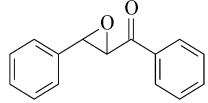
Reaction conditions: 4 mmol 4-hexen-3-one, 6 mmol H_2O_2 , 0.16 mmol catalyst, solvent acetonitrile, 70 $^{\circ}C$, 5 h.

时,分子之间有效进攻几率显著下降,从而使反应的产率降低;而底物在溶剂中的浓度过大时,虽然分子间有效碰撞几率大大增加了,但是在生成产物后,目标产物在其他分子的撞击下会进一步发生副反应,影响目标产物的产率和选择性。如表 5 所示,底物在溶剂中的浓度为 4 mol/L 时反应结果最好。

2.7 不同类型 α - β -不饱和酮的环氧化

在上述优化的反应条件下,考察了不同类型的 α - β -不饱和酮的环氧化反应,其中包括环状和链状的 α - β -不饱和酮,结果如表 6 所示。在链状 α - β -不饱和酮中,选取了烷烃取代和芳香烃取代的 α - β -不饱和酮作为代表底物。由表可见,烷烃取代的链状 α - β -不饱和酮的反应结果较好。反应过程中底物的电子效应和双键周围位阻起了主要的作用,由于这两种因素在不同的底物中表现出不同的作用,从而导致反应结果差别很大。由于烷烃取代的链状 α - β -不饱和酮中烷烃取代基的供电子效应,双键的电子密度较大,因而易于与催化剂的活性中间体作用,所以链状烯酮的产率较好,但由于查耳酮中存在两个苯环导致呈现高度共轭,使得双键的活性受到限制,同时较大的位阻也使反应较难进行,因而目标产物的产率较低。尽管环状的 α - β -不饱和酮位阻相对较小,但其刚性的环状结构使环氧化物很容易开环,并且双键周围的电子密度较低,因此,环状的 α - β -不饱和酮的产率较低。

表 6 不同 α - β -不饱和酮的环氧化结果Table 6 Results for the epoxidation of α - β -unsaturated ketones

Substrate	Product	Yield ^a (%)
		46
		75
		87
		73
		47 ^b

Reaction conditions: 4 mmol substrate, 6 mmol H_2O_2 , 0.16 mmol catalyst, 70 $^{\circ}C$, 5 h.

^a The yield was based on the substrate.

^b Isolated yield (conditions: 4 mmol chalcone, 6 mmol H_2O_2 , 0.16 mmol catalyst, reflux, 6 h).

3 结论

H_2O_2 /磷钨杂多酸季铵盐催化体系不仅可应用于非官能团烯烃的环氧化和醇的氧化反应中,而且还可以应用于 α - β -不饱和酮这类含有官能团的烯烃的环氧化反应,并且得到了较好的结果. 其中链状 α - β -不饱和酮环氧化反应性能好于环状 α - β -不饱和酮. 这主要是由于反应过程中后者反应体系的活性中间体较大,与底物接触产生大的位阻,而烷烃取代的链状 α - β -不饱和酮由于双键周围烷基的取代,电子密度较大,因而较易发生反应,以 4-甲基-3-戊烯-2-酮为底物时,环氧化产物的产率达到了 87%.

参 考 文 献

- 1 Julian P L, Meyer E W, Ryden I. *J Am Chem Soc*, 1950, **72**(1): 367
- 2 Wynberg H, Marsman B. *J Org Chem*, 1980, **45**(1): 158
- 3 Yadav V K, Kapoor K K. *Tetrahedron Lett*, 1994, **35**(50): 9481
- 4 Sasidharan M, Wu P, Tatsumi T. *J Catal*, 2002, **205**(2): 332
- 5 Gao Q, Ding Y, Liu H T, Suo J Sh. *J Chem Res S*, 2005, (11): 716
- 6 Kamata K, Yonehara K, Sumida Y, Yamaguchi K, Hikichi S, Mizuno N. *Science*, 2003, **300**(5621): 964
- 7 Lambert A, Plucinski P, Kozhevnikov I V. *Chem Commun*, 2003, (6): 714
- 8 Mizuno N, Yamaguchi K. *Chem Rec*, 2006, **6**(1): 12
- 9 Xi Z W, Zhou N, Sun Y, Li K L. *Science*, 2001, **292**(5519): 1139
- 10 Zhang S J, Gao S, Xi Z W, Xu J. *Catal Commun*, 2007, **8**(3): 531
- 11 Li J, Gao S, Li M, Zhang R H, Xi Z W. *J Mol Catal A*, 2004, **218**(2): 247
- 12 金国杰, 杨红云, 陈皓, 高焕新, 谢在库. 催化学报(*Jin G J, Yang H Y, Chen H, Gao H X, Xie Z K. Chin J Catal*), 2005, **26**(11): 1005
- 13 杨小格, 张生军, 李萌, 奚祖威, 高爽. 催化学报(*Yang X G, Zhang Sh J, Li M, Xi Z W, Gao Sh. Chin J Catal*), 2006, **27**(1): 50
- 14 Yang X G, Gao Sh, Xi Z W. *Org Process Res Dev*, 2005, **9**(3): 294
- 15 李坤兰, 周宁, 奚祖威. 催化学报(*Li K L, Zhou N, Xi Z W. Chin J Catal*), 2002, **23**(2): 125
- 16 Li J, Xi Z W, Gao Sh. *Res Chem Int*, 2007, **33**(6): 523
- 17 Sun Y, Xi Z W, Cao G Y. *J Mol Catal A*, 2001, **166**(2): 219
- 18 Venturello C, D'Aloisio R. *J Org Chem*, 1988, **53**(7): 1553