

文章编号: 1001-3555(2007)06-0520-05

离子液体相转移催化环己醇氧化制备环己酮

邵丽丽, 王雯娟, 彭惠琦, 王有菲, 刘彩华, 杨建国¹⁾

(华东师范大学 化学系 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062)

摘要: 以不同种类的离子液体作为相转移催化剂, 用双氧水作为氧化剂, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂, 在适当的反应条件下, 能有效进行相转移催化环己醇氧化制备环己酮. 实验结果表明, 采用酸性离子液体 $[\text{C}_{16}\text{mim}]\text{HSO}_4$ 和 $[\text{C}_{14}\text{mim}]\text{HSO}_4$ 相转移催化合成环己酮, 可提高环己酮的产率, 具有反应条件温和、操作简便、需用时间短、相转移催化剂可以循环使用等优点. 在反应温度为 $90\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间为 50 min 条件下, 环己醇的转化率高达 100% , 选择性 99% 以上.

关键词: 环己醇; 环己酮; 氧化; 离子液体; 相转移催化剂

中图分类号: TQ426.91 O643.32 **文献标识码:** A

环己酮作为一种重要的有机化工原料, 广泛应用于纤维、合成橡胶、工业涂料、医药、农药和有机溶剂等工业^[1]. 环己酮的传统工业生产方法有两种: (1) 将苯加氢生成环己烷, 再将环己烷催化氧化制得环己酮; (2) 将苯酚加氢生成环己醇, 环己醇经过催化脱氢得到环己酮. 赵睿^[2]等人用分子筛担载金催化剂对环己烷的选择氧化制环己酮和环己醇, 但转化率仅达到 16% . 近年来, 相转移催化反应成为研究热点. 相转移法是在互不相溶的两相间利用相转移催化剂 (Phase Transfer Catalyst, 简称 PTC) 使反应物从一相 (水相) 转移到另一相 (有机相), 再与该相中的另一物质反应得到产物. 利用相转移的方法可以实现许多传统合成方法所不能完成的反应, 而且产率高、反应条件温和、产物易处理. 张晓勤^[3]等以次氯酸钠为氧化剂, 利用相转移催化法制备环己酮, 反应的转化率达 87.9% , 但这个反应引入了卤素, 并且副产物多. 离子液体作为一种“理想的绿色高效”溶剂和催化剂, 其化学利用价值已经被认可. 与传统的有机溶剂相比, 离子液体优势相当明显: 不挥发, 不易燃, 高极性, 可溶解作为催化剂的金属有机化合物^[4], 对无机、有机材料和一些气体也能表现出一定的溶解性能^[5,6]. 此外, 它的性质有广泛的可调性, 既有疏水性的也有与水互溶的, 离子液体用于两相催化兼有均相催

化效率高和多相催化易分离的优点^[7]. 唐文明^[8]等在离子液体 $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ 中, 以三氯化钨作催化剂, 用叔丁基过氧化氢氧化环己醇, 得到的主产物为环己酮, 转化率在 90% 以上, 但此反应过程中采用有毒的 CH_2Cl_2 作为溶剂, 对环境不友好, 并且采用叔丁基过氧化氢作为氧化剂, 价格比较昂贵, 增加了操作成本.

采用不同长链烷基咪唑类离子液体作为相转移剂^[9,10], 以 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂, 以双氧水为绿色氧化剂, 在无溶剂的条件下进行了相转移催化环己醇氧化制备环己酮的研究.

1 实验部分

1.1 原料

环己醇: 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 双氧水 ($30\% \text{H}_2\text{O}_2$): 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 溴代十六烷、溴代十四烷、浓硫酸: 分析纯, 上海试剂厂昆山分公司; 浓磷酸: 分析纯, 上海新科化学试剂公司; 二水合钨酸钠 ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 分析纯, 中国湖州市菱湖振兴助剂厂.

1.2 离子液体的制备

1.2.1 长链烷基咪唑溴盐的制备^[11] 向装有冷凝管的 250 mL 三口烧瓶中加入 0.1 mol 溴代十六烷, 然后升温到 $110\text{ }^\circ\text{C}$. 再逐滴加入 0.1 mol N-甲基咪

收稿日期: 2006-12-15; 修回日期: 2007-04-17.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20590366) 国家科技支撑计划项目 (2006BAE03B06).

作者简介: 邵丽丽, 女, 生于 1981 年, 硕士, E-mail: shaoll123@163.com.

1) 通讯联系人: 电话 021-62233512 E-mail: jgyang@chem.ecnu.edu.cn.

唑,反应时间为48 h. 反应结束后,冷却至室温. 反应产物经丙酮清洗3次,再抽滤和室温干燥得到1-甲基-3-十六烷基咪唑溴盐($[C_{16}mim]Br$)固体.

另外以同样方法制备了1-甲基-3-十四烷基咪唑溴盐($[C_{14}mim]Br$).

1.2.2 长链烷基咪唑硫酸氢盐和磷酸二氢盐的制备

将0.05 mol的 $[C_{16}mim]Br$ 与0.05 mol的浓 H_2SO_4 或浓 H_3PO_4 进行反应,反应温度为50℃,反应时间为3 h,得到白色蜡状的产品,将该产品用乙酸乙酯洗涤三次抽滤得到1-甲基-3-十六烷基咪唑硫酸氢盐($[C_{16}mim]HSO_4$)或1-甲基-3-十六烷基咪唑磷酸二氢盐($[C_{16}mim]H_2PO_4$)离子液体.

以相同的方法制备了1-甲基-3-十四烷基咪唑硫酸氢盐($[C_{14}mim]HSO_4$)离子液体.

1.2.3 1-甲基-3-烷基咪唑四氟硼酸盐的制备^[12]

1-甲基-3-十六烷基咪唑四氟硼酸盐($[C_{16}mim]BF_4$)的制备由0.05 mol 1-甲基-3-十六烷基咪唑溴盐($[C_{16}mim]Br$)与 $NaBF_4$ 室温下在水中相等摩尔比进行离子交换反应24 h制得.

1.2.4 SO_3H -功能化离子液体的制备^[13] 在无溶剂的条件下,0.1 mol N-甲基咪唑和0.1 mol 1,4-丁磺内酯室温下搅拌4 d. 反应结束后,所得到的白色固体用乙醚洗涤3次,在室温下真空干燥得到1-甲基-3-(丁基-4-磺酸基)咪唑盐.

再将0.05 mol 浓硫酸逐滴加入到0.05 mol 上述盐中,并在反应温度为80℃的条件下搅拌4 h. 反应结束后,分别用乙醚和甲苯洗涤3次,除去非离子残余物,再经室温干燥得到质子酸 SO_3H -功能化离子液体($[SO_3H-mim]HSO_4$).

1.3 环己醇的氧化

在装有冷凝管的100 mL三口烧瓶中,加入0.1 mol 环己醇、4.0 mmol 的离子液体和5.5 mmol 的 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$,然后升温至90℃,搅拌,并逐滴加入浓度为30% H_2O_2 ,滴加时间为20min,然后再恒温一定时间. 反应结束后将反应液倒入分液漏斗中,静置分层. 上层为有机相,下层为水相.

1.4 分析方法

产物的定性由GC-MS(6890/5973N, Agilent)进行分析,分析条件为:EI电离源,70 eV,扫描范围 $12^\circ \sim 45^\circ$,扫描时间1 s,进样量0.2 μL . 定量由GC(岛津14-B)进行分析,分析条件为:DB-WAX毛细管柱(φ 0.25 mm \times 30 m),填充料为极性材料聚乙二醇;FID检测器,检测器的温度220℃;进

样口温度250℃;压力7.05 psi,分流;程序升温:起始温度40℃,保留6 min,然后以15℃/min速度升温至220℃,保留5 min;进样量0.4 μL . 面积归一法求值.

2 结果与讨论

2.1 不同离子液体相转移催化性能的比较

在环己醇用量为0.1 mol、 H_2O_2 (30%)用量为45 mL、 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 为5.5 mmol、反应温度为90℃、反应时间为50 min条件下,考察不同离子液体作为相转移剂对环己醇氧化反应的影响,其结果见表1.

表1 不同PTC对环己醇氧化反应的影响

Table 1 Effects of different phase transfer catalysts on oxidation reaction of cyclohexanone

Entry	Phase transfer catalyst ¹	Conversion (%)	Selectivity (%)
1	No PTC	5.5	100.0
2	$[C_{16}mim]Br$	56.7	99.9
3	$[C_{16}bmim]Br$	28.5	99.9
4	$[C_{16}mim]BF_4$	44.2	99.9
5	$[C_{16}mim]H_2PO_4$	79.9	99.8
6	$[C_{16}mim]HSO_4$	100.0	99.7
7	$[C_{14}mim]HSO_4$	100.0	99.7
8	$[SO_3H-mim]HSO_4$	58.5	99.9

¹The amount of phase transfer catalyst 4.0 mmol

从表1可看出,在催化环己醇氧化制备环己酮过程中,采用适当的离子液体作为相转移剂,可大幅度地提高环己醇的转化率和环己酮的选择性. 由表1可知,不同阴离子,相同长度碳链的烷基咪唑类离子液体中,具有强酸性阴离子的离子液体显示出更好的相转移催化作用,按催化作用大小顺序排列如下: $[C_{16}mim]HSO_4 > [C_{16}mim]H_2PO_4 > [C_{16}mim]Br$. 以 HSO_4^- 为阴离子的 $[C_{16}mim]HSO_4$ 和 $[C_{14}mim]HSO_4$ 相转移催化效果最佳,环己醇可以完全转化,且对环己酮的选择性达99%以上. 这可能是当离子液体的阴离子有较强酸性时,其酸性能激发 H_2O_2 的氧化活性和促进与 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 协同催化作用能力,因此以强酸为阴离子的离子液体比以中强酸的离子液体相转移催化环己醇氧化效果好,而中性离子液体如 $[C_{16}mim]BF_4$ 、 $[C_{16}bmim]Br$ 、 $[C_{16}mim]Br$ 相转移催化反应效果较差,转化率较低.

以下以 $[C_{16}mim]HSO_4$ 为相转移剂,考察各种条件对反应结果的影响。

2.2 离子液体用量对反应的影响

在环己醇为0.1 mol、 H_2O_2 为25 mL、 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 为5.5 mmol,反应温度为90℃、反应时间为50 min条件下,考察离子液体用量对环己醇氧化反应的影响,其结果见图1。

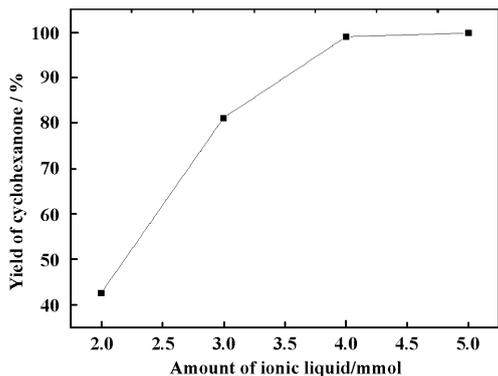


图1 离子液体用量对环己酮收率的影响

Fig. 1 Effect of amount of ionic liquid on oxidation reaction of cyclohexanol

由图1可知,离子液体用量从2.0 mmol增加到3.5 mmol时,环己酮的收率显著提高,但当离子液体用量达到4.0 mmol时,环己酮收率可达99%以上。再提高离子液体用量时,环己酮收率增幅不大,因此选择比较适宜的离子液体用量为4.0 mmol。

2.3 氧化剂用量对反应的影响

在环己醇为0.1 mol、离子液体用量为4.0 mmol、 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 用量为5.5 mmol、反应温度为90℃、反应时间为50 min条件下,考察氧化剂用量对环己醇氧化反应的影响,其结果见图2。

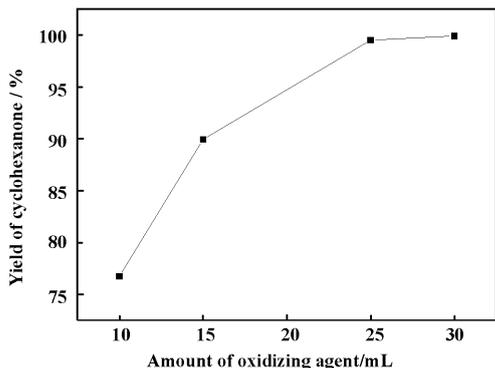


图2 氧化剂的用量对环己酮收率的影响

Fig. 2 Effect of amount of oxidizing agent on oxidation reaction of cyclohexanol

由图2可知, H_2O_2 用量从10 mL增加到25 mL时,环己酮的收率显著提高,当 H_2O_2 用量达到25 mL时,环己酮收率可达99%以上。再提高 H_2O_2 用量时,环己酮收率增幅不大,因此选择比较适宜的 H_2O_2 用量为25 mL。

2.4 催化剂用量对反应的影响

在环己醇为0.1 mol、离子液体用量为4.0 mmol、 H_2O_2 的用量为25 mL、反应温度为90℃、反应时间为50 min条件下,考察了 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 作为催化剂用量对环己醇氧化反应的影响,见图3。

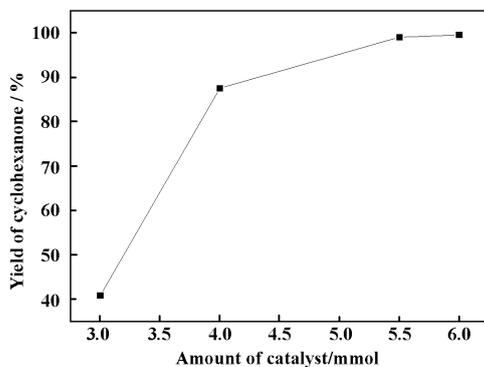


图3 催化剂用量对环己酮收率的影响

Fig. 3 Effect of amount of catalyst on oxidation reaction of cyclohexanol

从图3可知, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 用量从3.0 mmol增至5.5 mmol时,环己酮的收率显著提高。当 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 用量达到5.5 mmol时,环己酮收率可达99%以上。再提高 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 用量时,环己酮收率增幅不大,因此选择比较适宜的 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 用量为5.5 mmol。

2.5 反应时间的影响

在环己醇为0.1 mol、 H_2O_2 用量为25 mL、离子液体为4.0 mmol、 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 用量为5.5 mmol、反应温度为90℃条件下,考察了不同反应时间对环己醇氧化反应的影响,其结果见图4。

从图4可知,环己酮的收率随反应时间的增加而升高。当反应时间从10 min增加至45 min时候,环己酮收率显著提高,当反应时间为50 min时,环己酮的收率可达99%以上。但再继续延长反应时间,环己酮收率增幅不大,因此,较适宜的反应时间为50 min。

2.6 反应温度的影响

在环己醇为0.1 mol、离子液体用量为4.0 mmol、 H_2O_2 用量为25 mL、 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 用量为5.5 mmol、反应时间为50 min条件下,考察了不同

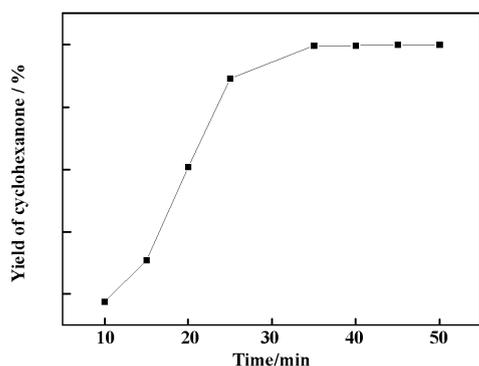


图4 反应时间对环己酮收率的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on oxidation reaction of cyclohexanol

的反应温度对环己醇氧化反应的影响, 见图 5.

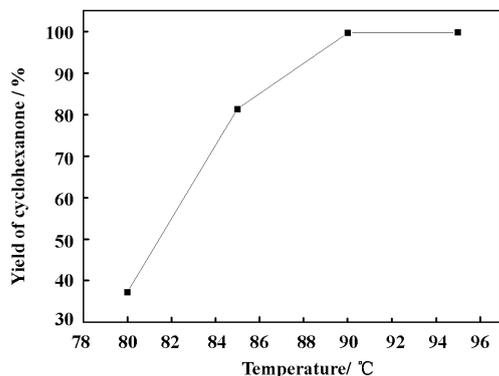


图5 反应温度对环己酮收率的影响

Fig. 5 Effect of temperature on oxidation reaction of cyclohexanol

从图 5 可以看出, 环己酮的收率随反应温度的升高而升高, 反应温度从 80 °C 升高到 90 °C 时, 环己酮收率显著提高. 当反应温度为 90 °C 时, 环己酮的收率可达 99% 以上. 继续提高反应温度, 环己酮的收率增幅不大, 因此, 较适宜的反应温度为 90 °C.

2.7 相转移催化剂的循环使用

反应结束后, 反应体系可分成明显的两相, 待用蒸馏法蒸除有机物后, 催化剂完全溶解于水相中, 冷却后催化剂由反应体系自沉淀而部分析出. 催化剂的回收和再利用是简单的, 直接蒸馏出其中的水分, 然后洗涤、干燥便可得到回收的催化剂. 催化剂一般附着在烧瓶壁, 便可以直接循环使用. 在以上得出的最佳实验条件下, 我们进行了催化剂循环使用, 在第一次实验以后, 只需加入 0.1 mol 的环己醇和 25 mL 的过氧化氢, 烧瓶中的催化剂在加热和搅拌下又逐渐溶解. 整个反应时间、反应温度和反应现象同使用新鲜的催化剂一样.

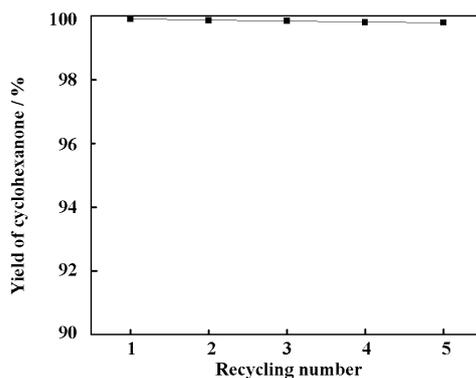


图6 相转移催化剂的循环次数对环己酮收率的影响

Fig. 6 Effect of reuse of PTC on oxidation reaction of cyclohexanol

从图 6 可以看出, 使用回收催化剂时环己酮的产率, 与使用新鲜催化剂时是相当的. 在重复五次后, 可以回收 80% 催化剂(以重量计), 结果说明催化剂的催化性能是稳定的.

3 结 论

3.1 采用长链烷基咪唑类离子液体作为作环己醇氧化反应体系的相转移剂, 可提高环己酮的产率, 具有反应条件温和、操作简便、需用时间短、催化剂可以重复使用等优点.

3.2 实验结果表明, 具有强酸性阴离子的离子液体显示出更好的相转移催化作用. 在以 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为的催化剂时, 酸性的离子液体能激发它对双氧水的氧化性能提高反应性能. 离子液体相转移催化作用大小顺序排列如下: $[\text{C}_{16}\text{mim}]\text{HSO}_4 > [\text{C}_{16}\text{mim}]\text{H}_2\text{PO}_4 > [\text{C}_{16}\text{mim}]\text{Br}$, 而中性离子液体如 $[\text{C}_{16}\text{mim}]\text{BF}_4$ 、 $[\text{C}_{16}\text{bmim}]\text{Br}$ 、 $[\text{C}_{16}\text{mim}]\text{Br}$ 相转移催化反应效果较差.

3.3 适宜的反应条件为环己醇 0.1 mol、 H_2O_2 (30%) 25 mL、相转移剂 $[\text{C}_{16}\text{mim}]\text{HSO}_4$ 为 4.0 mmol、催化剂 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5.5 mmol、反应时间 50 min、反应温度 90 °C, 环己醇的转化率高可达 100%, 环己酮选择性 99% 以上, 双氧水的利用率在 95% 以上.

参考文献:

- [1] Jiang xue-yuan (江雪源), Song Hua (宋 华). *Indus. Catal.* (工业催化) [J], 2005, **13**(11): 41 ~ 46
- [2] Zhao Rui (赵 睿), Lv Gao-meng (吕高孟), Ji Dong (季 东). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2005, **19**(2): 115 ~ 120

- [3] Zhang xiao-qin(张晓勤), Zheng liu-ping(郑柳萍). *J. Fujian Normal Univer. (Natural Science Edition)* (福建师范大学学报)(自然科学版)[J], 1999, **15**(2): 56~59
- [4] Han Yan-li(韩彦丽), Li Ya-ming(李亚明), Zhang Hua(张 华). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2005, **19**(1): 72~79
- [5] Zhao Hong(赵 虹), Ma Li-yong(马利勇), Zhou Ji-cheng(周继承), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2006, **20**(4): 316~321
- [6] Xiong Hai(熊 海), Shi Feng(石 峰), Peng Jia-jian(彭家建), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2005, **19**(3): 204~207
- [7] Wei Li(魏 莉), Jian Jing-yang(蒋景阳), Jin Zi-lin(金子林). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2005, **19**(3): 222~229
- [8] Tang Wen-ming(唐文明), Li Chao-jun(李朝军). *Acta. chim sinica* (化学学报)[J], 2004, **62**(7): 742~744
- [9] Shao Guo-quan(邵国强). *J. Zhejiang Education Institute* (浙江教育学院学报)[J], 2003, **3**(3): 41~44
- [10] Peng Jia-jian(彭家建), Deng You-quan(邓友全). *J. Catal. (China)* (催化学报)[J], 2001, **22**(6): 598~600
- [11] Bradley A E, Hardacre C, Holbrey J D, et al. *Chem. Mater.* [J], 2002, **14**: 629~635
- [12] Holbrey J D, Seddon K R. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* [J], 1999, 2 133~2 139
- [14] Cole A C, Jensen J L, Ntai I, et al. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2002, **124**(21): 5 962~5 963

Preparation of Cyclohexanone through Oxidation of Cyclohexanol Using Ionic Liquids as Phase Transfer Catalysts

SHAO Li-li, WANG Wen-juan, PENG Hui-qi, WANG You-fei, LIU Cai-hua, YANG Jian-guo
(Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Process, Chemistry of Department,
East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Cyclohexanol was oxidized to cyclohexanone under a mild condition with $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as catalyst, H_2O_2 as oxidizing agent and ionic liquids as phase transfer catalysts. The effects of different phase transfer catalysts, the amount of catalyst $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, the amount of H_2O_2 , reaction time, and temperature on the oxidation of cyclohexanol also were studied. The results showed that ionic liquids ($[\text{C}_{16}\text{mim}]\text{HSO}_4$ and $[\text{C}_{14}\text{mim}]\text{HSO}_4$) were a kind of efficient phase transfer catalysts for the oxidation of cyclohexanol. The conversion of cyclohexanol and the selectivity to cyclohexanone were about 100% and 99% respectively under optimum reaction conditions (cyclohexanol 0.1 mol, 30% H_2O_2 25 mL, phase transfer catalyst 4.0 mmol, catalyst $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5.5 mmol, 90°C for 50 min). The activity of phase transfer catalysts still keep high stability after reused 5 times.

Key words: cyclohexanol; cyclohexanone; oxidation; ionic liquid; phase transfer catalyst