

文章编号: 1004-1656(2004)02-0229-02

GC-FTIR 联用技术在催化氧化环己酮制己二酸 反应机理研究中的应用

张世刚, 姜恒*, 孙兆林, 张晓彤

(辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

关键词: 气相色谱-红外光谱联用技术, 环己酮, 催化氧化, 反应机理

中图分类号: O643 文献标识码: A

双氧水作为一种廉价的清洁氧化剂受到广泛的关注^[1-3]。本文考察了以 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与酸性配体组成的催化体系中过氧化氢氧化环己酮制己二酸的反应。利用气相色谱-红外光谱联用技术对以磺基水杨酸为配体的氧化反应中间物进行了研究, 认为 γ -己内酯是该氧化反应的稳定的中间产物, 并提出了可能的反应机理。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

Autosystem XL 型气相色谱仪 (美国 Perkin-Elmer 公司); 色谱工作站为 Total Chrom Workstation Ver 6.2.0; Spectrum GX 型红外光谱仪 (Perkin-Elmer 公司), 分辨率为 8cm^{-1} , OPD 速度 2cm/s ; 用 PE 公司的 GC/IR interface 接口以连接气相色谱仪和红外光谱仪。所用试剂均为分析纯。

1.2 GC-IR 联用分析条件

色谱柱为 Elite-5 毛细管柱 (Perkin-Elmer, $30\text{m} \times 0.53\text{mmID} \times 1.5\mu\text{m df}$, 5% 苯基-95% 二甲基聚硅氧烷)。色谱条件: 柱温 80°C , 保持 2 分钟, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 260°C , 气化室温度 260°C , 高纯氮气做载气, 流速 $4\text{mL}/\text{min}$ 。GC-FTIR 联用使用 MCT 检测器, 液氮冷却, 光管温度 210°C , 红外扫描范围 $4000 \sim 700\text{cm}^{-1}$, GC-FTIR 联用工作站为 Timebase。分析前仪器均稳定 2h。

1.3 环己酮的氧化反应

催化剂和反应所用原料均为分析纯试剂。在 100mL 反应瓶中依次加入 0.825g 的 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.5mmol) 和等摩尔量的配体, 再加入 44.5mL 的 30% 的过氧化氢, 在室温下搅拌 10-15 分钟后, 加入 10.5mL 环己酮, 加热回流反应 8h, 将反应液冷却, 冷藏静置过夜, 在此过程中析出大量白色晶体,

经减压抽滤, 少量冰水洗涤, 空气中干燥后称重, 计算分离产率; 并用 b 型管测产品熔点。所得产品熔点多在 149~151 之间 (文献值 152)。

反应条件同前, 反应时间分别为 1h, 2h, 4h, 实验结束后将反应液冷却过滤, 滤液用乙酸乙酯萃取后加入无水硫酸钠干燥。取 1 μL 进行 GC-FTIR 联用分析。

2 结果与讨论

2.1 环己酮氧化反应

由表 1 知在酸性配体的存在下, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂催化 30% 的双氧水氧化环己酮制己二酸有较好的效果。同时可以看出, 酸性配体的存在与否, 酸性强弱以及配体的结构对催化反应有较大的影响。由于酚类是自由基抑制剂, 但在此反应中以酚类作为配体时反应有较高的己二酸分离产率, 由此可以判断该催化反应不是自由基反应机理, 而应该是络合催化反应机理。宫红等在催化氧化环己烯的反应中也有同样的结论^[4]。

表 1 不同酸性配体对环己酮催化氧化反应影响

Table 1 Effect of ligands on the oxidation of cyclohexanone catalyzed by Na_2WO_4

Ligand	pKa of ligand	Isolated yield of adipic acid / %
none	-	0
pyrocatechol	9.45	74.8
resorcinol	9.44	72.1
hydroquinone	10.00	71.1
8-quinolinol	5.10	74.3
L (+) ascorbic acid	4.17	67.0
oxalic acid	1.23	58.6
tartaric acid	3.22	59.7
butyric acid	2.90	15.9
malonic acid	2.85	70.1
succinic acid	4.21	20.4
sulfosalicylic acid	-	71.2

Reaction conditions: $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2.5mmol; catalyst/ligand = 1/1 (mole ratio); 30% H_2O_2 , 44.5mL; cyclohexanone, 100mmol; reaction time, 8h; reflux temperature.

收稿日期: 2003-03-04; 修回日期: 2003-08-28

联系人简介: 姜恒 (1967-), 男, 教授, 主要研究绿色化学与催化。Tel: 0413-6666208; Email: hjiang78@hotmail.com

2.2 环己酮氧化反应机理研究

图1为不同反应时间的反应产物的GC重建色谱图,各峰的联机检索最匹配的结果如表2所示

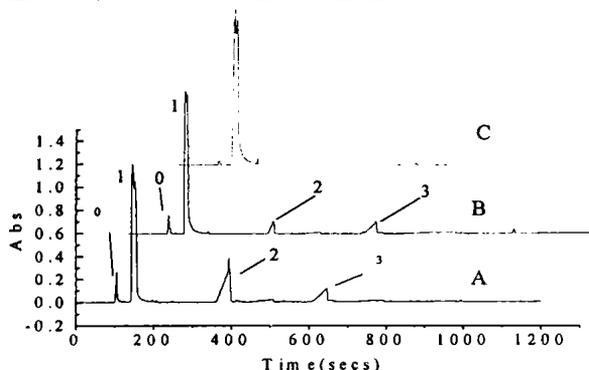


图1 色红联用重建色谱图

Fig. 1 Gram-Schmidt reconstruction chromatograph of GC/FTIR

A: Reaction Time = 1h; B: Reaction Time = 2h;
C: Reaction Time = 4h

表2 谱图联机检索的最匹配结果

Table 2 The best match results with computer search

峰号	保留时间	最匹配的结构	分子式	CAS 登记号	相似系数
0	102.5	carbon dioxide	CO ₂	-	-
1	157.8	Ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	85-44-9	0.943
2	378.8	Cyclohexanone	C ₆ H ₁₀ O	7021-09-2	0.923
3	638.7	-Caprolactone	C ₆ H ₁₀ O ₂	115-19-5	0.823

示。经谱图检索得知,1号峰为萃取剂乙酸乙酯,2号峰为没反应的环己酮,3号峰为-己内酯,由图1中不同反应时间的重建色谱图可以看出,随着反应时间的增加,反应液中环己酮的量越来越少,而中间产物-己内酯的量开始几乎不变,在反应4h后则没有检测出环己酮和-己内酯;同时在

参考文献:

- [1] Sato K, Aoki M, Noyori R. A. *Science*. 1998, 281: 1646 - 1647.
[2] 马祖福, 邓有全, 王坤. *化学通报*. 2001, 2: 116 - 118.
[3] 宫红, 姜恒, 吕振波. *高等学校化学学报*. 2000, 21(7): 1121 - 1123.

反应1h时,反应液冷却后没有己二酸晶体析出,当反应2h时反应液冷却后有己二酸晶体析出,而反应4h时有大量己二酸晶体析出。综合以上两点可知,生成稳定中间产物-己内酯是环己酮氧化生成己二酸反应的控制反应步骤。

钨酸钠在酸性配体存在的条件下,与过氧化氢形成过氧钨酸络合物。根据 Noyori 等人的研究^[1],认为钨酸钠催化双氧水氧化环己烯制己二酸反应是经历环氧化、环氧键的水解和氧化、Baeyer-Villiger 氧化、酸酐水解等反应历程,同时 Fischer 等也研究了双氧水氧化环己酮制己二酸反应机理^[5]。我们认为在该反应中,环己酮经 Baeyer-Villiger 氧化生成-己内酯,-己内酯经水解并继续氧化得到己二酸,反应的机理如图2所示。即使在大体积进样量的情况下,-己内酯的水解产物以及后续的氧化中间物没有被检测出来,这是因为 GC-FTIR 使用的 MCT 检测器灵敏度相对较低,不像 GC-MS 那样灵敏度非常高。此外,由于生成-己内酯是氧化反应的控制步骤,在反应条件下-己内酯的水解产物很容易发生氧化反应生成己二酸。

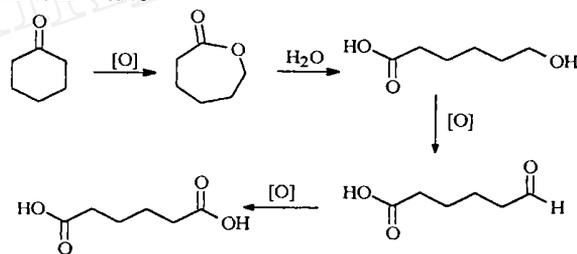


图2 环己酮催化氧化反应的机理

Fig. 2 Mechanism of the oxidation reaction of cyclohexanone catalyzed by Na₂WO₄

Application of GC-FTIR Techniques in Studying the Mechanism of Catalytic Oxidation of Cyclohexanone to Adipic Acid

ZHANG Shi-gang, JIANG Heng*, SUN Zhao-lin, ZHANG Xiao-tong
(Liaoning University of Petroleum Chemical and Technology, Fushun 113001, China)

Abstract: Using 30 percent hydrogen peroxide as the oxidant, the oxidation reaction of cyclohexanone to adipic acid catalyzed by Na₂WO₄ · 2H₂O in the presence of acid ligands was investigated. The reaction follows the coordination catalysis mechanism. Both the acidity and the structure of the acid ligand had a notable effect on the catalytic ability of the catalytic system. By using sulfosalicylic acid as acidic ligand and the mole ratio of sulfosalicylic acid to Na₂WSO₄ · 2H₂O was 1/1, the intermediate products of the catalytic oxidation reaction were analyzed by the GC-FTIR technique. The result showed that ε-caprolactone was the important stable intermediate product of the reaction. The possible mechanism was proposed. The cyclohexanone was oxidized by hydrogen peroxide to ε-caprolactone in the first step based on the Baeyer-Villiger oxidation mechanism, then the product from the rapid hydrolysis of ε-caprolactone is oxidized to adipic acid.

Key words: GC-FTIR technique, cyclohexanone, catalytic oxidation, mechanism

(责任编辑 李瑛)