

微波辐射下苯偶姻合成苯偶酰的反应^①

刘 耀 华^②

(太原师范学院化学系 太原市黄陵路 19 号 030031)

摘 要 研究了以乙酸铜、硝酸铵为氧化剂,在微波条件下,用 400W 的功率,15min 即可获得很高的苯偶酰产率(85.8%),是一种有效的苯偶姻氧化反应新方法。

关键词 微波辐射;苯偶姻;苯偶酰;氧化

中图分类号:O657.33

文献标识码:A

文章编号:1004-8138(2010)06-2370-03

1 引言

苯偶酰作为有机合成中间体和高分子树脂的固化光敏剂通常经苯偶姻的氧化制备。可用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[1]、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[2],盐酸二甲胺三氧化铬/硅胶载体^[3]、 $\text{PhCH}_2^+\text{NEt}_3\text{Br}_3/\text{MeCN}$ ^[4]等为氧化剂合成得到苯偶酰。这些方法中有些条件苛刻,有些试剂昂贵难以制备,有些方法存在成本高,操作繁杂等缺点。本文研究了微波辐射下苯偶姻的氧化反应,以 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 和 NH_4NO_3 氧化体系氧化苯偶姻合成苯偶酰。实验结果证明在功率为 400W,时间为 15min,反应的产率可达 85.8%。与常规条件相比,微波辐射下反应时间明显缩短,是一条方便而有效的由苯偶姻制备苯偶酰的途径。

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

氢氧化钠(分析纯,天津市化学试剂三厂);苯甲醛(分析纯,天津市光复精细化工研究所);乙醇(95%,分析纯,北京化工厂);乙酸铜(分析纯,上海试剂一厂);沸石(化学纯,上海警备区后勤部天山化工厂);硝酸铵(分析纯,北京红星厂);冰乙酸(分析纯,天津市光复科技发展有限公司);维生素 B_1 (分析纯,天津市光复精细化工研究所)。

实验室用水为自来水。

X-5 型显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司);WBFY-201 型微电脑微波化学反应器(巩义市予华仪器有限责任公司);SHB-III 型循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司);WQF-300 傅里叶变换红外光谱仪(北京第二光学仪器厂);MP1100 型电子天平(上海精密科学仪器有限公司);pH 广泛试纸(天津市津达化学试剂有限公司)。

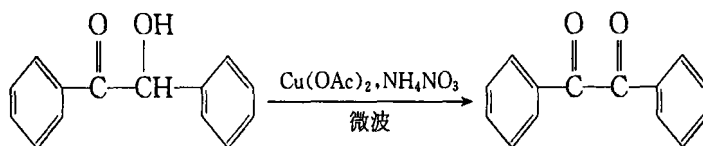
① 山西省教育厅科技研究开发项目资助课题(20081039)

② 联系人,手机:(0)13603555185;E-mail:liuyahua319@tom.com

作者简介:刘耀华(1963—),女,太原市人,硕士,副教授,研究方向为有机选择性氧化反应。

收稿日期:2010-03-18;接受日期:2010-04-24

2.2 实验原理



本实验是在微波条件下,以 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 和 NH_4NO_3 氧化体系氧化苯偶姻合成苯偶酰。

2.3 实验方法

2.3.1 苯偶姻合成

在 250mL 圆底烧瓶中加入 VB_1 7.2g,水 24mL,溶解后加入 95%乙醇 60mL,置冰水浴中冷却,再加已冷却的 8% NaOH 溶液 20mL,加入新蒸冷却的苯甲醛 40g,于 65—70℃的水浴中回流 1.5h。再升温水浴至 80—90℃,回流 0.5h,自然冷却析晶,抽滤,干燥得淡黄色粗品 30.8g,收率 76.02%,用 95%乙醇重结晶,烘干后得白色针状苯偶姻 29.5g, m. p. 134—136℃^[5]。

2.3.2 合成苯偶酰

按照实验原理,在 100mL 圆底烧瓶中,加入自制苯偶姻 1.2g (5.58mmol)、硝酸铵 0.7g (8.75mmol)、2%乙酸铜 0.8mL (0.008mmol)及冰醋酸 4.1mL (7mmol),加入沸石置于微波炉内进行回流,调节一定功率进行反应,将反应物冷至 50—60℃,搅拌,倾入 20mL 冰水中,析出苯偶酰,抽滤,用适量乙醚洗涤,合并滤液,蒸除溶剂。粗产物用 75%乙醇进行重结晶,可得黄色苯偶酰。

3 结果与讨论

3.1 产物表征

选择不同的输出功率进行反应,以乙酸铜-硝酸铵氧化体系,在冰醋酸为溶剂的条件下,氧化得苯偶酰,测定其红外光谱和熔点。结果表明,产物的红外光谱(IR, KBr)主要吸收峰 1665, 1605, 1695, 1466, 1216, 795, 724, 696, 677 cm^{-1} 。未出现羟基吸收峰,符合文献要求。产品熔点 93—95℃,与文献值(95.0℃)相符^[1]。

3.2 氧化剂用量对苯偶酰产率的影响

在相同的物料配比[苯偶姻 1.2g (5.58mmol),硝酸铵 0.7g (8.75mmol),冰醋酸 4.1mL (7mmol)]和后处理条件下,考察氧化剂乙酸铜对合成苯偶酰产率的影响。功率 400W,反应时间 10min,只改变 2%乙酸铜的用量。

由图 1 可知,0.8mL 2%乙酸铜时产率最高。当氧化剂的用量小于 0.8mL 时,由于氧化剂的用量不足导致产率不高,而氧化剂过量后又会导致苯偶姻的过度氧化导致产率下降。

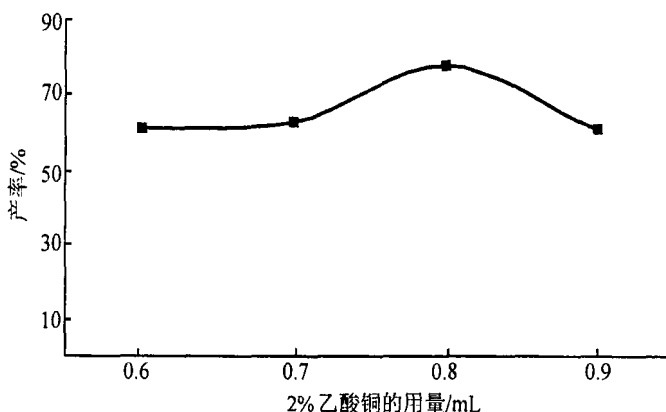


图 1 氧化剂的用量对苯偶酰产率的影响

3.3 微波功率对苯偶酰产率的影响

在相同的物料配比[苯偶姻 1.2g (5.58mmol),硝酸铵 0.7g (8.75mmol),2%乙酸铜 0.8mL (0.008mmol)及冰醋酸 4.1mL (7mmol)]和后处理条件下,反应时间 10min,考察微波功率对苯偶酰产率的影响。

由图 2 可知,微波功率为 400W 时产率最高。当微波功率小于 400W 时产率低,由于在此功率下,反应物的活性低,即使延长反应时间产率也提高不太显著。当微波功率大于 400W 时,反应产率也随微波功率增加而减小,同时产物颜色加深,产品质量下降,由于微波照射强烈,使得反应物深度氧化,导致产率下降。

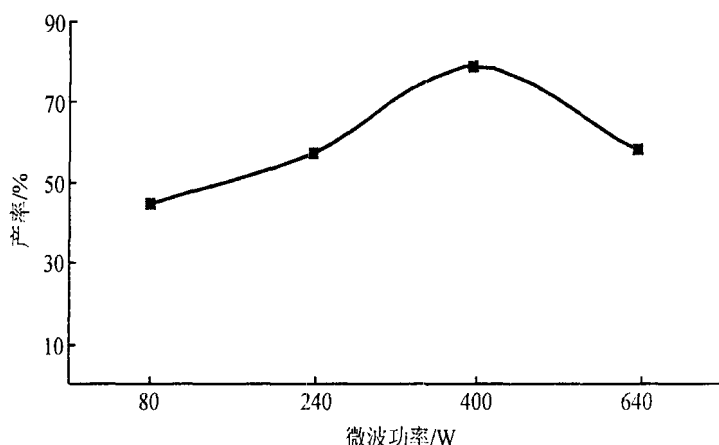


图 2 微波功率对苯偶酰产率的影响

3.4 微波照射时间对苯偶酰产率的影响

影响

在相同的物料配比[苯偶姻 1.2g (5.58mmol), 硝酸铵 0.7g (8.75mmol), 2%乙酸铜 0.8mL (0.008mmol) 及冰醋酸 4.1mL (7mmol)]和后处理条件下,功率 400W,考察微波照射时间对苯偶酰产率的影响。

由图 3 可知,微波照射时间为 15min 时,即可达到较高的产率。当微波照射时间小于 15min 时,随着时间的延长,产率也随着提高。当微波照射时间大于 15min 时,产率没有明显降低,由于微波功率是影响苯偶酰产率的主要因素,而产率有所降低则是反应时间过长,在微波辐射反复作用下,产物有分解现象或其他副反应发生。

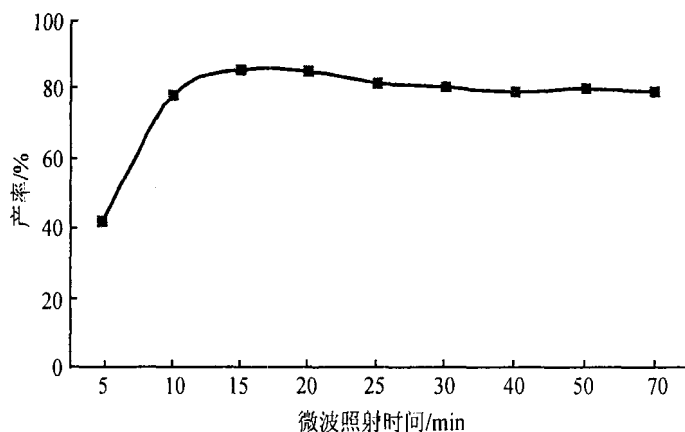


图 3 微波照射时间对苯偶酰产率的影响

4 结论

本氧化反应的最佳条件是自制苯偶姻 1.2g (5.58 mmol), 硝酸铵 0.7g (8.75mmol), 2%乙酸铜 0.8mL (0.008mmol) 及冰醋酸 4.1mL (7mmol), 微波照射功率为 400W, 回流时间 15min, 用微波法改善了传统实验方法的条件, 与之相比, 微波辐射下反应时间明显缩短, 成功率高, 值得在实验教学中及化工合成中推广应用。

参考文献

- [1] 李道华. 苯偶酰的无溶剂催化反应合成及结构研究[J]. 西昌农业高等专科学校学报, 2004, 18(2): 45—48.
- [2] 蔡哲斌, 石振贵. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化氧化苯偶姻制备苯偶酰[J]. 有机化学, 2002, 22(6): 446—449.
- [3] 张贵生, 石启曾, 陈密峰等. 苯偶姻类化合物的合成研究[J]. 精细化工, 1997, 14(2): 45—46.
- [4] 丁新腾, 刘国斌, 滕铸等. 三溴化三乙基苄铵对于苯偶姻的氧化反应[J]. 有机化学, 1990, 10(4): 368—369.
- [5] 李慧章, 刘开闵, 温笑菁等. 超声辐射合成光敏剂本偶姻[J]. 研究与开发, 2003, 4(2): 13—14.

Synthesis of Benzil with Benzoin Under Microwave Radiation

LIU Yao-Hua

(Department of Chemistry, Taiyuan Normal University, Taiyuan 030031, P. R. China)

Abstract The cupric acetate and ammonium nitrate as the oxidant, under the microwave condition with 400W power for about 15min, the benzil was synthesized with the very high rate (85.8%). This is one effective new method of benzoin oxidizing reaction.

Key words Microwave Radiation; Benzoin; Benzil; Oxidation