

非酸性溶剂中取代甲苯的空气催化氧化反应研究

胡 波, 沈晓冬, 卓广澜
(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘 要: 研究 NHPI/Co/Mn 体系催化氧化取代甲苯合成苯甲酸衍生物的反应, 考察在各种不同的非酸性溶剂中, 发现以溴代苯作溶剂具有最好的反应效率, 并进一步优化了反应条件。实验表明苯环上取代基的电子效应对该催化氧化反应的影响较明显。具有推电子取代基的甲苯氧化反应较完全, 具有吸电子取代基的底物则难以反应。对于烷基取代的各种甲苯在常压下催化氧化转化率和产率一般达到 90% 以上。对于卤素取代的甲苯转化率和产率可以达到 80% 以上。

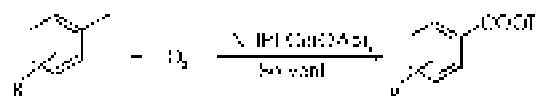
关键词: 空气催化氧化; N-羟基邻苯二甲酰亚胺; 取代甲苯; 非酸性溶剂

中图分类号: O643.3 **文献标志码:** A

目前, 取代甲苯的空气液相催化氧化反应几乎都是乙酸为溶剂^[1-3]。目前工业生产采用的是以溴化盐和醋酸钴作为催化剂, 乙酸为溶剂来进行反应, 该工艺在生产过程中会产生大量污染物, 同时由于反应在高温高压下进行, 使得乙酸对设备的腐蚀严重。近期有以 N-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI)和醋酸钴催化氧化取代甲苯的研究, 虽然解决了溴化物及其副产物对环境的污染^[4-6], 但是高温下酸性溶剂对设备的腐蚀仍然没有得到解决。因此, 寻找合适的溶剂是目前研究的重要方向之一。

有关非酸性条件下取代甲苯催化氧化的文献报道较少, Yang Fan 等^[7]曾以二氯苯为溶剂, 以醋酸钴和溴化盐为催化剂, 偶氮二异丁腈(AIBN)为促进剂, 于 110~150℃ 条件下进行反应, 虽大部分取代甲苯的产率达到 80% 左右, 但也存在着大量溴化物的污染问题。

本文中尝试了以卤代苯为主的酸性溶剂, 以少量的 N-羟基邻苯二甲酰亚胺和微量的乙酸钴和乙酸锰为催化剂和以对氯甲苯为底物进行的氧化反应; 考察了不同溶剂对反应的影响。并在此基础上对其他的不同取代甲苯化合物进行侧链选择性氧化反应研究。反应式如图 1 所示。



R = -OH, -Cl, -Br, -CH₃ 等等

图 1 空气液相催化氧化取代甲苯合成取代苯甲酸

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器: Bruker Avanceav 400 (400 MHz) 核磁共振仪; 安捷伦 Agilent 1100 高效液相色谱仪, C18 硅烷反相柱; Nicolet Avatar 370 傅立叶变换红外光谱仪; X-4 数字显微熔点测定仪; GC7900 气相色谱 (FID 检测器); 岛津 LC-20AT 液相色谱仪。

试剂: N-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI); 醋酸钴 (AR); 醋酸锰 (AR); 溴代苯 (AR); 氯代苯 (AR); 二氯苯 (AR); 硝基苯 (AR) 等均为分析纯, 购自阿拉丁试剂。

1.2 合成通法

在 25 mL 三颈瓶中, 依次加入 NHPI (10 mol%), 醋酸钴 (0.5 mol%), 醋酸锰 (0.5 mol%) 和卤代苯 (10 mL)。再加入 6 mmol 对氯甲苯后, 冲入氧气置换出空气并在冷凝管上插入充满氧气的气

球。加热搅拌至一定温度,一段时间后,经 TLC 检测反应完全后停止反应。减压除去溶剂后,固体用 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=95:5$ 的溶液重结晶得到白色晶体。

对羟基苯甲酸的熔点为 $214\sim 216^{\circ}\text{C}$,核磁氢谱数据为 $^1\text{H-NMR}(400\text{ MHz},\text{CDCl}_3)$, $\delta(\text{ppm})$: 6.84(d,2H),7.80(d,2H),10.2(s,1H),12.4(s,1H)。对氯苯甲酸的熔点为 $243\sim 245^{\circ}\text{C}$,核磁氢谱数据为 $^1\text{H-NMR}(400\text{ MHz},\text{CDCl}_3)$, $\delta(\text{ppm})$: 7.48(d,2H),8.07(d,2H),12.2(s,1H)。对溴苯甲酸的熔点为 $254\sim 256^{\circ}\text{C}$,核磁氢谱数据为 $^1\text{H-NMR}(400\text{ MHz},\text{CDCl}_3)$, $\delta(\text{ppm})$: 7.72(d,2H),8.87(d,2H),12.2(s,1H)。

2 结果与讨论

2.1 各种溶剂对反应的影响

首先以对氯甲苯为反应物,尝试了几种不同的常用溶剂,对反应的影响见表 1。结果显示,卤代苯作为反应溶剂时的效果较好,其中对氯甲苯在溴苯的转化率最高,反应最完全。在邻二氯苯中其次;在氯苯的氧化效果较差。结果也表明对氯甲苯在 1,2-二溴乙烷中有较高的转化率,但是其选择性较差,反应产生大量副产物。乙腈和二氧六环作溶剂时,对氯甲苯的转化率和对氯苯甲酸的产率均较低。原因可能由于其自身较低的沸点,限制了在常压下的反应温度,不利于对氯甲苯的氧化。

表 1 各种溶剂对催化氧化对氯甲苯的影响^a

Entry	溶剂	温度/ $^{\circ}\text{C}$	转化率 ^b / $\%$	产率/ $\%$
1	溴苯	156	99.0	92.3
2	邻二氯苯	180	89.2	81.5
3	氯苯	131	78.5	43.9
4	乙腈	80	43.2	31.7
5	硝基苯	210	81.2	72.4
6	二氧六环	101	21.3	16.8
7	1,2-二溴乙烷	131	79.6	40.1

a:反应底物对氯化苯的量:NHPI(15 mol%), $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (0.5 mol%), $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ (0.5 mol%)Oxygen(1 atm);b:用液相检测转化率。

2.2 温度对反应的影响

以溴苯为溶剂,对氯甲苯为底物,通过改变温度来研究温度对该反应体系的影响,如表 2 所示。研究表明 135°C 是催化氧化对氯甲苯最为合适的温度。对氯甲苯的转化率超过 99%,对氯苯甲酸产率达到 91.5%。由于对氯甲苯的沸点比甲苯高等原

因,对氯甲苯液相催化氧化需要比甲苯氧化相对更高的反应温度。在相同氧气压力下,只有通过提高温度,增加对氯甲苯转化率和反应速率。溴苯相对应乙酸较高的沸点是溴苯作为各种取代甲苯催化氧化的有力条件。

表 2 温度对对氯甲苯催化氧化制对氯苯甲酸的影响^a

Entry	温度/ $^{\circ}\text{C}$	转化率 ^b / $\%$	产率/ $\%$
1	50	30.1	23.8
2	75	46.3	36.7
3	95	70.2	61.7
4	115	87.1	78.6
5	135	>99.0	91.5
6	155	100	83.6

a:反应底物对氯化苯的量:NHPI(10 mol%), $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (1.0 mol%), $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ (1.0 mol%),Oxygen(1 atm);Bromobenzene(10 mL);b:用液相检测转化率。

2.3 乙酸钴和乙酸锰用量对反应的影响

以溴苯为溶剂,催化氧化对氯甲苯的温度为 135°C 。研究了醋酸钴,乙酸锰的使用量对催化氧化对氯甲苯的影响,结果如表 3 所示。当乙酸钴用量为 1mol%,乙酸锰用量为 1.0 mol%时,对氯甲苯转化率达到 99%以上,效果最好。

表 3 醋酸钴和乙酸锰用量对催化氧化对氯甲苯的影响^a

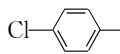
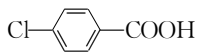
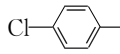
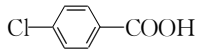
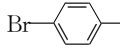
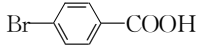
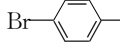
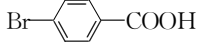
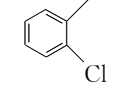
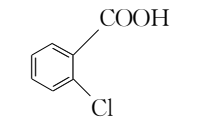
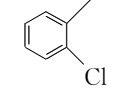
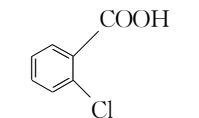
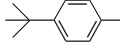
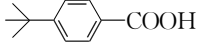
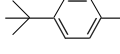
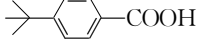
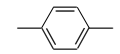
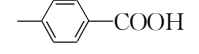
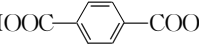
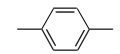
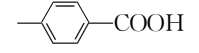
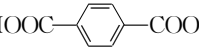
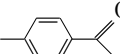
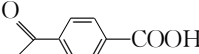
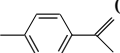
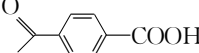
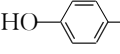
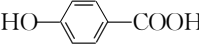
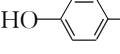
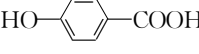
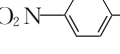
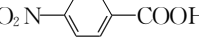
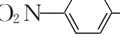
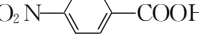
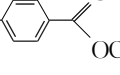
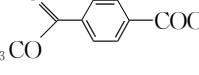
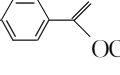
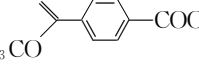
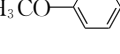
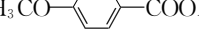
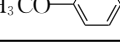
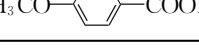
Entry	$\text{Co}(\text{OAc})_2$ /mol%	$\text{Mn}(\text{OAc})_2$ /mol%	转化率 ^b / $\%$	产率/ $\%$
1	0.25	—	45.1	41.2
2	0.5	—	84.6	79.6
3	1.0	—	90.7	84.3
4	1.5	—	92.7	85.1
5	2.0	—	93.5	87.7
6	—	0.5	60.6	49.8
7	1.0	0.25	90.1	83.5
8	1.0	0.5	95.1	90.2
9	1.0	0.75	96.3	90.4
10	1.0	1.0	>99.0	91.5

a:反应底物对氯化苯的量:NHPI(10 mol%),Oxygen(1 atm);Bromobenzene(10 mL);b:用液相检测转化率。

2.4 各种底物在溴苯和二氯苯中的反应研究

考察了一系列不同底物的侧链选择性氧化反应。如表 4 所示,以溴苯和二氯苯为溶剂的氧化反应具有普遍的适用性,对于大部分底物具有较好的催化活性。

表4 不同底物在溴苯中的催化氧化反应^a

Entry ^c	反应物	产物	转化率 ^b /%	产率/%
1			99.0	92.3
1'			90.1	81.6
2			89.2	81.5
2'			71.4	63.1
3			90.3	82.7
3'			80.5	70.7
4			100	91.6
4'			98.7	88.2
5		 	97.5	68.8 19.7
5''		 	98.4	73.2 12.7
6			60.8	47.9
6''			57.2	45.9
7			22.4	14.6
7'			15.7	10.2
8			5.7	trace
8'			8.6	2.0
9			60.3	44.8
9'			53.3	42.5
10			65.9	55.4
10'			82.1	51.6

a: 各种底物的量应有: NHPI(15 mol%), Co(OAc)₂(0.5 mol%), Mn(OAc)₂(0.5 mol%) Oxygen(1 atm), Bromobenzene(10 mL) or dichlorobenzene(10 mL); b: 用液相检测转化率; c: 反应 1-10 以溴苯为溶剂; 反应 1'~10' 以二氯苯为溶剂。

从表4中可以看出,以二氯苯为反应溶剂不如在溴苯中的催化效果好。烷基取代的甲苯活性较高,产率一般在90%以上;即使没有醋酸锰助化剂参与下,对甲基叔丁基苯也可以较完全地氧化成叔丁基苯甲酸。对甲基苯的催化氧化反应,首先被氧化成对甲基苯甲酸,随着反应时间的延长,对甲基苯甲酸又逐渐被氧化成对二苯甲酸。但对甲基苯甲酸被氧化成对二苯甲酸的转化率较低,只有小部分被氧化为对二苯甲酸。原因可能是对二甲苯氧化为对甲基苯甲酸后,由于羧基的存在阻碍了另一个甲基的氧化,使得反应产物以对甲基苯甲酸为主。苯环上存在乙酰基、乙氧羰基和甲氧基等取代基的底物,其转化率和产率均比较接近,转化率在60%左右。对羟基甲苯转化率较低的原因尚不清楚,可能是酚羟基抑制甲基自由基的产生。由于硝基的强吸电子作用,对硝基甲苯转化率很低,几乎未发生反应,而卤素取代的底物转化率在70%~90%。因此在溴苯溶剂中,苯环上取代基的电子效应对芳烃侧链选择性氧化具有重要的影响。具有推电子效应的基团有利于苯环侧链上甲基的氧化,而吸电子基团不利于侧链甲基催化氧化反应的进行。

3 结论

在卤代苯溶剂中,NHPI/Co/Mn体系催化氧化取代甲苯具有较好的效果,反应条件温和。其中溴代苯为溶剂时对该催化体系的效果最好。各种取代甲苯的电子效应说明,推电子取代基有利于甲基的催化氧化,转化率和产率均较高;吸电子取代基则不利于甲基的氧化。特别是对于烷基和卤素取代的各种甲苯在常压下催化氧化得到了满意的结果,转化率和产

率一般达到85%以上。该催化反应操作简便,对环境无污染,是一个较为优良的空气催化氧化反应。

参考文献:

- [1] Tang Shengwei, Shen Wei, Liang Bin, et al. Influences of the $[Co^{2+}]/[Co^{3+}]$ ratio on the process of liquid-phase oxidation of toluene by air[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 17(4): 613-617.
- [2] Partenheimer W. The complex synergy of water in the metal/bromide autoxidation of hydrocarbons caused by benzylic bromide formation[J]. *Adv Synth Catal*, 2004, 346(2/3): 297-306.
- [3] Wang Qinbo, Li Xi, Wang Lijun, et al. Effect of water content on the kinetics of p-xylene liquid-phase catalytic oxidation to terephthalic acid[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44(13): 4518-4522.
- [4] Akihiro S, Satoshi S, Yasutaka L, et al. Aerobic oxidation of methylpyridines to pyridinecarboxylic acids catalyzed by N-hydroxyphthalimide[J]. *Org Pro Res & Dev*, 2000, 4(6): 505-508.
- [5] Yasutaka T, Takahiro L, Satoshi S, et al. A new strategy for the preparation of terephthalic acid by the aerobic oxidation of p-xylene using N-hydroxyphthalimide as a catalyst[J]. *Adv Synth Catal*, 2001, 343(2): 220-225.
- [6] Basudeb S, Nobuyoshi K, James H, et al. N-hydroxyphthalimides and metal cocatalysts for the autoxidation of p-xylene to terephthalic acid[J]. *J Phys Chem A*, 2004, 108(3): 425-431.
- [7] Yang Fan, Tang Jie, Sun Jing, et al. Oxidation of toluenes to benzoic acid by oxygen in non-acidic solvents[J]. *Tetrahedron*, 2004, 60(15): 1225-1228.

Research on Air Catalytic Reaction of Substituent Toluene in Non-acid Solvent

HU Bo, SHEN Xiao-dong, ZHUO Guang-lan

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This paper studies the reaction of catalytic oxidation of substituent toluene synthetic benzoic acid derivative in NHPI/Co/Mn system and finds that, among various different non-acid solvents, bromobenzene used as the solvent has the best reaction efficiency and further optimizes the reaction condition. The experiment shows that electronic effect of substituent toluene in benzene ring has significant influence on catalytic oxidation. Toluene oxidation reaction with electron donating substituent group is complete, while substrate with electron-withdrawing substituent group is difficult to react. For various toluene substituted by alkyl group, the catalytic oxidation conversion rate and productivity generally reach over 90% at normal pressure. For toluene substituted by halogen, the conversion rate and productivity can reach over 80%.

Key words: air catalytic oxidation, N-hydroxyphthalimide(NHPI), substituent toluene, non-acid solvent

(责任编辑:许惠儿)