

离子液体中 V_2O_5 催化环己烯选择氧化合成 2-环己烯酮

陶 亮^{1,2}, 喻宁亚¹, 李标模¹, 谭 蓉¹, 银董红¹

(1 湖南师范大学精细催化合成研究所, 湖南长沙 410081; 2 中国科学院广州地球化学研究所, 广东广州 510640)

摘要: 研究了以 V_2O_5 为催化剂, H_2O_2 为氧化剂, 在室温离子液体中环己烯氧化制备 2-环己烯酮的反应. 考察了离子液体种类、反应温度、催化剂用量和氧化剂用量等因素对 2-环己烯酮产率的影响. 结果表明, 在 H_2O_2 用量为 110 mmol, V_2O_5 /环己烯摩尔比为 2%, 反应温度为 313 K 的条件下, 在 $[bmim]BF_4$ 离子液体中反应 10 h 后, 环己烯的转化率和 2-环己烯酮选择性分别为 88.7% 和 91.1%. 对含离子液体的催化体系的重复使用性能进行了考察. 结果发现, 随着使用次数的增加, 环己烯的转化率以及 2-环己烯酮的选择性有所下降.

关键词: 离子液体; 五氧化二钒; 环己烯; 氧化; 2-环己烯酮

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Selective Oxidation of Cyclohexene to 2-Cyclohexene-1-one Catalyzed by V_2O_5 in Room-Temperature Ionic Liquids

TAO Liang^{1,2}, YU Ningya^{1*}, LI Biaomo¹, TAN Rong¹, YIN Donghong^{1*}

(1 Institute of Fine Catalysis and Synthesis, Hunan Normal University, Changsha 410081, Hunan, China;
2 Guangzhou Institute of Geochemistry, The Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: 2-Cyclohexene-1-one was synthesized *via* the oxidation of cyclohexene using V_2O_5 as the catalyst and H_2O_2 as the oxidant in room-temperature ionic liquids (RTILs). Compared with the reaction performed in the organic solvent of acetone, higher conversion of cyclohexene and selectivity for 2-cyclohexene-1-one were obtained in the solvent of $[bmim]BF_4$ -acetone. The effects of various RTILs, reaction temperature, and the amount of V_2O_5 and H_2O_2 on the oxidation were investigated. A conversion of 88.7% with the selectivity for 2-cyclohexene-1-one of 91.1% was obtained when the reaction was carried out in the neutral solvent of $[bmim]BF_4$ -acetone ($[bmim]BF_4$ /acetone volume ratio of 2/5) with 2% of V_2O_5 /cyclohexene molar ratio and 110 mmol of H_2O_2 at 313 K for 10 h. Furthermore, the ionic liquids could be conveniently recovered for recycle use. The conversion of cyclohexene and the selectivity for 2-cyclohexene-1-one decreased slightly with the increase in the reuse times.

Key words: ionic liquid; vanadium pentoxide; cyclohexene; oxidation; 2-cyclohexene-1-one

烯烃的氧化是使碳氢化合物转化成含氧化合物的一类重要反应. 环己烯氧化反应产物组成比较复杂(图式 1), 如在烯丙基位上氧化可以生成 2-环己烯酮(1)和 2-环己烯醇(2)等, C=C 双键氧化可以

生成环氧己烷(3)和环己二醇(4)等. 因此, 环己烯发生氧化反应时, 其产物分布难以控制, 反应最终生成的产物与所用的氧化剂、催化剂及溶剂体系密切相关. 环己烯烯丙位氧化生成的 2-环己烯酮及其衍

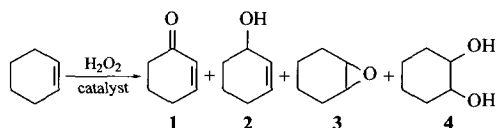
收稿日期: 2006-11-28. 第一作者: 陶 亮, 男, 1981 年生, 博士研究生.

联系人: 银董红. Tel: (0731)8872576; Fax: (0731)8872531; E-mail: yindh@hunnu.edu.cn.

喻宁亚. Tel: (0731)8872576; Fax: (0731)8872531; E-mail: yuningya@yahoo.com.cn.

基金来源: 教育部留学回国人员科研启动基金(2003(406)); 湖南省自然科学基金(01JJY3008).

生物是非常重要的化工中间体,也是合成香料和精细化工产品的重要原料^[1,2]. 传统的 2-环己烯酮生产工艺采用铬酸氧化环己烯制取,产率低,分离困难^[3]. 因此,近年来人们一直在努力寻找高活性、高选择性的催化体系用于环己烯选择性氧化合成 2-环己烯酮^[4~17].



图式 1 环己烯氧化反应示意图

Scheme 1 The oxidation of cyclohexene

最近,离子液体作为绿色溶剂已经在有机反应中表现出了优良的特性^[18],更有报道指出离子液体与催化剂的协同效应还能使催化剂具有更好的活性^[19]. 但是,迄今为止,在离子液体体系中以环己烯选择性氧化合成 2-环己烯酮鲜有报道.

本文研究了以 H_2O_2 为氧化剂时环己烯在 V_2O_5 和不同离子液体中的选择性氧化反应,考察了反应温度、催化剂用量和氧化剂用量对反应的影响,并对催化体系的重复使用性能进行了测试.

1 实验部分

参照文献[20],分别合成了离子液体[bmim]- BF_4 , [bmim]Cl, [etpy] BF_4 和 [etpy]Br.

在典型的环己烯氧化反应中,向 25 ml 圆底烧瓶中依次加入 91 mg V_2O_5 、2 ml 离子液体、5 ml 丙酮和 1 ml 环己烯,再用恒压漏斗在 1 h 内逐滴滴加

50% H_2O_2 (110 mmol). 在 353 K 反应 10 h 后用 2 ml 乙酸乙酯萃取 3 次,离心后的浓缩萃取液用 Agilent-6890N 型气相色谱仪分析,氢火焰离子化检测器, HP-5 色谱柱 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μ m).

1-甲基咪唑、吡啶和环己烯为 Acros 公司产品,未经处理直接使用;1-氯丁烷和 1-溴乙烷为 ABCR 公司产品;正己烷、甲苯、二氯甲烷以及其它常规试剂均为湖南师范大学化学试剂厂产品,新蒸后使用; V_2O_5 为化学纯,广东汕头市西陇化工厂产品.

2 结果与讨论

2.1 溶剂的影响

以 50% H_2O_2 为氧化剂,考察了不同溶剂对环己烯氧化反应的影响,结果列于表 1. 显然,单纯的离子液体对该反应没有催化作用. 以丙酮为溶剂,环己烯的转化率只有 32.1%,而 2-环己烯酮的产率仅为 28.1%. 当向上述体系中加入 [bmim] BF_4 离子液体时,在相同的反应条件下环己烯转化率可达 87.4%,2-环己烯酮产率提高到 42.1%. 这表明离子液体 [bmim] BF_4 可提高 V_2O_5 的催化活性. 而且,离子液体种类对催化剂活性和 2-环己烯酮的选择性有较大的影响. 当反应在 [bmim] BF_4 -丙酮体系中进行时,环己烯的转化率和 2-环己烯酮产率分别高达 87.4% 和 42.1%;而在相同的反应条件下, [bmim]Cl-丙酮、[etpy]Br-丙酮或 [etpy] BF_4 -丙酮体系中的环己烯的最高转化率只有 44.9%,2-环己烯酮的最高产率仅为 19.1%.

对于 [bmim] BF_4 -丙酮体系中异常高的反应活性,我们认为可能是由以下两方面原因造成的:一

表 1 不同反应介质对 V_2O_5 上环己烯氧化反应的影响Table 1 Effect of solvent medium on the oxidation of cyclohexene over V_2O_5

Solvent	Conversion (%)	Selectivity (%)				Yield of 1 (%)
		1	2	3	4	
[bmim] BF_4 -acetone*	0	—	—	—	—	—
Acetone	32.1	87.5	12.1	—	—	28.1
[bmim] BF_4 -acetone	87.4	48.2	20.3	—	31.5	42.1
[bmim]Cl-acetone	24.2	78.9	10.7	—	10.3	19.1
[etpy]Br-acetone	44.9	5.1	1.1	9.4	83.7	2.3
[etpy] BF_4 -acetone	20.1	9.5	2.5	13.4	74.6	1.9
[bmim] BF_4 - CH_2Cl_2	5.2	48.1	19.2	—	32.7	2.5
[bmim] BF_4 -ethylacetate	15.7	39.5	19.7	1.3	39.5	6.2
[bmim] BF_4 -acetylacetone	43.8	44.6	35.4	—	20.0	19.5
[bmim] BF_4 -acetonitrile	24.7	52.2	29.6	—	17.8	13.6

Reaction conditions: 0.091 g catalyst, 2 ml room-temperature ionic liquids (RTILs), 5 ml organic solvent, 1 ml cyclohexene, 110 mmol oxidant H_2O_2 , 353 K, 10 h.

* No V_2O_5 catalyst was used in the reaction.

是[bmim]BF₄具有同时与氧化剂 H₂O₂ 和反应物相溶的溶解特性,在[bmim]BF₄-丙酮体系中反应时,氧化剂 H₂O₂ 和反应物溶解为一相,而以丙酮为反应媒介时可清楚地观察到水相-有机相的分离;二是[bmim]BF₄与本文中其它离子液体相比可以明显降低 H₂O₂ 的分解速度,能有效提高 H₂O₂ 的实际利用率.由表 1 还可以看出,在不同有机溶剂与[bmim]BF₄ 离子液体组成的混合溶剂中,环己烯的转化率和 2-环己烯酮产率也有较大的区别,其中以[bmim]BF₄-丙酮组成的混合溶剂最佳.

2.2 氧化剂的影响

表 2 比较了不同氧化剂对[bmim]BF₄-丙酮体系中环己烯氧化反应的影响.可以看出,所有选用的氧化剂都能很好地氧化环己烯,但产物分布有较大的差异.当选用无水叔丁基过氧化氢(TBHP)作为氧化剂时,虽然环己烯的转化率(90.6%)较高,但主要产物为环己二醇,而不是目标产物 2-环己烯酮. H₂O₂ 作为氧化剂时,尽管转化率略低,但对 2-环己烯酮的选择性较高.事实上,以 50% H₂O₂ 为氧化剂,2-环己烯酮的产率可达 42.1%.因此,相对廉价的 H₂O₂ 完全可以代替昂贵的氧化剂用于烯烃氧化合成 2-环己烯酮反应,而且 H₂O₂ 的分解产物是水,因而在实际应用中更具有优势.应该指出的是,[bmim]BF₄ 可以降低 H₂O₂ 的分解速度,这有效提高了 H₂O₂ 的实际利用率.

表 2 不同氧化剂对 V₂O₅ 上环己烯氧化反应的影响

Table 2 Effect of oxidants on the oxidation of cyclohexene over V₂O₅

Oxidant	Conversion (%)	Selectivity (%)				Yield of 1 (%)
		1	2	3	4	
TBHP	90.6	12.7	0.4	1.4	85.5	11.5
30% H ₂ O ₂	84.6	43.7	16.5	5.8	34.0	37.0
50% H ₂ O ₂	87.4	48.2	20.3	—	31.5	42.1

Reaction conditions are the same as in Table 1.

TBHP — *t*-Butyl hydroperoxide.

2.3 H₂O₂ 用量的影响

以[bmim]BF₄-丙酮混合溶剂作为反应介质,考察了 H₂O₂ 用量对反应的影响,结果见图 1. 当氧化剂量(37 mmol)较低时,反应转化率(<50%)很低,增加氧化剂的量,反应速率明显加快,而且 2-环己烯酮的产率快速上升.当氧化剂的量增加到 110 mmol 时,环己烯转化率和 2-环己烯酮产率分别达到 87.4% 和 42.1%.继续增加氧化剂的量,环己烯转化率和对 2-环己烯酮的选择性都有所下降.这可能是由于氧化剂 H₂O₂ 的量过多时,催化剂 V₂O₅ 的

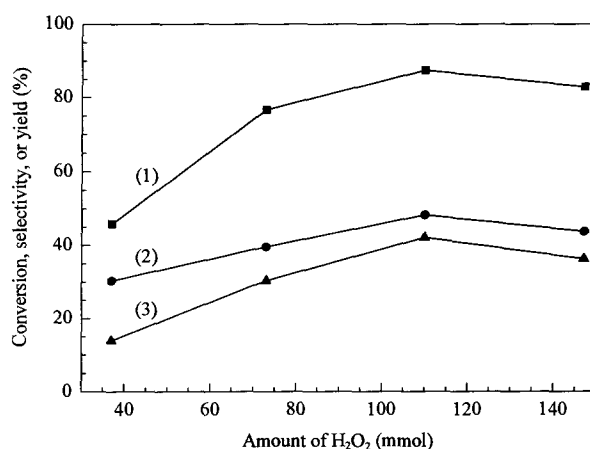


图 1 H₂O₂ 用量对 V₂O₅ 上环己烯氧化反应的影响

Fig 1 Effect of the amount of H₂O₂ on the oxidation of cyclohexene over V₂O₅

(1) Conversion of cyclohexene,
(2) Selectivity for 1, (3) Yield of 1

晶体结构发生了变化^[21-23],相应产生的反应活性中间体金属单氧物种的量减少,导致了环己烯转化率以及 2-环己烯酮的选择性下降.

2.4 反应温度的影响

表 3 比较了反应温度对 V₂O₅-[bmim]BF₄-丙酮-H₂O₂ 催化体系中环己烯氧化反应的影响.随着反应温度的升高,环己烯的转化率升高,环氧己烷的选择性随着反应温度的升高而降低,环己二醇的选择性则上升,2-环己烯酮的选择性先升高后降低.各种产物选择性随着反应温度的变化呈现不同的变化趋势,这可能是由于活性氧物种的产生与反应温度有关^[24].以 2-环己烯酮为目标产物时,反应温度为 313 K 时较合适.

表 3 反应温度对 V₂O₅ 上环己烯氧化反应的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on the oxidation of cyclohexene over V₂O₅

Temperature (K)	Conversion (%)	Selectivity (%)				Yield of 1 (%)
		1	2	3	4	
293	67.9	68.0	18.0	14.0	—	46.2
313	70.7	78.6	19.2	2.1	—	55.6
333	79.1	66.6	21.9	1.4	10.1	52.7
353	87.4	48.2	20.3	—	31.5	42.1

Reaction conditions are the same as in Table 1 except the temperature.

2.5 催化剂用量的影响

以 H₂O₂ 为氧化剂,反应温度为 313 K,在[bmim]BF₄-丙酮体系中考察了催化剂 V₂O₅ 的用量对反应的影响,结果见图 2.随着 V₂O₅ 用量的增加,环己烯的转化率先明显上升然后下降,而 2-环

己烯酮的选择性先保持大体不变然后随之下降。当催化剂用量为环己烯摩尔量的 2% 时, 环己烯的转化率达到 88.7%, 此时 2-环己烯酮的产率高达 80.8%, 高于目前文献报道值。然而, 当催化剂用量超过环己烯摩尔量的 2% 时, 环己烯的转化率随着催化剂用量的增加而下降并逐渐趋于稳定, 2-环己烯酮的选择性也呈下降趋势。这可能是由于 V_2O_5 用量增加导致 H_2O_2 自身分解速度加快, 降低了 H_2O_2 的利用率, 因而环己烯的转化率反而下降。

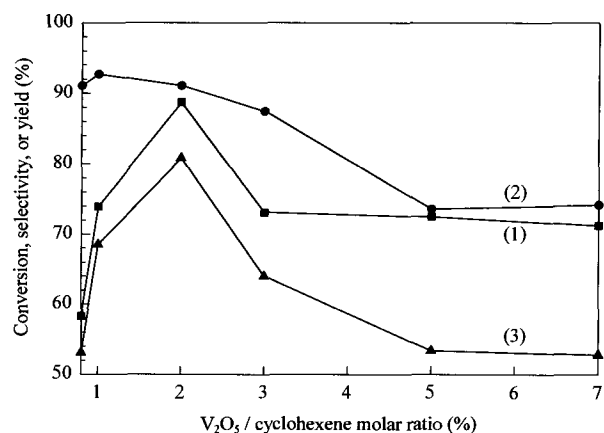


图 2 V_2O_5 用量对环己烯氧化反应的影响

Fig 2 Effect of the V_2O_5 amount on the oxidation of cyclohexene

(1) Conversion of cyclohexene,
(2) Selectivity for 1, (3) Yield of 1

2.6 催化体系的重复使用

每次反应结束后, 通过萃取分离的方法从离子液体中分离出产物, 然后用乙酸乙酯洗涤纯化离子液体层, 353 K 旋转蒸发 1 h, 再按相同的实验条件进行重复实验, 结果见表 4。随着使用次数的增加, 环己烯的转化率和 2-环己烯酮的选择性分别从

表 4 催化体系的重复使用结果

Table 4 Recycling results of V_2O_5 -[bmim]BF₄-acetone

Run	Conversion (%)	Selectivity (%)			Yield of 1 (%)
		1	2	3	
1	88.7	91.1	7.6	1.2	80.8
2	80.7	89.5	8.5	2.0	72.2
3	70.7	90.4	8.6	1.0	63.9
4	68.3	89.5	9.0	1.5	61.1
5	64.9	82.1	11.5	6.4	53.3
6	61.1	80.0	12.6	7.4	48.9
7*	58.1	86.9	6.7	—	50.5

Reaction conditions: 0.037 g catalyst, 2 ml [bmim]BF₄, 5 ml acetone, 1 ml cyclohexene, 110 mmol oxidant H_2O_2 , 313 K, 10 h.

* Adding 0.037 g of fresh catalyst to the reaction system after six runs.

88.7% 和 91.1% 逐步降低到 61.1% 和 80.0% (实验 1~6), 说明反应体系的催化活性逐步降低。但重复使用六次后, 2-环己烯酮的产率仍达 48.9%。重新加入新鲜的催化剂 V_2O_5 (0.037 g) 到催化体系中再进行第七次反应, 发现环己烯的转化率仍然继续下降, 只是 2-环己烯酮的选择性有所提高 (实验 7)。这说明催化剂 V_2O_5 的损耗或变化不是催化活性下降的主要原因。据此我们认为可能是由于离子液体 [bmim]BF₄ 在氧化反应中发生了变化而导致催化效率下降, 这也是目前离子液体在氧化反应应用中普遍存在的一个问题, 还有待于深入研究。

3 结论

以 H_2O_2 为氧化剂, V_2O_5 为催化剂, 在离子液体 [bmim]BF₄-丙酮混合溶剂中, 环己烯氧化反应具有较高的转化率和 2-环己烯酮选择性。在优化的反应条件下, 2-环己烯酮的产率可达 80.8%, 为高选择性催化合成 2-环己烯酮提供了一条较优的工艺路线。催化体系的重复使用表明, 环己烯的转化率以及 2-环己烯酮的选择性随着使用次数的增加而逐渐下降。

参 考 文 献

- 李宗成. 农药 (Li Z Ch. *Pesticides*), 2001, **40**(2): 44
- 高燕, 王复东, 廖世健, 余道容, 王晶, 蹇锡高. 石油化工 (Gao Y, Wang F D, Liao Sh J, Yu D R, Wang J, Jian X G. *Petrochem Technol*), 1998, **27**(10): 710
- Frank C W, Pedlow G W. *J Am Chem Soc*, 1941, **63**(3): 758
- 刘文, 刘强, 郭灿城. 化工学报 (Liu W, Liu Q, Guo C Ch. *J Chem Ind Eng (China)*), 2004, **55**(9): 1537
- 范谦, 黎耀忠, 程克梅, 李贤均. 四川大学学报 (Fan Q, Li Y Zh, Chen K M, Li X J. *J Sichuan Univ*), 2001, **38**(2): 230
- Sehlotho N, Nyokong T. *J Mol Catal A*, 2004, **209**(1-2): 51
- Salavati-Niasari M, Elzami M R, Mansournia M R, Hydarzadeh S. *J Mol Catal A*, 2004, **221**(1-2): 169
- Salavati-Niasari M. *J Mol Catal A*, 2005, **229**(1-2): 159
- Antonya R, Tembea G L, Ravindranathana M, Ram R N. *Eur Polym J*, 2000, **36**(8): 1579
- 戚建英, 马红霞, 杨启云, 胡家元, 李贤均. 化学研究与应用 (Qi J Y, Ma H X, Yang Q Y, Hu J Y, Li X J. *Chem Res Appl*), 1999, **11**(5): 537
- 郭军, 矫庆泽, 段淑红, 蒋大振, 闵恩泽. 高等学校化学学报 (Guo J, Jiao Q Z, Duan Sh H, Jiang D Zh, Min E

- Z. *Chem J Chin Univ*), 1998, **19**(1): 129
- 12 杨国玉, 朱海林, 蒋登高. 精细化工(Yang G Y, Zhu H L, Jiang D G. *Fine Chem*), 2006, **23**(7): 721
- 13 刘惠章, 许静玉, 孙文梁, 林欣荣, 金松林, 谢高阳. 无机化学学报(Liu H Zh, Xu J Y, Sun W L, Lin X R, Jin S L, Xie G Y. *Chin J Inorg Chem*), 2000, **16**(2): 310
- 14 段宗范, 王荣民, 何玉凤, 谢云涛, 王云普, 夏春谷. 分子催化(Duan Z F, Wang R M, He Y F, Xie Y T, Wang Y P, Xia Ch G. *J Mol Catal (China)*), 2005, **19**(5): 383
- 15 孙斌, 陈骏如, 胡家元, 李贤均. 化学学报(Sun B, Chen J R, Hu J Y, Li X J. *Acta Chim Sin*), 2002, **60**(9): 1613
- 16 李春波, 潘伟雄, 邱显清. 天然气化工(Li Ch B, Pan W X, Qiu X Q. *Natur Gas Chem Ind*), 2002, **27**(5): 8
- 17 常加力, 胡长春, 刘文堂. 精细与专用化学品(Chang J L, Hu Ch Ch, Liu W T. *Fine Spec Chem*), 2004, **12**(9): 7
- 18 Welton T. *Chem Rev*, 1999, **99**(8): 2071
- 19 Gaillon L, Bedioui F. *Chem Commun*, 2001, (16): 1458
- 20 陶亮, 银董红, 谭蓉, 喻宁亚, 尹笃林. 催化学报(Tao L, Yin D H, Tan R, Yu N Y, Yin D L. *Chin J Catal*), 2006, **27**(5): 440
- 21 Khan M M T, Cheatterjee D, Khan N H, Kureshi R I, Bhatt K N. *J Mol Catal*, 1992, **77**(2): 153
- 22 Trivedi B M, Bhattacharya P K, Ganeshpure P A, Satish S. *J Mol Catal*, 1992, **75**(2): 109
- 23 Upadhyay M J, Bhattacharya P K, Pabitra K, Ganeshpure P A, Satish S. *J Mol Catal*, 1992, **73**(3): 277
- 24 Bielski A, Haber J. *Oxygen in Catalysis*. New York: Marcel Dekker, 1990. 392

(Ed YHM)