

文章编号:1674-2869(2011)09-0009-03

# 氯化钯/氯化铜催化氧化 $\alpha$ -十四烯制备 2-十四酮

奚 强<sup>1</sup>, 王庆利<sup>1</sup>, 陈 建<sup>2</sup>, 张 晓<sup>1</sup>, 郭志荣<sup>1</sup>, 冯薇伟<sup>1</sup>

(1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉理工大学化学工程学院, 湖北 武汉 430070)

**摘 要:**在 N,N-二甲基乙酰胺(DMA)的水溶液中,以氯化钯(PdCl<sub>2</sub>)为催化剂,氯化铜(CuCl<sub>2</sub>)为助催化剂,催化  $\alpha$ -十四烯选择性氧化合成 2-十四酮,收率为 93%。反应在氧气压力 810.6 kPa 下,85 °C 进行,反应时间 6 h。催化剂重复使用 4 次对反应收率无显著影响。产品结构通过 IR 和 <sup>1</sup>H-NMR 进行了确定。

**关键词:**2-十四酮; $\alpha$ -十四烯;氯化钯;催化氧化

**中图分类号:**TQ224.2

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2011.09.003

## 0 引 言

2-十四酮是一种重要的化工中间体,主要用于合成香料,调配日化香精及洗涤剂类产品。工业上制备醛酮的传统方法往往由于转化率低、能耗高、设备腐蚀严重等问题,从而限制了它们的应用<sup>[1]</sup>。20 纪 59 年代,Simdt 等发明了乙烯制备乙醛的 Wacker 氧化法并成功应用到实际生产中,成为烯烃氧化羰基化的重要方法之一<sup>[2]</sup>,但对于较高碳数的末端烯烃、内烯烃、环烯烃的氧化,其反应选择性和收率都较低<sup>[3]</sup>,尤其 2-十四酮碳链较长,在国内还未发现相关文献报道。为了改善 Wacker 类催化剂的催化效果,人们开始从选择合适共溶剂、共氧剂及钯配合物等方面进行了研究<sup>[4]</sup>。而为了避免催化剂流失,人们常把催化剂、共氧剂等进行负载,如 Kishi<sup>[5]</sup>、钟巍等<sup>[6]</sup>,但很少有氧化选择性较高且催化剂回收较好的文献报道。Takato Mitsudome 等<sup>[7]</sup>报道了一种非常简单的催化体系,Pd-DMA 催化体系,使癸酮产率达 85%,且催化剂三次回收产率达 250%。

本研究针对  $\alpha$ -十四烯进行研究,发现 PdCl<sub>2</sub>-DMA 催化体系可以较好的将  $\alpha$ -十四烯氧化成 2-十四酮,产率可达 83%,但 PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub>-DMA 体系具有更好的催化氧化效果。笔者通过一系列平行实验确定反应最佳条件,用正庚烷将产物萃取,催化剂留于溶剂中进行回收使用,不需催化剂过滤烘干过程,减少了催化剂的损失,使催化剂得到较好的回收利用。收率可达 93%,四次催化剂回收

产率可达 360.3%。2-十四酮的制备机理如图 1。

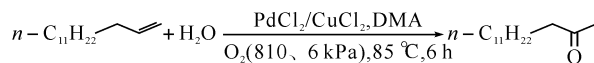


图 1 2-十四酮的制备

Fig. 1 Preparation of tetradecan-2-one

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂和仪器

$\alpha$ -十四烯,工业级;N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、乙腈、无水乙醇、乙酸乙酯、正庚烷、氯化钯、二水合氯化铜,上述试剂均为化学纯试剂,国药集团化学试剂有限公司生产;蒸馏水;氧气。

集热式恒温加热磁力搅拌器,DF-101S,河南省予华仪器有限公司生产;双级旋片式真空泵,2XZ-2,临海市精工真空设备厂生产;电子天平,PB203-N,Mettler Toledo Group;恒温磁力加热搅拌器,CL-3,郑州长城科工贸有限公司生产。

### 1.2 实验步骤

于 150 mL 高压釜中投入 2 g  $\alpha$ -十四烯,6 mL 蒸馏水,0.018 g 氯化钯,0.027 g 氯化铜,30 mL N,N-二甲基乙酰胺,将高压釜中空气用氧气置换三次,通氧气,氧气压力为 810.6 kPa,于 85 °C 反应 6 h。待反应结束后冷却至室温,用正庚烷萃取原料和产物,下层溶剂和催化剂即可回收继续投原料使用。旋转蒸发仪将正庚烷旋出,用乙酸乙酯于 20 °C 以下做重结晶,析出淡黄色晶体,即为本实验最终产品,得 2-十四酮 2.03 g,收率为 93%。

收稿日期:2011-08-29

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助(No. 2010-IV-031)

作者简介:奚 强(1966-),男,湖北浠水人,副教授,博士,硕士研究生导师。研究方向:精细高分子材料。

催化剂二次回收产率可达 91.72%。

产品结构通过 IR 和<sup>1</sup>H-NMR 进行了确定. 本实验在其他反应条件相同的条件下分别用乙醇、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺做溶剂,但反应结果都不是很好(反应结果见结果与讨论)。

2 结果与讨论

本实验对溶剂的筛选、催化剂及助催化剂的用量等反应条件进行摸索,做了一系列平行试验,并确定最佳反应条件。

2.1 溶剂的筛选

本文选择了几种 Wacker 氧化反应常用溶剂,考察不同的催化体系对反应收率的影响. 由表 1 可知, DMA 是最佳反应溶剂. DMA = N,N-二甲基乙酰胺 (Dimethylacetamide), DMF = N,N-二甲基甲酰胺 (Dimethylformamide)。

表 1 溶剂对反应产率的影响

Table 1 Effect of solvents on yield of product

溶剂	转化率/%	收率/%
EtOH	88.1	67.3
CH <sub>3</sub> CN	13.0	8.5
DMA	95.9	93.0
DMF	81.2	53.0

注:反应条件为 α-十四烯 (2 g), PdCl<sub>2</sub> (0.018 g), CuCl<sub>2</sub> (0.027 g), H<sub>2</sub>O (6 mL), 溶剂 (30 mL), O<sub>2</sub> 压力 810.6 kPa, 6 h, 85 °C。

2.2 氯化铜及氯化钯用量对反应的影响

添加氯化铜前后及氯化钯用量对反应生成 2-十四酮产率的影响见表 2。

表 2 PdCl<sub>2</sub> 用量对反应产率的影响

Table 2 Effic of different PdCl<sub>2</sub> dosage on yield of product

平行组	PdCl <sub>2</sub> /底物 (摩尔比)	CuCl <sub>2</sub> /底物 (摩尔比)	转化率/%	产率/%
1	1/100	—	90.1	83.1
2	1/50	1/25	98.7	93.3
3	1/100	1/50	95.9	93.0
4	1/200	1/100	92.0	86.5
5	1/500	1/250	10.2	9.1

注:反应条件为 α-十四烯 (2 g), DMA (30 mL), H<sub>2</sub>O (6 mL), O<sub>2</sub> 压力 810.6 kPa, 6 h, 85 °C。氯化钯与氯化铜摩尔比为 1/2, 底物为 α-十四烯。

实验证明,在相同反应条件下,加入氯化铜后催化剂活性明显增加,而当氯化钯与底物摩尔比为 1/50 时转化率和产率都是最高的,但考虑到催化剂的成本,笔者最终选取氯化钯与底物摩尔比为 1/100,产率也较高,可达到 93%。氯化钯与氯化铜摩尔比为 1/2。

2.3 催化剂的回收

考查了催化剂在反应 6 h 的条件下重复使用

性能. 反应进行 6 h 后,用正庚烷将产物和原料萃取出来,继续向含有催化剂的 N,N-二甲基乙酰胺水溶液中投入同等当量的原料 α-十四烯,同样反应条件下重复回收使用催化剂. PdCl<sub>2</sub>/CuCl<sub>2</sub> 催化剂重复使用四次的催化性能见表 3。

表 3 氯化钯/氯化铜催化剂的回收使用

Table 3 Repeated use of PdCl<sub>2</sub>/CuCl<sub>2</sub> catalyst

次数	转化率/%	收率/%
1	95.54	91.72
2	95.33	91.52
3	94.71	89.21
4	93.42	87.81

表 3 表明,随着使用次数的增加,α-十四烯转化率有所下降,但不是很明显,与常用的将催化剂负载、过滤、干燥后回收利用的方法相比大大降低了催化剂的流失,提高了催化剂的回收利用率。

2.4 产物的表征

2-十四酮的<sup>1</sup>H NMR 图谱 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 1.011 (s, 3H); 1.386 (s, 18H); 1.670 (s, 2H); 2.269 (s, 3H); 2.550 (s, 2H)。

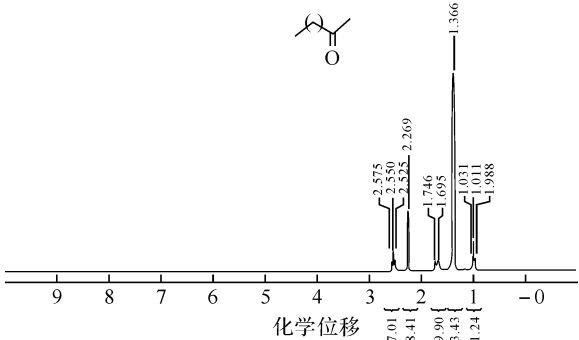


图 2 2-十四酮的<sup>1</sup>H NMR 图谱

Fig. 2 <sup>1</sup>H NMR spectra of tetradecan-2-one

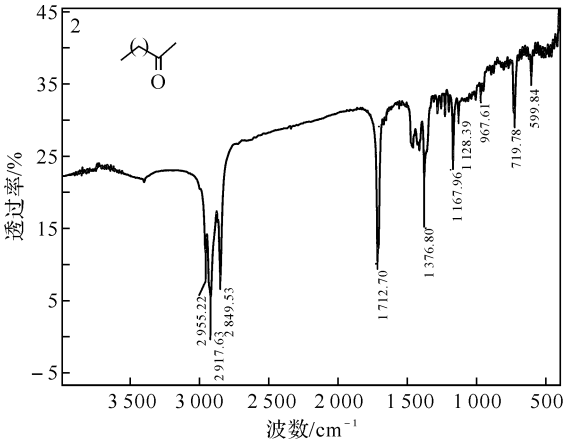


图 3 2-十四酮的 IR 图谱

Fig. 3 IR spectra of tetradecan-2-one

3 结 语

在 DMA 水溶液中 PdCl<sub>2</sub>/CuCl<sub>2</sub> 催化体系对

$\alpha$ -十四烯选择性氧化合成 2-十四酮显示了较高的催化活性。通过选择合适的催化体系和反应条件不仅 2-十四酮的收率较高,而且可以较高效的回收利用催化剂,解决了 Wacker 氧化中催化剂流失的问题,有较高的工业化价值。

**致谢:**本文受“中央高校基本科研业务费专项资金资助”;感谢奚强教授的悉心指导、实验室成员的帮助以及武汉理工大学资金资助。

#### 参考文献:

- [1] 李华明,符总. 相转移催化在烯烃氧化合成酮类物质中的应用[J]. 海南师范学院学报:自然科学版,2000,13(12):73-78.
- [2] 隋超,李新勇,曲振平. 环戊酮合成方法研究进展[J]. 化工进展,2008,27(6):809-813.
- [3] 金松寿. 有机催化[M]. 上海:上海科学技术出版社,

1986:220-229.

- [4] 李华明,舒火明,叶兴凯,等. 钯配合物催化烯烃氧化合成酮类物质的研究进展[J]. 化学进展,2001,13(6):461-471.
- [5] Kishi A, Higashino T, Sakaguchi S, et al. Wacker-type oxidation of cyclopentene under dioxygen atmosphere catalyzed by  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{NPMoV}$  on activated carbon [J]. Tetrahedron Letters, 2000, 41: 99-102.
- [6] 钟巍,张中军,刘丹,等. 环戊烯在 Au-SBA-15 催化剂上选择性氧化[J]. 精细化工与催化,2009,17(8):56-58.
- [7] Mitsudome T, Umetani T, Nosaka N, et al. Convenient and efficient Pd-catalyzed regioselective oxyfunctionalization of terminal olefins by using molecular oxygen as sole reoxidant [J]. Angew Chem Int Ed, 2006, 45: 481-485.

## Palladium chloride/copper(II) chloride catalytic system catalytic oxidation of 1-Tetradecene for tetradecan-2-one

**XI Qiang<sup>1</sup>, WANG Qing-li<sup>1</sup>, CHEN Jian<sup>2</sup>, ZHANG Xiao<sup>1</sup>, GUO Zhi-rong<sup>1</sup>, FENG Wei-wei<sup>1</sup>**

(1 School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2 Chemical Engineering Institute, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** An efficient catalytic system for the wacker oxidation of 1-tetradecene using  $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$  in combination with DMA and  $\text{H}_2\text{O}$  as the solvent under eight atmospheric pressure of  $\text{O}_2$  were disclosed. This catalytic system exhibited a high catalytic activity which afforded tetradecan-2-one in 93% yield after 6 h without formation of olefinic isomers. The solution containing the catalyst could be recycled without any loss of activity and selectivity. The product was characterized by IR and  $^1\text{H}$  NMR.

**Key words:** 1-tetradecene; tetradecan-2-one; palladium chloride; catalytic oxidation

本文编辑:张瑞