

苯偶酰的无溶剂催化反应合成及结构研究

李道华

(西昌学院 四川西昌 615022)

摘要:采用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂,在无溶剂条件下,通过催化反应氧化苯偶姻合成苯偶酰。用红外光谱(IR)、元素分析、质谱和核磁共振谱(NMR)等手段对产物进行了表征和分析。结果表明,该方法与传统的溶液法相比较,具有无有机溶剂污染、反应速度快、反应产物易于分离、产率高和后处理简单等优点。

关键词:无溶剂条件合成;催化反应;苯偶酰;结构研究

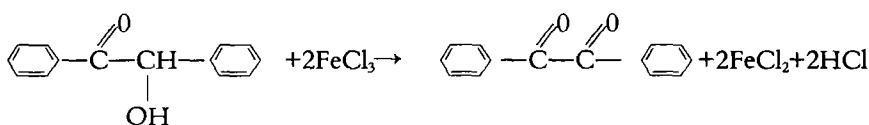
中图分类号:TQ241.3+ 1

文献标识码:A

文章编号:1008-4169(2004)02-0045

大多数的有机化学反应都是在溶液中进行的,有机溶剂的毒性及易挥发性给人类环境造成严重污染。无溶剂有机化学反应可以避免或减少有机溶剂的使用,将会得到迅速的发展。无溶剂有机化学反应是将固体反应原料混匀、研细,通过研磨、加热、搅拌、光照、超声波辐射、微波辐射、震荡等技术使反应发生或加速反应进行。无溶剂化学反应往往需要固体催化剂的催化作用,因而反应迅速,反应时间短,产物收率高。由于无溶剂有机合成反应,因其不使用溶剂,因而避免了反应过程中溶剂对环境的污染,同时又降低了成本,可能使反应的速率、选择性和转化率得到提高,还可以使产物的分离提纯变得较为简单。所以无溶剂有机合成具有实用价值,已成为有机合成的一种新方法^[1]。

苯偶酰类化合物是重要的有机化工原料,用于光敏剂、药物的合成,苯偶姻体系氧化是制备苯偶酰类化合物的重要路线,文献报道过的能使苯偶姻氧化成苯偶酰的试剂为数不少,例如在水溶液中,可用 CuSO_4/Py , $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}^+$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{OH}^-$ 等作氧化剂;在有机溶剂中用 $\text{ph}_3\text{-PBr}/\text{MeCN}$, $\text{DMSO}/(\text{COCl})_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 及Davies发现的金属有机化合物 Bu_2SnO 和 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ 等^[2-4]为氧化剂。但这些都是溶液中进行的,这些方法中有些条件苛刻,有些试剂昂贵难以制备,有些后处理繁琐。本文在无溶剂条件下,用固体 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催化氧化苯偶姻合成苯偶酰,并用红外光谱(IR)、元素分析、质谱和核磁共振谱(NMR)等手段对产物进行了表征和分析,其化学反应方程式如下:



1 实验部分

1.1 仪器和试剂

熔点用显微熔点仪测定,温度计未作校正;IR光谱用Shimadzu IR-440型(KBr压片)及IFS66V型Forrier真空红外光谱仪测定;质谱用日本HITACHI M-80GC/M 质谱仪测定;NMR用JOEL PMX60SI型核磁共振仪测定,TMS作内标, CDCl_3 为溶剂;元素分析采用Rerkin-Elmer 240C型元素分析仪测定。

反应试剂为: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C.P.), 苯甲醛(A.R.), 对甲基苯甲醛(A.R.), 对甲氧基苯甲醛(A.

R.), 对氯苯甲醛(A.R.) 苯甲醛, (A.R.) 95%乙醇(A.R.)。

1.2 苯偶酰的无溶剂合成法

1.2.1 苯偶姻的合成

在100ml园底烧瓶上装置回流冷凝管,加入3.5g (0.01mol)维生素B1(VB1)和7mL水,使其溶解,再加入30mL 95%乙醇,在室温下边搅拌边加7mL 3mol/L NaOH,然后加20mL (20.8g, 0.196mol)苯甲醛。调节溶液PH值为8-9,于60-65°C水浴中加热90min,冷却后有白色晶体析出。抽滤,干燥,得到粗品,再用95%乙醇重结晶得白色晶体苯偶姻12.0g (产率

收稿日期:2004-05-14

作者简介:李道华(1966—),男,副教授;研究方向:金属表面配位化学反应、分子结构和纳米材料研究。

基金项目:四川省教育厅自然科学基金重点项目(2002A114)和四川省教育厅青年基金资助项目(2000-B33)

78%)。熔点135-136℃(文献值133-134℃)。

1.2.2 无溶剂氧化苯偶姻合成苯偶酰

称取上述合成的苯偶姻2.12g (0.01mol), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 8.11g(0.03mol), 在玛瑙研钵中分别研磨, 然后混合均匀, 在80℃油浴中反应3hr, 冷却后加入40mL冰水, 有黄色沉淀生成。抽滤、干燥后, 用95%乙醇重结晶得针状黄色晶体1.7g。

2 结果与讨论

2.1 产物苯偶酰的IR结果

反应物苯偶姻与 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别研磨, 然后混

合均匀, 在80℃油浴中反应4hr, 有黄色沉淀物质生成, 说明在无溶剂的条件下, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 可以催化氧化苯偶姻, 制备得到针状黄色晶体苯偶酰1.7g, 产率为86%。测得产物熔点为95-96℃(文献值95-96℃)。图1为无溶剂条件下 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催化氧化苯偶姻所得产物苯偶酰的IR谱图, 红外光谱分析结果表明, 特征频率分别为1652.5、1583.7、1450.3、1323.8、1209.0、824.6、794.3、716.6、680.6、641.2、446.8 cm^{-1} , 说明苯环与羰基相连, 1652.5 cm^{-1} 峰为羰基与苯环共轭的特征峰, 1583.7、1450.3 cm^{-1} 为苯环的特征频率。

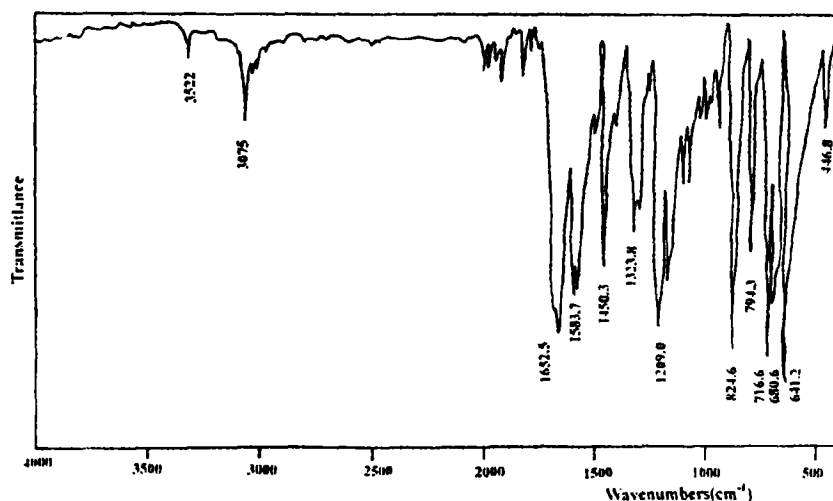


图1 无溶剂条件下合成的苯偶酰的IR谱图

2.2 产物苯偶酰的NMR结果

无溶剂条件下 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催化氧化苯偶姻所得产物苯偶酰的NMR谱如图2所示, 从图可知, 这些

苯环上的H分两组: $\delta\text{H}=7.2\sim 7.6$ ppm(Ar-H)与 $\delta\text{H}=7.6\sim 8.1$ ppm(Ar-H)H的个数比例为2:3。图1图2都与标准图谱相吻合。

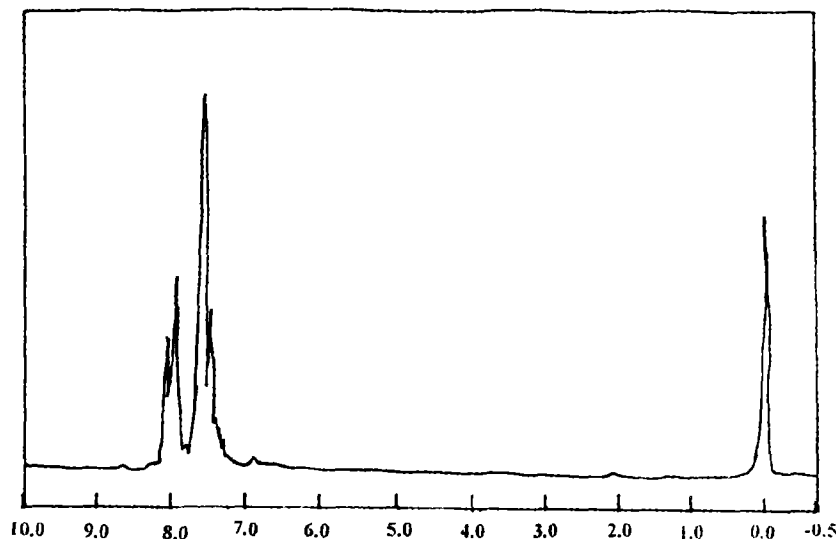


图2 无溶剂条件下合成的苯偶酰的NMR谱

2.3 产物苯偶酰的质谱分析结果

无溶剂条件下 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催化氧化苯偶姻所得产物苯偶酰的质谱分析结果为, $M/Z:210(M^+)$, $M/Z:107(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{O}^+)$ 。

2.4 产物苯偶酰的元素分析结果

无溶剂条件下 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催化氧化苯偶姻所得产物苯偶酰的元素分析结果,测定值为:C:78.78,H:4.71;理论计算值为:C:79.98,H:4.79,实测值与理论计算值相吻合。无溶剂条件下合成产物的红外、核磁共振、质谱和元素分析结果表明,所得产物为苯偶酰。

2.5 改变反应条件对产物苯偶酰合成的影响

2.5.1 反应温度的影响

任何反应的发生都需要克服一定的活化能,温度越高越容易克服这种能垒,无溶剂反应也不例外。为了研究温度对反应速率及反应转化率的影响,固定反应物的质量(苯偶姻2.12g; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

8.11g)反应时间(3hr),计算不同温度下反应的产率,其结果见表1。从表可知,当温度低于 60°C 时,几乎无反应,当温度达到 70°C 时,反应明显发生,温度继续升高,反应程度提高, 80°C 时反应已比较完全。

表1 苯偶酰的无溶剂条件合成反应在不同温度下的产率

温度/ $^\circ\text{C}$	60	70	75	80	85	90	100
时间/hr	3	3	3	3	3	3	3
产率/%	20	61	73	86	86	85	86

2.5.2 无溶剂条件合成与液相反应合成相比较

苯偶姻氧化成苯偶酰的无溶剂条件合成与液相反应合成相比较,得到结果列于表2。由表2可知,对于该反应体系,采用无溶剂反应的产率与液相反应接近,但无溶剂反应无需溶剂,所以省去了处理溶剂的麻烦,而且减少了污染。

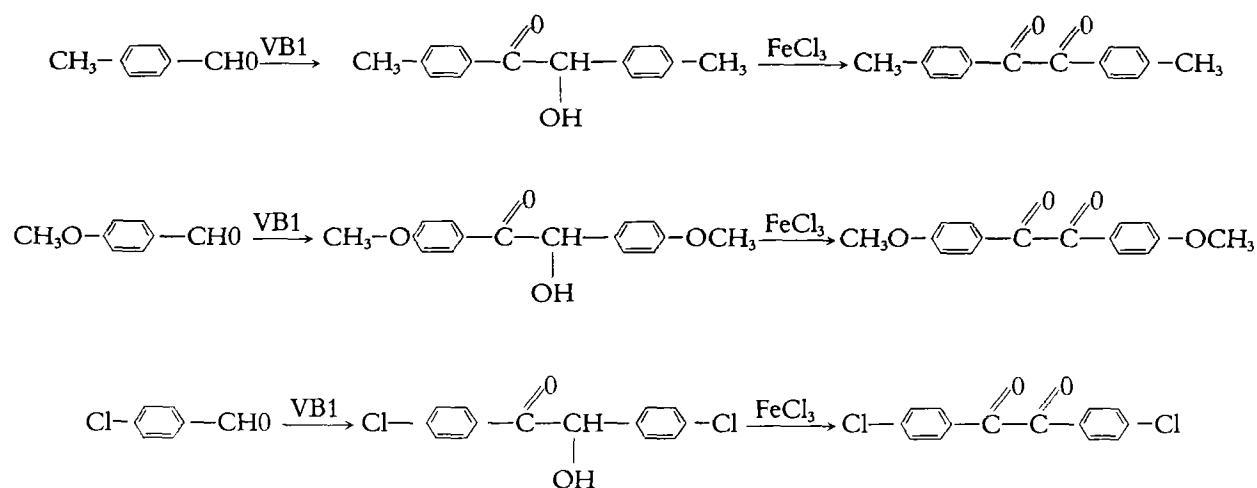
表2 无溶剂条件合成与液相反应合成苯偶酰相比较结果

原料	氧化剂	溶剂	反应时间/hr	反应温度/ $^\circ\text{C}$	产率/%
苯偶姻	FeCl_3	冰乙酸	3	80	88
苯偶姻	FeCl_3	无溶剂	3	80	86

2.5.3 无溶剂条件合成苯偶酰衍生物

将合成苯偶姻的原料由苯甲醛分别变为对甲基苯甲醛、对甲氧基苯甲醛和对氯苯甲醛,合成对甲基苯偶姻、对甲氧基苯偶姻和对氯苯偶姻,按照

本文前面合成苯偶酰的实验步骤和方法,在无溶剂条件下由 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催化氧化分别合成对甲基苯偶酰、对甲氧基苯偶酰和对氯苯偶酰。其化学反应方程式如下:



无溶剂条件下 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催化氧化苯偶姻类衍生物所得产物苯偶酰类衍生物的物理数据和元素分析数据、质谱数据、IR光谱特征频率和NMR谱数据分别列于表3、表4和表5中。从表中数据可知,所有

数据都在误差允许范围之内,说明在无溶剂条件下 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催化氧化苯偶姻、对甲基苯偶姻、对甲氧基苯偶姻和对氯苯偶姻,可分别合成苯偶酰、对甲基苯偶酰、对甲氧基苯偶酰和对氯苯偶酰。

表3 无溶剂条件合成的苯偶酰类衍生物物理数据和元素分析数据

化合物	反应时间/hr	m.p./°C		产率/%	元素分析(计算)/%	
		测定值	文献值		C	H
苯偶酰	3	95~96	95~96	86	78.78(79.98)	4.71(4.79)
对甲基苯偶酰	3	103~105	104~105	87	80.21(80.67)	5.81(5.88)
对甲氧基苯偶酰	3	131~132	131~132	83	70.8(71.1)	5.16(5.19)
对氯苯偶酰	3	194~195	195~196	88	61.21(60.22)	2.82(2.87)

表4 无溶剂条件合成的苯偶酰类衍生物质谱数据

化合物	分子式	分子量	M/Z	指定碎片	M/Z	指定碎片
苯偶酰	C ₁₄ H ₁₀ O ₂	210	210	M ⁺	107	C ₆ H ₅ C≡O ⁺
对甲基苯偶酰	C ₁₅ H ₁₄ O ₂	238	238	M ⁺	118	CH ₃ C ₆ H ₄ C≡O ⁺
对甲氧基苯偶酰	C ₁₆ H ₁₄ O ₄	270	270	M ⁺	136	CH ₃ OC ₆ H ₄ C≡O ⁺
对氯苯偶酰	C ₁₄ H ₉ O ₂ Cl ₂	279	279	M ⁺	138	ClC ₆ H ₄ C≡O ⁺

表5 无溶剂条件合成的苯偶酰类衍生物IR光谱特征频率和NMR谱数据

化合物	IR光谱特征频率/cm ⁻¹	NMR谱 ^δ /ppm
苯偶酰	1652.5, 1583.7, 1450.3, 1323.8, 1209.0, 824.6, 794.3 716.6, 680.6, 641.2, 446.8	7.2~7.6(Ar-H) 7.6~8.1(Ar-H)
对甲基苯偶酰	1651.9, 1586.2, 1451.7, 1321.9, 1208.1, 825.1, 796.1 717.2, 681.2, 639.6	7.3~7.8(Ar-H) 2.5(2CH ₃)
对甲氧基苯偶酰	1670.5, 1589.7, 1450.0, 1322.8, 1209.5, 825.7, 795.2 718.1, 682.1, 640.8	7.0~7.8(Ar-H) 3.8(2CH ₃)
对氯苯偶酰	1651.6, 1586.7, 1451.1, 1321.9, 1208.0, 826.1, 796.2 719.1, 681.9, 642.1	7.3~7.7(Ar-H)

3 结论

在无溶剂条件下,通过无溶剂催化反应,用FeCl₃·6H₂O催化氧化苯偶姻合成出苯偶酰,产率为86%,用IR、元素分析、核磁共振等手段对产物进行的表征和分析结果表明,该方法与传统的有溶剂合成苯偶酰的方法相比,具有无有机溶剂污染、反应速度快、反应产物易于分离、产率高和后处理简单、反应条件温和等优点,是一条实用有效的清洁化氧化方法。

参考文献:

- [1] Tanaka k, Toda F. Chem Rev[J], 2000, 100:1025-1074.
- [2] Fumio Toda, Acc. Chem. Res. [J], 1995, 28, 480-486.
- [3] 忻新泉, 郑丽敏, 化学通报[J], 1992, 2, 23-28.
- [4] Clark, H.T. and Dreger, E. E. "organic synthesis" Coll. Vol. 1, John Wiley and Sons Inc[M], N. Y., 1994.87.

Study on Non-solvent Synthesis and Structure of benzils by Catalyzed Reactions

Li Dao-hua

(Xichang College, Xichang 615022, P R. China)

Abstract: We have carried out an experiment of catalytic oxidation of benzoin into benzil with FeCl₃·6H₂O by catalyzed organic reactions under solventless condition. The products were characterized by means of IR, elementary analyses, ms spectra and NMR. The results have shown this synthetic strategy compared with traditional solution protocol has advantages of no organic solvent pollution, high reaction rate, high yield and simple work-up procedure.

Key words: Non-solvent Synthesis; Catalyzed Reactions; Benzils; Structure

(责任编辑:蔡光泽)