

温和条件下卤代烃的光促进羰基化反应

孙妍^{1,2} 尹静梅^{1,2} 高大彬¹ 周广运¹ 贾颖萍¹

(¹大连大学化学化工系 116622 ²大连理工大学化工学院 大连 116012)

摘 要 在温和条件下, 以非贵金属钴盐作为催化剂, 可使卤代烃与一氧化碳或二氧化碳进行光促进羰基化反应, 选择性的得到羧酸甲酯。本文考察了溴代环己烷、1-溴辛烷、1-溴十二烷与一氧化碳及二氧化碳的光促进羰基化反应, 发现丙酮和乙酸钠对反应有促进作用。实验发现在光的作用下, 卤代烃可以部分转化为烷烃及烯烃, 并进一步研究了各种因素对卤代烃转化为烯烃的影响, 根据实验事实对卤代烃的光促进羰基化反应的可能机理进行了初步探讨。

关键词 光促进羰基化反应 一氧化碳 二氧化碳

Photopromoted Carbonylation of Alkyl Halides under Ambient Conditions

Sun Yan^{1,2}, Yin Jingmei^{1,2}, Gao Dabin¹, Zhou Guangyun¹, Jia Yingping¹

(¹Department of Chemistry and Chemical Engineering, Dalian University, Da Lian, 116622)

(²Institute of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Da Lian, 116012)

Abstract Photopromoted carbonylation of alkyl halides with carbon monoxide or carbon dioxide can be carried out under ambient conditions (atmospheric pressure and room temperature) and the corresponding ester was given. The non-precious transition metal complexes (such as cobalt complexes) is used as catalysts. In this paper, the photopromoted carbonylation of bromocyclohexane, 1-bromooctane and 1-bromododecane were reported. It was found that addition of acetone and sodium acetate can improved the yield of esters. Our preliminary work showed that the part of alkyl halides can be transformed into alkane and alkene except for esters after irradiation. In subsequent experiment, the influence of some factors on which alkyl halide transform into alkene is studied. Based on the results of experiment, the way which photocatalyzed carbonylation of alkyl halides proceed through is deduced.

Key words Photoprompted carbonylation, Carbon monoxide, Carbon dioxide

羰基合成是有机合成中最重要的反应之一, 但常规羰基化反应需要高温(150~200°C)高压(10~20MPa), 或使用贵金属催化剂(如钌、铑、铱等)^[1,2]。光促进羰基化反应克服了上述弊端, 使反应在常温常压下进行, 不须使用贵金属催化剂, 并且可以利用二氧化碳代替一氧化碳作为碳源, 是环境友好工艺^[3,4]。在研究了烯烃光促进羰基化反应的基础上^[5], 本文着重研究了几种卤代烃在温和条件下的光促进羰基化反应。

孙妍 女, 24岁, 硕士, 从事光催化研究。联系人 E-mail: jingmeiyin@163.net
国家自然科学基金(20172010, 20242004)和大连市科委青年基金资助项目

2002-07-23 收稿, 2002-12-19 修回

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

日本岛津 GC—14B 气相色谱仪, 检测器为 FID; 美国惠普 6890-5973 型 GC-MS 色质联用仪, 离子源为电子轰击; 上海亚明公司的 GGY-400 型 400W 高压汞灯; 上海嘉定学联仪表厂的 ZDZ-1 型紫外辐射照度计。

试剂均为市售 AR 试剂; 气体(N_2 、 CO 、 CO_2)纯度 99.9%。

1.2 实验方法

将 400W 高压汞灯(以紫外光为主, 特征辐射波长为 360nm)置于一个中空夹层的石英反应器内部, 夹层内通冷却水。将装有底物卤代烃(100mmol/L)和 $Co(OAc)_2$ (10mmol/L)的甲醇或甲醇-丙酮溶液加入石英反应试管, 石英反应试管紧贴石英反应器外壁(光源中心与反应液距离为 $3.3 \times 10^{-2}m$, 照度为 $2.6 \times 10^2 W/m^2$)。反应液中通入氮气, 置换除氧后于室温下通入 0.1MPa 气体(一氧化碳或二氧化碳), 开启光源, 开始反应。以正癸烷为内标, 对产物进行 GC 和 GC-MS 分析, MS 谱中有相应的分子离子峰及相关碎片峰的存在。

2 结果与讨论

在光促进下, 以 $Co(OAc)_2$ 为催化剂, 以卤代烃(溴代环己烷、1-溴辛烷、1-溴十二烷)为底物在常温常压下, 可以合成一系列相应的脂肪酸甲酯。溴代环己烷的反应如下, 结果见表 1。

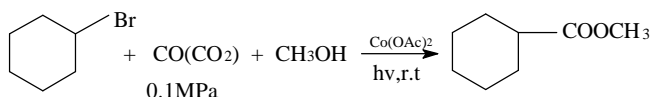


表 1 溴代环己烷在甲醇-丙酮中光促进羰基化反应结果

Tab.1 The result of photoprompted carbonylation of bromocyclo hexane in CH_3OH/CH_3COCH_3

气体	$n(\text{Co}(\text{OAc})_2):n(\text{NaOAc})$	转化率/%	产率/%
^a CO	1:0	54	14
	1:30	38	30
^b CO_2	1:0	20	10
	1:30	48	23

$V(\text{甲醇}):V(\text{丙酮})=3:1$; a:光照时间 30h; b:光照时间 40h

从表 1 可以看出, 在光促进下, 溴代环己烷不但可以与一氧化碳发生羰基化反应, 与二氧化碳的羰基化反应也取得了较令人满意的结果, 考虑到二氧化碳的化学惰性和利用二氧化碳的重要性, 研究此类反应的意义非常重大。同时可以看到, 在溴代环己烷的光促进羰基化反应中, 乙酸钠对反应有很好的促进作用, 它可以抑制副反应的发生, 同时提高反应的产率和选择性。

有文献报道^[6]在烯烃与一氧化碳的光促进羰基化反应中, 以 $Co(acac)_2$ 为催化剂, 丙酮为光敏剂。而在本实验中发现, 如果以 $Co(OAc)_2$ 为催化剂, 体系中不加入丙酮, 卤代烃的光促进羰基化反应也可以进行, 但产率很低, 选择性也不好, 实验结果见表 2。从表 2 可以看出, 在无丙酮存在的情况下, 乙酸钠仍可促进羰基化反应进行, 但反应的选择性大大降低; 加入一定量的丙酮, 可以有效提高反应的选择性。

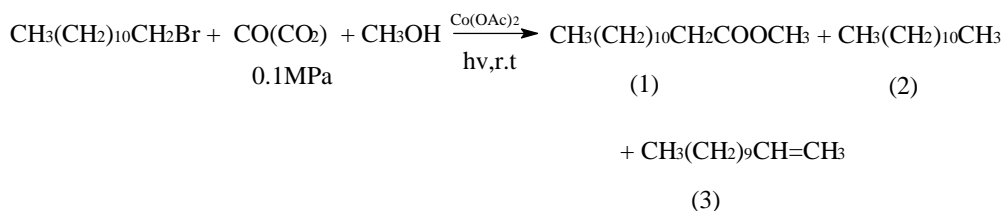
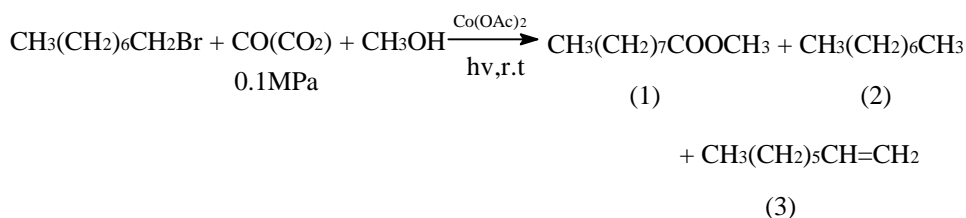
表 2 溴代环己烷在甲醇体系中的反应结果

Tab.2 the result of photoprompted carbonylation of bromocyclohexane in CH₃OH

气体	$n(\text{Co}(\text{OAc})_2):n(\text{NaOAc})$	转化率/%	产率/%
^a CO	1:0	100	6
	1:30	100	28
^b CO ₂	1:0	100	3
	1:30	100	10

反应条件同表 1

在同样条件下，1-溴辛烷和 1-溴十二烷的羰基化反应也可以进行，得到了甲酯化产物。反应如下：



式中, (1)羰基化产物; (2)(3)是主要副产物。

1-溴辛烷与 1-溴十二烷的碳链较长,因此反应活性相对于溴代环己烷较弱,反应结果见表 3。

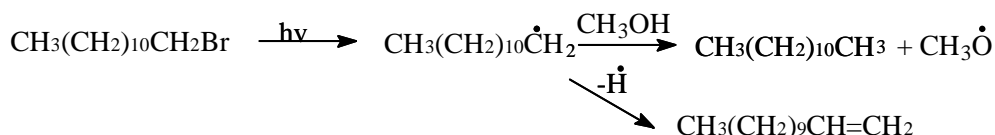
表 3 1-溴辛烷和 1-溴十二烷与 CO 的光促进羰基化反应结果

Tab.3 The result of photoprompted carbonylation of 1-bromooctane and 1-bromododecane with CO

底物	$n(\text{Co}(\text{OAc})_2): n(\text{NaOAc})$	转化率/%	酯产率/%	烯烃产率/%	烷烃产率/%
^a 1-溴辛烷	1:0	55	9	5	40
	1:30	80	20	0	60
^b 1-溴十二烷	1:0	30	6	微量	10
	1:30	50	16	0	28

反应条件同表 1

在 1-溴辛烷和 1-溴十二烷的羰基化反应中, 除生成正构酯外, 还有异构的酯生成。关于烯烃及烷烃的生成, 根据文献^[7,8]推测, 这可能是一个游离基过程, 即卤代烃光照后生成了游离基, 游离基夺取氢生成烷烃, 失氢则生成烯烃。见反应式:



另外, 从表 3 还可以看出乙酸钠使反应活性增加, 同时提高了羰基化产物和烷烃的产率。

对于 1-溴十二烷与一氧化碳的羰基化反应, 反应时间越长, 体系中可以检测到的烯烃就越少, 10h 以后检测不到烯烃。这说明随着时间延长, 体系中的烯烃发生了羰基化反应。对于二

氧化碳与 1-溴十二烷的羰基化反应, 30h 以后体系中的烯烃才完全反应。以上实验的结果说明, 卤代烃的羰基化反应可能是通过两种途径同时进行的: (1) 卤代烃转化为烯烃后再发生羰基化反应; (2) 卤代烃直接参与催化循环, 发生羰基化反应。

接下来的实验中, 以 1-溴辛烷和 1-溴十二烷为底物, 研究在各种条件下卤代烃转化为烯烃和烷烃的情况, 反应结果见表 4。在不通入一氧化碳及二氧化碳的情况下, 用高压汞灯照射 5h, 实验发现 1-溴十二烷的甲醇溶液在光照后可较快的转化为 1-十二烯和十二烷, 生成的 1-十二烯的量远大于生成的十二烷的量, 丙酮和乙酸钠对 1-溴十二烷转化为 1-十二烯不利。然后又研究了光照时间对甲醇中的 1-溴十二烷转化为 1-十二烯的影响, 证明随时间延长, 1-溴十二烷可以更多的转化为 1-十二烯。1-溴辛烷的光照实验结果与 1-溴十二烷基本一致。

表 4 1-溴十二烷进行光照的结果(5h)
Tab.4 The result of 1-Bromododecane by irradiation

溶剂	转化率/%	烯烃转化率/%	烷烃转化率/%	烯烷比
甲醇	50	30	20	1.5:1
丙酮	6	2	4	0.5:1
V(甲醇): V(丙酮)=3:1	6	2	4	0.5:1

反应在不通 CO 或 CO₂ 气体下进行

研究发现, 将 1-溴十二烷的甲醇溶液在 40°C 加热 15h, 结果卤代烃没有转化为烯烃和烷烃。又将 1-溴十二烷的甲醇-丙酮溶液加入催化剂和乙酸钠在室温下放置三天, 也没有任何变化。这说明只有在光的作用下卤代烃才会转化为烷烃和烯烃。

前期研究证实, 烯烃的光促进羰基化反应比卤代烃容易进行, 因此可先通过光照把卤代烃转化为烯烃, 然后再进行光促进羰基化反应。也就是把实验分成两步, 第一步将卤代烃的甲醇溶液用 400W 高压汞灯光照 5h; 第二步加入催化剂、乙酸钠并通入一氧化碳, 使反应开始进行。结果发现在同样时间内, 两步法使羰基化反应的效率大大提高, 15h 的产率与一步法反应 30h 的产率相当, 结果见表 5。

表 5 两种反应方法的对比^c
Tab.5 The comparison of two reactive methods

time(h)	转化率/%	酯总产率/%	烯烃转化率/%	烷烃转化率/%
^a 10	70	14	0	30
^a 15	76	19	0	33
^b 10	10	0	3	4
^b 15	27	6	0	10
^b 20	33	12	0	18
^b 30	60	20	0	28

反应底物为 1-溴十二烷; a: 两步法, 表中所列时间包括不通入 CO 光照的 5h; b: 直接羰基化; c: 甲醇为溶剂

将上述实验方法用于 1-溴辛烷的光促进羰基化反应, 取得了相似的结果。

3 结论

在卤代烃的光促进羰基化反应中, 加入丙酮可以提高反应的选择性。乙酸钠对羰基化反应有促进作用。卤代烃的光促进羰基化可能是通过两种途径进行的, 即直接羰基化和先转化为烯烃再羰基化。二氧化碳可以在温和条件下(常温常压)、非贵金属催化下与卤代烃进行光促进羰

基化反应。尽管反应时间稍长，产率和选择性也还有待于提高，但鉴于卤代烃种类较多，二氧化碳又十分稳定，此研究工作仍有理论研究的意义。

参考文献

- [1] 尹静梅, 高大彬. 化学研究与应用, 1999, 11(6): 598~603.
- [2] H Othman, E Arab, M H Patrick. J. Org. Chem., 2001, 66: 180~185.
- [3] J M Yin, D B Gao, M Guo et al. Chinese Chem. Lett., 2000, 11(3): 223~224.
- [4] 庄建勤, 尹静梅, 高大彬. 高等学校化学学报, 2001, 22(1): 75~77.
- [5] D B GAO, J M Yin, M Guo et al. Chinese Chem. Lett., 1998, 9(5): 423~425.
- [6] Y T Tao, T J Chow, J T Lin et al. J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1989, 1: 2509~2511.
- [7] 高振衡. 有机光化学, 北京: 人民教育出版社, 1979: 74~76.
- [8] 樊美公. 光化学基本原理与光子学材料科学. 北京: 科学出版社, 2001: 157~158.