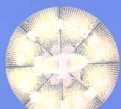


有机化学中的 选择性氧化作用

中国科学技术出版社



有机化学中的 选择性氧化作用

刘耀华 著

江苏工业学院图书馆
藏书章

中国科学技术出版社

• 北 京 •

图书在版编目(CIP)数据

有机化学中的选择性氧化作用/刘耀华著. —北京:中国科学技术出版社, 2008. 6

ISBN 978-7-5046-5199-0

I. 有… II. 刘… III. 有机化学—氧化还原反应
IV. 0621.25

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 077779 号

自 2006 年 4 月起本社图书封面均贴有防伪标志,未贴防伪标志的为盗版图书。

中国科学技术出版社出版

北京市海淀区中关村南大街 16 号 邮政编码:100081

电话:010-62103210 传真:010-62183872

<http://www.kjpbooks.com.cn>

科学普及出版社发行部发行

北京长宁印刷有限公司印刷

*

开本:850 毫米×1168 毫米 1/32 印张:4.875 字数:150 千字

2008 年 6 月第 1 版 2008 年 6 月第 1 次印刷

定价:15.00 元

ISBN 978-7-5046-5199-0/O · 141

(凡购买本社的图书,如有缺页、倒页、
脱页者,本社发行部负责调换)

前 言

近年来氧化化学具有很大的进展,但也带来了复杂的影响。一方面氧化化学是最需要的化学技术之一;另一方面,它也是污染最严重的化学技术之一。由于化学工业目前主要依靠基于石油的原料,因此需要氧化化学将这些几乎不含氧的原料转化成人们所需的含氧化学品。所以,氧化转化是形成许多基本化学结构单元的必备技术。

传统意义上来讲,许多氧化剂和催化剂都含有毒性物质,如重金属(例如铬)。由于这些物质的使用量很大,因此释放至环境中的量也很大,对人类健康与环境造成了很大的负面影响。

为了改变氧化化学的这个问题,人们已在致力于开发既对环境无害又具有高选择性、高效率及经济效益的绿色化学技术。新的氧化化学将使用耐用的、高循环性的催化试剂而不是化学计量试剂。如果需要使用重金属,则应选择最无害的金属,如铁。氧化剂主要为分子氧和过氧化氢。

新的绿色氧化化学的关键将是使用和产生无害或几乎无害的物质,并具有最大的原子经济性。这是一个很有吸引力的研究领域,应在未来的时间里产生重要的科学研究成果,并将对所有产品和过程产生巨大的影响。

全书共分6章,较全面、系统地介绍了有机化学中的选择性氧化剂及其氧化反应。第1章简要介绍了铬酸及其衍生物的氧化反应,重点叙述了重铬酸烟酰胺在溶剂水和二甲基甲酰胺(DMF)中对醇的氧化作用,并对其选择性氧化能力进行了阐述;第2章介绍了多用途和对环境友好的氧化剂过硼酸钠(SPБ)及其对有机化合物不同官能团的选择性氧化反应;第3章介绍了分子

氧作为氧化剂的绿色选择性氧化反应,包括环氧化、醇氧化、二元醇氧化、醛氧化、酮氧化、烷氧化、Wacker 氧化、硫醚氧化和芳烃侧链氧化等;第 4 章介绍了过氧化氢为氧化剂对不同有机化合物的多相催化、均相催化和相转移催化的绿色选择性氧化反应;第 5 章介绍了其他一些选择性氧化剂,包括二氧化锰、2-碘酰基苯甲酸(IBX)、邻碘酰基苯甲酸(INX)、臭氧、过硫酸氢钾制剂(Oxone)、二甲亚砜(DMSO)、2,2,6,6-四甲基哌啶氧自由基(TEMPO)和高铁酸盐,简要叙述了它们的选择性氧化反应;第 6 章介绍了绿色溶剂和实现环境友好氧化反应的绿色强化技术和方法。

在本书的撰写过程中,得到了华东师范大学化学系汤杰教授的热情帮助,在此表示深深的谢意。

由于选择性氧化反应是一个比较前沿的、多学科交叉研究领域,所需的知识面较广,加上本人能力和视角有限,不当之处在所难免,敬请读者批评指正。

刘耀华

2008 年 2 月

目 录

第 1 章 铬酸及其衍生物的氧化作用	1
1.1 酸性条件铬酸的氧化	1
1.1.1 对芳烃的氧化	1
1.1.2 对烯烃的氧化	2
1.1.3 对酚和芳胺的氧化	3
1.1.4 对醇的氧化	4
1.2 重铬酸盐水溶液的氧化	5
1.3 铬酸衍生物的氧化	5
1.3.1 醋铬混合酐的氧化	6
1.3.2 铬酸叔丁酯的氧化	6
1.3.3 铬酰氯的氧化	7
1.3.4 铬酸季铵复合物(盐)的氧化	8
1.3.5 铬酐(酸)吡啶复合物(盐)的氧化	9
1.4 重铬酸烟酰胺衍生物的氧化	13
1.4.1 重铬酸烟酰胺在水溶液中的氧化	13
1.4.2 重铬酸烟酰胺在 DMF 溶液中的氧化	15
1.4.3 重铬酸烟酰胺合钴(Ⅲ)的氧化	16
1.5 铬酸衍生物结构及其氧化能力	17
1.5.1 吡啶、烟酰胺及铬酸衍生物的结构特点	17
1.5.2 半波电位与极谱分析	18
1.6 其他铬酸复合物的氧化	20
第 2 章 过硼酸钠的选择性氧化作用	22
2.1 SPB 的物理性质、结构及其在溶液中的行为	22
2.1.1 SPB 的物理性质	22
2.1.2 SPB 的结构	23

2.1.3 SPB 在溶液中的行为	23
2.2 SPB 对常见有机物的氧化反应	24
2.2.1 含硫和硒的有机物	24
2.2.2 有机硼化物	27
2.2.3 含碳—碳双键的化合物	30
2.3 含羟基的化合物	33
2.4 腈的水解	34
2.5 炔烃	34
2.6 醛酮的氧化	35
2.7 α -羟基酸、 α -羟基酮、邻二酮和邻二醇的氧化	36
2.8 胺的氧化	37
2.9 肟、肟、吡嗪	38
第3章 分子氧作为氧化剂的选择性氧化作用	41
3.1 环氧化	41
3.2 醇氧化	42
3.2.1 水为溶剂	42
3.2.2 负载于无机载体上的催化剂	44
3.2.3 铁锰尖晶石	44
3.2.4 以离子液体为溶剂	46
3.2.5 金属氧化物	48
3.2.6 二元醇的氧化	48
3.3 醛氧化	49
3.4 酮氧化	51
3.5 烷氧化	52
3.6 烯烃的 Wacker 氧化	54
3.7 胺氧化	56
3.8 硫醚氧化	57
3.9 芳烃侧链的氧化	59
3.9.1 水杨醛希夫碱络合物	59

3.9.2 高分子卟啉及类卟啉络合物	59
3.9.3 以离子液体为溶剂	60
3.9.4 液相分子氧氧化反应机理	66
第4章 过氧化氢作为氧化剂的选择性氧化作用	69
4.1 醇氧化	69
4.1.1 H_2O_2 为氧源的醇的多相催化氧化	69
4.1.2 H_2O_2 为氧源的醇的均相催化氧化	70
4.2 环氧化	72
4.2.1 相转移催化	72
4.2.2 多元多金属氧簇合物	72
4.2.3 非催化环氧化	74
4.2.4 多相催化	74
4.3 醛氧化	76
4.4 酮氧化	77
4.4.1 均相催化氧化	77
4.4.2 液固相催化氧化	77
4.5 胺氧化	78
4.6 硫醚氧化	79
4.7 芳烃侧链氧化	80
4.8 酚类羟基化	80
4.9 含氮杂环的氮氧化	81
第5章 其他氧化剂的选择性氧化作用	83
5.1 二氧化锰的选择性氧化作用	83
5.1.1 醇氧化	83
5.1.2 含硫有机化合物的氧化	85
5.1.3 二氧化锰对含氮有机化合物的氧化	85
5.2 2-碘酰基苯甲酸	86
5.2.1 IBX 在 DMSO 中与醇的反应	87
5.2.2 IBX 在无溶剂条件下与醇的反应	89

5.3 邻碘酰萘甲酸.....	89
5.3.1 邻碘酰萘甲酸(1,INX)的合成.....	90
5.3.2 INX 对甾体不同位置羟基的选择性氧化	90
5.4 臭 氧	92
5.5 Oxone	93
5.6 DMSO	94
5.6.1 醇的氧化.....	95
5.6.2 卤化物的氧化.....	96
5.6.3 环氧化合物的氧化.....	97
5.6.4 合成二硫化物.....	98
5.6.5 氧化碳碳双键或碳碳叁键为 1,2-二酮	99
5.6.6 其他	101
5.7 TEMPO	102
5.7.1 TEMPO 对单糖的氧化	103
5.7.2 TEMPO 对寡糖的氧化	104
5.7.3 TEMPO 对多糖的氧化	104
5.7.4 TEMPO 对二醇的氧化	106
5.8 高铁酸盐	106
5.8.1 高铁酸盐的制备	107
5.8.2 高铁酸盐的稳定性	109
5.8.3 在水中氧化有机物	111
5.8.4 在相转移催化剂存在下的氧化过程	111
5.8.5 有机物溶剂中用多孔性固体作催化剂	112
5.8.6 烃类的氧化	112
第 6 章 绿色溶剂与绿色氧化强化技术.....	114
6.1 绿色溶剂	114
6.1.1 水	114
6.1.2 离子液体	116
6.1.3 超临界流体	118

6.1.4 氟两相体系	121
6.1.5 碳酸二甲酯	123
6.1.6 液-液两相溶剂体系	123
6.1.7 固相化学	124
6.2 绿色氧化强化技术	127
6.2.1 微波	127
6.2.2 超声波	127
6.2.3 光	128
6.2.4 等离子体	128
6.2.5 激光	129
6.2.6 磁场	130
6.2.7 电场	131
6.2.8 强化技术的组合	131
6.3 绿色耦合技术的使用	131
6.3.1 反应与分离的耦合技术	131
6.3.2 反应与反应的耦合技术	134
参考文献	136

第 1 章 铬酸及其衍生物的氧化作用

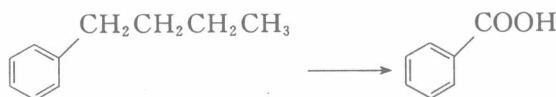
氧化反应是在有机合成研究和工业中最常用的反应之一。有机化合物的氧化,表现为在分子中氧原子的增加或氢原子的减少。在多种氧化剂中,铬酸又是合成中常用的氧化剂。铬酸的氧化性很强,可以氧化多种基团,是一种通用的氧化剂。铬酸也可以形成几种衍生物,这些衍生物的氧化性各有不同,利用它们可以进行选择氧化。

1.1 酸性条件铬酸的氧化

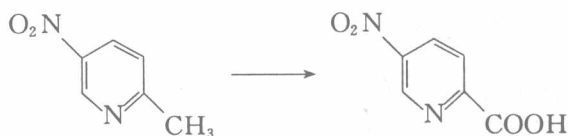
铬酸氧化,一般都在酸性水溶液中进行,就是把铬酐(三氧化铬)溶于水加入硫酸或醋酸,也可以方便地用重铬酸钠(钾)水溶液加入硫酸或醋酸。

1.1.1 对芳烃的氧化

这是我们都很熟悉的反应,在酸性条件下,苯环对铬酸比较稳定,烷基苯不论烷基长短都可以氧化成羧基,反应是从攻击侧链的 α -碳原子开始的。



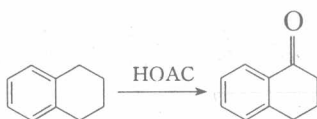
杂环上的烷基也可以氧化成杂环羧酸。



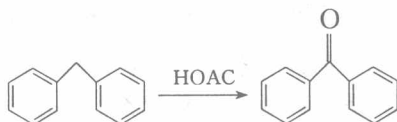
收率:80%

在弱酸溶液中,并环芳烃可以氧化成酮,这也是在 α -碳原子上

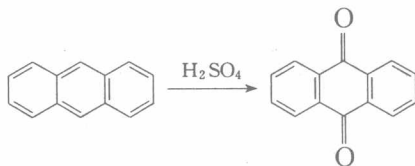
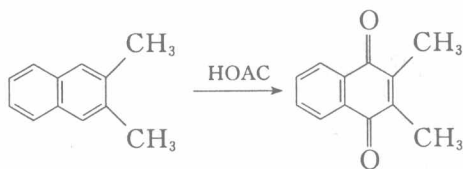
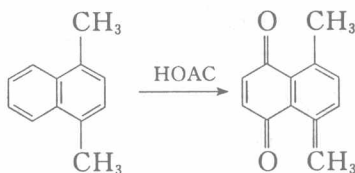
进行。



两个芳环连接的次甲基可以被氧化成羰基。

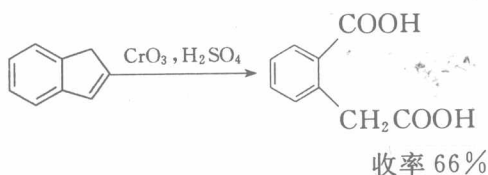


并环稠环芳烃,在同铬酸氧化时,一般是芳环氧化成醌,侧链甲基保持不变,甚至某些苯环也是如此,这也是铬酸氧化所特有的。



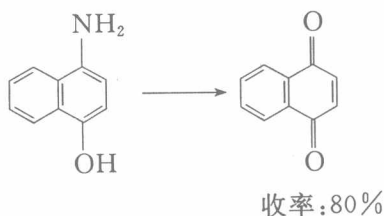
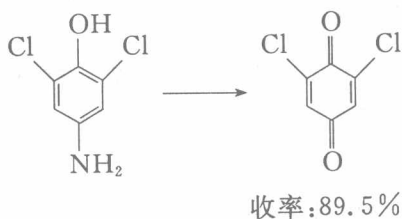
1.1.2 对烯烃的氧化

烯烃的铬酸氧化,在有机合成中用得很少,这是因为氧化的初步产物在酸性溶液中往往发生重排,使产物比较复杂,分离不容易,产率不高。但下面两个反应,效果较好。

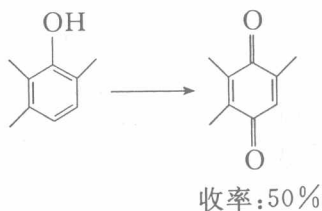


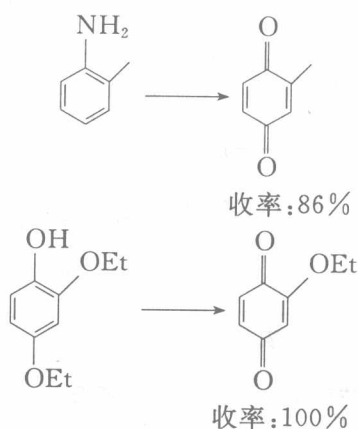
1.1.3 对酚和芳胺的氧化

铬酸对于酚和芳胺的氧化, 反应较缓和, 芳环不被破坏, 产物是醌, 这是铬酸氧化的主要应用之一。



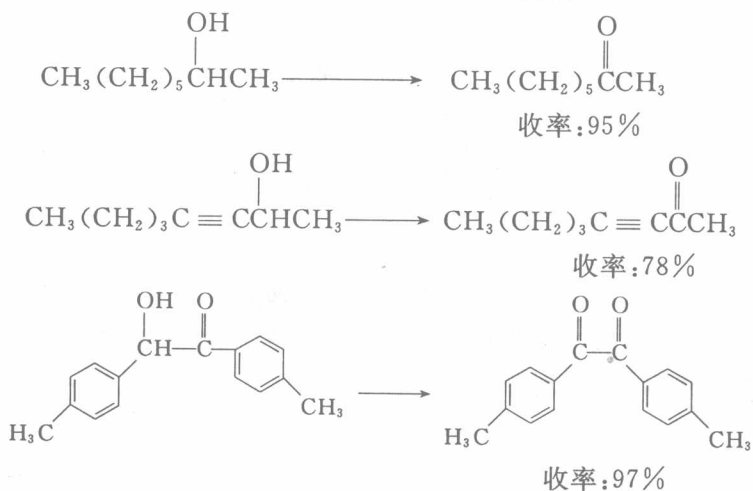
只有一个羟基或氨基, 也可以被氧化成醌, 甚至有时对位原有的基团也可以在成醌时除去。



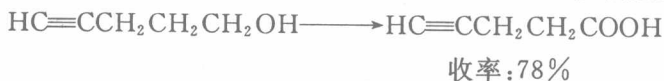


1.1.4 对醇的氧化

铬酸氧化的最重要的应用之一是氧化伯醇和仲醇成醛和酮,饱和醇常用重铬酸钠和硫酸,不饱和醇用铬酐和醋酸。



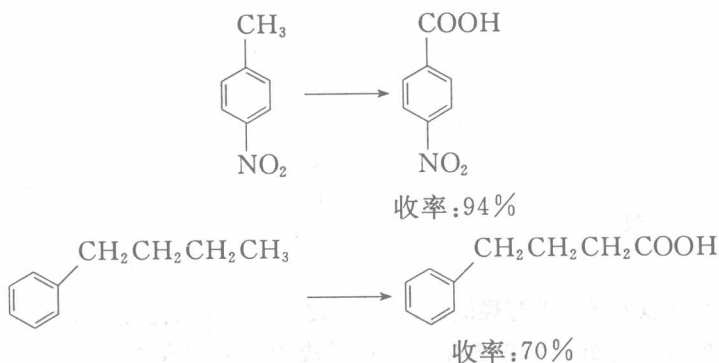
但是,在氧化伯醇成醛时的选择性欠佳,常常可以进一步氧化生成酸。



1.2 重铬酸盐水溶液的氧化

重铬酸盐水溶液也可以发生氧化,不加任何酸,在高温高压下进行,反应过程中溶液从中性逐渐变为碱性,铬成为三氧化二铬沉淀出来,氧化结果和在酸性条件下的反应有许多不同的地方。

首先这一种氧化对芳环不发生作用,因此对于像甲苯氧化成苯甲酸一类反应,产率一般比在酸性中为高,它对具有侧链的并环稠环体系不是氧化成醌而是氧化成酸;其次它对于较长侧链的氧化往往是链端甲基氧化成羧基,这显然不是进攻 α -碳原子,空间阻碍的影响使体积较大的重铬酸根离子难以接近 α -碳原子,而易于接近 δ -碳原子。



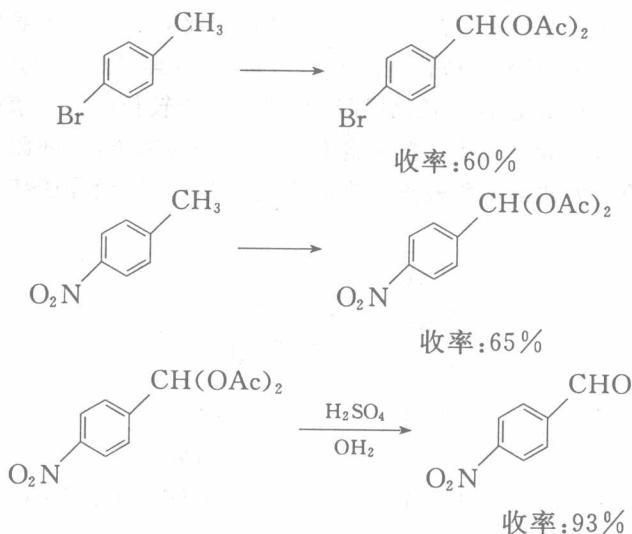
1.3 铬酸衍生物的氧化

铬酸是很强的氧化剂,但是,铬酸可以和醋酸酐、叔丁酯、盐酸及吡啶生成其相应的衍生物,这些衍生物氧化作用比较缓和,只能有选择性地氧化某些基团,对于其他可氧化的基团不进行反应。因此,可以利用它们进行选择性氧化。铬酸衍生物都可以用铬酐制备。

1.3.1 醋铬混合酐的氧化

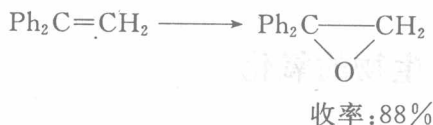


醋铬混合酐 $\text{CrO}_2(\text{OAc})_2$ 氧化剂主要用在氧化具有甲基侧链的芳烃成为芳醛。在硫酸存在下,甲基被氧化成羰基二醋酸酯,经水解后成为羰基。这是氧化甲苯类成为苯甲醛类的好方法。



甲基以外的其他芳烃侧链,对于醋酸混合酐的氧化,目前研究甚少。

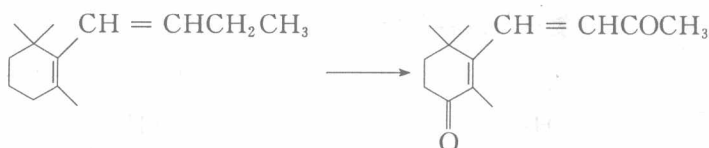
醋酸混合酐还可以氧化某些烯烃成为环氧化合物。



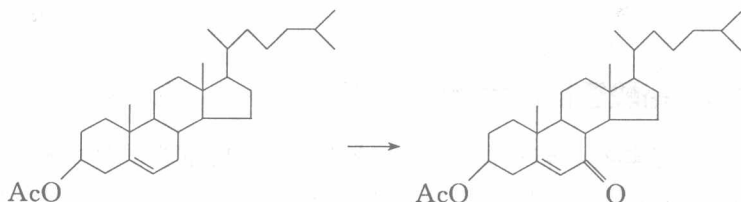
1.3.2 铬酸叔丁酯的氧化



铬酸叔丁酯常被用来进行“烯丙基式氧化”(Allylic Oxidation),即氧化双键旁 α -位的亚甲基使它成为羰基。



收率:38%



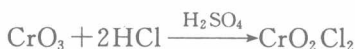
收率:90%

铬酸叔丁酯氧化伯醇成醛的效果也很好,但反应时间特别长,在氧化仲醇成酮时产率也很好,但与其他试剂比较,并没有特殊优点。

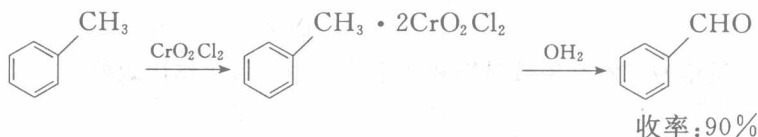


收率:85%

1.3.3 铬酰氯的氧化



铬酰氯又称艾托(Etard)试剂。铬酰氯的二硫化碳、四氯化碳或二氯甲烷溶液和甲基芳烃生成复合物沉淀,复合物遇水(最好用亚硫酸氢钠水溶液或锌粉和水)分解,甲基就转变为醛基。



收率:90%

铬酰氯可以和烯烃形成复合物,在用锌粉和水进行分解后,得到高产率的醛,碳原子数维持不变。

