

V-HMS 催化氧化 2-萘酚合成 2-羟基-1,4-萘醌的研究

卢虹竹, 郭虎菲, 兰 鲲, 陈 平*

(辽宁石油化工大学化学与材料学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:以正硅酸四乙酯 (TEOS) 为硅源、十二胺 (DDA) 为模板剂、偏钒酸铵为金属活性组分, 通过溶胶-凝胶法合成钒改性 HMS (V-HMS) 介孔材料, 利用 SEM、小角 XRD、BET、FT-IR 和 TG-DTA 对 V-HMS 进行表征。以 30% 的 H_2O_2 为氧化剂, 催化 2-萘酚氧化合成 2-羟基-1,4-萘醌。分别探究了反应温度、反应时间、金属的负载量、催化剂的质量以及物料摩尔比对该反应的影响。结果表明, 反应温度为 50℃、反应时间为 3 h、催化剂质量为 0.04 g、催化剂金属负载量为 4%、 $n(2\text{-萘酚}):n(H_2O_2)=1:48$ 时, 2-羟基-1,4-萘醌的收率最高达到 95.5%。催化剂可以重复使用。

关键词: V-HMS; 介孔材料; 2-萘酚; 氧化; 2-羟基-1,4-萘醌

中图分类号: TG335.11; O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)08-0193-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.08.038

Synthesis of 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone by oxidation of 2-naphthol using V-HMS as catalyst

LU Hong-zhu, GUO Hu-fei, LAN Kun, CHEN Ping*

(College of Chemistry and Materials Science, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

Abstract: Vanadium modified HMS (V-HMS) mesoporous materials are synthesized by sol-gel method using tetraethyl orthosilicate (TEOS) as silicon source, dodecylamine (DDA) as template and ammonium metavanadate as metal active component. The prepared V-HMS is characterized by scanning electron microscope (SEM), small angle XRD, N_2 adsorption desorption (BET), Fourier transform infrared (FT-IR) and thermal analysis (TG-DTA). 2-Hydroxy-1,4-naphthoquinone is synthesized through oxidation of 2-naphthol by using 30% H_2O_2 as oxidant and V-HMS as catalyst. Influences of reaction temperature, reaction time, loading amount of metal, catalyst dosage and materials ratio on the reaction are investigated. The results indicate that the yield of 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone is the highest, reaching 95.5% when reaction temperature remains at 50℃, the reaction lasts for 3 h, catalyst dosage is 0.04 g, the loading amount of metal in the catalyst is 4%, and the molar ratio between 2-naphthol and H_2O_2 is 1:48. The catalyst can be reused.

Key words: V-HMS; mesoporous material; 2-naphthol; oxidation; 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone

介孔材料是指孔径在 2~50 nm 范围内具有有序孔道结构的材料^[1]。常见的介孔材料有 M41S、SBA-n 及 HMS 等^[2-3]。HMS 为六方介孔分子筛, 具有比表面积高、孔径均匀、孔道尺寸短、孔壁厚、热稳定性好、吸附量高、扩散性能好、可在室温下制备、易于回收^[4]。但纯硅 HMS 缺少反应活性中心, 无法用作催化剂, 故对 HMS 进行改性提高其催化活性成为未来研究的主要方向。本课题组前期研究中, 以原位合成法将金属元素^[5-6]、杂多酸^[7-8] 等对 HMS 进行改性, 收到了良好的效果。

萘醌是重要的化工原料, 可作为中间体用于合成香料、染料、农药和医药等^[9]。萘醌还具有良好的防腐、杀菌和抗紫外线功能^[10], 市场应用及需求不断扩大, 供不应求。其中的 2-羟基-1,4-萘醌 (HNQ) 可以有效阻止 HIV-1 型蛋白酶的形成, 具有

抗艾滋病的功能。由于 HNQ 存在于植物中, 故可以用弱碱, 如 Na_2CO_3 的水溶液从中提取。但提取率不高, 而且提取成分复杂, 造成分离提纯困难, 关于 2-羟基-1,4-萘醌化学合成的报道较少^[11-12], 阎雁等^[12] 以铁卟啉为催化剂, 在碱性甲醇溶液中以双氧水为氧化剂、萘酚为原料制备 HNQ, 收率为 57%, 选择性为 95%。

V_2O_5 是良好的氧化剂, 将其对 HMS 进行改性, 既能保留介孔材料的特征, 又具有一定的催化效果。因此, 笔者以原位合成钒改性的 HMS 为介孔材料, 并用于 2-萘酚氧化制 2-羟基-1,4-萘醌。

1 实验部分

1.1 实验原料及设备

十二胺 (DDA)、正硅酸乙酯 (TEOS)、乙酸乙

收稿日期: 2021-04-09; 修回日期: 2021-06-09

作者简介: 卢虹竹 (1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向为绿色有机催化, 954043501@qq.com; 陈平 (1963-), 女, 博士, 教授, 主要从事绿色有机催化、有机新材料合成研究, 通讯联系人, chenping-fs@sohu.com。

酯、2-萘酚、NaOH、30%过氧化氢,皆为分析纯,国药集团沈阳市化学试剂有限公司生产;甲苯、盐酸,分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;去离子水为实验室自制;偏钒酸铵,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产。

AVANCE III HD 400 核磁共振波谱仪,美国布鲁克公司生产;GC7890 II 气相色谱仪,上海天美仪器有限公司生产。

1.2 实验步骤

1.2.1 V-HMS 介孔材料的合成

准确称取 2.50 g (0.014 mol) DDA 于 250 mL 三口烧瓶中,加入 17 mL 无水乙醇使其完全溶解。准确称取一定量的偏钒酸铵,用 27 mL 蒸馏水完全溶解后加入三口烧瓶中,将三口瓶置于 25℃ 恒温水浴中搅拌 30 min,然后升温至 45℃;再准确量取 10 mL 乙醇、11.2 mL (0.050 mol) TEOS 于恒压分液漏斗中混匀,并滴加于上述溶液中,滴速控制在每滴 5~6 s。滴加完毕后于 45℃ 恒温搅拌 3 h。调至 25℃ 恒温静置 18 h。将上述混合物抽滤后放置烘箱中 120℃ 干燥,再通过马弗炉程序升温至 550℃ 恒温煅烧 12 h 即得目标催化剂。按照此种方法制备负载量不同的 V-HMS 催化剂, $n(\text{V}):n(\text{Si})$ 分别为 0.02:1、0.04:1、0.06:1、0.08:1、0.1:1。

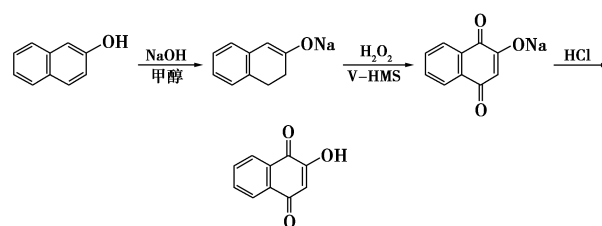
1.2.2 催化 2-萘酚氧化合成 2-羟基-1,4-萘醌

为防止酚羟基的氧化,首先对酚羟基进行保护,生成 2-萘酚钠盐,然后再发生氧化反应得到 2-羟基-1,4-萘醌。按照摩尔比 1:1 的比例准确称取 0.4 g (2.7 mmol) 2-萘酚和 NaOH,加入三口烧瓶中,再加入 10 mL 甲醇,将三口瓶置于 30℃ 的恒温水浴,磁力搅拌 3 h 后旋蒸甲醇,再用 60% 的乙醇水溶液进行冲洗,除去多余的 NaOH,得到 2-萘酚钠盐。

在三口瓶中加入一定量的 2-萘酚钠盐、催化剂 V-HMS、15 mL 甲苯、30% H_2O_2 氧化剂置于恒压滴液漏斗中,逐滴滴加到三口瓶中,恒温磁力搅拌反应一定时间,反应混合物的颜色逐渐加深,最终变成红色液体。

反应结束后,当瓶内混合物的温度降至室温后进行过滤,催化剂滤渣回收再利用,滤液转移至分液漏斗中静置分液,将下层液体加盐酸调至酸性,待溶液由红色变为黄色并有大量黄色沉淀析出,即酸化完成。将溶液转移至分液漏斗中,加入 40 mL 乙酸乙酯进行萃取,直至于下层液较为澄清,再将上层液体

旋蒸至固体,合并至前面生成的固体中,最后称量产物质,反应方程式如下:



1.2.3 催化剂的后处理

将反应后的催化剂用热水洗涤 2 遍,再用乙醇洗涤 2 遍,然后进行烘干处理,留作重复实验,待用。

2 结果与讨论

2.1 V-HMS 介孔材料的表征

2.1.1 扫描电镜(SEM)分析

HMS 和 V-HMS 样品的 SEM 图如图 1 所示。由图 1(a) 中可以看出,HMS 介孔材料呈均匀的球状形貌,有着明显的孔道结构,孔道尺寸也比较均匀、规整。由图 1(b) 中可以看出,引入金属钒以后,HMS 的形貌没有明显变化,仍然为球状,但是孔径变小,表明 V 的嵌入并未改变分子筛的孔道构型^[5]。

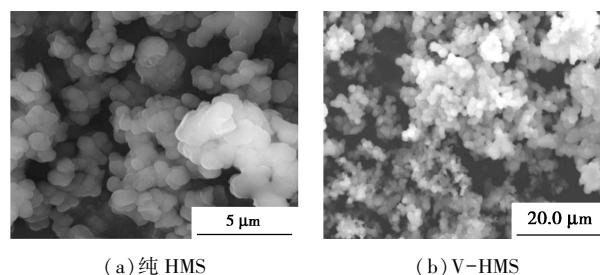
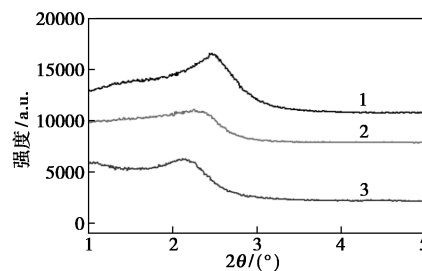


图 1 纯 HMS 和 V-HMS 的 SEM 图

2.1.2 小角 XRD 分析

样品的小角 XRD 对比图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,在 (100) 晶面均出现 2θ 为 2~3° HMS 典型的特征衍射峰^[6]。引入钒后, 2θ 逐渐增宽且向



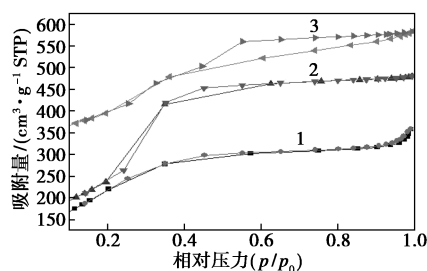
1—HMS; 2— $\text{V}_{0.02}$ -HMS; 3— $\text{V}_{0.04}$ -HMS

图 2 不同摩尔分数的 V-HMS 小角 XRD 谱图

小角方向移动,峰值减小。晶面上嵌入金属钒后,扩大了晶面的间距,导致特征衍射峰的峰值减小;钒进入了分子筛的骨架,占据了硅的位置,引起硅氧键的变化,使空间结构发生畸变,故峰的位置向小角方向偏移。

2.1.3 N₂ 吸附-脱附(BET)分析

样品的 BET 曲线如图 3 所示。由图 3 中可以看出,各样品的 N₂ 吸附-脱附曲线都与 IUPAC 定义的 IV 类型等温曲线相符合,同时都有明显的 H4 滞后环。HMS 的 N₂ 吸附-脱附曲线在 p/p_0 为 0.2~0.4 出现突跃^[7],这是吸附质在分子筛孔道发生毛细凝聚所致。而 V-HMS 的 N₂ 吸附-脱附曲线在 p/p_0 为 0.3~0.7 发生突跃,而且滞后环出现的 p/p_0 值也增大。因为钒代替硅原子进入分子筛骨架导致骨架结构有所变化,钒加入量越多,变化程度越大^[8]。



1—HMS;2—V_{0.02}-HMS;3—V_{0.04}-HMS

图 3 样品的 N₂ 吸附-脱附曲线

通过 N₂ 吸附-脱附曲线得到样品的结构参数如表 1 所示。由表 1 可知,随着钒摩尔分数的增多,介孔材料的各结构参数均随之减小,证明钒进入了分子筛骨架,降低了介孔材料的有序性,与 XRD 表征结果一致。

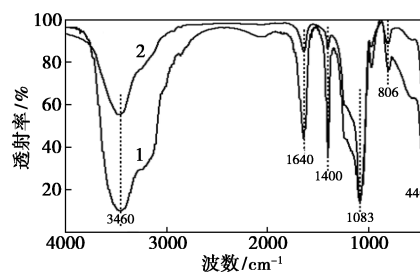
表 1 样品的结构参数

样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
HMS	953.00	1.24	4.85
V _{0.02} -HMS	877.74	0.74	3.37
V _{0.04} -HMS	677.62	0.56	3.30

2.1.4 FT-IR 分析

样品的 FT-IR 对比图如图 4 所示。由图 4 中可以看出,HMS 和 V_{0.02}-HMS 均在 1 640 cm⁻¹ 和 3 460 cm⁻¹ 处出现—OH 吸收峰,此峰对应晶格中的水或介孔材料中的—OH。在 440、806 cm⁻¹ 和

1 083 cm⁻¹ 处对应的吸收峰是 Si—O—Si 基团的特征峰。证明引入钒后的样品仍保持 HMS 的骨架结构^[9]。与纯 HMS 相比,V_{0.02}-HMS 吸收峰的强度明显减弱,证明钒元素已成功引入介孔骨架中,与 XRD 和 BET 的表征结果一致。

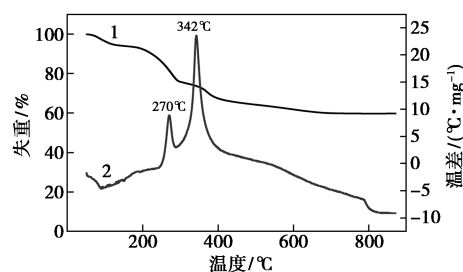


1—HMS;2—V_{0.02}-HMS

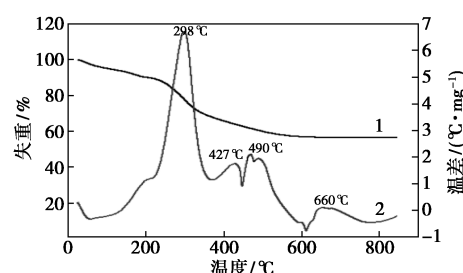
图 4 V-HMS 的傅里叶红外光谱谱图

2.1.5 热分析(TG-DTA)

样品的 TG-DTA 曲线如图 5 所示。由图 5 中可以看出,第 1 次失重在 40~180℃,是脱除样品表面吸附的水和乙醇^[10];第 2 次失重在 180~340℃,是模板剂 DDA 分子中共价键断裂而使其分解、碳化和残余有机物的燃烧等一系列化学反应引起的;第 3 次失重在 340~490℃。



(a) 纯 HMS



(b) V_{0.02}-HMS

1—TG;2—DTG

图 5 样品的热分析曲线

两者比较,第 2 次失重相似,第 2、3 阶段失重则有所不同,DDA 失重对应的放热峰从 HMS 的 270℃ 和 340℃ 提高到 V_{0.02}-HMS 的 298℃ 和 427℃,这是由于偏钒酸铵和 DDA 相互作用产生一定的作用力,

提高了 DDA 的失重温度。490℃ 出现新的放热峰, 是偏钒酸铵分解氧化引起的。在 500~600℃ 仍有少量失重, 但无对应的吸热或放热峰出现。说明 DDA 基本脱除完全^[11]。在 660℃ 时出现 1 个较小的放热峰, 这是介孔材料骨架有少量坍塌所致, 因此脱除模板剂的温度应控制在 550℃ 为宜。TG-DTA 分析表明, HMS 和 V-HMS 都具有良好的热稳定性。

2.2 产物 2-羟基-1,4-萘醌的表征

从产物的核磁共振氢谱可以看出, ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ 8.13 (d, J = 8.1 Hz, 2H), δ 7.81 (td, J = 7.5, 1.4 Hz, 1H), δ 7.73 (td, J = 7.5, 1.3 Hz, 1H), δ 6.37 (s, 1H), 符合标准产物的结构。

2.3 2-萘酚氧化生成 2-羟基-1,4-萘醌的影响因素

2.3.1 双氧水与 2-萘酚的摩尔比的影响

选择催化剂质量为 0.04 g、催化剂负载量为 4%, 在 50℃ 下反应 3 h, 考察双氧水与 2-萘酚的摩尔比对反应的影响, 结果如图 6 所示。由图 6 中可以看出, 随着双氧水摩尔分数的增加, 产物的收率迅速增加, 当双氧水与 2-萘酚的摩尔比达 48 时, 收率为 95.5%; 双氧水与 2-萘酚的摩尔比达 60 时, 收率为 96.2%。考虑原料成本, 选择双氧水与 2-萘酚的摩尔比为 48 为宜。

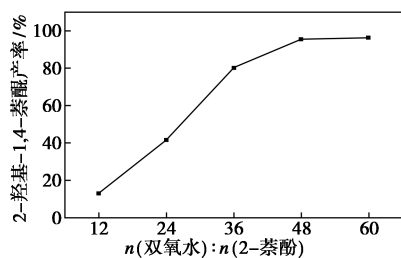


图 6 双氧水与 2-萘酚的摩尔比对反应的影响

2.3.2 金属钒的负载量对反应的影响

选择催化剂质量为 0.04 g、双氧水与 2-萘酚摩尔比为 48, 50℃ 下反应 3 h, 考察金属钒负载量对反应的影响, 结果如图 7 所示。由图 7 中可以看出, 纯

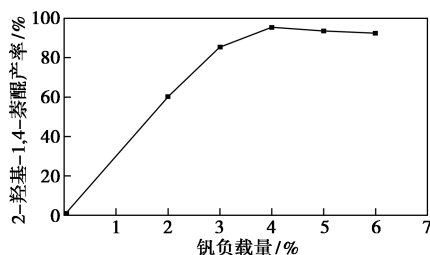


图 7 钒的负载量对反应的影响

HMS 并没有催化活性, 当金属负载量由 2% 增大到 4% 时, 产物的收率迅速提高, 最高达到 95.5%, 继续增加负载量, 收率略有降低。而且钒负载的量增加会导致产物进一步氧化而颜色加深, 影响产品的色泽和纯度, 故适宜的钒的负载量为 4%。

2.3.3 催化剂质量对反应的影响

选择金属钒的负载量为 4%, 其他条件同上, 考察催化剂质量对反应的影响, 结果如图 8 所示。由图 8 可知, 当催化剂的质量由 0.02 g 增加到 0.04 g 时, 产物的收率持续增加, 最高达到 95.5%; 再增加催化剂质量, 收率略有下降。这是由于较多的介孔材料会对产物有一定的吸附所致, 故适宜的催化剂质量为 0.04 g。

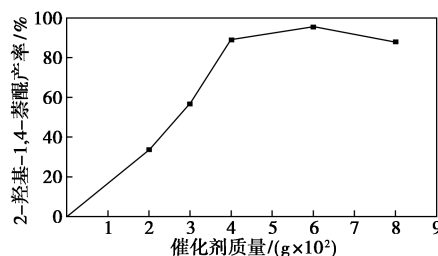


图 8 催化剂质量对反应的影响

2.3.4 反应温度的影响

其他反应条件保持不变, 在催化剂质量为 0.04 g 时, 考察反应温度对产物收率的影响, 结果如图 9 所示。由图 9 可知, 产物收率随温度的升高而升高, 50℃ 时, 收率达 95.5%; 继续升高温度, 会发生副反应导致产物收率略有下降。故适宜的反应温度为 50℃。

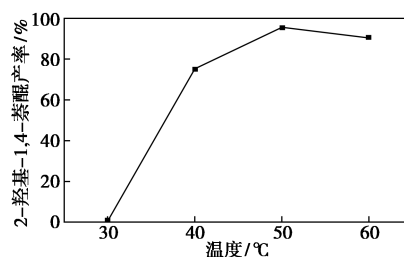


图 9 温度对反应的影响

2.3.5 反应时间的影响

保持其他条件不变, 50℃ 下, 反应时间对产物收率的影响如图 10 所示。由图 10 中可以看出, 产物收率随反应时间的延长而提高较快, 当反应进行到 3 h 时, 产物收率达到 95.5%; 继续延长时间, 产物在氧化剂作用下则会继续被氧化生成副产物。故 2-萘酚催化氧化的适宜反应时间为 3 h。

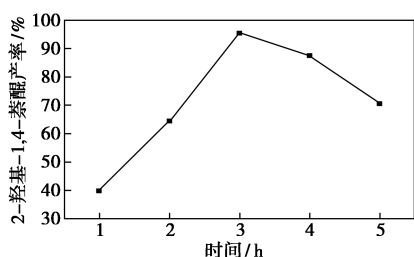


图10 反应时间对反应的影响

2.4 反应机理

根据实验结果及参阅文献[13-14],2-萘酚氧化生成2-羟基-1,4-萘醌的反应机理如图11所示。

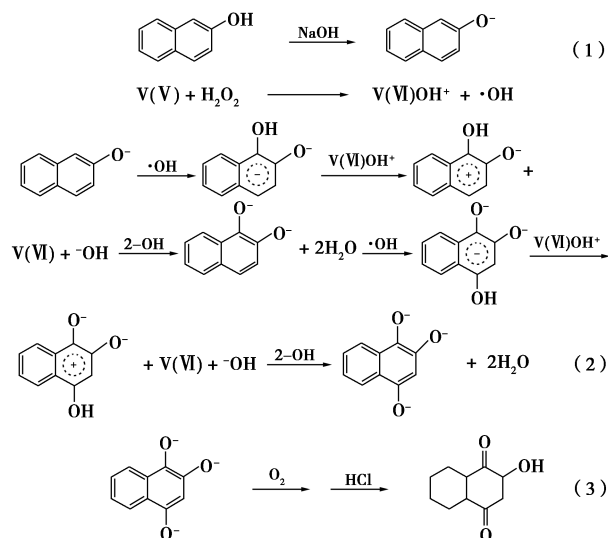


图11 反应机理

由图11中可以看出,反应式(1)为2-萘酚与氢氧化钠反应生成相应的酚盐,目的是保护2位的羟基被氧化,否则将会发生副反应;反应式(2)为金属钒与双氧水反应生成的羟基自由基进攻萘酚的1,4位,使1,4位上的羟基脱水形成氧负离子;反应式(3)为氧负离子在氧气(经 H_2O_2 歧化分解产生)的氧化作用下形成羰基氧,经酸化后,得到产物^[14]。

2.5 催化剂的重复再利用

使用后的催化剂经过简单处理后进行催化剂的重复实验,反应条件同2.3.5,反应时间为3h,结果如图12所示。由图12中可以看出,催化剂循环使

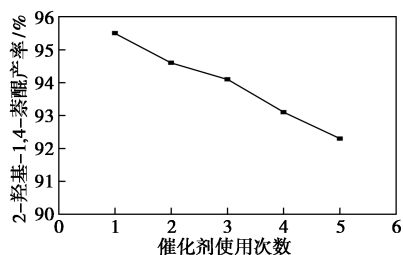


图12 催化剂使用次数对反应的影响

用后,催化效率略有下降,循环使用5次后催化剂的活性降低约3.4%,因此,经过处理后催化剂可以回收使用。

3 结论

(1)合成了V-HMS介孔材料,表征结果表明,钒已经进入介孔材料的孔道内。

(2)以V-HMS为催化剂、 H_2O_2 为氧化剂,催化2-萘酚氧化合成2-羟基-1,4-萘醌。当反应温度为 50°C 、反应时间为3h、催化剂质量为0.04g、钒的负载量为4%、物料 $n(2\text{-萘酚}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 48$ 时,2-羟基-1,4-萘醌的收率可达95.5%,催化剂可以经过简单处理后回收利用。

参考文献

- [1] Davis M. Ordered porous materials for emerging applications [J]. Nature, 2015, 417: 813-821.
- [2] 李美元, 白金, 杨丽娜, 等. 金属改性硅基介孔材料及其加氢脱硫研究进展[J]. 化学通报, 2017, 80(5): 448-453.
- [3] Berrichi Z, Louis B, Tessonnier J, et al. One-pot synthesis of Ga-SBA-15: activity comparison with a-post-treated SBA-15 catalysts [J]. Applied Catalysis A General, 2017, 316(2): 219-225.
- [4] 白永燕, 陈平. 介孔材料HMS的改性及在催化反应中的应用[J]. 现代化工, 2016, 36(10): 54-58.
- [5] 吕莉, 陈平, 周明东, 等. 钒改性HMS介孔材料催化乙苯氧化性能研究[J]. 稀土, 2017, 38(2): 66-73.
- [6] 王亚新, 陈平, 桂建舟. V/Mo-HMS催化苯甲醇氧化制备苯甲醌[J]. 精细化工, 2017, 34(2): 191-197, 206.
- [7] 周晓, 张亚洲, 王伟, 等. 磷钨酸原位改性HMS催化苯甲醚乙酰化反应[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2013, 33(2): 1-5.
- [8] 张萌萌, 陈平. 磷钨酸改性HMS介孔材料的合成及其催化性能[J]. 石油化工, 2017, 46(9): 1111-1116.
- [9] 刘国际, 陈金钟, 雒廷亮, 等. 空气催化氧化法制备萘醌的研究进展[J]. 郑州工业大学学报, 2001, 22(2): 4-6.
- [10] 许全杰, 贾丽霞, 刘涛. 1,4-萘醌的合成研究进展[J]. 河南工程学院学报(自然科学版), 2010, 22(1): 46-52.
- [11] 阎雁, 郑国栋, 陈玉琴, 等. 铁卟啉催化氧化萘酚合成2-羟基-1,4-萘醌[J]. 应用化学, 2001, 18(1): 29-31.
- [12] Yan Y, Xiao F S, Zheng G D, et al. Selective catalytic oxidation of naphthol to 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone by hydrogen peroxide over metalloporphyrin catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 157(1-2): 65-72.
- [13] 阎雁, 佟珊玲, 郭魁, 等. 金属卟啉催化萘酚过氧化氢氧化(II): 制备2-羟基-1,4-萘醌的氧化机理研究[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(1): 108-111.
- [14] 李丹, 金葆康. 2-羟基-1,4-萘醌的 electrochemical oxidation reduction mechanism study [J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(8): 1959-1964. ■