

Dess-Martin试剂的制备及在氧化环己醇中的应用

温桃, 张涛, 孙昌果, 刘金宇*

成都理工大学材料与化学化工学院, 成都 610059

摘要: 环己酮的制备是化学类本科教学实验中经典的有机化学“操作型”实验, 也是为数不多的氧化类有机实验。但使用的氧化剂均为非绿色的高价重金属氧化剂, 教学过程局限于培养学生的实验操作能力。鉴于此, 我们将实验改进为设计型实验, 要求学生查阅文献, 调研并探寻更为绿色环保的氧化体系, 通过评估多种氧化体系的优劣性, 确定氧化剂类型, 设计实验方案并完成实验。该改进措施提高了实验的高阶性、创新性和挑战度, 在扎实训练学生实验操作技能的同时, 不仅培养了学生发现、分析和解决问题的能力, 还能促进学生建立创新思维与绿色化学意识。

关键词: 设计型实验; 绿色氧化; Dess-Martin试剂; 环己酮的制备

中图分类号: G64; O62

Preparation of Dess-Martin Reagent and Its Application in Oxidizing Cyclohexanol

Tao Wen, Tao Zhang, Changguo Sun, Jinyu Liu *

College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China.

Abstract: Preparation of cyclohexanone is a classic “hands-on” organic chemistry experiment widely used in undergraduate teaching. However, conventional experiments often involve the use of non-environmentally friendly high-cost heavy metal oxidants, limiting the teaching process to the development of students’ experimental skills. In response to this, we have transformed the experiment into a design-oriented approach. Students are tasked with consulting literature, researching, and exploring greener and more environmentally friendly oxidation systems. By evaluating the merits of various oxidation systems, determining the types of oxidants, and designing experimental procedures, students complete the experiment. This innovative approach enhances the experiment’s complexity, promotes innovation, and introduces challenges. It not only solidifies students’ practical laboratory skills but also cultivates their ability to discover, analyze, and solve problems, fostering innovative thinking and awareness of green chemistry.

Key Words: Design experiment; Green oxidation; Dess-Martin reagent; Preparation of cyclohexanone

1 引言

“环己酮的制备”是大学本科有机化学实验中最为经典的合成实验之一, 在多所高校的化学、化工类专业均有开展, 国内各类知名的《有机化学实验》教材中也都涵盖了此实验, 如近期科学出版社出版的《有机化学实验》^[1]。但目前该实验的氧化剂均使用非绿色的高价Cr试剂且需要酸性条件, 毒性较大, 不仅实验过程需要学生格外小心操作, 实验后还需要及时回收处理含铬废液, 不符合绿

色化学的要求。目前也有教材选择其他氧化剂替代,如次氯酸钠^[2],但次氯酸钠的保存、水溶液的配制与标定,以及副产物氯气的产生都限制了该方法在本科教学中的进一步推广。

另一方面,该实验在传统教学中的定位为操作型实验,仅仅训练实验操作能力,教学目标单一化,缺乏对学生发现、分析和解决问题能力的培养。

基于此,我们希望通过教学方式与实验内容的改进,来培养学生更多元化的能力。

1.1 教学方式的改进——“两性一度”的建立

1.1.1 实验预习改进:创新性与高阶性的建立

传统的“环己酮制备”实验,要求学生在课前了解实验目的、认识实验装置、理解实验原理、熟悉实验步骤等,预习报告往往参照教材直接抄写,无法体现课程的创新性和高阶性。改进措施如表1所示。

表1 实验预习改进措施

项目	传统实验预习	改进实验预习
预习方式	根据教材内容,预习实验并撰写预习报告	质疑教材实验方案是否足够绿色?自行查阅文献,探寻比教材给定方案更加绿色安全的氧化剂
预习内容	教材中的实验目的、原理、装置、步骤和注意事项; 查阅相关试剂的化学品安全技术说明书(MSDS)	查阅文献并独自设计实验的原理、装置、步骤与注意事项;查阅相关试剂的MSDS
预习结果	实验预习报告(与教材内容无显著差异)	实验设计报告(与教材内容存在显著差异)

这些改进措施,可以让传统的操作型实验转变为设计型实验,在学生预习过程中,通过查阅文献、设计方案等环节建立起课程的高阶性与创新性。

1.1.2 实验讲解改进:挑战度的建立

该实验的传统课堂以教师讲解实验内容为主,辅以实验操作的演示,缺乏挑战度。改进后的实验在实验讲解环节以“翻转课堂”为主:学生汇报个人实验方案,汇总讨论评估各实验方案的优劣性,最终选定最佳实验方案。该过程对学生而言需要较强的表达沟通能力、评价能力和决策能力,具有较高的挑战度。

1.2 实验内容的改进

现行教材的实验内容以“重铬酸盐+浓硫酸”为主^[1,2],高价铬试剂有毒且需要实验后处理含铬废液,不符合绿色化学的要求,学生通过查阅文献可能设计出低毒金属、二甲基亚砜(DMSO)、高价碘等更为绿色的氧化体系,并通过课堂讨论评估几类氧化剂的优劣性(表2)。

表2 氧化剂优缺点对比

体系	氧化剂	优点	缺点
低毒金属	溴化铁+双氧水 ^[3]	毒性低,成本低	反应时间长(24 h)
	碳酸银 ^[4]	条件温和、选择性高	成本高
DMSO	DMSO + 草酰氯+碱: Swern氧化 ^[5]	条件温和、选择性高、成本低	副产物为极臭的二甲硫醚、草酰氯刺鼻
	DMSO + 二环己基碳二亚胺(DCC) + 酸	条件温和、选择性高、成本低	副产物为极臭的二甲硫醚
高价碘	2-碘酰苯甲酸(IBX) ^[6]	条件温和、选择性高、成本低、 绿色	必须用DMSO作溶剂
	DMP (Dess-Martin试剂) ^[7]	条件温和、选择性高、成本低、 绿色	无明显缺点

2 实验部分

2.1 实验原理

该实验项目中，Dess-Martin试剂的制备反应式如图1所示，环己酮的制备反应式如图2所示。

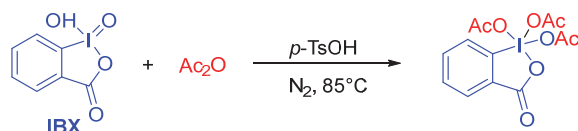


图1 Dess-Martin试剂的制备原理

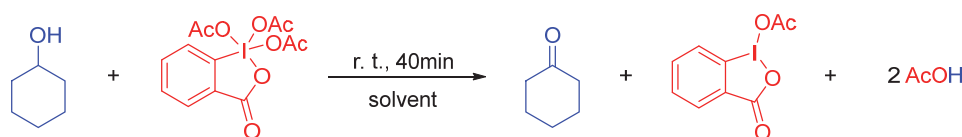


图2 环己酮的制备原理

2.2 试剂或材料

本实验所使用化学试剂的生产公司均为国内具有化学试剂生产与销售资质的试剂公司；实验所使用的材料和玻璃仪器均为正规厂家生产，符合国家与行业的标准。具体见表3与表4。

表3 实验试剂

试剂名称	纯度	生产公司	试剂名称	纯度	生产公司
环己醇	分析纯	上海萨恩化学技术有限公司	二氯甲烷	分析纯	成都市科隆化学品有限公司
IBX	分析纯	上海萨恩化学技术有限公司	碳酸氢钠	分析纯	成都市科隆化学品有限公司
乙酸酐	分析纯	成都科隆化学试剂有限公司	氢氧化钠	分析纯	成都市科隆化学品有限公司
<i>p</i> -TsA (对甲苯磺酸)	分析纯	上海萨恩化学技术有限公司	石油醚	分析纯	成都市科隆化学品有限公司

表4 实验材料

试剂名称	规格/型号	生产公司/品牌	试剂名称	规格/型号	生产公司/品牌
圆底烧瓶	19#, 250 mL	北京欣维尔玻璃仪器有限公司	抽滤瓶	250 mL	北京欣维尔玻璃仪器有限公司
玻璃塞	19#	北京欣维尔玻璃仪器有限公司	滤纸	-	上海默克集团分公司
搅拌磁子	20 mm	北京欣维尔玻璃仪器有限公司	分液漏斗	19#, 150 mL	北京欣维尔玻璃仪器有限公司
注射器	10 mL	山东朱氏药业集团	防溅球	24#/19#, 150 mL	北京欣维尔玻璃仪器有限公司
量筒	25 mL	北京欣维尔玻璃仪器有限公司	气球	-	北京欣维尔玻璃仪器有限公司
量筒	100 mL	北京欣维尔玻璃仪器有限公司	双排管	M260005	北京欣维尔玻璃仪器有限公司
锥形瓶	250 mL	北京欣维尔玻璃仪器有限公司	擦镜纸	11 × 21.3 cm	上海默克集团分公司
布氏漏斗	10 cm	北京欣维尔玻璃仪器有限公司			

2.3 仪器和表征方法

本实验所使用的仪器设备见表5。最终产物的结构与纯度表征手段为IR (红外光谱)与折光率。

2.4 实验步骤/方法

2.4.1 Dess-Martin试剂的制备

称取*p*-TsA (对甲苯磺酸) 0.02 g、2.8 g IBX (邻碘酰苯甲酸, 10.0 mmol)加入圆底烧瓶中, 再加入磁力搅拌子, 在圆底烧瓶上接球形冷凝管, 在冷凝管上塞入橡胶塞, 形成封闭体系; 通过双排管、油泵和氮气钢瓶给反应体系抽换气三至四次; 制备氮气球接入注射器, 插进球形冷凝管顶端的橡胶塞, 形成无水无氧体系。

表5 实验仪器

仪器名称	生产公司
电子分析天平	瑞士梅特勒托利多集团
DF101S集热式恒温加热磁力搅拌器	成都市国伟科技有限公司
SHB-III循环水式多用真空泵	成都市国伟科技有限公司
旋转蒸发器RE52CS	上海亚荣生化仪器厂
数字式阿贝折射仪WAY-2S	上海仪电(集团)有限公司
傅里叶变换红外光谱仪FTIR - 650S	天津港东科技发展股份有限公司
Bruker AM-400核磁共振波谱仪	德国Bruker有限责任公司

将反应装置架入油浴锅,用针管量取12 mL乙酸酐,从橡胶塞注入反应体系中,调节适当转速,反应温度设置为85 °C,反应2 h后,自然冷却结晶。

冷却结晶后进行抽滤,用石油醚少量多次洗涤滤饼;滤饼至于干燥箱中,在40 °C下进行干燥,将干燥后的Dess-Martin试剂取出在天平上进行称量,计算产率。

2.4.2 环己酮的制备

称取2.1 g Dess-Martin试剂于圆底烧瓶中,再加入25 mL DCM (二氯甲烷),摇匀后依次加入0.5 mL 环己醇(5.0 mmol)、0.5 mL饱和碳酸氢钠溶液。加入搅拌子,室温下搅拌反应40 min后,加入20 mL NaOH溶液(1 mol·L⁻¹),再搅拌10 min。反应完全后,将其倒入分液漏斗中,用DCM洗涤圆底烧瓶三次,将洗涤液倒入漏斗中,摇匀,静置分层,取有机相,将水相倒入废液瓶中,有机相依次用25 mL 10% 硫代硫酸钠溶液和饱和碳酸氢钠溶液洗涤,合并有机相,无水硫酸钠充分干燥后过滤,滤液用旋转蒸发器进行减压蒸馏,得到环己酮产品,称量计算产率。

2.4.3 环己酮的表征

- (1) 将液体产物均匀涂抹在红外玻片上,用红外光谱法对产物进行表征。
- (2) 利用折光仪测产物折光率。

3 结果与讨论

3.1 实验结果

3.1.1 产率

Dess-Martin试剂的分子量 $M_w = 424.14$,理论产量为10.0 mmol,即4.24 g;实际产量为3.57 g,产率为:

$$\text{产率} = \frac{3.57 \text{ g}}{4.24 \text{ g}} \times 100\% = 84.2\%$$

环己酮的分子量 $M_w = 98.15$,理论产量为5.0 mmol,即0.49 g;实际产量为0.45 g,产率为:

$$\text{产率} = \frac{0.45 \text{ g}}{0.49 \text{ g}} \times 100\% = 91.8\%$$

3.1.2 产品表征与纯度

制备的Dess-Martin试剂用¹H NMR表征,谱图(图3)显示产物结构正确且纯度较高。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 8.47–8.34 (m, 1H), 8.17–8.07 (m, 2H), 7.99–7.90 (m, 1H), 1.91 (s, 9H)。

最终环己酮的红外光谱图见图4,对比环己酮的标准红外光谱,可以证明产物结构的正确性。环己酮的红外特征峰:亚甲基的 ν_{as} 2943 (s)和2864 (s) cm⁻¹,酮羰基的 $\nu_{\text{C=O}}$ 1714 (s) cm⁻¹。

产品在20 °C的折光率为1.4479,环己酮的标准折光率为1.4500,由此可见,制备出产品的纯度较高。

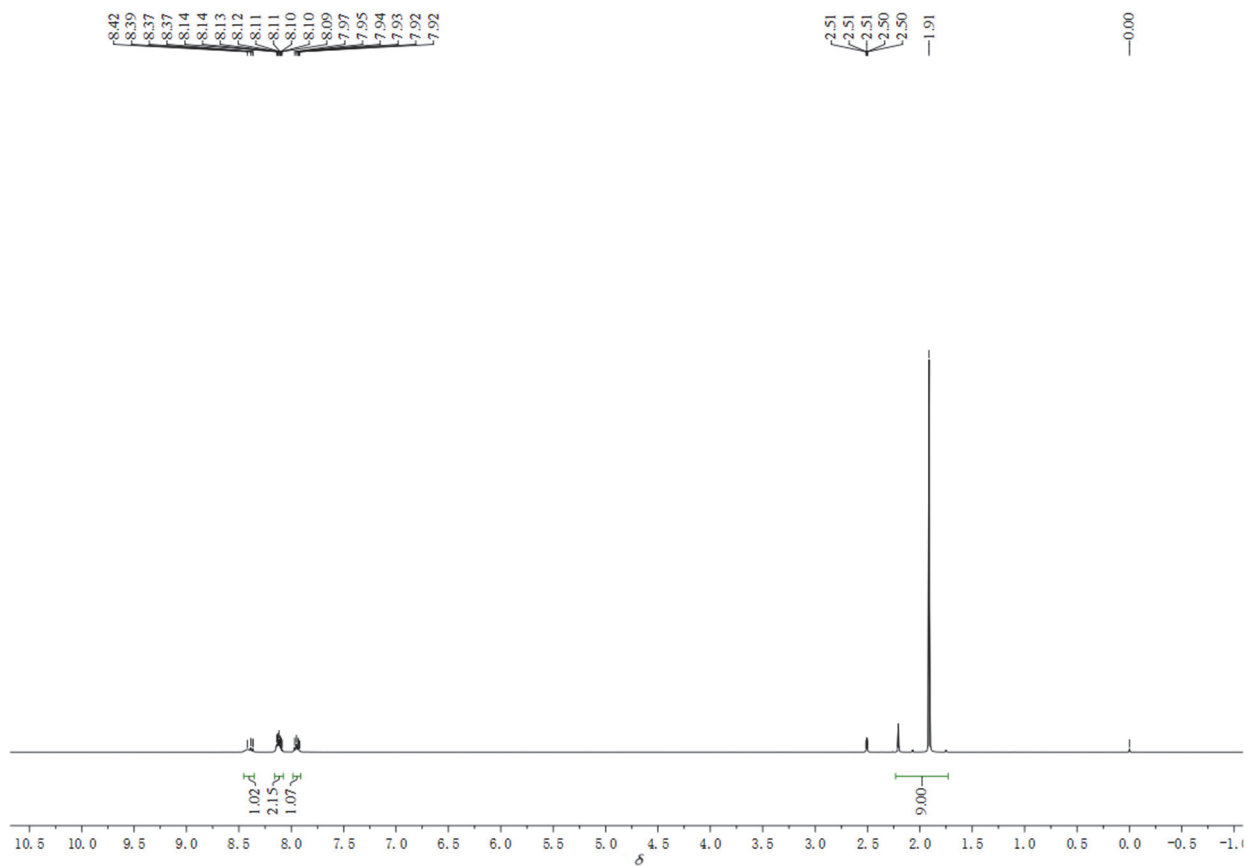


图3 DMP的¹H NMR谱图

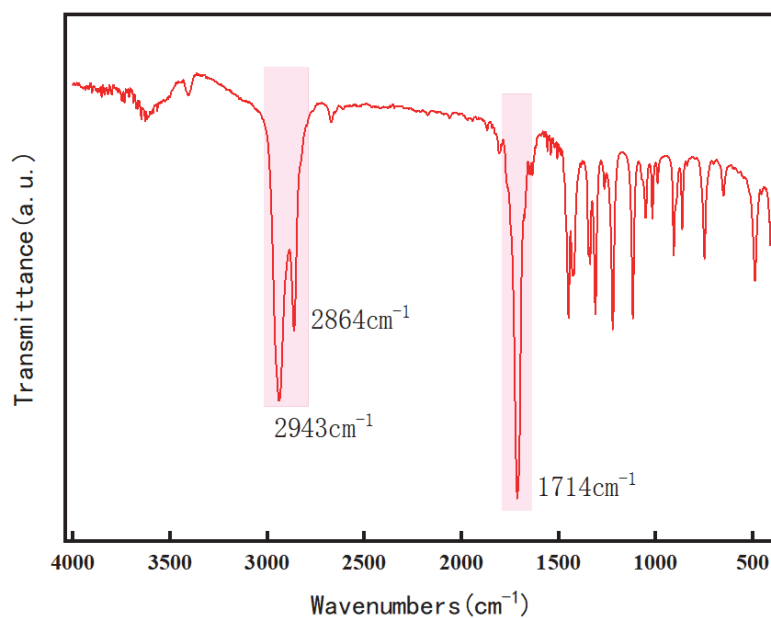


图4 环己酮产品的红外光谱图

3.2 实验讨论

(1) 相比于传统“重铬酸盐+浓硫酸”的氧化体系，改进前后所需要的反应时间基本相同(1 h)，

但传统实验方案的理论产率为50%–60%^[2], 该实验方案的产率更高(> 90%), 因而Dess-Martin氧化体系的效率更高。

(2) 改进后的氧化剂更加绿色环保, 氧化剂与副产物均无毒无害。

(3) 改进后的实验方案增加了氧化剂的制备, 引入氮气保护操作, 更加丰富了实验操作技能的训练。

(4) 从成本来看, 改进方案的关键原料IBX价格约为180元/100 g, 重铬酸钠为50元/100 g; 尽管IBX价格较高, 但成本并没有大幅提升; 此外, 重铬酸钠属于管制类药品(易制爆), 购买流程复杂且保存存在安全问题。因此, 改进后的方案在成本上依旧较低, 且安全性更高。

3.3 不足与改进

不足-1: 产品的折光率距离标准折光率仍有差异, 推测产品中依然含有微量的溶剂(二氯甲烷)影响产品纯度。

改进措施: 旋转蒸发仪除去大部分溶剂后, 应用低温干燥箱除去残留的溶剂, 或使用蒸馏法对产品做进一步的提纯。

不足-2: DMP氧化后的还原产物, 未做回收利用, 原子经济性有待提高。

改进措施: 可做继续深入的探索, 将DMP氧化后的还原产物用绿色氧化体系(如: 氧气, 电化学氧化, 可见光催化氧化等)氧化, 重新制备DMP, 实现氧化剂的绿色循环利用, 提高原子经济性。

不足-3: 改进后实验的设计性达标, 但综合性有所欠缺。

改进措施: 实现有机化学实验的联动, 将制备得到的环己酮应用于下一个有机化学实验, 如羟醛缩合反应或者曼尼希反应, 将整个有机化学实验有效地串联起来, 提升学生的综合素质。

4 结语

“环己酮制备”实验是非常经典的操作型有机化学实验之一, 但其实验方案与实验类型无法对学生能力与思维的培养形成有效支撑。因而我们以教学方式的改革为动力, “实验内容”的丰富为核心, 对该经典实验进行改进, 并取得了较为满意的结果。改进的成效如表6所示。

表6 改进实验的成效

项目	改进前	改进后
实验目的	1) 了解高价格试剂氧化制备有机产品的方法; 2) 掌握回流、萃取、蒸馏等有机实验操作	知识与技能: 了解3–5种常见的有机物氧化体系; 掌握回流、萃取、蒸馏、氮气保护等有机实验操作 能力与素质: 能够通过文献调研与阅读学习新的知识并应用于实验方案的设计; 具备发现、分析和解决问题的能力; 能够多角度地评价实验方案, 以明辨性的眼光审视各类方案的优劣性并做出合理的选择; 逐步建立创新思维与绿色化学意识 情感与文化: 深刻意识到绿色、安全与环保是评价化学过程的重要标准; 充分认识绿水青山的重要意义
实验原理	高价金属试剂的氧化	了解更多氧化原理: 高价金属试剂的氧化; DMSO氧化; 高价碘氧化
实验内容	产率: 50%–60% 重铬酸盐: 有毒; 易制爆试剂; 需要处理废液	产率: > 90% 高价碘试剂: 成本略有提高, 但仍可作为本科实验使用; 无毒无害; 绿色安全

5 创新性

- 1) 将传统的操作型实验改进为设计型实验, 培养学生更为多元化的能力;
- 2) 将有毒有害的高价铬试剂替换为新型的高价碘试剂, 让实验更加绿色、安全、环保;

3) 扩充实验内容, 从单纯的氧化反应改进为氧化剂的制备+氧化反应。

参 考 文 献

- [1] 王玉良, 陈静蓉. 有机化学实验. 成都: 科学出版社, 2020.
- [2] 兰州大学. 有机化学实验. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2017.
- [3] 白国义, 宁慧森, 秦新英, 王浩, 李亚宾. 河北大学学报(自然科学版), **2007**, *27* (5), 493.
- [4] McKillop, A.; Young, D. W. *Synthesis* **1979**, 401.
- [5] Sharma, A. K.; Ku, T.; Dawson, A. D.; Swern, D. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2758.
- [6] Wirth, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2812.
- [7] Dess, D. B.; Martin, J. C. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155.