

非过渡金属催化体系 NHPI/DDQ/NaNO₂ 催化分子氧选择氧化醇周利鹏¹, 张超锋¹, 方 韬¹, 张兵兵¹, 王 瀛¹, 杨晓梅¹, 张 伟², 徐 杰²¹郑州大学化学系, 河南郑州 450001²中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023

摘要: 考察了 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺 (NHPI), 2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌 (DDQ) 与 NaNO₂ 组成的非金属催化体系, 催化分子氧选择氧化醇的反应性能. 结果表明, 该体系可有效地催化芳香醇等生成相应的醛 (酮). 在 80 °C 反应 6 h, 苯甲醇转化率达到 65%, 苯甲醛选择性为 99%. 此外, 该催化体系也能有效地催化其它醇的选择氧化. 在该催化体系中, DDQ 夺取 NHPI 羟基的 H 原子生成催化活性物种邻苯二甲酰亚胺氮氧自由基 PINO 与氢醌; 而高亲电性的 PINO 能够夺取醇分子上的 H 原子, 进一步反应生成醛 (酮); NaNO₂ 分解产生的氮氧化物催化了分子氧氧化氢醌生成醌的过程.

关键词: *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺; 2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌; 亚硝酸钠; 选择氧化; 分子氧; 醇

中图分类号: O643

文献标识码: A

Selective Oxidation of Alcohols Catalyzed by a Transition Metal-Free System of NHPI/DDQ/NaNO₂ZHOU Lipeng¹, ZHANG Chaofeng¹, FANG Tao¹, ZHANG Bingbing¹, WANG Ying¹,
YANG Xiaomei^{1,*}, ZHANG Wei², XU Jie²¹Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China;²State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

Abstract: A transition metal-free catalyst composed of *N*-hydroxyphthalimide (NHPI), 2,3-dichloro-5,6-dicyano-benzoquinone (DDQ), and NaNO₂ was studied for the selective oxidation of alcohols using O₂ as oxidant. The reaction results showed that this catalyst system can effectively catalyze the oxidation of alcohols to the corresponding aldehydes or ketones. 99% selectivity for benzaldehyde at 65% conversion of benzyl alcohol was obtained at 80 °C for 6 h. In the process of reaction, DDQ abstracted a hydrogen atom from NHPI to generate a highly reactive PINO free radical and hydroquinone. Then, PINO abstracted a hydrogen atom from alcohols to generate aldehydes or ketones. Finally, NO from NaNO₂ decomposition in the reaction media catalyzed the oxidation of hydroquinone to quinone by O₂.

Key words: *N*-hydroxyphthalimide; 2,3-dichloro-5,6-dicyano-benzoquinone; sodium nitrite; selective oxidation; oxygen; alcohol

醇选择氧化生成羰基化合物是有机合成中的重要反应, 广泛应用于药物、维生素和香料等精细化学品的合成^[1,2]. 传统的方法是采用化学计量的强氧化剂 (例如 CrO₃, KMnO₄, MnO₂ 等), 具有成本高和易造成环境污染等缺点. 从环保与原子经济性考虑, O₂ 是氧化反应最理想的氧化剂^[3]. 然而三线态的基态氧分子与单重态的基态醇分子之间的反应是自旋禁阻, 因此必须对底物或氧分子进行活化, 消除自旋

禁阻^[4]. 目前用于分子氧氧化醇反应的催化剂主要为 Pd, Ru, Au, Cu, Co 和 Mn 等过渡金属、2,2,6,6-四甲基-*N*-氧自由基哌啶 (TEMPO) 与过渡金属组成的体系^[5,6]. 非金属催化体系催化醇氧化是近年来发展起来的一个备受关注的研究方向, 它具有环境友好、操作简便和底物适用范围相对较广等优点^[7]. 最近, 文献报道了 Br₂/NaNO₂^[3], TEMPO/Br₂/NaNO₂^[6], TEMPO/HCl/NaNO₂^[8], 9,10-二氨基菲^[9] 和 PhIO₂/

收稿日期: 2010-07-30. 接收日期: 2010-09-19.

联系人: 杨晓梅. Tel: (0371)67781780; Fax: (0371)67766076; E-mail: yangxiaomei@zzu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (J0830412, 20603038).

Br₂/NaNO₂^[10] 等非金属体系均可催化分子氧选择氧化醇生成相应的羰基化合物。

N-羟基邻苯二甲酰亚胺 NHPI 是近年来发现的一种高效的氧化催化剂, 它和过渡金属组成的催化体系可催化烷烃、醇、芳香烃侧链、烯烃与炔烃 α 位的氧化反应、硫醚氧化生成亚砷、烷烃羰基化与磺酸化反应、烷烃与不饱和化合物 C-C 键氧化偶联反应等^[11]。NHPI 催化氧化反应的本质是它经过单电子转移过程生成邻苯二甲酰亚胺-*N*-氧自由基 (PINO), PINO 为高亲电性自由基, 容易夺取底物氢原子生成 NHPI 和底物对应的自由基, 从而实现底物的活化^[12]。NHPI 转化为 PINO 是一个失电子过程, 因此要实现其转换, 就需要有电子受体的存在, 电子受体接受电子后的还原态应该在反应过程中能够再失去电子, 重新回到接收电子的初始氧化态, 即电子受体必须具有单电子氧化还原性质^[4]。

我们曾报道了醌类化合物能够夺取 NHPI 羟基上的氢原子, 实现 NHPI 转化为 PINO 的过程, 同时醌生成氢醌^[13~15]; 另一方面, NO₂ 可与氢醌反应生成醌, 自身复原成为 NO, 而 O₂ 容易将 NO 氧化成 NO₂^[16,17]。基于此, 本文以 NHPI/2,3-二氯-5,6-二氧基-1,4-苯醌 (DDQ)/NaNO₂ 为催化剂体系, 分子氧为氧化剂, 研究了醇选择氧化合成醛 (酮) 的新过程, 其中 NaNO₂ 为氮氧化物的潜在来源, 其在反应体系中分解生成 NO。

1 实验部分

醇氧化反应在装有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中进行, 采用磁力搅拌, 通过加热套加热, 并通过自动控温装置来控制体系的温度。将反应底物、催化剂和溶剂加入到反应釜中, 密封后用 O₂ 置换三次, 启动搅拌装置 (速度为 800 r/min)。在 30 min 内使体系升温至设定温度, 然后充入 0.3 MPa 的 O₂, 并维持此压力至反应结束。反应结束后, 冷却至室温, 反应液用丙酮稀释后在配有 OV-1701 毛细管柱和 FID 检测器的气相色谱仪上分析, 采用面积归一法定量, 汽化室温度为 250 °C, 检测器温度为 240 °C。

2 结果与讨论

2.1 催化剂组分的催化性能

以苯甲醇的选择氧化为模型反应, 分别考察了

NHPI, DDQ 和 NaNO₂ 单独及组合使用时的催化活性, 结果见表 1。可以看出, 单独使用任一组分作为催化剂时, 苯甲醇转化率都非常低 (< 2%); 使用其中两种组分时, 苯甲醇转化率有所提高; 三者组合使用时, 苯甲醇转化率最高, 达 12%。因此, 下文均采用三组分 NHPI/DDQ/NaNO₂ 作为醇氧化反应的催化剂, 考察了其组成、反应条件对分子氧氧化醇反应性能的影响。

表 1 NHPI, DDQ 和 NaNO₂ 催化苯甲醇氧化的反应活性
Table 1 The activity of NHPI, DDQ, and NaNO₂ in the oxidation of benzyl alcohol

Catalyst (%)			Conversion (%)
NHPI	DDQ	NaNO ₂	
10	—	—	1.1
—	1.5	—	1.2
—	—	2	0.4
10	1.5	—	1.5
10	—	2	1.5
—	1.5	2	3.0
10	1.5	2	12.2

Reaction conditions: benzyl alcohol 1.9 mmol, CH₃CN 15 ml, 6 h, 60 °C, O₂ 0.3 MPa. NHPI—*N*-hydroxyphthalimide; DDQ—2,3-dichloro-5,6-dicyano-benzoquinone.

2.2 催化剂体系组成的影响

在 NHPI 与 NaNO₂ 用量不变的条件下, 考察了 DDQ 用量对苯甲醇氧化反应的影响, 结果见图 1(a)。可以看出, 少量的 DDQ 就能促进反应的进行, 当 DDQ 用量 (摩尔分数) 为 3% 时, 苯甲醇转化率达最高, 然后随着醌量的增加而逐渐下降。这与我们以前报道的 NHPI/醌催化烷烃、维生素 C 的氧化反应的现象类似^[14]。这是由于醌可夺取 H 原子, 将 NHPI 转化为 PINO, 从而催化反应的进行; 另一方面, 醌本身也是一个自由基猝灭剂^[18], 醌环上双键可和自由基发生加成反应, 生成低活性的自由基, 从而阻止反应的进行。因此, 醌用量有一个最佳值为 3%。下文 DDQ 用量均选为 3%。

图 1(b) 为 NHPI 用量对反应的影响。可以看出, 当未加 NHPI 时, 苯甲醇转化率很低。随着 NHPI 用量的增加, 苯甲醇转化率不断提高。当 NHPI 达到 20% 时, 苯甲醇转化率达最大, 为 53.5%, 苯甲醛选择性接近 100%。继续增加 NHPI 用量, 苯甲醇转化率略有下降。可见, NHPI 的适宜用量应为 20%。

在固定 NHPI 和 DDQ 用量分别为 20% 与 3%

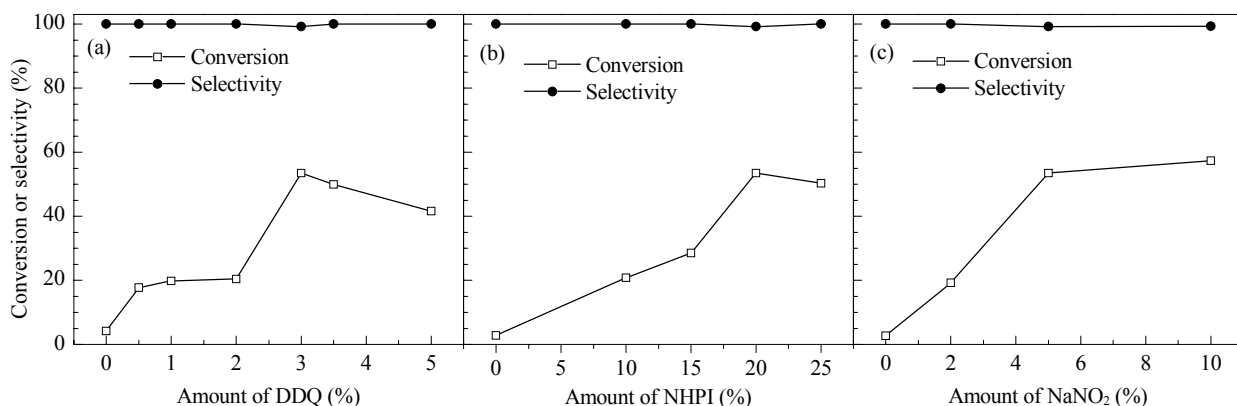


图 1 催化剂体系 NHPI/DDQ/NaNO₂ 组成对催化苯甲醇氧化反应的影响

Fig. 1. Effect of the amount of DDQ (a), NHPI (b), and NaNO₂ (c) on the oxidation of benzyl alcohol catalyzed by NHPI/DDQ/NaNO₂. Reaction conditions: benzyl alcohol 1.9 mmol, CH₃CN 15 ml, 6 h, 60 °C, O₂ 0.3 MPa. (a) NHPI 20%, NaNO₂ 5%; (b) NaNO₂ 5%, DDQ 3%; (c) NHPI 20%, DDQ 3%.

的条件下,考察了 NaNO₂ 用量对反应的影响,结果见图 1(c). 可以看出,随着 NaNO₂ 量的增加,苯甲醇转化率逐渐增加,而苯甲醛选择性略有下降,但仍保持在 > 99%. 因而 NaNO₂ 用量为 10% 比较合适,在下文均采用该用量的 NaNO₂.

2.3 反应条件及底物适用范围的考察

2.3.1 反应时间和温度的影响

反应时间对 NHPI/DDQ/NaNO₂ 催化苯甲醇氧化反应的影响见图 2(a). 由图可见,随着反应时间的延长,苯甲醇转化率逐渐增加,而苯甲醛选择性逐渐下降. 总体而言,反应 6 h 较为适宜,此时苯甲醇转化率为 57%,苯甲醛选择性为 99%.

反应温度对醇选择氧化反应的影响较大. 温度过低,会造成反应太慢;温度过高,则可能导致深度氧化生成酸或其他副产物. 因而,我们在保持其他反应条件不变的情况下,考察了温度对 NHPI/DDQ/NaNO₂ 体系催化性能的影响,结果见图 2(b). 可以看出,苯甲醇转化率随着温度升高而先升后降,而苯甲醛选择性基本不变. 80 °C 时,苯甲醇转化率最高,为 65%,醛选择性为 99%. 因此苯甲醇氧化反应温度为 80 °C 较合适.

2.3.2 底物范围的考察

表 2 为 NHPI/DDQ/NaNO₂ 催化其它醇的反应结果. 由表可见, NHPI/DDQ/NaNO₂ 催化体系对不同醇的氧化反应均表现出较高的催化活性与选择性. 在 80 °C 下,对氯苯甲醇反应 6 h,可定量转化为对氯苯甲醛;对甲氧基苯甲醇反应 3 h 转化率达到

55%; α -苯乙醇反应 6 h 时转化率达到 65%, α -苯乙醇选择性接近 100%. 相对于较容易氧化的芳香醇,脂肪醇氧化则比较困难^[19]. 在该催化剂体系作用下

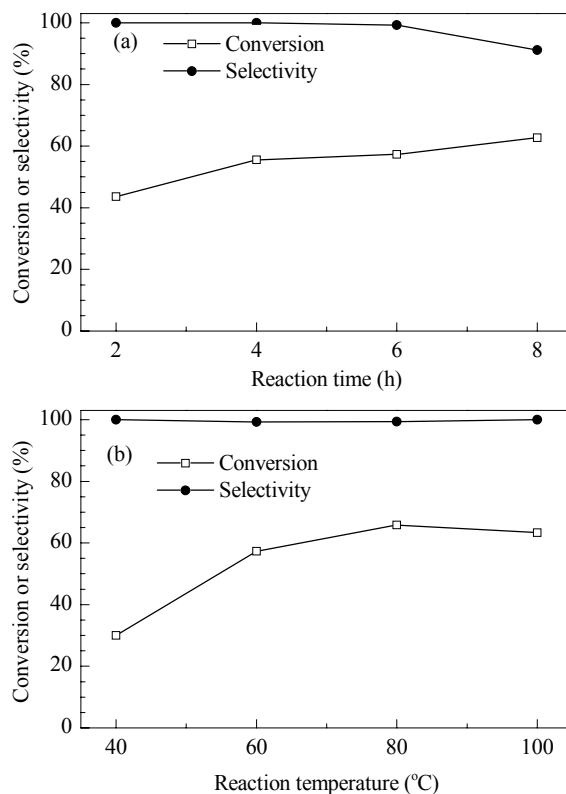
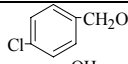
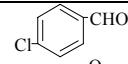
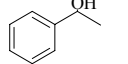
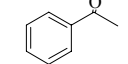
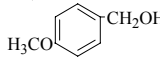
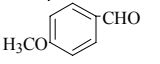




图 2 反应时间和温度对 NHPI/DDQ/NaNO₂ 体系催化苯甲醇氧化反应的影响

Fig. 2. The effect of the reaction time (a) and temperature (b) on the oxidation of benzyl alcohol catalyzed by NHPI/DDQ/NaNO₂. Reaction conditions: benzyl alcohol 1.9 mmol, CH₃CN 15 ml, NHPI 20%, DDQ 3%, NaNO₂ 10%, O₂ 0.3 MPa. (a) 60 °C; (b) 6 h.

表 2 NHPI/DDQ/NaNO₂ 催化其它醇的氧化反应结果
Table 2 The oxidation of various alcohols catalyzed by NHPI/DDQ/NaNO₂

Substrate	Product	Time (h)	Conversion (%)	Product selectivity (%)
		6	~100	~100
		6	65	~100
		3	55	~100
<i>n</i> -C ₉ H ₁₉ CH ₂ OH	<i>n</i> -C ₉ H ₁₉ CHO	6	5	~100
		6	33	~100
		10	55	~100

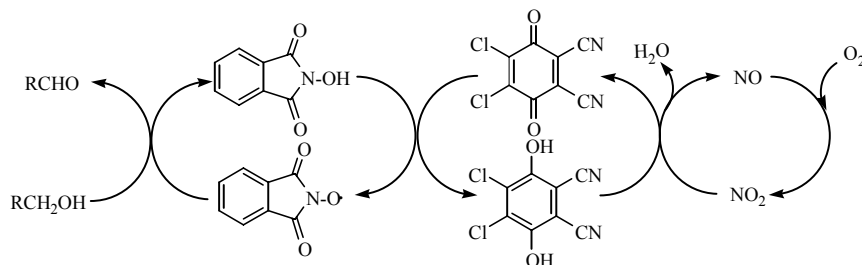
Reaction conditions: substrate 0.2 ml, CH₃CN 15 ml, NHPI 20%, DDQ 3%, NaNO₂ 10%, 80 °C, O₂ 0.3 MPa.

反应 6 h, 环己醇转化率为 33%, 反应时间延长至 10 h 时达 55%, 环己酮选择性接近 100%; 而对脂肪伯醇正癸醇的催化活性较低, 其转化率只有 5%. 总体而言, NHPI/DDQ/NaNO₂ 可有效地催化以分子氧为氧化剂的醇的选择氧化反应.

2.4 催化剂的作用机理

结合我们以前报道的实验证据: (1)NaNO₂ 能够催化 O₂ 氧化氢醌生成醌^[17]; (2) 醌能够夺取 NHPI

上的氢原子, 促进自由基 PINO 的生成, 已被紫外-可见光谱证实^[15]. 我们认为 NHPI/DDQ/NaNO₂ 催化醇氧化的机理为 (见图式 1): NaNO₂ 在反应体系中分解生成 NO, 它很快被 O₂ 氧化生成 NO₂; NO₂ 与氢醌反应生成醌、NO 和 H₂O; 醌与 NHPI 反应生成催化活性物种 PINO, 同时醌被还原为氢醌, PINO 进一步夺取醇上的氢原子生成羰基化合物, 而自身被还原.



图式 1 NHPI/DDQ/NaNO₂ 催化醇氧化反应的机理

Scheme 1. The catalytic cycle of NHPI/DDQ/NaNO₂ for the oxidation of alcohols.

3 结论

非金属催化剂体系 NHPI/DDQ/NaNO₂ 能有效地催化分子氧氧化醇生成相应的羰基化合物. 在苯甲醇氧化反应中, 当 NHPI, DDQ 和 NaNO₂ 的用量分别为 20 mol%, 3 mol% 和 10 mol% 时, NHPI/DDQ/NaNO₂ 催化体系显示出最佳的催化性能. 并且, 反应时间为 6 h, 反应温度为 80 °C 较为合适. 在催化过程中, 醌夺取 NHPI 上的氢原子生成半醌与 PINO 自由基; PINO 夺取醇分子上的 H 原子生成产物羰基化合物, 同时 PINO 复原为 NHPI; 而 NaNO₂ 促进了 O₂ 氧化氢醌生成醌的过程.

参 考 文 献

- Choudary B M, Kantam M L, Santhi P L. *Catal Today*, 2000, **57**: 17
- Sheldon R A, Arends I W C E, Dijkstra A. *Catal Today*, 2000, **57**: 157
- Uyanik M, Fukatsu R, Ishihara K. *Chem Asian J*, 2010, **5**: 456
- Zhou L, Yang G, Zhang W, Sun Z, Gao J, Miao H, Chen C, Ma H, Li X, Zhang Q, Wang F, Tong X, Xu J. *Progr Nat Sci*, 2007, **17**: 1003
- Miyamura H, Matsubara R, Miyazaki Y, Kobayashi S. *Angew Chem, Int Ed*, 2007, **46**: 4151
- Liu R, Liang X, Dong C, Hu X. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**: 4112
- Lenoir D. *Angew Chem, Int Ed*, 2006, **45**: 3206

- 8 Wang X, Liu R, Jin Y, Liang X. *Chem Eur J*, 2008, **14**: 2679
- 9 Lahtinen P, Ahmada J U, Lankinen E, Pihko P, Leskelä M, Repo T. *J Mol Catal A*, 2007, **275**: 228
- 10 Mu R, Liu Z, Yang Z, Liu Z, Wu L, Liu Z. *Adv Synth Catal*, 2005, **347**: 1333
- 11 Ishii Y, Sakaguchi S, Iwahama T. *Adv Synth Catal*, 2001, **343**: 593
- 12 Denisov E T, Afanas'ev I B. *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology*. New York: Taylor and Francis, 2005. 207
- 13 Yang G, Zhang Q, Miao H, Tong X, Xu J. *Org Lett*, 2005, **7**: 263
- 14 Zhou L, Chen Y, Yang X, Su Y, Zhang W, Xu J. *Catal Lett*, 2008, **125**: 154
- 15 Yang X, Wang Y, Zhou L, Chen C, Zhang W, Xu J. *J Chem Technol Biotechnol*, 2010, **85**: 564
- 16 Zhang W, Ma H, Zhou L, Sun Z, Du Z, Miao H, Xu J. *Molecules*, 2008, **13**: 3236
- 17 张伟, 马红, 周利鹏, 苗虹, 徐杰. 催化学报(Zhang W, Ma H, Zhou L P, Miao H, Xu J. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 86
- 18 Denisov E T. *Kinet Catal*, 2006, **47**: 662
- 19 王亮, 孟祥举, 肖丰收. 催化学报(Wang L, Meng X J, Xiao F Sh. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 943