

TEMPO/固载化席夫碱铜配合物共催化剂 在分子氧氧化苯甲醇过程中的催化性能

余依玲, 高保娇*, 李艳飞, 张婷婷

(中北大学 化学工程系, 山西 太原 030051)

摘要: 通过大分子反应, 将苯甲醛(BA)和邻氨基苯酚(AP)形成的双齿席夫碱配基键合在交联聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(CPGMA)微球表面, 形成固载有席夫碱配基的载体微球 BAAP-CPGMA, 再通过与铜盐的配位螯合反应, 制备了固载有席夫碱铜配合物的微球 $[\text{Cu}(\text{BAAP})_2]$ -CPGMA. 将该固载化铜配合物与均相的2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氮氧自由基(TEMPO)构成共催化体系 TEMPO/ $[\text{Cu}(\text{BAAP})_2]$ -CPGMA, 应用于分子氧氧化苯甲醇的催化氧化过程. 我们考察了该共催化体系的催化性能, 并探索研究了催化氧化机理. 实验结果表明, 共催化体系 TEMPO/ $[\text{Cu}(\text{BAAP})_2]$ -CPGMA 可在温和条件下(室温、常压的氧气)高效地将苯甲醇氧化为苯甲醛(选择性100%, 苯甲醛产率93%), 并具有良好的循环使用性能.

关键词: 氮氧自由基; 席夫碱铜配合物; 固载; 聚甲基丙烯酸缩水甘油酯; 醇氧化; 分子氧

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

在有机合成中, 将一级醇和二级醇选择性地氧化为相应的醛与酮, 是一类重要的官能团转变反应. 为实现这一过程, 传统的方法是使用化学计量的无机强氧化剂(如 CrO_3 、 KMnO_4 、 MnO_2 等), 不但反应条件苛刻, 这些氧化剂本身及反应副产物还会带来环境问题^[1-4]. 发展高效、绿色、条件温和的醇氧化方法备受关注, 而催化剂是实现此目标的关键所在. 关于醇的氧化催化剂已有不少报道, 比如过渡金属配合物、磷钼钒杂多酸、金属卟啉仿生催化剂及酶催化剂等^[5-6], 除此之外, 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氮氧自由基(TEMPO)作为醇氧化的高效催化剂十分引人关注. TEMPO 与某些具有氧化还原性质且廉价的助催化剂(如铜盐、铁盐及锰盐等)构成共催化体系, 以分子氧(或空气)为氧源, 产生具有强氧化性的氮氧基阳离子, 从而将分子氧的氧化性传递到醇的氧化反应中, 在室温条件下使一级醇和二级醇高效、高选择性地被氧化为相应的醛与酮^[7-9], 在有机合成中极具发展潜力.

一般来说, 均相的共催化体系具有高的催化活性^[10-11]; 还可构成固载化 TEMPO/过渡金属盐催化剂体系, 使得 TEMPO 非均相化, 便于 TEMPO 的循环使用, 提高催化过程的效率^[12-13]; 也可构成

TEMPO/固载化过渡金属盐催化剂体系, 既能保持 TEMPO 的均相化, 也可使过渡金属盐得以分离回收, 避免重金属污染, 且还能重复使用^[14-15]. 众所周知, Schiff 碱型过渡金属配合物具有优良的热稳定性, 在催化剂领域有着重要的应用^[16-20]. 本研究以交联聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(CPGMA)微球为载体, 通过大分子反应, 将席夫碱铜配合物化学键联在聚合物微球表面, 以其为助催化剂, 构成“TEMPO/固载化席夫碱铜配合物”共催化体系, 并将该共催化剂应用于分子氧催化氧化苯甲醇的过程, 探索研究了催化活性与催化机理. 使用该氮氧自由基共催化体系, 在室温条件下, 苯甲醇可被分子氧高选择性、高效地氧化为苯甲醛(苯甲醛为唯一产物, 产率可达93%), 显示出高的催化性能, 且作为助催化剂的固载化席夫碱铜配合物还可重复使用. 本文的研究在 TEMPO 催化体系的构建方面进行了积极的探索, 具有明显的参考价值, 类似的研究鲜见文献报道.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA, 上海瑞硕化工

收稿日期: 2013-11-21; 修回日期: 2014-03-18.

基金项目: 山西省自然科学基金资助项目(201002100843).

作者简介: 余依玲(1986-), 女, 硕士生. E-mail: yicing86@163.com.

* 通讯联系人, E-mail: gaobaojiao@126.com.

有限公司), 化学纯, 使用前经减压蒸馏提纯; 乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA, 山东烟台云开化工有限公司), 工业级, 使用前进行减压蒸馏; 偶氮二异丁腈(AIBN, 上海化学试剂厂), 分析纯; 聚乙烯醇(PVA, 聚合度 1799, 山西三维化工有限公司), 试剂级; 对羟基苯甲醛(p-Hydroxybenzaldehyde, HBA, 天津市科密欧化学试剂开发中心), 分析纯; 邻氨基苯酚(AP, 国药集团化学试剂北京有限公司), 分析纯; N, N-二甲基甲酰胺(DMF, 天津市博迪化工有限公司), 分析纯; 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氮氧自由基(TEMPO, 西亚试剂), 分析纯; 苯甲醇(国药集团化学试剂北京有限公司), 分析纯; 其他试剂为市售分析纯化学试剂。

1700 型傅立叶红外光谱仪(FTIR, 美国 Perkin-Elmer 公司); UV-2602 型紫外/可见分光光度计(上海尤尼柯公司); GC-920 型气相色谱仪(上海海欣色谱有限公司, 载气为 N_2 , 检测器为 FID, HP-5 毛细管柱); SoLAAR-AA 原子吸收光谱仪(美国 Thermo 公司)。

1.2 [Cu(BAAP)₂]-CPGMA 的制备及表征

1.2.1 交联聚合物微球 CPGMA 的制备 参考文献[21~23], 采用悬浮聚合法制备交联聚合物微球 CPGMA, 主要步骤如下: 将分散剂 PVA 及电解质 NaCl 溶于蒸馏水中构成水相; 将单体 GMA 和交联剂 EGDMA 相混溶, 构成油相。在四口瓶中加入水相, 然后将油相缓慢滴加到水相中, 搅拌下形成悬浮体系。加入引发剂 AIBN, 于 55 °C 氮气保护中, 在搅拌条件下, 使交联聚合反应进行 5 h, 制得半透明状的白色交联聚合物微球 GMA-EGDMA, 由于 GMA 是主单体, 故简写为 CPGMA 微球, 用生物显微镜测得其粒径约为 100 μm。

1.2.2 键合有席夫碱配基的聚合物微球 BAAP-CPGMA 的制备与表征 以交联聚合物微球 CPGMA 为基质, 通过环氧基团的开环反应与席夫碱反应, 将席夫碱配基键合于微球表面。(1) 仍参考文献[21~23], 以对羟基苯甲醛(HBA)为试剂, 以 DMF 为溶剂, 于 110 °C 下使 CPGMA 的环氧基团与 HBA 的羟基之间发生开环反应(12 h), 制得表面键合有苯甲醛(BA)的交联微球 BA-CPGMA (紫外分光光度法测得 BA 的键合量为 3.30 mmol/g)。(2) 将微球 BA-CPGMA(1.0 g)置于三口烧瓶中, 加入 50 mL DMF, 浸泡 12 h, 使微球充分溶胀, 加入 0.76 g 邻氨基苯酚(AP), N_2 保护, 恒温于 60 °C, 搅拌下使 BA-CPGMA 微球与 AP 之间的席夫碱反

应进行 12 h, 即制得棕黄色的键合有席夫碱配基的聚合物微球 BAAP-CPGMA。紫外分光光度法($\lambda = 293$ nm)测定反应液中剩余 AP 的浓度, 从而计算醛基与伯氨基席夫碱反应的转化率, 测得改性微球上醛基的转化率约为 85%。KBr 压片法测定该微球的红外光谱, 确认其化学结构; 测定固体紫外, 进一步确认微球表面配基 BAAP 的化学结构。

1.2.3 固载化席夫碱铜配合物的制备与表征 通过席夫碱配基 BAAP 与铜盐的配合反应, 制备固载化席夫碱铜配合物。将一定质量的微球 BAAP-CPGMA 置于四口瓶中, 加入无水乙醇, 充分溶胀后, 滴加 $Cu(NO_3)_2$ 溶液, 在 N_2 气氛中, 搅拌下使 BAAP-CPGMA 表面的席夫碱配基 BAAP 与 $Cu(II)$ 离子发生配位螯合作用, 形成固载化的席夫碱铜配合物 $[Cu(BAAP)_2]$ -CPGMA (深蓝色微球), 以吡啶偶氮-萘酚为指示剂, 分光光度法测定反应体系上清液中剩余的 Cu^{2+} 离子的浓度, 从而计算微球 $[Cu(BAAP)_2]$ -CPGMA 表面 $Cu(II)$ 物种的固载量, 即席夫碱铜配合物的固载量(测得其值固载为 1.45 mmol/g); 同时也采用原子吸收分光光度法进行了测定, 二者结果相吻合。分离出的微球用无水乙醇充分洗涤, 真空干燥至恒重。测定产物红外光谱和固体紫外, 确认其化学结构。

1.3 共催化剂催化分子氧氧化苯甲醇的实验

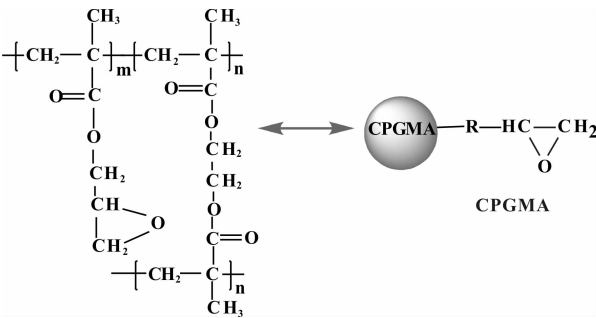
在装有搅拌器及冷凝回流管装置的四口烧瓶中, 加入 50 mL 的溶剂 DMF 和 5 mL 的苯甲醇; 加入 0.272 g TEMPO, 充分溶解, 随后再加入 1.20 g 微球 $[Cu(BAAP)_2]$ -CPGMA (助催化剂), 构成共催化体系 TEMPO/ $[Cu(BAAP)_2]$ -CPGMA。常压下以恒定的流速通入氧气(15 mL/min), 于 25 °C 搅拌下恒温反应 18 h。间隔一定时间取样, 用气相色谱仪分析产物(N_2 为载气, HP-5 毛细管色谱柱, FID 检测, 内标定量法, 内标物为硝基苯)。气相色谱分析结果表明, 产物苯甲醛是唯一的产物。由气相色谱分析结果直接得到苯甲醛的产率(Yield)。反应结束后, 用 DMF 和无水乙醇反复洗涤微球 $[Cu(BAAP)_2]$ -CPGMA, 洗涤至滤液中无氧化产物苯甲醛(由紫外测定确定), 再用蒸馏水洗涤, 真空干燥, 以备循环使用。

2 结果与讨论

2.1 制备固载化席夫碱铜配合物的过程及其构成

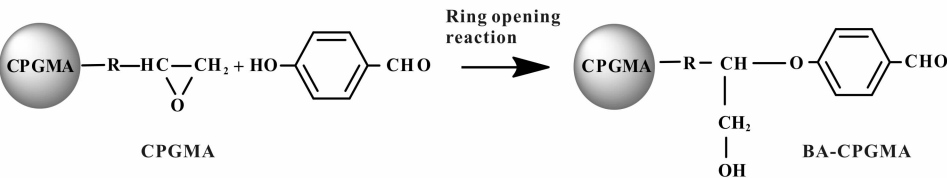
采用悬浮聚合法首先制备交联聚甲基丙烯酸缩

水甘油酯聚合物微球 CPGMA，其化学结构示于图式 1。然后通过开环反应与席夫碱两步大分子反应和配位反应，将席夫碱铜配合物化学固载于聚合物微球表面：使微球 CPGMA 与对羟基苯甲醛发生环氧基团的开环反应，先形成键合有苯甲醛(BA)的聚合物微球 BA-CPGMA；然后使之与邻氨基苯酚(AP)发生席夫碱反应，形成键合有双齿席夫碱配基的聚合物微球 BAAP-CPGMA；最后使微球 BAAP-CPGMA 在溶剂 DMF 中与铜盐发生配位螯合反应，制得固载有席夫碱铜配合物的微球 $[\text{Cu}(\text{BAAP})_2]\text{-CPGMA}$ 。制备该微球的化学反应过程也示于图式 2。

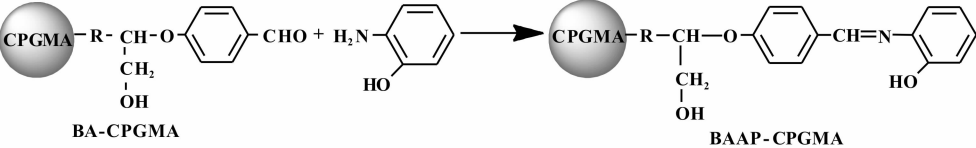


图式 1 交联聚合物微球 CPGMA 的化学结构
Scheme 1 Chemical structure of crosslinked polymeric microspheres CPGMA

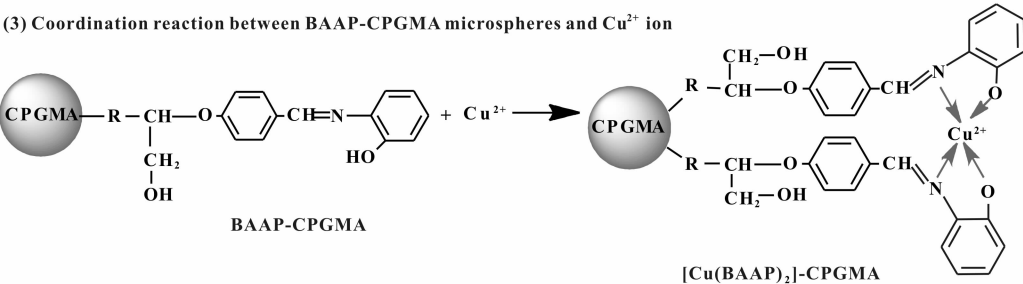
(1) Bonding BA on CPGMA microspheres



(2) Schiff base reaction between CPGMA microspheres and AP



(3) Coordination reaction between BAAP-CPGMA microspheres and Cu²⁺ ion



图式 2 制备固载化席夫碱铜配合物 $[\text{Cu}(\text{BAAP})_2]\text{-CPGMA}$ 的化学过程

Scheme 2 Chemical process of preparing immobilized Schiff base copper complex $[\text{Cu}(\text{BAAP})_2]\text{-CPGMA}$

在分子氧氧化苯甲醇的体系中，在反应溶液中加入 TEMPO，形成均相的主催化剂，再加入固载有席夫碱铜配合物的微球 $[\text{Cu}(\text{BAAP})_2]\text{-CPGMA}$ ，其作用是作为非均相的助催化剂，两者构成共催化体系 TEMPO/ $[\text{Cu}(\text{BAAP})_2]\text{-CPGMA}$ 。

2.2 $[\text{Cu}(\text{BAAP})_2]\text{-CPGMA}$ 的表征

2.2.1 红外光谱 图 1 给出了交联微球 CPGMA、

键合席夫碱配基的微球 BAAP-CPGMA 和固载化席夫碱铜配合物微球 $[\text{Cu}(\text{BAAP})_2]\text{-CPGMA}$ 3 种微球的 FTIR 谱图。

在交联微球 CPGMA 的谱图中，GMA 单体单元以及交联剂单体单元中酯羰基的特征吸收峰位于 1731 cm^{-1} ；环氧键的特征吸收峰位于 906 cm^{-1} 处。与 CPGMA 的红外谱图相比，在微球 BAAP-CPGMA

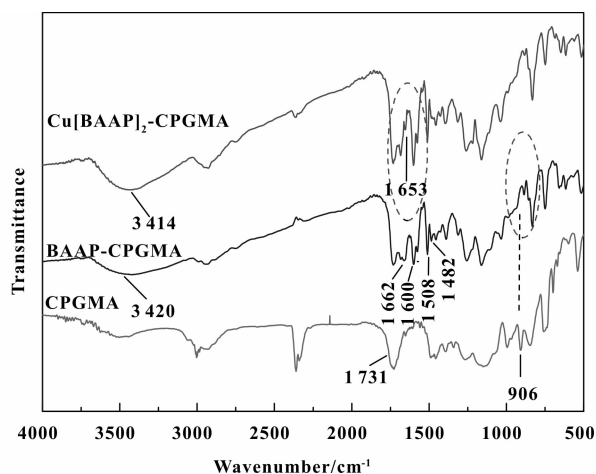
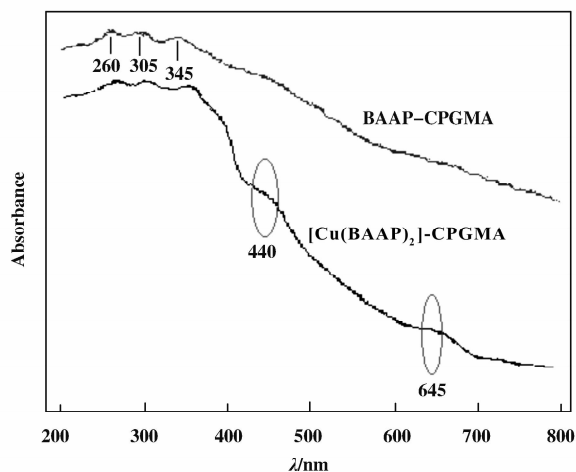


图1 三种微球的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectra of three microspheres

图2 微球 BAAP-CPGMA 和 $[Cu(BAAP)_2]$ -CPGMA 的电子吸收光谱Fig. 2 Electronic absorption spectra of BAAP-CPGMA and $[Cu(BAAP)_2]$ -CPGMA

的谱图中,位于 906 cm^{-1} 处环氧键的特征吸收峰基本消失,在 1662 cm^{-1} 处出现了席夫碱(亚胺) $C=N$ 键的伸缩振动吸收峰,在 1600 cm^{-1} 、 1582 cm^{-1} 和 1482 cm^{-1} 等处出现了苯环的骨架振动特征吸收和苯环上 $C-H$ 键的面内及面外弯曲振动吸收峰(来自于键合的苯甲醛), 3420 cm^{-1} 处的吸收峰则为酚羟基(来自于氨基苯酚)的特征吸收峰(环氧基团开环后所产生的羟基吸收也在此处),上述谱峰数据的变化充分表明,通过开环反应与席夫碱反应,席夫碱配基 BAAP 已键合于微球表面,形成功能微球 BAAP-CPGMA. 在微球 $[Cu(BAAP)_2]$ -CPGMA 的谱图中,席夫碱(亚胺) $C=N$ 键的伸缩振动吸收红移到 1653 cm^{-1} 处,酚羟基特征吸收峰也红移至 3414 cm^{-1} . 显然,双齿席夫碱配基 BAAP 已与铜离子配位螯合,形成了固载化微球 $[Cu(BAAP)_2]$ -CPGMA.

2.2.2 电子吸收光谱 图2为表面键合双齿席夫碱配基的微球 BAAP-CPGMA 和固载席夫碱铜配合物的微球 $[Cu(BAAP)_2]$ -CPGMA 的固体紫外吸收光谱.

在微球 BAAP-CPGMA 的谱图中,分别于 260、305 和 345 nm 处存在 3 个吸收峰,第1与第2个吸收峰分别归属于苯环与亚胺键($C=N$)的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁;第3吸收峰则归属于亚胺基团中 N 原子的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁;在固载铜配合物微球 $[Cu(BAAP)_2]$ -CPGMA 的谱图中,上述 3 个吸收峰无实质性变化;但是在 440 nm 处,出现了配合物中配基向 $Cu(II)$ 离子的电荷转移吸收(LMCT),在 645 nm 处则出现

了 Cu 原子 d-d 跃迁所导致的在可见光区的吸收峰,这与其它席夫碱铜配合物的电子吸收光谱十分相似^[24-25]. 电子吸收光谱的数据进一步证实了两种微球的化学结构.

2.3 共催化剂在分子氧氧化苯甲醇过程中的催化特性

2.3.1 催化活性与机理 分别采用以下几种催化剂体系,按 1.3 所述进行催化氧化实验:(1)不加催化剂;(2)单独使用主催化剂 TEMPO,形成均相催化体系,但无助催化剂与之协同;(3)单独使用助催化剂 $[Cu(BAAP)_2]$ -CPGMA,即形成非均相催化体系,但无主催化剂 TEMPO 与之协同;(4)使用共催化体系 TEMPO/ $[Cu(BAAP)_2]$ -CPGMA,且 TEMPO 与铜配合物的摩尔比 1:1. 图3给出 4 种反应体系中苯甲醛产率随反应时间的变化曲线.

图3显示,不加催化剂的空白体系,基本没有反应发生;而只加有主催化剂 TEMPO 或助催化剂 $[Cu(BAAP)_2]$ -CPGMA 的体系,虽均有苯甲醛产生,但苯甲醛产率很低,可以说也基本无反应发生;当使用共催化体系 TEMPO/ $[Cu(BAAP)_2]$ -CPGMA 时,苯甲醛的产率随反应时间大幅度提高,反应 18 h,苯甲醛产率可达到 93%,充分显现出在分子氧氧化苯甲醇为苯甲醛的反应中,共催化体系 TEMPO/ $[Cu(BAAP)_2]$ -CPGMA 具有很高的催化活性,而单独使用主催化剂 TEMPO 是无效的. 因此,均相的 TEMPO 与非均相的铜配合物相结合,可在温和条件下高效地催化分子氧氧化伯醇为醛的

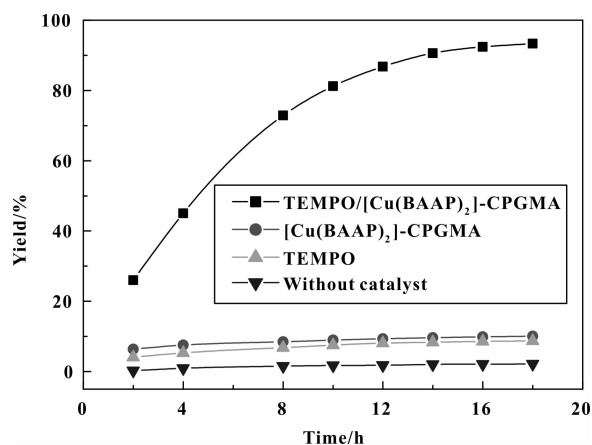


图 3 使用不同催化剂体系时苯甲醛产率随时间的变化曲线

Fig. 3 Variation curves of benzaldehyde yield with time using different catalyst systems

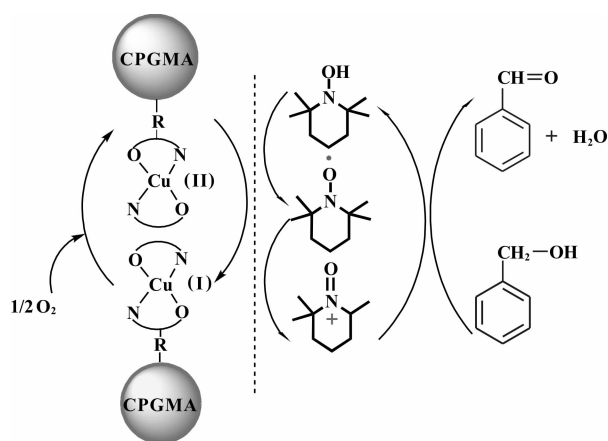
Temperature: 25 °C; Dioxygen pressure: ordinary pressure; Solvent: DMF

氧化反应.

在具有变价性过渡金属盐或金属配合物助催化剂的作用下, 氮氧自由基 TEMPO 之所以能高效、高选择性地催化分子氧氧化醇的反应, 其催化机理为: 借助于助催化剂的氧化还原性, 循环地活化分子氧, 并将其氧化性传递到 TEMPO 的单电子氧化过程, 使之转化为具有极强氧化性的氮羰基阳离子, 该氧化剂物种在温和的条件下, 从醇分子中提取氢, 从而将醇氧化为醛或酮^[26-27]. 在催化氧化循环过程中, 伴随着过渡金属变价循环, TEMPO 也不断地在其还原态 TEMPOH 与其氧化态氮羰基阳离子间进行循环转变, 使催化氧化反应持续进行. 对于本研究体系, 共催化剂 TEMPO/[Cu(BAAP)₂]-CPGMA 催化分子氧氧化苯甲醇的机理以及两催化剂物种的循环过程如图式 3 所示.

2.3.2 助催化剂与主催化剂投料比例对催化氧化反应的影响 在 1.3 所述的反应体系中, 固定助催化剂 [Cu(BAAP)₂]-CPGMA 的投加量 (1.20 g), 改变 TEMPO 的加入量, 从而改变铜配合物与 TEMPO 的摩尔比, 图 4 给出两份催化剂在不同投料比例条件下苯甲醛的产率随时间的变化曲线.

图 4 显示, 随着主催化剂 TEMPO 用量的增加, 苯甲醛产率增高. 当 TEMPO 与助催化剂的摩尔比增大至 1:1 附近时, 苯甲醛产率达最高, 反应 18 h, 苯甲醛产率约为 93.4%; 此时再继续增加 TEMPO 的用量, 产率结果变化不大. 因此, 选择助催化剂与主催化剂的适宜摩尔比为 1:1.



图式 3 共催化剂 TEMPO/[Cu(BAAP)₂]-CPGMA

催化分子氧氧化苯甲醇为苯甲醛的机理

Scheme 3 Catalytic mechanism of co-catalyst TEMPO/[Cu(BAAP)₂]-CPGMA in oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by dioxygen

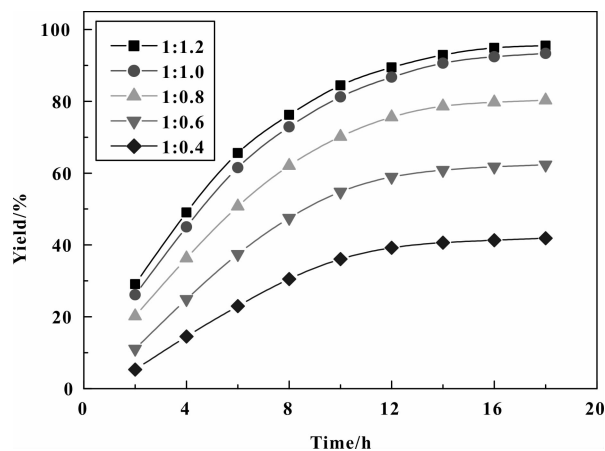


图 4 铜配合物与 TEMPO 的投料比例不同时苯甲醛产率随反应时间的变化曲线

Fig. 4 Variation curves of benzaldehyde yield with reaction time at different ratio of copper complex to TEMPO

Temperature: 25 °C; Solvent: DMF; Dioxygen pressure: ordinary pressure

2.3.3 共催化剂用量对催化氧化反应的影响 以 1:1 的摩尔比构成的共催化剂体系 TEMPO/[Cu(BAAP)₂]-CPGMA, 固定其它反应条件, 系列地改变共催化剂的用量 (质量), 进行苯甲醇的催化氧化实验, 图 5 给出共催化剂的用量不同时苯甲醛的产率随时间的变化曲线.

从图 5 中可以看出, 随着共催化剂用量的增加, 苯甲醛产率呈现增高的变化趋势, 这符合一般催化反应的规律. 但是, 当催化剂用量增高至一定

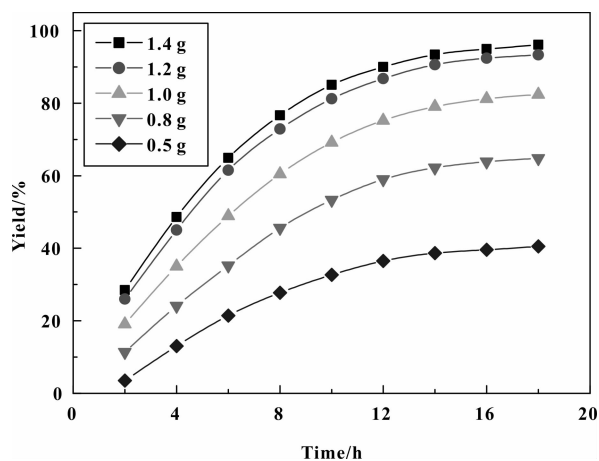


图5 共催化剂用量不同时苯甲醛产率随反应时间的变化曲线

Fig. 5 Curves of benzaldehyde yield with reaction

time at different used amount of co-catalyst

Temperature: 25 °C; Solvent: DMF;

Dioxygen pressure: ordinary pressure

量(1.2 g)时,反应 18 h,苯甲醛的产率达到 93%,此时再增大催化剂用量,苯甲醛产率的变化值已趋于很小,故本研究选择此量为适宜的共催化用量。

2.4 催化剂的循环使用性能

按 1.3 步骤分离并处理微球 $[\text{Cu}(\text{BAAP})_2]$ -CPGMA,与 TEMPO 再形成共催化体系,进行重复使用,图 6 给出了循环使用过程中(每次反应 18 h)反应体系中苯甲醛产率的变化情况。可以看到,在 6 次循环实验中,第 2 次重复使用时催化剂的活性有较大程度的下降(苯甲醛产率从 93.4% 下降至 87.5%),可能的原因是少量铜配合物的脱落(但微球 $[\text{Cu}(\text{BAAP})_2]$ -CPGMA 的颜色依然保持深蓝色),或者吸附铜的脱落,致使主催化剂与助催化剂的摩尔比例不当,导致共催化剂活性有所降低。在其余的 4 次循环使用过程中,苯甲醛产率均能稳定在 85% 附近。因此,我们制备的助催化剂固化席夫碱铜配合物 $[\text{Cu}(\text{BAAP})_2]$ -CPGMA 较为稳定,具有良好的重复使用性能。

3 结论

我们以聚甲基丙烯酸缩水甘油酯交联微球固载的席夫碱铜配合物为助催化剂,与氮氧自由基 TEMPO 构成共催化剂体系。该共催化剂 TEMPO/ $[\text{Cu}(\text{BAAP})_2]$ -CPGMA 在分子氧氧化苯甲醇的催化氧化反应中呈现出良好的催化性能:催化选择性强(苯甲醛为唯一产物),催化活性高(苯甲醛转化

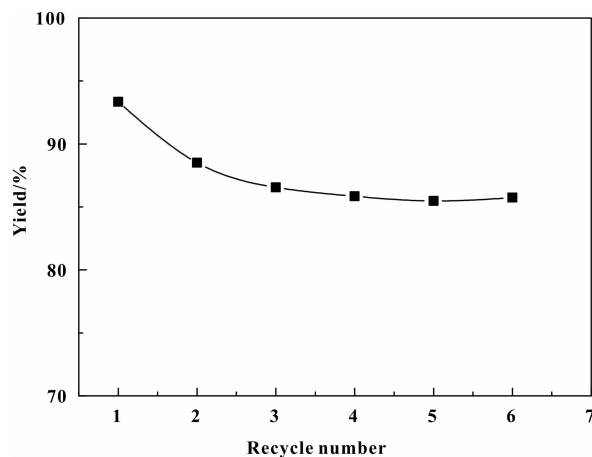


图6 循环使用次数对催化剂活性的影响

Fig. 6 Effect of cycle number on catalyst activity

率高达 93%);循环使用性能良好。研究结果表明,单独的氮氧自由基 TEMPO 几乎没有催化活性,只有与助催化剂配合,才能产生某一氮羰基阳离子,使苯甲醇在温和条件下(室温、使用常压下的分子氧)高效地转变为苯甲醛。在苯甲醇的催化氧化过程中,主-助催化剂适宜的摩尔投料比为 1:1;且对于确定的反应体系,共催化剂有一适宜的投加用量。

参考文献:

- [1] Hu Z-Z, Kerton F M. Room temperature aerobic oxidation of alcohols using CuBr_2 with TEMPO and a tetradentate polymer based pyridyl-imine ligand [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, **413/414**: 332-339.
- [2] Wang X-L, Liang X-M. Aerobic oxidation of alcohols to carbonyl compounds catalyzed by $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/4\text{-OH-TEMPO}$ under mild conditions [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2008, **29**: 935-939.
- [3] Liu L, Ji L-Y, Wei Y-Y. Base promoted aerobic oxidation of alcohols to corresponding aldehydes or ketones catalyzed by CuCl/TEMPO [J]. *Catalysis Communications*, 2008, **9**: 1379-1382.
- [4] Liu J-X, Ma S-M. Room temperature $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{TEMPO}/\text{NaCl}$ -catalyzed aerobic oxidation of homopropargylic alcohols [J]. *Tetrahedron*, 2013, **69**: 10161-10167.
- [5] Hu Dong-cheng(胡东成), Li Gui-xian(李贵贤), Wang Xiao-ning(王晓宁), et al. Study of selective oxidation of benzylalcohol to benzaldehyde over metalsubstituted the lacunary dawson-type molybdotungstophosphoric compounds [J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*,

- 2007, **21**: 324–328.
- [6] Zhang Cheng-ming(张成明), Sun Kun-peng(孙鲲鹏), Xu Xian-lun(徐贤伦). Preparation of CuMn-containing hydrotalcites and its solvent-free catalytic oxidation of benzylalcohol [J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 2010, **24**: 304–308.
- [7] Herath A C, Becker J Y. 2,2,6,6-Tetramethyl piperidine-1-oxyl (TEMPO)-mediated catalytic oxidation of benzyl alcohol in acetonitrile and ionic liquid 1-butyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate [BMIm][PF₆]: Kinetic analysis [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, **53**: 4324–4330.
- [8] Brunel D, Fajula F, Nagy J B, *et al.* Comparison of two MCM-41 grafted TEMPO catalysts in selective alcohol oxidation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, **213**: 73–82.
- [9] Shang Jie(尚洁), Zhao Wen-jun(赵文军), Wang Xu(王旭), *et al.* Iodine-catalyzed aerobic oxidation of alcohols to corresponding aldehydes or ketones in acetic acid [J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 2010, **24**: 406–410.
- [10] Cecchetto A, Fontana F, Minisci F, Recupero F. Efficient Mn-Cu and Mn-Co-TEMPO-catalysed oxidation of alcohols into aldehydes and ketones by oxygen under mild conditions [J]. *Tetrahedron Letters*, 2001, **42**: 6651–6653.
- [11] Yan Y-T, Tong X-L, Wang K-X, Bai X-Q. Highly efficient and selective aerobic oxidation of alcohols in aqueous media by TEMPO-containing catalytic systems [J]. *Catalysis Communications*, 2014, **43**: 112–115.
- [12] Benaglia M, Puglisi A, Holczknecht O, *et al.* Aerobic oxidation of alcohols to carbonyl compounds mediated by poly(ethylene glycol)-supported TEMPO radicals [J]. *Tetrahedron*, 2005, **61**: 12058–12064.
- [13] Wang L-y, Li J, Zhao X-p, *et al.* An efficient and scalable room temperature aerobic alcohol oxidation catalyzed by iron chloride hexahydrate/mesoporous silica supported TEMPO [J]. *Tetrahedron*, 2013, **69**: 6041–6045.
- [14] Guo Y-C, Zhao J-F, Xu J-X, *et al.* Aerobic oxidation of benzyl alcohol catalyzed by Cu-Mn Mixed oxides and 2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl-1-oxyl [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2007, **16**: 210–212.
- [15] Yang G-Y, Ma J-P, Wang W, *et al.* Heterogeneous Cu-Mn oxides mediate efficiently TEMPO-catalyzed aerobic oxidation of alcohols [J]. *Catalysis Letters*, 2006, **112**: 83–87.
- [16] Gupta K C, Sutar A K. Catalytic activities of schiff base transition metal complexes [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2008, **252**: 1420–1450.
- [17] Monfared H H, Bikas R, Mayer P. Homogeneous green catalysts for olefin oxidation by mono oxovanadium (V) complexes of hydrazone Schiff base ligands [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2010, **363**: 2574–2583.
- [18] Salavati-Niasari M, Badiei A, Saberyan K. Oxovanadium (IV) salophen complex covalently anchored to multi-wall carbon nanotubes (MWNTs) as heterogeneous catalyst for oxidation of cyclooctene [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **173**: 651–658.
- [19] Monfared H H, Kheirabadi S, Lalami N A, Mayer P. Dioxo- and oxovanadium (V) complexes of biomimetic hydrazone ONO and NNS donor ligands: Synthesis, crystal structure and catalytic reactivity [J]. *Polyhedron*, 2011, **30**: 1375–1384.
- [20] Wang Xiao-li(王晓丽), Wu Gong-de(吴功德), Ding Ke-qiang(丁克强), *et al.* Selective oxidation of benzyl alcohol over the immobilized schiff base complex: effect of preparation parameters on its structure and catalytic performance [J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 2011, **25**: 308–315.
- [21] Zhao Jing(赵婧), Gao Bao-jiao(高保娇). Surface-chemical modification of crosslinked microspheres GMA / MMA and immobilization of porphyrin [J]. *Chemistry (化学通报)*, 2010, **01**: 37–43.
- [22] Ding Hao(丁浩), Gao Bao-jiao(高保娇), Cheng Wei(程伟). Studies on characters of catalytic asymmetric epoxidation of styrene by new polymer-immobilized chiral salen Mn(III) complex [J]. *J Mol Catal (China) (分子催化)*, 2013, **27**(2): 115–123.
- [23] Li Yan-fen(李艳飞), Gao Bao-jiao(高保娇), Yu Yi-ling(余依玲). Preparation of N, N-bidentate schiff base-type oxovanadium (IV) complex immobilized on CPS microspheres and catalytic property in oxidation of ethylbenzene by molecular oxygen [J]. *J Mol Catal (China) (分子催化)*, 2013, **27**(3): 271–278.
- [24] Cerchiaro G, Micke G A, Tavares M F M, *et al.* Kinetic studies of carbohydrate oxidation catalyzed by novel isatin-schiff base copper(II) complexes [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, **221**: 29–39.
- [25] Singh B K, Rajour H K, Prakash A. Synthesis, characterization and biological activity of transition metal complexes with schiff bases derived from 2-nitrobenzaldehyde with glycine and methionine [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2012, **94**: 143–151.
- [26] Liaigre D, Breton T, Belgsir E M. Kinetic and selectivity

control of TEMPO electro-mediated oxidation of alcohols [J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, **7**: 312–316.

[27] Tsubokawa N, Kimoto T, Endo T. Oxidation of alcohols

with copper(II) salts mediated by nitroxyl radicals immobilized on ultrafine silica and ferrite surface [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1995, **101**: 45–50.

Catalytic Property of Co-catalyst of TEMPO/Immobilized Schiff Base Copper Complex in Oxidation of Benzyl Alcohol by Molecular Oxygen

YU Yi-ling, GAO Bao-jiao, LI Yan-fei, ZHANG Ting-ting

(Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Benzaldehyde (BA) was first bonded on crosslinked poly(glycidyl methacrylate) microspheres, CPGMA microspheres, and then the reaction of the bonded BA with ortho-aminophenol (AP) was allowed carried out, resulting in the Bidentate Schiff base ligand-immobilized microspheres, BAAP-CPGMA microspheres. And then through the coordination reaction of BAAP-CPGMA microspheres with copper salt, the Schiff base copper complex-immobilized microspheres, $[\text{Cu}(\text{BAAP})_2]$ -CPGMA microspheres were obtained. A combination catalyst of 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine nitroxide (TEMPO) free radical and $[\text{Cu}(\text{BAAP})_2]$ -CPGMA microspheres as heterogeneous co-catalyst was constituted, and this combinatorial catalyst was used in the oxidation reaction of benzyl alcohol by molecular oxygen. The catalytic activity of this combinatorial catalyst was examined and the catalytic mechanism was researched. The experimental results show that the combinatorial catalyst consisting of the homogeneous main catalyst TEMPO and the heterogeneous co-catalyst $[\text{Cu}(\text{BAAP})_2]$ -CPGMA can efficiently catalyze the oxidation reaction of benzyl alcohol by molecular oxygen under mild conditions including at room temperature and at normal pressure for oxygen, and benzyl alcohol is transformed to benzaldehyde with 100% selectivity and with a yield of 93%. Furthermore, the combinatorial catalyst has excellent cycle and reuse property.

Key words: nitroxide free radical; schiff base copper complex; immobilization; poly(glycidyl methacrylate); alcohol oxidation; molecular oxygen