

# 交联聚苯乙烯微球固载 2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧 自由基的催化氧化性能与机理

董婷婷 毕丛丛 高保娇\*

(中北大学化学工程系 太原 030051)

**摘要** 将交联聚苯乙烯(CPS)微球表面固载有 2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基(TEMPO)的非均相催化剂微球(TEMPO/CPS)与过渡金属盐相结合,构成复合催化体系,用于分子氧对肉桂醇的氧化过程的研究。分别采用高价金属离子氧化性比硝酸根  $\text{NO}_3^-$  更弱和更强的两类过渡金属盐为助催化剂,与微球 TEMPO/CPS 构成组合催化剂,深入探索研究了其催化性能与催化机理。研究表明,几种过渡金属盐(如 Fe、Cu、Mn、Co 盐)与微球 TEMPO/CPS 形成的复合催化剂,可有效地催化分子氧对肉桂醇的氧化过程,将其转化为唯一的产物肉桂醛。以过渡金属硝酸盐为助催化剂,当硝酸盐结构中对应有高价态(氧化态)金属离子的氧化性比  $\text{NO}_3^-$  离子弱时(如  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  与  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ),正负离子共同发挥助催化作用;当硝酸盐结构中对应有高价态(氧化态)金属离子的氧化性比  $\text{NO}_3^-$  离子强时,比如  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  与  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  对应的  $\text{Co}(\text{III})$  与  $\text{Mn}(\text{III})$  离子,金属离子单独发挥助催化作用, $\text{NO}_3^-$  离子不起作用。实验结果表明,对于肉桂醇的分子氧催化氧化,在几种过渡金属盐中, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  作为最适宜的助催化剂,温和条件下(55 °C、常压  $\text{O}_2$ ),可高效地将肉桂醇转化为肉桂醛,转化率为 92%。

**关键词** 四甲基哌啶氮氧自由基;非均相催化剂;肉桂醇;分子氧氧化;催化氧化

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)09-1017-09

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.09.150452

无论是实验室研究还是在有机合成工业中,将醇选择性地氧化为相应的羰基化合物均是最重要的官能团转变过程之一<sup>[1-2]</sup>。为实现此类转变,研究者们提出了多种方法,但是,许多方法或者反应条件苛刻,或者产生大量污染环境的排放物<sup>[3-4]</sup>。近年来,在有效催化剂作用下,采用环境友好型氧化剂,如分子氧、空气及过氧化氢,在温和条件下实现醇的羰基化转变受到了广泛的关注<sup>[5-8]</sup>。在若干种分子氧催化氧化体系中,以有机化合物 2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基(TEMPO)为主催化剂的催化体系,不仅催化氧化效率高、反应条件温和,而且由于 TEMPO 是一种很强的自由基链反应抑制剂,可阻止氧化反应中其它副反应的发生,因此其催化的醇氧化反应具有高度的选择性<sup>[9-10]</sup>。目前,TEMPO 及其衍生物与过渡金属盐的复合催化体系催化醇类物质的分子氧氧化得到了广泛研究<sup>[11-12]</sup>。

但遗憾的是,目前使用的 TEMPO 催化剂多为均相催化剂,虽然具有催化活性高的优点,但也存在催化剂难以回收与难以循环使用以及产物体系分离困难等缺点,严重影响合成效率。因此,需要大力发展非均相的 TEMPO 催化剂,即设法将 TEMPO 固载于固体载体上,在均相助催化剂配合下,绿色高效地实现醇类物质的催化氧化。目前,以无机微粒和聚合物微球为载体的非均相 TEMPO 催化剂虽已有一些研究,但见诸报道的研究还比较少。比如,Wang 等<sup>[12]</sup>在介孔二氧化硅表面固载了 TEMPO,并偶合氯化铁用于醇的分子氧催化氧化过程;Gilhespy 等<sup>[13]</sup>采用纤维聚合物载体固载了 TEMPO,分别以分子氧、空气以及次氯酸钠为氧化剂,实施了醇的催化氧化;Wang 等<sup>[14]</sup>以氯甲基聚苯乙烯与二乙烯基苯合成了磁性纳米聚合物微球,固载的 TEMPO 用于丙三醇的氧化制备二羟基丙酮;Benaglia 等<sup>[15]</sup>用聚乙二醇固

2015-12-17 收稿,2016-02-16 修回,2016-03-28 接受

山西省青年科学基金资助项目(2014021015-1)

通讯联系人:高保娇,教授;Tel:0351-6273347; Fax:0351-3922118; E-mail:gaobaojiao@126.com;研究方向:功能高分子材料的化学与物理

载 TEMPO,用于醇的氧化。我们曾以微米级交联甲基丙烯酸缩水甘油酯聚合物微球为载体,通过开环反应将 TEMPO 键合于聚合物微球表面,制得了固载化 TEMPO,并将固体催化剂分别用于苯甲醇及环己醇的分子氧催化氧化过程,将两种底物高效地氧化为苯甲醛和环己酮<sup>[16-17]</sup>。在聚合物微球载体中,交联聚苯乙烯(CPS)微球由于其成本低廉、易于进行化学修饰、具有良好的力学性能与热稳定性,是一种广为使用的载体物质<sup>[18]</sup>。在前期的研究中,以 CPS 微球为基质,以氯丁酰氯为试剂,通过 Friedel-Crafts 酰基化与亲核取代两步大分子反应,简捷高效地将 TEMPO 固载于 CPS 微球表面,制得了固体催化剂 TEMPO/CPS<sup>[19]</sup>。然而报道中使用的前驱体为对氯甲基苯乙烯,制备固体催化剂的成本较高<sup>[20]</sup>。

肉桂醛作为一种烯丙基芳香醛,在精细有机合成中是一种重要的有机中间体,而且其本身在农药、香料及食品制品中就是一种重要的添加剂<sup>[21-22]</sup>,因此,直接采用分子氧将肉桂醇氧化为肉桂醛,绿色化获得肉桂醛的合成路线备受关注,不过目前使用的催化剂多为负载的贵金属 Pd 或 Au 等非均相催化剂,即以贵金属为活性催化组分<sup>[23-24]</sup>。关于以过渡金属盐作为 TEMPO 助催化剂的研究,特别对于催化氧化机理,研究者们只是针对各自具体的催化体系对催化氧化机理进行了一般性的零碎分析<sup>[23-24]</sup>,未见有深入的、系统性的理论性探讨研究<sup>[15,23-25]</sup>。

本文将 TEMPO/CPS 非均相催化剂与过渡金属盐组合为复合催化剂,用于肉桂醇的分子氧氧化过程,将肉桂醇高效地转化为肉桂醛。为探讨反应机理及优化反应条件,考察了助催化剂的种类、溶剂性质、主催化剂与助催化剂配比以及催化剂用量等因素对分子氧催化氧化肉桂醇反应的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

交联聚苯乙烯微球(CPS,常州市腾龙化工有限公司),简称白球,交联度为 4%,粒径为 0.32 ~ 0.45 mm;氯丁酰氯(CBC)(分析纯,上海萨恩化学技术有限公司);无水三氯化铝(分析纯,天津市光复精细化工研究所);4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基(4-OH-TEMPO,分析纯,上海科瑞迪化学有限公司);*N,N*-二甲基甲酰胺(分析纯,天津市博迪化工有限公司);肉桂醇(分析纯,上海麦格林生化科技有限公司);乙酸乙酯(EA,分析纯,西陇化工股份有限公司);其它试剂均为市售分析纯化学试剂。

1700 型傅里叶红外光谱仪(FTIR,美国 Perkin-Elmer 公司);438VP 型扫描电子显微镜(SEM,英国 LEO 公司);UltiMate 3000 型高效液相色谱仪(美国 Dionex 公司,C18 色谱柱);WGR-1 氧弹式量热计(湖南长沙仪器厂);UV-2602 型紫外/可见分光光度计(上海尤尼柯公司)。

### 1.2 催化剂微球的制备与表征

按照参照文献<sup>[19]</sup>方法制备催化剂微球 TEMPO/CPS。佛尔哈德-氧弹燃烧法测得微球表面 TEMPO 基团的固载量为 1.78 mmol/g。

### 1.3 肉桂醇的催化氧化实验

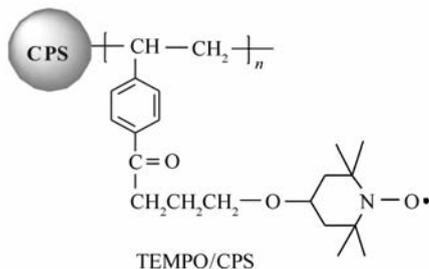
称取 1.0 g 的催化剂微球 TEMPO/CPS,置于装有电动搅拌与温度计的 100 mL 四口瓶中,加入 50 mL 溶剂乙酸乙酯,使微球充分溶胀 12 h 后,再加入 0.287 g 的助催化剂  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  及 2.0 g 底物肉桂醇,升温至 55 °C,以固定的流速(15 mL/min)通入  $\text{O}_2$ (气体流量计控制),恒温下,反应 30 h。反应过程中,间隔一定时间取样,用高效液相色谱分析产物组成,液相色谱分析结果表明,产物的色谱峰中除反应物肉桂醇的峰外,只有肉桂醛的峰,说明肉桂醛是唯一产物<sup>[26]</sup>。根据液相色谱数据计算肉桂醇的转化率(即为肉桂醛的得率)。反应结束后,抽滤,收集催化剂微球,用无水乙醇多次洗涤,至滤液中没有底物肉桂醇和产物肉桂醛的存在(用紫外分光光度法检测),再用氨水浸泡,除去催化剂表面附着的助催化剂,蒸馏水洗涤后真空干燥,储存,以备循环使用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂微球 TEMPO/CPS 的化学结构

以 CPS 微球为基质,通过两步大分子反应,简捷高效地制得了固载有 TEMPO 基团的催化剂微球

TEMPO/CPS,该催化剂微球的化学结构如 Scheme 1 所示<sup>[19]</sup>。



Scheme 1 Chemical structure of catalyst microspheres TEMPO/CPS

## 2.2 微球 TEMPO/CPS 的催化活性

以微球 TEMPO/CPS 为主催化剂,并分别采用两种不同的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 助催化剂,构成共催化体系,以分子氧为氧化剂,按 1.3 小节所述步骤对肉桂醇实施催化氧化实验。分别在 4 种体系中进行氧化试验: i) 不加催化剂; ii) 单独使用主催化剂 TEMPO/CPS; iii) 单独使用助催化剂 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 或 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ; iv) 使用组合催化剂 TEMPO/CPS +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 或 TEMPO/CPS +  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 。图 1 给出了分别采用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 与 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 为助催化剂时,各种氧化体系中肉桂醇的转化率随时间的变化曲线。

由图 1 可以看出,前 3 种体系肉桂醇的转化率随着时间几乎不发生变化,表明氧化反应未发生或反应程度很低。当使用组合催化剂 TEMPO/CPS +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 或 TEMPO/CPS +  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 时,肉桂醇的转化率随反应时间的延长不断提高,当反应到 30 h 时,肉桂醇的转化率分别达到 92% 和 41%。显然,固载化微球 TEMPO/CPS 与过渡金属盐构成的组合催化剂,在分子氧氧化肉桂醇过程中表现出良好的催化活性,尤其是 TEMPO/CPS +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 体系,催化活性很高。

## 2.3 不同助催化剂的作用与两种类型的催化氧化机理

对于氮氧自由基 TEMPO 可高效、高选择性地实现醇的催化氧化,目前普遍认同的催化机理是氮羰基阳离子氧化历程,是一种非自由基反应机理:借助于助催化剂的氧化还原性,TEMPO 发生单电子氧化过程,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,从底物分子中提取氢,从而将醇类物质氧化为相应的羰基化合物<sup>[21-22]</sup>。

但对于使用过渡金属盐为助催化剂的催化氧化体系,本研究发现,过渡金属盐的种类不同,催化氧化机理有所不同。在分子氧氧化肉桂醇的过程中,以 TEMPO/CPS 为主催化剂,分别采用了以下两组高价态(氧化态)氧化性不同的过渡金属盐助催化剂: i) 使用高价态(氧化态)离子氧化性较低的 Fe 盐( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 或 $\text{FeCl}_3$ )与 Cu 盐( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{CuCl}_2$ ); ii) 使用高价态(氧化态)离子氧化性高的 Co 盐(起始物为 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ ,对应的高价态金属离子为 Co(III))与 Mn 盐(起始物为 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ ,对应的高价态金属离子为 Mn(III))。图 2A 与图 2B 分别给出使用两组助催化剂时,各体系中肉桂醇的转化率随时间的变化曲线。

2.3.1 使用高价态金属离子氧化性较弱的过渡金属盐时的情况 两组过渡金属盐的高价态离子的氧化能力可由标准电极电势衡量,电对的电极电势越大,其氧化态(高价态)的氧化性越强。表 1 列出了相关氧化-还原电对的电极电势,表 1 中清楚显示 Fe(III)与 Cu(II)离子的氧化性较低;而 Co(III)与

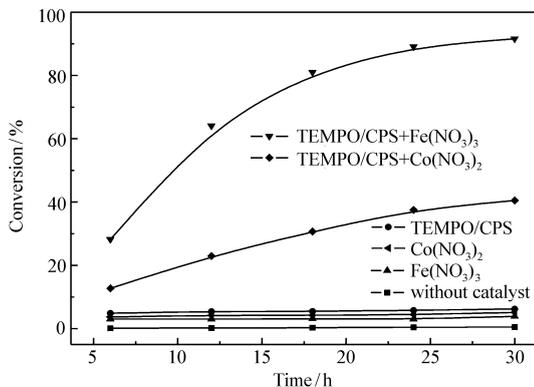


图 1 以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 或 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 为助催化剂时不同体系中肉桂醇转化率随时间的变化曲线

Fig. 1 Variation of cinnamyl alcohol conversion with time in different systems with  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  or  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  as co-catalyst

Temperature: 55 °C; solvent: EA

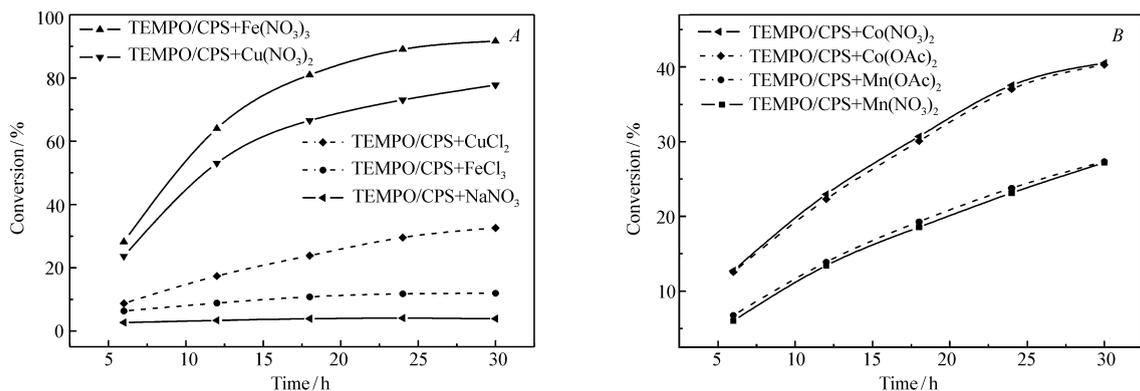


图 2 不同助催化剂时不同体系中肉桂醇转化率随时间的变化曲线

Fig. 2 Conversion curve of cinnamyl alcohol in different systems

A. Fe salt plus Cu salt; B. Co salt plus Mn salt. Temperature: 55 °C; solvent: EA

Mn(III) 离子的氧化性较高, 尤其是 Co(III) 离子具有强氧化性; 而硝酸根  $\text{NO}_3^-$  离子的氧化性则居中。

表 1 相关氧化还原电对的标准电极电势

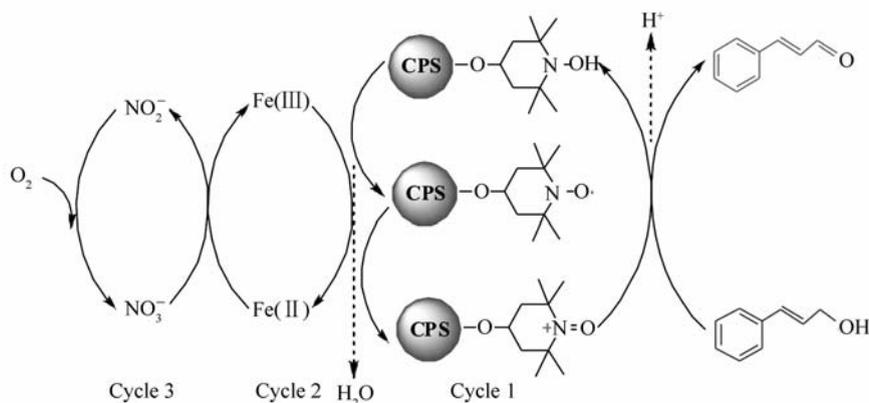
Table 1 Standard electrode potential of relevant redox couples

No.	Electrode reaction	$\varphi^\ominus/\text{V}$
1	$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0.149
2	$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771
3	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.940
4	$\text{Mn}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	1.510
5	$\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	1.840

如图 2A 所示, 使用 TEMPO/CPS +  $\text{FeCl}_3$  或 TEMPO/CPS +  $\text{NaNO}_3$  的体系, 几乎没有催化活性, 说明单独的 Fe(III) 离子和单独的  $\text{NO}_3^-$  离子均没有助催化活性; 但是, TEMPO/CPS +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  体系却表现出很高的催化活性。此实验事实充分说明  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  中的正负离子 2 种物种结合起来, 便会发挥助催化剂的作用, 换言之, 助催化剂  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  结构中的 2 种物种同时发挥助催化作用(见 Scheme 2)。助催化剂  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  与之类似: TEMPO/CPS +  $\text{CuCl}_2$  体系虽具有一定的催化活性, 但活性很低, 说明单独的 Cu(II) 离子活性很低; 而单独的  $\text{NO}_3^-$  离子没有催化活性(同上); 但是 TEMPO/CPS +  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  体系却表现出很高的催化活性。此实验事实也充分说明, 将 Cu(II) 离子与  $\text{NO}_3^-$  离子结合可以发挥助催化剂的作用, 与  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  类似, 助催化剂  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  结构中的 2 种离子物种也是同时发挥作用的。总之, 对于 Fe 盐与 Cu 盐,  $\text{NO}_3^-$  离子在醇类物质的分子氧化过程产生助催化活性。以 TEMPO/CPS +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  体系为例, Scheme 2 给出催化氧化机理。

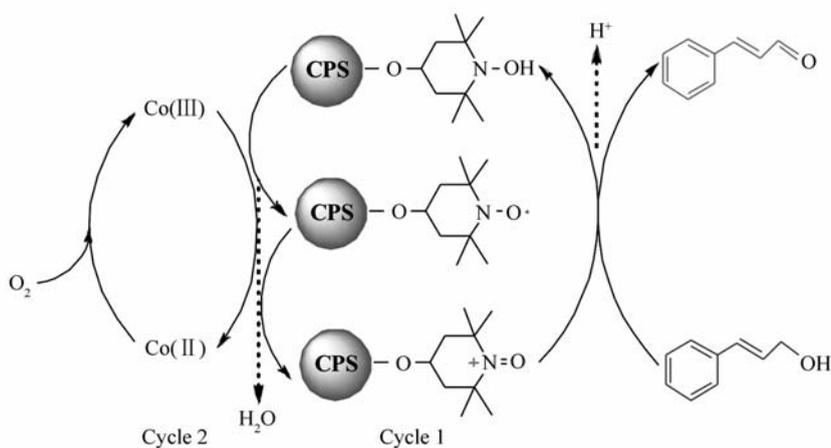
在肉桂醇的催化氧化过程中, 在 Fe(III) 离子的氧化作用下, 固载化的 TEMPO 发生单电子氧化过程, 转化为具有极强氧化性的氮羰基阳离子, 该氧化剂物种从肉桂醇分子中提取氢, 将其氧化为肉桂醛, 并使固载化催化剂还原到 TEMPOH/CPS 的形式, 而 Fe(III) 离子被还原为低价形式 Fe(II); 与此同时, 由于硝酸根  $\text{NO}_3^-$  离子的氧化性强于 Fe(III) 离子, 故可使与 Fe(III) 离子对应的还原态 Fe(II) 得以氧化, 再转变为 Fe(III), 而  $\text{NO}_3^-$  离子被还原为亚硝酸根离子  $\text{NO}_2^-$ ; 分子氧又使  $\text{NO}_2^-$  离子得以氧化, 使之恢复至  $\text{NO}_3^-$  离子。上述 3 个氧化-还原循环(见 Scheme 2) 不断地重复进行, 从而使肉桂醇持续不断地转化为肉桂醛。TEMPO/CPS +  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  体系同样遵循上述机理, 相比之下,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  的助催化效果好于  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , 故本研究选择  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  为适宜的助催化剂。

2.3.2 使用高价态金属离子氧化性较强的过渡金属盐时的情况 如图 2B 所示, 使用 TEMPO/CPS +  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  体系与使用 TEMPO/CPS +  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  体系的催化效果几乎相同; 使用 TEMPO/CPS +  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  体系与使用  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$  体系的催化效果几乎相同。表明对于上述几种过渡金属盐, 起催化

Scheme 2 Catalytic oxidation mechanism of the combination of TEMPO/CPS and  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 

作用的是金属离子,阴离子不起助催化作用,即便是硝酸根  $\text{NO}_3^-$  离子,也是无助催化作用的,这是由相关氧化-还原电对的氧化还原能力所决定的。以 TEMPO/CPS +  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  体系为例, Scheme 3 给出催化氧化机理。

在肉桂醇的催化氧化过程中,在分子氧的氧化作用下,  $\text{Co}(\text{II})$  离子被氧化为  $\text{Co}(\text{III})$  离子 ( $\text{Co}(\text{III})$  离子不稳定,可能与底物结合为配合物形式),在其氧化作用下, TEMPO 发生单电子氧化过程,转化为极具氧化性的氮氧基阳离子,该氧化剂物种从肉桂醇分子中提取氢,将其氧化为肉桂醛,并使固载化催化剂还原到 TEMPOH/CPS 的形式,同时  $\text{Co}(\text{III})$  离子被还原为低价形式  $\text{Co}(\text{II})$ ,此时虽然体系中有  $\text{NO}_3^-$  离子,由于  $\text{NO}_3^-$  离子的氧化性比  $\text{Co}(\text{III})$  要弱(见表1),故  $\text{NO}_3^-$  离子不能氧化其对应的还原态  $\text{Co}(\text{II})$ ,即  $\text{NO}_3^-$  离子不会发生作用,而是由分子氧再次将  $\text{Co}(\text{II})$  氧化为  $\text{Co}(\text{III})$  离子(仍以配合物形式存在)。上述2个氧化-还原循环(见 Scheme 3)不断地重复进行,从而使肉桂醇持续不断地将肉桂醇转化为肉桂醛。TEMPO/CPS + Mn 盐体系也应遵循上述机理,不过由图 2B 看出, TEMPO/CPS + Co 盐体系的催化效果好于 TEMPO/CPS + Mn 盐体系,这与表1中所显示的  $\text{Co}(\text{III})$  离子的氧化性高于  $\text{Mn}(\text{III})$  离子的规律相吻合。

Scheme 3 Catalytic oxidation mechanism of the combination of TEMPO/CPS and  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 

比较图 2A 与图 2B,以  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  与  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  为助催化剂时,反应 30 h,肉桂醇的转化率分别为 92% 与 78%,而以  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  与  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  (或  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  与  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ ) 为助催化剂时,相同条件下,肉桂醇的转化率分别为 41% 与 27%。因此,对于本研究体系(分子氧氧化肉桂醇为肉桂醛),正负离子物种共同起作用的过渡金属盐,其助催化效果要明显好于那些由强氧化性金属离子单独起作用的过渡金属盐,故本研究选择  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  为适宜的助催化剂。

总之,对于以 TEMPO 为主催化剂的分子氧催化氧化体系,通过深入的对比实验,对过渡金属盐助催化剂的助催化性能有了新的发现与认识,并利用相关电对的电极电势(即氧化-还原性能)给予了准确的解释:i)以过渡金属硝酸盐为助催化剂时,当硝酸盐结构中对应的高价态(氧化态)金属离子的氧化能力比  $\text{NO}_3^-$  离子弱时,如  $\text{Fe(III)}$  与  $\text{Cu(II)}$  离子,该硝酸盐结构中的金属离子与  $\text{NO}_3^-$  离子共同发挥助催化作用;ii)当过渡金属硝酸盐结构中对应的高价态(氧化态)金属离子的氧化能力比  $\text{NO}_3^-$  离子强时,比如  $\text{Co(III)}$  与  $\text{Mn(III)}$  离子,该硝酸盐结构中的金属离子单独发挥助催化作用,负离子  $\text{NO}_3^-$  不起作用;iii)当以非硝酸盐作为助催化剂时,若盐结构中对应的高价态(氧化态)金属离子的氧化性很强时,如  $\text{Co(OAc)}_2$  与  $\text{Mn(OAc)}_2$  对应的  $\text{Co(III)}$  与  $\text{Mn(III)}$  离子,金属离子亦可单独发挥助催化作用。

## 2.4 主要因素对肉桂醇催化氧化过程的影响

2.4.1 溶剂的选择 作为极性有机物的乙腈和乙酸被广泛用作为氧化反应的溶剂<sup>[26-27]</sup>。本研究先使用这两种的溶剂进行了初步的考察,发现以乙酸为溶剂时,体系中有副产物产生,可能与乙酸与肉桂醇之间的酯化反应有关。于是又以乙酸乙酯为溶剂,进行了氧化实验,发现与乙腈体系相同,肉桂醛是唯一的产物。图 3 给出采用组合催化剂 TEMPO/CPS +  $\text{Fe(NO}_3)_3$  并分别以乙腈与乙酸乙酯为溶剂时,肉桂醇转化率随时间的变化曲线。在相同反应条件下,反应 30 h,在以乙酸乙酯和乙腈为溶剂的催化体系下,肉桂醇的转化率分别为 92% 和 45%。其主要原因在于助催化剂  $\text{Fe(NO}_3)_3$  在乙酸乙酯中的溶解性能要优于其在乙腈中的溶解性;与乙腈相比较,乙酸乙酯对微球 TEMPO/CPS 具有一定的溶胀性能,有利于 TEMPO 基团发挥作用。因此,本研究选择乙酸乙酯作为反应溶剂。

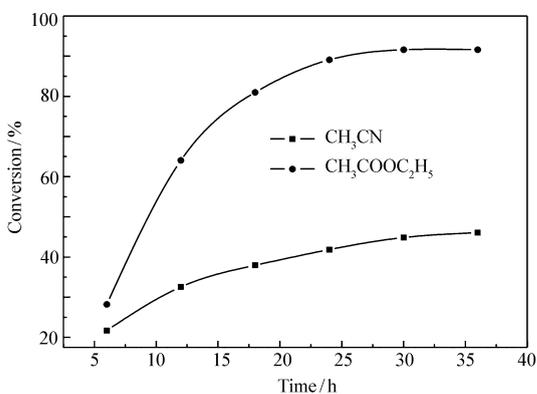


图 3 在两种不同溶剂中肉桂醇转化率随时间的变化曲线

Fig. 3 Variation of cinnamyl alcohol conversion with time in two different solvents

Temperature: 55 °C;  $n(\text{TEMPO}):n(\text{Fe(NO}_3)_3) = 1:1.2$

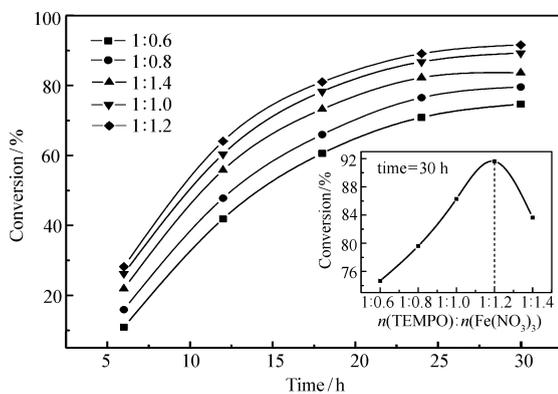


图 4  $\text{Fe(NO}_3)_3$  用量不同时肉桂醇转化率随反应时间的变化曲线

Fig. 4 Variation of cinnamyl alcohol conversion with time with different added amounts of  $\text{Fe(NO}_3)_3$

Temperature: 55 °C; solvent: EA

2.4.2 助催化剂  $\text{Fe(NO}_3)_3$  用量的影响 固定主催化剂 TEMPO/CPS 的投加量,改变助催化剂  $\text{Fe(NO}_3)_3$  的用量,实施肉桂醇的氧化反应,图 4 给出助催化剂  $\text{Fe(NO}_3)_3$  投加量不同时(以固载的 TEMPO 与  $\text{Fe(NO}_3)_3$  的摩尔比表示),肉桂醇转化率随反应时间的变化曲线。在反应温度 30 h 时,各反应体系中肉桂醇转化率与  $\text{Fe(NO}_3)_3$  投料量之间的关系曲线如图 4 中插图。随着助催化剂  $\text{Fe(NO}_3)_3$  用量的增加,肉桂醇转化率呈现先增高后降低的变化规律,当  $n(\text{TEMPO}):n(\text{Fe(NO}_3)_3) = 1:1.2$ ,肉桂醇具有最高的转化率。因此,在本研究体系中,选择  $n(\text{TEMPO}):n(\text{Fe(NO}_3)_3) = 1:1.2$  为适宜的助催化剂  $\text{Fe(NO}_3)_3$  的投加量。

2.4.3 温度的影响 固定催化氧化反应的其它反应条件,改变反应温度,在不同温度下实施肉桂醇的氧化反应,图 5 给出不同温度下肉桂醇转化率随反应时间的变化曲线。结果表明,随反应温度的升高肉桂醇的转化率不断增大,这是动力学因素在起作用,温度升高,反应速度加快。当温度升至 55 °C 后,相同反应时间内,肉桂醇转化率的变化程度已变得很小,故本研究选择 55 °C 为适宜的反应温度,在此温度

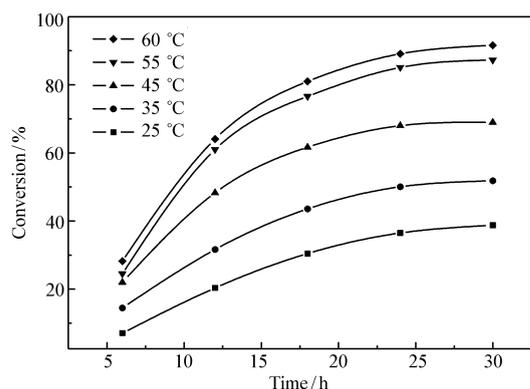


图5 不同温度下肉桂醇的转化率随时间的变化曲线  
Fig. 5 Variation of cinnamyl alcohol conversion with time at different temperatures

Solvent: EA;  $n(\text{TEMPO}) : n(\text{co-catalyst}) = 1 : 1.2$ ; Immobilized TEMPO molar ratio of substrate: 11%

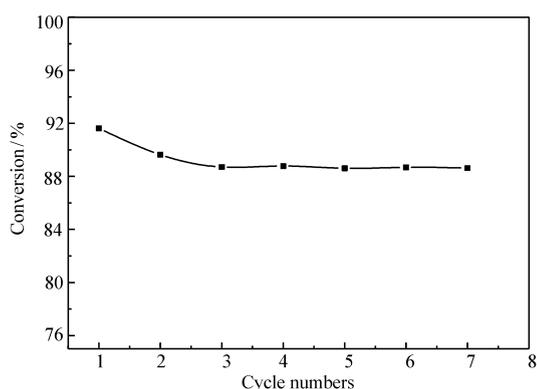


图6 循环使用次数对催化剂活性的影响  
Fig. 6 Effect of cycle number on catalyst activity

下反应 30 h, 肉桂醇的转化率可达到 92%, 且肉桂醛为唯一产物。

## 2.5 固体催化剂的重复使用性能

氧化实验结束后, 将固体催化剂 TEMPO/CPS 分离出来, 洗涤并干燥, 再与  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  构成组合催化剂, 在相同的反应条件下, 重复用于肉桂醇的催化氧化过程, 以考察固体催化剂 TEMPO/CPS 的循环使用性能, 评估其稳定性。图 6 给出了循环使用过程中 (每次反应 30 h) 中肉桂醇转化率的变化情况。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幅度的下降, 肉桂醇转化率从 92% 下降至 90%, 其可能原因是固载的 TEMPO 有机基团发生了轻微的脱落, 或者是由物理吸附的 TEMPO 的解吸造成的, 但在其后的 5 次循环使用过程中, 肉桂醇的转化率基本保持稳定 ( $\sim 89\%$ ), 且在循环使用过程中, 微球 TEMPO/CPS 的形态 (球形) 与颜色 (红棕色) 基本不变, 充分表明固载化催化剂 TEMPO/CPS 具有良好的稳定性。

## 3 结论

采用简捷方法将所制备的非均相催化剂微球 TEMPO/CPS 与过渡金属盐相结合, 形成复合催化剂, 应用于分子氧氧化肉桂醇为肉桂醛的反应过程, 探索了其催化性能与催化机理。对于以 TEMPO 为主催化剂的分子氧催化氧化体系, 过渡金属盐助催化剂的种类不同, 催化氧化机理有所不同, 催化活性有较大差别。作为硝酸盐, 以  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  电对的电极电势为界, 当其高价态金属离子氧化能力比  $\text{NO}_3^-$  弱时,  $\text{NO}_3^-$  与金属离子共同发挥助催化作用; 当硝酸盐结构中高价态金属离子氧化能力比  $\text{NO}_3^-$  强时, 金属离子单独发挥助催化作用, 负离子  $\text{NO}_3^-$  不发挥作用; 对于非硝酸盐, 当盐结构中高价态金属离子氧化性很强时, 如  $\text{Co}(\text{III})$  与  $\text{Mn}(\text{III})$  离子, 金属离子也可单独发挥助催化作用, 而负离子不起作用。对于本研究体系,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  是助催化效果最好的金属盐助催化剂, 可在温和条件 ( $55\text{ }^\circ\text{C}$ 、常压的  $\text{O}_2$ ) 下高效地将肉桂醇氧化为肉桂醛, 转化率为 92%, 且肉桂醛是唯一产物。该结果有利于促进 TEMPO 催化体系的发展, 尤其是对有目的地选择助催化剂提供了重要的理论参考。

## 参 考 文 献

- [1] Ferreira P, Phillips E, Rippon D, *et al.* Catalytic Oxidation of Alcohols Using Molecular Oxygen Mediated by Poly(ethylene glycol)-supported Nitroxyl Radicals[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2005, **61**(3/4): 206-211.
- [2] Bandna, Aggarwa N, Das P. Solid-supported Pd(0): An Efficient Heterogeneous Catalyst for Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohols into Aldehydes and Ketones[J]. *Tetrahedron Lett*, 2011, **52**(38): 4954-4956.
- [3] Ahmad J U, Figiel P J, Räisänen M T, *et al.* Aerobic Oxidation of Benzylic Alcohols with Bis(3, 5-di-*tert*-

- butylsalicylaldehyde)copper(II) Complexes[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2009, **371**(1/2): 17-21.
- [4] Liu L, Ji L Y, Wei Y Y. Base Promoted Aerobic Oxidation of Alcohols to Corresponding Aldehydes or Ketones Catalyzed by CuCl/TEMPO[J]. *Catal Commun*, 2008, **9**(6): 1379-1382.
- [5] Shen H Y, Zhou S C, Wei M H, et al. Selective Aerobic Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones by Polymer-bound Ruthenium Complexes[J]. *React Funct Polym*, 2006, **66**(8): 827-831.
- [6] WANG Xinliang, LIANG Xinniao. Aerobic Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds Catalyzed by  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/4\text{-OH-TEMPO}$  under Mild Conditions[J]. *Chinese J Catal*, 2008, **29**(9): 935-939 (in Chinese).  
王心亮, 梁鑫淼. 温和条件下  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/4\text{-OH-TEMPO}$  催化需氧氧化醇制备羰基化合物[J]. *催化学报*, 2008, **29**(9): 935-939.
- [7] Yoshida A, Takahashi Y, Ikeda T, et al. Catalytic Oxidation of Aromatic Alcohols and Alkylarenes with Molecular Oxygen over Ir/TiO<sub>2</sub>[J]. *Catal Today*, 2011, **164**(1): 332-335.
- [8] Tang Q H, Wu C M, Qiao R, et al. Catalytic Performances of Mn Ni Mixed Hydroxide Catalysts in Liquid-phase Benzyl Alcohol Oxidation Using Molecular Oxygen[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2011, **403**(1/2): 136-141.
- [9] Wang Q F, Zhang Y, Zheng G X, et al. Base-free Copper-catalyzed Aerobic Oxidation of Benzylic Alcohols with *N*-Benzylidene-*N,N*-dimethylthane-1,2-diamine and TEMPO[J]. *Catal Commun*, 2011, **14**(1): 92-95.
- [10] Mei Z W, Omote T, Mansour M, et al. ChemInform Abstract: A High Performance Oxidation Method for Secondary Alcohols by Inductive Activation of TEMPO in Combination with Pyridine-Bromine Complexes[J]. *Tetrahedron*, 2008, **64**(47): 10761-10766.
- [11] Hu Z Z, Kerton F M. Room Temperature Aerobic Oxidation of Alcohols Using CuBr<sub>2</sub> with TEMPO and a Tetradentate Polymer Based Pyridyl-imine Ligand[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2012, **413/414**(31): 332-339.
- [12] 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**(30): 6041-6045.
- [13] Gilhespy M, Lok M, Baucherel X. Polymer-supported Nitroxyl Radical Catalysts for the Hypochlorite and Aerobic Oxidation of Alcohols[J]. *Catal Today*, 2006, **117**(1/2/3): 114-119.
- [14] Wang J L, Zhang M, Zheng Z, et al. The Indirect Conversion of Glycerol into 1,3-Dihydroxyacetone over Magnetic Polystyrene Nanosphere Immobilized TEMPO Catalyst[J]. *Chem Eng J*, 2013, **229**(1): 234-238.
- [15] 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**(51): 12058-12064.
- [16] YU Yiling, GAO Baojiao, LI Yanfei. Immobilized 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinyl-1-oxy Catalyst on Polymer Microspheres and its Catalytic Oxidation of Benzyl Alcohol with Molecular Oxygen[J]. *Chinese J Catal*, 2013, **34**(9): 1776-1786 (in Chinese).  
余依玲, 高保娇, 李艳飞. 含环氧基团的聚合物微球固载 2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基催化剂的制备及其催化分子氧氧化苯甲醇[J]. *催化学报*, 2013, **34**(9): 1776-1786.
- [17] Gao B J, Zhang L Q, Chen T. TEMPO Immobilized on Polymer Microspheres-catalyzed Oxidation of Cyclohexanol by Molecular Oxygen[J]. *Chinese J Catal*, 2015, **36**(8): 1230-1236.
- [18] Fu B, Yu H C, Huang J W, et al. Mn(III) Porphyrins Immobilized on Magnetic Polymer Nanospheres as Biomimetic Catalysts Hydroxylating Cyclohexane with Molecular Oxygen[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2009, **298**(1/2): 74-80.
- [19] DONG Tingting, BI Congcong, GAO Baojiao. Preparation of TEMPO Immobilized on CPS Microspheres and Its Catalytic Oxidation Activity in Oxidation of Alcohols by Molecular Oxygen[J]. *Chinese J Process Eng*, 2015, **15**(4): 677-682 (in Chinese).  
董婷婷, 毕丛丛, 高保娇. CPS 微球固载的 TEMPO 的制备及其对分子氧氧化醇的催化性能[J]. *过程工程学报*, 2015, **15**(4): 677-682.
- [20] Yan Y T, Tong X L, Wang K X, et al. Highly Efficient and Selective Aerobic Oxidation of Alcohols in Aqueous Media by TEMPO-containing Catalytic Systems[J]. *Catal Commun*, 2014, **43**(5): 112-115.
- [21] Parlett C M A, Durndell L J, Machado A, et al. Alumina-grafted SBA-15 as a High Performance Support for Pd-catalysed Cinnamyl Alcohol Selective Oxidation[J]. *Catal Today*, 2014, **229**(9): 46-55.
- [22] Cheng S S, Liu J Y, Tsai K-H, et al. Chemical Composition and Mosquito Larvicidal Activity of Essential Oils from Leaves of Different Cinnamomum Osmophloeum Provenances[J]. *J Agric Food Chem*, 2004, **52**(14): 4395-4400.
- [23] Caravati M, Meier D M, Grunwaldt J-D, Baiker A. Continuous Catalytic Oxidation of Solid Alcohols in Supercritical CO<sub>2</sub>: A Parametric and Spectroscopic Study of the Transformation of Cinnamyl Alcohol over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *J Catal*, 2006, **240**(2): 126-136.
- [24] Parlett C M A, Durndell L J, Wilson K, et al. Selective Oxidation of Allylic Alcohols over Highly Ordered Pd/meso-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts [J]. *Catal Commun*, 2014, **44**(10): 40-45

- [25] Cecchetto A, Fontana F, Miniscia F, *et al.* Efficient Mn Cu and Mn Co TEMPO-catalysed Oxidation of Alcohols into Aldehydes and Ketones by Oxygen under Mild Conditions[J]. *Tetrahedron Lett*, 2001, **42**(38):6651-6653.
- [26] Liaigre D, Breton T, Belgsir E M. Kinetic and Selectivity Control of TEMPO Electro-mediated Oxidation of Alcohols[J]. *Electrochem Commun*, 2005, **7**(3):312-316.
- [27] Habibi D, Faraji A R, Arshadi M, *et al.* Manganese Nanocatalyst and *N*-Hydroxyphthalimide as an Efficient Catalytic System for Selective Oxidation of Ethylbenzene, Cyclohexene and Oximes Under Aerobic Condition[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2014, **382**(4):41-54.

## Catalytic Oxidation Property and Mechanism of 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl Immobilized on Crosslinked Polystyrene Microspheres

DONG Tingting, BI Congcong, GAO Baojiao\*

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

**Abstract** 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) was immobilized on crosslinked polystyrene (CPS) microspheres to give a heterogeneous microspheres TEMPO/CPS catalyst. A combined catalysts of TEMPO/CPS microspheres and metal salts were used in the oxidation of cinnamyl alcohol with molecular oxygen as the oxidant. The catalytic properties and catalytic mechanisms of these combinational catalysts were investigated. Some combined catalysts can effectively catalyze the oxidation reaction of cinnamyl alcohol to cinnamyl aldehyde as sole product. For nitrate co-catalysts, if the corresponding metal ion has weaker oxidizing ability than  $\text{NO}_3^-$  ion, for example,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  and  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , the cations and anions will work together in the catalytic process. If the oxidizability of metal ion is stronger than  $\text{NO}_3^-$  ion, for example,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , the metal ion will alone play a role in the oxidation. Among several transition metal salts,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  is the best co-catalyst, and leads to the oxidation of cinnamyl alcohol to cinnamyl aldehyde in 92% conversion under mild conditions (at 55 °C and with  $\text{O}_2$  at ordinary pressure).

**Keywords** tetramethylpiperidine-1-oxyl; heterogeneous catalyst; cinnamyl alcohol; molecular oxygen; catalytic oxidation