

固体磺酸促进亚硝酸异戊酯催化氧化苯甲醇反应

盛学斌^{1,2}, 马红¹, 李德财¹, 何静³, 徐杰¹¹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 116023²中国科学院研究生院, 北京 100049³中国石油乌鲁木齐石化分公司化纤厂, 新疆乌鲁木齐 830019

摘要: 以亚硝酸异戊酯为催化剂, 通过固体磺酸的促进作用原位产生亚硝酰正离子, 实现了催化氧气氧化苯甲醇制备苯甲醛。300 °C 处理的 Amberlyst 15 表现出较高的促进效果, 在 0.5 MPa O₂, 80 °C 反应 2 h, 苯甲醇转化率和苯甲醛选择性可分别达到 90% 和 97%。通过红外、热分析及酸碱滴定研究了不同方法制得的固体酸的差别及其对反应促进效果的影响, 并利用紫外-可见光谱和衍生化方法检测了亚硝酰正离子。

关键词: 亚硝酸异戊酯; 亚硝酰正离子; 固体磺酸; 苯甲醇; 氧化; 氧气; 苯甲醛

中图分类号: O643

文献标识码: A

Solid Sulfonic Acid-Promoted Oxidation of Benzyl Alcohol
Catalyzed by Isoamyl NitriteSHENG Xuebin^{1,2}, MA Hong¹, LI Decai¹, HE Jing³, XU Jie^{1,*}¹State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China³PetroChina Urumuqi Petrochemical Company Fibre Mill, Urumuqi 830019, Xinjiang, China

Abstract: Isoamyl nitrite was employed to catalyze the selective oxidation of benzyl alcohol to benzyl aldehyde using molecular oxygen, in which solid sulfonic acid was used to promote the in situ generation of nitrosonium cation. Solid acid prepared by treating Amberlyst 15 at 300 °C demonstrated the best promotion effect, with which 90% conversion and 97% selectivity for benzyl aldehyde could be achieved at 80 °C under 0.5 MPa for 2 h. The differences of solid acids and their influence on oxidation were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy, derivative thermogravimetry, and acid-base titration. Nitrosonium cation was detected by the derivative method using ultraviolet-visible absorption spectrometry.

Key words: isoamyl nitrite; nitrosonium cation; solid sulfonic acid; benzyl alcohol; oxidation; molecular oxygen; benzyl aldehyde

醇氧化制备羰基化合物是精细有机合成中一个重要的官能团转化过程。传统的方法使用计量氧化剂, 如铬酸盐、过硫酸盐、次氯酸盐及亚硝酸盐等^[1], 但计量氧化剂价格昂贵, 且产生大量废液造成严重污染, 因而这些方法逐渐被淘汰^[2]。清洁廉价的氧气是一种理想的氧源, 通过设计开发高效和高选择性的催化体系, 在氧化过程中实现分子氧的高效利用, 符合绿色化学要求, 受到了广泛的关注^[3,4]。

近年来, 氮氧化物在温和条件下的催化氧气氧

化醇的研究中受到重视, 开发出了以氮氧化物为分子氧活化剂的高效催化体系, 如以亚硝酸盐为前体的二氧化氮分别和 2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物 (TEMPO)/Br₂^[5]、高碘酸/Br₂^[6]、二乙酰基碘苯/TEMPO^[7] 或 TEMPO/FeCl₃^[8] 组成的催化体系, 在催化氧化反应中均表现出很高的效率和选择性。在氧化过程中, 氮氧化物起到在分子氧与催化剂其他组分之间传递电子的桥梁作用。然而, 这类催化体系大多使用卤化物, 毒性较大或腐蚀性强。在传统的以

收稿日期: 2010-01-07.

联系人: 徐杰. Tel/Fax: (0411)84379245; E-mail: xujie@dicp.ac.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20736010, 20803074).

氮氧化物或亚硝酸盐为计量氧化剂的反应中, 酸的存在可促使氧化反应高效进行. 研究表明, 酸性条件下可以产生高氧化活性的亚硝酰正离子^[9,10]. 可以设想, 如果以固体酸促使氮氧化物形成高活性的氧化还原循环, 那么不仅使氮氧化物变成催化剂, 大幅减少用量, 还可避免使用卤化物而造成的腐蚀和污染. 本文以固体磺酸为促进剂, 亚硝酸异戊酯为氮氧化物前体, 通过原位产生亚硝酰正离子, 实现了高效催化分子氧氧化苯甲醇制备苯甲醛反应.

1 实验部分

1.1 固体磺酸的制备

H 型阳离子 732 树脂 (A1) 是由商品化 Na 型阳离子 732 树脂经盐酸交换得到, Amberlyst 15 (A2) 产自 Rohm & Hass 公司, 使用前均经 120 °C 干燥处理.

其它固体磺酸样品分别按下列方法制得:

制备阳离子树脂 (A3) 时, 将氯化苯乙烯-二乙烯苯共聚物 (沧州冀中化工厂) 用二氯乙烷溶胀, 然后加入 98% 硫酸, 升温到 90 °C 反应 4 h, 蒸出二氯乙烷, 升温到 110 °C 反应 1 h 后, 加入 50% 焦硫酸, 在 110 °C 反应 15 h. 过滤、水洗、干燥, 得到黑色固体 A3.

制备磺化淀粉 (A4) 时, 在氮气保护下, 将 50 g 可溶性淀粉加入到 250 ml 三口烧瓶中, 机械搅拌下, 滴加 70 ml 98% 硫酸. 升温到 100 °C 反应 4 h, 然后升温到 150 °C 反应 2 h, 再升温到 180 °C 反应 2 h. 降至室温, 过滤、水洗、干燥滤饼, 得到黑色粉末状磺化淀粉 A4.

Amberlyst 15 热处理方法如下: 将 Amberlyst 15 置于刚玉坩埚中, 在马弗炉中, 以 10 °C/min 分别升温到 200, 250, 300, 350 和 400 °C, 保温 1 h, 待温度降至 150 °C 时取出, 样品冷却后密封保存. 其中, 300 °C 处理的 Amberlyst 15 命名为 A5. 除 200 °C 处理的样品颜色仍为灰色以外, 其余四个样品均为黑色. 经热处理, 样品失重比依次为 18%, 30%, 44%, 50% 和 56%.

1.2 固体磺酸的表征

在 Bruker Tensor 27 型红外光谱仪上测定各固体磺酸样品的红外 (FT-IR) 光谱. 使用 STA 409 PC Luxx 型同步热分析仪测定催化剂的微分热重 (DTG) 曲线, 在氮气保护下, 炉温以 10 °C/min 从 35 °C 升到 800 °C, 进行固体磺酸的热重分析. 采用酸碱滴定法测量固体磺酸样品的 B 酸含量. 在 Shimadzu

UV-2550 型分光光度计上测定样品的紫外-可见 (UV-Vis) 光谱.

1.3 苯甲醇氧化反应

苯甲醇氧化反应在 10 ml 聚四氟乙烯内衬高压釜中进行. 依次加入 2 ml 二氯甲烷, 2 mmol 苯甲醇, 0.2 mmol 亚硝酸异戊酯和 0.1 g 固体磺酸, 然后密闭反应釜, 充入 0.5 MPa 氧气, 置于 80 °C 恒温油浴中, 电磁搅拌下反应 2 h. 用 Agilent 6890/5973 型气相色谱-质谱 (GC-MS) 确定化合物, 以 Agilent 6890 型气相色谱分析产物, 用面积归一方法计算转化率和产物选择性.

2 结果与讨论

2.1 固体磺酸的表征结果

图 1 为不同固体磺酸的 FT-IR 谱. 由图可见, 固体磺酸 A1~A5 均出现磺酸基的特征吸收峰 1 218 和 1 035 cm^{-1} , 分别对应于 S=O 的不对称和对称伸缩振动吸收. 由于 A1, A2 和 A3 均含有苯磺酸结构, 因此在 1 007 cm^{-1} 处出现苯环 C-H 键的振动吸收峰, 而 A5 样品在该处吸收峰消失, 表明 300 °C 处理后苯环结构遭到了破坏. A3 样品在 1 713 cm^{-1} 处出现羰基的弱吸收峰, 这可能与样品的部分分解有关, 而 A4 和 A5 样品在该处吸收峰更强, 表明羰基含量更高.

图 2 为 A1~A5 样品的 DTG 曲线. A1, A2 及 A3

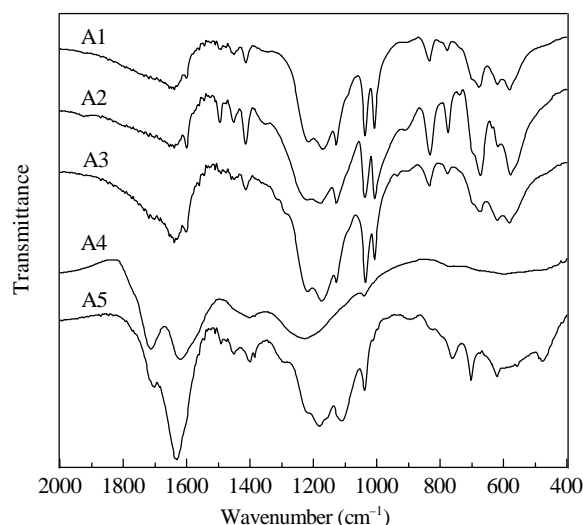


图 1 不同固体磺酸的 FT-IR 谱

Fig. 1. FT-IR spectra of solid sulfonic acids. A1—H-type 732 cation exchange resin; A2—Amberlyst 15; A3—sulfonated chlorostyrene-divinylbenzene copolymer; A4—starch sulfonic acid; A5—300 °C treated Amberlyst 15.

为有机结构的磺酸树脂,在 200~500 °C 间有较大的失重峰,这是由于其有机结构在高温下发生分解所致.其中 A3 样品在 300 °C 的失重峰明显小于 A1 和 A2 样品.可以设想,样品中的有机成分越多,失重峰面积将越大,如 A1 和 A2 样品;对于结构相似的样品,若有机结构发生部分碳化,失重峰将会较小,如 A3 样品.而固体磺酸 A4 和 A5 样品上没有观察到明显的失重峰,表明其有机结构成分较少,这与 FT-IR 结果一致.

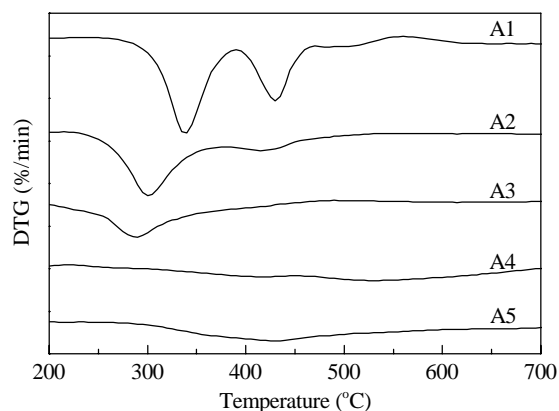


图 2 不同固体磺酸样品的 DTG 曲线

Fig. 2. DTG curves of solid sulfonic acids.

2.2 固体磺酸在亚硝酸异戊酯催化氧化苯甲醇反应中的促进作用

以苯甲醇为底物,亚硝酸异戊酯为氮氧化物前体,研究了几种固体磺酸的促进作用,结果如图 3 所示.首先考察了固体磺酸的酸含量对促进效果的影响.通过酸碱滴定测得样品 A1~A5 中 B 酸含量分别是 2.4, 3.4, 3.3, 3.0 和 1.2 mmol/g.可见 A2 和 A3 样品的酸含量相近,但 A3 促进效果明显好于 A2; A5 样品的酸量更低,但活性更高.由此可见,样品中 B 酸含量对催化氧化反应的活性和选择性的影响不明显.

对比后发现,固体酸促进效果可能与其表面羰基有关.以不含羰基的固体磺酸 A1 和 A2 为促进剂时,苯甲醇转化率最高约 50%,苯甲醛选择性为 80% 左右.使用含少量羰基的样品 A3 时,苯甲醇转化率和苯甲醛选择性分别增至 74% 和 94%,促进效果明显改善.使用含羰基更多的固体磺酸 A4 和 A5 时,活性和选择性更高,尤其是以 A5 为促进剂时,苯甲醇转化率可达 90%,苯甲醛选择性达到 97%.由此可见,

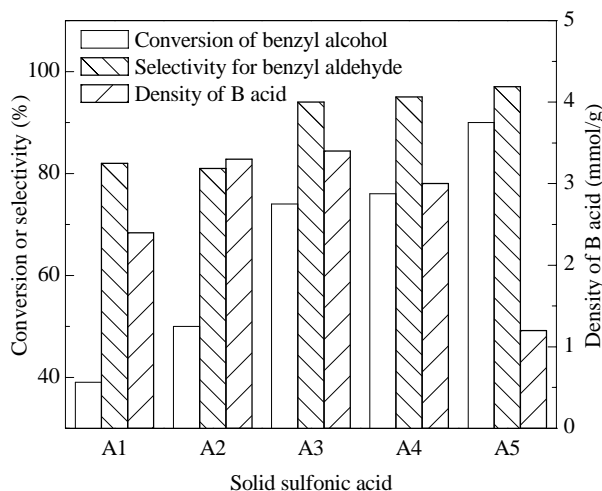


图 3 不同固体磺酸对氧化苯甲醇反应的影响

Fig. 3. Effect of solid sulfonic acids on the oxidation of benzyl alcohol by nitrite. Reaction conditions: 2 mmol benzyl alcohol, 10 mol% isoamyl nitrite, 0.1 g solid acid, 2 ml CH₂Cl₂, 0.5 MPa O₂, 80 °C, 2 h.

对于亚硝酸异戊酯催化氧化苯甲醇过程,含羰基的固体磺酸具有更显著的促进效果.此外,固体磺酸具有较好的重复使用性,其中 A3 在第 7 次重复使用时,苯甲醇转化率从 76% 仅降至 73%,苯甲醛选择性仍高达 98%;而 A5 再次使用时活性显著降低,苯甲醇转化率降至 72%.

2.3 固体磺酸处理温度对亚硝酸异戊酯催化苯甲醇氧化反应的影响

实际上,高温处理过程中,磺酸基团的存在使部分有机碳物种转化为羰基物种(见图 1).为了进一步了解固体磺酸的处理温度与其促进氧化反应效果的关系,表 1 给出了不同温度处理的 Amberlyst 15 的促进性能.由表可见,在较低处理温度范围内,升高温度有利于提高氧化反应活性和选择性;当处理温度升到 300 °C 时,促进能力达最高,苯甲醇转化率和苯甲醛选择性分别为 90% 和 97%.这种促进效果可归功于固体酸中羰基的作用,因为含羰基的碳材料表面具有较强的吸附能力^[11-13].然而,当处理温度超过 300 °C 时,固体磺酸的 B 酸含量进一步降低,使得苯甲醇氧化反应活性和选择性降低.

固体磺酸的处理温度对氧化反应的副产物种类影响也很大.当处理温度低于 300 °C 时,苯甲醇氧化反应的副产物主要是二苯醚,随着固体磺酸的处理温度升高,副产物二苯醚的含量从 9% 减少到 1% 以下,在 350 °C 处理时,产物中检测到亚硝酸苄酯,当处

表 1 Amberlyst 15 的处理温度氧化反应的影响

Table 1 Effect of treatment temperature of Amberlyst 15 on oxidation of benzyl alcohol by nitrite

Entry	Amberlyst 15		Conversion (%)	Distribution of product (%)		
	Treatment temperature (°C)	Density of B acid (mmol/g)		Benzyl aldehyde	Dibenzyl ether	Benzyl nitrite
1	120	3.3	50	85	9	0
2	200	5.2	65	89	9	0
3	250	3.5	85	95	2	0
4	300	1.2	90	97	<1	0
5	350	0.6	48	85	0	9
6	400	0.5	26	85	0	15

Reaction conditions are the same as in Fig. 3.

理温度为 400 °C 时, 亚硝酸苯酯含量可达 15%.

2.4 亚硝酸异戊酯用量对苯甲醇氧化反应的影响

图 4 为以固体磺酸 A5 为促进剂时, 亚硝酸异戊酯的用量对反应性能的影响. 由图可见, 当不加亚硝酸异戊酯、只加固体磺酸 A5 时, 苯甲醇转化率和苯甲醛选择性分别为 12% 和 40%. 当加入 1 mol% 亚硝酸异戊酯时, 苯甲醇转化率和苯甲醛选择性分别增至 28% 和 93%, 促进效果明显. 随亚硝酸异戊酯用量的增加, 苯甲醇转化率迅速提高, 至 10 mol% 时达 90%. 进一步增加亚硝酸异戊酯的量, 活性和选择性趋于不变.

2.5 固体磺酸用量对苯甲醇氧化反应的影响

固体磺酸 A5 用量对亚硝酸异戊酯催化氧化苯甲醇反应性能的影响见图 5. 由图可见, 当不加固体磺酸 A5, 只加亚硝酸异戊酯催化时, 苯甲醇转化率仅为 12%, 苯甲醛选择性为 65%. 随着 A5 用量的增加, 苯甲醛选择性明显提高, 至 A5 用量为 0.08 g 时达

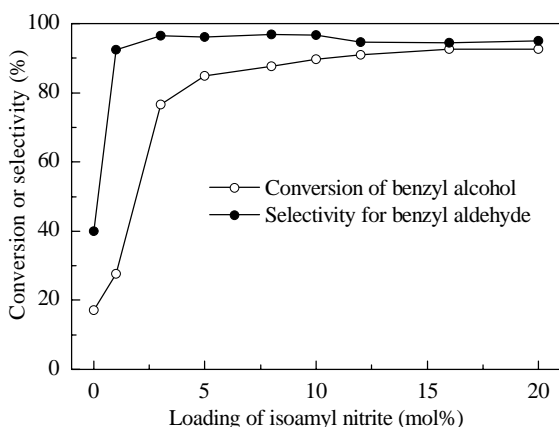


图 4 亚硝酸异戊酯用量对苯甲醇氧化反应的影响

Fig. 4. Effect of isoamyl nitrite loading on the oxidation of benzyl alcohol. Reaction conditions: 2 mmol benzyl alcohol, 0.1 g solid acid, 2 ml CH₂Cl₂, 0.5 MPa O₂, 80 °C, 2 h.

97%, 进一步增加固体磺酸的用量, 苯甲醛选择性基本不变, 而苯甲醇转化率随固体磺酸的用量增加逐渐提高, 至固体磺酸用量为 0.2 g 时可达 98%. 当 A5 用量较低时, 反应产物中能够检测到亚硝酸苯酯的生成, 而随着 A5 用量增加其含量逐渐减少, 直至消失. 因此, 亚硝酸苯酯有可能是反应中间体. 固体磺酸 A5 的加入可以有效促进亚硝酸苯酯的分解.

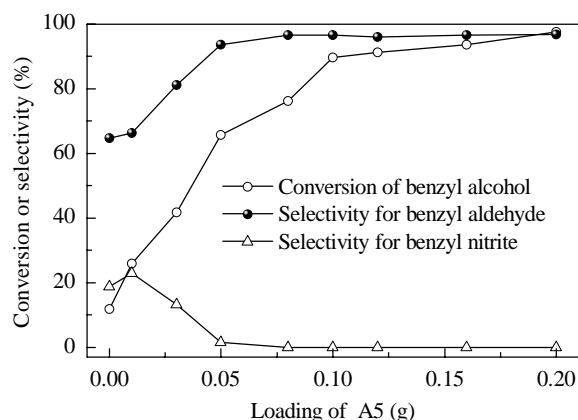


图 5 固体磺酸 A5 用量对亚硝酸异戊酯催化苯甲醇氧化反应的影响

Fig. 5. Effect of A5 loading on benzyl alcohol oxidation catalyzed by isoamyl nitrite. Reaction conditions: 2 mmol benzyl alcohol, 10 mol% isoamyl nitrite, 2 ml CH₂Cl₂, 0.5 MPa O₂, 80 °C, 2 h.

2.6 亚硝酰正离子的衍生化方法和检测

亚硝酰正离子与芳香族伯胺反应会生成重氮盐, 重氮盐与萘酚类偶合组分作用会生成一种在可见光区有吸收的偶氮染料^[14,15]. 如果在反应体系中有亚硝酰正离子生成, 当加入伯胺类重氮组分和萘酚类偶合组分时, 则很容易观察到偶氮染料的颜色. 图 6 为固体磺酸和亚硝酸异戊酯组成的催化剂中, 分别加入重氮组分 4-氯苯胺、偶合组分 2-萘酚后的 UV-Vis 谱. 可以看出, 当催化剂分别和 4-氯苯胺或 2-

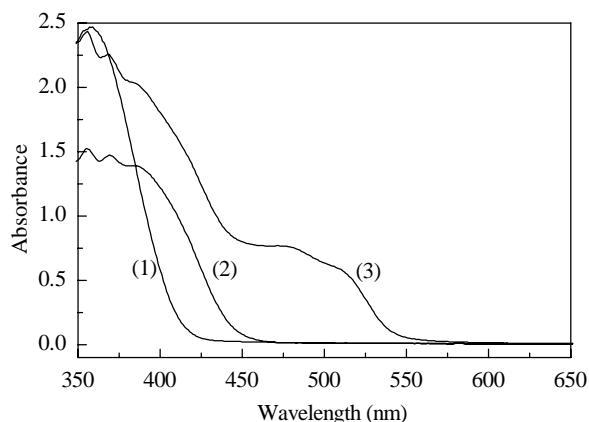


图 6 不同组合样品的 UV-Vis 光谱

Fig. 6. UV-Vis spectra of the samples. (1) 4-Chloroaniline+catalyst; (2) 2-Naphthol+catalyst; (3) 4-Chloroaniline+2-naphthol+catalyst.

萘酚混合时, 只显示出淡黄色, 在 >450 nm 的光谱区域几乎没有吸收. 当催化剂和 4-氯苯胺和 2-萘酚一起混合时, 溶液很快呈现橙红色, 在 $450\sim 550$ nm 区域有新的吸收峰, 这与相应偶氮染料吸收一致^[16]. 采用该衍生化的方法, 间接证明了催化氧化反应体系中有亚硝酰正离子生成.

3 结论

以亚硝酸异戊酯为催化剂, 利用固体磺酸活化原位产生亚硝酰正离子, 实现了苯甲醇到苯甲醛的高效转化. 研究发现, 固体酸表面羰基能够明显提高促进效果. 通过焙烧处理的 Amberlyst 15 可制得含羰基的固体磺酸, 当处理温度低于 300°C 时, 其促进效果随着处理温度的升高而提高; 当处理温度超过

300°C 时, 固体酸中 B 酸含量明显降低, 使得苯甲醇转化率和苯甲醛选择性降低. 因此, 固体磺酸的活化性能与其焙烧温度密切相关. 本催化体系简单高效, 便于分离, 可以避免使用腐蚀性的卤化物.

参 考 文 献

- Tojo G, Fernández M. Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones: A Guide to Current Common Practice. New York: Springer, 2006. 83
- Della Pina C, Falletta E, Rossi M. *J Catal*, 2008, **260**: 384
- Ilyas M, Sadig M, Khan I. 催化学报 (*Chin J Catal*), 2007, **28**: 413
- 王心亮, 梁鑫淼. 催化学报 (*Wang X L, Liang X M. Chin J Catal*), 2008, **29**: 935
- Liu R H, Liang X M, Dong C Y, Hu X Q. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**: 4112
- Mu R H, Liu Z Q, Yang Z J, Liu Z G, Wu L M, Liu Z L. *Adv Synth Catal*, 2005, **347**: 1333
- Herrerias C I, Zhang T Y, Li C J. *Tetrahedron Lett*, 2006, **47**: 13
- Wang N W, Liu R H, Chen J P, Liang X M. *Chem Commun*, 2005: 5322
- Zolfigol M A, Shirini F, Choghamarani A G, Mohammadpoor-Baltork I. *Green Chem*, 2002, **4**: 562
- Zolfigol M A. *Tetrahedron*, 2001, **57**: 9509
- Pietrzak R. *Energy Fuels*, 2009, **23**: 3617
- Klose W, Rincon S. *Fuel*, 2007, **86**: 203
- Huang Y A, Hu S H, Zuo S L, Xu Z, Han C H, Shen J Y. *J Mater Chem*, 2009, **19**: 7759
- Chen L J, Cui Y J, Qian G D, Wang M Q. *Dyes Pigm*, 2007, **73**: 338
- Qiu F X, Cao Y L, Xu H L, Jiang Y, Zhou Y M, Liu J Z. *Dyes Pigm*, 2007, **75**: 454
- Schmidt C, Polborn K, Beck W. *Chem Ber Recl*, 1992, **125**: 61