

固载化 N-羟基邻苯二甲酰亚胺在分子氧氧化二苯甲醇为二苯甲酮反应过程中的催化特性

毕丛丛, 董婷婷, 高保娇, 刘国栋

(中北大学 化学工程系, 山西 太原 030051)

摘要: 采用简捷高效的方法在交联聚苯乙烯(CPS)微球表面同步合成与固载了 N-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI), 制备了非均相催化剂 CPS-NHPI 微球, 我们将其用于分子氧对二苯甲醇的氧化过程, 探索研究了其催化性能与催化氧化机理, 并考察了主要因素对其催化性能的影响. 研究表明, 将固体催化剂微球 CPS-NHPI 与过渡金属盐组合形成复合催化剂, 可有效地催化分子氧对二苯甲醇的氧化过程. 在几种过渡金属盐中, 助催化效果的顺序是 $\text{VO}(\text{acac})_2 > \text{Co}(\text{OAc})_2 > \text{CoCl}_2 > \text{Mn}(\text{OAc})_2$. 显然, 乙酰丙酮氧钒盐的助催化效果最好. 共催化体系 CPS-NHPI + $\text{VO}(\text{acac})_2$ 可在温和条件(75 °C、常压的氧气)下高效地将二苯甲醇催化氧化转变为二苯甲酮(二苯甲醇转化率为 35.8%, 且二苯甲酮是唯一产物), 显示出良好的催化活性与优良的催化选择性, 催化氧化反应遵循自由基链式反应的机理. 体积比为 7 : 3 的乙腈与乙酸乙酯的混合液为适宜的反应溶剂; $\text{VO}(\text{acac})_2$ 与固载 NHPI 的摩尔比为 1 : 15 时, 助催化剂的投加量较为适宜. 固体催化剂 CPS-NHPI 还具有良好的再循环使用性能.

关键词: N-羟基邻苯二甲酰亚胺; 非均相催化剂; 二苯甲醇; 分子氧氧化; 催化氧化

中图分类号: O631

文献标志码: A

将一级醇及二级醇选择性地氧化为相应的羰基化合物, 在现代有机合成与医药工业中占有非常重要的地位^[1-3]. 传统的氧化反应大多采用铬酸盐、高锰酸盐、有机过氧酸等氧化剂, 但这些氧化剂原子利用率低且环境污染严重^[4-5]. 为适应经济可持续发展的要求, 采用高效的催化剂, 使用分子氧, 在温和条件下实现醇的氧化转变, 已成为备受关注的研究领域^[6-7]. 研究者们在此研究领域中付出了巨大的努力, 研发了不同类型的均相催化剂, 而且为了使催化剂体系真正达到高效与环保, 还在努力实现均相催化剂的非均相化, 即发展各种固载化的分子氧氧化醇类物质转化的催化剂, 比如固载化的金属卟啉催化剂^[8-9]、固载化的金属席夫碱配合物催化剂^[10-11]、固载化的 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氮氧自由基(TEMPO)催化剂^[12-13]、固载化的贵金属催化剂^[14]等.

除 TEMPO 外, N-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI)是另外一种高效的有机催化剂, 在氧气和助催化剂

的协同作用下, 通过单电子的转移过程产生邻苯二甲酰亚胺氮氧自由基(PINO), 引发有机底物发生自由基氧化链式反应, 实现醇的催化氧化转变^[15-16]. 目前使用的 NHPI 大多数为均相催化剂, 为真正实现氧化工艺的绿色化, 需要大力发展非均相的 NHPI 催化剂, 但目前这方面的研究还很少. 在前期的研究中, 我们通过精心的分子设计, 以氯化偏苯三酸酐为主要试剂, 只需经过 Friedel-Crafts 酰基化与酰亚胺化两步大分子反应, 即简捷地实现了 NHPI 在交联聚苯乙烯(CPS)微球表面的同步合成与固载, 制得了催化剂微球 CPS-NHPI^[17], 与以前的研究相比^[18], 在制备非均相 CPS-NHPI 催化剂方面又取得了新的进展. 在此基础上, 我们以二苯甲醇为二级醇模型化合物, 以分子氧为氧化剂, 将所制备的固载化微球 CPS-NHPI 与金属盐组成共催化体系, 用于二苯甲醇转化为二苯甲酮的氧化过程, 考察研究共催化体系的催化性能与催化氧化机理. 钒元素具有多种价态, 相互之间易于转变, 且

收稿日期: 2015-11-03; **修回日期:** 2015-12-20.

基金项目: 国家青年科学基金资助项目(21404093)(National Science Foundation for Young Scientists of China(21404093)).

作者简介: 毕丛丛(1991-), 女, 硕士生, 功能高分子材料. E-mail: 1406954516@qq.com(Bi Cong-cong(1991-), female, Master, Functional polymer materials. E-mail: 1406954516@qq.com).

* 通讯联系人, E-mail: gaobaojiao@126.com.

对氧分子具有很好的亲和性,高价氧钒化合物或配合物本身就具有很强的催化氧化性能^[19-20],基于此考虑,我们尝试使用乙酰丙酮氧钒作为助催化剂.结果表明,CPS-NHPI 与乙酰丙酮氧钒构成的共催化体系,可在温和条件下使二苯甲醇以 35.8% 的转化率转化为唯一的产物二苯甲酮,取得了很好的探索研究结果.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CPS 微球,常州市腾龙化工有限公司;氯化偏苯三酸酐(TMAC,阿拉丁试剂有限公司),分析纯;盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$,天津市申泰化学试剂有限公司),分析纯;吡啶(天津市东丽区天大化学试剂厂),分析纯;二苯甲醇(基丽化学技术有限公司),分析纯;二苯甲酮(基丽化学技术有限公司),分析纯;乙酸乙酯(EA,西陇化工股份有限公司),分析纯;乙腈(ACN,西陇化工股份有限公司),分析纯;乙酸(HAC,陕西胜方化工有限公司)分析纯;乙酰丙酮氧钒($\text{VO}(\text{acac})_2$)、醋酸钴($\text{Co}(\text{OAc})_2$)、氯化钴(CoCl_2)、醋酸锰($\text{Mn}(\text{OAc})_2$)及其他试剂均为市售分析纯试剂.

1700 型傅立叶红外光谱仪(FTIR,美国 Perkin-Elmer 公司);438VP 型扫描电子显微镜(SEM,英国 LEO 公司);UV-2602 型紫外/可见分光光度计(上海尤尼柯公司);UltiMate 3000 型液相色谱仪(美国 Dionex 公司).

1.2 催化剂微球 CPS-NHPI 的制备与表征

参考文献[17],以 CPS 微球为基质,通过两大分子反应制备催化剂微球 CPS-NHPI,其步骤为:以氯化偏苯三酸酐(TMAC)为试剂、Lewis 酸为催化剂,通过 Friedel-Crafts 酰基化反应,先将邻苯二甲酸酐(PA)基团键合在 CPS 微球表面,得到改性微球 CPS-PA;再与盐酸羟胺进行酰亚胺化反应,制得固载有 NHPI 基团的非均相催化剂微球 CPS-NHPI(金黄色).采用 FTIR、SEM 及化学分析法对微球 CPS-NHPI 的化学结构与组成及形貌进行表征与观察.测定微球表面 NHPI 基团的固载量为 2.55 mmol/g.

1.3 二苯甲醇的催化氧化实验

在 100 mL 的四口烧瓶中加入 1.0 g 催化剂微球 CPS-NHPI 和 50 mL 乙腈与乙酸乙酯(ACN-EA)混合溶剂($V(\text{ACN}) : V(\text{EA}) = 7 : 3$),浸泡 12 h 使

微球充分溶胀,加入 0.045 g 的助催化剂 $\text{VO}(\text{acac})_2$,形成组合催化剂 CPS-NHPI+ $\text{VO}(\text{acac})_2$,并加入 4.2 g 底物二苯甲醇;常压下以恒定流速(15 mL/min)通入 O_2 (用气体流量计控制),恒温于 75 °C,充分搅拌,在组合催化剂的作用下,使二苯甲醇的氧化反应进行 36 h.每隔 6 h 取样,用 HPLC 仪进行分析,分析结果表明二苯甲酮是唯一的产物.根据液相色谱数据计算二苯甲醇的转化率(即为二苯甲酮的得率).待反应结束后,收集固体催化剂,用无水乙醇浸泡、洗涤 3 次后,用氨水浸泡、洗涤两次,最后用蒸馏水洗涤多次,以除去 CPS-NHPI 微球表面吸附的物质,最后真空干燥,用于考察 CPS-NHPI 的循环使用性能.

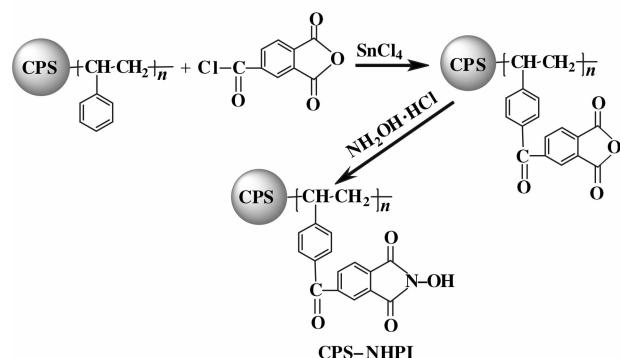
1.4 考察主要因素对二苯甲醇催化氧化反应的影响

为探讨反应机理及优化反应条件,我们考察了溶剂种类、助催化剂的种类、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二苯甲醇反应的影响.

2 结果与讨论

2.1 固体催化剂 CPS-NHPI 的化学结构

如 1.2 所述,以 CPS 微球为基质,通过 Friedel-Crafts 酰基化和酰亚胺化两步大分子反应,简捷高效地在 CPS 微球表面同步合成与固载了 NHPI 基团,形成了固载有 NHPI 基团的催化剂微球 CPS-NHPI,制备该固体催化剂的化学过程及催化剂微球的化学结构可由图式 1 表示之,对其结构的表征见文献[17].



图式 1 制备固体催化剂 CPS-NHPI 的化学反应过程及其结构

Scheme 1 Chemical process of preparing solid catalyst CPS-NHPI and its chemical structure

2.2 固体催化剂 CPS-NHPI 的催化特性

2.2.1 微球 CPS-NHPI 的催化活性 使用 CPS-

NHPI 微球，并分别采用 4 种不同的催化剂体系，以分子氧为氧化剂，按 1.3 所述步骤对二苯甲醇实施催化氧化实验。4 种催化剂体系分别为：(1) 不加催化剂；(2) 单独使用助催化剂 $\text{VO}(\text{acac})_2$ ；(3) 单独使用主催化剂 CPS-NHPI；(4) 使用组合催化剂 CPS-NHPI + $\text{VO}(\text{acac})_2$ 。在 4 种催化氧化体系中，二苯甲醇的转化率随时间的变化曲线如图 1 所示。

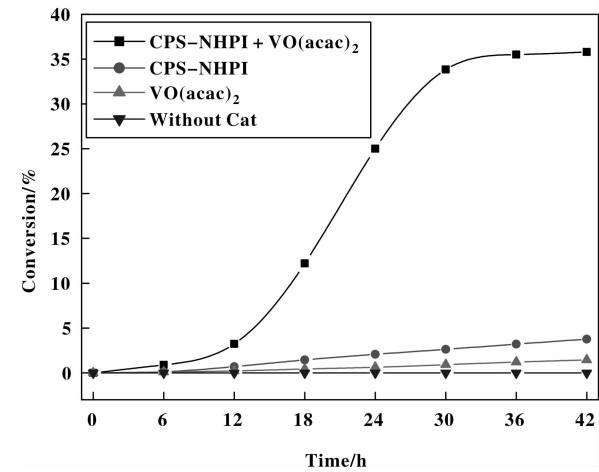


图 1 在不同催化剂体系中二苯甲醇的转化率随时间的变化曲线

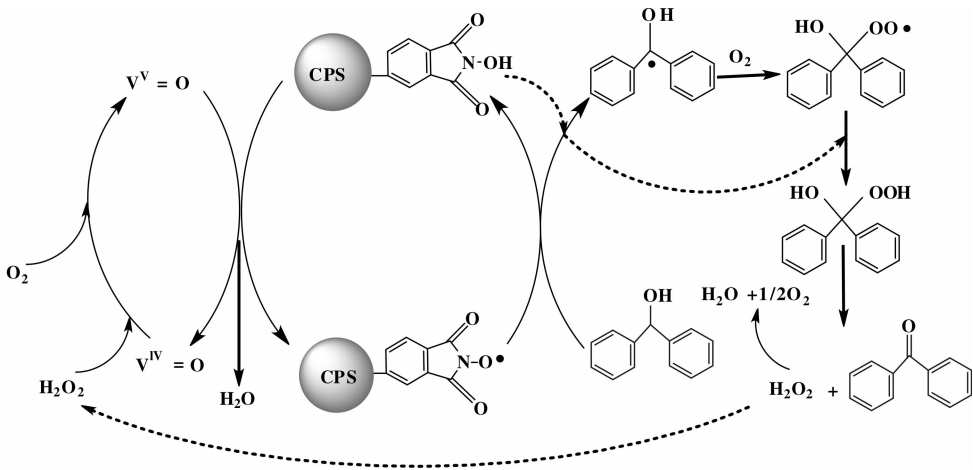
Fig. 1 Variation of benzhydrol conversion with time with different catalyst

Temperature: 75 °C ; Molar ratio of immobilized NHPI to ($\text{VO}(\text{acac})_2$) = 15 : 1

由图 1 可以看出，不加催化剂时，体系内无氧化反应发生；单独使用主催化剂 CPS-NHPI 或助催

化剂 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 的体系中，二苯甲醇氧化的程度很低，或者说氧化反应基本未发生；当使用组合催化剂 CPS-NHPI + $\text{VO}(\text{acac})_2$ 时，随反应时间的延长，二苯甲醇的转化率不断提高，当反应到 36 h 时，二苯甲醇的转化率可达到 35.8%，显示出该组合催化剂在分子氧化二苯甲醇过程中具有良好的催化活性。如前所述，HPLC 分析表明，二苯甲酮是唯一的产物。显然，我们所制备的非均相催化剂 CPS-NHPI，可以在温和条件下（常压下的分子氧与较低温度下）有效地实现二苯甲醇向二苯甲酮的转化，这是合成二苯甲酮的一条绿色化新途径。

2.2.2 催化氧化机理 对于 NHPI 高效地催化醇及烷烃的氧化反应，其催化氧化过程被普遍认为是历经自由基链式反应历程^[21-22]。对于本研究体系，在分子氧的氧化作用下，二苯甲醇被催化氧化为二苯甲酮，以下步骤为可能的催化机理^[23-24]：(1) 助催化剂乙酰丙酮氧钒($\text{VO}(\text{acac})_2$)中的低价钒元素 V(IV)首先被分子氧或产物中的 H_2O_2 氧化为高价钒元素 V(V)；(2) 在高价钒物种的氧化作用下，NHPI 结构中的 O—H 键发生均裂，产生 N-氧基邻苯二甲酰亚胺(PINO)自由基，这是发生催化作用的活性物种；(3) 该自由基从底物二苯甲醇分子中夺取 H，形成 α -羟基碳自由基，该自由基与分子氧反应生成过氧自由基($\text{ROO}^\bullet$)，且进一步转化为氢过氧化物；(4) 最后由氢过氧化物分解，产生二苯甲酮，且自由基链式反应不断地循环进行。上述反应机理可由图式 2 表示之。



图式 2 组合催化体系在分子氧化二苯甲醇过程中的催化机理
Scheme 2 Catalytic Mechanism of combinational catalyst in oxidation of benzhydrol by molecular oxygen

2.3 主要因素对催化氧化过程的影响

2.3.1 溶剂的选择 由于 NHPI 组合催化剂体系中往往含有盐类助催化剂成份, 考虑盐类物质的溶解性, 故以 NHPI 为催化剂的氧化反应通常在极性溶剂乙酸或乙腈中进行. 我们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, 可能与乙酸与二苯甲醇之间的酯化反应有关; 而采用乙腈 (ACN) 为溶剂时, 由于无机盐助催化剂在其中的溶解性有限, 反应效果较差. 故采用 ACN 与乙酸乙酯 (EA) 的混合物为溶剂, 实施二苯甲醇的催化氧化. 图 2 给出采用组合催化剂 CPS-NHPI + VO(acac)₃ 并使用不同比例的混合溶剂 ACN/EA 时, 二苯甲醇转化率随时间的变化曲线.

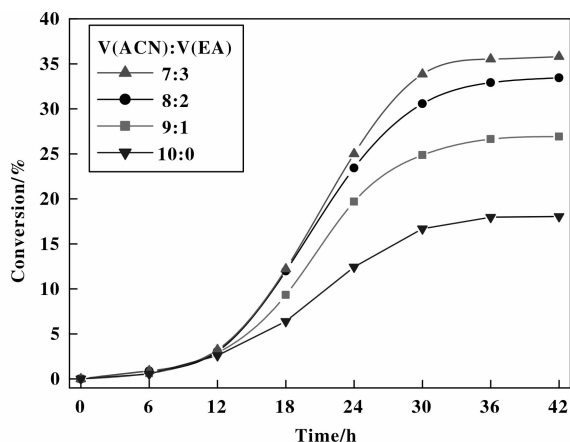


图 2 在不同比例的混合溶剂中二苯甲醇的转化率随时间的变化曲线

Fig. 2 Variation of benzhydrol conversion with time in mixed solvents with different proportions

Temperature: 75 °C; Molar ratio of immobilized NHPI to VO(acac)₃ = 15 : 1

由图 2 可以看出, 随着混合溶剂中 EA 比例的增大, 反应的效果变好, 其原因在于随着混合溶剂中 EA 比例的增大, 助催化剂 VO(acac)₃ 在其中的溶解性能越来越好, 提高了组合催化剂的催化效率. EA 的比例增至 30% 时, 此时 1.3 所述催化氧化体系中所加入的助催化剂 VO(acac)₃ 已全部能溶解. 若再增大 EA 的比例, EA 的易挥发性会给检测过程带来明显的不好影响, 鉴于此考虑, 故选择体积比为 7 : 3 的混合溶剂 ACN/EA 为适宜的溶剂.

2.3.2 助催化剂种类的影响 固定其它反应条件, 分别使用 VO(acac)₃、Co(OAc)₂、CoCl₂、

Mn(OAc)₂ 等 4 种金属盐作为助催化剂, 对二苯甲醇实施分子氧氧化实验, 图 3 给出不同组合催化体系中二苯甲醇的转化率随时间的变化曲线.

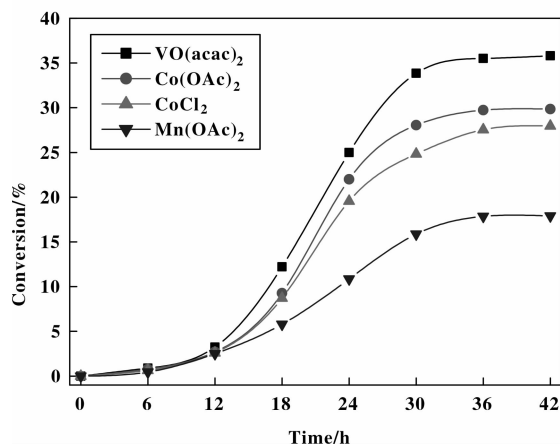


图 3 使用不同助催化剂时二苯甲醇转化率随时间的变化曲线

Fig. 3 Variation of benzhydrol conversion with time using different co-catalysts

Temperature: 75 °C; Molar ratio of immobilized NHPI to co-catalyst = 15 : 1

图 3 显示, 4 种助催化剂的效果次序为 VO(acac)₃ > Co(OAc)₂ > CoCl₂ > Mn(OAc)₂. 两种原因引起了上述性能差别, 其一是可变价金属物种的氧化还原性, 其二是不同盐在溶剂中的溶解性^[18]. 在图式 2 所示的氧化还原链中, 高价金属元素的氧化作用使 NHPI 的 O—H 键发生均裂从而产生催化活性物种 PINO 自由基, 这是整个二苯甲醇氧化反应的关键所在. 几种高价金属物种相比较, 5 价钒物种 V(V) 的氧化性最强, Co(III) 次之, Mn(III) 最差 (可从标准电极电位表中获知). 钒元素具有多种价态, 相互之间易于转变, 高价钒物种本身就是具有很强的催化氧化性能, 故钒物种 V(V) 很容易使 NHPI 发生单电子转移过程转变为自由基 PINO, 而其本身被还原为低价物种 V(IV), 再者, 乙酰丙酮氧钒 VO(acac)₃ 作为金属有机配合物, 在有机溶剂中的溶解性也好于其他无机盐, 两种因素的共同作用使得 VO(acac)₃ 具有最好的助催化效果; Co(OAc)₂ 在乙腈中溶解性要好于 CoCl₂, 故前者的助催化效果要好于后者; Mn(III) 的氧化性最差, 且低价金属物种 Mn(II) 极易被体系中的氧分子氧化为 O=Mn(V), 这会严重损伤其助催化活性^[18], 两种因素导致 Mn(OAc)₂ 的助催化效果最差.

2.3.3 助催化剂 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 用量的影响 固定催化剂 CPS-NHPI 的投加量，系列地改变 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 用量，实施二苯甲醇的氧化反应，图 4 给出助催化剂 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 用量不同时（以固载的 NHPI 与 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 的摩尔比表示），二苯甲醇转化率随反应时间的变化曲线，图 5 中也给出反应 36 h 时，各反应体系中二苯甲醇转化产率与 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 用量之间的关系曲线（插入的小图）。

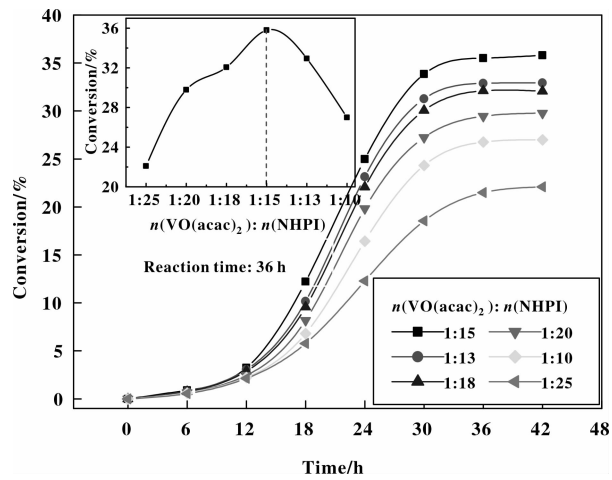


图 4 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 同量不同的时二苯甲醇的转化率随反应时间的变化曲线

Fig. 4 Variation of benzhydrol conversion with time with different added amounts of $\text{VO}(\text{acac})_2$

Temperature: 75 °C

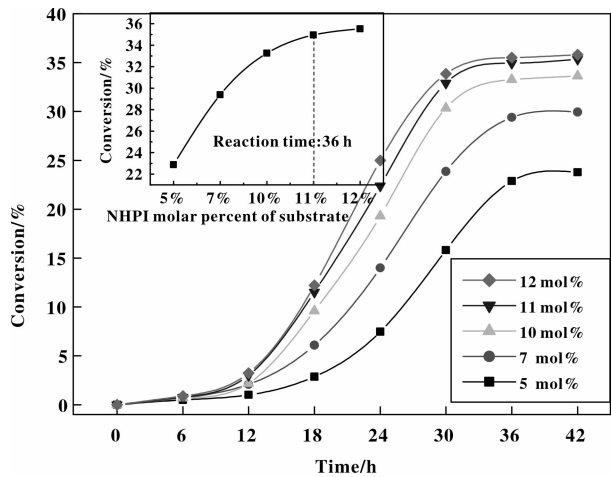


图 5 共催化体系用量不同时二苯甲醇转化率随反应时间的变化曲线

Fig. 5 Variation of benzhydrol conversion with time with different amounts of combinatorial catalyst

Temperature: 75 °C ; Molar ratio of NHPI on CPS-NHPI to co-catalyst: 15 : 1

从图 4 可以看出，随着助催化剂 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 用量的增加，二苯甲醇转化率呈现先增高后降低的变化规律，当 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 与固载的 NHPI 的摩尔比为 1 : 15 时，二苯甲醇转化率最高。因此，选择 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 与固载的 NHPI 的摩尔比为 1 : 15 为适宜的助催化剂 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 的投加量。

2.3.4 共催化剂体系用量的影响 固定组合催化剂中 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 与固载的 NHPI 的摩尔比为 1 : 15，系列地改变组合催化剂的用量（用主催化剂 CPS-NHPI 固载的 NHPI 占反应底物的摩尔百分数表示），实施二苯甲醇的氧化反应，图 5 给出各反应体系中二苯甲醇转化随反应时间的变化曲线，与此同时，在图 5 中也给出反应 36 h 时，各反应体系中二苯甲醇转化率与组合催化剂的用量之间的关系曲线（插入的小图）。

由图 5 可见，二苯甲醇的转化率随共催化剂用量的增加呈增高趋势，这符合一般非均相催化反应的规律。但是，当催化剂用量增加至一定量（固载的 NHPI 占反应底物的摩尔比为 11%）后，二苯甲醇的转化率几乎不再随催化剂用量的增加而增高，即过多的催化剂加入量已对反应不再发挥作用，因此，我们以主催化剂 CPS-NHPI 表面固载的 NHPI 占反应底物 11% 为适宜的共催化剂用量。

2.3.5 温度的影响 固定其他反应条件，系列地改变反应温度，在不同温度下实施二苯甲醇的氧化反应，图 6 给出不同温度下二苯甲醇的转化率随反应时间的变化曲线。

图 6 显示，二苯甲醇的转化率随反应温度的升高而明显增大，这是动力学原因所致。考虑到乙腈与乙酸乙酯沸点都较低（前者沸点 82 °C，后者为 77 °C，且组分乙酸乙酯又易挥发），综合考虑，本研究选择 75 °C 为适宜的反应温度，在此温度下反应 36 h，二苯甲醇的转化率可达到 35.8% 左右。值得注意的是，从图 6 中可以发现，在不同的反应温度下反应 36 h 后二苯甲醇的转化率均不再增加，维持在一个恒定的值，且随反应温度的降低而下降，可能的原因是固体催化剂表面的活性位点处对产物二苯甲酮具有吸附性作用，从而抑制了反应的进行，此抑制机理有待进一步探索研究。

2.4 催化剂的循环使用性能

将使用完毕的固体催化剂 CPS-NHPI 分离出来，充分洗涤与干燥，再与 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 相组合，形成共催化剂，在相同的反应条件下，重复用于二苯

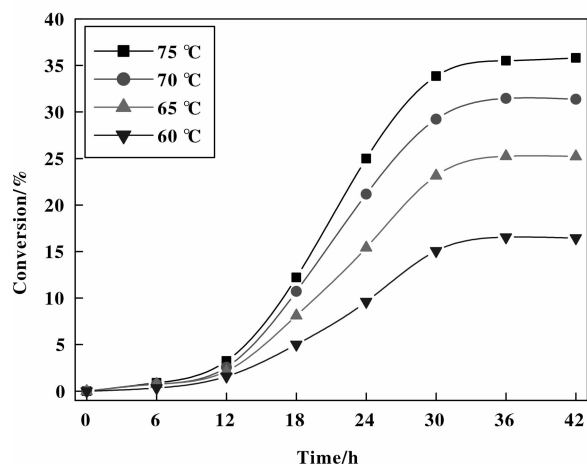


图6 在不同温度下二苯甲醇的转化率随时间的变化曲线

Fig. 6 Variation of benzhydrol conversion with time at different temperatures

Temperature: 75 °C; Molar ratio of immobilized NHPI to co-catalyst = 15 : 1;
NHPI percentage of substrate: 11%

甲醇的催化氧化过程. 图7给出了循环使用过程中(每次反应36 h)中二苯甲醇转化率的变化情况. 从图7可以看到, 在7次循环实验中, 第2次重复使

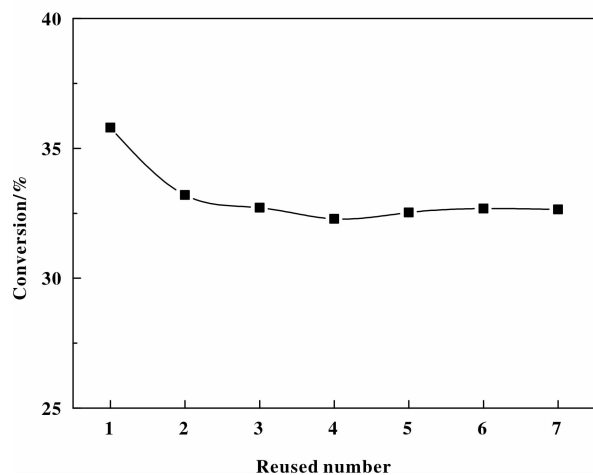


图7 循环使用次数对催化剂活性的影响

Fig. 7 Effect of cycle number on catalyst activity

Temperature: 75 °C; Molar ratio of NHPI on CPS-NHPI to VO(acac)₂: 15 : 1;
NHPI percentage of substrate: 11%

用时催化剂的活性有较大幅度的下降(二苯甲醇的转化率从35.8%下降至33.2%), 其可能原因是固载的NHPI有机基团发生了轻微的脱落, 但在其

后的5次循环使用过程中, 随着循环使用次数的增加, 二苯甲醇的转化率基本保持稳定(~32.5%), 且在循环使用过程中, 微球CPS-NHPI的形态(球形)与颜色(金黄色)基本不发生变化, 且对循环使用7次后的催化剂测定其红外光谱, 谱峰未发生变化, 这些事实均充分表明固载的NHPI不易脱落, 固载化催化剂CPS-NHPI具有良好的重复使用性能。

3 结论

使用简捷高效方法所合成的固体催化剂微球CPS-NHPI与金属盐组合形成复合催化剂, 应用于分子氧将二苯甲醇氧化为二苯甲酮的反应过程, 探索研究了其催化性能与催化氧化机理. 在多种过渡金属盐中, 乙酰丙酮钒盐的助催化效果最好, 共催化体系CPS-NHPI + VO(acac)₂可在温和条件(75 °C、常压的氧气)下高效地实现二苯甲醇向二苯甲酮的氧化转变(转化率为35.8%, 二苯甲酮是唯一产物), 显示出高的催化活性与优良的催化选择性. 体积比为7 : 3的乙腈与乙酸乙酯的混合液是适宜的溶剂; 助催化剂VO(acac)₂与固载的NHPI适宜的摩尔比为1 : 15; 主催化剂所含NHPI为底物的11%时催化剂用量较为适宜; 固载催化剂CPS-NHPI具有良好的循环使用性能。

参考文献:

- [1] a. Reddy S R, Das S, Punniyamurthy T. Polyaniline supported vanadium catalyzed aerobic oxidation of alcohols to aldehydes and ketones[J]. *Tetra Lett*, 2004, **45** (18): 3561-3564.
b. Li Gui-xian(李贵贤), Zhang Qi(张琪), Ji Dong(季东), et al. Ionothermal synthesis of amorphous vanadium phosphate catalyst in eutectic mixture for the oxidation reaction(低共熔混合物体系中合成无定型的磷酸钒催化剂及应用)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(2): 105-111.
c. Yu Yi-ling(余依玲), Gao Bao-jiao(高保娇), Li Yan-fei(李艳飞), et al. Catalytic property of Co-catalyst of TEMPO/immobilized schiff base copper complex in oxidation of benzyl alcohol by molecular oxygen(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)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(3): 210-217.
- [2] a. Orbeago T, Lavandera I, Fabian W M F, et al. Bio-catalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde via

- hydrogen transfer [J]. *Tetra*, 2009, **65** (34): 6805–6809.
- b. Zhang Shu-fang (张淑芳), Wang Shou-feng (王寿峰), Miao Cheng-xia (苗成霞), *et al.* The oxidation of benzyl, allyl primary alcohols with CuI/TPA/TEMPO (CuI/TPA/4-乙酰胺基-TEMPO 催化的苄醇与烯丙基醇氧化反应的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28** (4): 295–302.
- c. Zhang Yue-cheng (张月成), Guo Ze-min (郭泽民), Cao Xiao-hui (曹小辉), *et al.* A novel and simple catalyst system (CuBr₂/TEMPO/Piperidine) for the oxidation of primary benzylic alcohols to aldehydes by oxygen (用于催化氧气氧化苄醇到醛的新型且简单的催化体系(溴化铜/TEMPO/哌啶)) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28** (4): 317–328.
- [3] a. Ramakrishna D, Bhat B R. Cobalt complexes in [EMIM]Cl-A catalyst for oxidation of alcohols to carbonyls [J]. *Inorg Chem Commun*, 2010, **13** (1): 195–198.
- b. Su Ling (苏玲), Zhang Yue-cheng (张月成), Zhao Ji-quan (赵继全). Synthesis of dendritic polyamidoamine supported 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-1-oxyl and its catalytic performance on the oxidation of alcohols with molecular oxygen as oxidant (树枝状聚酰胺胺负载 TEMPO 的合成及其催化分子氧化醇的性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28** (5): 400–409.
- [4] Ahmad J U, Figiel P J, Räisänen M T, *et al.* Aerobic oxidation of benzylic alcohols with bis(3, 5-di-tert-butyl-salicylalimine) copper(II) complexes [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2009, **371** (1): 17–21.
- [5] Hu Z Z, Kerton F M. Room temperature aerobic oxidation of alcohols using CuBr₂ with TEMPO and a tetradentate polymer based pyridyl-imine ligand [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2012, **413/414** (31): 332–339.
- [6] Hosseini-Monfared H, Näther C, Winkler H, *et al.* Highly selective and “green” alcohol oxidations in water using aqueous 10% H₂O₂ and iron-benzenetricarboxylate metal-organic gel [J]. *Inorg Chim Acta*, 2012, **391**: 75–82.
- [7] Naik R, Joshi P, Deshpande R K. Immobilization of metallocporphyrins on polystyrene: Efficient catalysts for aerobic oxidation of alcohols [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2005, **238** (1): 46–50.
- [8] Zhou X T, Ji H B. Cobalt Porphyrin Immobilized on Montmorillonite: A Highly Efficient and Reusable Catalyst for Aerobic Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds [J]. *Chin J Catal*, 2012, **33** (11/12): 1906–1912.
- [9] Azar A R J, Safaei E, Mohebbi S. A novel Schiff base of Mn(III) complex supported on magnetic cobalt nanoparticles as a highly efficient retrievable heterogeneous catalyst in oxidation of alcohols and sulfides compounds [J]. *Mater Res Bull*, 2015, **70**: 753–761.
- [10] Gupta K C, Sutar A K, Lin C C. Polymer-supported Schiff base complexes in oxidation reactions [J]. *Coord Chem Rev*, 2009, **253** (13): 1926–1946.
- [11] Wu G D, Wang X L, Li J P, *et al.* A new route to synthesis of sulphonato-salen-chromium(III) hydrotalcites: Highly selective catalysts for oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde [J]. *Catal Today*, 2008, **131** (1/4): 402–407.
- [12] Chen Y T, Guo Z, Chen T, *et al.* Surface-functionalized TUD-1 mesoporous molecular sieve supported palladium for solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol [J]. *J Catal*, 2010, **275** (1): 11–24.
- [13] 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): 206–211.
- [14] 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]. *Tetra*, 2013, **69** (30): 6041–6045.
- [15] Kishioka S, Yamada A. Kinetic study of the catalytic oxidation of benzyl alcohols by phthalimide-N-oxyl radical electrogenerated in acetonitrile using rotating disk electrode voltammetry [J]. *J Electro Chem*, 2005, **578** (1): 71–77.
- [16] Sheldon R A, Arends I W C E. Catalytic oxidations mediated by metal ions and nitroxyl radicals [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, **251** (1): 200–214.
- [17] Bi Cong-cong (毕丛丛), Dong Ting-ting (董婷婷), Gao Bao-jiao (高保娇). Synchronously synthesizing and immobilizing NHPI on CPS microspheres and primarily investigating catalytic oxidation (在 CPS 微球表面实现 N-羟基邻苯二甲酰亚胺的同步合成与固载及固体催化剂催化氧化性能初探) [J]. *J Funct Polym* (功能高分子学报), 2015, **28** (3): 250–258.
- [18] Huang Jian-long (黄建龙), Yang Xiao-lin (杨晓林), Gao Bao-jiao (高保娇). Catalytic performance of N-hydroxyphthalimide immobilized on crosslinked polystyrene microspheres in oxidation of toluene by molecular oxygen (聚合物微球固载的 N-羟基邻苯二甲酰亚胺在分子氧化甲苯过程中的催化性能) [J]. *Chem* (化学

- 通报), 2015, **78**(5): 427–432.
- [19] Marchetti F, Pettinari C, Nicola C D, *et al.* Synthesis and characterization of novel oxovanadium(IV) complexes with 4-acyl-5-pyrazolone donor ligands: Evaluation of their catalytic activity for the oxidation of styrene derivatives[J]. *Appl Catal A: Gener*, 2010, **378**(2): 211–220.
- [20] Mohebbi S, Boghaei D M, Sarvestani A H, *et al.* Oxovanadium(IV) complexes as homogeneous catalyst—aerobic epoxidation of olefins [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2005, **278**(2): 263–267.
- [21] Kishioka S, Yamada A. Kinetic study of the catalytic oxidation of benzyl alcohols by phthalimide-N-oxyl radical electrogenerated in acetonitrile using rotating disk electrode voltammetry[J]. *J Electro Chem*, 2005, **578**(1): 71–77.
- [22] Sheldon R A, Arends I W C E. Catalytic oxidations mediated by metal ions and nitroxyl radicals [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, **251**(1): 200–214.
- [23] Figiel P J, Sobczak J M. Journal of Catalysis, Mechanistic investigation of the catalytic system based on N-hydroxy-phthalimide with vanadium co-catalysts for aerobic oxidation of alcohols with dioxygen[J]. *J Catal*, 2009, **263**(1): 167–172.
- [24] Iwahama T, Sakaguchi S, Ishii Y. Production of hydrogen peroxide via aerobic oxidation of alcohols catalyzed by N-hydroxyphthalimide[J]. *Org Pro Res Dev*, 2000, **4**(2): 94–97.

Catalytic Characteristics of Immobilized N-hydroxyphthalimide in Oxidation of Benzhydrol to Diphenyl Ketone by Molecular Oxygen

BI Cong-cong, DONG Ting-ting, GAO Bao-jiao, LIU Guo-dong

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

Abstract: Synchronous synthesis and immobilization of N-hydroxyphthalimide(NHPI) were realized on crosslinked polystyrene(CPS) microspheres, obtaining the heterogenous solid catalyst CPS-NHPI. In this investigation, CPS-NHPI microspheres were used in the oxidation of benzhydrol as a secondary alcohol with molecular oxygen as oxidant, and their catalytic activity and the mechanism of the catalytic oxidation were investigated. The effects of the main factors on the catalytic oxidation reaction were researched in depth. The experimental results show that the catalyst microspheres CPS-NHPI in combination with transition metal salt can effectively catalyze the oxidation transformation of benzhydrol to diphenyl ketone by molecular oxygen. Among several transition metal salts, the order of co-catalytic effect is $\text{VO}(\text{acac})_2 > \text{Co}(\text{OAc})_2 > \text{CoCl}_2 > \text{Mn}(\text{OAc})_2$. It is obvious that vanadyl acetylacetonate is the best co-catalyst. The compositional catalyst CPS-NHPI+ $\text{VO}(\text{acac})_2$ can highly effectively catalyzed the oxidation transforming of benzhydrol to diphenyl ketone (35.8% conversion of benzhydrol and diphenyl ketone as only one product) under the mild conditions such as at 75 °C and with oxygen at ordinary pressure, displaying fine catalytic activity and excellent catalysis selectivity. The catalytic oxidation follows a mechanism of free radical chain reaction. The mixture of acetonitrile and ethyl acetate with a volume ratio of 7 : 3 is the appropriate solvent, and 1 : 15 as the molar ratio of $\text{VO}(\text{acac})_2$ to the immobilized NHPI, the added amount of the co-catalyst is the suitable. The solid catalyst CPS-NHPI has good cycling and reuse performance.

Key words: N-hydroxyphthalimide; heterogenous solid catalyst; benzhydrol; molecular oxygen oxidation; catalytic oxidation