

RANEY[®] Ni 催化三乙酸内酯氢转移反应的研究赵泽伦^{1,2}, 高 广¹, 孙 鹏¹, 夏春谷¹, 李福伟^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 基于氢转移原理, 以醇为氢源, 将 RANEY[®]Ni 催化剂用于三乙酸内酯 (TAL) 的加氢反应. 通过筛选醇溶剂等条件, 在氮气气氛中, 以异丙醇为氢源, 50 °C 下反应 10 h 可高选择性地制得 89% 的 4-羟基-6-甲基四氢-2-吡喃酮. 循环稳定性实验和氨基酸毒化实验证实 RANEY[®]Ni 催化剂在该反应中优异的稳定性.

关键词: 生物质; 三乙酸内酯; 氢转移; 雷尼镍

中图分类号: O643.38

文献标志码: A

生物质是唯一可再生的有机碳资源, 是替代石油生产燃料和化学品的理想候选^[1-5]. 因此, 充分利用生物质中的有机碳资源, 发展生物质转化制燃料和化学品的新路线和新方法, 已成为新能源和新材料领域研究热点. 目前通行的方法是先将生物质碳水化合物转化为平台分子, 继而转化为有商业价值的终端产品. 其中三乙酸内酯 (4-羟基-6-甲基-2-吡喃酮, Triacetic acid lactone, TAL) 就是一种发酵来源的新一代平台分子^[6], 其既可来源于植物或微生物发酵, 也可由生物基乙酸化学合成, 被认为是“联系生物催化和化学催化的桥梁化合物”^[7]. 通过催化加氢、水解等反应, TAL 可转化为多种有商业价值的化学中间体和终端产品, 例如, γ -己内酯、2-己烯酸以及山梨酸等, 其中 γ -己内酯作为一种重要的食品风味添加剂、杀虫剂中间体以及燃油添加剂而得到广泛应用.

早期报道的 TAL 转化多集中于选择性合成手性药物中间体^[8-11]. Dumesic 小组^[6]以开发石化替代品为目标, 对 TAL 多相加氢反应展开研究 (图 1). 在 70 °C, 8 bar H₂ 条件下, 以 Pd/C 为催化剂, 在 5 h 内可分别制得 63% 的 5,6-二氢-4-羟基-6-甲基-2-吡喃酮 (DHHMP) 和 37% 的 4-羟基-6-甲基四氢-2-吡喃酮 (HMTHP), 其中 DHHMP 是 TAL 的半加氢产物, HMTHP 是 TAL 的全加氢产物 (经由 DHHMP 加氢制得), 而通过对 HMTHP 进一步脱水

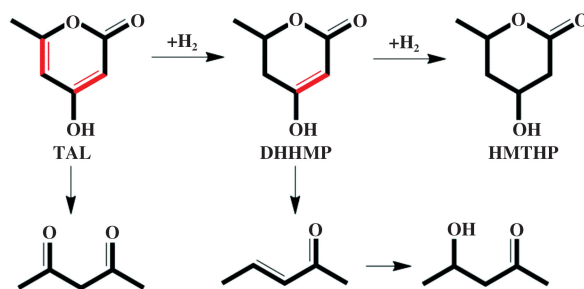


图 1 TAL 加氢转化产物及脱羧副产物示意图

Fig.1 The compounds derived from TAL with hydrogenation and decarboxylation reaction

加氢可制得 γ -己内酯. 然而 TAL 和 DHHMP 在高温含水条件下极易发生脱羧反应生成乙酰丙酮和戊烯酮^[12]. 因此, 为了避免 TAL 和 DHHMP 脱羧反应的发生, 由 TAL 加氢制 HMTHP 反应需要在有机溶剂中且温和条件下进行. 此外, 由于 TAL 主要来自于生物发酵, 其中往往含有氨基酸, 而这些氨基酸中特别是含硫氨基酸对加氢催化剂具有毒化作用^[13]. 这就要求催化剂在较低反应温度下具有高的加氢活性以及一定氨基酸抗毒性能.

氢转移催化加氢作为一种有效且方便的手段而被广泛用于生物质的加氢催化反应^[14], 例如, 由纤维素加氢制糖醇^[15-16], 由乙酰丙酮^[17-19]或葡萄糖^[20]加氢制 γ -戊内酯等. 基于 TAL 加氢反应所需的无水环境及低的反应温度, TAL 的氢转移反应可

收稿日期: 2018-04-04; 修回日期: 2018-04-17.

基金项目: 国家自然科学基金 (21503242, 21522309), 苏州市科技发展计划 (SYG201518, SYG201519) (The National Natural Science Foundation of China (21503242 and 21522309), The Science and Technology Development Program of Suzhou (SYG201518, SYG201519)).

作者简介: 赵泽伦 (1988-), 男, 博士研究生 (Zhao Ze-lun (1988-), male, Doctoral candidate).

* 通讯联系人, E-mail: fuweili@licp.cas.cn.

在醇溶剂中进行. 我们考察了不同催化剂、醇溶剂、外加氨基酸对催化活性的影响, 并探讨了可能的氢转移机理.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

负载型催化剂采用浸渍法制备, 具体方法为: 称取一定量金属前驱物 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 PdCl_2 、 RuCl_3 和 PtCl_2), 溶解在超纯水中并剧烈搅拌, 待完全溶解后加入一定量载体 (TiO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 SiO_2 以及活性碳等) 并继续搅拌 2 h. 随后加热蒸除水, 将所得固体粉末在室温下真空处理 10 h 后置于管式炉中, H_2 还原后即得负载型催化剂(催化剂简写为 x -金属/载体, x 为金属质量百分数). RANEY[®]Ni 的制备方法: 将一定量 Ni-Al 合金粉末(粒径 0.450 mm)加入 10 mol/L 的 NaOH 水溶液中, 搅拌至不再有气泡产生后继续搅拌 1 h 以完全除去 Ni-Al 合金中的 Al. 随后将所得灰色粉末用超纯水洗涤多次直至 pH=7, 并用异丙醇(2-PrOH)洗涤多次后, 将其保存在 2-PrOH 中.

1.2 催化剂活性评估

称取 0.252 g TAL(0.2 mmol), 0.25 g 催化剂加入至 5 mL 醇溶剂中, 用 N_2 置换反应釜中空气后通入 0.1 MPa N_2 . 将其置于油浴锅中加热至 50 $^{\circ}\text{C}$, 并在此温度下反应一段时间. 待反应结束后, 用磁石

吸附固定固体催化剂, 分离得到上层反应液, 并利用连接有蒸发光散射仪检测器的高效液相色谱(HPLC)对反应溶液中的 TAL、DHHMP 和 HMTHP 进行定量分析. 循环实验: 将反应后的固体催化剂用 2-PrOH 洗涤 3 次后重新加入反应釜中, 并按照上述实验方法循环多次. 氨基酸毒化实验: 配制含一定浓度(0.01 mol/L)的氨基酸醇溶液, 将其作为反应溶剂直接用于 TAL 加氢实验.

2 结果与讨论

2.1 催化剂筛选

表 1 列出了不同催化剂催化 TAL 的加氢活性. 相对于负载型镍催化剂, 贵金属催化剂表现出更优的催化剂活性. 其中, Ru/C 的催化活性远高于 Pt/C 和 Pd/C 催化剂, 反应 10 h 后的 TAL 转化率达到 57%, HMTHP 和 DHHMP 选择性分别为 81% 和 5%. 该结果表明 Ru 催化剂对含羰基化合物加氢具有高活性和选择性^[21]. RANEY[®]Ni 在该反应中表现出优异的催化活性, 反应 10 h 后 TAL 的转化率为 100%, 且 HMTHP 的选择性达到 89%, 其余为脱羧副产物. 当反应温度升高至 80 $^{\circ}\text{C}$, TAL 的转化率未改变, 而 HMTHP 选择性下降至 75%, 且未检测到 DHHMP 生成. 这表明 HMTHP 选择性降低并不由加氢不完全导致, 可归因于高温下 TAL 和 DHHMP 的脱羧反应^[12].

表 1 不同催化剂的 TAL 加氢催化活性^a
Table 1 The catalytic activity of different catalysts on the hydrogenation of TAL

Entry	Catalyst	Conversion of TAL	Selectivity of DHHMP	Selectivity of HMTHP
		/ $\%$	/ $\%$	/ $\%$
1	RANEY [®] Ni	100	0	89
2	RANEY [®] Ni ^b	100	0	75
3	10-Ni/C	7	0	0
4	10-Ni/CeO ₂	8	0	0
5	10-Ni/TiO ₂	9	0	0
6	10-Ni/SiO ₂	9	0	0
7	10-Ni/MgO	8	0	0
8	5-Ru/C	57	5	81
9	5-Pt/C	15	7	53
10	5-Pd/C	9	0	22

a. 50 $^{\circ}\text{C}$, TAL (2 mmol), catalyst (0.25 g), 2-PrOH (5 mL), 10 h, N_2 (0.1 MPa); b. 80 $^{\circ}\text{C}$

2.2 醇溶剂研究

醇在该反应中不仅起溶剂作用, 还作为 H 给体直接参与氢转移反应. 表 2 为 RANEY®Ni 在不同醇溶液中的 TAL 加氢活性. 从表中可发现 TAL 在一级醇(entry 1-5)中的转化率小于在二级醇中的转化率, 且在一级醇中, TAL 的转化率随碳链的增长而增加, 当碳链数为四时达到最大转化率 50%. 此外, 在不同醇中产物选择性不同. 在一级醇中, 例如乙醇, TAL 仅转化为 DHHMP (未检测到 HMTHP 生成), 这是因为乙醇分子脱氢后易覆盖 Ni 表面的活

性位^[17]; 而在正丙醇(1-PrOH)中 DHHMP 选择性降低到 15%, HMTHP 的选择性增加到 70%. 随后, HMTHP 的选择性随碳链的增长而逐渐降低, 在正戊醇中(*n*-pentanol) HMTHP 的选择性降低至 31%. 而在二级醇中, 例如异丙醇, TAL 加氢活性大幅提高, 转化率达到 100%, 选择性提高到 89%. 根据 Wang 理论^[22], 二级醇在 Ni 表面更易发生 β -H 消除, 从而在 Ni 表面产生两个 H 原子, 进而有利于加氢反应; 而一级醇则不易发生 β -H 消除, 表面仅能生成一个 H 原子, 故活性低于二级醇.

表 2 不同醇溶液中 TAL 加氢催化活性^a
Table 2 The hydrogenation activity of TAL with different alcohols

Entry	Alcohol	Conversion of TAL/%	Selectivity of DHHMP/%	Selectivity of HMTHP/%
1	MeOH	5	0	0
2	EtOH	20	25	0
3	1-PrOH	40	15	70
4	1-BuOH	50	14	54
5	<i>n</i> -pentanol	48	15	31
6	2-PrOH	100	0	89

a. 50 ℃, TAL (2 mmol), RANEY®Ni (0.25 g), alcohol (5 mL), 10 h, N₂(0.1 MPa)

2.3 反应过程研究

通过时间分辨考察 TAL 在 RANEY®Ni 催化作用下的反应过程. 如图2所示, TAL转化率随着反应

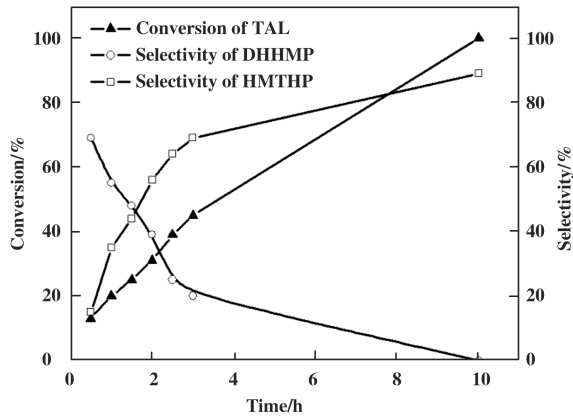


图 2 RANEY®Ni 催化 TAL 加氢时间分辨曲线
Fig.2 Time courses of TAL hydrogenation catalyzed by RANEY®Ni

进行逐渐增加, DHHMP 的选择性在 3 h 内快速下降, 而在随后的 3~10 h 区间内其选择性缓慢降低.

与之对应, HMTHP 的选择性在 3 h 内快速增加后缓慢增长. 该结果表明 HMTHP 的生成经历两步反应: 第一步, TAL 加氢得 DHHMP, 第二步, DHHMP 加氢得 HMTHP. 在反应初期, RANEY®Ni 的高活性使得加氢中间产物 DHHMP 快速生成. 随着 DHHMP 浓度的快速增加, HMTHP 生成速率也随之逐渐增加.

2.4 循环实验

通过套用催化剂来考察 RANEY®Ni 在 TAL 催化加氢反应中的稳定性. 在循环实验中, 因 RANEY®Ni 具有磁性, 故可用磁石进行吸附分离. 为了准确反映其稳定性, 通过缩短反应时间(5 h), 考察 TAL 半转化率下其加氢产物 DHHMP 和 HMTHP 的选择性. 如图 3 所示, RANEY®Ni 循环 17 次后仍保持较高催化活性, TAL 的转化率和 HMTHP 的选择性分别为 56% 和 72%, 这主要是因为 在分离过程中有少量 RANEY®Ni 流失. 以上结果表明 RANEY®Ni 在 TAL 加氢反应中具有高的催化稳定性.

2.5 氨基酸毒化实验

TAL主要由发酵工程获得, 导致其常含有氨基

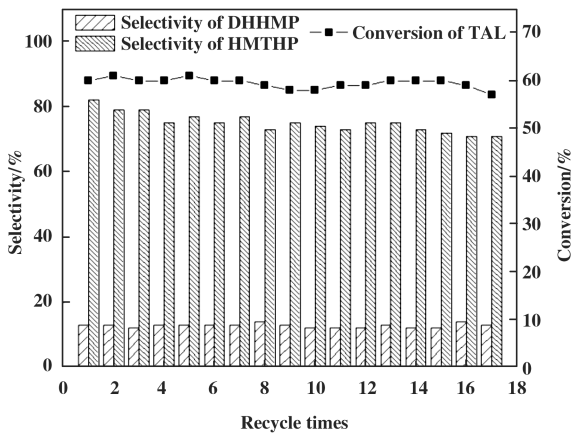


图 3 RANEY®Ni 催化 TAL 加氢循环性能

Fig.3 Catalytic activity over 17 rounds of successive reaction of TAL hydrogenation catalyzed by RANEY®Ni

表 3 不同催化剂的 TAL 加氢催化活性^a

Table 3 The catalytic activity of different catalysts on the hydrogenation of TAL

Entry	Amino acid	Conversion of TAL/%	Selectivity of DHHMP/%	Selectivity of HMTHP/%
1	tryptophan	68	7	90
2	methionine	68	13	79
3	alanine	74	10	81
4	alanine ^b	73	10.3	80.8

a. 50 ℃, TAL (2 mmol), catalyst (0.25 g), Amino acid (0.01 mmol/L)+2-PrOH (5 mL), 10 h, N₂(0.1 MPa);

b. after 4 cycles

3 结论

不同催化剂在 TAL 加氢反应中的催化活性不同,且不同醇溶剂对反应活性和选择性有显著影响,其中 RANEY®Ni 在异丙醇溶剂中显示出最优催化活性, HMTHP 的收率达到 89%. 同时, RANEY®Ni 也表现出高的催化稳定性,循环 17 次后活性未见明显降低. 在氨基酸毒化实验中, RANEY®Ni 也显示出较好的抗毒性能, TAL 转化率为 73%, HMTHP 的选择性也保持在 80%. 我们的工作为平台分子 TAL 的工业化应用提供了更多依据.

参考文献:

[1] a. Climent M J, Corma A, Iborra C S. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hy-

drocarbon fuels[J]. *Green Chem*, 2014, **16**(2): 516–547.

b. Xie Yan-zhao (谢艳招), Zeng Li-zhen (曾丽珍), Zhong Liang(仲亮), *et al.* Synthesis of C-N-P co-doped TiO₂ composite with biomass as dopant and its photocatalytic activity in the degradation of methylene blue(生物质 C-N-P 自掺杂 TiO₂的合成及其对亚甲基蓝的光催化降解活性) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(6): 513–522.

c. Chen Lun-gang(陈伦刚), Zhang Xing-hua(张兴华), Liu Qi-ying(刘琪英), *et al.* Research progress on reaction mechanism and catalysts for hydrogenation of carboxylic acids(羧酸加氢反应机理及催化剂的研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(3): 267–276.

[2] Kopetz H. Build a biomass energy market [J]. *Nature*, 2013, **494**(7435): 29–31.

- [3] Sheldon R A. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art [J]. *Green Chem*, 2014, **16**(3): 950–963.
- [4] Bond J Q, Upadhye A A, Olcay H, *et al.* Production of renewable jet fuel range alkanes and commodity chemicals from integrated catalytic processing of biomass[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, **7**(4): 1500–1523.
- [5] Alonso D M, Bond J Q, Dumesic J A. Catalytic conversion of biomass to biofuels[J]. *Green Chem*, 2010, **12**(9): 1493–1513.
- [6] Chia M, Schwartz T J, Shanks B H, *et al.* Triacetic acid lactone as a potential biorenewable platform chemical[J]. *Green Chem*, 2012, **14**(7): 1850–1853.
- [7] Schwartz T J, O'Neill B J, Shanks B H, *et al.* Bridging the chemical and biological catalysis gap: Challenges and outlooks for producing sustainable chemicals [J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(6): 2060–2069.
- [8] Huck W R, Bürgi T, Mallat T, *et al.* Palladium-catalyzed enantioselective hydrogenation of 2-pyrones: evidence for competing reaction mechanisms [J]. *J Catal*, 2003, **219**(1): 41–51.
- [9] Huck W R, Bürgi T, Mallat T, *et al.* Asymmetric hydrogenation of 4-hydroxy-6-methyl-2-pyrone: Role of acid-base interactions in the mechanism of enantiodifferentiation[J]. *J Catal*, 2001, **200**(1): 171–180.
- [10] Huck W R, Mallet T, Baiker A. Potential and limitations of palladium-cinchona catalyst for the enantioselective hydrogenation of a hydroxymethylpyrone [J]. *J Catal*, 2000, **193**(1): 1–4.
- [11] Fehr M J, Consiglio G, Scalone M, *et al.* Asymmetric hydrogenation of substituted 2-pyrones[J]. *J Org Chem*, 1999, **64**(16): 5768–5776.
- [12] Chia M, Haider M A, Pollock G III, *et al.* Mechanistic insights into ring-opening and decarboxylation of 2-pyrones in liquid water and tetrahydrofuran [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, **135**(15): 5699–5708.
- [13] Schwartz T J, Johnson R L, Cardenas J, *et al.* Engineering catalyst microenvironments for metal-catalyzed hydrogenation of biologically derived platform chemicals [J]. *Angew Chem Inter Ed*, 2014, **53**(47): 12718–12722.
- [14] Gilkey M J, Xu B J. Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation as an effective pathway in biomass upgrading [J]. *ACS Catal*, 2016, **4**(3): 1420–1436.
- [15] Yi G S, Zhang Y G. One-pot selective conversion of hemicellulose (xylan) to xylitol under mild conditions [J]. *ChemSuschem*, 2012, **5**(8): 1383–1387.
- [16] Kobayashi H, Matsuhashi H, Komanoya T, *et al.* Transfer hydrogenation of cellulose to sugar alcohols over supported ruthenium catalysts [J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(8): 2366–2368.
- [17] Yang Z, Huang Y B, Guo Q X, *et al.* RANEY® Ni catalyzed transfer hydrogenation of levulinate esters to gamma-valerolactone at room temperature [J]. *Chem Commun*, 2013, **49**(46): 5328–5330.
- [18] Zhu Y L, Xiang H W, Li Y W, *et al.* A new strategy for the efficient synthesis of 2-methylfuran and gamma-butyrolactone[J]. *New J Chem*, 2003, **27**(2): 208–210.
- [19] Tang X, Zeng X H, Li Z, *et al.* Production of gamma-valerolactone from lignocellulosic biomass for sustainable fuels and chemicals supply [J]. *Renew Sust Ener Rev*, 2014, **40**: 608–620.
- [20] Heeres H, Handaana R, Chunai D, *et al.* Combined dehydration/(transfer)-hydrogenation of C6-sugars (D-glucose and D-fructose) to gamma-valerolactone using ruthenium catalysts[J]. *Green Chem*, 2009, **11**(8): 1247–1255.
- [21] Yang Y, Gao G, Zhang X, *et al.* Facile fabrication of composition-tuned Ru-Ni bimetallics in ordered mesoporous carbon for levulinic acid hydrogenation [J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(5): 1419–1425.
- [22] Wang X Y, Rinaldi R. Exploiting H-transfer reactions with RANEY® Ni for upgrade of phenolic and aromatic biorefinery feeds under unusual, low-severity conditions [J]. *Energy Environ Sci*, 2012, **5**(8): 8244–8260.

RANEY[®] Ni Catalyzed Transfer Hydrogenation of Triacetic Acid Lactone

ZHAO Ze-lun^{1,2}, GAO Guang¹, SUN Peng¹, XIA Chun-gu¹, LI Fu-wei^{*}

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A catalytic transfer hydrogenation process was developed for the production of 4-hydroxy-6-methyltetrahydro-2-pyrone from biologically derived platform molecule triacetic acid lactone (TAL) under mild conditions. With isopropyl alcohol as hydrogen donor, RANEY[®]Ni showed high activity with selectivity of 89% within 10 h. After 17 rounds of recycle experiments, RANEY[®]Ni still exhibited good catalytic activity and it also showed high stability during TAL hydrogenation to 4-hydroxy-6-methyltetrahydro-2-pyrone in the presence of amino acid.

Key words: biomass; triacetic acid lactone; transfer hydrogenation; RANEY[®]Ni

《分子催化》简介

《分子催化》是由中国科学院兰州化学物理研究所主办、中国科学院主管、科学出版社出版的向国内外公开发行的学术性刊物。主要报道有关分子催化方面最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及综述等栏目。内容侧重于配位催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中的均相催化剂、固载化学的均相催化剂、固载化的酶催化剂等活化、失活和再生；用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的内容，本刊亦有报道。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系的师生。

《分子催化》已被美国化学文摘(CA)、俄罗斯化学文摘、中国科学引文数据库、中国化学文献数据库、中国学术期刊文摘、中国化工文摘等国内外文献数据库收录。《分子催化》现为《中文核心期刊要目总览》的中国核心期刊和中国科技核心期刊。曾荣获中科院和甘肃省科委“优秀期刊三等奖”和“优秀科技期刊”奖。

《分子催化》为双月刊，每逢双月末出版，大16开本，约16万字，每册定价30.00元。中国标准刊号：ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6。

欢迎订阅，欢迎来稿。