

3,4-O-亚异丙基吡哆醛的 催化氧化合成工艺研究

杨小林*, 刘杰, 杨怡

(常州工程职业技术学院教学工作部, 江苏常州 213164)

摘要:以分子氧为氧化剂,含 Ni 类水滑石为催化剂,研究了盐酸西氯他宁中间体 3,4-O-亚异丙基吡哆醛的催化氧化合成工艺。结果表明,在原料 3,4-O-亚异丙基吡哆醇物质的量为 2 mmol、Ni₂MgGa 类水滑石催化剂质量为 1.0 g、均三甲苯溶剂用量为 8 mL、氧气流量为 10 mL/min、反应温度为 110℃、反应时间为 6 h 的条件下,3,4-O-亚异丙基吡哆醛的收率达到 93.3%。

关键词:3,4-O-亚异丙基吡哆醛;盐酸西氯他宁;催化氧化;分子氧;类水滑石

中图分类号:0622.4;0643.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)10-0165-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.10.034

Synthesis of 3,4-o-isopropylidene pyridoxal via catalytic oxidation

YANG Xiao-lin*, LIU Jie, YANG Yi

(Teaching Working Division, Changzhou Vocational Institute of Engineering, Changzhou 213164, China)

Abstract:The catalytic oxidative process for the synthesis of 3,4-O-isopropylidene pyridoxal, which is the key intermediate for the production of cilentanin hydrochloride, is studied by using Ni-containing hydrotalcite as catalyst and using molecular oxygen as the oxidant. The results indicate that the yield of 3,4-O-isopropylidene pyridoxal reaches 93.3% under the optimized conditions that 2 mmol of 3,4-O-isopropylidene pyridoxine is added, the dosage of Ni₂MgGa hydrotalcite catalyst is 1.0 g, 8 mL mesitylene is used as solvent, the flow rate of oxygen is 10 mL·min⁻¹, reaction temperature remains at 110℃, and the reaction has performed for 6 h. This study tries to provide an economic and green method for the synthesis of 3,4-O-isopropylidene pyridoxal.

Key words: 3,4-O-isopropylidene pyridoxal; cilentanin hydrochloride; catalytic oxidation; oxygen molecular; hydrotalcite-like compound

3,4-O-亚异丙基吡哆醛(III)是一种重要的医药中间体,不仅是合成高血压药物盐酸西氯他宁(IV)的关键中间体[从吡哆醇(I)开始的合成路线如图1所示]^[1],而且还广泛应用于抗肿瘤药物^[2-3]、神经保护药物^[4-5]及其他药物分子^[6-7]的合成和筛选研究。3,4-O-亚异丙基吡哆醛的主要合成路线是以3,4-O-亚异丙基吡哆醇(II)为原料,通过氧化反应得到。传统工艺中,该合成氧化方法主要为采用MnO₂^[2-4,6-8]或CrO₃/吡啶^[7,9-10]氧化剂的直接氧化法,但这些工艺会产生大量固体废弃物,不仅易导致环境污染问题,而且生产的经济性差。Gore^[11]以NaClO为氧化剂,在TEMPO催化下合成3,4-O-亚异丙基吡哆醛,该工艺不仅会产生难处理的高浓度含盐废水,而且NaClO氧化剂对生产过程的安全性也提出了更高的要求。另外,上述合成方法中,氧化反应的收率只有51%~83%,仍有进一步提升的空间。因此,开发以分子氧为氧化剂的非均

相催化氧化体系对实现3,4-O-亚异丙基吡哆醛的绿色合成具有重要的实际意义。

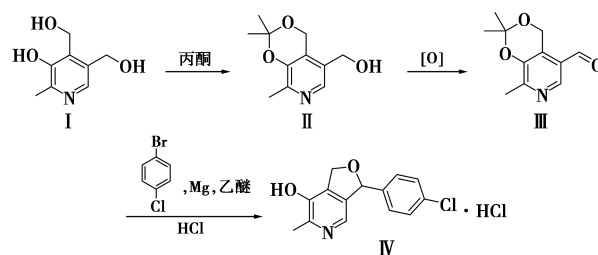


图1 西氯他宁的合成路线

目前,在无添加剂条件下采用分子氧为唯一氧化剂,已有多个非均相催化体系被成功研发,并应用于芳香醇的选择性氧化反应。主要包括负载型贵金属催化剂^[12-16]、分子筛催化剂^[17-20]、杂多酸^[21]及类水滑石化合物(LDHs)^[22-26]等。与其他催化体系相比,含Ni类水滑石催化剂除了具有非均相催化体系的优点外,还具有制备过程简单、经济性好、醛的

收稿日期:2020-06-01;修回日期:2020-08-06

基金项目:江苏省教育厅2015年度江苏省品牌专业建设一期项目(PZY2015B78);常州市科技支撑计划项目(CE20180010)

作者简介:杨小林(1976-),男,硕士,副教授,研究方向为绿色催化反应工艺,通讯联系人,8000000219@czie.edu.cn。

选择性高等优势^[23-26]。笔者拟采用氧气为氧源、含 Ni 类水滑石为催化剂,催化氧化 3,4-*O*-亚异丙基吡哆醇(II)合成 3,4-*O*-亚异丙基吡哆醛(III),考察反应条件对氧化反应的影响,并对工艺条件进行了优化,实现 3,4-*O*-亚异丙基吡哆醛的绿色合成。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

吡哆醇(I),分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司生产;3,4-*O*-亚异丙基吡哆醇,根据文献[27]中所述的方法合成;Ni(NO₃)₂·6H₂O、Mg(NO₃)₂·6H₂O、Ga(NO₃)₃·9H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O、In(NO₃)₃·4H₂O、NaOH、Na₂CO₃、甲苯、二甲基亚砜、均三甲苯、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二氯甲烷、1,4-二氧六环、二苯醚及乙酸乙酯,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;氧气,工业级,华阳气体有限公司生产;实验用水为蒸馏水。

1.2 仪器

雷磁 PHS-3C 型 pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司生产;日本理学 D/max 2500PC 型 X-光衍射仪(XRD),日本理学公司生产;Vista-AX 型电感耦合等离子体光谱仪(ICP),美国 Varian 公司生产;GCMS-2010 型气质联用仪(GC-MS),日本 Shimadzu 公司生产;A90 型气相色谱仪(GC),上海仪盟电子科技有限公司生产,SE-30 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 mm),进样口温度为 250℃,FID(离子火焰)检测器,温度为 250℃,N₂ 为载气。

2 实验方法

2.1 含 Ni 类水滑石催化剂的制备

参考文献[26]中所述的方法合成系列含 Ni 类水滑石催化剂。以合成 Ni₂MgGa-LDH 为例,将 Ni(NO₃)₂·6H₂O(17.4 g, 0.06 mol)、Mg(NO₃)₂·6H₂O(7.7 g, 0.03 mol)和 Ga(NO₃)₃·9H₂O(10.4 g, 0.03 mol)溶于 100 mL 去离子水中形成溶液 A;将 NaOH(8.2 g, 0.21 mol)与 Na₂CO₃(1.6 g, 0.015 mol)溶于 120 mL 去离子水中形成溶液 B。在 55℃ 水浴中,剧烈搅拌下向 100 mL 去离子水中同时滴加上述 A 和 B 2 种溶液,控制溶液 pH 恒定为(10.0±0.5),滴加完成后继续搅拌 2 h,85℃ 陈化 24 h,抽滤,用去离子水洗至中性。90℃ 干燥 24 h,得到 Ni₂MgGa-LDH 样品。采用类似的方法制备 Ni₃Al-LDH、Ni₃Ga-LDH 和 Ni₃In-LDH 样品。

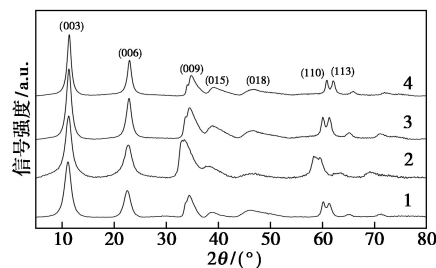
2.2 3,4-*O*-亚异丙基吡哆醇催化氧化合成 3,4-*O*-亚异丙基吡哆醛

准确称量原料 3,4-*O*-亚异丙基吡哆醇 0.418 g (2 mmol)、Ni₂MgGa-LDH 1.0 g、溶剂均三甲苯 8 mL,依次缓慢加入至 25 mL 带有回流冷凝管的圆底烧瓶中,磁力搅拌,体系温度加热至 110℃ 时,通入 O₂,流量为 10 mL/min。利用气相色谱内标法(以对硝基苯为内标)分析化合物 II 的转化率和化合物 III 的选择性。反应结束后冷却至室温,过滤,滤饼用二氯甲烷洗涤,分离出催化剂,滤液和洗液合并。蒸除溶剂后通过石油醚重结晶分离得到白色粉末状 3,4-*O*-亚异丙基吡哆醛产品,分离收率为 85.7%;m. p.60.0~62.0℃(lit.^[28] 61.0~62.5℃);¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃), δ: 10.04(s, 1H), 8.48(s, 1H), 5.18(s, 2H), 2.51(s, 3H), 1.57(s, 6H);¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃), 192.0, 154.4, 146.5, 126.7, 126.0, 100.0, 60.1, 24.6, 21.0, 19.5;MS(70 eV), *m/z*(%): 207(M⁺, 51), 189(11), 149(92), 134(56), 121(58), 93(23), 80(100);HRMS, C₁₁H₁₄NO₃, 实测值(计算值)为 208.095 9(208.097 4)。

3 结果与分析

3.1 含 Ni 类水滑石催化剂的表征

4 种含 Ni 类水滑石样品的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,峰的形状和位置与文献[25-26]中报道的结果相符,在低衍射角度均出现了尖锐且对称的(003)、(006)及宽阔且不对称的(009)、(015)、(018)的特征衍射峰。除了 Ni₃In-LDH,在(2θ=60~63°)出现了 2 个分开明显的衍射峰,说明层间阳离子与层面阴离子均匀排列^[29-30]。从(003)衍射峰数据计算含 Ni LDHs 的层间距为 7.8 Å 左右,说明样品层间除了 H₂O 和 OH⁻外主要是 CO₃²⁻。结果表明所制备的样品均形成了晶相单一的类水滑石结构。



1—Ni₂MgGa-LDH; 2—Ni₃In-LDH; 3—Ni₃Ga-LDH;
4—Ni₃Al-LDH

图 2 含 Ni 类水滑石材料的 XRD 图

催化剂表面的碱性对其在醇分子氧化中的催化性能具有较大影响^[24-26]。4种含Ni类水滑石样品的ICP及表面碱性质分析数据如表1所示。ICP测定的Ni/Mg/M³⁺原子比与投料量基本相等,说明制备过程中体系的pH适中,Ni²⁺、Mg²⁺及M³⁺离子沉淀较为完全。因为在CO₂-TPD分析中需要对样品进行高温预处理,这势必会破坏LDH样品的结构,所以,用Hammett指示剂法分析催化表面的碱性位点。从表1中可以看出,与Al和In相比,Ni₃Ga-LDH具有更高的表面碱强度和更多的碱性位数量;Mg的引入可以显著提高催化剂表面碱性及碱性位的数量。

表1 含Ni类水滑石样品的组成及碱性分析结果

样品	质量分数/%			$n(\text{Ni}^{2+})$: $n(\text{Mg}^{2+})$: $n(\text{M}^{3+})$	碱性位数量 ($H_{-}=7.6\sim$ 10.0) ^② / ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	
	Ni ²⁺	M ³⁺	Mg ²⁺			
Ni ₃ Al-LDH	38.2	5.7	—	3.1:0:1	8.13	0.14
Ni ₃ Ga-LDH	34.8	13.7	—	3.0:0:1	8.52	0.21
Ni ₃ In-LDH	28.0	18.8	—	2.9:0:1	7.95	0.10
Ni ₂ MgGa-LDH	26.2	14.2	4.9	2.2:1.0:1	8.79	0.24

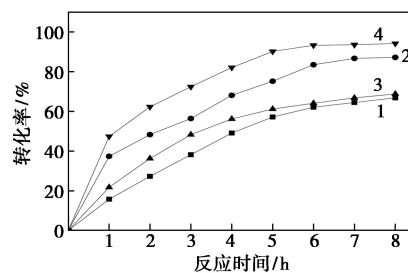
注:①0.3 g样品分散在20 mL去离子水中;②0.1 g样品分散在2 mL乙醇中,酚酞作指示剂,0.025 mol/L的苯甲酸乙醇溶液滴定。

3.2 3,4-*O*-亚异丙基吡哆醛的催化氧化合成

3.2.1 催化剂的筛选

首先研究了不同含Ni类水滑石材料催化3,4-*O*-亚异丙基吡哆醇分子氧化反应的性能。GC-MS分析结果表明,氧化产物为3,4-*O*-亚异丙基吡哆醛,未发现有其他副产物的生成,说明类水滑石材料在醇氧化反应中的高选择性^[24-26]。在不同含Ni类水滑石催化剂作用下,原料化合物II的转化率随时间的变化如图3所示。由图3中可以看出,M³⁺的类型对类水滑石催化剂的活性影响较大,在反应时间为6 h时,在Ni₃Ga-LDH催化下3,4-*O*-亚异丙基吡哆醇的转化率达到83.5%,而Ni₃Al-LDH的转化率仅为62.1%。这可能与其表面碱性有关。Hammett分析表明,Ni₃Ga-LDH表面具有更强的碱性,这有利于反应过程中醇羟基与碱性位的反应,这与文献[24-25,31]中报道的结果一致。Ni₂MgGa-LDH的催化结果进一步证明了上述推论,在相同反应条件下,3,4-*O*-亚异丙基吡哆醇的转化率达93.3%。然而,进一步延长反应时间,其转化率增长幅度较小。所以,实验中选择Ni₂MgGa-LDH为催

化剂,反应时间为6 h。



1—Ni₃Al-LDH; 2—Ni₃Ga-LDH; 3—Ni₃In-LDH;
4—Ni₂MgGa-LDH

图3 不同含Ni类水滑石材料的催化活性

注:化合物II物质的量为2 mmol,均三甲苯的用量为8 mL,催化剂质量为1.0 g,反应温度为110℃,O₂流量为10 mL/min。

3.2.2 反应溶剂的影响

在通入氧气条件下,不同溶剂对Ni₂MgGa-LDH催化3,4-*O*-亚异丙基吡哆醇氧化性能的影响如表2所示。由表2中可以看出,在不同极性溶剂中氧化产物3,4-*O*-亚异丙基吡哆醛的选择性均大于99%,说明催化氧化体系中溶剂的极性对目标产物的选择性影响很小。但是,溶剂对3,4-*O*-亚异丙基吡哆醇的转化率影响较大。在极性溶剂DMF中,化合物II的转化率只有19.7%,弱极性的溶剂有利于催化氧化反应的进行;以均三甲苯为溶剂时,反应的转化率达到93.3%。这是因为极性溶剂比非极性溶剂更易吸附催化剂表面活性中心,影响醇在催化剂表面的吸附,从而导致反应活性的降低。这与Choudhary等^[23]和Zhou等^[24]采用Ni₂Al-LDH和Ni₂Mg₂Al-LDH催化苯甲醇氧化反应的结果一致。所以,选择均三甲苯为反应溶剂。

表2 溶剂对Ni₂MgGa-LDH催化3,4-*O*-亚异丙基吡哆醇氧化反应的影响

序号	溶剂	转化率/%	选择性/%
1	甲苯	89.2	>99
2	二甲基亚砜	38.7	>99
3	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	19.7	>99
4	均三甲苯	93.3	>99
5	二氧六环	29.9	>99
6	二苯醚	46.9	>99

注:化合物II物质的量为2 mmol,溶剂用量为8 mL,Ni₂MgGa-LDH的质量为1.0 g,反应温度为110℃,反应时间为6 h,O₂的流量为10 mL/min。

3.2.3 反应温度的影响

反应温度对3,4-*O*-亚异丙基吡哆醇催化氧化

反应的影响如表 3 所示。由表 3 中可以看出,在 80~110℃ 范围内,随着反应温度的升高,3,4-*O*-亚异丙基吡哆醇的转化率呈逐渐上升趋势,在反应温度为 110℃ 时,反应 6 h 后其转化率达到 93.3%;进一步提高温度至 120℃,转化率的增加幅度不明显。这是因为过高的反应温度影响了体系中的溶氧量,进而影响了反应的转化。所以,选择反应温度为 110℃。

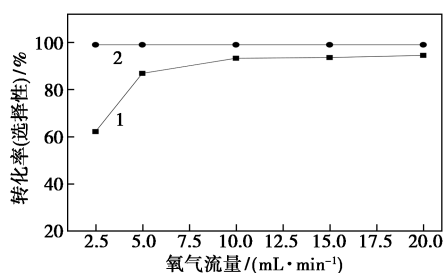
表 3 温度对催化氧化反应的影响

序号	温度/℃	转化率/%	选择性/%
1	80	38.9	>99
2	90	68.5	>99
3	100	89.6	>99
4	110	95.3	>99
5	120	96.1	>99

注:化合物 II 的物质的量为 2 mmol,均三甲苯用量为 8 mL, $\text{Ni}_2\text{MgGa-LDH}$ 质量为 1.0 g,反应时间为 6 h, O_2 流量为 10 mL/min。

3.2.4 氧气流量的影响

氧气流量对 3,4-*O*-亚异丙基吡哆醇催化氧化反应的影响如图 4 所示。由图 4 中可以看出,在 2.5~10.0 mL/min 范围内,3,4-*O*-亚异丙基吡哆醇的转化率随氧气流量的增大而不断上升,说明氧气的流量对反应具有较大影响;继续提高氧气的流量,3,4-*O*-亚异丙基吡哆醇的转化率上升不明显。这是由于在该反应条件下,体系的氧容量已达到平衡。所以,氧气的流量确定为 10.0 mL/min。



1—化合物 II 的转化率;2—化合物 III 的选择性

图 4 氧气流量对催化氧化反应的影响

注:化合物 II 物质的量为 2 mmol,均三甲苯用量为 8 mL, $\text{Ni}_2\text{MgGa-LDH}$ 的质量为 1.0 g,反应温度为 110℃,反应时间为 6 h。

3.2.5 催化剂的重复使用性能

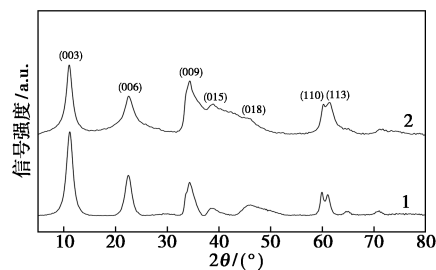
催化剂的重复使用性是非均相催化剂的重要指标之一。反应结束后,过滤去除溶剂,并依次用甲苯和乙酸乙酯多次洗涤催化剂,然后将催化剂于 90℃ 干燥 24 h 后备用。 $\text{Ni}_2\text{MgGa-LDH}$ 的重复使用结果

如表 4 所示。由表 4 中可以看出,重复使用 5 次后,催化活性仅略有下降,3,4-*O*-亚异丙基吡哆醇的转化率仍达到了 90% 以上,显著优于传统 MnO_2 及 CrO_3 氧化工艺^[2-4,6-10],表明其具有较优的催化稳定性。 $\text{Ni}_2\text{MgGa-LDH}$ 使用前后的 XRD 谱图如图 5 所示。由图 5 可以看出,(015) 和 (018) 衍射峰变宽,说明使用后催化剂的结晶度有所下降,这是导致其催化活性轻微降低的原因。但是,使用后的催化剂基本仍然保持了类水滑石的结构,具有较高的结构稳定性。

表 4 催化剂重复使用结果

使用次数	转化率/%	选择性/%
1	93.3	>99
2	93.6	>99
3	92.2	>99
4	91.3	>99
5	90.3	>99

注:化合物 II 物质的量为 2 mmol,均三甲苯用量为 8 mL, $\text{Ni}_2\text{MgGa-LDH}$ 质量为 1.0 g,反应温度为 110℃,反应时间为 6 h, O_2 流量为 10 mL/min。



1—使用前;2—使用后

图 5 $\text{Ni}_2\text{MgGa-LDH}$ 使用前后的 XRD 图

4 结论

以 $\text{Ni}_2\text{MgGa-LDH}$ 为催化剂、氧气为氧源,研究了 3,4-*O*-亚异丙基吡哆醇催化氧化合成 3,4-*O*-亚异丙基吡哆醛工艺,考察了工艺条件对氧化反应的影响。在优化条件下,3,4-*O*-亚异丙基吡哆醇的转化率为 93.3%,3,4-*O*-亚异丙基吡哆醛的选择性达到 99% 以上,且 $\text{Ni}_2\text{MgGa-LDH}$ 具有较好的重复使用性能。该催化氧化方法为 3,4-*O*-亚异丙基吡哆醛提供了一种经济绿色的合成工艺。

参考文献

- [1] 陈芬儿. 有机药物合成法[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1999:762-767.

- [2] Knobloch G, Jabari N, Stadlbauer S, *et al.* Synthesis of hydrolysis-resistant pyridoxal 5'-phosphate analogs and their biochemical and X-ray crystallographic characterization with the pyridoxal phosphatase chronophin [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2015, 23: 2819-2827.
- [3] Pavelyev R S, Bondar O V, Nguyen T N T, *et al.* Synthesis and in vitro antitumor activity of novel alkenyl derivatives of pyridoxine, bioisosteric analogs of feruloyl methane [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2018, 26: 5824-5837.
- [4] Panigrahi K, Fei X, Kitamura M, *et al.* Rapid entry into biologically relevant α, α -difluoroalkylphosphonates bearing allyl protection-deblocking under Ru(II)/(IV)-catalysis [J]. *Organic Letter*, 2019, 21: 9846-9851.
- [5] Haque W. Pyridoxine and pyridoxal analogues new uses: US, 10411552 [P]. 2004-01-15.
- [6] Pham V, Zhang W L, Chen V, *et al.* Design and synthesis of novel pyridoxine 5'-phosphonates as potential antiischemic agents [J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2003, 46: 3680-3687.
- [7] Jung K Y, Cho J H, Lee J S, *et al.* Synthesis and structure-activity relationships of carboxylic acid derivatives of pyridoxal as P2X receptor antagonists [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2013, 21: 2643-2650.
- [8] Breslow R, Canary J W, Varney M, *et al.* Artificial transaminases linking pyridoxamine to binding cavities; Controlling the geometry [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1990, 112: 5212-5219.
- [9] Kim Y C, Jung K Y, Cho J H. Novel pyridine carboxylic acid based compound used as a P2X1 and P2X3 receptor antagonist, a production method for the same and a composition comprising the same; US, 13643674 [P]. 2013-02-14.
- [10] Mulvey D M, Jones H. The resolution of an optically active pyridine-thiol [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1978, 15: 233-235.
- [11] Gore V G. Process for the preparation of 1,3-dihydro-6-methylfuro(3,4-c)pyridin-7-ol derivatives; EP, 03255795.1 [P]. 2004-03-17.
- [12] Huang X M, Wang X G, Wang X S, *et al.* P123-stabilized Au-Ag alloy nanoparticles for kinetics of aerobic oxidation of benzyl alcohol in aqueous solution [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 301: 217-226.
- [13] Wang H W, Wang C L, Yan H, *et al.* Precisely-controlled synthesis of Au@Pd core-shell bimetallic catalyst via atomic layer deposition for selective oxidation of benzyl alcohol [J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 324: 59-68.
- [14] 马帅, 陈郑, 王家喜. 氧化石墨烯掺杂杂铝类水滑石负载钯金催化剂的制备及催化性能 [J]. *化工进展*, 2017, 11: 4087-4092.
- [15] Wang H, Shi Y Y, Masatake H, *et al.* Aerobic oxidation of benzyl alcohol in water catalyzed by gold nanoparticles supported on imidazole containing crosslinked polymer [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 536: 27-34.
- [16] He Y, Feng J, Brett G L, *et al.* Oxidation of aliphatic alcohols by using precious metals supported on hydrotalcite under solvent- and base-free conditions [J]. *ChemSusChem*, 8(19): 3314-3322.
- [17] 刘霖, 马娟娟, 付廷明, 等. 离子液体中氧化锰八面体分子筛催化醇的氧化 [J]. *应用化学*, 2010, 27(7): 801-805.
- [18] Li C L, Kawada H, Sun X Y, *et al.* Highly efficient alcohol oxidation on nanoporous VSB-5 nickel phosphate catalyst functionalized by NaOH treatment [J]. *Chem Cat Chem*, 2011, 3: 684-689.
- [19] Hanshemian S, Sedrpoushan A, Eshbala F H. Co-zeolite imidazolate frameworks (ZIF-9@Zeolite) as heterogen catalyst for alcohols oxidation [J]. *Catalysis Letters*, 2017, 147(1): 196-203.
- [20] Liu C, Wu Q, Peng J J, *et al.* Mesostructure controllable ZSM-5 single crystals supported Pd/transition metal oxides; Efficient and reusable catalysts for selective oxidation under aerobic conditions [J]. *Journal of Porous Materials*, 2017, 24(2): 297-303.
- [21] 苏浩, 杨春. 多金属氧酸盐催化苯甲醇的选择性氧化: 一个绿色可循环的高效催化氧化体系 [J]. *应用化学*, 2014, 31(8): 958-964.
- [22] Kawabata T, Shinozuka Y, Ohishi Y, *et al.* Nickel containing Mg-Al hydrotalcite-type anionic clay catalyst for the oxidation of alcohols with molecular oxygen [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 236(1-2): 206-215.
- [22] Choudhary B M, Kantam M L, Rahman A, *et al.* The first example of activation of molecular oxygen by nickel in Ni-Al hydrotalcite: A novel protocol for the selective oxidation of alcohols [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40: 763-766.
- [24] Zhou W Y, Tao Q Y, Pan J G, *et al.* Effect of basicity on the catalytic properties of Ni-containing hydrotalcites in the aerobic oxidation of alcohol [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 425: 255-265.
- [25] 周维友, 潘九高, 吴中, 等. 含 Ni 类水滑石催化氧气选择性氧化醇到醛 [J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2016, 28(4): 1-6.
- [26] 陈川, 薛叙明. Mg 改性 NiGa 类水滑石催化醇选择氧化性能 [J]. *精细化工*, 2018, 35(11): 1900-1904, 1941.
- [27] Knobloch G, Jabari N, Stadlbauer S, *et al.* Synthesis of hydrolysis-resistant pyridoxal 5'-phosphate analogs and their biochemical and X-ray crystallographic characterization with the pyridoxal phosphatase chronophin [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2015, 23(12): 2819-2827.
- [28] Korytnyk W, Kris E J, Singh R P. Pyridoxine chemistry. V. Synthesis of isopyridoxal, 5-pyridoxic acid lactone, and their derivatives [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1964, 29: 574-579.
- [29] 李倩, 敖先权, 陈前林, 等. Ce-Cu/ZnAl 水滑石复合脱氢催化剂的制备及其合成邻苯基苯酚的催化性能 [J]. *现代化工*, 2019, 39(8): 83-88.
- [30] 廖琴瑶, 袁东, 李佳祁, 等. 磁性镍铬水滑石的制备及性能研究 [J]. *现代化工*, 2019, 39(11): 127-131.
- [31] 陈川, 徐迎迪, 薛叙明, 等. 金属卟啉/MgAl 水滑石催化醇选择性氧化制备羰基化合物 [J]. *应用化学*, 2019, 36(11): 1286-1293. ■