

Mn(II)配位聚合物催化 *t*-BuOOH 氧化苄基仲醇的研究

刘建奇^{1,2}, 范伟伟², 熊航行^{2*}, 刘生鹏¹

(1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430205;

2. 荆楚理工学院化工与药学院, 湖北 荆门 448000)

摘要:采用 4'-(4-吡啶基)-2,2':6',2"-三联吡啶和 MnCl₂ 制备出线型 Mn(II) 配位聚合物,并将这类基于三齿配体形成的配位聚合物用于催化 *t*-BuOOH 氧化苄基仲醇。结果表明,该催化体系中乙腈为最适宜溶剂;催化量的碱对反应有显著促进作用。该方法可以用于氧化不同类型的苄基仲醇,底物范围广;80℃下反应 3~5 h,13 种具有不同结构的底物均获得较高转化率(95%~99%)和收率。催化剂重复利用 4 次后仍保持较高的催化效率。

关键词:配位聚合物;催化;氧化反应;叔丁基过氧化氢;苄基仲醇

中图分类号:TQ032

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)03-0145-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.03.029

Oxidation of benzyl secondary alcohols by *t*-BuOOH over a Mn(II) coordination polymer

LIU Jian-qi^{1,2}, FAN Wei-wei², XIONG Hang-xing^{2*}, LIU Sheng-peng¹

(1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

2. College of Chemical Engineering and Pharmacy, Jingchu University of Technology, Jingmen 448000, China)

Abstract:Linear Mn(II) coordination polymer is prepared from 4'-(4-pyridyl)-2,2':6',2"-terpyridine and MnCl₂, and used to catalyze the oxidation of benzyl secondary alcohols by *t*-BuOOH. Results show that acetonitrile is the most suitable solvent in the catalytic system; Catalytic amount of base can significantly promote the reaction. This method can be used to oxidize different types of benzyl secondary alcohols with a wide range of substrates. After reaction has performed at 80℃ for 3~5 hours, excellent conversions (95%~99%) and high yields of 13 substrates with different structures are obtained. The catalyst still remains a high catalytic efficiency after 4 times of reuses.

Key words: coordination polymer; catalysis; oxidation; tert-butyl hydrogen peroxide; benzyl secondary alcohols

醇氧化成羰基化合物是有机化学中最重要的反应之一,广泛应用于化工、制药和能源等领域^[1-2]。传统的醇氧化工艺中,常常加入大量的氧化剂(如 HNO₃、KMnO₄ 和 K₂Cr₂O₇ 等),成本较高、副产物多、环境污染较大。近年来,为实现经济、绿色氧化,大量的新工艺被开发出来^[3-5]:一方面采用分子氧、H₂O₂、*t*-BuOOH (TBHP) 这类对环境更为友好的氧化剂^[6-9];另一方面是设计出相应的高活性催化体系,尽管基于 Au、Pd、Pt 和 Ru 等贵金属的催化剂展现出优异性能^[10-11],但采用廉价过渡金属(Co、Mn、Cu、Fe 等)的催化剂吸引人们广泛地关注^[4,6,12]。

在催化研究中,新型配体的设计合成是重要内容。三齿钳形配体形成的配合物具有良好的配位层

调节性、热稳定性以及在不对称催化中的优势,广泛应用于过渡金属催化体系^[2,13-14]。特别是基于三齿配体形成的线型 Co(II) 配位聚合物,对特定反应表现出极高的催化活性^[15-16]。目前,这类线形配位聚合物的品种仍然较少,除了上述 Co(II) 配位聚合物,还有 Mn(II) 能形成类似结构^[17],但这种 Mn(II) 配位聚合物只报导了结构及相关性质,还未用于催化反应。因此,基于 4'-(4-吡啶基)-2,2':6',2"-三联吡啶(化合物 1)制备出线型 Mn(II) 配位聚合物(化合物 2),如图 1 所示,并将这类基于三齿配体形成的配位聚合物用于催化 *t*-BuOOH 氧化苄基仲醇,最终确立一种氧化苄基仲醇的高效催化体系。

收稿日期:2020-11-17;修回日期:2021-01-06

基金项目:湖北省优秀中青年科技创新团队计划项目(T2020023);荆门市重点科技计划项目(2020ZDYF002)

作者简介:刘建奇(1993-),男,硕士生,研究方向为催化合成,18848966165@163.com;熊航行(1969-),男,本科,教授,研究方向为精细化工及工业催化,通讯联系人,xhx168168@126.com。

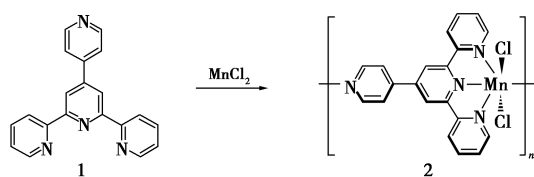


图 1 Mn(II) 配位聚合物的制备

1 材料与仪器

1.1 材料

2-乙酰基吡啶、吡啶-4-甲醛、氯化锰四水合物 ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、碳酸钠 (Na_2CO_3)、1,4-二氧六环、乙腈,均为分析纯,麦克林试剂有限公司生产;二氯甲烷、乙醇、乙酸乙酯,均为分析纯,上海泰坦试剂公司产品生产;石油醚,分析纯,北京伊诺凯科技公司生产;气相标准品环己酮,阿拉丁试剂公司生产;其他试剂均为分析纯,上海腾准生物科技有限公司生产。

1.2 仪器

Avance III HD 400 MHz 超导核磁共振波谱仪 (NMR),瑞士 Bruker 公司生产;TRACE 1300 型气相色谱仪 (GC),美国赛默飞世尔公司生产,Phenomenex Zebron ZB-1701 型色谱柱;Combi Flash Rf+ 快速制备色谱仪,美国 Teledyne 公司生产;SMART APEX II 型单晶 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司生产。

2 实验方法

2.1 催化剂制备

在 100 mL 玻璃试管中加入溶解有 1.0 mmol 化合物 1 的 50 mL 二氯甲烷溶液,然后沿容器壁缓慢加入 50 mL 溶解有 1.1 mmol $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液,密封试管静置分层。2 周后过滤出晶体,并用 10 mL 甲醇分 3 次清洗,室温真空干燥 24 h 后得到黄棕色 Mn(II) 配位聚合物晶体,产率为 47%。采用单晶 X 射线衍射仪确认晶体结构。

2.2 氧化反应

在 25 mL 圆底烧瓶中依次加入醇 (1 mmol)、氧化剂 (TBHP, 70% 水溶液, 4 mmol)、Mn(II) 配位聚合物催化剂 (3 mol%)、碱 (Na_2CO_3 , 3 mol%)、溶剂 (MeCN, 3 mL), 80°C 回流搅拌,薄层色谱 [$V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=15:1$] 监测反应进程。反应结束后过滤回收催化剂,并用乙腈洗涤 3 次。利用气相色谱 (GC) 测定转化率,环己酮为内标;部分底物

采用 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ 测定转化率,1,4-二氧六环为内标。

气相色谱条件:环己酮为内标,载气流速为 1 mL/min,气化室温度为 260°C,检测器温度为 280°C,柱温箱程序升温 50°C (2 min); 20°C/min, 160°C (8 min); 20°C/min, 270°C (5 min)。制备色谱条件:200~300 目柱层析硅胶干法上样,流动相为石油醚,流速为 30 mL/min。

3 结果与分析

3.1 催化条件优化

以二苯基甲醇 (3) 为模型底物、TBHP 为氧化剂,考察催化剂摩尔分数、添加剂、溶剂和反应温度等对反应的影响,结果如表 1 所示。当催化剂摩尔分数为 5%,并添加摩尔分数为 3% Na_2CO_3 作为碱,反应温度为 60°C 时,12 h 后二苯基甲醇几乎被完全氧化为二苯甲酮,GC 测得转化率大于 99% (Entry 1)。反应溶剂对该反应影响较大,以乙醇、二甲基



表 1 催化条件优化

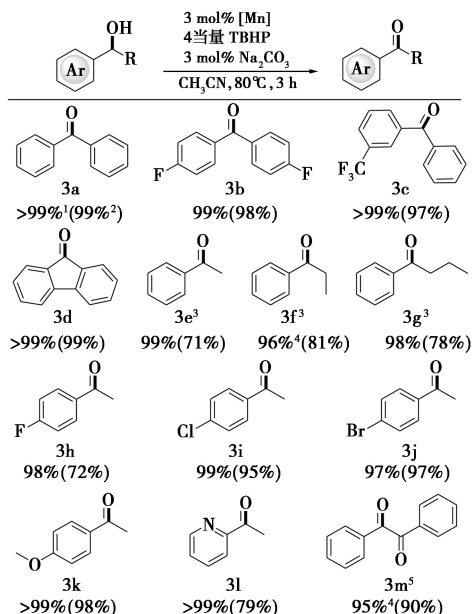
序号	$x(\text{催化剂})/\%$	$n(\text{TBHP})/\text{mmol}$	添加剂	溶剂	反应温度/ °C	反应时间/ h	转化率/ %
1	2(5%)	4	Na_2CO_3	MeCN	60	12	>99
2	2(5%)	4	Na_2CO_3	MeOH	60	12	99
3	2(5%)	4	Na_2CO_3	EtOH	60	12	70
4	2(5%)	4	Na_2CO_3	DMF	60	12	21
5	2(5%)	4	Na_2CO_3	THF	60	12	33
6	2(5%)	4	Na_2CO_3	EA	60	12	54
7	2(5%)	4	Na_2CO_3	MeCN	80	3	>99
8	—	4	Na_2CO_3	MeCN	80	3	3
9	$\text{MnCl}_2(5\%)$	4	Na_2CO_3	MeCN	80	3	12
10	2(5%)	3	Na_2CO_3	MeCN	80	3	97
11	2(5%)	0	Na_2CO_3	MeCN	80	3	0
12	2(5%)	4	—	MeCN	80	3	18
13	2(5%)	4	Na_2CO_3	MeCN	80	3	77
14	2(5%)	4	KOH	MeCN	80	3	>99
15	2(5%)	4	K_2CO_3	MeCN	80	3	>99
16	2(3%)	4	Na_2CO_3	MeCN	80	3	>99

注:二苯基甲醇物质的量为 1 mmol,溶剂用量为 3 mL,添加剂的摩尔分数为 3%(序号 13 中为 1%)。

甲酰胺、四氢呋喃及乙酸乙酯作溶剂时,反应的转化率均降低(Entry 3~6);以甲醇作溶剂时,反应转化率略降低(Entry 2),反应的最佳溶剂为乙腈。反应温度对反应有较大的影响,升高温度,反应速度加快。将反应温度提高至 80℃ 时,3 h 即可氧化完全(Entry 7)。对照试验表明, Mn(II) 配位聚合物的催化作用是高效氧化的关键,同条件下不加催化剂或加入 MnCl₂ 时反应难以进行(Entry 8~9)。其他反应条不变的情况下,降低氧化剂的用量导致转化率下降,不加入氧化剂时反应无法进行(Entry 10~11)。反应体系中,碱的加入对反应转化率有显著影响,可以显著提高反应速率,不加碱或降低碱的用量会导致反应转化率显著下降(Entry 12~13),3% 的碱为最佳用量。其他碱(KOH 和 K₂CO₃)也能表现出类似的反应促进作用(Entry 14~15)。研究发现,将催化剂用量进一步减少至 3%,仍可实现高效氧化(Entry 16)。因此,反应的最优条件为: Mn(II) 配位聚合物催化剂的摩尔分数为 3%, TBHP 的当量为 4, 碱的摩尔分数为 3%, MeCN 为溶剂, 反应温度为 80℃, 反应时间为 3 h。

3.2 底物范围研究

在最优化条件下,进一步研究了反应的底物适用范围,结果如图 2 所示。



1—转化率(GC); 2—分离产率; 3—反应 4 h;

4—转化率(¹HNMR); 5—反应 5 h

图 2 不同结构苄基仲醇的氧化

由图 2 中可以看出,对于二芳基取代的甲醇(3a~3d),反应的转化率(>99%)和收率(97%~

99%)均较高,苯环上有吸电子基团—F 或—CF₃ 时(3a~3c),对反应转化率和收率的影响较小。以环状结构的 9-苻醇为原料时,氧化完全进行,反应收率为 99%(3d)。当羰基 α 位带有烷基时(3e~3g),与二芳基取代的甲醇相比,反应活性降低,反应时间延长至 4 h 后能得到较高的转化率。其中 1-苯乙醇(3e)的反应转化率达 99%,只有 2-苯乙酮一种氧化产物,但是分离产率仅为 71%,主要是由于 2-苯乙酮的沸点不高,产品纯化过程中损失较大。1-芳基乙醇类化合物为原料时,芳环上取代基的电性对反应的转化率和收率的影响较小,当携带 F⁻、Cl⁻ 或 Br⁻ 时,反应 3 h 转化率即达 97%~99%(3h~3j),反应收率也较高;携带甲氧基时,转化率达 99%(3k),反应收率为 98%。对于含氮杂环的 2-(1-羟乙基)吡啶,其反应活性也较高,同等条件下几乎完全转化(>99%, 3 m)。对于天然化合物安息香,在该体系下也能较好的氧化,反应 5 h 转化率可达 95%(3n),收率为 90%。

3.3 催化剂的重复使用

以二苯基甲醇为模型底物,考察了催化剂重复使用对催化性能的影响,结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出,催化剂重复使用 4 次后,催化活性未见下降,二苯基甲醇仍能完全转化,说明该催化氧化体系具有优良的稳定性。

表 2 催化剂重复使用对催化性能的影响

使用次数	转化率/%	收率/%
1	>99	99
2	>99	97
3	>99	98
4	>99	98

注:首次反应条件为:二苯基甲醇物质的量为 1 mmol, TBHP 物质的量为 4 mmol, 催化剂摩尔分数为 3%, Na₂CO₃ 的摩尔分数为 3%, MeCN 用量为 3 mL, 反应温度为 80℃, 反应时间为 3 h。后续反应不加碱,其他条件相同。GC 测定转化率。

4 结论

采用线型 Mn(II) 配位聚合物作催化剂能高效催化 *t*-BuOOH 氧化苄基仲醇。该催化体系受溶剂影响,乙腈为最适宜溶剂;体系中加入碱对反应有显著促进作用。该催化体系的底物适应范围较广,对带有不同电子效应基团的二苯基甲醇类底物、羰基 α 位带有烷基的苄基仲醇、羟乙基吡啶、安息香等均

有良好的催化效果, 80°C 反应 3 ~ 5 h 转化率达 95% ~ 99%。催化剂重复使用 4 次活性未见下降。

参考文献

- [1] Cavani F, Teles J H. Sustainability in catalytic oxidation: An alternative approach or a structural evolution? [J]. *Chem Sus Chem*, 2009, 2(6): 508–534.
- [2] Caron S, Dugger R W, Ruggeri S G, *et al.* Large-scale oxidations in the pharmaceutical industry [J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(7): 2943–2989.
- [3] Ciriminna R, Pandarus V, Béland F, *et al.* Heterogeneously catalyzed alcohol oxidation for the fine chemical industry [J]. *Organic Process Research & Development*, 2015, 19(11): 1554–1558.
- [4] Parmeggiani C, Matassini C, Cardona F. A step forward towards sustainable aerobic alcohol oxidation: New and revised catalysts based on transition metals on solid supports [J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(9): 2030–2050.
- [5] Mallat T, Baiker A. Oxidation of alcohols with molecular oxygen on solid catalysts [J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(6): 3037–3058.
- [6] Waffel D, Alkan B, Fu Q, *et al.* Towards mechanistic understanding of liquid-phase cinnamyl alcohol oxidation with tert-butyl hydroperoxide over noble-metal-free $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ perovskites [J]. *Chem Plus Chem*, 2019, 84(8): 1155–1163.
- [7] Santiago P H O, Aiube C M, de Macedo J L, *et al.* Hydrazone-derived copper (II) coordination polymer as a selective liquid-phase catalyst: Synthesis, crystal structure and performance towards benzyl alcohol oxidation [J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 496: 111177.
- [8] Hazra S, Kushawaha A K, Yadav D, *et al.* Table salt as a catalyst for the oxidation of aromatic alcohols and amines to acids and imines in aqueous medium: Effectively carrying out oxidation reactions in sea water [J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(8): 1929–1934.
- [9] Li Y. Tert-butyl hydroperoxide (TBHP): A versatile oxidizing agent in organic synthesis [J]. *Synlett*, 2007, 2007(18): 2922–2923.
- [10] Cheung W, Yu W, Yip W, *et al.* A silica gel-supported ruthenium complex of 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane as recyclable catalyst for chemoselective oxidation of alcohols and alkenes by tert-butyl hydroperoxide [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2002, 67(22): 7716–7723.
- [11] Guan B, Xing D, Cai G, *et al.* Highly selective aerobic oxidation of alcohol catalyzed by a gold (I) complex with an anionic ligand [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(51): 18004–18005.
- [12] Sun W, Sun Q. Bioinspired manganese and iron complexes for enantioselective oxidation reactions: Ligand design, catalytic activity, and beyond [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(8): 2370–2381.
- [13] Peris E, Crabtree R H. Key factors in pincer ligand design [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(6): 1959–1968.
- [14] Zhang G, Wu J, Zeng H, *et al.* Dearomatization and functionalization of terpyridine ligands leading to unprecedented zwitterionic meisenheimer aluminum complexes and their use in catalytic hydroboration [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(2): 874–884.
- [15] Wu J, Zeng H, Cheng J, *et al.* Cobalt (II) coordination polymer as a precatalyst for selective hydroboration of aldehydes, ketones, and imines [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2018, 83(16): 9442–9448.
- [16] Zhang G, Wu J, Li S, *et al.* Markovnikov-selective hydroboration of vinylarenes catalyzed by a cobalt (II) coordination polymer [J]. *Organic Letters*, 2018, 20(24): 7893–7897.
- [17] Heine J, Westemeier H, Dehnen S. Synthesis, characterization and fluorescent properties of three one-dimensional coordination polymers derived from polypyridyl ligands [J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2010, 636(6): 996–1001. ■
- [14] Wang H, Xiao X, Liu S, *et al.* Structural and electronic optimization of MoS_2 edges for hydrogen evolution [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(46): 18578–18584.
- [15] Xu X, Zhong W, Zhang L, *et al.* MoS_2/NiS heterostructure grown on Nickel Foam as highly efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(35): 17329–17338.
- [16] Shi Y, Zhou Y, Yang D R, *et al.* Energy level engineering of MoS_2 by transition-metal doping for accelerating hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(43): 15479–15485.
- [17] 何江山, 崔雅茹, 李凯茂. 纳米 MoS_2 的制备与研究进展 [J]. *湿法冶金*, 2012, (5): 274–277.
- [18] Lee Y H, Zhang X Q, Zhang W, *et al.* Synthesis of large-area MoS_2 atomic layers with chemical vapor deposition [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(17): 2320–2325.
- [19] Wu Z, Wang D, Sun A. Preparation of MoS_2 nanoflakes by a novel mechanical activation method [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, 312(2): 340–343.
- [20] Wang H D, Xu B S, Liu J J, *et al.* Microstructures and tribological properties on the composite MoS_2 films prepared by a novel two-step method [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 91(2–3): 494–499.
- [21] 张立生, 李慧, 张汉鑫, 等. 二硫化钼制备工艺研究进展 [J]. *湿法冶金*, 2019, 38(1): 11–15.
- [22] Xin X, Song Y, Guo S, *et al.* One-step synthesis of P-doped MoS_2 for efficient photocatalytic hydrogen production [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 829: 154635.
- [23] Wang S, Rong Y, Fan Y, *et al.* Shape evolution of monolayer MoS_2 crystals grown by chemical vapor deposition [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(22): 6371–6379.
- [24] 钟玮鸿, 韩雪雯, 刘畅, 等. 磷酸银/二硫化钼对碘离子的吸附性能试验研究 [J]. *湿法冶金*, 2019, 38(6): 476–484. ■

(上接第 144 页)