

光催化氧化绿色合成 β -萘甲醛

郭冬冬¹, 张永坡¹, 殷丛丛¹, 赵晋忠^{1,*}, 王永强^{2,*}

¹山西农业大学基础部, 山西 太谷 030801

²西北大学化学与材料科学学院, 西安 710027

摘要: 醇氧化成醛是有机合成中的基本反应之一, 将其开发为有机化学基础实验对学生掌握课本知识和常见实验仪器的操作有积极意义。本文设计了 β -萘甲醇的光催化氧化反应, 在四丁基铵十聚钨酸盐(TBADT)的催化作用下, 氧气作为氧化剂, 成功生成 β -萘甲醛。该实验操作简单、产率高、反应条件温和, 适合在本科生基础实验教学中推广。

关键词: 光催化; 氧化反应; TBADT; 绿色化学

中图分类号: G64; O6

Photocatalytic Oxidation for the Green Synthesis of β -Naphthaldehyde

Dongdong Guo¹, Yongpo Zhang¹, Congcong Yin¹, Jinzhong Zhao^{1,*}, Yongqiang Wang^{2,*}

¹ Department of Basic Sciences, Shanxi Agricultural University, Taigu 030801, Shanxi Province, China.

² Department of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi'an 710027, China.

Abstract: The oxidation of alcohols to aldehydes is a fundamental reaction in organic synthesis. Introducing this reaction as a core experiment in organic chemistry holds significant educational value, helping students grasp textbook concepts and familiarize themselves with essential laboratory techniques. This study presents the photocatalytic oxidation of β -naphthylmethanol, catalyzed by tetrabutylammonium decatungstate (TBADT) with oxygen as the oxidant, resulting in the successful synthesis of β -naphthaldehyde. The experiment is straightforward, yields high product output, and proceeds under mild conditions, making it highly suitable for undergraduate laboratory courses.

Key Words: Photocatalysis; Oxidation reaction; TBADT; Green chemistry

1 引言

近年来随着绿色化学概念的提出和深入人心, 有机化学实验这门课程的教学需要与时俱进, 将绿色化学的概念及相关实践应用引入到有机化学实验的课堂教学之中是非常有必要的。需要实验过程更安全, 实验方法更绿色, 实验理念符合绿色化学。

醇氧化为醛或酮, 是有机化学中重要的制备实验之一, 在本科实验教学中占有一席之地^[1]。虽然在醇氧化中使用的大量催化体系或试剂相对成熟, 但这些方法存在一些缺点, 如苛刻的反应条件、原子经济性较差、大量有害废物的产生和大多数缺乏化学选择性等, 不符合绿色化学的要求^[2]。光催化氧化反应在温和条件下实现醇到高价值羰基化合物的转化, 展示了替代传统方法的潜力。这种方法有助于构建绿色、可持续的反应, 引发广泛关注和研究^[3]。

收稿: 2024-05-27; 录用: 2024-09-19; 网络发表: 2024-09-24

*通讯作者, Emails: zhaojz@sxau.edu.cn (赵晋忠); wangyq@nwu.edu.cn (王永强)

基金资助: 山西省高等学校教学改革创新项目(J20220280, J20220279, J2021226, J20230375, J20230379); 山西省教育科学“十四五”规划2022年度课题(GH-220372)

光催化反应通常在本科物理和有机化学课程中学习^[4]。值得注意的是,本科生在光催化反应方面缺乏实践经验。

好氧化过程因其能在温和的反应条件下实现转化,并以绿色氧化剂氧气作为最终氧化剂,而备受关注^[5]。

多金属氧酸盐(POMs, 过渡金属氧-阴离子团簇)可以作为一种光催化剂。其中,十聚钨酸阴离子($W_{10}O_{32}^{4-}$)由于其催化活性高、选择性好、条件温和、环境友好等特点在光催化等领域受到越来越多的关注(图1)。四丁基铵十聚钨酸盐(TBADT)非常适合用于太阳光催化反应,因为它可以吸收到所有的UV-A区域,直到可见光^[6]。

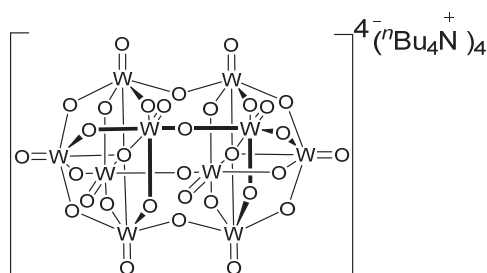


图1 四丁基铵十聚钨酸盐(TBADT)的结构式

萘甲醇光催化氧化为萘甲醛的实验设计思路来自于文献^[7,8],我们对实验进行了适当的改进。从反应底物、催化剂、氧化剂、溶剂的选择以及到目标产物分离、提纯及表征手段等多个方面进行筛选与改进,在本科有机化学实验教学中引入光催化氧化绿色合成 β -萘甲醛。

我们发现 β -萘甲醛(I)和 β -萘甲醇(II)两者不仅都是容易结晶的固体,而且进行薄层色谱时,在紫外线灯下观察比较明显。

反应结束后,通过减压移除反应溶剂乙腈。由于催化剂TBADT不溶于乙酸乙酯,因此将得到的浓缩物与乙酸乙酯混合,通过过滤可以回收不溶性的催化剂TBADT,浓缩收集的滤液即可得到产物。使反应后处理容易操作,适合本科实验教学。该方法可以作为一个低成本且高效绿色的适合本科生基础实验教学的新方案。本实验操作简单,却可以训练学生的多项基本实验技能;筛选出的光催化剂TBADT绿色高效、制备简单、使用安全;反应选择性好,产率高,引入光催化反应,可以激发学生的学习兴趣。充分体现“绿色化学、安全教学”的理念。

2 实验部分

2.1 实验原理

1) 反应方程式如图2所示。

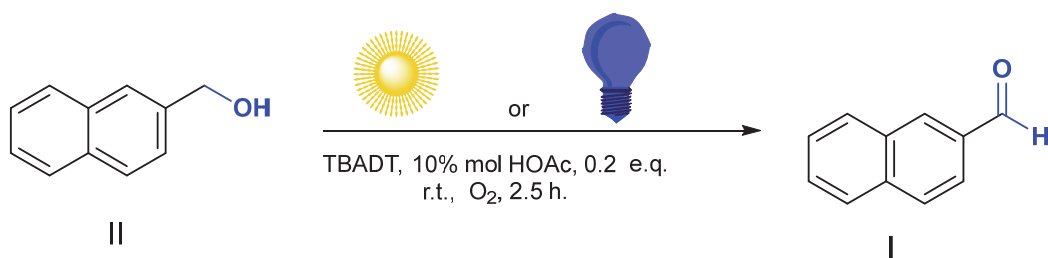


图2 β -萘甲醇氧化反应

2) 反应机理如图3所示, 在紫外光或阳光照射下, 十聚钨酸盐阴离子**a** ($[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$)被激发产生激发态**b** ($^*[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$), 随后**b**从 β -萘甲醇**II**的 α -碳上攫取氢原子, 产生单电子还原物质**c** ($\text{H}^+[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{5-}$)和自由基中间体**III**。在 O_2 的存在下, 中间体**III**形成1-萘基-1-过氧基-甲醇中间体**IV**, 随后分解为产物 β -萘甲醛**I**。单电子还原物质**c**在氧气的存在下重新氧化, 再次得到**a**和 H_2O_2 [7,8]。

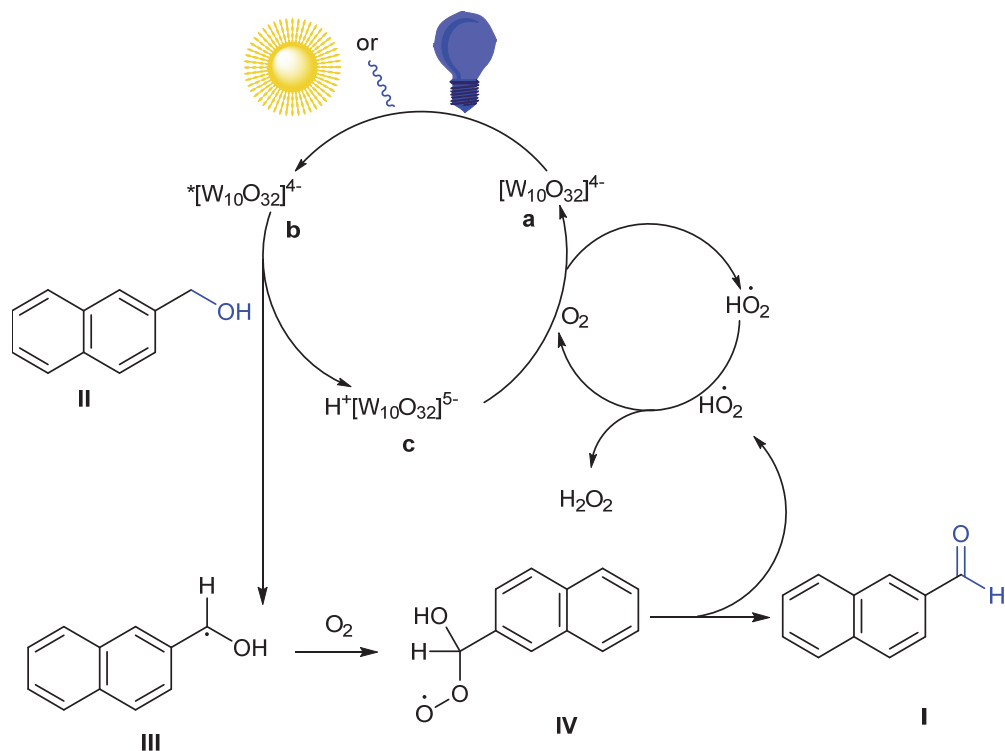


图3 β -萘甲醇氧化反应机理

2.2 试剂及材料

试剂及材料见表1。

表1 化学试剂

试剂及材料	规格	厂家
乙酸乙酯(分析纯)	> 99%	天津市津宇精细化工有限公司
石油醚60-90 °C (分析纯)	> 99%	天津市津宇精细化工有限公司
乙腈(分析纯)	> 99%	天津市津宇精细化工有限公司
β -萘甲醇	> 99%	国药集团化学试剂有限公司
乙酸	> 99%	国药集团化学试剂有限公司
四丁基十聚钨酸盐(TBADT)	-	按文献 ^[9] 制备
薄层层析板	硅胶GF ₂₅₄	青岛海洋化工有限公司
点样毛细管	0.1 mm × 100 mm	国药集团化学试剂有限公司
氧气气瓶	规格40 L	太谷豪杰气体有限公司

2.3 仪器

实验所用仪器见表2。

表2 实验所用仪器

仪器及型号	厂家
循环水式多用真空泵(SHZ-D(III))	上海振捷实验设备有限公司
分析天平(CP214)	奥豪斯国际贸易(常州)有限公司
旋转蒸发器(RE-2000A)	上海亚荣生化仪器厂
恒温磁力搅拌器(ES35 B-Pro)	北京莱伯泰科仪器股份有限公司
ZF-20D暗箱式紫外分析仪	巩义市予华仪器有限责任公司
30 W 365 nm紫外LED灯	深圳市益烽达电子有限公司

2.4 实验步骤

2.4.1 催化剂的制备

催化剂的制备如图4所示^[9]。

- (1) A溶液的制备：搅拌下，在1 L烧杯(铝箔包裹避光)中，加入蒸馏水(800 mL)和四丁基溴化铵(2.40 g, 7.5 mmol)，加热到90 °C；
- (2) B溶液的制备：搅拌下，在2 L烧杯(铝箔包裹避光)中，加入蒸馏水(800 mL)和 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5 g, 15.1 mmol)，加热到90 °C；
- (3) A和B溶液分别滴加浓HCl，保持溶液的pH稳定在2；
- (4) A和B混合，在90 °C搅拌30 min，冷却到室温析出白色固体；
- (5) 在抽滤漏斗中铺一层硅胶，过滤，收集滤饼；
- (6) 乙腈冲洗滤饼，收集滤液，浓缩得粗产品；
- (7) 乙腈重结晶，总产量为80%。

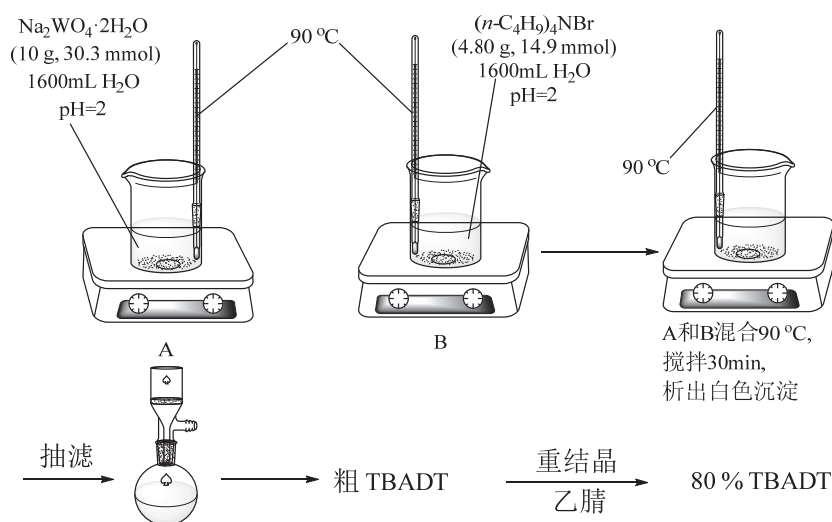


图4 催化剂的制备

2.4.2 β -萘甲醛的制备

方法一。室温下，向25 mL圆底烧瓶中加入搅拌磁子。称取158 mg (1.0 mmol) β -萘甲醇、330 mg (0.1 mmol) TBADT，量取2 mL浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙酸乙腈溶液(含乙酸0.2 mmol)、4 mL乙腈，将固体药品依次投入圆底烧瓶中。在搅拌状态下使固体完全溶解。连接好氧气球进行气体置换，在反应装置左右两侧放置波长为365 nm的LED灯，在通风橱玻璃处做遮光处理后打开LED灯，反应2.5 h后

关灯、取下遮光布。

方法二。按照方法一称取相同质量和体积的药品，依次加入到25 mL圆底烧瓶中，摇动使其变得澄清透明。连接好氧气球进行气体置换，将圆底烧瓶固定在铁架台上，放到阳光可以直射到的窗台，反应3 h，反应结束后取回。

2.4.3 监控反应进程(薄层色谱TLC)

通过薄层色谱(TLC)监测反应(图5)。用石油醚和乙酸乙酯(体积比为4:1)作为展开剂。展开，观察254 nm下展开状况，观察原料消耗情况和判断产物是否形成。确定基本反应完后进行实验后处理。

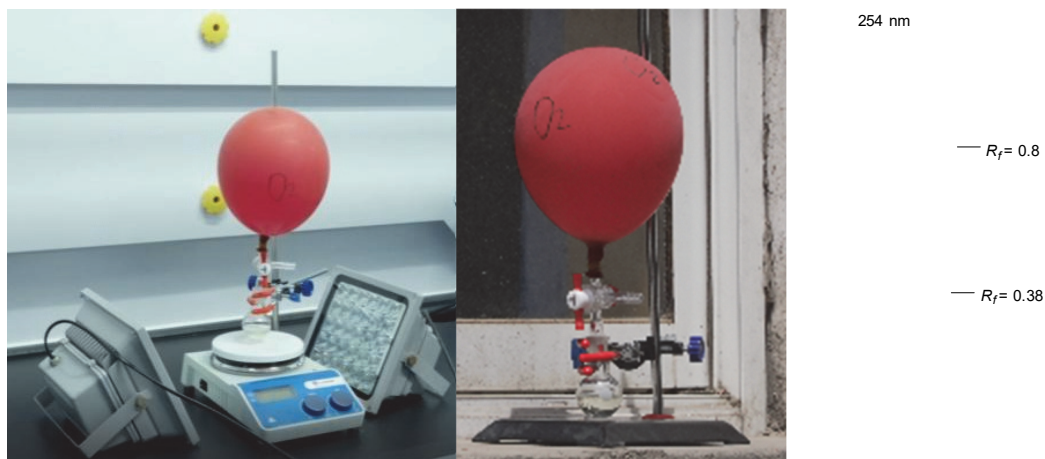


图5 实验制备和TLC结果分析

2.4.4 分离产物

反应完全后，取出搅拌磁子，在旋转蒸发仪上减压除去溶剂乙腈，得到粘稠的黄色油状液体。由于TBADT一般只溶于乙腈，不溶于乙酸乙酯，向烧瓶中加入6 mL乙酸乙酯，溶液立刻浑浊，出现白色沉淀TBADT，过滤，另一干净的圆底烧瓶收集滤液并回收催化剂。滤液继续旋蒸，旋蒸除去乙酸乙酯后，烧瓶壁上有固体析出，收集即为产物，待恒重后，称重，收率为90%左右。太阳光下反应的产物处理同上，称重后的收率为80%左右。反应产物也可以通过以下方法进一步纯化：粗产物溶于0.1 mL的 CH_2Cl_2 中，加2 mL石油醚，析出白色沉淀，过滤，收集沉淀得到纯的萘甲醛化合物。

2.5 结构表征

对 β -萘甲醛的粗产物进行核磁共振氢谱($^1\text{H NMR}$) (图6a)和碳谱($^{13}\text{C NMR}$)表征(图6b)，数据如下。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 10.16 (s, 1H), 8.33 (s, 1H), 8.00 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.98–7.93 (m, 2H), 7.97–7.95 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.66–7.56 (m, 2H)。 $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 192.3, 136.5, 134.6, 134.1, 132.6, 129.6, 129.2, 129.1, 128.1, 127.1, 122.8。

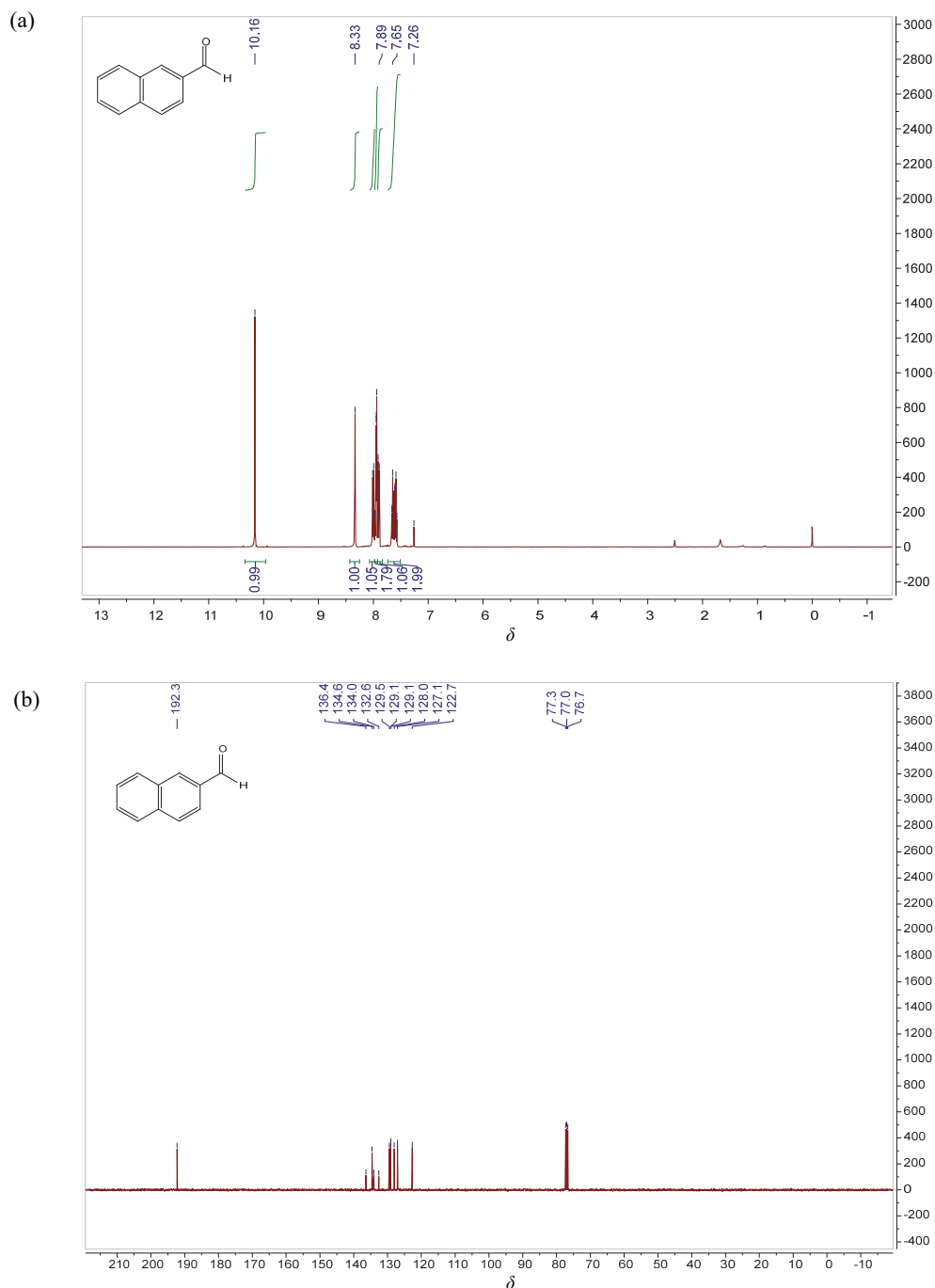
2.6 注意事项和思考题

- 1) 使用紫外灯时注意防护。
- 2) 醇氧化为醛的方法有哪些？
- 3) 查阅相关资料，常见的光催化剂还有哪些？

3 结果与讨论

(1) 经过多次实验，本实验的产率为80%–90%左右。

(2) 产物未见明显副产物，证明本改进实验产率高、杂质少，且反应后处理简单，符合本科生教学实验的基本要求。

图6 β -萘甲醛的 ^1H NMR (a)和 ^{13}C NMR (b)谱图

(3) 本改进实验选用TBADT作为光催化剂，易得、价廉、友好，可回收利用。相比于其他氧化醇成醛反应所需的催化剂，TBADT作为光催化剂更加高效、绿色。

(4) 反应过程中用氧气作为氧化剂，即采用更加安全的试剂，绿色且对进行实验的学生更加友好。作为本科生基础实验，本实验所用试剂环境友好，安全性高，学生的学习兴趣浓。

(5) 作为综合实验，本实验时长约6-8学时；作为有机化学基础实验教学(实验老师提前准备光催化剂)，实验时长约3-4学时，本实验适合用于可促进学生理论知识学习与有机合成实践之间的有效互动，培养学生科学思维与科研兴趣，提升化学类专业人才培养质量。

4 结语

本实验反应时间短, 操作简单, 产率高, 催化剂可回收利用, 操作过程危险性低, 符合“绿色化学、安全教学”的理念。经过多次实验条件的筛选与改进, 适于作为基础实验在本科生有机化学实验教学中进行推广。

本实验将教学和科学研究进行融合, 实验前学生通过查阅光催化的相关文献资料以及实验教师的讲解, 可以进一步了解光催化反应, 培养学生文献检索的能力, 让学生接触学科前沿知识。实验中可以训练学生薄层色谱、过滤、重结晶等基本操作, 培养学生的实验技能和化学素养。

5 创新点

- (1) 引入光催化反应, 可以激发学生的学习兴趣;
- (2) 本实验选用价廉、易得、绿色的TBADT作为光催化剂, 氧气为氧化剂;
- (3) 操作简单, 并可以训练学生的多项基本实验技能;
- (4) 低成本且高效绿色的适合本科基础实验教学的新方案;
- (5) 实验结果直观明了, 可用于实验教学, 适合推广。

参 考 文 献

- [1] Taber, D. F.; Wang, Y.; Liehr, S. *J. Chem. Educ.* **1996**, *73* (11), 1042.
- [2] Zhao, J.; Luo, Z.; Liu, Y.; Xu, J.; Huang, Z.; Xiong, W. *Tetrahedron* **2023**, *131*, 133208.
- [3] Tang, D.; Lu, G.; Shen, Z.; Hu, Y.; Yao, L.; Li, B.; Zhao, G.; Peng, B.; Huang, X. *J. Energy Chem.* **2023**, *77*, 80.
- [4] Santandrea, J.; Kairouz, V.; Collins, S. K. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95* (6), 1073.
- [5] Wertz, S.; Studer, A. *Green Chem.* **2013**, *15*, 3116.
- [6] Protti, S.; Ravelli, D.; Fagnoni, M.; Albini, A. *Chem. Commun.* **2009**, *47*, 7351.
- [7] Lykakis, I.; Tanielian, C.; Seghrouchni, R. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2007**, *262*, 176.
- [8] Davide, R.; Stefano, P.; Maurizio, F. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49* (10), 2232.
- [9] Perry, I. B.; Brewer, T. F.; Sarver, P. J.; Schultz, D. M.; DiRocco, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Nature* **2018**, *560*, 70.