

2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌/NaNO₂ 催化 9,10-二氢蒽氧化脱氢

张 伟^{1,2}, 马 红¹, 周利鹏³, 苗 虹¹, 徐 杰¹

(1 中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023;

2 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3 郑州大学化学系工业催化研究所, 河南郑州 450001)

摘要:设计了一种由 2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌(DDQ)和 NaNO₂ 组成的复合催化剂,该催化剂在 9,10-二氢蒽氧化脱氢生成蒽的反应中表现出很高的催化活性和选择性. 在 120 °C 和 1.3 MPa O₂ 下反应 8 h, 9,10-二氢蒽转化率达到 99% 以上, 蒽的选择性为 99%. 采用红外光谱和核磁共振方法对催化氧化脱氢的反应历程进行了研究. 结果表明, 9,10-二氢蒽气相氧化脱氢生成蒽的反应是通过 DDQ/DDQH₂ 和 NO₂/NO 两个氧化还原对的电子传递来推动的, 以 DDQ/NaNO₂ 为催化剂可以有效催化 9,10-二氢蒽氧化脱氢生成蒽.

关键词: 2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌; 亚硝酸钠; 9,10-二氢蒽; 氧化脱氢

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

烃类脱氢反应是合成烯烃等不饱和有机化合物的重要途径,也是一类非常重要的有机反应. 烃类 C-H 键的键能较强,脱氢反应困难,需要在较高温度下才能进行. 但高温脱氢会引起许多问题,如能量消耗、C-C 键裂解和积炭等,导致选择性降低. 在烃类脱氢过程中,以氧气为氧源的氧化脱氢是最具竞争力的过程,可以显著降低反应温度,但氧化脱氢的选择性较差^[1]. 因此,研究和开发烃类低温氧气氧化脱氢的高效催化剂是一项具有挑战性的课题,有重要的科学意义和应用背景.

2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌(DDQ)等醌类化合物在较低的温度下具有夺取氢原子的能力,经常应用于烃类脱氢、苜醇氧化和烃类氧化等反应^[2-7]. 由于无法实现循环,因此醌类氧化脱氢反应实际上是化学计量反应. 本文以 9,10-二氢蒽的氧化脱氢为模型反应,设计出了一种由 DDQ 和 NaNO₂ 组成的催化剂,利用 DDQ 的夺氢能力和 NO_x 的氧化还原性质,实现了反应过程中催化剂的氧化还原循环,高选择性地生成了目标产物蒽.

氧化脱氢反应在 50 ml 不锈钢反应器中进行. 使用 Agilent 6890N GC/5973 MS 对产物定性分析,

使用 Agilent 4890D 型气相色谱仪进行定量分析.

表 1 给出了 120 °C 时不同条件下 DDQ/NaNO₂ 催化 9,10-二氢蒽氧化脱氢的反应结果. 在 120 °C 和氮气气氛中,不加催化剂或只加 NaNO₂, 没有检测到产物蒽的生成, 9,10-二氢蒽未发生脱氢反应; 当只加入 5% DDQ 时,反应转化率为 5%; 当加入等摩尔的 DDQ 和 NaNO₂ 时,转化率为 9%. 这些结果

表 1 DDQ/NaNO₂ 催化 9,10-二氢蒽氧化脱氢合成蒽

Table 1 Catalytic oxidative dehydrogenation of 9,10-dihydroanthracene (DHA) to anthracene over the DDQ/NaNO₂ catalyst

Catalyst	Atmosphere	Conversion (%)	Selectivity (%)	
			Anthracene	Anthraquinone
Without	0.1 MPa N ₂	—	—	—
NaNO ₂	0.1 MPa N ₂	—	—	—
DDQ	0.1 MPa N ₂	5	>99	—
DDQ/NaNO ₂	0.1 MPa N ₂	9	>99	—
Without	1.3 MPa O ₂	3	>99	—
NaNO ₂	1.3 MPa O ₂	8	>99	—
DDQ	1.3 MPa O ₂	10	>99	—
DDQ/NaNO ₂	1.3 MPa O ₂	54	>99	—
DDQ/NaNO ₂ ^a	1.3 MPa O ₂	>99	99	1

Reaction conditions: 10 ml toluene, 0.5 mmol DHA, 0.025 mmol DDQ, 0.025 mmol NaNO₂, 120 °C, 5 h; ^a 8 h.

DDQ — 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone.

收稿日期: 2008-10-07.

联系人: 徐 杰. Tel/Fax: (0411) 84379245; E-mail: xujie@dicp.ac.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(20603038, 20672111).

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

说明, DDQ 可以和 9,10-二氢蒽发生计量脱氢反应, NaNO_2 的加入对 DDQ 与 9,10-二氢蒽的脱氢反应不起催化作用, 该反应仍然属于化学计量反应.

当将氮气换成氧气后, 反应性能发生了很大的变化. 不加催化剂和单独加入 NaNO_2 或 DDQ 时, 9,10-二氢蒽均可以发生脱氢反应, 但转化率不超过 DDQ 或 NaNO_2 的投料总量. 这说明虽然 O_2 对 DDQ 与 9,10-二氢蒽的脱氢反应具有一定的促进作用, 但 DDQ 的计量氧化脱氢可能仍然起主导作用. 当同时加入 DDQ 和 NaNO_2 时, 经过 5 h 反应, 转化率达到 54%; 反应时间延长到 8 h, 转化率大于

99%, 蒽的选择性达到 99%, 有极少量的蒽醌生成. 可见, 转化率远远超过 DDQ 的投料量 5%, 说明 DDQ 和 NaNO_2 起到了催化剂的作用, 而不是氧化剂.

对于 DDQ 和 NaNO_2 是如何起催化作用的, 我们进行了计量的验证实验, 结果见表 2. 由表中实验结果可知, 当等摩尔量的 9,10-二氢蒽与 DDQ 在甲苯溶剂和氮气下反应 8 h, 9,10-二氢蒽可以实现高效的脱氢转化, 转化率达到 99%, 蒽的选择性大于 99%. 采用高效液相色谱(HPLC)对反应产物进行分析, 发现 DDQ 几乎全部发生转化.

表 2 9,10-二氢蒽脱氢和 2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯二酚氧化实验

Table 2 Dehydrogenation of DHA and oxidation of 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-hydroquinone (DDQH₂) in toluene

Entry	Feedstock amount (mmol)				Atmosphere	Conversion (%)	Selectivity (%)	
	DHA	DDQ	DDQH ₂	NaNO_2			Anthracene	DDQ
1	0.5	0.5	0	0	0.1 MPa N ₂	99	>99	—
2	0	0	0.5	0.5	1.3 MPa O ₂	>99	—	>99

Reaction conditions: 10 ml toluene, 120 °C, 8 h.

为了进一步确认 DDQ 在 9,10-二氢蒽氧化脱氢反应过程中的作用和转化产物, 采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和核磁共振(NMR)对 DDQ 和其转化反应后分离出的固体化合物进行了研究. 图 1 是 DDQ 转化后的固体化合物的 FT-IR 谱, 为了比较, 图中还给出了 DDQ 的 FT-IR 谱. 由图 1 可知, DDQ 的 FT-IR 谱中, 在 2255 cm^{-1} 处的吸收峰归属为 DDQ 分子中 C-N 键的伸缩振动, 在 1674 和 1553 cm^{-1} 处出现强的吸收峰, 分别归属为 C=O 和 C=C 键的伸缩振动. 与 DDQ 相比, DDQ 转化后的固体化合物在 3228 和 1452 cm^{-1} 等处出现了强

的特征吸收峰, 原来 1674 和 1553 cm^{-1} 处的吸收峰消失. 这表明该化合物中存在 O-H 和苯环结构, 对应于 DDQ 分子在氧化脱氢反应中 C=O 夺氢后转化为 C-OH 键, C-C 键和 C=C 键转化为共轭的苯环结构. 即 DDQ 在反应后转化为 2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯二酚(DDQH₂).

对 DDQ 转化后的固体化合物进行了核磁共振表征, ¹H NMR(400 MHz, DMSO-D₆)谱在 $\delta = 10.23$ 出现峰, 证明化合物中含有 -OH 基. ¹³C NMR(100.13 MHz, CD₃COCD₃)谱在 $\delta = 101.59, 113.52, 129.10$ 和 50.72 处出现峰, 进一步证实了 DDQ 与 9,10-二氢蒽反应的转化产物为 DDQH₂.

由表 2 实验 2 数据可以看出, 等摩尔的 DDQH₂ 与 NaNO_2 在氧气条件下反应 8 h, DDQH₂ 几乎全部转化为 DDQ. 这说明氧气和 NaNO_2 可以与 DDQH₂ 定量反应生成 DDQ. NaNO_2 在反应条件下很容易分解生成 NO, 氧气容易将 NO 氧化为 NO₂, 这一过程在其它研究中已经得到证实^[8,9]; 氧化生成的 NO₂ 又将 DDQH₂ 氧化成 DDQ.

分析以上实验结果, 可以认为 DDQ/ NaNO_2 催化的 9,10-二氢蒽氧化脱氢反应可能经历了以下过程(图式 1):(1) DDQ 夺取 9,10-二氢蒽分子中的氢, 发生脱氢反应生成蒽和 DDQH₂; (2) NaNO_2 分解生成的 NO 和 O₂ 反应生成 NO₂; (3) DDQ 夺氢后的产物 DDQH₂ 与 NO₂ 反应, 生成 DDQ, NO 和

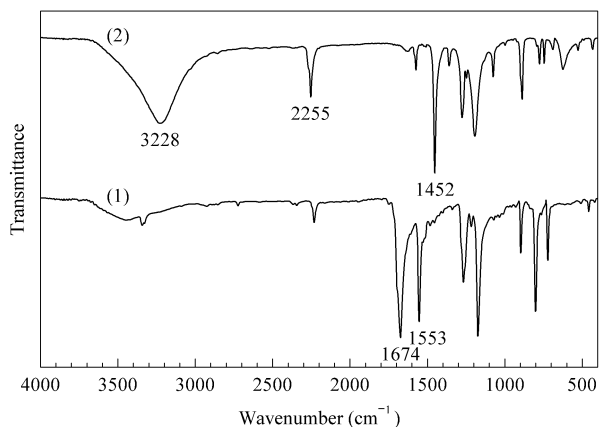
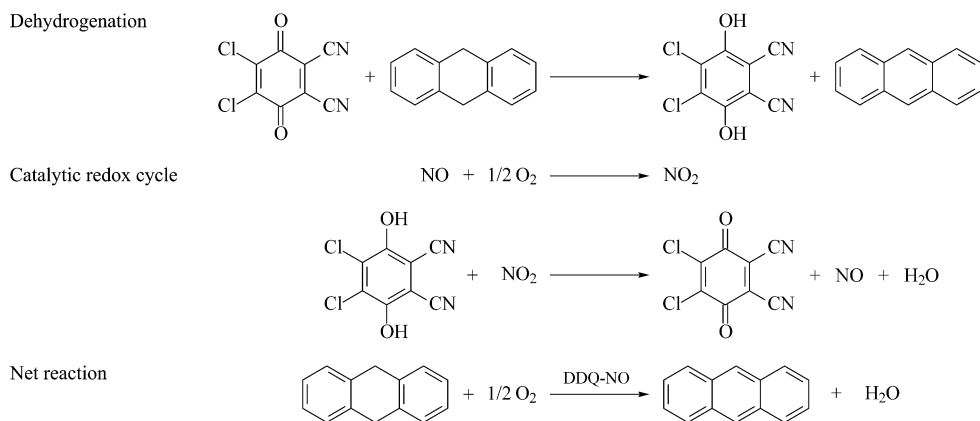


图 1 DDQ 与 9,10-二氢蒽氧化脱氢反应后的固体化合物的红外光谱

Fig 1 FT-IR spectra of DDQ (1) and the solid product in the dehydrogenation of 9,10-dihydroanthracene (2)

图式 1 DDQ/NaNO₂ 催化 9,10-二氢蒽氧化脱氢反应的可能历程Scheme 1 Proposed mechanism for oxidative dehydrogenation of 9,10-dihydroanthracene in O₂ catalyzed by DDQ/NaNO₂

H₂O, 通过 NO₂ 的氧化作用,使 DDQ/DDQH₂ 氧化还原对实现循环。

综上所述,本文所设计的 DDQ/NaNO₂ 催化剂在 9,10-二氢蒽氧化脱氢合成蒽的反应中表现出很高的催化活性和选择性,在 120 °C 和 1.3 MPa O₂ 条件下反应 8 h, 9,10-二氢蒽的转化率达 99% 以上,蒽的选择性为 99%。在氧气气氛下,该催化剂在氧化脱氢过程中形成了 DDQ/DDQH₂ 和 NO₂/NO 两个氧化还原对,通过氧化还原对之间的电子传递使 DDQ 由化学计量的脱氢试剂成为 9,10-二氢蒽氧化脱氢反应的高效催化剂。

参 考 文 献

- Bautista F M, Campelo J M, Luna D, Marinas J M, Quiros R A, Romero A A. *Appl Catal B*, 2007, **70**(1-4): 611
- Joshi B P, Sharma A, Sinha A K. *Tetrahedron*, 2006, **62**(11): 2590
- Becker H, Bjork A, Adler E. *J Org Chem*, 1980, **45**(9): 1596
- Yang G Y, Ma Y F, Xu J. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**(34): 10542
- Yang G Y, Zhang Q H, Miao H, Tong X L, Xu J. *Org Lett*, 2005, **7**(2): 263
- Zhou L P, Chen Y, Yang X M, Su Y L, Zhang W, Xu J. *Catal Lett*, 2008, **125**: 154
- Zhang Q H, Chen C, Ma H, Miao H, Zhang W, Sun Z Q, Xu J. *J Chem Technol Biotechnol*, 2008, **83**(10): 1364
- Wang X L, Liu R H, Jin Y, Liang X M. *Chem Eur J*, 2008, **14**(9): 2679
- An Z J, Pan X L, Liu X M, Han X W, Bao X H. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**(50): 16028

Oxidative Dehydrogenation of 9,10-Dihydroanthracene Catalyzed by 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone/NaNO₂

ZHANG Wei^{1,2}, MA Hong¹, ZHOU Lipeng³, MIAO Hong¹, XU Jie^{1*}

(¹ State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; ² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; ³ Department of Chemistry, Institute of Catalysis, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China)

Abstract: A catalyst for the oxidative dehydrogenation of 9,10-dihydroanthracene to anthracene comprising 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) and NaNO₂ showed high catalytic efficiency, with >99% conversion of 9,10-dihydroanthracene and 99% selectivity for anthracene at 120 °C under 1.3 MPa O₂ for 8 h. The reaction mechanism was investigated by FT-IR, ¹H NMR, and ¹³C NMR. The two redox couples DDQ/DDQH₂ and NO₂/NO were coupled in the presence of O₂ to create a catalytic cycle for the oxidative dehydrogenation of 9,10-dihydroanthracene to anthracene.

Key words: 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone; sodium nitrite; 9,10-dihydroanthracene; oxidative dehydrogenation