

乙酸镍吡啶配合物催化的分子氧氧化反应研究

陈 委, 王培龙, 孙 跃, 苏艺明, 郑小琦*

(中国科学技术大学 化学与材料科学学院, 安徽 合肥 230026)

摘 要: $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ 结合吡啶和叔丁基过氧化氢 (TBHP) 实现了苄基 C-H 与苄基醇类化合物在温和条件下 (80 ~ 90 °C, O_2 1 atm) 的选择性催化分子氧氧化反应. 研究了过氧化物添加剂, 配体, 溶剂和温度的影响, 得到了优化的反应条件. 在苄基 C-H 的氧化中显示了很高的酮/醇选择性. 用 ESR 法进行了 Ni(III) 的检测, 证实了反应机理. 竞争实验说明羰基化合物的生成不是因为醇继续氧化. 酮可被解释为过氧化氢中间体受金属催化分解的产物.

关 键 词: 分子氧; 氧化; 镍催化; 醇; C-H 官能团化

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

分子氧的活化在生物无机化学^[1] 和合成化学^[2] 中都是重要的课题. 芳香族羰基化合物, 诸如醛、酮以及羧酸及衍生物是合成药物、农药、香料和染料的重要中间体. 烷基苯和苄基醇在过渡金属催化下选择性地氧化反应是制备这类化合物的常用方法. 近年来, 分子氧作为最终氧化剂用于有机合成已取得很大进展. 一系列以 $\text{Cu}^{[3]}$ 、 $\text{Pd}^{[4]}$ 和 $\text{Ru}^{[5]}$ 为中心的金属催化剂被开发出来, 用于催化分子氧对醇类化合物进行氧化. 特别是钯 (Pd) 配合物催化的空气氧化反应, 因其高效和高选择性而备受关注. 镍 (Ni), 作为钯 (Pd) 的同族元素, 在很多有机反应中都显示出类似于钯的催化能力^[6], 用镍替代钯这样的贵金属试剂将会大大降低合成反应的成本, 但是, 在催化分子氧氧化反应用于有机羰基化合物的合成却很少报道.

尽管镍 (Ni) 与钯 (Pd) 最常见的氧化态都是 +2, 各自的氧化能力却大不相同. PdCl_2 和 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 可以很容易地氧化醇类化合物^[4], 而多种二价镍化合物在中性条件下对醇却是惰性的. 三价镍是很好的氧化剂^[7, 8], 甚至可以从烷基上夺取氢^[9, 10]. 不过常见的二价镍 [Ni(II)] 化合物却很难与分子氧反应而成为三价 [Ni(III)]^[7]. 目前已知的基于镍催化剂的分子氧氧化反应体系只有 Choudary 发展的 Ni/水滑石非均相催化体系^[11, 12]. 这个催化体系的反应机理还不很清楚, 催化剂用量也很大, 进行 1 mmol 底物的氧化反应要加入 0.25 g

催化剂^[11].

在有机物与分子氧反应中常见的中间体是 O-O 类自由基, 这样的自由基可以很容易地将 Ni(II) 氧化为 Ni(III), 例如: Ni 催化的空气/牺牲醛对烯烃的环氧化反应中, 醛与氧反应生成的酰基过氧自由基将 Ni(II) 氧化为 Ni(III) 就是反应中的关键步骤^[13], 自然界中镍中心的 SOD 酶中发生的超氧自由基氧化 Ni(II) 为 Ni(III) 的反应也是这种形式^[14].

我们的设想是先将二价镍氧化为三价, 利用 Ni(III) 的强氧化性进行 C-H 上夺取氢的反应生成自由基, 这种自由基会与分子氧反应生成过氧自由基, 新生成的过氧自由基再氧化 Ni(II) 为 Ni(III), 从而构成一个完整的催化循环 (图示 1). 我们在此报道一个根据这个思路设计并发展出来的 Ni/Pyridine 配合物催化体系, 以分子氧为氧化剂氧化苄基化合物和苄基醇, 这个体系作用条件温和 (0.1 MPa O_2 , 90 °C), 高选择性地将烷基苯和苄醇类化合物氧化为羰基化合物.

1 实验部分

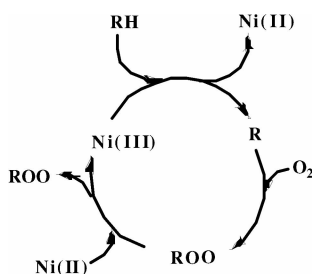
1.1 试剂和仪器

高纯 $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 购自 Sigma-Aldrich (SA), 纯度 99.998% (CAS Number: 6018-89-9; Product Number: 379883). 其它原料为商品试剂, 国药集团化学试剂有限公司, 均按文献方法纯化后使用. ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 以 CDCl_3 或 $\text{DMSO}-d_6$ 作

收稿日期: 2011-11-17; 修回日期: 2012-01-20.

作者简介: 陈委, 男, 1984 年出生, 硕士研究生.

* 通讯联系人 E-mail: xqzheng@ustc.edu.cn.



图示1 催化循环示意图

Scheme 1 Catalytic cycle

溶剂, 以 Me_4Si 为内标. KBr 压片法测红外 (IR) 光谱. 质谱电离能为 70 eV.

核磁共振谱仪 BRUKER AVANCE 300, 气相色谱-质谱联用仪 Finnigan Trace 2000-MS, 傅立叶变换红外光谱仪 BRUKER EQUINX55.

1.2 催化分子氧氧化烷基苯类化合物

圆底烧瓶中投入 1 mmol 烷基苯类化合物底物, 依次加 2 mL 混合溶剂 $\text{PhCF}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ (15/1) (v/v), $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5%), 吡啶 (20%) 和 $t\text{BuOOH}$ (25%) (甲苯、乙苯和对二甲苯为底物, 则放大为 5 mmol, 溶剂催化剂用量比例不变). 安装冷凝管, 配上充满纯氧气的气球. 混合物加热到 90 °C, 搅拌保持 20 ~ 48 h. 停止反应后, 加 2 mL 饱和 NaHSO_3 溶液, 除去残留的过氧化物, 分出有机相, 减压蒸除溶剂, 硅胶柱层析或减压蒸馏法 (苯乙酮和苯甲醛为产物时用此法) 纯化产物. 产率数据均为三次平行实验所得结果的平均值.

1.3 催化分子氧氧化苄基醇类化合物

圆底烧瓶中投入 1 mmol 苄基醇类化合物底物, 依次加 2 mL 混合溶剂 $\text{PhCF}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ (15/1) (v/v), $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2%), 吡啶 (20%) 和 $t\text{BuOOH}$ (15%). 安装冷凝管, 配上充满纯氧气的气球. 混合物加热到 85 °C, 搅拌保持 2 ~ 24 h. 停止反应后, 加 2 mL 饱和 NaHSO_3 溶液, 除去残留的过氧化物, 分出有机相, 减压蒸除溶剂, 硅胶柱层析或减压蒸馏法纯化产物. 产率数据均为三次平行实验所得结果的平均值.

1.4 用电子顺磁共振谱 (ESR) 检测反应中间体

5 mL 反应溶剂中, 加入 $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 12.5 mg (5 mmol), 吡啶 16 mg (20 mmol), 搅拌均匀后, 加入 $t\text{BuOOH}$ 23 mg (25 mmol), 取样在室温下和 90 °C 条件下分别进行扫描, 1 mmol 的 1, 2, 3, 4-四氢萘加入, 取样扫描.

2 结果与讨论

2.1 反应条件的筛选

我们的基本假设是 $\text{Ni}(\text{III})$ 是必要的启动空气氧化烷基苯的引发剂, 为验证这个假设, 我们选用 1, 2, 3, 4-四氢萘 (1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalene) 为模型化合物, 在各种条件下 (包括不同结构和浓度的添加剂、碱, 以及不同温度) 进行镍催化的分子氧氧化反应. 因为 1, 2, 3, 4-四氢萘挥发性较低, 便于跟踪检测, 而且其活性一般介于甲苯和二苯甲烷之间, 有利于筛选适用更多底物的催化反应条件. 三氟甲苯 [α, α, α -Trifluorotoluene (TFT)] 因其很强的溶解 O_2 的能力^[15], 在分子氧氧化反应中是常用的溶剂, 我们把这种溶剂选作首先用的反应介质. 结果列在表 1 中.

H_2O_2 是可以将 $\text{Ni}(\text{II})$ 氧化为 $\text{Ni}(\text{III})$ 的常用试剂, 我们用 5% $\text{Ni}(\text{OAc})_2/2, 2$ -bipyridine 配合物加 10% H_2O_2 作为催化剂, 1, 2, 3, 4-四氢萘 (1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalene) 在 1 atm O_2 作用下顺利地转化为 1-萘满酮 (entry 1). 我们又检验了其它过氧化物, 发现 $t\text{BuOOH}$ [tert-butyl hydroperoxide (TBHP)] 效果最好 (entry 2). 对照实验 (entry 4, 5) 说明在这个氧化反应中, Ni 配合物与 $t\text{BuOOH}$ 的协同作用是反应的关键. 另外, N_2 保护下的实验表明, $t\text{BuOOH}$ 不能有效地氧化四氢萘 (entry 6), 它的作用可能是自由基引发剂. 另外, 我们考察了 $t\text{BuOOH}$ 的用量对反应的影响, 发现最佳用量为 25% (entry 14) (15% $t\text{BuOOH}$ 给出 77% 产率, 20% 则给出 83%).

为验证 Ni 盐的作用, 我们又进行了如下的对照实验: 1) 在 N_2 保护下, $\text{Ni}(\text{OAc})_2/\text{Bipy}$ 与 1, 2, 3, 4-四氢萘 (1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalene) 等当量混合, 加热搅拌 10 h, 没有发现底物发生反应; 2) 常见的自由基引发剂 AIBN (Azobisisobutyronitrile) 可以有效地启动分子氧氧化反应, 不过, Ni 配合物的存在可以明显提高反应效率 (entry 7, 8). 显然, 反应是自由基历程, 而在这个氧化反应中, Ni 配合物比过氧自由基更有效地实现了链转移或抑制了链中止.

接着我们进行了溶剂筛选. 在所有单一溶剂中, 三氟甲苯 [α, α, α -Trifluorotoluene (TFT)] 效果最好, CH_3CN 次之 (20 h 四氢萘转化率为 41%), 有趣的是比例为 15:1 的 TFT/ CH_3CN 混合溶剂给出

表 1 以 1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalene 为模型进行镍配合物催化分子氧氧化反应条件的筛选

Table 1 Screening of reaction conditions in the Ni complex catalyzed aerobic oxidation of tetrahydronaphthalene

5 mol%Ni(OAc)₂·4H₂O Additive, Base PhCF₃/CH₃CN=15/1 0.1 MPa O₂, 20 h				
Entry	Additive (mol%)	Ligand (mol%)	T (℃)	Yield (%)
1 ^[a]	H ₂ O ₂ (10)	Bipy (10)	85	41
2 ^[a]	<i>t</i> BuOOH (10)	Bipy (10)	85	52
3 ^[a]	<i>t</i> BuOO <i>t</i> Bu (10)	Bipy (10)	85	trace
4 ^[a]	—	Bipy (10)	85	5
5 ^[a, b]	<i>t</i> BuOOH (10)	—	85	3
6 ^[a, c]	<i>t</i> BuOOH (100)	Bipy (10)	85	NR
7 ^[a]	AIBN (10)	Bipy (10)	85	46
8 ^[a, b]	AIBN (10)	—	85	8
9	<i>t</i> BuOOH (10)	Bipy (10)	85	62
10	<i>t</i> BuOOH (10)	phen (10)	85	58
11	<i>t</i> BuOOH (10)	Py (20)	85	66
12	<i>t</i> BuOOH (10)	Py (15)	85	55
13	<i>t</i> BuOOH (10)	—	85	39
14	<i>t</i> BuOOH (25)	Py (20)	90	85 (78 ^[d])
15	<i>t</i> BuOOH (30)	Py (20)	90	84
16	<i>t</i> BuOOH (40)	Py (20)	90	85
17 ^[e]	<i>t</i> BuOOH (25)	Py (20)	90	23
18 ^[f]	<i>t</i> BuOOH (25)	Py (20)	90	58
19 ^[g]	<i>t</i> BuOOH (25)	Py (20)	90	27
20 ^[h]	<i>t</i> BuOOH (25)	Py (20)	90	82
21 ^[i]	<i>t</i> BuOOH (25)	Py (20)	90	31

H₂O₂: (30%) in H₂O, *t*BuOOH: (70%) in H₂O, Bipy = 2, 2'-bipyridine, iperidinyloxy1, AIBN = Azobisisobutyronitrile, phen = 1, 10-phenanthroline, Py = pyridine.

[a] PhCF₃ was used as solvent; [b] No nickel salt is used; [c] Under N₂; [d] Isolated yields; [e] 5% NiCl₂ · 6H₂O was used as catalyst; [f] 5% NiNO₃ was used as catalyst; [g] 5% Ni(acac)₂ was used as catalyst; [h] Anhydrous Ni(OAc)₂ was used; [i] 5% Pd(OAc)₂ was used as catalyst.

了比单独用 TFT 或 CH₃CN 更好的结果 (entry 9), 可能是因为镍配合物溶解得更好而溶解氧气的能力也没有明显降低. 用纯水作为反应介质进行反应, 在其它条件相同时, 20 h 四氢萘转化率为 26%.

氧化反应中, 配体是影响反应的重要因素. 我们尝试了各种有机碱之后发现反应效果最好的是最简单的吡啶 (entry 11, 14), 螯合型配体 2, 2'-bi-

pyridine (Bipy) 或 1, 10-phenanthroline (phen) 在反应中给出接近的结果. DMAP 或三乙胺会在反应体系中分解, 结果很差. 而如果不加有机碱则反应产率下降到 39%.

我们检验了各种镍盐, 可以看到 NiCl₂, NiSO₄, Ni(acac)₂, 和 Ni(salen) 都不能有效催化反应, 除了 Ni(OAc)₂, 只有 Ni(NO₃)₂ 能实现一定的转化

(entry 18). 对照实验表明, 相对于 $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 无水 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ 在反应中并无优势 (entry 20).

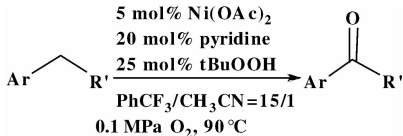
尽管通常认为 Pd 盐是比 Ni 盐更好的氧化催化剂, 我们的对照实验中保持别的条件不变, 用 Pd (OAc)₂ 替代 Ni (OAc)₂ 给出的转化率却不高 (entry 21).

经过优化, 我们找到的最佳反应条件是: 催化剂 5% $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ /20% Pyridine, 添加剂 25% TBHP, 溶剂比例为 15:1 的 $\text{TFT}/\text{CH}_3\text{CN}$ 混合溶剂, 反应温度 90 °C (entry 14).

2.2 底物拓展

完成反应条件优化后, 我们将这个催化体系用于不同的苄基 C-H 的分子氧化. 结果列在表 2 中.

表 2 分子氧化不同的苄基 C-H
Table 2 Aerobic oxidations of different benzylic C-Hs



Entry	Substrate	Product	Time (h)	Yield (%) ^b	Selectivity (%)
1	Diphenylmethane	Benzophenone	36	94	> 99
2	Fluorene	9-Fluorenone	36	75	> 99
3	Benzyl phenyl ether	Phenyl benzoate	24	61	> 99
4	Methyl phenylacetate	Methyl benzoylformate	24	85	> 99
5	Tetraline	α-Tetralone	20	78	> 99
6	1,2-Diphenylethane	Benzil	36	58	88 ^c
7	Ethylbenzene	Acetophenone	36	74	> 99
8 ^d	Toluene	Benzoic acid	48	11	90 ^e
9 ^d	<i>p</i> -Xylene	Toluic acid	48	51	95 ^e
10 ^d	4-Chlorotoluene	4-Chlorobenzoic acid	48	18	92 ^e
11 ^d	4-Methylanisole	4-Methoxybenzoic acid	24	62	81 ^e

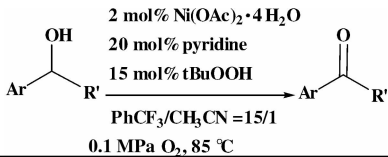
^aReaction conditions: substrate (1 mmol) in solvent (5 mL); ^bIsolated yield; ^cAnother product is benzylphenyl ketone; ^d40% TBHP was used; ^e Another product is corresponding aldehyde.

结果显示, 立体效应直接影响苄基 C-H 的反应活性. 对大于甲基的取代烷基, 氧化反应进行得很顺利, 反应产物都是芳基酮 (entry 1-7), 而甲苯衍生物则反应较为困难, 产物也是醛和羧酸的混合物 (entry 8-11). 对二甲苯(*p*-Xylene)比其它甲基取代苯的反应活性都高, 原因还不清楚. 值得注意的是, 所有苯基亚甲基氧化后都转化为羰基, 没有检测到醇, 这种很高的 Ketone/Alcohol (K/A) 选择性是未见报道过的.

Choudary 曾报道过一个镍的非均相催化体系^[11], 实现了苄基醇被分子氧化为羰基化合物, 而均相镍催化体系尚未见报道. 而且, 因为苄基醇是烷基苯到芳香羰基化合物可能的中间体, 研究苄

醇的分子氧化反应对理解烷基苯氧化反应的机理也是有必要的. 所以我们用自己发展的催化体系进行了分子氧化苄醇的尝试. 结果列在表 3 中. 可以看到苄醇类化合物的氧化反应比苄基 C-H 容易, 催化剂用量明显减少, 只需要 2% $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *t*BuOOH 用量也可以降低到 15%, 温度稍降低后反应仍可顺利进行. 与烷基苯类化合物相同, 立体效应对反应的有显著影响. 二级苄醇都很顺利地氧化为酮 (entry 1-10), 而一级苄醇反应则难很多, 产物也是芳香醛和羧酸的混合物 (entry 11-13). 同时, 芳环上其它取代基的电子效应也对反应有影响, 强吸电子性的硝基对反应非常不利 (entry 8). 脂肪族的环己醇在这个催化体系中反应很慢 (entry 14).

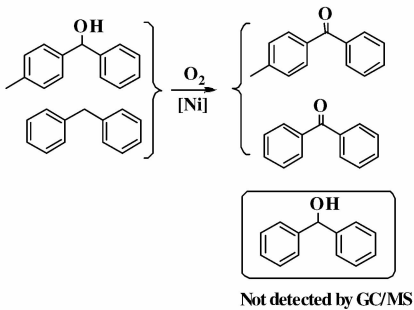
表 3 分子氧化苄基醇类化合物
Table 3 Aerobic oxidations of benzylic alcohols



Entry ^[a]	Substrate	Product	Time (h)	Yield (%) ^[b]
1	Benzhydrol	Benzophenone	10	98
2	4-Chlorobenzhydrol	4-Chlorobenzophenone	24	55
3	4-Methoxybenzhydrol	4-Methoxybenzophenone	11	88
4	9-Fluorenl	9-Fluorenone	16	98
5	1-Phenylethanol	Acetophenone	12	67
6	1-4'-Methylphenylethanol	4-Methylacetophenone	15	85
7	1-4'-Chlorophenylethanol	4-Chloroacetophenone	15	87
8	1-4'-Nitrophenylethanol	4-Nitroacetophenone	24	38
9	Hydrobenzoin	Benzil	2	86
10	Benzoin	Benzil	6	89
11	Benzyl alcohol	Benzaldehyde	16	54 ^[c]
		Benzoic acid		11
12	Benzyl alcohol	Benzoic acid	24	61
	4-Methylbenzyl alcohol	4-Tolualdehyde		6
13		4-Toluic acid	24	35
	Cyclohexanol	Cyclohexanone		46
14	Benzyl alcohol	Benzoic acid	24	38

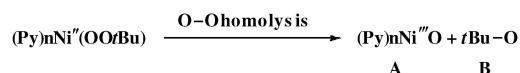
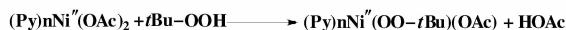
[a] Reaction condition: alcohol (1mmol) in solvent (5mL); [b] Isolated yield; [c] 2 equiv of K₂CO₃ was added.

由于观察到 Ni(OAc)₂/Pyridine/tBuOOH 催化体系既可用于催化分子氧化不同苄基 C-H，又可用于催化分子氧化苄基醇类化合物，烷基苯类化合物最终转化为羰基化合物的一个可能途径是先被氧化到醇，再氧化为羰基，我们设计了一个对照实验对此进行验证：将浓度比例为 1:1 的二苯甲烷和对甲基二苯甲醇作为反应物，进行“一锅法”氧化。在对甲基二苯甲醇完全消耗之前，用 GC/MS 法可以检测到对甲基二苯酮和二苯酮的量在逐渐增加，(图示 2)，可见二苯甲烷的氧化反应也在进行，如果其中间氧化产物是二苯甲醇，其消耗速度应当与对甲基二苯甲醇接近，可实验过程中一直均未检测到二苯甲醇，故二苯甲醇不是二苯甲烷氧化的中间体，所以烷基苯类化合物氧化反应中观察到的高 Ketone/Alcohol (K/A) 选择性不能用连续氧化 (C-H



根据这些结果,结合近期文献中报道的烷基过氧化镍配合物的结构与化学反应的研究^[16-18],我们提出如下反应机理(图3):第一步, *t*BuOOH 与二价镍配合物 $(\text{Py})_n\text{Ni}(\text{II})(\text{OAc})_2$ ($\text{Py} = \text{pyridine}$) 反应,生成三价镍配合物 $(\text{Py})_n\text{Ni}(\text{III})\text{O}(\text{A})$ 与自由基 *t*BuOO· (B),这是自由基链引发;第二步,烷基苯苄基上的氢原子被 A 或 B 夺取,生成苄基自由基,苄基自由基捕获 O_2 生成过氧自由基,过氧自由基氧化二价镍 $[\text{Ni}(\text{II})]$ 为三价镍 $[\text{Ni}(\text{III})]$,三价镍 $[\text{Ni}(\text{III})]$ 再夺取另一个烷基苯分子苄基氢原子,生成苄基自由基,这是链扩展阶段,也是镍配合物在催化循环中发生的作用.为验证这个机理,我们进行了电子顺磁共振(ESR)的检测,发现(1)室温下,镍与吡啶的配合物溶液中加入 *t*BuOOH 时,没有检测到顺磁性物质;(2)加热到 90 °C 后可测得明显的三价镍的特征峰;(3)这一溶液中加入 1, 2, 3, 4-四氢萘加热搅拌 5 min 后再取样检测,三价镍的

Initiation



Catalytic Cycle

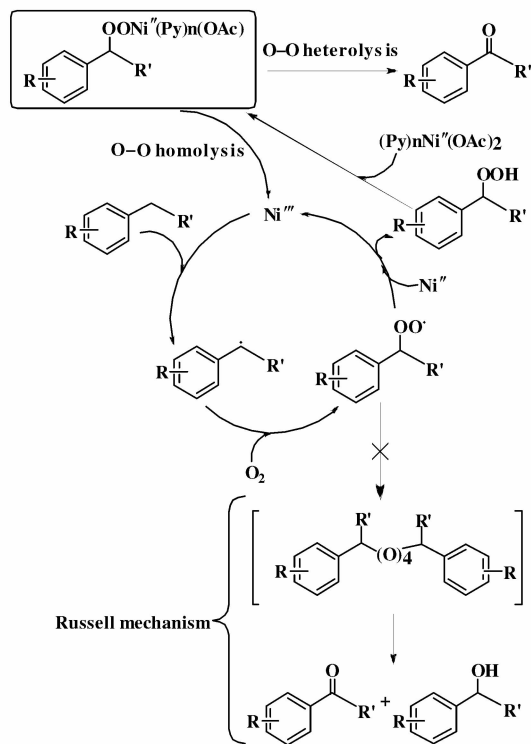


图3 镍催化分子氧氧化反应可能机理示意图

Scheme 3 Possible mechanism of Ni catalyzed aerobic oxidation

特征峰消失. 这组实验证实了三价镍是反应中的中间体. 两个苄基过氧自由基偶联, 然后重排生成一分子醇和一分子酮(Russell 机理)是一般分子氧氧化反应中最常经历的历程, 我们的反应体系中观察到的高 Ketone/Alcohol (K/A) 选择性的原因可能是: 苄基过氧自由基很容易被镍盐捕获反应生成苄基过氧化氢, 而苄基过氧化氢在镍配合物催化重排生成酮.

3 结 论

我们发展了一种均相 $\text{Ni}(\text{OAc})_2/\text{pyridine}/t\text{BuOOH}$ 配合物催化体系, 在较温和的条件下用分子氧作氧化剂, 将一系列烷基苯和苄醇类化合物氧化为相应的羰基化合物. 镍配合物在分子氧氧化反应方面表现出很好的选择性, 反应途径也与贵金属钯(Pd)催化的反应有所不同, 反应机理的细节和改变配体结构从而进一步提高反应活性和选择性的研究仍然在进行, 进一步的结果将在以后报道.

参考文献:

- [1] Kryatov S V, Rybak-Akimova E V, Schindler S. Kinetics and mechanisms of formation and reactivity of non-heme iron oxygen intermediates[J]. *Chem. Rev.*, 2005, **105**: 2 175 - 2 226
- [2] B ckvall J E (Ed.). *Modern Oxidation Methods* [M]. VCH-Wiley, Weinheim, 2004
- [3] Mark I E, Giles P R, Tsukazaki M, *et al.* Copper-catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and ketones: an efficient, aerobic alternative [J]. *Science*, 1996, **274**: 2 044 - 2 046
- [4] Sigman M S, Jensen D R. Ligand-modulated palladium-catalyzed aerobic alcohol oxidations [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2006, **39**: 221 - 229
- [5] Shimizu H, Onitsuka S, Katsuki T, *et al.* Ruthenium (salen)-Catalyzed aerobic oxidative desymmetrization of meso-diols and its kinetics [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**: 5 396 - 5 413
- [6] Tamaru Y (Ed.). *Modern Organonickel Chemistry* [M]. VCH-Wiley, Weinheim, 2005
- [7] Suzuki M. Ligand effects on dioxygen activation by copper and nickel complexes: reactivity and intermediates [J]. *Acc. Chem. Res.* [J]. 2007, **40**: 609 - 617
- [8] Kieber-Emmons M T, Riodan C G. Dioxygen activation at monovalent nickel [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**: 618 - 625

- [9] Itoh S, Bandoh H, Fukuzumi S, *et al.* Formation, characterization, and reactivity of bis(μ -oxo) dinickel(III) complexes supported by a series of bis[2-(2-pyridyl)ethyl] amine ligands[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**: 11 168 – 11 178
- [10] Honda K, Cho J, Suzuki M, *et al.* Oxidation reactivity of bis(μ -oxo) dinickel(III) complexes: arene hydroxylation of the supporting ligand[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**: 3 304 – 3 307
- [11] 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]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**: 763 – 766
- [12] Jana S K, Wu P, Tatsumi T. NiAl hydrotalcite as an efficient and environmentally friendly solid catalyst for solvent-free liquid-phase selective oxidation of ethylbenzene to acetophenone with 1 atm of molecular oxygen[J]. *J. Catal.*, 2006, **240**: 268 – 274
- [13] Nam W, Baek S J, Valentine J S, *et al.* Nickel complexes as antioxidants. Inhibition of aldehyde autoxidation by nickel(II) tetraazamacrocycles[J]. *Inorg. Chem.*, 1996, **35**: 6 632 – 6 633
- [14] Pelmeshnikov V, Siegbahn P E M. Nickel superoxide dismutase reaction mechanism studied by hybrid density functional methods[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**: 7 466 – 7 475
- [15] Fogg P G T, Gerrard W. Solubility of Gases in Liquids[M]. *John Wiley & Sons; New York*, 1991, 292 – 300
- [16] Nagataki T, Tachi Y, Itoh S. Ni-II(TPA) as an efficient catalyst for alkane hydroxylation with m-CPBA [J]. *Chem. Commun.*, 2006, 4 016 – 4 018
- [17] Nagataki T, Ishii K, Itoh S, *et al.* Ligand effects on Ni-II-catalysed alkane-hydroxylation with m-CPBA[J]. *Dalton Trans.*, 2007, 1 120 – 1 128
- [18] Hikichi S, Okuda H, Akita M, *et al.* Structural characterization and oxidation activity of a nickel(II) alkylperoxo complex[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**: 188 – 191

Ni(OAc)₂/Pyridine Complex Catalytic Oxidation of Benzylic Compounds and Alcohols with Molecular Oxygen

CHEN Wei, WANG Pei-long, SUN Yue, SU Yi-ming, ZHENG Xiao-qi*

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)

Abstract: Ni(OAc)₂ combined with pyridine and tert-Butylhydroperoxide (TBHP) affords selective catalytic aerobic oxidations of benzylic C-Hs and alcohols under mild conditions (80 ~ 90 °C, O₂ 0.1 MPa). The effects of ligand, solvent, temperature and the nature of the peroxide additives were investigated to give an optimised oxidation protocol for these compounds. In the oxidation of the benzylic C-Hs, a high ketone/ alcohol selectivity were obtained. Ni(III) was detected by ESR, and the mechanism was verified. Competition experiments revealed that formation of the carbonyl compounds is not a result of further oxidation of the alcohols. It is suggested that ketone are a product of metal-catalysed decomposition of the hydroperoxide.

Key words: molecular oxygen; oxidation/ nickel catalysis; alcohol; C-H functionalization