**NHPI催化分子氧氧化*α*—O—4型木质素模型分子**

陈宁1，刘颖颖2，鲁厚芳1,2，刘长军1[[1]](#footnote-2)\*，梁斌1,2

（1四川大学化学工程学院，四川成都 610065；2 四川大学新能源与低碳技术研究院，四川成都 610065）

**摘要：**本文以苄基苯基醚为模型分子，氧气为氧化剂，考察了N—羟基邻苯二甲酰亚胺（NHPI）对温和条件下分子氧氧化木质素醚键（*α*—O—4）的催化作用和多种可溶性过渡金属盐的助催化作用，探究了硝酸铜用量、反应温度和氧气分压对NHPI催化活性的影响。结果表明：NHPI能够在温和条件下催化分子氧氧化断裂木质素*α*—O—4键，生成相应的羰基化合物和酚羟基化合物，在可溶性的钴、锰、镍和铜盐中，铜盐对NHPI的助催化作用最好。在NHPI/Cu(NO3)2催化下，当氧分压高于0.5 MPa时，苄基苯基醚的氧化反应对氧气为0级。过高温度会加剧目标产物苯甲醛和苯酚的深度氧化。以乙酸为溶剂，*n*（苄基苯基醚）：*n*（NHPI）：*n*（硝酸铜）=1：0.2：0.02，氧气分压为1.0 MPa时，在110 ℃下反应15 h苄基苯基醚的转化率为37.2%，苯甲醛和苯甲酸的总选择性为91.4%。

**关键词：**N—羟基邻苯二甲酰亚胺（NHPI）；催化氧化；氧气；木质素；苯甲醛

**中图分类号：** O643. 32 ; O625

**Liquid phase oxidation of *α*—O—4 bond of lignin with O2 in the presence of N—hydroxyl phthalimide under mild conditions**

CHEN Ning1, LIU Ying-ying2, LU Hou-fang1,2, LIU Chang-jun1\*, LIANG Bin1,2

(1 *College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu* 610065, *China*;

2 *Institute of New Energy and Low Carbon Technology, Sichuan University, Chengdu* 610065, *China*)

**Abstract:** The catalytic effects of N—hydroxyl phthalimide combined with various transition metal salts on the oxidative breakage of *α*—O—4 bond of lignin by O2 under mild conditions were studied. Benzyl phenyl ether was adopted as the model compound of *α*—O—4 bond. It is found that the cupric salts showed the highest promotion effect on the catalytic activity of NHPI among the soluble cobaltous, manganous, nickel and cupric salts. Oxygen pressure higher than 0.5 MPa does not necessarily enhance the conversion of benzyl phenyl ether, the activation of *α*—H is most likely the rate-limiting step. A reaction temperature over 110 ℃ would lead to over oxidation of benzyl aldehyde and phenol. Benzyl phenyl ether conversion of 37.2% and the total selectivity of benzyl aldehyde and benzoic acid as high as 91.4% were achieved in acetic acid under the conditions of 110 ℃, 1.0 MPa O2 , 15 hours and using 20% NHPI and 2% Cu(NO3)2 with respect to the amount of benzyl phenyl ether as the catalyst.

**Keyword:** N—hydroxyl phthalimide; catalytic oxidation; oxygen; lignin; benzyl aldehyde

生物质是唯一可再生的有机碳资源，特别是木质纤维素资源具有储量大、分布广的特点[1]。其中木质素约占木质纤维素总质量的25%，全球仅制浆工业就每年副产约5000万吨木质素，随着纤维素乙醇技术的发展和应用，可预见木质素的产量还将大大提高[2]。木质素是由愈创木基、紫丁香基和对羟基苯基三类苯丙烷结构单元组成（如下图所示），通过多种C—O



键和C—C键交联共聚而成的天然高分子[3, 4]。木质素单体具有芳环结构且含氧量低[5]，是制备高热值液体燃料和芳香族化学品的理想原料[6, 7]。但木质素结构稳定、反应活性低难以转化，目前大多数木质素都被当作低值燃料烧掉。木质素的资源化利用首先需要将其解聚成为结构简单稳定的小分子化合物。木质素转化的方法主要包括气化[8]、热裂解[9]、催化裂化[10]、碱催化水解[11]、超临界水解、超临界醇解[12]、催化氢解[13]以及催化氧化[14, 15]。其中催化氧化反应条件温和，氧化剂（氧气或空气）廉价易得，所得产品为芳香族含氧化合物，可以精制得到高附加值化学品。

木质素单体主要通过醚键（*α*—O—4、*β*—O—4和4—O—5等）和碳碳键（*β*—*β*、*β*—5和5—5等）聚合在一起，其中醚键占60%~75%，碳碳键占20%~35%[4]。木质素侧链的*α*碳和*β*碳上的氢较活泼，易被氧化进而导致相应的醚键断裂，从而实现在温和条件下解聚木质素生成酚、醛等含氧小分子芳香化合物。目前木质素氧化解聚研究多采用价格昂贵的双氧水[5, 16, 17]和过氧乙酸[14]等作为氧化剂。因此，探索以分子氧为氧化剂温和条件下氧化解聚木质素的路线具有极大的应用前景。

高效催化剂是实现温和条件下氧气氧化木质素的关键。N—羟基邻苯二甲酰亚胺（NHPI）在烃类的液相氧化中具有很好的催化活性[18, 19]。NHPI中的O—H容易均裂形成邻苯二甲酰亚胺氮氧自由基（PINO），PINO能够夺取C—H键上的H形成烃基自由基，烃基自由基易与氧气结合形成烃基过氧化物，从而使得烃类底物被氧气氧化成相应的含氧化合物[20, 21]。过渡金属盐能够与NHPI作用促进PINO自由基的形成，因此NHPI与过渡金属盐配合形成的催化体系具有更高的催化活性 [22]。

本文以苄基苯基醚为木质素模型分子，研究以NHPI为主催化剂、可溶性过渡金属盐为助催化剂的复合催化剂对分子氧氧化断裂木质素分子中醚键的催化作用。采用气相色谱-质谱联用仪和气相色谱仪分别对液相产物进行了定性和定量分析，高选择性地制得了苯甲醛和苯酚。考察了过渡金属盐种类、催化剂用量、反应温度、氧气分压等因素对苄基苯基醚转化率和产物选择性的影响，确定了优化的反应条件，可为分子氧催化氧化木质素的工艺开发提供必要的理论基础。

NHPI催化分子氧氧化苄基苯基醚的反应路线图[23]如下所示：



1 实验部分

**1.1 仪器与试剂**

福立9790II型气相色谱分析仪，浙江福立分析仪器有限公司；100 mL Parr 4598HPHT型高压反应釜，美国PARR公司；岛津气质联用仪（GCMS-QP2010 Plus），日本岛津公司。

苄基苯基醚，质量分数≥97%，萨恩化学技术（上海）有限公司；N—羟基邻苯二甲酰亚胺（NHPI），质量分数≥99%，成都市贝斯特试剂有限公司；邻硝基甲苯，质量分数≥99%，成都市艾科达化学试剂有限公司；苯甲醛（质量分数≥99.0%）、苯酚（质量分数≥99.0%）、苯甲酸（质量分数≥99.5%）、冰乙酸、四水乙酸锰、四水乙酸钴、四水乙酸镍、一水乙酸铜、三水硝酸铜、无水硫酸铜和二水氯化铜，均为AR，购自于成都科龙化学试剂厂；氧气为工业级，体积分数>99%，购自于四川双流旭源气体有限公司。

**1.2 实验方法**

苄基苯基醚氧化反应在100 mL Parr 4598HPHT型高压反应釜中进行。首先准确称取0.5000 g（2.72×10-3 mol）苄基苯基醚和30.00 g冰乙酸加入反应釜中，再分别加入0.0885 g（5.43×10-4 mol）NHPI和0.0131 g（5.43×10-5 mol）三水硝酸铜。将高压反应釜密闭后，用0.5 MPa氧气置换釜内气体三次以排出釜内空气，再充入0.5 MPa的氧气。在40 min内将反应釜从室温升至110 ℃后补充氧气至表压1.0 MPa，在反应过程中保持总压不变，搅拌转速为400转每分钟，反应时间15 h。反应结束后，自然冷却至室温，再收集反应液分别通过气相色谱-质谱仪和气相色谱进行定性和定量分析，色谱定量分析以邻硝基甲苯为内标物。

氧气氧化苄基苯基醚的反应方程式如下：

 

苄基苯基醚的转化率以及各产物的收率分别按式（1）~（3）进行计算。



**1.3 分析方法**

产物定性分析采用岛津GCMS-QP2010 Plus气质联用仪，色谱柱为DB-5MS毛细管柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm）。气相色谱设置条件：进样器290 ℃，柱箱升温程序：40 ℃，保持2 min；10 ℃/min到120 ℃，保持5 min；5 ℃/min到240 ℃，保持5 min；5 ℃/min到290 ℃，保持15 min。进样模式分流，分流比：10/1；柱前压：49.5 KPa。质谱设置参数：离子源温度200 ℃，接口温度220 ℃，检测时间4~69 min，扫描速度1250 amu/s，质荷比（m/z）范围33~600。溶剂延迟时间3.5 min，离子化检测源。

原料和产物的定量分析采用福立9790II气相色谱分析仪通过内标法进行定量，色谱柱为FFAP极性毛细管柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm），检测器为氢火焰离子化检测器（FID）。色谱分析条件为进样器250 ℃，检测器280 ℃，柱箱程序升温：120 ℃保持2 min，10 ℃/min升温到180 ℃保持1 min，20 ℃/min升温到230 ℃保持10 min。载气为N2，柱前压0.1 MPa，空气300 mL/min，H2 30 mL/min，分流比50:1，进样量1 μL[24]。

2 结果与讨论

**2.1 NHPI对氧气氧化苄基苯基醚的催化作用**

首先考察了NHPI对氧气氧化苄基苯基醚的催化作用，结果见表1。反应条件为苄基苯基醚0.5000 g，乙酸30.00 g，*P*(O2)=2.5 MPa，*T*=110 ℃，反应时间10 h，NHPI和Cu(NO3)2的用量分别为苄基苯基醚物质的量的20%和2%。由表1可以看出，在没有NHPI存在时，苄基苯基醚和氧气反应10 h后通过气质联用仪仍未检测到任何产物。这说明即使在Cu(NO3)2存在的条件下，苄基苯基醚在乙酸中的自氧化反应也非常困难。而在相同的反应条件下加入苄基苯基醚物质的量的20% NHPI作为催化剂后，苄基苯基醚转化率为11.2%，产物主要是苯甲醛和苯酚，其收率分别为10.6%和10.0%。可见NHPI能够催化氧气氧化苄基苯基醚，氧化反应主要发生在苯环侧链的*α*碳上，氧化使得底物的*α*—O—4键断裂并生成相应的芳香醛和酚。

表1 NHPI对氧气氧化苄基苯基醚的催化作用

Table 1 The catalytic effect of NHPI on the oxidation of benzyl phenyl ether

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 催化剂 | 苄基苯基醚转化率（%） | 收率（%） |
| 苯甲醛 | 苯酚 |
| 无 | 0 | 0 | 0 |
| Cu(NO3)2a | 0 | 0 | 0 |
| NHPIb | 11.2 | 10.6 | 10.0 |

a：单用硝酸铜作为催化剂 b：单用NHPI作为催化剂

在前述反应条件下进一步考察了NHPI用量对苄基苯基醚转化率和产物收率的影响，结果见图1。由图1可知，苄基苯基醚的氧化速率随着NHPI加入量增加而增大，当NHPI加入量从苄基苯基醚物质的量的6.25%增大到20%时，苄基苯基醚的转化率从3.5%迅速增加到11.2%，而进一步增大NHPI用量对苄基苯基醚转化率无显著影响，周玉路等[25]在NHPI和磺化酞菁钴催化的乙苯氧化过程中也发现类似规律。从较高的氧化反应速率和酚醛选择性考虑，适宜的NHPI用量为苄基苯基醚物质的量的20%。



图1 NHPI用量对苄基苯基醚氧化速率的影响

Fig.1 Effect of the NHPI dosage on the conversion of benzyl phenyl ether

**2.2 过渡金属盐的助催化作用**

NHPI催化烃类液相氧化的研究发现，Co、Mn等过渡金属的可溶性盐能够与NHPI作用，夺取N—羟基上的氢促进PINO生成，从而增强NHPI的催化活性[26]。因此与前述相同的反应条件下进一步考察了Co、Mn、Ni和Cu盐作为助剂对NHPI催化芳醚氧化的助催化作用，结果见表2，其中NHPI和过渡金属盐用量分别为苄基苯基醚物质的量的20%和2%。

表2 过渡金属盐对NHPI催化活性的影响

Table 2 The promotion effects of various transition metal salts

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 金属盐 | 苄基苯基醚转化率（%） | 收率（%） |
| 苯甲醛 | 苯酚 |
| - | 11.2 | 10.6 | 10.0 |
| 乙酸钴 | 14.4 | 12.7 | 9.7 |
| 乙酸锰 | 13.5 | 12.1 | 8.6 |
| 乙酸镍 | 13.2 | 13.0 | 9.2 |
| 乙酸铜 | 20.5 | 19.7 | 13.1 |
| 硝酸铜 | 21.5 | 21.1 | 12.3 |
| 硫酸铜 | 17.3 | 16.6 | 11.7 |
| 氯化铜 | 17.3 | 16.7 | 6.5 |

由表2可以发现，当加入苄基苯基醚物质的量的2%的乙酸钴、乙酸锰和乙酸镍后，NHPI的催化活性比仅有NHPI时分别提高了28%、21%和18%。而加入苄基苯基醚物质的量的2%的乙酸铜则使得NHPI的催化活性提高了83%。这表明Co、Mn、Ni和Cu盐都对NHPI催化芳醚氧化具有促进作用，并且铜盐的助催化效果最好。这与Orlińska等对NHPI和过渡金属催化氧气氧化异丙苯的活性结果一致[27]。值得注意的是，苄基苯基醚物质的量的2%的铜盐本身在相同的反应条件下对氧气氧化苄基苯基醚几乎没有任何催化作用（表1），这也说明Cu盐助剂的催化作用是与NHPI协同作用的结果。而铜盐很可能是通过催化过氧化物中间体均裂生成烷氧自由基起到催化作用的[27]。同时考察不同的酸根阴离子对铜盐助催化作用的影响（表2），发现乙酸铜和硝酸铜对NHPI催化剂的促进作用相似，都略优于硫酸铜和氯化铜。Orlińska[27]等发现氯离子的存在不利于过氧化物中间体的分解，很可能硫酸根的作用机理与氯离子相同。

**2.3 硝酸铜用量对NHPI催化活性的影响**

进而在与前述相同的反应条件下考察了硝酸铜用量对NHPI催化活性的影响，结果见图2，其中NHPI为苄基苯基醚物质的量的20%。由图2可知，当硝酸铜用量从苄基苯基醚物质的量的1%增加到2%时，苄基苯基醚的转化率从15.3%提高到21.5%。进一步增加硝酸铜用量对苄基苯基醚的转化率几乎没有影响，但苯酚的收率随着硝酸铜用量的增加而下降。这是因为铜盐能够在温和条件下催化氧气氧化苯酚，如果铜盐用量过大则将导致苯酚大量过度氧化，使得其选择性和收率降低[28-30]。可见催化氧气氧化苄基苯基醚的最佳催化剂组成为20%苄基苯基醚物质的量的NHPI和2%的硝酸铜。



图2 硝酸铜用量对NHPI催化活性的影响

Fig.2 Effect of Cu(NO3)2 dosage on the catalytic activity of NHPI

**2.4 反应温度对苄基苯基醚转化率和产物选择性的影响**

在与前述相同的反应条件和优化的催化剂组成下，即NHPI和硝酸铜用量分别为苄基苯基醚物质的量的20%和2%，考察了反应温度对苄基苯基醚转化率和产物选择性的影响，结果见表3。由表3可以发现，苄基苯基醚的氧化速率随着温度的升高而增大，当反应温度从90 ℃升高至120 ℃时，苄基苯基醚的转化率从13.6%增加到29.0%。在反应温度不高于110 ℃时，苯甲醛选择性都在95%以上，在110 ℃时，产物苯甲醛的选择性为98%。但反应温度达到120 ℃时，虽然苄基苯基醚的转化率升高，但是苯甲醛和苯酚的收率都显著下降，苯甲醛选择性仅为74%。这表明酚和醛进一步氧化的活化能更高，反应速率受反应温度的影响更大，过高的反应温度将加剧产物苯甲醛和苯酚的深度氧化。在木质素氧化中，目标产物为芳香族的酚、醛、酸等含氧化合物，因此以NHPI/Cu(NO3)2为催化剂时，反应温度以110 ℃为宜。

表3 反应温度对苄基苯基醚转化率和产物选择性的影响

Table 3 Effect of temperature on the benzyl phenyl ether conversion and product selectivity

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 反应温度（℃） | 苄基苯基醚转化率（%） | 收率（%） |
| 苯甲醛 | 苯酚 |
| 90 | 13.6 | 13.5 | 8.8 |
| 100 | 17.7 | 16.9 | 8.9 |
| 110 | 21.5 | 21.1 | 12.3 |
| 120 | 29.0 | 21.6 | 11.1 |

**2.5 氧气分压对苄基苯基醚氧化反应的影响**

NHPI/Cu(NO3)2催化氧气氧化苄基苯基醚是一个气液两相反应，氧气分压的大小直接影响了氧气在液相中的溶解度。在与反应温度的影响研究中相同的反应条件下，考察了氧气压力对苄基苯基醚转化率和产物选择性的影响，结果见图3。



图3 氧气分压对苄基苯基醚氧化反应的影响

Fig.3 Effect of oxygen pressure on benzyl phenyl ether oxidation

图3表明当氧气分压大于0.5 MPa时，氧分压对苄基苯基醚的氧化反应速率影响很小。当氧气分压从0.5 MPa提高到1.0 MPa时，苄基苯基醚的转化率仅从20.1%提高到21.4%，而进一步提高氧气压力转化率和产物的选择性都几乎不变。这说明110 ℃下，NHPI和Cu(NO3)2用量分别为苄基苯基醚物质的量的20%和2%时，氧气氧化苄基苯基醚的过程受反应动力学控制，其中PINO自由基进攻苄基苯基醚的*α*—H生成相应的烷基自由基是该反应的速率控制步骤。当氧分压高于0.5 MPa时可以认为该反应对氧气为0级反应[31]。因此,以NHPI和Cu(NO3)2用量分别为苄基苯基醚物质的量的20%和2%为催化剂催化木质素氧化解聚时，并不需要太高的氧气压力。

**2.6 反应时间对苄基苯基醚氧化反应的影响**

在苄基苯基醚0.5000 g，乙酸30.00 g，*P*(O2)=1.0 MPa，*T*=110 ℃，NHPI和硝酸铜用量分别为苄基苯基醚物质的量的20%和2%的条件下，考察了反应时间对苄基苯基醚转化率和产物选择性的影响，结果见图4。由图4可以看出，当反应时间从5 h延长到15 h，苄基苯基醚的转化率从17.3%增加到37.2%，产物苯甲醛的选择性从95%降至69.6%，同时有苯甲酸生成，其选择性为21.8%。这表明适当延长反应时间可以提高反应的转化率，但同时导致醛类产物氧化为相应的有机酸。进一步延长反应时间则对反应的转化率影响很小，这可能与NHPI和氧化生成的水长时间作用而失活有关[25]。反应时间为15 h，苄基苯基醚的转化率为37.2%，苯甲醛、苯甲酸收率分别为25.9%和8.1%，，断键产物总选择性为91.4%，因此反应时间以15 h为宜。



图4 时间对苄基苯基醚氧化反应的影响

Fig.4 Effect of reaction time on benzyl phenyl ether oxidation

3 结论

以苄基苯基醚为模型分子研究了NHPI和不同过渡金属盐配合作为催化剂对温和条件下氧气氧化解聚木质素*α*—O—4键的催化作用。结果表明，NHPI对氧气氧化苄基苯基醚具有催化作用，反应的主要产物为苯甲醛和苯酚。Co、Mn、Ni和Cu的可溶性盐都对NHPI的催化氧化活性具有一定促进作用，其中Cu(NO3)2助催化作用最好。确定了最佳的催化剂用量和配比为*n*（苄基苯基醚）：*n*（NHPI）：*n*（硝酸铜）=1：0.2：0.02。氧分压高于0.5 MPa时，可认苄基苯基醚的氧化反应对氧气为0级，过高反应温度会加剧目标产物醛和酚的深度氧化，对提高产物的选择性不利。在乙酸溶剂中最优化工艺条件为：*P*(O2)=1.0 MPa，*T*=110 ℃反应时间15 h，苄基苯基醚转化率为37.2%，苯甲醛和苯甲酸的总选择性为91.4%。虽然醚键是木质素单体之间连接的主要化学键，但同时还存在多种形式C—C键聚合，这些C—C键在NHPI和过渡金属盐催化下的氧化反应行为以及其对木质素氧化解聚过程的影响仍有待进一步研究。

参考文献：

[1] Pauly M, Keegstra K. Cell-wall carbohydrates and their modification as a resource for biofuels [J]. The Plant Journal, 2008, 54(4): 559-568.

[2] Liu C, Wang H, Karim A M, et al. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass [J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(22): 7594-7623.

[3] Ye Yueyuan（叶跃元）. Process and mechanism research on lignin depolymerization [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.

[4] Jiang Tingda（蒋挺大）. Lignin [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.

[5] Ma R, Guo M, Zhang X. Selective conversion of biorefinery lignin into dicarboxylic acids [J]. ChemSusChem, 2014, 7(2): 412-415.

[6] Wyman C E, Dale B E, Elander R T, et al. Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies [J]. Bioresour Technol, 2005, 96(18): 1959-1966.

[7] Nimmanwudipong T, Runnebaum R C, Block D E, et al. Catalytic reactions of guaiacol: reaction network and evidence of oxygen removal in reactions with hydrogen [J]. Catalysis Letters, 2011, 141(6): 779-783.

[8] Mitsumasa O, Takafumi S, Masaru W, et al. Low-temperature catalytic gasification of lignin and cellulose with a ruthenium catalyst in supercritical water [J]. Energy & Fuels, 2003, 18(2): 327-333.

[9] Zhao J, Wang X W, Hu J, et al. Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS [J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 108: 133-138.

[10] Yoshikawa T, Yagi T, Shinohara S, et al. Production of phenols from lignin via depolymerization and catalytic cracking [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 108(108): 69-75.

[11] Ren Z, Wu Y Y, Li N, et al. Improving the reactivity of kraft lignin by alkali-catalyzed hydrolysis [J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2014, 41(4): 619-623.

[12] Ma R, Hao W, Ma X, et al. Catalytic ethanolysis of kraft lignin into high-value small-molecular chemicals over a nanostructured alpha-molybdenum carbide catalyst [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2014, 53(28): 7310-7315.

[13] Kloekhorst A, Shen Y, Yie Y, et al. Catalytic hydrodeoxygenation and hydrocracking of Alcell® lignin in alcohol/formic acid mixtures using a Ru/C catalyst [J]. Biomass and Bioenergy, 2015, 80(1): 147-161.

[14] Zhou X F. Catalytic oxidation and conversion of kraft lignin into phenolic products using zeolite-encapsulated Cu(II) [H4]salen and [H2]salen complexes [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2015, 34(4): 1120-1128.

[15] Alunga K R, Ye Y Y, Li S R, et al. Catalytic oxidation of lignin–acetoderivatives: a potential new recovery route for value-added aromatic aldehydes from acetoderivatives [J]. Catal Sci Technol, 2015, 5(7): 3746-3753.

[16] Halma M, Lachenal D, Marlin N, et al. H2O2 oxidation of lignin model dimers catalyzed by copper(II)– phenanthroline [J]. Industrial Crops and Products, 2015, 74(0): 514-522.

[17] Ouyang X P, Tan Y D, Qiu X Q. Oxidative degradation of lignin for producing monophenolic compounds [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(6): 677-682.

[18] Ishii Y, Sakaguchi S, Iwahama T. Innovation of hydrocarbon oxidation with molecular oxygen and related reactions [J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2001, 343(5): 393-427.

[19] Ishii Y, Sakaguchi S. Recent progress in aerobic oxidation of hydrocarbons by N—hydroxyimides [J]. Catalysis Today, 2006, 117(1-3): 105-113.

[20] Sheldon R A, Arends I W. Catalytic oxidations mediated by metal ions and nitroxyl radicals [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 251(1): 200-214.

[21] Kishioka S Y, Yamada A. Kinetic study of the catalytic oxidation of benzyl alcohols by phthalimide—N—oxyl radical electrogenerated in acetonitrile using rotating disk electrode voltammetry [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005, 578(1): 71-77.

[22] Iwahama T, Syojyo K, Satoshi S A, et al. Direct conversion of cyclohexane into adipic acid with molecular oxygen catalyzed by N—hydroxyphthalimide combined with Mn(acac)2 and Co(OAc)2 [J]. Organic Process Research & Development, 1998, 2(4): 255-260.

[23] Ishii Y, Sakaguchi S. A new strategy for alkane oxidation with O2, using N—hydroxyphthalimide (NHPI) as a radical catalyst [J]. Catalysis Surveys from Asia, 1999, 3(1): 27-35.

[24] Tan Pinghua（谭平华）, Tang Shengwei（唐盛伟）, Liu Changjun（刘长军）, et al. The simultaneous determination of benzaldehyde, benzyl alcohol and benzoic acid by gas chromatography [J]. Natural Gas Chemical Industry（天然气化工）, 2007, 32(2): 64-66.

[25] Zhou Yulu（周玉路）, Lin Shasha（林莎莎）, Xia Daohong（夏道宏）, et al. An environmentally friendly liquid-liquid heterogeneous oxidation of ethylbenzene catalyzed by NHPI, CoSPc and TBAB [J]. Journal of Molecular Catalysis(China) （分子催化）, 2013, 27(1): 16-22.

[26] Ishii Y, Iwahama T, Sakaguchi S, et al. Alkane oxidation with molecular oxygen using a new efficient catalytic system: N—hydroxyphthalimide (NHPI) combined with Co(acac)n (n = 2 or 3)† [J]. The Journal of Organic Chemistry, 1996, 61(14): 4520-4526.

[27] Orlińska B. N—hydroxyphthalimide in combination with Cu(II), Co(II) or Mn(II) salts as catalytic systems for the oxidation of isopropyl-aromatic hydrocarbons with oxygen [J]. Tetrahedron Letters, 2010, 51(31): 4100-4102.

### [28] Song Wei（宋伟）, Li Xiangbin（李祥斌）, Li Xiang（李翔）, et al. Direct catalytic oxidation of phenol to benzoquinone by oxygen [J]. Speciality Petrochemicals（精细石油化工）, 2008, 25(3): 55-58.

[29] Zapico R R, Marín P, Díez F V, et al. Influence of operation conditions on the copper-catalysed homogeneous wet oxidation of phenol: development of a kinetic model [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 270: 122-132.

[30] Nkhili E, Loonis M, Mihai S, et al. Reactivity of food phenols with iron and copper ions: binding, dioxygen activation and oxidation mechanisms [J]. Food & Function, 2014, 5(6): 1186-1202.

[31] Tan Pinghua（谭平华）, Liu Changjun（刘长军）, Tang Shengwei（唐盛伟）, et al. Effcts of oxygen partial pressure on liquid phase oxidation of toluene [J]. Chemmical Reaction Engineering and Technology（化学反应工程与工艺）, 2008, 24(3): 211-215.

1. 基金项目：国家自然科学青年基金项目（21406146）、国家自然科学基金面上项目（21476150）和国家自然科学基金重点项目（21336008）

作者简介：陈宁（1989-），男，硕士生。

 \*通讯联系人：刘长军，副教授，电话：028-85997677，E-mail：liuchangjun@scu.edu.cn. [↑](#footnote-ref-2)