

氢碘酸还原山梨醇合成 2-己烯及碘己烷的机理研究

司亚威¹, 王智超¹, 叶跃元^{1*}, 张朝霞^{2*}, 王 夺¹, 李水荣¹,

刘运权¹, 郑志锋¹

- (1. 厦门大学能源学院, 福建省生物质清洁高值化技术工程研究中心, 福建 厦门 361102;
2. 厦门大学化学化工学院, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 以山梨醇为原料, 在氢碘酸的作用下还原为 2-己烯、2-碘己烷和 3-碘己烷, 3 种产物的总产率最高可达 93.92%。研究多种模型化合物与氢碘酸反应后的产物分布, 以推断氢碘酸还原山梨醇合成 2-己烯及碘己烷的反应路径, 结果显示氢碘酸还原山梨醇过程中涉及取代、消去和加成反应。山梨醇上的羟基从端位开始被碘离子取代, 相邻碳原子上的两个碘离子结合, 脱去碘分子后生成 C=C 双键, 然后 C=C 双键进一步与氢碘酸发生加成反应。经过多次取代消去和加成反应后生成 2-己烯, 然后 2-己烯加成可得 2-碘己烷和 3-碘己烷。

关键词: 氢碘酸; 山梨醇; 2-己烯; 碘己烷; 还原; 反应机理

中图分类号: O 69

文献标志码: A

自 19 世纪以来, 石油和天然气等不可再生的化石资源一直是生产燃料和化工用品的重要资源^[1]。但随着化石资源日渐枯竭, 环境问题日渐严重, 人们急需找到化石资源的替代品^[2-4]。生物质是世界上存在的唯一的可再生有机碳资源, 且生物质在转化利用过程中是碳中性的^[5], 它的高效利用对于解决世界范围内的能源危机与环境污染具有重要意义。生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素组成^[6-7], 通过转化可以得到糖、有机酸如己二酸等^[8]、多元醇、醛类化合物等多种平台化合物。生物质基多元醇如山梨醇、木糖醇就是典型的平台分子, 均可由纤维素和半纤维素转化生成^[9-12], 甘油又是生产生物柴油的主要副产物, 因此生物质基多元醇来源广泛, 使得生物质多元醇的转化利用研究受到人们越来越多的关注。

氢卤酸如盐酸^[13]在生物质去官能化制备高附加值化学品中具有广泛应用, 氢碘酸是所有氢卤酸中还原性最强的, 它经常应用于生物质的还原过程。1938 年, Mitchell 等^[14]提出了一种利用氢碘酸定量羟基的方法, 利用过量的氢碘酸与醇反应生成烃类和碘单质, 通过定量

收稿日期: 2020-01-15

录用日期: 2020-04-14

基金项目: 国家自然科学基金 (21978247); 厦门大学能源学院发展基金 (2017NYFZ02)

*通信作者: yuye@xmu.edu.cn (叶跃元), zzxyyy@xmu.edu.cn (张朝霞)

碘单质来对醇分子上的羟基进行定量。Koniczny 等^[15]使用氢碘酸还原多环醌类、对二苯酚和苯酚类化合物，使其转化为相应的烃类。Liu 等^[16]提出使用氢碘酸将含有 4~8 个碳的内脂和相关的单羟基正烷酸转化为单碘代正烷酸和正烷酸的反应机理为氢碘酸提供的碘离子首先取代羟基生成碘代烷，然后一分子的氢碘酸再与碘代烷反应生成碘单质和烃。Robinson 等^[17]使用氢碘酸还原多元醇制备碘代烷烃及 C12、C18 的高碳烷烃用作生物燃油，并用亚磷酸或次磷酸为还原剂将反应过程中产生的碘单质原位还原成氢碘酸。Lv 等^[18-19]对上述过程进行了系统研究。Grochowski 等^[20-23]研究了氢碘酸还原葡萄糖、果糖及纤维素制备 5-甲基糠醛和 2,5-二甲基四氢呋喃，并利用金属催化剂和氢气共同作用将碘单质原位还原成氢碘酸。

本研究以山梨醇为底物，在氢碘酸、金属催化剂和氢气共同作用下，还原生成碘己烷和少量的己烯。碘己烷是有机合成的重要原料，也是生产医药化学品的重要中间体，而己烯是制备聚合物的重要原料，也可用作溶剂或医药中间体，以生物质基多元醇为原料制备碘己烷和己烯为生物质的应用提供了更多的途径，这对于可再生资源的应用具有重要意义。此外以多种模型化合物作为底物，研究与氢碘酸反应后的产物分布，以推断氢碘酸还原山梨醇合成碘己烷和烯烃的可行反应路径，为调控产物组成和提高产率提供一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

山梨醇 (98%)、PdCl₂ (99%)、甘油 (99%)、氢碘酸 (57%)、2-己醇 (98%)、3-己醇 (98%)、1,2-己二醇 (98%)、1-己烯 (99%)、2-己烯 (85%)、3-己烯-1-醇 (97%)、2-己烯-1-醇 (97%)、环己烷 (99.9%)、1-碘丙烷 (99%)、烯丙基碘 (97%) 和 1,3-二碘丙烷 (98%) 均购自阿拉丁试剂公司；1, 2-丙二醇 (99%)、2-碘丙烷 (99%)、异丙醇 (99%)、1,3-丙二醇 (98%) 和正丙醇 (99.5%) 均购自麦克林试剂公司；3-己烯 (99%) 购自九鼎化学试剂公司，括号中均为质量分数。所有试剂均直接使用，未经过纯化处理。

1.2 实验方法

将一定量的底物、氢碘酸、PdCl₂、环己烷加入到包裹聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中，关闭反应釜，用 1 MPa 的氢气换气 3 次，然后通入一定压力的氢气，开启搅拌并加热反应釜，当温度达到设定温度后开始计时；反应持续一定时间后，取出反应釜放在冷水中降温，温度降至室温后，打开反应釜，排出气体；反应液分为有机相和水相，有机相经分液并用环己烷多次萃取后定容到 25 mL，取 1 mL 用于气相色谱-质谱(GC-MS)和气相色谱(GC-FID)

检测，其他有机相经旋蒸去除有机溶剂后用于核磁共振（NMR）检测，所得谱图与标准谱图进行对比。

1.3 分析方法

产物的定性分析通过 NMR（Bruker AV600）和 GC-MS（QP2010SE）进行测定。NMR 分析前，用旋转蒸发仪将环己烷去除，取 20 mg 样品溶于 0.6 mL 氘代三氯甲烷（CDCl₃）中，放入 5 mm 核磁管中检测。GC 分析条件：使用 Rtx-5MS（30 m×0.25 mm×0.25 μm）的毛细管柱，载气为 99.9999% 的氦气，载气流量 1 mL / min，进样量 1 μL，分流比 50:1；烘箱初始温度 30 °C，并保持 4 min，然后以 10 °C/min 速度升温至 270 °C，并保持 5 min，总耗时为 33 min。MS 分析条件：使用电子轰击离子源（EI），电子能量 70 eV，离子源温度 200 °C，接口温度 270 °C。通过 GC-FID（Agilent 7890A）对产物进行定量分析，GC 分析条件：使用聚乙二醇（PEG）毛细管柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm），柱箱初始温度为 40 °C，并保持 2 min，然后以 10 °C / min 的速度升温至 240 °C，并保持 5 min，总耗时 27 min；进样器温度为 250 °C，每次进样 1 uL。利用外标法对产物进行定量，产物的产率可有以下公式计算：

$$\text{产物产率} = \frac{\text{生成产物的摩尔数}}{\text{加入山梨醇的摩尔数}} \times 100\%$$

2 实验结果与讨论

2.1 反应体系的建立

氢碘酸作为还原剂用于还原反应时，在反应过程中会有碘单质的积累，这不仅会阻碍还原反应的继续进行，而且也会造成反应产物的污染导致产物难于分离，因此必需将产生的碘单质原位还原为氢碘酸。Yang 等^[21]提出了使用金属催化剂和氢气共同作用用于碘单质原位再生的方法，本研究选用 PdCl₂ 作为加氢催化剂，加入环己烷用于萃取有机产物，表 1 总结了氢碘酸还原山梨醇在不同反应体系的产物分布。在由氢碘酸、PdCl₂、氢气和环己烷共同组成的反应体系下，山梨醇转化可得到 4.74% 的 2-己烯、15.91% 的 2-碘己烷和 23.87% 的 3-碘己烷，总产率可达 44.52%。当没有氢气或 PdCl₂ 催化剂时，反应结束后有机相和水相都呈深红褐色，无法进行分液操作，通过淀粉试纸检测，反应体系中有大量碘单质生成。当在

反应体系中不加氢碘酸水溶液，而以 10.89mL 的去离子水代替时，反应结束后有机相中无任何产物产生，如序号 5 实验所示，结果表明：PdCl₂ 和氢气对山梨醇的转化反应没有影响，而只是对碘单质的原位再生起作用，而这正是本研究所希望的。当在反应前不加环己烷时，2-己烯产率变化不大，而 2-碘己烷和 3-碘己烷产率大大降低，说明提前加入有机萃取溶剂对提高 2-碘己烷和 3-碘己烷产率有利，这有可能是因为有机溶剂将反应产物聚集到有机相中，促进了烯烃与氢碘酸的反应从而提高总产率。因此，选用由氢碘酸、PdCl₂ 催化剂、环己烷和氢气共同组成的反应体系用于氢碘酸还原山梨醇的反应。

表 1 不同反应体系下氢碘酸还原山梨醇的产物分布

Tab.1 Product distribution of sorbitol by hydroiodic acid in different reaction systems

序号	$p(\text{H}_2)/$ MPa	$m(\text{PdCl}_2)/$ g	$V(\text{环己烷})/$ mL	$V(\text{氢碘酸}^*)/$ mL	产率/%			总和
					2-己烯	2-碘己烷	3-碘己烷	
1	3	0.01	8	10.89	4.74	15.91	23.87	44.52
2	3	0	8	10.89	--	--	--	--
3	0	0.01	8	10.89	--	--	--	--
4	0	0	8	10.89	--	--	--	--
5	3	0.01	8	0	0	0	0	0
6	3	0.01	0	10.89	4.78	6.46	9.70	20.94

注：实验条件为山梨醇 0.364 g (0.002 mol)，反应温度 110 °C，反应时间 3 h，转速 600 r/min；*氢碘酸的质量分数为 47%。

2.2 反应参数对产物分布的影响

首先利用单因素实验法研究了山梨醇在不同条件下被氢碘酸还原合成 2-己烯和碘己烷，实验结果如表 2 所示。山梨醇在氢碘酸的作用下可脱去羟基，还原产物为 2-碘己烷、3-碘己烷及少量的 2-己烯，其中 3-碘己烷的含量最多。实验结果表明：使用质量分数为 47% 的氢碘酸，在温度较低（80°C）时，山梨醇在氢碘酸作用下，只有少量的 2-己烯生成，无碘己烷生成；而温度过高（170°C）时，产物产率降低，说明氢碘酸还原山梨醇需要在一定的温度下才能发生，然而过高的温度并不利于目标反应的进行。当反应温度为 110°C、反应时间仅为 1 h 时，2-己烯、2-碘己烷和 3-碘己烷的产率分别为 8.40%，11.22% 和 16.84%；当反应

时间延长到 3 h 时, 3 种产物的产率分别变为 4.74%, 15.91% 和 23.87%, 2-己烯产率降低, 而两种碘己烷产率都有一定程度的增加; 继续延长反应时间到 6 h, 2-己烯产率继续降低 (4.12%), 而 2-碘己烷和 3-碘己烷产率稍有降低, 说明为保证反应进行完全, 一定的反应时间是必须的, 但过长的反应时间对产率的提高并不有利, 3h 的反应时间是合适的。为将还原过程中产生的碘单质还原成氢碘酸, 在反应体系中通入一定压力的氢气, 氢气压力对产物的产率也有一定的影响, 与反应时间相似, 氢气压力对两种碘己烷产率的影响都呈现先升高后降低的趋势, 而 2-己烯产率随氢气压力增大不断降低, 这是因为随氢气压力的增加, 烯烃的分压减小, 在液相中更容易转化为碘代烷烃。氢碘酸浓度对产物分布有很大的影响, 当氢碘酸的质量分数较低 (31.33%) 时, 无任何产物产生, 说明较低浓度的氢碘酸不能还原山梨醇, 当使用质量分数为 57% 的氢碘酸时, 两种碘己烷的产率都大大增加, 而 2-己烯产率很低, 仅为 1.03%, 说明氢碘酸浓度对氢碘酸还原山梨醇合成碘己烷的影响很大, 高浓度的氢碘酸对合成碘己烷有利。增加氢碘酸的用量时, 两种碘己烷的产率都有所增加, 而 2-己烯产率稍有降低, 总产率增加, 因此, 增加氢碘酸用量对合成碘己烷也有利。在序号 12 实验中, 反应结束后, 氢气几乎耗尽, 为继续提高产率, 适当增大氢气压力, 结果显示: 当氢气压力提高到 4Mpa 时, 两种碘己烷产率都有所增加, 无 2-己烯生成。在此基础上继续增加氢碘酸用量, 两种碘己烷产率继续增加, 两种碘己烷的总产率可达 93.92%。

表 2 氢碘酸还原山梨醇合成 2-己烯与碘己烷的结果

Tab.2 Synthesis of 2-hexene and iodohexane from sorbitol by hydroiodic acid

序 号	温度 /°C	$p(\text{H}_2)/$ MPa	时间/ h	$w(\text{HI})/$ %	$n(\text{HI})/$ mmol	产率/%			
						2-己烯	2-碘己烷	3-碘己烷	总和
1	80	3	3	47	0.06	3.48	0	0	3.48
2	110	3	3	47	0.06	4.74	15.91	23.87	44.52
3	150	3	3	47	0.06	3.90	13.86	20.78	38.54
4	170	3	3	47	0.06	5.68	11.22	16.84	33.74
5	110	3	1	47	0.06	8.40	11.22	16.84	36.46
6	110	3	6	47	0.06	4.12	14.10	21.16	39.38
7	110	1	3	47	0.06	6.95	10.21	15.31	32.47
8	110	6	3	47	0.06	3.02	13.35	20.22	36.59

9	110	3	3	7.83	0.06	0	0	0	0
10	110	3	3	15.67	0.06	0	0	0	0
11	110	3	3	31.33	0.06	0	0	0	0
12	110	3	3	57	0.06	1.03	23.79	54.53	79.35
13	110	3	3	47	0.1	3.26	18.17	32.02	53.45
14	110	3	3	47	0.2	2.41	27.78	36.50	66.69
15	110	4	3	57	0.06	0	36.95	53.89	90.84
16	110	4	3	57	0.12	0	39.29	54.63	93.92

注：实验条件为山梨醇 0.364 g(0.002 mol)，PdCl₂ 0.01 g，环己烷 8 mL，转速 600 r/min。

为研究氢碘酸还原山梨醇的反应路径，缩短反应时间以期获得可能涉及的中间产物，结果显示：除反应时间外，其他条件与序号 2 实验相同，当反应时间缩短到 10 和 30 min 时，有机相中的产物类型与反应 3 h 时一致，这有可能是因为反应中涉及的中间产物并不稳定，在氢碘酸的环境中很快转化为最终产物。当反应时间为 10 min 时，2-己烯、2-碘己烷、3-碘己烷的产率分别为 3.79%，5.85%和 8.23%；反应时间为 30 min 时，2-己烯、2-碘己烷和 3-碘己烷的产率分别为 7.74%，8.35%和 12.78%。随着反应时间延长，2-己烯产率先增加后减少，而两种碘己烷产率一起增加，因此，2-己烯可能是山梨醇转化为碘己烷过程中的中间产物。当以 2-己烯为反应底物与氢碘酸反应后，得到 22.60%的 2-碘己烷、50.12%的 3-碘己烷和极少量的己烷，并有 6.16%的 2-己烯残留。可见两种碘己烷是由氢碘酸与 2-己烯发生 2 位和 3 位加成反应得到的，极少量己烷的生成可能是因为 2-己烯在金属催化剂作用下与氢气发生加成反应得到的。

2.3 碳平衡计算

在最佳反应条件下，有机相中 2-己烯、2-碘己烷和 3-碘己烷的总产率可达 93.92%，并且有机相中还存在极少量的 C₁₂ 化合物，这些 C₁₂ 化合物含量很低，且结构复杂，没有市售的标准品，无法对它们进行定量。收集的气相中，没有检测到除氢气以外的其他有机产物。取 2ml 反应后分离出的水相，用 1M 的 NaOH 水溶液中和后用去离子水定容到 50ml 用于 TOC 检测，结果显示，在水相中存在 4.7%的有机碳，这些有机碳可能是未反应的山梨醇，也有可能是水溶性中间产物。可检测到的有机碳可达 98%，其余的未检测到的有机碳可能在分离过程中的损失，也有一部分是难以被 GC-FID 检测到的其他产物。

2.4 C₃ 模型化合物的转化规律

丙三醇可以从生物柴油的生产中大量获取，以此为模型化合物，既可研究丙三醇转化为烯烃和碘代烷烃的规律，对认识山梨醇等的转化规律也有一定帮助。Bradbury^[24]提出丙三醇与过量氢碘酸反应可得到 2-碘丙烷，且反应过程中涉及取代、消去和加成反应，如图 1 所示。但此机理并没有实验数据的支撑，因此，本文首先进行了丙三醇模型化合物的研究工作，结果如图 2 所示。正丙醇和异丙醇分别与氢碘酸反应时，分子上的羟基均被碘离子取代分别得到 1-碘丙烷和 2-碘丙烷。1,2-丙二醇与氢碘酸反应生成 2-碘丙烷，其中的一个 C-O 键变成 C-H 键，脱去一个羟基，另一个羟基被碘离子取代。而 1,3-丙二醇与氢碘酸只发生取代反应，生成 1,3-二碘丙烷，这可能是因为 1,3-丙二醇上的羟基被碘取代后，两个碘离子处于不相邻的两个碳原子上，两个碘离子之间无法发生消去反应。烯丙基碘与氢碘酸的反应也生成 2-碘丙烷，表明烯丙基碘有可能是丙三醇转化为 2-碘丙烷过程中的中间化合物，且此过程中涉及 C=C 双键的加成反应过程。通过上述模型化合物实验，可以验证图 1 所示的反应机理，这对研究氢碘酸还原山梨醇合成碘己烷的反应路径具有指导意义。

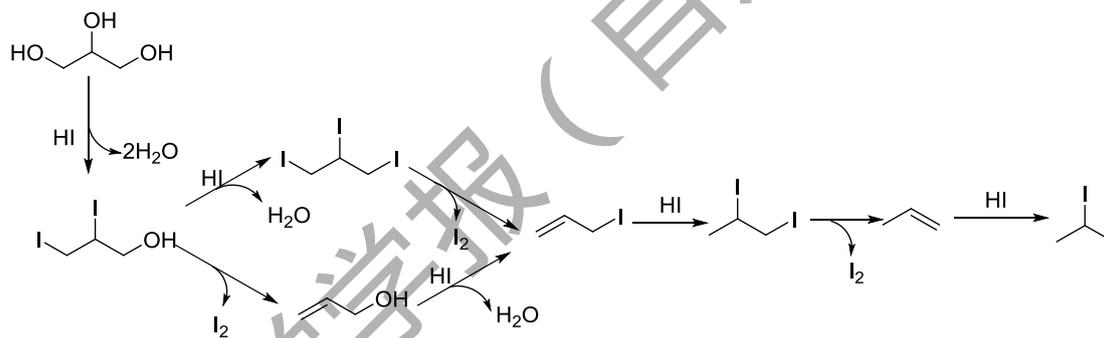


图 1 丙三醇与氢碘酸反应生成 2-碘丙烷的反应路径^[24]

Fig. 1 Proposed mechanism of the reaction from glycerol to 2-iodopropane ^[24]

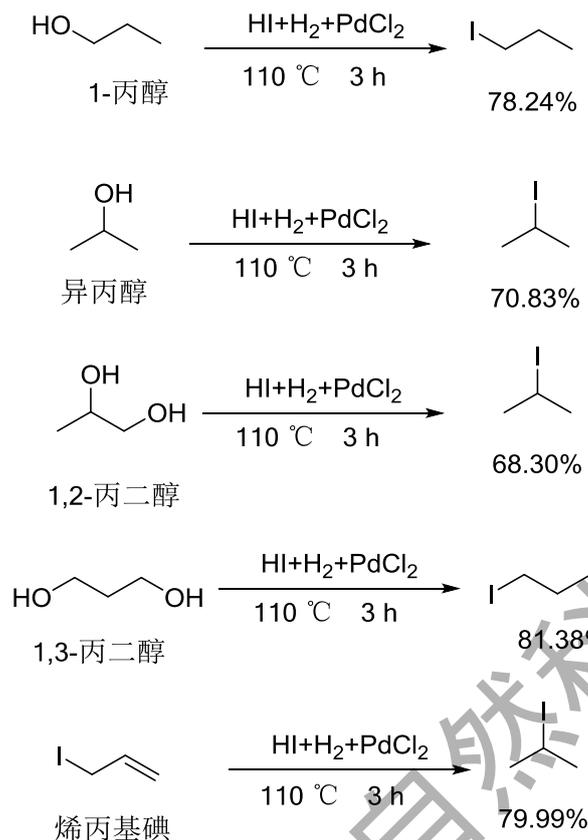


图 2 丙三醇类模型化合物与氢碘酸的反应

Fig. 2 Reaction of glycerol model compounds with hydroiodic acid

2.5 C6 模型化合物的转化研究

与丙三醇相似，氢碘酸还原山梨醇很有可能也涉及取代、消去和加成反应，为验证此猜想，以多种 C6 模型化合物为反应底物进行实验。首先是一元醇模型化合物实验，实验结果如图 3 所示。1-己醇与氢碘酸反应只发生取代反应生成 1-碘己烷。2-己醇与氢碘酸反应后得到 2-碘己烷和 3-碘己烷。这有可能是因为 2-己醇与氢碘酸反应过程中，不仅发生了取代反应，还发生了消去反应，2-己醇在酸性条件下脱水生成 2-己烯，然后 2-己烯与氢碘酸发生加成反应生成 2-碘己烷和 3-碘己烷。反应产物中的 2-碘己烷是 2-己醇取代和 2-己烯加成两种反应的共同产物。3-己醇与氢碘酸反应后也得到了 2-碘己烷和 3-碘己烷两种产物。与 2-己醇一样，反应过程中发生了己醇的消去和己烯的加成反应。醇的消去和取代反应均为单分子一级反应，醇首先被质子化，然后脱去 H_2O 后形成碳正离子，由于碘离子半径较大，与 1 位碳正离子相比，碘离子与 2 位和 3 位碳正离子结合时具有更大的空间位阻，并且 2-己醇和 3-己醇均为二级醇，因此，与 1-己醇相比，2-己醇和 3-己醇更易发生消去反应生成己烯，己烯加成后生成 2-碘己烷和 3-碘己烷。

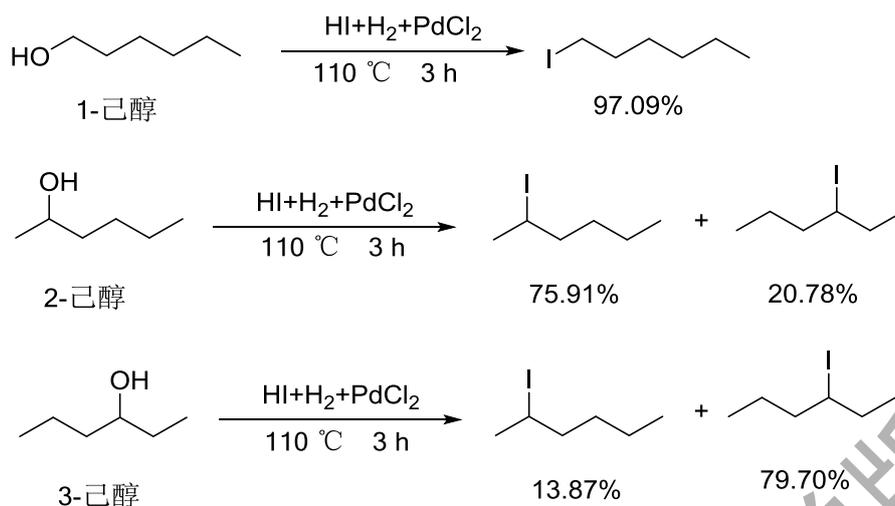


图3 一元醇模型化合物与氢碘酸的反应

Fig. 3 Reaction of monoalcohol model compounds with hydroiodic acid

当以 1,6-己二醇为底物与氢碘酸反应时，可得到 100% 的 1,6-二碘己烷（图 4），反应中仅发生取代反应。以具有相邻羟基结构的 1,2-己二醇为底物时，其中一个羟基被碘离子取代，另一个羟基被氢离子取代，得到 2-碘己烷；与 1,2-丙二醇相似，1,2-己二醇分子上的两个羟基被碘离子取代后，相邻碳原子上的两个碘离子结合，脱去碘分子后生成 C=C 双键，然后双键加成得到 2-碘己烷，双键加成过程符合马氏规则。除 2-碘己烷外，有机相中还有极少量的 1-己烯和少量 2-丁基辛醛，2-丁基辛醛可能是 1,2-己二醇在酸性条件下发生缩合反应形成的，但市面上没有它的标准品，因此没对其进行定量分析。以 1,2,6-己三醇为底物时，有机相中可得到 1,3-二碘己烷、1,4-二碘己烷和 1,5-二碘己烷 3 种二碘己烷，由于市售的二碘己烷标准品只有 1,6-二碘己烷，因此，在这里以 1,6-二碘己烷粗略标定 3 种二碘己烷的总产率，总产率可达 91.23%。得到 3 种二碘己烷的原因可能是因为 1,2,6-己三醇发生取代和消去反应后得到 6-碘-1-己烯，之后 6-碘-1-己烯分子中的 C=C 双键发生重排得到 6-碘-2-己烯和 6-碘-3-己烯，然后与氢碘酸加成后得到 3 种二碘己烷。

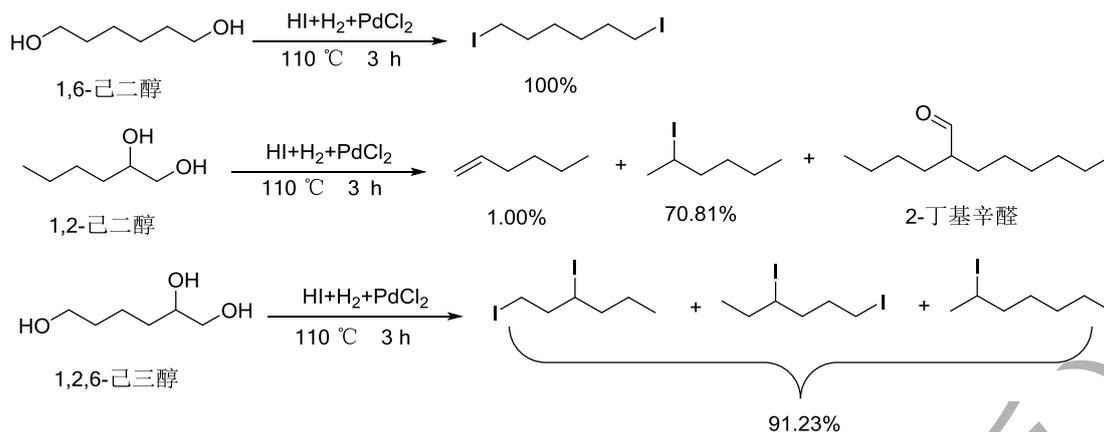


图 4 二元醇和三元醇模型化合物与氢碘酸的反应

Fig. 4 Reaction of diol and triol model compounds with hydroiodic acid

在山梨醇与氢碘酸反应过程中，山梨醇分子上的 6 个羟基的取代、消去和加成反应不可能是同时进行的，因此，必然有己烯醇类或己烯碘类中间体。为验证这一假设，以两种典型的己烯醇为底物，其与氢碘酸反应后的产物分布如图 5 所示。2-己烯醇与氢碘酸反应后可得 24.53% 的 2-碘己烷和 59.51% 的 3-碘己烷，并有 7.28% 的 1-己烯和 9.67% 的 2-己烯生成。而 3-己烯醇与氢碘酸反应后并没有得到 2-碘己烷和 3-碘己烷，而是生成 3 种二碘己烷，3 种二碘己烷的总产率为 88.13%。出现这样结果的合理解释为：2-己烯醇的 C=C 双键与羟基处于相邻位置，羟甲基为供电子基团，C=C 双键与氢碘酸加成后，碘离子加在与羟基处于相邻位置的碳原子上^[25]，然后与取代羟基的碘离子结合生成 1-己烯，产物中有 2-己烯和 3-碘己烷说明 C=C 双键在反应体系中发生了重排。由于 3-己烯醇的 C=C 双键与羟基不处于相邻位置，C=C 双键加成和羟基取代后的两个碘离子无法结合，因此只能生成二碘己烷。产物中除 1,3-二碘己烷和 1,4-二碘己烷外，还有一定量的 1,5-二碘己烷，说明 C=C 双键也发生了重排。

此外，当以 1-碘己烷为反应底物与氢碘酸反应后，有机相中仅可检测到 1-碘己烷，无 2-己烯、2-碘己烷和 3-碘己烷产生，因此，在氢碘酸还原山梨醇的过程中 2-碘己烷和 3-碘己烷的生成并不是通过 1-碘己烷异构化完成的。同样的，当以 1,6-二碘己烷为反应底物时，反应结束后有机相中仍然只有 1,6-二碘己烷，无其他产物生成，这就再次说明当两个碘离子处于不相邻碳原子上时，两个碘离子无法发生消去反应。根据空间位阻效应，当碘离子攻击羟基时，处于端位的羟基更容易被攻击从而被碘离子取代，实验结果表明：氢碘酸还原山梨醇反应生成己烯和碘己烷是从山梨醇分子的两端开始进行的。

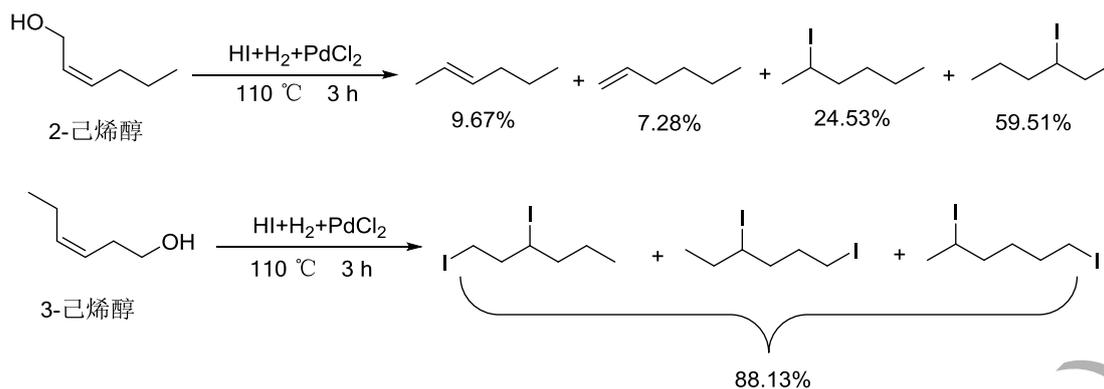


图 5 己烯醇类模型化合物与氢碘酸的反应

Fig. 5 Reaction of hexenol model compounds with hydroiodic acid

2.6 可能反应路径

由上述实验结果可知，羟基可被碘离子取代，且当含有两个或多个羟基时，如果两个羟基处于相邻碳原子上，羟基被碘离子取代后可继续发生消去和加成反应，当两个羟基处于不相邻碳原子上时仅可发生取代反应。C=C 双键与羟基或碘离子处于相邻位置的己烯醇或己烯碘类结构可能是氢碘酸还原山梨醇的中间产物，且根据空间位阻效应反应是从两端开始进行。由此，提出以下反应路径（图 6）：山梨醇分子上的羟基从两端开始取代，生成 1,2,5,6-四碘己烷-3,4-二醇中间体，然后相邻位置的碘离子结合，发生消去反应生成 1,5-己二烯-3,4-二醇，再与 HI 加成生成 2,5-二碘-3,4-二醇，之后，碘离子取代一个 3 位羟基后，去 2 位碘离子结合生成 2-碘-4-己烯-3-醇，然后继续发生加成和取代反应得到 2,3,4-三碘己烷中间体，中间位置的两个碘离子结合得到 2-碘己基-3-烯，然后继续加成和消去生成 2-己烯，2-己烯与氢碘酸加成后可得 2-碘己烷和 3-碘己烷。

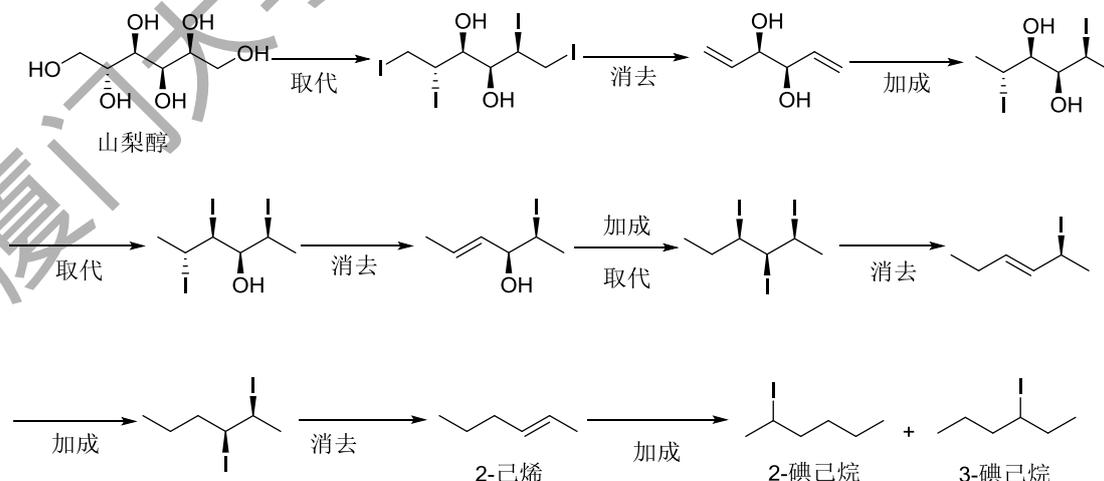


图 6 氢碘酸还原山梨醇生成己烯和碘己烷可能反应机理

Fig. 6 Proposed mechanism for the reduction of sorbitol by hydroiodic acid to hexene and iodohexane

当然，由于有些推断的中间化合物目前尚无市售的产品，因此山梨醇的部分反应历程是结合模型化合物反应产物的特点推断的，有待更进一步的研究。

3 结论

山梨醇在氢碘酸作用下可被还原为 2-己烯、2-碘己烷和 3-碘己烷，且反应温度、时间和氢气压力对产率均有一定的影响，提高氢碘酸浓度对合成碘己烷有利，在最佳条件下，3 种产物的总产率可达 93.92%。通过多种模型化合物实验可得氢碘酸还原山梨醇过程的可能反应路径：反应从两端向中间依次进行，通过多次的取代、消去和加成反应，山梨醇被还原为 2-己烯，然后 2-己烯与氢碘酸进一步发生加成反应生成 2-碘己烷和 3-碘己烷。

参考文献：

- [1] DE LASA H, SALAICES E, MAZUMDER J, et al. Catalytic steam gasification of biomass: catalysts, thermodynamics and kinetics[J]. Chem Rev, 2011, 111(9): 5404-5433.
- [2] STEEN E J, KANG Y, BOKINSKY G, et al. Microbial production of fatty-acid-derived fuels and chemicals from plant biomass[J]. Nature, 2010, 463(7280): 559-562.
- [3] BAOXIANG P, YUAN Y, CHEN Z, et al. Towards quantitative conversion of microalgae oil to diesel-range alkanes with bifunctional catalysts[J]. Angew Chem Int Ed, 2012, 51(9): 2072-2075.
- [4] BESSON M, GALLEZOT P, PINEL C. Conversion of biomass into chemicals over metal catalysts[J]. Chem Rev, 2014, 114(3): 1827-1870.
- [5] DOWNIE A, LAU D, COWIE A, et al. Approaches to greenhouse gas accounting methods for biomass carbon[J]. Biomass & Bioenergy, 2014, 60: 18-31.
- [6] ALONSO D M, BOND J Q, DUMESIC J A. Catalytic conversion of biomass to biofuels[J]. Green Chemistry, 2010, 12(9): 1490-1493.
- [7] FENNING T M, WALTER C, GARTLAND K M A. Forest biotech and climate change[J]. Nature Biotechnology, 2008, 26(6): 615-617.
- [8] LONGFU W, JUNXIAN Z, WEIPING D, et al. Catalytic transformation of 2,5-furandicarboxylic acid to adipic acid over niobic acid-supported Pt nanoparticles[J]. Chemical Communications, 2019, 55: 8013-8016.
- [9] GUO X, WANG X, GUAN J, et al. Selective hydrogenation of *d*-glucose to *d*-sorbitol over Ru/ZSM-5 catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(5): 733-740.
- [10] MISHRA D K, DABBAWALA A A, PARK J J, et al. Selective hydrogenation of *d*-glucose to *d*-sorbitol over HY zeolite supported ruthenium nanoparticles catalysts[J]. Catalysis Today, 2014, 232: 99-107.
- [11] MISHRA D K, DABBAWALA A A, HWANG J-S. Ruthenium nanoparticles supported on zeolite Y as an efficient catalyst for selective hydrogenation of xylose to xylitol[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013, 376: 63-70.
- [12] ZHANG J, LIN L, ZHANG J, et al. Efficient conversion of *d*-glucose into *d*-sorbitol over MCM-41 supported Ru catalyst prepared by a formaldehyde reduction process[J]. Carbohydr Res, 2011, 346(11): 1327-1332.
- [13] YU F, WU X, ZHANG Q, et al. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene in the presence of HCl over CeO₂-based catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(8): 1260-1266.
- [14] MITCHELL H K, WILLIAMS R J. A study of reduction with hydriodic acid: use in micro

- determinations of hydroxyl groups[J]. *Jamchemsoc*, 1938, 60(7): 2723-2726.
- [15] KONIECZNY M, HARVEY R G. Efficient reduction of polycyclic quinones, hydroquinones, and phenols to polycyclic aromatic hydrocarbons with hydriodic acid.[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1979, 44(26): 4813-4816.
- [16] LIU Z, GRANATA A, SHEN X. Reactions of hydriodic acid with aldono-lactones and *n*-alkanolactones. Interconversions between lactones and iodo-carboxylic acids.[J]. *Cheminoform*, 2010, 24(11): 2081-2088.
- [17] ROBINSON J M. Regeneration and recovery of hydriodic acid after reduction of polyols to fuels1[J]. *Organic Process Research & Development*, 1999, 3(5): 352-356.
- [18] LV D C, LIU Y Q, LI SR, et al. One-pot production of hydrocarbons from xylitol by hydriodic acid reduction[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 131: 325-329.
- [19] LV D C, LIU Y Q, ZHANG B B, et al. Production of liquid hydrocarbons from sorbitol by reduction with hydriodic acid[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(6): 3802-3807.
- [20] GROCHOWSKI M R, YANG W, SEN A. Mechanistic study of a one-step catalytic conversion of fructose to 2,5-dimethyltetrahydrofuran[J]. *Chemistry*, 2012, 18(39): 12363-12371.
- [21] YANG W, GROCHOWSKI M R, SEN A. Selective reduction of biomass by hydriodic acid and its *in situ* regeneration from iodine by metal/hydrogen[J]. *ChemSusChem*, 2012, 5(7): 1218-1222.
- [22] YANG W, SEN A. One-step catalytic transformation of carbohydrates and cellulosic biomass to 2,5-dimethyltetrahydrofuran for liquid fuels[J]. *ChemSusChem*, 2010, 3(5): 597-603.
- [23] YANG W, SEN A. Direct catalytic synthesis of 5-methylfurfural from biomass-derived carbohydrates[J]. *ChemSusChem*, 2011, 4(3): 349-352.
- [24] BRADBURY R B. The mechanism of the reaction between glycerol and hydriodic acid[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1952, 74(11): 2709-2712.
- [25] LI T, LIU S, WANG B, et al. Highly selective conversion of glyceric acid to 3-iodopropionic acid by hydriodic acid mediated hydrogenation[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(16): 4434-4442.

Mechanism study of reduction of sorbitol to 2-hexene and iodo-hexane by hydriodic acid

SI Yawei¹, WANG Zhichao¹, YE Yueyuan^{1*}, ZHANG Zhaoxia^{2*},

WANG Duo¹, LI Shuirong¹, LIU Yunquan¹, ZHENG Zhifeng¹

(1. Fujian Engineering and Research Center of Clean and High-valued Technologies for Biomass, College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 2. National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: In this paper, the distribution of products of various model compounds after reaction

with hydroiodic acid were studied to infer the reaction path for reduction of sorbitol to 2-hexene and iodohexane by hydroiodic acid. The total yield of 2-hexene and iodohexane produced from sorbitol was up to 93.92%. The results showed that sorbitol reduction by hydroiodic acid involved multiple steps of substitution, elimination and addition reactions. The hydroxy groups on sorbitol were replaced by iodine ions at the terminal position. Two iodine ions on adjacent carbon atoms were combined, and I_2 was removed to obtain a C=C double bond. Then the C=C double bond further reacted with hydroiodic acid. After several substitution, elimination and addition reactions, 2-hexene was formed. Then 2-hexene and hydroiodic acid were added to give 2-iodohexane and 3-iodohexane.

Keywords: hydroiodic acid; sorbitol; 2-hexene; iodohexane; reduction; reaction mechanism

廈門大學學報 (自然科學版)