

铜基金属有机框架 (Cu-MOF) 催化苈液相氧化性能的研究

戎晓丹^{1,2}, 郭少青³, 赵亮富^{1*}

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所应用催化与绿色化工实验室, 山西 太原 030001;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 太原科技大学, 山西 太原 030024)

摘要:通过水热合成法合成了铜系金属有机框架(Cu-MOF),并且通过X-射线衍射(XRD)、红外(IR)对其进行了结构表征。将其用作苈液相氧化制取苈酮的催化剂,考察了反应条件(温度、溶剂、催化剂质量、反应时间)对其催化性能的影响。结果表明,以叔丁基过氧化氢(TBHP)为绿色氧化剂,在Cu-MOF催化剂质量为100 mg、乙腈为溶剂、反应温度为40℃、反应时间为24 h的条件下,苈可转化为相应的苈酮,转化率和选择性分别达到85.56%、65.32%。

关键词:苈酮;液相氧化;金属有机框架;反应条件

中图分类号:TQ244.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)11-0144-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.11.031

Study on liquid phase oxidation of fluorine over copper-based metal organic framework

RONG Xiao-dan^{1,2}, GUO Shao-qing³, ZHAO Liang-fu^{1*}

(1.Laboratory of Applied Catalysis and Green Chemical Engineering, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3.Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Cu-based metal organic framework (Cu-MOF) is synthesized through hydrothermal synthesis method and is characterized by X-ray diffraction (XRD) and IR. It is used as a heterogeneous catalyst to catalyze the liquid phase oxidation of fluorene to make fluorenone under different conditions such as temperature, solvent, mass fraction of catalyst and reaction time. The result shows that the conversion and selectivity can reach 85.56% and 65.32%, respectively when hydrogen peroxide (TBHP) is used as oxidant, the dosage of Cu-MOF catalyst is 100 mg, acetonitrile is used as solvent, the reaction temperature is 40°C and the reaction time lasts for 24 h.

Key words: fluorenone; liquid phase oxidation; MOFs; reaction conditions

苈是煤焦油主要成分之一,质量分数为1%~2%,主要从煤焦油中的洗油中提取。目前许多厂家直接将苈作为廉价的燃料油烧掉,未对苈进行分离提取,极大地浪费了宝贵的苈资源。从洗油中提取苈,并以此为原料制取苈酮,极大提高了煤焦油的附加值。9-苈酮是重要的精细化工中间体,主要用于功能高分子方面^[1],还可用于医药、农药、染料等方面^[2]。以苈为原料氧化制取苈酮的主要方法有直接氧化法、气相氧化法和液相氧化法。直接氧化法采用高价金属盐或高价金属氧化物作为氧化剂,主要利用Cr的氧化物^[3],反应速度缓慢,环境污染严重,产品选择性低且难以分离;气相氧化所需温度较

高,一般大于330℃,容易发生深度氧化,且催化剂制备也比较复杂;液相氧化法制备条件温和,设备投资少,9-苈酮收率高。因此液相氧化法引起人们的关注,在苈液相氧化制取苈酮时,往往使用固体碱为催化剂^[4-6],虽然苈酮的收率可达到90%以上,但是固体碱的使用给产物的分离检测造成了困难。

近年来金属有机框架(MOF)作为最有前途的无机-有机杂化材料之一,是催化中具有潜在应用的相对新类型的结晶多孔材料,是由金属中心离子与有机配体自组装而成的具有广阔应用前景的新型固体材料^[7-8]。MOF具有高比表面积、多孔性、不饱和和金属配位键、结构多样性等优异的功能。将金属

收稿日期:2018-02-01;修回日期:2018-09-17

基金项目:2014年山西省煤基科技重点项目(MJH-2014-13);高温煤焦油制芳烃技术研发与工程示范(MJH2016-04)

作者简介:戎晓丹(1992-),女,硕士研究生,研究方向为金属有机框架制备及其催化,rongxd@sxicc.ac.cn;赵亮富(1971-),男,博士,副研究员,研究方向为化学工程、应用催化及资源综合利用,通讯联系人,lzhaoh@sxicc.ac.cn。

有机框架作为非均相催化剂进行催化反应,特别是氧化反应,如铜基 MOF 可以将各种伯醇底物转化为相应的醛,收率极高^[9];铬基 MOF 可以在叔丁基过氧化氢存在下有效地催化丙二醇和四氢萘的氧化^[10-11];铁和铜的 MOFs 在叔丁基过氧化氢为氧化剂、乙腈为溶剂的条件下,可以有效地催化氧化苄基化合物^[12]。

笔者通过水热合成法合成了铜系有机金属配合物,将其用作苄液相氧化反应的催化剂,并且考察反应温度、溶剂、催化剂质量、反应时间对苄催化氧化性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

苄(质量分数为 97%)、*N,N*-二甲基甲酰胺(AR)、均苯三甲酸(AR),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;叔丁基过氧化氢(质量分数为 70%)、乙腈(AR)、乙醇(AR)、四氯化碳(AR),天津市科密欧化学试剂有限公司生产;硝酸铜,天津市光复科技发展有限公司生产。

1.2 Cu-MOF 制备

通过水热合成法合成 Cu-MOF。首先称取 3.56 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,将其溶解在 24.62 g 去离子水中,剧烈搅拌 30 min;其次称取 1.03 g 均苯三甲酸(H_3TBC),溶解在 23.03 g *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中搅拌 30 min;最后将 2 种溶液混合后搅拌 1 h,将得到的溶胶液转入带聚四氟乙烯内衬的 100 mL 不锈钢晶化釜中,120℃ 条件下晶化 12 h。产物经过滤、洗涤、干燥得到 2.2 g 蓝色粉末。

1.3 产物分析

实验产物用安捷伦 7890/5975-GC/MCD 型气相色谱-质谱联用仪进行定性分析,采用 HP-5 MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)弱极性毛细管柱和 FID 检测器。柱温条件为:150℃ 保持 1 min,然后以 10℃/min 升至 250℃,并在 250℃ 保持 2 min。进样量为 0.1 μL,载气流量为 20 mL/min。利用 GC-9560 型气相色谱对产物进行分析,采用内标法定量(萘为内标),采用 HP-5 MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)弱极性毛细管柱和 FID 检测器。

2 结果和讨论

2.1 催化剂表征结果

2.1.1 XRD 表征

利用德国 Bruker 公司生产的 D2 型 X 射线粉

末衍射仪对样品进行活性相结构分析,CuKα 标准光源($\lambda = 0.1541 \text{ nm}$),扫描速率为 4°/min,扫描范围(2θ)为 4~50°。所制备的 Cu-MOF 的 X 射线衍射(XRD)图如图 1 所示。Cu-MOF 的 XRD 图谱与文献[13]中报道的相一致,证实了所制备的 Cu-MOF 的结构和结晶度高。

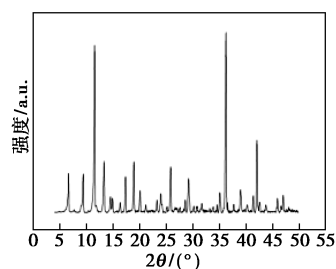


图 1 Cu-MOF 催化剂的 XRD 图谱

2.1.2 红外表征

合成的 Cu-MOF 的红外光谱如图 2 所示。由图 2 可以看出,在 1614 cm^{-1} 和 $1488 \sim 1371 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰归因于羧基(COOH)的不对称和对称伸缩振动。在 3450 cm^{-1} 处的峰对应于水对称伸缩振动。而在 $1680 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 区域没有吸收带,表明 H_3TBC 配体完全去质子化^[14]。 $2917 \sim 2779 \text{ cm}^{-1}$ 处的一组谱带是由于 H_2N^+ 基团的不对称和对称伸缩振动引起^[15]。红外光谱结果表明, H_3TBC 配体与 Cu^{2+} 分子反应生成 Cu-MOF。

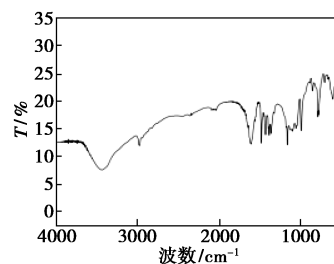


图 2 Cu-MOF 催化剂的红外谱图

2.2 催化剂活性评价

在缓慢搅拌下将催化剂和底物(1 mmol 苄溶于 8 mL 溶剂中)的混合物加入到反应烧瓶中。几分钟后,加入叔丁基过氧化氢(TBHP),并将反应混合物在一定的温度和时间下搅拌。然后冷却至室温,过滤催化剂。对滤液进行 GC 和 GC-MS 分析。考察反应温度、不同溶剂、催化剂质量以及反应时间对苄氧化反应的影响。

2.2.1 温度对催化剂性能的影响

反应温度会影响反应的转化率和选择性,因此,考察了反应温度对苄氧化反应的影响,结果如表 1

所示。从表 1 中可以看出,随着温度的升高芴的转化率和芴酮的选择性先升高后降低,在 40℃ 时达到最大。温度过低,芴的氧化反应速率太低,单位时间内生成的芴酮量较少,另外,芴的氧化反应是一个放热反应,因此升高温度会使反应逆向移动,不利于芴的氧化,使芴酮产率偏低^[4]。并且实验中发现,加热到 45℃ 后,反应液体变为蓝色,反应后过滤可回收的催化剂数量大大减少,说明大部分催化剂在这一反应温度下溶解,这对于配合物作为非均相催化剂非常不利。因此金属-有机配位聚合物在作为芴氧化催化剂使用时,芴液相氧化反应的最佳温度为 40℃。

表 1 Cu-MOF 在不同温度下对芴氧化的结果

温度/℃	30	35	40	45	50
转化率/%	42.88	55.43	70.37	44.87	42.13
选择性/%	34.86	30.41	31.87	17.21	16.69

反应条件:芴的物质的量为 1 mmol,催化剂质量为 50 mg,溶剂为 CH₃CN,氧化剂叔丁基过氧化氢(TBHP)的物质的量为 2.5 mmol,反应时间为 6 h。

2.2.2 溶剂对催化性能的影响

溶剂的极性对反应底物的转化率以及产物的选择性有着重要的影响^[16-18]。为了研究溶剂的极性对催化剂催化芴液相氧化反应的影响,分别考察 CCl₄(非极性非质子溶剂)、CH₃CN(极性非质子溶剂)和 C₂H₅OH(质子溶剂)3 种典型有机溶剂对催化性能的影响,结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,不同溶剂下芴的转化率大小分别为 CH₃CN > C₂H₅OH > CCl₄;此外芴酮的选择性大小为 CH₃CN > CCl₄ > C₂H₅OH。结果表明,当使用 CH₃CN 为溶剂时,催化剂对芴氧化反应的效果最佳,进一步说明 CH₃CN 促进了芴的氧化反应。

表 2 溶剂对芴氧化反应的影响

溶剂	CCl ₄	CH ₃ CN	C ₂ H ₅ OH
转化率/%	40.58	70.37	65.58
选择性/%	21.18	31.87	20.30

反应条件:芴的物质的量为 1 mmol,催化剂质量为 50 mg,氧化剂叔丁基过氧化氢(TBHP)的物质的量为 2.5 mmol,反应时间为 6 h,温度为 40℃。

溶剂的介电常数是影响溶剂极性的主要因素。溶剂介电常数降低的顺序如下:CH₃CN(37.5) > C₂H₅OH(24.3) > CCl₄(2.24)。在 3 种溶剂中,具有最高介电常数的乙腈显示出最好的性能。表明高介

电常数的溶剂有利于氧化反应^[19]。结果与已经报道的一些氧化反应结果一致^[19-21]。随着溶剂极性的增加,芴的转化率明显增加^[16]。因此,在 CH₃CN 和 C₂H₅OH 中的转化率明显高于 CCl₄,这归因于溶剂的高极性。需要指出的是,芴酮在乙醇中的选择性最低,这是由于乙醇可以作为自由基链过程中的抑制剂^[17]。因此,当使用 C₂H₅OH 时,芴酮的选择性极低。具有最高极性和介电常数的乙腈溶剂有利于反应,可得到最高的转化率和选择性。因此 CH₃CN 是用于该反应的最佳溶剂。

2.2.3 催化剂质量对催化性能的影响

催化剂质量对芴氧化的影响如表 3 所示。从表 3 中可以看出,随着催化剂质量的增加,芴转化率和芴酮选择性先升高后降低,当催化剂质量超过 150 mg 时,选择性维持在 19% 左右,说明催化剂质量的增加对于芴酮的选择性影响不显著。因此,芴氧化反应适宜的催化剂质量为 100 mg。这是由于当催化剂质量从 50 mg 增加到 100 mg 时,催化剂质量的增加可以增加催化剂活性中心的数量,导致转化率和选择性的提高。然而,当催化剂质量大于 100 mg 时转化率和选择性下降,这是由于随着催化剂质量的增加,催化剂团聚的增加减少了反应物与催化剂的活性位点的接触^[20]。因此,考虑到芴的转化率和芴酮的选择性,最佳的催化剂质量为 100 mg。

表 3 催化剂质量对芴氧化反应的影响

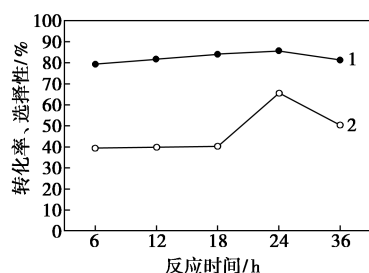
质量/mg	50	100	150	200	250
转化率/%	70.37	79.18	49.45	48.44	47.38
选择性/%	31.87	39.35	19.15	19.20	19.13

反应条件:芴的物质的量为 1 mmol,溶剂为 CH₃CN,氧化剂叔丁基过氧化氢(TBHP)的物质的量为 2.5 mmol,反应时间为 6 h,温度为 40℃。

2.2.4 反应时间对催化剂性能的影响

在反应温度为 40℃,催化剂质量为 100 mg,乙腈为溶剂的条件下,考察反应时间对芴转化率和芴酮选择性的影响,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,在反应 6 h 时转化率和选择性最低,这是由于在一定量的氧化剂和催化剂的作用下,反应发生存在一定的诱导期。随着反应时间的增加,反应的转化率和选择性增加,当反应时间为 24 h 时,转化率和选择性达到最高;当反应时间进一步增加时,转化率和选择性都下降,这是由副产物(联苯)随着反应时间的增加而引起的。因此,最佳反应时间

选择为 24 h。



1—转化率;2—选择性

图3 反应时间对苈氧化反应的影响

3 结论

通过水热合成法合成了铜基金属有机框架(Cu-MOF),并且对其进行了XRD、IR表征,证实了其晶体结构。最后将其用作催化剂催化苈液相氧化。结果表明,所制备的Cu-MOF催化剂能够在叔丁基过氧化氢(TBHP)氧化剂的作用下对苈进行催化氧化。反应的最佳温度为40℃。苈的转化率和苈酮的选择性在极性溶剂(CH₃CN)中表现出最佳效果。催化剂最佳质量为100 mg。当反应时间为24 h时,苈的转化率和苈酮的选择性达到最高。在优化的反应条件下,苈的转化率和苈酮的选择性分别达到了85.56%、65.32%。

参考文献

- [1] Qin C, Islam A, Han L. Incorporating a stable fluorenone unit into D-A- π -A organic dyes for dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(36): 19236-19243.
- [2] 郝力平, 王伟艳. 煤焦油深加工, 新技术和发展方向[J]. *化工管理*, 2017, 30: 97.
- [3] Rangarajan R, Eisenbraun E J. Cheminform abstract; Chromic acid oxidation of indans and tetralins to 1-indanones and 1-tetralones using Jones and other chromium(VI) reagents[J]. *Chemischer Informationsdienst*, 1985, 16(52): 2435-3438.
- [4] 赵明. 苈液相催化氧化制取9-苈酮的研究[D]. 天津: 天津大学, 2013.
- [5] 闫俊, 于丽梅, 张文珠, 等. 四相相转移催化氧化苈制备苈酮[J]. *精细化工*, 2014, 31(9): 1173-1176.
- [6] 胡鑫, 肖瑞华, 赵雪飞. 液相氧化法制取苈酮的研究[J]. *辽宁科技大学学报*, 2002, 25(6): 427-430.
- [7] Zhou H C, Long J R, Yaghi O M. Introduction to metal-organic frameworks[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 673-674.
- [8] Long J R, Yaghi O M. The pervasive chemistry of metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(5): 1213-1214.
- [9] Kim B R, Oh J S, Kim J, et al. Robust aerobic alcohol oxidation catalyst derived from metal-organic frameworks[J]. *Catalysis Letters*, 2016, 146(4): 734-743.
- [10] Maksimchuk N V, Zalomaeva O V, Skobelev I Y, et al. Metal-organic frameworks of the MIL-101 family as heterogeneous single-site catalysts[J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2012, 468(2143): 2017-2034.
- [11] Kim J, Bhattacharjee S, Jeong K E, et al. Selective oxidation of tetralin over a chromium terephthalate metal organic framework, MIL-101[J]. *Chemical Communications*, 2009, 26: 3904-3906.
- [12] Dhakshinamoorthy A, Alvaro M, Garcia H. Metal organic frameworks as efficient heterogeneous catalysts for the oxidation of benzylic compounds with *t*-butylhydroperoxide[J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 267(1): 1-4.
- [13] Gascon J, Aguado S, Kapteun F. Manufacture of dense coatings of Cu₃(BTC)₂(HKUST-1) on α -alumina[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 113(1-3): 132-138.
- [14] He J, Zhang Y, Pan Q, et al. Three metal-organic frameworks prepared from mixed solvents of DMF and HAc[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 90(1-3): 145-152.
- [15] Fu Y, Su J, Yang S, et al. Syntheses, structures and magnetic properties of Mn(II), Co(II) and Ni(II) metal-organic frameworks constructed from 1,3,5-benzenetricarboxylate and formate ligands[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2010, 363(4): 645-652.
- [16] Asgharpour Z, Farzaneh F, Abbasi A. Synthesis, characterization and immobilization of a new cobalt(II) complex on modified magnetic nanoparticles as catalyst for epoxidation of alkenes and oxidation of activated alkanes[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(98): 95729-95739.
- [17] Torbina V V, Ivanchikova I D, Kholdeeva O A, et al. Propylene glycol oxidation with tert-butyl hydroperoxide over Cr-containing metal-organic frameworks MIL-101 and MIL-100[J]. *Catalysis Today*, 2016, 278: 97-103.
- [18] Schlichte K, Kratzke T, Kaskel S. Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu₃(BTC)₂[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, 73(1-2): 81-88.
- [19] Saux C, Pierella L B. Studies on styrene selective oxidation to benzaldehyde catalyzed by Cr-ZSM-5: Reaction parameters effects and kinetics[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 400(1-2): 117-121.
- [20] Tong J, Li W, Bo L, et al. Selective oxidation of styrene catalyzed by cerium-doped cobalt ferrite nanocrystals with greatly enhanced catalytic performance[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 344: 474-481.
- [21] Liu J, Wang F, Qi S, et al. Highly selective epoxidation of styrene over gold-silica catalysts via one-pot synthesis: Synthesis, characterization, and catalytic application[J]. *New Journal of Chemistry*, 2013, 37(3): 769-774. ■