

MIL-101(Fe)负载型催化剂 催化合成砒吡草唑

吕新宇,吕金乌,张艳,邱滔*

(常州大学石油化工学院,江苏省先进催化材料与技术重点实验室,江苏常州 213164)

摘要:通过水热法制备钼酸铵四水合物负载在不同金属(Fe、Cr、Cu)中心原子的MOF材料,使用X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)、能量色散X射线光谱(EDS)、热重分析(TG)和N₂吸-脱附(BET)等手段对催化剂进行表征。考察了原料投料比、反应温度、反应时间和溶剂类型对反应的影响。结果表明,Mo@MIL-101(Fe)材料用于催化氧化合成砒吡草唑的效果优异,以甲醇为反应溶剂、催化剂为Mo@MIL-101(Fe)、原料投料比为1:3、反应温度55℃、搅拌反应4h的条件下,反应的转化率和收率最高,分别为99.18%和97.32%。

关键词:砒吡草唑;负载型MOF;催化氧化

中图分类号:TQ457.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)10-0229-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.10.036

Synthesis of pyroxasulfone over MIL-101(Fe) supported catalyst

LV Xin-yu, LV Jin-wu, ZHANG Yan, QIU Tao*

(Jiangsu Provincial Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract:MOF materials with ammonium molybdate tetrahydrate supported by different metals (Fe, Cr, Cu) are prepared via hydrothermal method, and characterized by means of XRD, FT-IR, SEM, EDS, TG and BET. The impacts of raw material feeding ratio, reaction temperature, reaction time and solvent type on the synthetic reaction of pyroxasulfone are explored. Results show that the prepared Mo@MIL-101(Fe) material exhibits excellent effect on catalytic oxidation synthesis of pyroxasulfone. Both the conversion rate and yield of the reaction are the highest, being 99.18% and 97.32%, respectively when methanol is used as the reaction solvent, Mo@MIL-101(Fe) is served as the catalyst, the feeding ratio of raw materials is 1:3, reaction temperature is 55°C and reaction time is 4 h.

Key words: pyroxasulfone; supported MOF; catalytic oxidation

砒吡草唑是日本K-I化学研究所开发的一种新型异噁唑类苗前除草剂^[1],可以安全有效地作用于大豆、玉米、小麦、棉花等农作物^[2-3]。砒吡草唑因其除草活性高、单位面积用药量低、配伍性强、对环境友好和安全性高等特点^[4],在取代其他同类型除草剂方面具有很大潜力^[5]。

在砒类化合物的合成方法中,硫醚氧化是最直接、高效的一种方法,过氧化氢作为一种后处理简便、副产物为水的绿色氧化剂,在硫醚氧化过程中占据重要地位。但是过氧化氢只具有中度氧化能力,因此通常需要搭配催化剂来实现更高效的催化体系。最常见的为金属类催化剂,如钼^[6]、铁^[7]、钛^[8]、锌^[9]、钒^[10]、钨^[11]、钨^[12]等,但作为均相催化剂,其分离性和可重复使用性差,因此适用性受到限制。为了解决这个问题,将催化剂固定在各类有机

或无机载体上,以达到重复利用等目的。

金属有机骨架(MOFs)材料因其孔隙率高、比表面积大和生物相容性等优点^[13-15],被认为是一种极具发展前景的载体材料。本研究将钼酸铵四水合物负载到不同金属(Fe、Cr、Cu)为中心原子的MOF材料上,实现了催化剂的重复利用。以H₂O₂为氧化剂合成砒吡草唑,并考察收率和选择性的影响因素。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

D/MAX2500型X射线粉末衍射仪(XRD,日本理学公司);Nicolet iS50傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,美国赛默飞世尔科技公司);SUPRA-55场发射扫描电镜(SEM,德国蔡司公司);Autosorb-iQ2-MP型吸附仪(美国康塔公司);TG 209 F3热重分析

收稿日期:2025-02-07;修回日期:2025-08-12

作者简介:吕新宇(1977-),男,硕士,高级工程师,研究方向为精细化工工艺研究,lvxinyu@cczu.edu.cn;邱滔(1967-),男,硕士,研究员,研究方向为精细化工工艺及工程化设计,通讯联系人,qiutao@cczu.edu.cn。

仪 (TGA, 德国耐驰公司); L-3000 液相色谱仪 (Rigol 公司)。

30%过氧化氢、无水乙醇、乙酸、硝酸铜三水合物、十六烷基三甲基溴化铵 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、对苯二甲酸、均苯三甲酸 (分析纯, 安徽泽升科技有限公司); 三氯化铁六水合物 (分析纯, 成都市科龙化工试剂厂); 钼酸铵四水合物 (分析纯, 合肥医药站化玻部); 硝酸铬九水合物 (分析纯, 阿拉丁试剂有限公司); 3-[(5-二氟甲氧基-1-甲基-3-三氟甲基吡啶-4-基)甲硫基]-4,5-二氢-5,5-二甲基异噁唑 (砒吡草唑前体 A)、蒸馏水 (实验室自制)。

1.2 催化剂制备

MIL-101 催化剂制备^[16-17]: 在烧杯中加入 1.03 g (6.2 mmol) 对苯二甲酸、3.375 g (12.5 mmol) 三氯化铁六水合物和 50 mL DMF, 搅拌至完全溶解, 另取一烧杯加入 0.506 3 g 钼酸铵四水合物和 10 mL 蒸馏水, 搅拌至完全溶解, 两者混匀后倒入 100 mL 聚四氟乙烯内衬的水热反应釜, 密封后在 110°C 下水热晶化反应 20 h。反应结束后, 冷却至室温后, 过滤, 先后用 DMF、水和无水乙醇各洗涤 3 遍, 再转入真空烘箱中, 于 80°C 干燥 12 h, 得到橙红色固体, 记为 15%-Mo@ MIL-101 (Fe), 改变钼酸铵的加入量, 重复上述操作, 得到不同负载量的 Mo@ MIL-101 (Fe); 若在混合时加入硝酸铬九水合物, 则得到的催化剂记为 Mo@ MIL-101 (Cr)。

Meso-HKUST-1 催化剂制备^[18]: 将 1.4 g (6.7 mmol) 均苯三甲酸和 0.24 g (0.66 mmol) 十六烷基三甲基溴化铵溶于 30 mL 无水乙醇中, 再将 2.90 g (12 mmol) 硝酸铜三水合物和 0.435 g (质量分数为 15%) 钼酸铵四水合物溶于 20 mL 蒸馏水中, 2 种溶液混合后搅拌 30 min, 转入 100 mL 反应釜中, 于 119°C 下反应 12 h。反应结束后冷却至室温, 过滤, 用水和乙醇洗涤 3 遍, 无水乙醇进行热回流, 重复 3 次, 去除十六烷基三甲基溴化铵, 在 80°C 下干燥 10 h, 得到绿色固体记为 Mo@ Meso-HKUST-1。

1.3 氧化反应

在室温 (25°C) 条件下于 100 mL 四口瓶中加入 14.37 g (0.04 mol, 97%) 的 3-[(5-二氟甲氧基-1-甲基-3-三氟甲基吡啶-4-基)甲硫基]-4,5-二氢-5,5-二甲基异噁唑、60 mL 甲醇和自制 Mo@ MIL-101 (Fe) 催化剂 1.4 g, 加热搅拌, 待温度升至 55°C 后滴加 13.61 g (0.12 mol)、30% (质量分数) 过氧化氢, 用液相色谱监测反应进程, 原料无剩余, 待结束

反应后过滤得到催化剂, 依次用 DMF、水、无水乙醇洗涤干净, 干燥后回收套用。滤液旋蒸除去甲醇, 加入 100 mL 蒸馏水有大量白色固体析出, 过滤, 80°C 烘干后得到砒吡草唑, 液相纯度为 98.76%, 收率为 97.32% (图 1)。

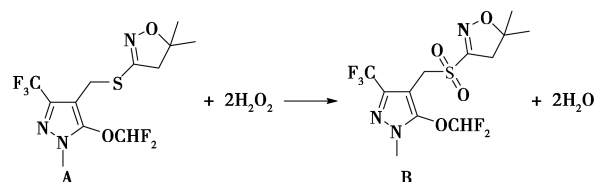


图 1 砒吡草唑合成路线

砒吡草唑前体 A 转化率 ($X_{(A)}, \%$)、砒吡草唑收率 ($Y, \%$) 按式 (1)、(2) 计算。

$$X_{(A)} = \{ [n(A)_0 - n(A)_1] / n(A)_0 \} \times 100\% \quad (1)$$

$$Y = [n(Y)_1 / n(Y)_0] \times 100\% \quad (2)$$

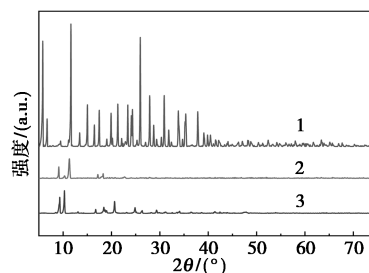
式中, $n(A)_0$ 、 $n(A)_1$ 分别为砒吡草唑前体 A 初始物质的量和反应结束后砒吡草唑前体 A 的物质的量, mol; $n(Y)_0$ 、 $n(Y)_1$ 分别为砒吡草唑理论得到的物质的量和砒吡草唑实际得到的物质的量, mol。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征及分析

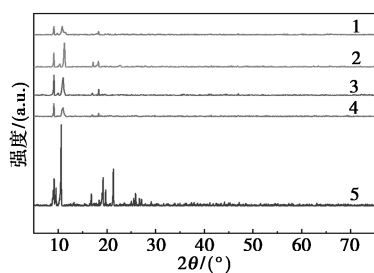
2.1.1 X 射线衍射 (XRD) 分析

图 2(a) 为质量分数 15% 的钼酸铵四水合物负载到不同金属中心原子 MOF 骨架材料上的 XRD 谱, 所制备的 MOF 材料的衍射峰均与文献报道一致^[16-18], 在后续实验中发现 Mo@ MIL-101 (Fe) 的催化活性最高, 故选用铁原子为中心原子的 MOF 骨架材料。图 2(b) 为钼酸铵四水合物不同负载量的 XRD 图, 随着负载量的增加, MIL-101 (Fe) 的衍射峰强度降低, 但是主要衍射峰不变, 当钼酸铵负载量增加到 20% (质量分数) 时, 观察到部分衍射峰发生了改变, 其原因可能是过量的钼酸铵使体系酸性增强, 从而破坏了 MIL-101 (Fe) 的晶体结构。



1—Mo@ Meso-HKUST-1; 2—Mo@ MIL-101 (Fe);
3—Mo@ MIL-101 (Cr)

(a) 不同金属中心原子



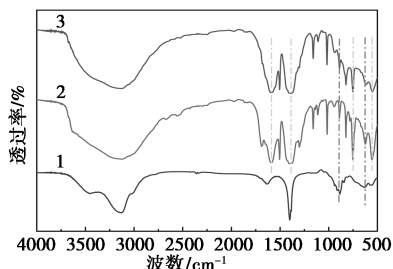
1—20% Mo@ MIL-101(Fe); 2—15% Mo@ MIL-101(Fe);
3—10% Mo@ MIL-101(Fe); 4—5% Mo@ MIL-101(Fe);
5—MIL-101(Fe)

(b) 不同钼酸铵负载量的 MIL-101(Fe)

图 2 催化剂 XRD 图

2.1.2 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

图 3 中 1、2、3 曲线分别对应钼酸铵四水合物、MIL-101(Fe) 材料、15%-Mo@ MIL-101(Fe) 材料, 曲线 2 和 3 中的特征峰 1580 cm^{-1} 和 1389 cm^{-1} 归属于 O—C—O 的伸缩振动, 751 cm^{-1} 为苯环上 C—H 键的伸缩振动, 545 cm^{-1} 为 Fe—O 的伸缩振动^[16-17], 表明成功制备了 MIL-101(Fe) 材料。曲线 1 和 3 中 893 cm^{-1} 为 Mo=O 伸缩振动峰, 653 cm^{-1} 为 Mo—O—Mo 的伸缩振动峰^[19], 说明钼酸铵四水合物被成功负载到 MIL-101(Fe) 上。

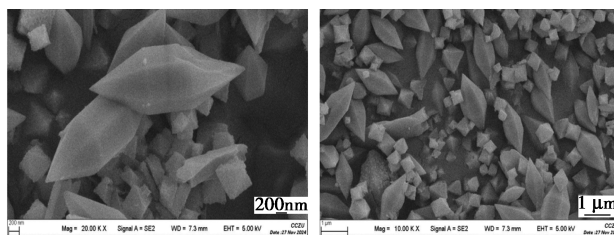


1—钼酸铵四水合物; 2—MIL-101(Fe);
3—15%-Mo@ MIL-101(Fe)

图 3 FT-IR 谱图

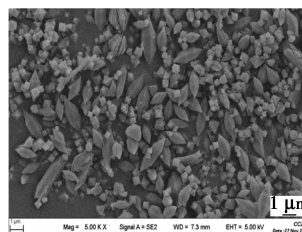
2.1.3 扫描电镜(SEM)和能量色散 X 射线光谱(EDS)分析

图 4 为 Mo@ MIL-101(Fe) 催化剂的 SEM 照片, 主要呈现为不规则的多面体结构(类似双六锥体和正八面体), 表面较为光滑, 这与文献[20-21]中报道的材料形貌基本一致, 但是其中还有一些结构不明显的部分, 猜测可能是钼酸铵的负载导致其结构变化。EDS 对催化剂进行元素表征如图 5 所示, 可以明显看出 Mo@ MIL-101(Fe) 催化剂中包含的元素有 C、O、Fe、Mo, 证明钼酸铵四水合物负载到了 MIL-101(Fe) 上。



(a) 放大 20 000 倍

(b) 放大 10 000 倍



(c) 放大 5 000 倍

图 4 Mo@ MIL-101(Fe) 催化剂在不同放大倍数下的 SEM 图

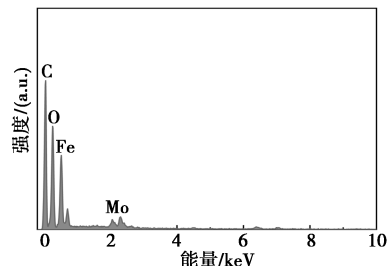
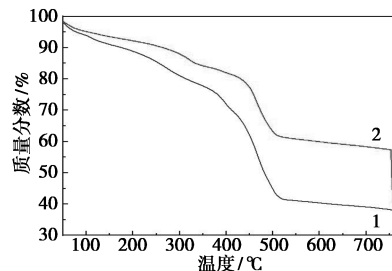


图 5 Mo@ MIL-101(Fe) 催化剂的 EDS 图

2.1.4 热重(TG)分析

由图 6 可知, 当温度为 $50\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, MIL-101(Fe) 和 Mo@ MIL-101(Fe) 第一阶段失重率分别为 11.15% 和 7.83%, 失重较小, 主要由水和溶剂的挥发导致; 第二阶段失重发生在 $200\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, MIL-101(Fe) 失重 43.68%, 归因于 MIL-101(Fe) 骨架坍塌而引起的重量减少, Mo@ MIL-101(Fe) 失重 28.73%, 骨架坍塌后, 钼酸铵四水合物随之暴露; 当温度升至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, MIL-101(Fe) 曲线变平缓, 材



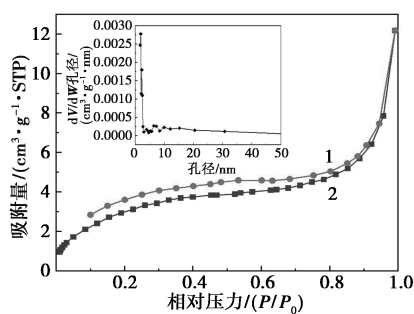
1—MIL-101(Fe); 2—Mo@ MIL-101(Fe)

图 6 负载前后 MIL-101(Fe) 热重曲线图

料中碳的氧化导致质量缓慢减少, Mo@ MIL-101(Fe) 表面的钼酸铵热分解为三氧化钼, 在 750℃ 左右, 三氧化钼升华导致曲线出现急剧下降, 之后质量基本保持不变。Mo@ MIL-101(Fe) 曲线在 500~750℃ 范围内失重率为 3.55%, 这是由于钼酸铵四水合物热分解产生的水和氨气挥发所致, 该失重结果与 15% 的负载量相符, 进一步证实了钼酸铵四水合物的负载量。

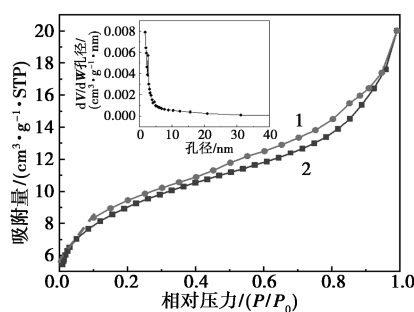
2.1.5 N₂ 吸-脱附性能(BET)分析

如图 7 所示, MIL-101(Fe) 和 Mo@ MIL-101(Fe) 的 N₂ 吸-脱附等温线均归属于 IV 型, 在低压时曲线偏向 Y 轴, 说明两种材料与氮气有较强作用力, 随着相对压力的增大, 吸附质发生毛细管凝聚, 在相对压力接近 1 时, 曲线上升, 说明两者均为介孔结构(2~50 nm)。



1—脱附; 2—吸附

(a) MIL-101(Fe)



1—脱附; 2—吸附

(b) Mo@ MIL-101(Fe)

图 7 MIL-101(Fe) 和 Mo@ MIL-101(Fe)

催化剂的 N₂ 吸-脱附曲线及孔径分布

由表 1 可知, 相较于 MIL-101(Fe), Mo@ MIL-101(Fe) 的孔径有所减小, 说明钼酸铵四水合物可能堵塞 MIL-101(Fe) 的孔隙, 但是 Mo@ MIL-101(Fe) 催化剂的比表面积增大, 可暴露更多的活性位点, 有利于提升催化活性, 且不影响反应进程。综上, 负载 15% 钼酸铵四水合物的 Mo@ MIL-101(Fe) 可被应用于该催化氧化反应。

表 1 MIL-101(Fe) 和 Mo@ MIL-101(Fe) 催化剂比表面积、孔容和孔径

催化剂	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/ nm
MIL-101(Fe)	19.86	0.18	5.84
Mo@ MIL-101(Fe)	53.95	0.26	4.78

2.2 砒吡草啞的合成

2.2.1 催化剂种类对反应的影响

以甲醇为溶剂、在砒吡草啞前体 A 与过氧化氢的投料比为 1:3、反应温度为 55℃、反应 4 h 的条件下, 探究不同催化剂对反应收率的影响, 结果如图 8 所示。

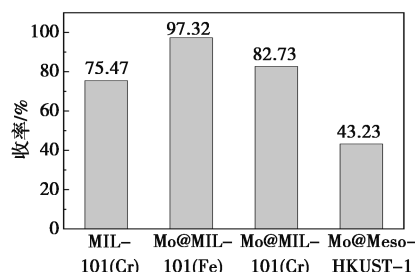


图 8 不同金属中心原子催化剂对反应收率的影响

图 8 对比了不同金属中心原子(Fe, Cr, Cu)的催化材料对砒吡草啞收率的影响, 表明以铁原子为中心原子 MOF 材料 MIL-101(Fe) 催化性能最佳, 此外, MIL-101(Fe) 骨架对反应也有一定的催化效果, 但 Mo@ MIL-101(Fe) 催化剂的催化效果最好, 产物收率最高为 97.32%, 原因可能是钼酸铵与 MIL-101(Fe) 具有协同催化效果。

2.2.2 投料比对反应的影响

以甲醇为溶剂、使用 15% (质量分数) Mo@ MIL-101(Fe) 催化剂、反应温度为 55℃、反应 4 h 的条件下, 探究原料投料比对反应收率的影响, 结果如表 2 所示。

表 2 原料投料比对反应的影响

序号	n(砒吡草啞前体 A)/n(过氧化氢)	转化率/%	收率/%
1	1:2.0	80.74	76.43
2	1:2.5	90.47	86.56
3	1:3.0	99.18	97.32
4	1:3.5	98.72	96.87
5	1:4.0	98.26	97.08

由表 2 可知,在一定范围内,随着过氧化氢投入量的增加,反应的转化率和收率均有提高,在过氧化氢用量为 3.0 当量时,反应的收率达到最高 97.32%,继续增加过氧化氢的用量,收率并没有进一步提高。在实验过程中发现,液相监测显示存在一种杂质,猜测是因为过氧化氢用量低时,体系氧化能力不足,砒吡草唑前体 A 部分被氧化为亚砒,随着过氧化氢用量增加,杂质减少,产物增加。因此,砒吡草唑前体 A 与过氧化氢最佳投料摩尔比为 1:3。

2.2.3 反应温度对反应的影响

以甲醇为溶剂、使用 15% Mo@ MIL-101(Fe) 催化剂、砒吡草唑前体 A 与过氧化氢的投料比为 1:3、反应时间为 4 h 的条件下,探究反应温度对反应收率的影响,结果如图 9 所示。

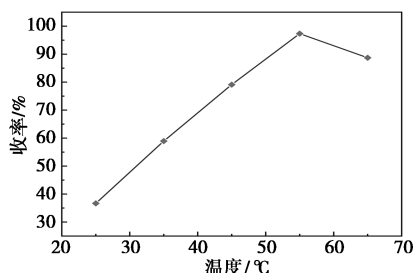


图 9 反应温度对反应收率的影响

如图 9 所示,当反应温度低于 55°C 时,产物收率随温度升高显著增加;当温度高于 55°C 时,反应收率反而下降,原因可能是高温会加速过氧化氢分解,导致其利用率降低。综上,反应最佳温度为 55°C。

2.2.4 反应时间对反应的影响

以甲醇为溶剂、使用 15% Mo@ MIL-101(Fe) 催化剂、砒吡草唑前体 A 与过氧化氢的投料比为 1:3、反应温度为 55°C 的条件下,探究反应时间对反应收率的影响,结果如图 10 所示。

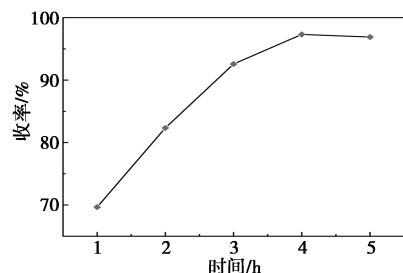


图 10 反应时间对反应收率的影响

由图 10 可知,随着反应时间的延长,产物收率不断提高,当反应时间为 4 h 时,砒吡草唑收率达到最高 97.32%,继续延长反应时间,收率无明显提

高。综上,最佳反应时间为 4 h。

2.2.5 溶剂类型对反应的影响

使用 15% Mo@ MIL-101(Fe) 催化剂、砒吡草唑前体 A 与过氧化氢的投料比为 1:3、反应温度为 55°C、反应时间为 4 h 的条件下,选用 4 种常用溶剂探究溶剂类型对反应收率的影响,结果如表 3 所示。

表 3 溶剂类型对反应的影响

序号	溶剂类型	转化率 / %	收率 / %
1	乙酸	99.32	97.17
2	甲醇	99.18	97.32
3	DMF	76.74	30.86
4	四氢呋喃	77.72	27.26

由表 3 可知,以乙酸和甲醇为溶剂,砒吡草唑的转化率和收率相差不大。使用非质子溶剂 DMF 和四氢呋喃会导致砒吡草唑的转化率和收率降低,杂质占比增大。由于乙酸后处理复杂且较甲醇价格昂贵,因此甲醇为该反应的最佳溶剂。

2.3 催化剂循环

以甲醇为溶剂、在催化剂为 15% Mo@ MIL-101(Fe)、砒吡草唑前体 A 与过氧化氢的投料比为 1:3、55°C 反应 4 h 的条件下,探究催化剂 Mo@ MIL-101(Fe) 的稳定性,结果如图 11 所示。

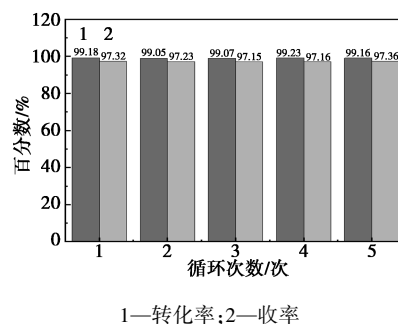
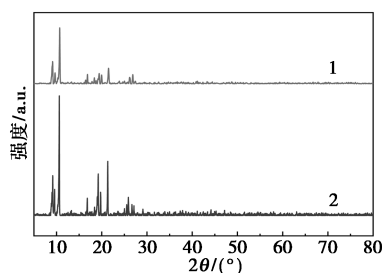


图 11 催化剂稳定性测试结果图

由图 11 可知,Mo@ MIL-101(Fe) 催化剂循环使用 5 次后,砒吡草唑前体 A 的转化率及砒吡草唑收率均没有降低,说明该催化剂在循环实验中表现出优异的化学稳定性。

将反应后的 Mo@ MIL-101(Fe) 催化剂进行洗涤、烘干后,对其进行粉末 XRD 测试(图 12),循环使用后催化剂的衍射峰与原催化剂基本吻合,表明循环后催化剂仍然具有良好的晶体结构,证明 Mo@ MIL-101(Fe) 催化材料在催化过程中没有被破坏,具有高度稳定性。



1—循环后的 Mo@ MIL-101(Fe); 2—新鲜的 Mo@ MIL-101(Fe)

图 12 Mo@ MIL-101(Fe) 催化剂循环使用前后的 XRD 图

3 结论

通过水热晶化法制备了负载钼酸铵四水合物的不同金属(Fe, Cr, Cu)中心原子的 MOF 材料, 优选出 Mo@ MIL-101(Fe) 作为催化剂。并优化了吡草啉合成工艺, 确定最佳工艺条件: 反应温度 55℃, 催化剂用量为 15%, $n(\text{吡草啉前体 A}) : n(\text{过氧化氢}) = 1 : 3$, 反应时间 4 h, 甲醇为反应溶剂。在此条件下, 吡草啉的转化率和收率最高, 分别为 99.18% 和 97.32%。将难以回收的钼酸铵四水合物负载于 MIL-101(Fe) 骨架上, 实现了催化剂的重复利用, 符合绿色化学的原则, 具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] 杨吉春, 范玉杰, 吴娇, 等. 新型除草剂 pyroxasulfone[J]. 农药, 2010, 49(12): 911-914.
- [2] Sikkema P H, Robinson D E, Nurse R E, *et al.* Pre-emergence herbicides for potential use in pinto and small red Mexican bean (*Phaseolus vulgaris*) production [J]. *Crop Protection*, 2008, 27(1): 124-129.
- [3] Steele G L, Porpiglia P J, Chandler J M. Efficacy of KIH-485 on Texas panicum (*Panicum texanum*) and selected broadleaf weeds in corn [J]. *Weed Technology*, 2005, 19(4): 866-869.
- [4] Tanetani Y, Fujioka T, Kaku K, *et al.* Studies on the inhibition of plant very-long-chain fatty acid elongase by a novel herbicide, pyroxasulfone [J]. *Journal of Pesticide Science*, 2011, 36(2): 221-228.
- [5] Xie Y, Pan H J. Organocatalytic asymmetric biomimetic transamination of aromatic ketone to optically active amine [J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2012, 10(45): 8960-8962.
- [6] Kirihaara M, Yamamoto J, Noguchi T, *et al.* Selective synthesis of sulfoxides and sulfones by tantalum(V) catalyzed oxidation of sulfides with 30% hydrogen peroxide [J]. *Tetrahedron Letters*, 2009, 50(11): 1180-1183.
- [7] Rostami A, Moradi S, Shokri Z. Fe₃O₄ as a magnetically reusable Fenton nanocatalyst for the oxidation of thiols to sulfonic acid and sulfides to sulfoxides and sulfones [J]. *Comptes Rendus Chimie*,

2018, 21(2): 80-87.

- [8] Ahmed K, Saikia G, Paul S, *et al.* Water-soluble polymer anchored peroxotitanates as environmentally clean and recyclable catalysts for mild and selective oxidation of sulfides with H₂O₂ in water [J]. *Tetrahedron*, 2019, 75(44): 130605.
- [9] Feng J B, Gong J L, Wu X F. The first zinc-catalyzed oxidation of sulfides to sulfones using H₂O₂ as green oxidant [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(55): 29273-29275.
- [10] Kargar H, Fallah-mehrjardi M, Brhjat R, *et al.* Synthesis, spectral characterization, SC-XRD, HSA, DFT and catalytic activity of novel dioxovanadium(V) complex with aminobenzohydrazone Schiff base ligand: An experimental and theoretical approach [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2021, 526: 120535.
- [11] Dass P, Boruah J, Sharma N, *et al.* New polymer-immobilized peroxotungsten compound as an efficient catalyst for selective and mild oxidation of sulfides by hydrogen peroxide [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012, 356: 36-45.
- [12] Afzali N, Tangestaninejad S, Moghadam M, *et al.* Oxidation reactions catalysed by molybdenum(VI) complexes grafted on UiO-66 metal-organic framework as an elegant nanoreactor [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2018, 32(1): 3958.
- [13] Cui X, Ren P, Deng D, *et al.* Single layer graphene encapsulating non-precious metals as high-performance electrocatalysts for water oxidation [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(1): 123-129.
- [14] Filonenko G A, Putten R, Hensen E J M, *et al.* Catalytic (de)hydrogenation promoted by non-precious metals-Co, Fe and Mn: Recent advances in an emerging field [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(4): 1459-1483.
- [15] Tchinsa A, Hossain M F, Wang T, *et al.* Removal of organic pollutants from aqueous solution using metal organic frameworks (MOFs)-based adsorbents: A review [J]. *Chemosphere*, 2021, 284(5): 40-47.
- [16] Skobelev I Y, Sorokin A B, Kovalenkoc K A, *et al.* Solvent-free allylic oxidation of alkenes with O₂ mediated by Fe- and Cr-MIL-101 [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 298: 61-69.
- [17] Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, *et al.* A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area [J]. *Science*, 2005, 309(5074): 2040-2042.
- [18] Yang X, Qiao L, Dai W. One-pot synthesis of a hierarchical microporous-mesoporous phosphotungstic acid-HKUST-1 catalyst and its application in the selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(11): 1875-1885.
- [19] Prinetto F, Cerrato G, Ghiotti G, *et al.* Formation of the Mo VI Surface Phase on MoO_x/ZrO₂ catalysts [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(15): 5556-5567.
- [20] Gordon J, Kazemian H, Rohani S. MIL-53(Fe), MIL-101, and SBA-15 porous materials: Potential platforms for drug delivery [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2015, 47: 172-179.
- [21] 彭诗思. 基于热解 MIL-101(Fe) 衍生物制备磁性碳基复合材料及其吸波性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2020. ■