



调制金属有机框架节点拓扑构型用于促进苯胺高效催化氧化

杨曹雨^{1,2†}, 张钊阳^{1,3†}, 赵文世^{1,2}, 唐智勇^{1,2*}

1. 中国科学院纳米系统与多级次制造重点实验室, 中国科学院纳米卓越创新中心, 国家纳米科学中心, 北京 100190

2. 中国科学院大学纳米科学与技术学院, 北京 100049

3. 中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049

†同等贡献

*通讯作者, E-mail: zytang@nanoctr.cn

收稿日期: 2022-04-22; 接受日期: 2022-05-30; 网络版发表日期: 2022-08-29

中国科学院战略性先导科技专项(编号: XDB36000000)、国家重点基础研究发展规划(编号: 2021YFA1200302)和国家自然科学基金(编号: 92056204, 21890381和21721002)资助项目.

摘要 金属有机框架所具有的拓扑构型丰富的可调控性是其独特于传统多孔材料的显著特征之一. 通过简单易行的方式调控组成构建金属有机框架的节点构型从而改变其拓扑堆积方式, 并研究其催化性能的变化, 这有助于深入理解催化反应的构效关系并为高效催化剂的开发提供指导. 本文以高稳定性的Hf-UiO-66作为研究对象, 合成了具有Hf₁₂节点的 hcp 构型UiO-66- hcp 以及具有Hf₆节点的 fcu 构型UiO-66- fcu , 其中 hcp 构型材料对苯胺选择性氧化至氧化偶氮苯的反应具有显著优于 fcu 构型材料的催化性能, 且具有优异的催化稳定性及底物拓展性. 因节点结构改变所致的拓扑构型差异显著影响了催化活性, 且性能差异适用于多种底物及网状化学同系物UiO-67, 其来源可能在于Hf₁₂及Hf₆节点中桥联 μ -OH的空间环境差异.

关键词 金属有机框架, 拓扑构型调控, 节点催化, 选择性氧化

1 引言

相较于传统多孔材料, 金属有机框架材料(metal-organic frameworks, MOFs)最为突出的优势之一就是其丰富的可调节性^[1-3]. 通过配位作用构建金属有机框架的金属或金属团簇以及配体均可从节点构型^[4]、配体连接性^[5]等方面进行调控, 从而调节MOFs材料的拓扑结构及孔道环境, 形成了“网状化学”(reticular chemistry)这一新兴研究领域^[6]. MOFs丰富的孔道结构可控

性也为其应用在高效调控选择性催化领域提供了参考思路^[7-10]. 其中, 由IV B族+4价金属M (M=Zr, Hf等)形成的M₆O₄(μ_3 -OH)₄团簇(简称M₆节点)可与多种多羧酸连接形成具有高稳定性的MOFs^[11-15], 并拥有丰富的构型调控性, 赋予了其作为催化材料的独特优势^[16]. 一般来说, 对M₆节点形成的MOFs的调控, 更多集中在对配体长度^[17]、连接性^[18]的调节上, 构成了基于M₆节点丰富的网状化学. 对M₆节点的拓扑构型调控及因自身拓扑构型变化所产生的不同连接结构的MOFs的合

引用格式: Yang C, Zhang Z, Zhao W, Tang Z. Modulating the node topology of metal-organic frameworks for boosting catalytic aniline oxidation. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 1712-1721, doi: 10.1360/SSC-2022-0090

成研究及催化构效性能研究还较为匮乏. 截至目前, 已有文献报道, 通过调节合成条件, 可得到由 M_6 节点通过6个 μ_2 -OH连接二聚而形成的 $M_{12}O_8(\mu_3-OH)_8(\mu_2-OH)_6$ (简称 M_{12} 节点)并与相同的配体形成拥有截然不同拓扑构型的MOFs材料^[19] (如与对苯二甲酸形成的具有面心立方 fcu 拓扑构型的 M_6 -UiO-66以及六方密堆积 hcp 拓扑构型的 M_{12} -UiO-66^[20-24]), 并研究了其作为催化剂或催化载体因拓扑构型差异而区别于相同配体与 M_6 形成的MOFs材料的性能. 这种差异往往来源于因拓扑构型变化导致的活性中心空间环境的变化^[25]或与邻近基团的相互作用^[26-28]. 例如, Lin等^[25]通过对三种含有不同拓扑构型Zr节点的MOFs进行后合成金属化, 制备了三种Co单位点催化剂, 其中 Zr_{12} 节点负载的Co单位点催化剂因活性中心周围具有更大的开放空间, 在芳香硝基化合物以及芳香氰基化合物的加氢反应中展现出优于其他两种催化剂的催化性能. 此外, Yang等^[26]利用 Zr_{12} 节点中 μ_2 -OH易于活化甲醇的特性以及相邻Zr开放位点的协同作用, 使含有 Zr_{12} 节点的UiO-66在催化环氧化物醇解开环反应中展现出优于含有 Zr_6 节点UiO-66的活性. 因此, 进一步深入研究调控节点拓扑构型与催化性能的构效关系对指导开发新型高性能催化剂具有重大意义.

研究将工业中廉价且来源广泛的苯胺选择性氧化为可被用于药物、染料等领域的具有高附加值的氧化产物, 如氧化偶氮苯、偶氮苯、亚硝基苯等高效催化剂, 既具有科学意义, 也拥有巨大产业价值^[29]. 数种产物中, 最具价值的是氧化偶氮苯, 因其具有介稳的N-N-O基元可作为导向基团被进一步修饰, 体现出独特的研究价值^[30,31]. 利用极性溶剂- H_2O_2 体系进行苯胺选择性氧化至氧化偶氮苯被认为是当前最有前景的方向之一^[32], 因其适用的氧化剂 H_2O_2 还原产物无害, 且相较于氧化剂 O_2 , 其反应条件较为温和^[33]. 当前已有多种异相催化剂被开发用于催化 H_2O_2 氧化苯胺至氧化偶氮苯, 如 $CuCr_2O_4$ ^[34]、 $Co/Silica$ ^[35]、 Ag/Fe_2O_3 ^[36]等, 但所使用的温度较高($50^\circ C$ 以上)^[37], 反应时间较长且产物选择性仍有待提升. 因此, 研究一类温和条件下高效催化苯胺氧化为氧化偶氮苯的异相催化剂仍迫在眉睫.

基于此, 本工作首先利用溶剂热法, 通过改变合成前体的配比, 调制合成了具有 Hf_{12} 节点的 Hf_{12} -UiO-66, 其具有六方密堆积的 hcp 拓扑构型, 以及具有面心立方

拓扑构型 fcu 的 Hf_6 节点 Hf_6 -UiO-66. 粉末X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱分析(FT-IR)等手段证实了两种拓扑构型材料的成功合成. 具有 hcp 构型的催化剂催化苯胺选择性氧化反应的性能明显优于同条件下的 fcu 构型催化剂. 可视化分析表明, 因拓扑构型变化导致的 μ -OH活性中心空间环境的改变可能是两种催化剂活性差异的来源.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

氯化铪($HfCl_4$, 99%)、4,4'-联苯二甲酸(H_2BPDC , $C_{14}H_{10}O_4$, 98%)购于ACROS公司(美国); 无水甲酸($HCOOH$, 98%)、苯胺(C_6H_7N , 99%)、亚硝基苯(C_6H_5NO , 97%)、氧化偶氮苯($C_{12}H_{10}N_2O$, 98%)从北京伊诺凯科技有限公司(中国)获得; 对苯二甲酸(H_2BDC , $C_8H_6O_4$, 99%)购于上海麦克林生化科技有限公司(中国); N,N' -二甲基甲酰胺(DMF, AR)、无水甲醇(AR)、丙酮(AR)购于北京现代东方科技发展有限公司(中国); 对三氟甲基苯胺($C_7H_6F_3N$, 99.9%)、吡啶(C_5H_5N , 99%)购于上海毕得医药科技有限公司(中国); 过氧化氢水溶液(H_2O_2 , 35 wt%)购于国药集团化学试剂有限公司(中国); 硝基苯($C_6H_5O_2N$, 99%)、偶氮苯($C_{12}H_{10}N_2$, 97%)以及二氧化铪(HfO_2 , 99.5%)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司(中国); 对甲基苯胺(C_7H_9N , 99%)、间甲基苯胺(C_7H_9N , 99%)、邻甲基苯胺(C_7H_9N , 99%)、对氟苯胺(C_6H_6FN , 99%)由安徽泽升科技有限公司(中国)提供. 用于实验的所有试剂使用前均未经过其他处理.

对样品的物相信息表征通过Rigaku D/MAX-TTRIII(CBO)型X-射线衍射仪(日本)完成, 使用Cu靶材, $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.15418\text{ nm}$, 工作电压为40 kV, 工作电流为300 mA; 对样品的形貌表征借助于Hitachi S-8220型扫描电子显微镜(SEM, 日本), 工作电压为10 kV; 样品的高角环形暗场像(HAADF-STEM)及对应的能量散射X射线元素分析(EDX mapping)通过FEI G2-F20 U-TWIN型透射电子显微镜(TEM, 美国)获得, 工作电压为200 kV, 工作电流4500 mA; 样品的傅里叶变换红外光谱(FT-IR)通过Bruker Spectrum One型红外光谱仪(美国)测得, 使用全反射模式, 测试波数范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$; 样品的热稳定性通过PerkinElmer Dia-

mond TG/DTA型差重/热重综合分析仪(美国)完成, 温度范围为35~700℃, 升温速率为10℃/min, 分析气氛为空气; 样品中金属元素的价态分析在赛默飞生产的ES-CALAB250Xi型X射线光电子能谱仪(美国)上完成; 样品的孔隙分析经由麦克公司的ASAP2420-4型比表面积及孔隙度分析仪(美国)测得, 测试前样品需在120℃下真空脱气12 h, 以除去样品孔道及表面吸附的分子; 对催化反应性能的检测在Shimadzu GC2014 plus型气相色谱仪(日本)上完成。

2.2 实验方法

2.2.1 Hf-66-hcp的合成

Hf-66-hcp的合成基于文献报道并有所调整^[20], 具体操作如下。称取768.8 mg HfCl₄固体以及398.4 mg H₂BDC固体, 将其分散于32 mL DMF中并通过超声混合均匀; 随后滴加12 mL无水甲酸和3.2 mL去离子水并进一步超声混合; 将澄清透明的混合液加入容积为100 mL的聚四氟乙烯内胆并转移至匹配的水热合成釜中, 将水热合成釜置于设置为150℃的鼓风烘箱中反应24 h; 将所得白色固体经离心后由DMF及丙酮彻底洗涤, 于80℃下真空干燥12 h, 得到白色粉末Hf-66-hcp。

2.2.2 Hf-66-fcu的合成

Hf-66-fcu的合成与Hf-66-hcp相似, 仅调整加入反应物与溶剂的量。具体地, 称取592 mg HfCl₄固体以及308 mg H₂BDC固体, 将其分散于50 mL DMF中并通过超声混合均匀; 随后滴加7 mL无水甲酸和0.1 mL去离子水并进一步超声混合; 将澄清透明的混合液加入容积为100 mL的聚四氟乙烯内胆并转移至匹配的水热合成釜中, 将水热合成釜置于设置为150℃的鼓风烘箱中反应24 h; 将所得白色固体经离心后由DMF及丙酮彻底洗涤, 于80℃下真空干燥12 h, 得到白色粉末Hf-66-fcu。

2.2.3 催化反应测试与评价

称取一定质量的催化剂样品(Hf-66-hcp及Hf-67-hcp为50 mg, Hf-66-fcu为55 mg, Hf-67-fcu为56 mg, 根据材料理论分子式计算), 超声分散于3 mL反应溶剂甲醇中并转移至15 mL厚壁耐压瓶中; 先后滴加165 μL过氧化氢水溶液及50 μL反应物(均为液态)至混合体系

中, 密封并于40℃下搅拌反应一定时间。反应完毕后, 产物通过离心得到并经气相色谱进行分析, 催化剂经DMF及丙酮洗涤并真空干燥后用于循环稳定性测试及其他表征。

2.2.4 反应位点位阻空间的可视化

利用一种线上工具SambVca Software (<https://www.molnuc.unisa.it/OMtools/sambvca2.1/index.html>)对Hf-66-hcp及Hf-66-fcu催化活性位点周围的位阻空间进行可视化^[38-40]。具体地, 分别以两种结构中μ₂-OH及μ₃-OH的O原子作为中心, 以过此O原子并于与其直接相连的Hf原子构成的平面(XY平面)相垂直的直线为Z轴, 可视化范围半径为9 Å, 位阻空间二维尺度大小通过测量节点的分子尺度确定。

3 结果与讨论

3.1 不同拓扑结构材料的制备与表征

文献报道^[20,26], 甲酸和水的加入有利于UiO-66合成过程中M₆节点向M₁₂节点的转变。通过控制合成条件中甲酸与水的加入量, 可选择性得到由Hf₁₂节点[Hf₁₂O₈(μ₃-OH)₈(μ₂-OH)₆]¹⁸⁺与对苯二甲酸配位连接形成的具有六方密堆积结构(hcp)的Hf-UiO-66, 简称为Hf-66-hcp, 以及由Hf₆节点[Hf₆O₄(μ₃-OH)₄]¹²⁺与对苯二甲酸配位连接形成的具有面心立方结构(fcu)的Hf-UiO-66, 简称为Hf-66-fcu。其中Hf₁₂节点可被认为是两个Hf₆节点通过6个μ₂-OH桥联形成^[24](图1a)。SEM图像显示, 相较于Hf-66-fcu的典型八面体形貌(图S1a, 补充材料), Hf-66-hcp呈现出类似盘状结构堆积体的形貌(图1b), 元素分布图表明两种样品中Hf、C、O均匀分布(图1c及图S1b)。粉末XRD测试进一步证明了两种材料的物相区别(图1d)。具体地, Hf-66-hcp的衍射图谱在2θ=4.8°、6.95°、7.35°处显示显著的六方密堆积特征峰, 对应材料的(002)、(100)及(101)晶面, 且实验结果与模拟图谱符合较好, 证明了Hf-66-hcp的成功合成。与此对应, Hf-66-fcu的衍射图谱在2θ=7.4°、8.5°处呈现特征峰, 对应面心立方结构的(111)及(200)晶面。衍射图谱的区别验证了两种材料因节点拓扑构型所导致的物相结构差异。为了进一步对两种材料的节点成分进行区别, 采用FT-IR图谱在吸收波数范围为3600~3800 cm⁻¹的区域分辨节点中的羟基构型^[41](图1e)。结

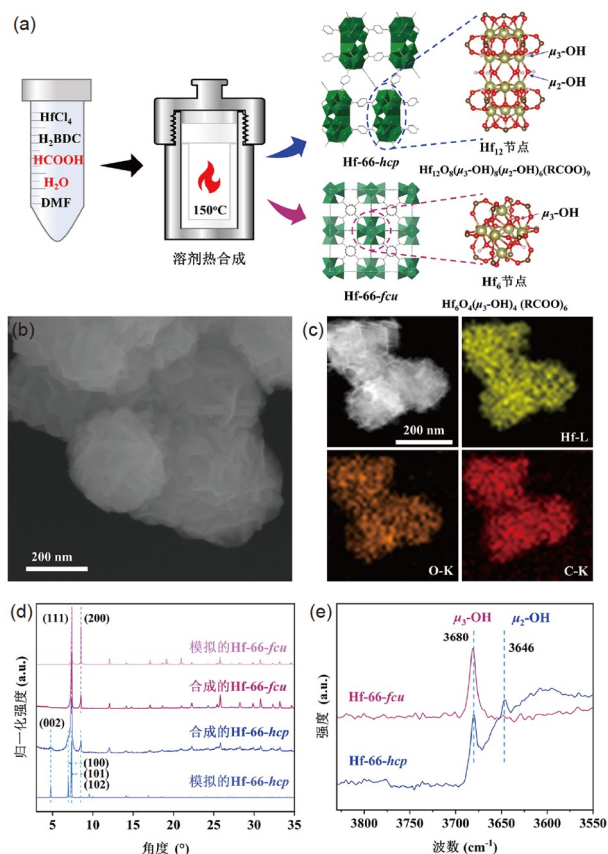


图 1 Hf-66-*hcp*及Hf-66-*fcu*的调制合成及表征。(a) 具有Hf₁₂节点、*hcp*拓扑构型的Hf-66-*hcp*以及具有Hf₆节点、*fcu*拓扑构型的Hf-66-*fcu*的合成示意图;(b) Hf-66-*hcp*的SEM照片;(c) Hf-66-*hcp*的HAADF-STEM照片及对应的元素分布图;(d) 实验所得Hf-66-*hcp*及Hf-66-*fcu*的粉末XRD图谱及模拟图谱;(e) Hf-66-*hcp*及Hf-66-*fcu*的FT-IR图谱(波数范围为3600~3800 cm⁻¹) (网络版彩图)

Figure 1 Modulated synthesis and characterizations of Hf-66-*hcp* and Hf-66-*fcu*. (a) Schematic illustration of the synthesis of Hf-66-*hcp* with Hf₁₂ node and Hf-66-*fcu* with Hf₆ node; (b) SEM image of Hf-66-*hcp*; (c) HAADF-STEM image and corresponding element mapping of Hf-66-*hcp*; (d) XRD patterns of as-synthesized Hf-66-*hcp* and Hf-66-*fcu*, with simulated patterns as references; (e) FT-IR spectra with the wavenumber range from 3600 to 3800 cm⁻¹ of Hf-66-*hcp* and Hf-66-*fcu* (color online).

果表明, Hf-66-*fcu*的FT-IR图谱在波数为3680 cm⁻¹处出现明显吸收峰, 对应μ₃-OH^[26,41], 而Hf-66-*hcp*的FT-IR图谱除了在波数为3680 cm⁻¹处出现对应于μ₃-OH的吸收峰外, 在低波数区的3646 cm⁻¹处附近出现一明显吸收峰, 该吸收峰可归属于因彼此靠近而形成氢键的6个μ₂-OH^[26,28,42]. 此结果表明, Hf-66-*hcp*的Hf₁₂节点中同时存在μ₃-OH和μ₂-OH两种羟基, 而Hf-66-*fcu*的Hf₆节点中仅存在μ₃-OH一种羟基, 此结果与两种节点的

理论结构相符^[1]. 结合XRD以及FT-IR的结果, 可以认为具有*hcp*和*fcu*拓扑的两种Hf-66被成功调制合成.

进一步地, 对Hf-66-*hcp*以及Hf-66-*fcu*的热稳定性进行表征(图S2), 两种样品的热重曲线图均显示出材料具有较好的热稳定性, 始于200℃附近的失重行为表明节点开始脱水^[43]. 根据材料的氮气吸脱附曲线计算得到了其BET比表面积及孔径分布(图S3和S4). 结果显示, Hf-66-*hcp*的比表面积为332.4 m²/g, 而Hf-66-*fcu*具有更高的比表面积(786.8 m²/g), 两者的差值可能来源于具有较高密度的Hf₁₂节点^[20].

将合成Hf-UiO-66过程中使用的对苯二甲酸替换为4,4'-联苯二甲酸并适当调整其他物质的投料, 可调制合成Hf-UiO-66的网状化学同系物Hf-67-*hcp*及Hf-67-*fcu* (补充材料S1和S2节). 形貌图像、元素分布、物相表征及孔结构测试可证实两种材料的成功制备(图S5~S9). 以上结果表明, 通过选择适当甲酸和水的加入量从而实现调控MOFs节点拓扑构型的方法具有普适性.

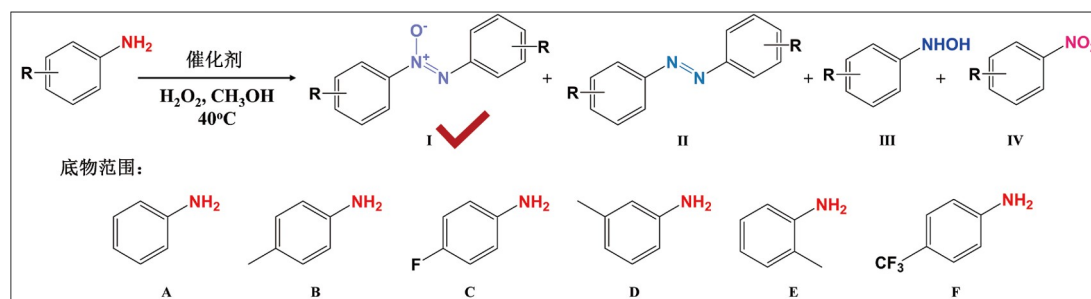
3.2 材料催化苯胺选择性氧化的性能评价

将廉价的苯胺在温和条件下氧化转化为具有高附加值的氧化偶氮苯产物具有重要的应用价值^[29]. 以H₂O₂作为氧化剂, 极性溶剂(如水、甲醇、乙腈等)作为溶剂的条件下开发用于苯胺高效催化氧化的催化剂被认为是一种颇具前景的方向^[32]. 本文选择甲醇为溶剂, H₂O₂为氧化剂, 研究了具有不同拓扑结构的Hf-UiO-66对于苯胺(A)催化氧化为氧化偶氮苯这一反应的催化性能(表1). 具体地, 苯胺在同时未加入催化剂及氧化剂的条件下无法反应(条目1), 而仅加入Hf-66-*hcp*反应依然无法进行(条目2), 表明反应中外加H₂O₂氧化剂的必要性. 当仅加入苯胺及H₂O₂时, 40℃下反应6 h, 底物转化率仅为6.39% (条目3); 加入Hf-66-*hcp*作为催化剂反应6 h, 苯胺的转化率可达96.4%, 对氧化偶氮苯的选择性为94.5%, 展现了Hf-66-*hcp*对苯胺选择性氧化优异的催化性能(条目4). 值得注意的是, 相同条件下Hf-66-*fcu*催化苯胺氧化, 转化率仅为60.6%, 转化至氧化偶氮苯产物的选择性仅为82.7%, 均远低于Hf-66-*hcp*的催化性能.

为了进一步验证具有不同拓扑构型的Hf-UiO-66的催化活性差异, 本文选取三种取代苯胺, 即对甲基苯胺(B)、对氟苯胺(C)以及间甲基苯胺(D)作为反应底

表 1 苯胺及部分取代苯胺的催化氧化性能测试

Table 1 Catalytic oxidation of aniline and substituted anilines under different conditions



条目	底物 ^{a)}	催化剂 ^{b)}	氧化剂 ^{c)}	反应时间(h)	苯胺转化率 ^{d)} (%)	转化至I选择性 ^{e)} (%)
1	A	无	无	6	0	0
2	A	Hf-66- <i>hcp</i>	无	6	0	0
3	A	无	H ₂ O ₂	6	6.39	0.59
4	A	Hf-66- <i>hcp</i>	H ₂ O ₂	6	96.4	94.5
5	A	Hf-66- <i>fcu</i>	H ₂ O ₂	6	60.6	82.7
6 ^{f)}	A	Hf-66- <i>hcp</i>	H ₂ O ₂	24	97.7	97.6
7	A	Hf-67- <i>hcp</i>	H ₂ O ₂	2	84.1	91.1
8	A	Hf-67- <i>fcu</i>	H ₂ O ₂	2	76.6	91.0
9	B	Hf-66- <i>hcp</i>	H ₂ O ₂	4	99.9	92.1
10	B	Hf-66- <i>fcu</i>	H ₂ O ₂	4	80.8	90.5
11	C	Hf-66- <i>hcp</i>	H ₂ O ₂	6	98.8	95.7
12	C	Hf-66- <i>fcu</i>	H ₂ O ₂	6	76.1	92.1
13	D	Hf-66- <i>hcp</i>	H ₂ O ₂	6	98.6	96.0
14	D	Hf-66- <i>fcu</i>	H ₂ O ₂	6	87.4	90.6
15	E	Hf-66- <i>hcp</i>	H ₂ O ₂	12	98.8	66.6
16	F	Hf-66- <i>hcp</i>	H ₂ O ₂	24	88.2	95.7

a) 底物用量: 50 μ L, 反应温度均为40 $^{\circ}$ C; b) 催化剂用量: Hf-66-*hcp*为50 mg, Hf-66-*fcu*为55 mg, Hf-67-*hcp*为50 mg, Hf-67-*fcu*为56 mg; c) 氧化剂用量: 165 μ L; d) 苯胺转化率基于GC得到, 按已转化为产物的物质的量计算。e) 产物I的选择性基于GC得到, 按已转化为产物I的苯胺的物质的量计算; f) 条目6为扩大规模反应, 苯胺用量为1 mL, 氧化剂用量为3.3 mL, 催化剂用量保持与条目4一致。

物(条目9~14)。相同条件下, 对于对甲基苯胺, Hf-66-*hcp*的催化底物转化率达到99.9%, 相应氧化偶氮苯产物的选择性为92.1%, 高于Hf-66-*fcu*对应的80.8%转化率及90.5%选择性; 对于对氟苯胺, 在Hf-66-*hcp*催化下转化率为98.8%, 相应氧化偶氮苯选择性为95.7%, 均高于76.1%及92.1%的Hf-66-*fcu*的催化性能; 同样地, 对于间甲基苯胺, Hf-66-*hcp*的催化转化率为98.6%, 目标产物选择性为96.0%, 分别高于Hf-66-*fcu*催化的底物87.4%转化率及目标产物90.6%的选择性。以上结果显示, 对苯胺及取代苯胺在甲醇溶剂、H₂O₂氧化剂条件下氧化至对应氧化偶氮苯的反应, Hf-66-*hcp*的催化性

能均高于Hf-66-*fcu*。

本文选取调制合成的Hf-UiO-66的网状化学同系物Hf-67-*hcp*及Hf-67-*fcu*作为催化剂探究与拓扑结构相关的催化性能区别的普适性。考虑到Hf-UiO-67相较于Hf-UiO-66具有更大的孔道结构(图S8和S9), 有助于底物的扩散从而促进反应进行^[15], 将反应时间降为2 h。催化结果表明, 相同条件下Hf-67-*hcp*的催化性能同样高于Hf-67-*fcu*的催化性能(条目7和8), 验证了此规律对网状化学同系物同样适用。

进一步验证Hf-66-*hcp*作为苯胺高效选择性氧化至氧化偶氮苯催化剂的优越性。在保持催化剂用量不

变的条件下, 将底物苯胺及 H_2O_2 的量扩大20倍, 40°C 下反应24 h, 苯胺的选择性高达97.7%, 氧化偶氮苯的选择性达到97.6%, 此规模放大反应展现了Hf-66-hcp的实际应用潜力(条目6). 此外, 对于邻甲基苯胺(E)以及对三氟甲基苯胺(F), 40°C 下分别反应12及24 h, Hf-66-hcp也展现出可观的催化活性, 邻甲基苯胺的转化率为98.8%, 对应氧化偶氮苯的选择性为66.6%, 对三氟甲基苯胺的转化率为88.2%, 产物选择性为95.7%, 邻甲基苯胺底物反应性较差的原因可能在于邻位甲基的位阻影响了反应的进行. 以上结果表明, Hf-66-hcp催化剂具有广泛的底物普适性.

稳定性是另一项评价催化性能的重要指标. 具体地, Hf-66-hcp反应三次循环, 其底物转化率、氧化偶氮苯选择性未见明显下降(图2a), 展现出一定的催化性能稳定性. 反应后Hf-66-hcp的物相结构、形貌、元素分布以及Hf金属的价态性质均未发生明显变化(图2b, 图S10和S11), 表明反应后Hf-66-hcp的组成结构均保持稳定. 值得一提的是, 反应后Hf-66-hcp的FT-IR图谱显示, 其节点中的羟基构型基本不变, $\mu_2\text{-OH}$ 得到了很好的保持(图2c).

3.3 Hf-66-hcp催化苯胺选择性氧化反应过程探究

为了更加深入地理解苯胺选择性催化氧化至氧化偶氮苯及其他副产物(包括偶氮苯II、亚硝基苯III、硝基苯IV)的反应过程, 本文首先研究了甲醇溶剂、 H_2O_2 氧化剂下Hf-66-hcp催化苯胺氧化的反应-时间过程, 以明确底物及产物在反应中的变化行为(图S12). 具体地, 40°C 反应温度下, 当反应时间为0.5 h时, 苯胺的转化率

为29.3%, 氧化偶氮苯的选择性为58.6%, 主要副产物为亚硝基苯, 其选择性为32.7%. 随着反应的进行, 氧化偶氮苯的选择性逐渐升高, 直至反应6 h时达到94.5%; 亚硝基苯的选择性逐渐降低, 至反应6 h时已低至4.07%; 而硝基苯、偶氮苯在反应中虽有生成, 但选择性均保持在较低水平. 反应-时间曲线表明, 催化过程中亚硝基苯很可能为中间体, 反应中先生成而后被消耗.

已有文献报道, 在极性溶剂与 H_2O_2 组成的氧化体系中, 苯胺氧化遵循以亚硝基苯为中间体的氧化偶联机理^[32,34,44]. 首先, 为了验证反应是否通过另一种常见路径苯胺自由基途径进行, 在保持其他条件不变的情况下加入自由基捕获剂2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT). 催化结果表明, 加入BHT后反应结果并未出现显著区别(补充材料, 表S1, 条目1), 证实了反应未经自由基途径进行. 进一步地, 为了验证Hf-66-hcp的催化反应机理并理清各种产物的生成来源, 首先选择由苯胺氧化至亚硝基苯的中间物种苯基羟胺作反应物, 在Hf-66-hcp催化, 40°C 下反应2 h, 反应物完全转化, 且氧化偶氮苯选择性为98.2%, 其余痕量产物为偶氮苯(表S1, 条目2), 以等量的羟基苯胺与亚硝基苯在无催化剂、无氧化剂的条件下反应2 h, 羟基苯胺完全转化, 氧化偶氮苯选择性超过99%, 其余痕量产物为偶氮苯(表S1, 条目3). 以上结果表明, 反应中苯胺先在催化剂催化下被氧化为不稳定的羟基苯胺中间体(步骤一, 示意图1), 随后羟基苯胺可被进一步氧化为亚硝基苯(步骤二, 示意图1), 亚硝基苯与未反应的羟基苯胺迅速发生缩合生成氧化偶氮苯并伴有少量偶氮苯生成(步骤

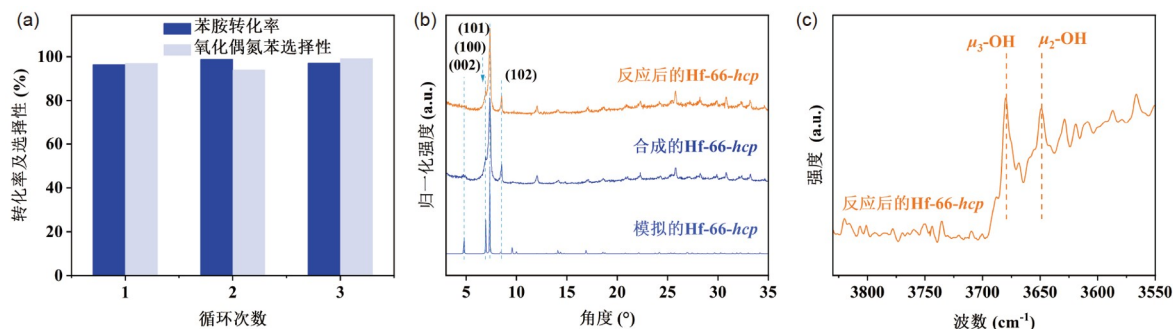


图2 Hf-66-hcp的催化稳定性表征. (a) Hf-66-hcp催化苯胺氧化至氧化偶氮苯的催化性能循环性测试; (b) 反应前后Hf-66-hcp的粉末XRD图谱及模拟图谱; (c) 反应后Hf-66-hcp的FT-IR图谱(波数范围为 $3600\sim 3800\text{ cm}^{-1}$) (网络版彩图)

Figure 2 Catalytic stability of Hf-66-hcp. (a) Recycling tests of aniline oxidation to azoxybenzene catalyzed by Hf-66-hcp; (b) XRD patterns of as-synthesized and used Hf-66-hcp, with simulated patterns as references; (c) FT-IR spectra with the wavenumber range from $3600\text{ to }3800\text{ cm}^{-1}$ of used Hf-66-hcp (color online).

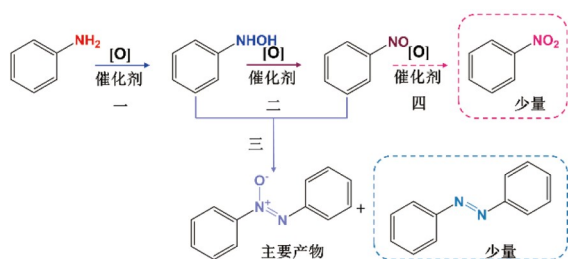


示意图 1 甲醇- H_2O_2 体系下Hf-66-*hcp*催化苯胺氧化为氧化偶氮苯的可能反应路径(网络版彩图)

Scheme 1 Proposed reaction route for oxidation of aniline to azoxybenzene catalyzed by Hf-66-*hcp* under the methanol- H_2O_2 system (color online).

三, 示意图1)。另外, 以亚硝基苯作为反应底物, 在Hf-66-*hcp*与氧化剂存在的条件下反应, 硝基苯是唯一氧化产物(表S1, 条目4), 表明反应产物中的硝基苯来源于亚硝基苯的过度氧化(步骤四, 示意图1)。

3.4 不同拓扑结构Hf-UiO-66催化性能差异来源的探究

上述部分表明, 在甲醇- H_2O_2 体系下, 苯胺催化氧化遵循亚硝基苯中间体机理, 且催化结果表明具有*hcp*拓扑构型的Hf-UiO-66的催化性能胜于具有*fcu*拓扑构型的Hf-UiO-66。对两种材料中Hf金属中心的价态进行表征, X-射线光电电子能谱(XPS)的结果显示, Hf-66-*hcp*与Hf-66-*fcu*中, 对应于Hf的 $4f_{5/2}$ 及 $4f_{7/2}$ 轨道的结合能为19.25及17.60 eV, 体现出+4价的特征, 峰的位置未见明显区别, 表明两种材料中Hf的正价态相似, 路易斯酸性没有明显区别(图S13)。此外, 为了探究节点金属Hf的路易斯酸性是否对反应有显著影响, 本文采用 HfO_2 作为催化剂(图S14~S17), 在相同条件下催化苯胺氧化, 苯胺转化率仅为10.9%, 仅略高于不加催化剂的反应条件(表S2, 条目1、2)。此前有文献报道, 在Hf的路易斯酸催化体系中加入吡啶分子作为碱可抑制催化活性^[45~47]。因此进一步地, 在Hf-66-*hcp*催化苯胺氧化的过程中, 加入50 μL 吡啶, 其催化结果显示, 苯胺转化率为93.8%, 氧化偶氮苯选择性为94.6% (表S2 条目3~5), 催化性能未有显著降低, 表明节点中Hf的路易斯酸性位点对反应活性无明显影响。以上结果证实, Hf-66-*hcp*及Hf-66-*fcu*的催化性能差异并非来源于路易斯酸。

IV B族+4价金属(Zr、Hf)化合物在极性溶剂- H_2O_2 氧化体系下的催化氧化反应中, 与金属相连的桥式羟基 $\mu\text{-OH}$ 被认为是活化 H_2O_2 的反应位点^[32,48], 在反

应中由 $\text{M}(\text{OH})\text{-M}$ 转变为 $\text{M}(\text{OOH})\text{-M}$ 并作为氧化底物的活性物种^[49], 已有文献报道, 在UiO-66(Zr)用于催化 H_2O_2 氧化环己烯的反应中, 相邻的 $\mu\text{-OH}$ 可被活化为 Zr-O-O-Zr 以促进环己烯高选择性氧化至氧化环己烯及二羟基环己烷^[50]。此外, 在含Zr、Hf的杂多酸体系中, 也被证实存在 M-O-O-M 结构可催化硫醚等物质的氧化^[51,52]。因此, Hf-UiO-66中存在的 $\mu\text{-OH}$ 可能是苯胺催化氧化反应的活性中心, 此推测也可通过不含有 $\mu\text{-OH}$ 的 HfO_2 具有低的催化性能得到验证(表S2, 条目1, 图S18)。遗憾的是, 由于 H_2O_2 与Hf节点形成活性物种的高反应性, 目前未通过光谱学手段直接观测到活性物种的信号。

考虑到Hf-66-*hcp*及Hf-66-*fcu*的拓扑构型差异来源于其节点结构的变化, Hf-66-*hcp*的 Hf_{12} 节点同时具

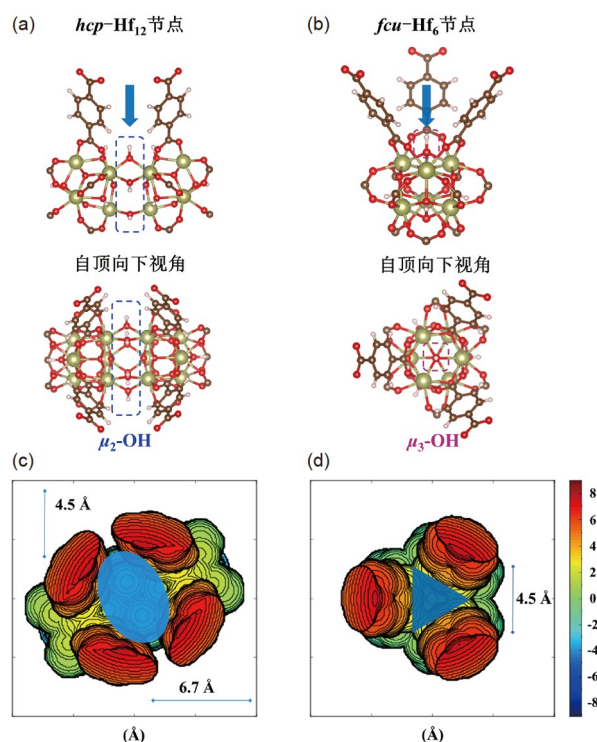


图 3 Hf-66-*hcp*及Hf-66-*fcu*的节点结构及 $\mu\text{-OH}$ 的位阻环境可视化。(a) Hf_{12} 节点结构在Hf-66-*hcp*, 以 $\mu\text{-OH}$ 站立在蓝色圆圈内; (b) Hf_6 节点结构在Hf-66-*fcu*, 以 $\mu\text{-OH}$ 站立在红色圆圈内; (c) $\mu_2\text{-OH}$ 位阻环境可视化; (d) $\mu_3\text{-OH}$ 位阻环境可视化(网络版彩图)

Figure 3 Node structures and visualization of steric environments of $\mu\text{-OH}$ in Hf-66-*hcp* and Hf-66-*fcu*. (a) Hf_{12} node structure in Hf-66-*hcp*, with $\mu\text{-OH}$ standing in the blue circle; (b) Hf_6 node structure in Hf-66-*fcu*, with $\mu\text{-OH}$ standing in the red circle; (c) visualization of the steric environment of $\mu_2\text{-OH}$; (d) visualization of the steric environment of $\mu_3\text{-OH}$ (color online).

有 μ_3 -OH及 μ_2 -OH, 而Hf-66-*fcu*的Hf₆节点仅具有 μ_3 -OH. 因此, 通过研究*hcp*及*fcu*两种拓扑构型下, 节点中 μ_3 -OH及 μ_2 -OH的空间环境区别, 以探究其活性差异的来源. 具体地, 将结构优化后的Hf₁₂及Hf₆节点^[40,42]通过SambVcar工具进行可视化, 节点仅保留与 μ -OH相连的Hf所配位的BDC配体(图3a, b). 其结果表明, 对于Hf-66-*hcp*内Hf₁₂节点中的 μ_2 -OH, 其周围存在一个近似于椭圆的空腔, 长轴为6.7 Å, 短轴为4.5 Å (图3c); 而对*fcu*拓扑构型中的节点 μ_3 -OH, 其周围的三角形空腔边长仅为4.5 Å (图3d), 因而位阻较大, 不利于底物苯胺分子(分子尺寸为5.8 Å×4.3 Å, 图S20)的传质与反应. 以上结果表明, 拓扑结构的变化影响催化活性中心的空间环境, 这可能是其催化性能差异的原由^[25].

4 结论

本文利用简便的调制合成法合成了由两种不同结

构节点Hf₁₂及Hf₆构成的具有不同拓扑构型的金属有机框架Hf-UiO-66材料, Hf-66-*hcp*及Hf-66-*fcu*. 将两种不同拓扑的材料用于催化甲醇-H₂O₂体系下苯胺选择性氧化至氧化偶氮苯的反应, Hf-66-*hcp*显示出优于Hf-66-*fcu*的催化性能, 且此规律可拓展至部分取代苯胺, 并对Hf-UiO-66的网状化学同系物Hf-UiO-67同样适用. Hf-66-*hcp*具有优异的催化稳定性和底物扩展性, 展现出一定的规模应用潜力. 对反应过程的研究表明, 苯胺至氧化偶氮苯的反应符合亚硝基苯中间体机理. 对Hf₁₂和Hf₆节点的空间环境分析表明, Hf₁₂节点中 μ_2 -OH周围的空腔尺寸相较于Hf₆节点中的 μ_3 -OH更大, 有利于底物传质并与 μ -OH活性中心发生反应, 从而产生更优越的催化性能. 本工作有望对进一步深入研究MOFs中因节点构型变化所导致的连接性和拓扑结构变化所带来的对活性中心空间环境的调控以及对相应催化性能的影响提供新的参考, 并对用于苯胺选择性氧化的多孔催化剂的研究提供新的思路.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Ma C, Zheng L, Wang G, Guo J, Li L, He Q, Chen Y, Zhang H. *Aggregate*, 2022, 3: e145
- Jia S, Xiao X, Li Q, Li Y, Duan Z, Li Y, Li X, Lin Z, Zhao Y, Huang W. *Inorg Chem*, 2019, 58: 12748–12755
- Kirchon A, Li J, Xia F, Day GS, Becker B, Chen W, Sue HJ, Fang Y, Zhou HC. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 12425–12430
- Firth FCN, Gaultois MW, Wu Y, Stratford JM, Keeble DS, Grey CP, Cliffe MJ. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 19668–19683
- Feng X, Song Y, Lin W. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 8184–8192
- Furukawa H, Cordova KE, O’Keeffe M, Yaghi OM. *Science*, 2013, 341: 974–985
- Wang Q, Astruc D. *Chem Rev*, 2020, 120: 1438–1511
- Xiao JD, Li DD, Jiang HL. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 1058–1075 [肖娟定, 李丹丹, 江海龙. 中国科学: 化学, 2018, 48: 1058–1075]
- Zhang B, Zhang H, Yue C, Zhao S, Zhao Z. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 165–174 [张百明, 张航, 岳晨阳, 赵思思, 赵震. 中国科学: 化学, 2021, 51: 165–174]
- Zhang J, Liu W, Wang B, Liu J. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 231–242 [张鉴泽, 刘文贤, 王兵庆, 刘军枫. 中国科学: 化学, 2018, 48: 231–242]
- Howarth AJ, Liu Y, Li P, Li Z, Wang TC, Hupp JT, Farha OK. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 15018
- Wang S, Chen L, Wahiduzzaman M, Tissot A, Zhou L, Ibarra IA, Gutiérrez-Alejandre A, Lee JS, Chang JS, Liu Z, Marrot J, Shepard W, Maurin G, Xu Q, Serre C. *Matter*, 2021, 4: 182–194
- Liu Q, Song Y, Ma Y, Zhou Y, Cong H, Wang C, Wu J, Hu G, O’Keeffe M, Deng H. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 488–496
- Furukawa H, Gándara F, Zhang YB, Jiang J, Queen WL, Hudson MR, Yaghi OM. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 4369–4381
- Cavka JH, Jakobsen S, Olsbye U, Guillou N, Lamberti C, Bordiga S, Lillerud KP. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 13850–13851
- Zhou TY, Auer B, Lee SJ, Telfer SG. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 1577–1582
- Winarta J, Shan B, McIntyre SM, Ye L, Wang C, Liu J, Mu B. *Cryst Growth Des*, 2020, 20: 1347–1362
- Yang L, Cai P, Zhang L, Xu X, Yakovenko AA, Wang Q, Pang J, Yuan S, Zou X, Huang N, Huang Z, Zhou HC. *J Am Chem Soc*, 2021, 143:

12129–12137

- 19 Lan G, Quan Y, Wang M, Nash GT, You E, Song Y, Veroneau SS, Jiang X, Lin W. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 15767–15772
- 20 Firth FCN, Cliffe MJ, Vulpe D, Aragoes-Anglada M, Moghadam PZ, Fairen-Jimenez D, Slater B, Grey CP. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 7459–7469
- 21 Ermer M, Mehler J, Kriesten M, Avadhut YS, Schulz PS, Hartmann M. *Dalton Trans*, 2018, 47: 14426–14430
- 22 Cliffe MJ, Castillo-Martínez E, Wu Y, Lee J, Forse AC, Firth FCN, Moghadam PZ, Fairen-Jimenez D, Gaultois MW, Hill JA, Magdysyuk OV, Slater B, Goodwin AL, Grey CP. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 5397–5404
- 23 Moll B, Müller T, Schlüsener C, Schmitz A, Brandt P, Öztürk S, Janiak C. *Mater Adv*, 2021, 2: 804–812
- 24 Waitschat S, Reinsch H, Arpacioğlu M, Stock N. *CrystEngComm*, 2018, 20: 5108–5111
- 25 Ji P, Manna K, Lin Z, Feng X, Urban A, Song Y, Lin W. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 7004–7011
- 26 Chen X, Lyu Y, Wang Z, Qiao X, Gates BC, Yang D. *ACS Catal*, 2020, 10: 2906–2914
- 27 An B, Li Z, Song Y, Zhang J, Zeng L, Wang C, Lin W. *Nat Catal*, 2019, 2: 709–717
- 28 Xiao Y, Han L, Zhang L, Gates BC, Yang D. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12: 6085–6089
- 29 Adam W, Krebs O. *Chem Rev*, 2003, 103: 4131–4146
- 30 Zhang D, Cui X, Yang F, Zhang Q, Zhu Y, Wu Y. *Org Chem Front*, 2015, 2: 951–955
- 31 Li H, Li P, Zhao Q, Wang L. *Chem Commun*, 2013, 49: 9170–9172
- 32 Qin J, Long Y, Sun F, Zhou PP, Wang WD, Luo N, Ma J. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202112907
- 33 Abdessamad G, Avelino C, Hermenegildo G. *Science*, 2008, 322: 1661–1664
- 34 Acharyya SS, Ghosh S, Bal R. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, 2: 584–589
- 35 Chang CF, Liu ST. *J Mol Catal A-Chem*, 2009, 299: 121–126
- 36 Paul B, Sharma SK, Adak S, Khatun R, Singh G, Das D, Joshi V, Bhandari S, Dhar SS, Bal R. *New J Chem*, 2019, 43: 8911–8918
- 37 Han S, Cheng Y, Liu S, Tao C, Wang A, Wei W, Yu H, Wei Y. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 6382–6385
- 38 Falivene L, Credendino R, Poater A, Petta A, Serra L, Oliva R, Scarano V, Cavallo L. *Organometallics*, 2016, 35: 2286–2293
- 39 Falivene L, Cao Z, Petta A, Serra L, Poater A, Oliva R, Scarano V, Cavallo L. *Nat Chem*, 2019, 11: 872–879
- 40 Momma K, Izumi F. *J Appl Crystlogr*, 2011, 44: 1272–1276
- 41 Wei R, Gaggioli CA, Li G, Islamoglu T, Zhang Z, Yu P, Farha OK, Cramer CJ, Gagliardi L, Yang D, Gates BC. *Chem Mater*, 2019, 31: 1655–1663
- 42 Momeni MR, Cramer CJ. *Chem Mater*, 2018, 30: 4432–4439
- 43 Valenzano L, Civalieri B, Chavan S, Bordiga S, Nilsen MH, Jakobsen S, Lillerud KP, Lamberti C. *Chem Mater*, 2011, 23: 1700–1718
- 44 Lima ALD, Batalha DC, Fajardo HV, Rodrigues JL, Pereira MC, Silva AC. *Catal Today*, 2020, 344: 118–123
- 45 Kumar S, Devi MM, Kansal SK, Saravanamurugan S. *Catal Sci Technol*, 2020, 10: 7016–7026
- 46 Li H, Yang T, Fang Z. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 227: 79–89
- 47 Zhou S, Dai F, Chen Y, Dang C, Zhang C, Liu D, Qi H. *Green Chem*, 2019, 21: 1421–1431
- 48 Zalomaeva OV, Evtushok VY, Ivanchikova ID, Glazneva TS, Chesalov YA, Larionov KP, Skobelev IY, Kholdeeva OA. *Inorg Chem*, 2020, 59: 10634–10649
- 49 Limvorapitux R, Chen H, Mendonca ML, Liu M, Snurr RQ, Nguyen SBT. *Catal Sci Technol*, 2019, 9: 327–335
- 50 Maksimchuk NV, Lee JS, Solovyeva MV, Cho KH, Shmakov AN, Chesalov YA, Chang JS, Kholdeeva OA. *ACS Catal*, 2019, 9: 9699–9704
- 51 Mal SS, Nsouli NH, Carraro M, Sartorel A, Scorrano G, Oelrich H, Walder L, Bonchio M, Kortz U. *Inorg Chem*, 2010, 49: 7–9
- 52 Bassil BS, Mal SS, Dickman MH, Kortz U, Oelrich H, Walder L. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 6696–6697

Modulating the node topology of metal-organic frameworks for boosting catalytic aniline oxidation

Caoyu Yang^{1,2†}, Zhaoyang Zhang^{1,3†}, Wenshi Zhao^{1,2}, Zhiyong Tang^{1,2*}

¹ CAS Key Laboratory of Nanosystem and Hierarchical Fabrication, CAS Center for Excellence in Nanoscience, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China

² School of Nanoscience and Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

³ College of Materials Sciences and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

†These authors contributed equally to this work.

*Corresponding author (email: zytang@nanoctr.cn)

Abstract: Topological tunability on metal-organic frameworks (MOFs) is one of the most distinguished features of them from traditional porous materials. Modulating the conformation of metal nodes for constructing MOFs to control the topology *via* facile methods, and the further performance regulation are beneficial for deep understanding of structure-property relationships and directions for developing high-performance catalysts. Herein, we demonstrate the synthesis of Hf-UiO-66 with Hf₁₂ node and *hcp* topology, as well as Hf-UiO-66 with Hf₆ node and *fcu* topology. The Hf-UiO-66 with *hcp* topology presents much higher performance than its *fcu* counterpart, along with high stability and broad substrates scope. The topological difference induced by the change of node structure considerably affects catalytic performance, which can be extended to other substrates and the iso-reticular UiO-67. The discrepancy may originate from the different steric environments between the μ -OH in Hf₁₂ and Hf₆ nodes.

Keywords: metal-organic frameworks, topology modulation, node catalysis, selective oxidation

doi: [10.1360/SSC-2022-0090](https://doi.org/10.1360/SSC-2022-0090)