

Y 沸石和多级孔 Y 沸石封装 CuPhen 配合物催化性能的比较

王红燕 赵彦鹏 吕文苗 路宁悦 史秀锋 范彬彬* 李瑞丰

(太原理工大学化学化工学院,太原 030024)

摘要: 选用常规 Y 沸石和经后处理法制备的多级孔 Y 沸石为主体,采用自由配体法将铜菲咯啉(CuPhen)配合物封装在不同 Y 沸石中,制备了 CuPhen/Y 复合催化材料。采用 X 射线衍射、TEM、紫外-可见光谱、N₂ 吸附-脱附、ICP 和 TG 等手段对所制备复合催化材料的物化性质进行了较为详细的表征,并对封装在不同 Y 沸石主体中的铜配合物在不同尺寸大小反应底物中的催化氧化性能进行了比较研究。结果表明,在以双氧水为氧化剂的反应体系中,封装于多级孔 Y 沸石中的铜配合物在不同环烷烃氧化反应中的催化活性均高于封装在常规 Y 沸石中的催化活性,体现出多级孔 Y 沸石更为优越的主体性能。此外,同封装于常规 Y 沸石中的铜配合物一样,封装在多级孔 Y 沸石主体中的金属配合物催化剂也具有较好的稳定性。

关键词: 多级孔 Y 沸石; 金属配合物; 催化氧化; 封装

中图分类号: O641 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2018)03-0483-07

DOI: 10.11862/CJIC.2018.061

Comparison on Catalytic Performance of 1,10-Phenanthroline Cu(II) Complexes Encapsulated in Zeolite-Y and Hierarchical Zeolite-Y

WANG Hong-Yan ZHAO Yan-Peng LÜ Wen-Miao LU Ning-Yue

SHI Xiu-Feng FAN Bin-Bin* LI Rui-Feng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: 1,10-phenanthroline Cu(II) complexes (CuPhen) were successfully encapsulated in the cavities of conventional zeolite-Y and hierarchical zeolite-Y hosts obtained via post-treatment by the flexible ligand method. The physicochemical properties of the prepared hybrids were characterized by X-ray diffraction, TEM, Fourier transform infrared spectroscopy, Ultraviolet-visible spectroscopy and N₂ adsorption-desorption. A comparative study on the catalytic performances of the Cu complexes encapsulated in the different zeolite-Y hosts was carried out with different substrates. The results show that the hierarchical zeolite-Y exhibits superior host performance to the conventional zeolite-Y, and Cu complexes encapsulated in hierarchical zeolite-Y has higher catalytic activities in various cycloalkane oxidation reactions than those in the conventional zeolite-Y using H₂O₂ as the oxidant. In addition, Cu complexes encapsulated in the hierarchical zeolite-Y exhibits the same stability and reusability as those in the conventional zeolite-Y.

Keywords: hierarchical Y zeolites; metal complexes; encapsulation; catalytic oxidation

将具有良好催化性能的金属配合物封装于分子筛主体中是均相催化多相化和制备无机模拟仿生酶的一条重要途径。金属配合物/分子筛复合材料

作为催化剂具有反应条件温和、反应活性和选择性高、产物易于分离、可重复使用等特点,同时还具有位分离和择形效应等独特的优越性^[1-2]。金属配合物/

收稿日期:2017-05-27。收修改稿日期:2017-11-28。

国家自然科学基金(No.21576177)和山西省应用基础研究项目(No.201701D221044)资助。

*通信联系人。E-mail:fanbinbin@tyut.edu.cn

分子筛复合材料的催化性能不仅取决于金属配合物的性质,而且与主体材料的性质密切相关。当前,所选用的主体材料主要为 Y 沸石。这一选择同 Y 沸石所具有的结构特征密切相关,即其较大的超笼(1.3 nm)可为金属配合物的封装提供空间,而其较小的孔口尺寸(0.74 nm)可起到立体限制作用防止封装于分子筛笼中的配合物逃逸。虽然传统的 Y 沸石结构特征在金属配合物/分子筛复合材料的制备上显示出独特的优势,但同其它微孔沸石一样存在分子传递速率有限、扩散阻力较大、扩散路径较长及活性中心有效利用率较低的问题^[3]。为了克服这一局限,近年来人们开展了多级孔沸石,即在沸石中引入介孔的研究工作^[4-8],结果表明沸石中引入介孔可有效调变沸石的孔道结构,不仅能改变客体分子的扩散路径,加快其扩散速率,且二次介孔的出现提高了沸石表面活性位的有效利用率,从而改善沸石材料的催化性能。但目前尚未有以多级孔 Y 沸石为主体来制备金属配合物/分子筛复合材料的相关研究报道。

多级孔 Y 沸石可采用多种方式进行制备,例如:采用软硬模板法或后处理法等^[9]。近年来 Verboekend 等^[9]报道了一种新型的将常规 Y 沸石经 H₄EDTA-NaOH-Na₂H₂EDTA 分步后处理来制备多级孔 Y 沸石的方法。这一方法不仅可有效在 Y 沸石中引入介孔,而且还可保持原有 Y 沸石的 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 的比值和结晶度。另外,所引入的介孔同沸石晶体的外表面相通,具有良好的连通性。采用这种方法制备的多级孔 Y 沸石已在作为费托合成催化剂载体及碱催化剂载体等方面显示出一定的优越性^[9]。本文采用这一后处理法制备了具有不同介孔体积和介孔面积的 Y 沸石,以 1,10-菲咯啉(Phen)为配体,通过自由配体法将 CuPhen 分别封装于常规 Y 沸石和多级孔 Y 沸石中,制备了不同的复合催化材料,并对封装在不同 Y 沸石主体中的铜配合物在不同动力学直径的反应底物中的催化氧化性能进行了比较研究,以期通过本研究揭示多级孔沸石的优越性,为制备和设计具有优良催化性能的金属配合物/沸石复合材料提供新的思路和方法。

1 实验部分

1.1 样品的制备

1.1.1 多级孔 Y 沸石的制备

常规 Y 沸石的制备:在室温下将 2.2 g 铝酸钠

和 7.5 g 氢氧化钠溶于 30 mL 去离子水中,溶解澄清后,逐滴加入 20.7 mL 水玻璃,搅拌均匀,于室温下过夜老化,所形成的凝胶作为导向剂备用。将 3.0 g 铝酸钠溶于 20 mL 去离子水中,加入 3 mL 导向剂,搅拌混合均匀后,逐滴加入 10 mL 水玻璃,搅拌 1 h 后装釜,于 90 °C 晶化 24 h。将所得产物用去离子水洗涤至中性,于 80 °C 干燥后,得常规 Y 沸石,其粒径约为 1 μm。

采用文献所报道的后合成处理法制备多级孔 Y 沸石^[9-10]。具体步骤为将 1 g 自制常规 Y 沸石($n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=2.4$)加入到 15 mL 0.11 mol·L⁻¹ 的 H₄EDTA 悬浊液中进行酸处理,于 100 °C 搅拌 6 h,经去离子水充分洗涤、干燥后,得到 Y-DA;将上述 Y-DA 样品再加入到 0.05 或 0.2 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液中进行碱处理,于 65 °C 搅拌 30 min,固体产物经去离子水充分洗涤、干燥后,得到 Y-DA-AT 样品;用 0.11 mol·L⁻¹ 的 Na₂H₂EDTA 溶液对 Y-DA-AT 样品进行酸洗后,再经去离子水洗涤和干燥后,得所需样品,分别记为 Y-0.05M 和 Y-0.2M。

1.1.2 催化剂的制备

采用自由配体法将金属配合物封装于具有不同孔结构的 Y 沸石中。具体过程如下:将 0.06 g 的 CuCl₂·2H₂O 溶于 40 mL 去离子水中,加入 2.0 g 沸石(Z=Y, Y-0.05M, Y-0.2M),在室温下连续搅拌 24 h,经去离子水充分洗涤、过滤和干燥,得到 Cu/Z(Z=Y, Y-0.05M, Y-0.2M),其中 Cu 含量为 1.0%(w/w);将 0.4 g 1,10-菲咯啉溶于 20 mL 无水乙醇中,再将 1.0 g 所制备的 Cu/Z 样品加入到乙醇溶液中,将该混合物在室温下搅拌 24 h,将过滤所得固体产物用乙醇抽提至抽提液无色,经干燥得到催化剂样品,记为 CuPhen/Z(Z=Y, Y-0.05M, Y-0.2M)。

1.2 样品表征

X 射线衍射(XRD)测试采用 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪, Ni 滤波, Cu Kα 靶($\lambda=0.15418$ nm), 石墨单色器, 电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描范围 5°~45°, 扫描速度 8°·min⁻¹。透射电镜(TEM)表征使用 JEOL JEM-2100F 型透射电镜, 工作电压为 200 kV。红外光谱(FT-IR)测试采用 SHIMADZU FT-IR-Affinity-1 型红外光谱仪。测定样品采用 KBr 粉末压片制备,以空气为背景室温扫描,在 4000~400 cm⁻¹ 范围内记录样品的骨架振动红外吸收峰,扫描次数 36 次。紫外-可见光谱(UV-Vis)测试在 Varian Australia Pty Ltd 公司 Cary-300 型紫外-可见光谱仪

上进行。低温 N_2 吸附-脱附测试采用美国 NOVA1200 型吸附仪,用 BET 和 BJH 模型计算样品的比表面积和孔径分布,测试前样品经 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 真空活化 3 h。金属离子含量测定采用美国热电公司 IRIS Intrepid II 型电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)仪。热重(TG)测试在德国 NETZSCH STA 449 F3 型热分析仪上进行,测试条件:常压,空气流量为 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,样品量为 10 mg,温度区间为 $25\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.3 催化评价

采用环烷烃氧化反应对催化剂的催化性能进行考察。反应在带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中进行,依次将 50 mg 催化剂、5 mL 乙腈溶剂、9.3 mmol 反应底物和 10 mmol 氧化剂 $H_2O_2(30\%(w/w))$ 加入反应釜中,混合均匀,在一定温度的恒温磁力搅拌器中反应一定的时间。反应结束后的产物经离心分离后,使用 GC-7890F 型气相色谱仪进行定量分析,氢火焰检测器(FID),聚乙二醇(PEG)毛细管柱($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$),内标为氯苯,色谱柱温 $120\text{ }^\circ\text{C}$,进样口和检测器温度均为 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同样品的表征

在后处理法制备多级孔 Y 沸石的过程中,通过改变碱处理中 NaOH 的浓度,得到一系列 Y 沸石样品。从不同的 Y 沸石主体及其对应的 CuPhen/Z 的 XRD 图中可看出(附图 1),Y 沸石母体、经后处理所得到的 Y-0.05M 和 Y-0.2M 及所有 CuPhen/Z 样品均显示了 Y 沸石的特征衍射峰,且没有其他晶相出现,说明后处理过程、铜离子交换、配合物形成及抽提过程均未影响 Y 沸石的骨架结构。同 Y 沸石主体相比,所制 CuPhen/Z 样品在 $2\theta=10^\circ$ 处的衍射峰强度 I_{220} 和 $2\theta=12^\circ$ 处 I_{311} 的相对强度之比 I_{220}/I_{311} 均有所减弱,两衍射峰相对强度的变化与随机配位自由离子在沸石中 II 和 I' 位的再分布有关^[1],这是大尺寸过渡金属配合物封装于 Y 沸石超笼中的典型现象^[2],说明 CuPhen 配合物被成功封装在具有不同孔结构的 Y 沸石超笼中。这可从 FT-IR、UV-Vis 和 N_2 吸附表征中得到进一步证明。

图 1 是不同样品的 FT-IR 图。从图中可看到各样品均在 560 、 686 、 $1\ 024$ 和 $1\ 635\text{ cm}^{-1}$ 处出现了表征 Y 沸石骨架振动的特征吸收峰^[3],表明各样品都很好地保持了 Y 沸石的骨架结构。同 Y 沸石样品相

比,CuPhen/Y 和 CuPhen/Y-0.2M,均在 $1\ 638\text{ cm}^{-1}$ 处出现了归属于菲咯啉中的 C=C 键和在 $1\ 430$ 及 $1\ 521\text{ cm}^{-1}$ 处出现了归属于菲咯啉中 C=N 键振动的吸收峰^[4],表明通过自由配体法可将 CuPhen 封装在不同 Y 沸石中。

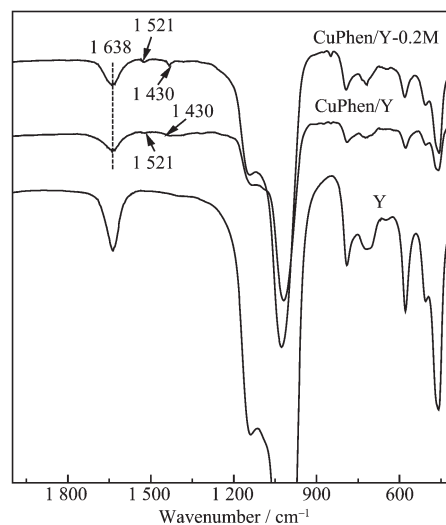


图 1 不同样品的 FT-IR 图

Fig.1 FT-IR spectra of the different samples

图 2 是不同样品的 UV-Vis 图。由图 2 可见,Y 在可见光区没有吸收峰,封装 CuPhen 于不同 Y 沸石主体中后得到的 CuPhen/Z 样品均在 214 和 270 nm 附近出现吸收峰,这 2 个峰分别归属于配体内 $\pi-\pi^*$ 和 $d-\pi^*$ 的跃迁, 440 nm 处微弱的吸收峰归属于金属配合物中金属-配体之间的电荷跃迁^[1]。这一现象表明封装在不同 Y 沸石主体中的 CuPhen 具有相同的配位状态。与 CuPhen 纯配合物相比,样品

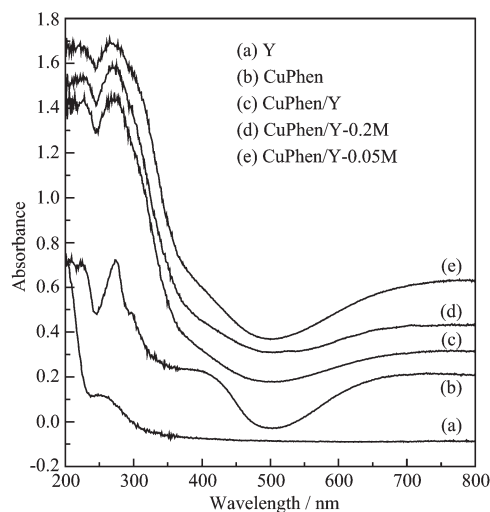


图 2 不同样品的 UV-Vis 图

Fig.2 UV-Vis spectra of the different samples

表 1 不同 Y 沸石主体及其相对应的 CuPhen/Z 样品的织构性质

Table 1 Textural properties of the different Y hosts and the corresponding CuPhen/Z samples

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{meso}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
Y	959	922	37	0.42	0.35	0.07
CuPhen/Y	476	445	31	0.22	0.17	0.05
Y-0.05M	956	669	287	0.56	0.27	0.29
CuPhen/Y-0.05M	492	309	183	0.33	0.13	0.20
Y-0.2M	988	858	130	0.51	0.33	0.18
CuPhen/Y-0.2M	463	392	71	0.28	0.15	0.13

CuPhen/Z 均出现轻微蓝移,这可能是因为 Y 沸石的孔笼尺寸较小,CuPhen 配合物在 Y 沸石孔笼中发生扭曲所致^[15-16]。

将常规的 Y 沸石经 $\text{H}_4\text{EDTA-NaOH-Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 分步处理后,得到具有多级孔结构的 Y 沸石材料可通过 TEM 和 N_2 吸附-脱附表征加以证明。不同 Y 沸石主体的 TEM 图(附图 2)表明未经处理的 NaY 沸石孔道结构规整,内部晶体没有缺陷,而经后处理得到的 Y-0.05M 和 Y-0.2M 样品,在其晶体结构中均出现了明显的缺陷。这是因为 H_4EDTA 酸性溶液处理使得 NaY 沸石骨架中的 Al 部分脱落,NaOH 溶液处理能够将无定型 Si 从晶体中去除,然后用 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 进行酸洗将沸石孔道内无定型物质进一步去除,经过连续的酸碱处理在晶体内引入介孔而形成了缺陷^[10]。经后处理成功在沸石内部引入介孔,可通过氮吸附-脱附表征进一步证明。经后处理所制备的 Y-0.05M 和 Y-0.2M 样品的 N_2 吸附等温线(附图 3A)均在 P/P_0 约为 0.5~0.9 之间出现了明显的滞后环,表明沸石中有中孔的存在。由 DFT 孔径分布图(附图 3B)可以看到,Y-0.05M 沸石中的介孔主要集中在 6 nm 左右,Y-0.2M 沸石中的介孔主要集中在 7 nm 左右。另外,从表 1 所给出的不同样品的孔结构参数可知,与 Y 沸石母体相比,经后处理所

得到的 Y-0.05M 和 Y-0.2M 样品的介孔面积(S_{meso})及体积(V_{meso})明显增加,且同 Y-0.2M 相比,Y-0.05M 具有更大的介孔面积和体积,表明所采用的后处理方法可将介孔有效引入 Y 沸石母体中,且通过调变在碱处理过程中 NaOH 溶液的浓度可对多级孔 Y 沸石中的介孔体积进行调控。封装了 CuPhen 的样品的比表面积(S_{BET})和孔体积(V_{total})均比其相对应的主体材料明显减小,且其微孔体积明显减少,而其介孔体积几乎未发生变化,这说明所封装的 CuPhen 配合物主要位于 Y 沸石的超笼中。

2.2 催化性能评价

2.2.1 不同 Y 沸石孔结构的影响

表 2 为不同 CuPhen/Z 上的 Cu 含量及不同催化剂在环己烷氧化反应中的催化性能。从表 2 中可看到,所制备的不同催化剂中 Cu 的含量均低于 Cu 离子交换样品中的 Cu 含量(1.0%),且 Cu 含量随着主体材料中介孔面积和体积的增大而略有减小。这主要是由于随着主体材料中介孔面积和体积的增大,在离子交换过程中位于外表面的 Cu^{2+} 量也有所增加,而这些离子与配体所形成的配合物在后续的抽提过程中被除去。另外,热重分析表明(图 3),3 个样品均表现出相同的热性能,且从 340~600 °C 之间归属于配体燃烧分解的失重量上分析,3 个样品中

表 2 不同催化剂在环己烷氧化反应中的催化性能

Table 2 Catalytic performance of the different samples in cyclohexane oxidation^a

Catalyst	$w_{\text{Cu}} / \%$	TON ^c	Conversion / %	Selectivity / %	
				-one	-ol
Y	—	—	—	—	—
CuPhen ^b	—	71	12.32	75.21	25.14
CuPhen/Y	0.63	102	5.45	53.32	46.68
CuPhen/Y-0.05M	0.54	143	6.51	56.55	43.45
CuPhen/Y-0.2M	0.60	141	7.32	49.95	50.05

^a Reaction conditions: 0.05 g catalyst, 5 mL acetonitrile, 9.3 mmol cyclohexane, 9.8 mmol H_2O_2 (30% in aqueous solution), 70 °C, 5 h; ^b 0.05 g catalyst; ^c TON (turnover number)=mmol of product per mmol of copper.

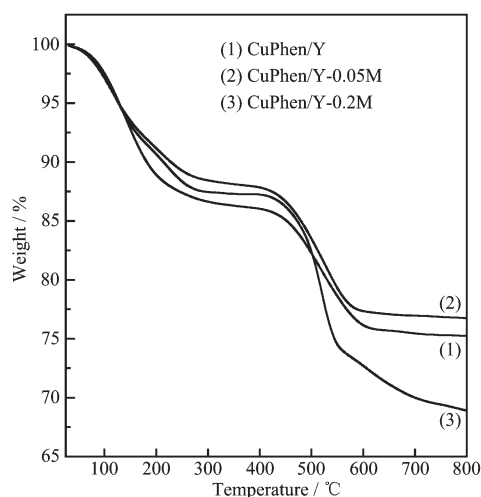


图3 不同CuPhen/Z样品的热重曲线

Fig.3 TGA curves of CuPhen/Z samples

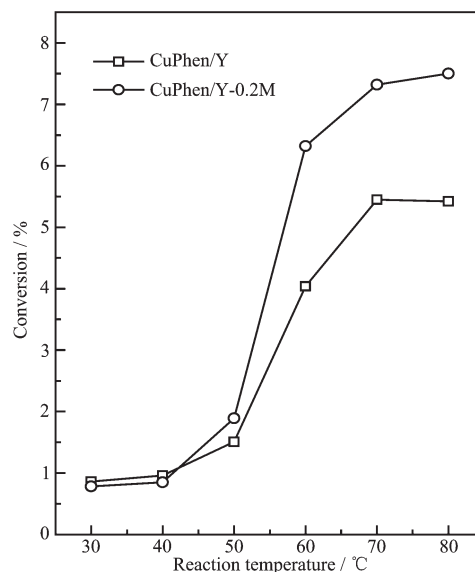
n_{Cu}/n_{Phen} 的比值均在3左右。

从表2中所给出的催化结果可看到,Y沸石作催化剂时,在环己烷氧化反应中未检测到催化活性,表明主体材料对环己烷氧化反应没有催化作用,CuPhen/Z中封装的CuPhen配合物是反应的活性中心。从表中还可以看到,所制备的不同封装催化剂均表现出高于均相CuPhen的催化活性,且CuPhen/Y-0.05M和CuPhen/Y-0.2M的催化活性均高于CuPhen/Y,说明主体Y沸石的结构特征对所封装的铜菲咯啉配合物的催化氧化性能有较大的影响。对于金属配合物/沸石复合催化剂,其催化性能取决于客体、主体的性质以及制备方法等多个方面^[7],从前面催化剂的结构表征可看到所制备的催化剂中铜配合物负载量、状态及主体材料的化学组成基本一致,因此Y沸石主体材料的孔结构是影响所制催化剂催化性能的主要因素。对于CuPhen/Z催化剂来说,活性中心CuPhen主要位于Y沸石主体的超笼中,所以在催化反应时,反应物分子需经Y沸石的微孔扩散进入到Y沸石的孔笼中。多级孔Y沸石中的晶内介孔有利于环己烷在催化剂中的扩散,提高了封装于Y沸石空腔中铜配合物的可接近性,因而封装于多级孔Y沸石中的铜配合物在环己烷氧化反应中表现出较高的反应活性。

2.2.2 反应时间和温度的影响

为了进一步揭示多级孔Y沸石作为主体材料的优越性,我们以CuPhen/Y和CuPhen/Y-0.2M催化剂为研究对象,对反应条件对其催化性能的影响进行了对比研究。图4为在不同反应温度下

CuPhen/Y和CuPhen/Y-0.2M在环己烷氧化中的催化性能。从图4可看到,环己烷转化率随着反应温度的升高呈现增加的趋势。反应温度低于40°C时,两催化剂的催化活性均很低,CuPhen/Y的催化活性略高于CuPhen/Y-0.2M;升高温度,二者催化活性均有显著提高,且样品CuPhen/Y-0.2M的活性明显高于CuPhen/Y;反应温度高于70°C时,环己烷转化率随温度的升高增幅变缓,这是由于H₂O₂分解所致^[2]。图5为在不同反应时间下CuPhen/Y和CuPhen/Y-0.2M在环己烷氧化中的催化性能。从图5可看到,随着反应时间的延长,环己烷转化率呈先增加后趋于稳定的变化趋势,在所考察的时间范围内,CuPhen/Y-0.2M的反应活性明显高于CuPhen/Y。对于不同催化剂,反应在3h内,随着时间的延长,环己烷转化率迅速增加,3h后环己烷转化率的增幅趋缓,这是因为体系中大部分的H₂O₂被消耗所致。



0.05 g catalyst, 5 mL acetonitrile, 9.3 mmol cyclohexane, 9.8 mmol H₂O₂ (30% in aqueous solution), 5 h

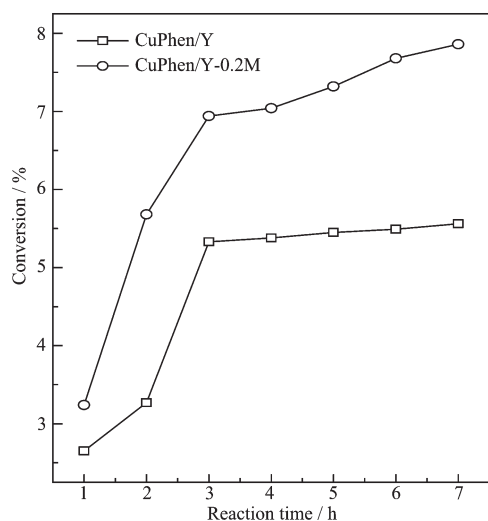
图4 反应温度对CuPhen/Y和CuPhen/Y-0.2M催化活性的影响

Fig.4 Effects of reaction temperature on the catalytic performance over CuPhen/Y and CuPhen/Y-0.2M

2.2.3 反应底物的影响

选择具有不同尺寸大小的环烷烃为反应底物,以H₂O₂为氧化剂,考察了所制催化剂在这些反应中的催化性能。环己烷、环庚烷和环辛烷的动力学直径依次增大,动力学直径最小的是环己烷(0.70

nm×0.47 nm),最大的是环辛烷(0.73 nm×0.80 nm)^[18]。环庚烷氧化反应的主要产物是环庚酮,此外还有少



0.05 g catalyst, 5 mL acetonitrile, 9.3 mmol cyclohexane, 9.8 mmol H₂O₂ (30% in aqueous solution), 70 °C

图 5 反应时间对催化活性的影响

Fig.5 Effect of reaction time on the catalytic performance

量环庚醇,而环辛烷氧化产物主要是环辛酮。从表 3 可知,在 3 种不同底物的反应中,以多级孔 Y 沸石为主体所制备的催化剂的催化活性均高于常规 Y 沸石催化剂,表现出多级孔 Y 沸石在作为主体材料上的优越性。

2.2.4 催化剂的重复使用性

为考察所制催化剂 CuPhen/Y 和 CuPhen/Y-0.2M 的重复利用性能,在环己烷氧化反应中对其进行了循环使用,并对反应前后催化剂样品进行了 XRD 表征。从图 6 可以看到反应前后样品都表现出良好的 Y 沸石特征衍射峰。将反应后的 CuPhen/Y 和 CuPhen/Y-0.2M 催化剂经离心分离,再加入乙腈、环己烷和 H₂O₂ 进行环己烷氧化反应,结果如图 7 所示。两催化剂经 3 次循环反应后,催化剂的催化活性和产物中醇酮的选择性均能保持原有的催化性能,但随着循环次数的增加,环己烷转化率均略有降低,这可能是由于固体催化剂在离心过程中的少量流失所致。上述结果表明以多级孔 Y 为主体同微孔 Y 沸石一样,所制备的封装金属配合物的催化

表 3 催化剂在不同环烷烃氧化反应中的催化性^a

Table 3 Catalytic performance of the catalysts in the oxidation of different cycloalkanes^a

Catalyst	Substrate	Conversion / %	TON
CuPhen/Y	Cyclohexane	5.45	102
	Cycloheptane	6.02	124
	Cyclooctane	4.94	89
CuPhen/Y-0.2M	Cyclohexane	7.32	141
	Cycloheptane	7.37	159
	Cyclooctane	5.79	109

^a Reaction conditions: catalyst 0.05 g, acetonitrile 5 mL, cyclohexane 9.3 mmol, 30% of H₂O₂ aqueous 10 mmol, 70 °C, 5 h.

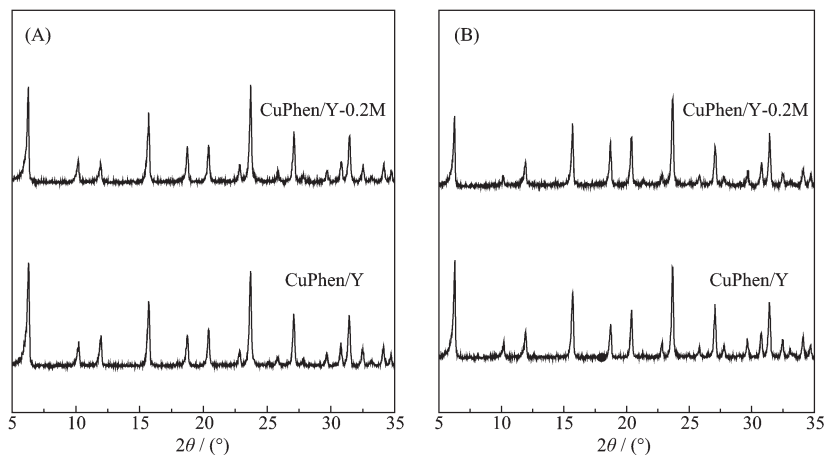
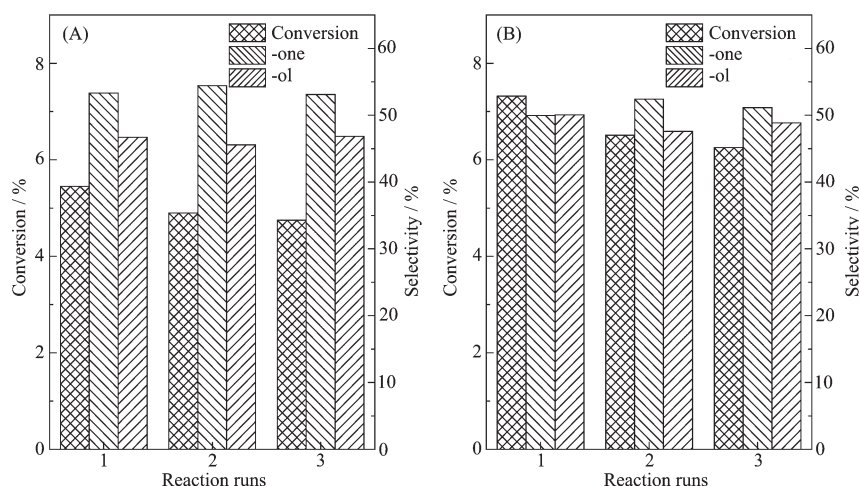


图 6 催化剂在 (A)催化反应前和 (B)催化反应后的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of the different samples (A) before reaction and (B) after reaction



Reaction conditions: catalyst 0.05 g, acetonitrile 5 mL, cyclohexane 9.3 mmol, 30% of H₂O₂ aqueous 10 mmol, 70 °C, 5 h

图7 CuPhen/Y (A)和 CuPhen/Y-0.2M (B)在环己烷氧化中的循环利用性能

Fig.7 Reaction run of CuPhen/Y (A) and CuPhen/Y-0.2M (B) in oxidation of cyclohexane

剂具有良好的稳定性和重复利用性。

3 结论

将常规Y沸石经H₄EDTA-NaOH-Na₂H₂EDTA分步处理后可制备具有不同介孔面积和体积的多级孔Y沸石主体。采用自由配体法可将CuPhen配合物封装于不同的主体材料中,且封装于不同Y沸石主体中的铜配合物具有相同的配位状态。同常规Y沸石相比,多级孔Y沸石中的晶内介孔有利于环己烷在催化剂中的扩散,提高了封装于Y沸石空腔中铜配合物的可接近性,因而封装于多级孔Y沸石中的铜配合物在以H₂O₂为氧化剂的环己烷氧化反应中表现出较高的反应活性。此外,同常规微孔Y沸石一样,以多级孔Y为主体所制备的封装金属配合物的催化剂具有良好的稳定性和重复利用性。

Supporting information is available at <http://www.wjhxxb.cn>

参考文献:

- [1] Xuereb D J, Dzierzak J, Raja R. *Catal. Today*, **2012**,**198**(1): 19-34
- [2] Fan B B, Li R F, Cao J H, et al. *Chin. J. Catal.*, **2000**,**21**(1): 91-96
- [3] Thibault-Starzyk F, Stan I, Abelló S, et al. *J. Catal.*, **2009**, **264**(1):11-14
- [4] Fan W, Snyder M A, Kumar S, et al. *Nat. Mater.*, **2008**,**7**(12): 984-991
- [5] Na K, Jo C, Kim J, et al. *Science*, **2011**,**333**(6040):328-332
- [6] Groen J C, Jansen J C, Moulijn J A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**(35):13062-13065
- [7] Groen J C, Bach T, Ziese U, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**(31):10792-10793
- [8] Verboekend D, Nuttens N, Locus R, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**,**45**(12):3331-3352
- [9] Verboekend D, Keller T C, Mitchell S, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**,**23**(15):1923-1934
- [10] Verboekend D, Vilé G, Pérez-Ramírez J. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**,**22**(5):916-928
- [11] Mori K, Kagohara K, Yamashita H. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(7):2593-2600
- [12] Jin C, Fan W B, Jia Y J, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**,**249**(1):23-30
- [13] Zhao J, Yin Y Y, Li Y, et al. *Chem. Eng. J.*, **2016**,**284**:405-411
- [14] Korotchenko N M, Dobarkina V A, Skorik N A. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2005**,**50**(11):1804-1809
- [15] Bania K K, Deka R C. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116** (27): 14295-14310
- [16] XIA Feng(夏峰), LIU Zhao-Min(刘肇敏), FAN Bin-Bin(范彬彬), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2009**,**30**(7):601-605
- [17] Godhani D R, Nakum H D, Parmar D K, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2016**,**415**:37-55
- [18] Osajima T, Deguchi T, Sanemasa I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**,**64**(6):2705-2709