

文章编号: 1001-3555(2019)03-0245-08

自由基修饰共轭微孔聚合物应用于5-羟甲基糠醛选择性氧化

毛会玲, 王晨, 薛云, 晏秘, 申妍铭, 程琥, 庄金亮*

(贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵州省功能材料化学重点实验室, 贵州 贵阳 550001)

摘要: 采用有机单体侧链嫁接2,2,6,6-四甲基哌啶氧自由基(2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl, TEMPO)的策略将TEMPO嫁接到2,5-二溴苯甲酸侧链,并与四(4-乙炔基苯)甲烷通过Sonogashira偶联反应,构筑TEMPO自由基功能化共轭微孔聚合物CMP-4-TEMPO.利用核磁共振谱(NMR)、扫描电子显微镜(SEM)、粉末X-射线衍射(XRD)红外吸收光谱(FT-IR)和电子顺磁共振谱(EPR)等技术研究了所合成单体及CMP形貌和结构.催化性能测试结果表明CMP-4-TEMPO可将5-羟甲基糠醛(5-HMF)高效、高选择性氧化成高附加值2,5-二甲酰基呋喃(2,5-DFF).CMP-4-TEMPO催化剂循环利用10次仍保持较高的转化率.提出了CMP-4-TEMPO中形成TEMPO氧正离子是实现5-HMF转化为2,5-DEF的催化氧化机理.CMP-4-TEMPO有望成为各种醇高效、高选择性氧化以及可循环利用的异相催化剂.

关键词: 多孔材料; 共轭微孔聚合物; 醇氧化; TEMPO 自由基; 5-羟甲基糠醛

中图分类号: TQ330.4 **文献标志码:** A

醇氧化为对应的羰基化合物是最广泛的官能团转换反应之一^[1],在工业批量生产、精细化工品和香料合成等领域都具有重要意义^[2-3].通常该反应使用氧化锰、氧化铬、高价碘等化学计量的氧化剂,易产生含有重金属元素废弃物,环境污染大,且反应容易发生过氧化^[4].5-羟甲基糠醛(5-HMF)同时具有羟基和醛基官能团,是开发生物质资源综合利用最具价值的中间体.特别是将5-HMF选择性氧化成2,5-二甲酰基呋喃(2,5-DFF),在化学品合成、药物合成、精细化学品、杀虫剂以及液体燃料等领域具有广泛的应用前景,是目前研究最为深入的5-HMF转化反应之一.近年来,基于2,2,6,6-四甲基哌啶氧自由基(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl, TEMPO)的有机小分子催化体系氧化5-HMF制备2,5-DFF得到了较大的发展^[5-6].TEMPO自由基催化体系具有高稳定性、高效性、高选择性以及

反应条件温和等特点^[7],被广泛应用于2,5-DFF的合成.然而传统的均相催化体系存在TEMPO催化剂难以回收、循环利用以及产物需分离提纯等问题.因此开发基于TEMPO自由基的高效、高选择性制备2,5-DFF的异相催化体系具有重要的研究意义.

共轭微孔聚合物(conjugated microporous polymers, CMPs)是一类具有微孔结构、较高比表面、高化学稳定性和热稳定性的有机多孔材料.通过设计多样化的单体结构单元,多个课题组合成具有结构多样性的功能化CMPs,在气体吸附/储存^[8]、有毒污染物捕获^[9]、传感器^[10-11]、光电子^[12]、催化^[13-14]等领域具有潜在的应用前景^[15].Cooper课题组^[16]首先报道了利用含有芳香炔烃和芳香卤素的单体通过Sonogashira-Hagihara偶联反应,合成了一系列具有不同骨架结构的CMPs.此后,该课题组

收稿日期: 2019-04-22; 修回日期: 2019-05-23.

基金项目: 国家自然科学基金(21861013); 贵州省科技厅重点基金项目(黔科合基础[2016]1413); 贵州省科技计划项目(黔科合平台人才[2018]5769号); 贵州省教育厅基金项目(黔教合KY字[2017]063)(This work is supported by the National Natural Science Foundation of China(No.21861013); Natural Science Foundation of Guizhou Province(No.20161413) and Scientific Program of Guizhou Province(No. 20185769); Education Ministry Foundation of Guizhou Province(No.KY2017063)).

作者简介: 毛会玲(1993-),女,硕士,E-mail: maohuilin93@163.com.主要从事多孔材料的合成及催化应用.(Mao Hui-ling, female, master student, born in 1993 and is mainly focusing on the synthesis and catalytic applications of porous materials. E-mail: maohuilin93@163.com).

* 通讯联系人, 庄金亮, 博士, 副教授, E-mail: jlzhuang@xmu.edu.cn.

将 Re, Rh, Ir 金属离子通过与 CMPs 骨架单体的含 N 基团锚定, 合成出了一系列金属-有机共轭微孔聚合物(MO-CMPs), 其中 CMP-CpIr₃共轭微孔聚合物可作为还原胺化异相催化剂, 然而该课题组并未报到该催化剂的循环催化性能^[17]. Jiang 等^[18]选用金属卟啉单元为活性位点, 开发出第一例基于 CMP 的催化体系(FeP-CMP). 对 CMP 进行功能化的 FeP-CMP 作为催化剂, 使得反应选择性达 99%, 转化率达 99%, 为催化应用的发展奠定了基础.

我们采用有机单体侧链引入催化活性位点策略, 将 TEMPO 自由基共价嫁接到 2,5-二溴苯甲酸侧链, 并与四(4-乙炔基苯)甲烷通过 Sonogashira 偶联反应, 构筑 TEMPO 自由基功能化 CMP. 利用扫描电子显微镜(SEM)、红外吸收光谱(FT-IR)和核磁共振谱(NMR)等技术研究了所合成 CMP-4-TEMPO 的形貌和结构. 通过气相色谱(GC)和 NMR 研究 CMP-4-TEMPO 催化氧化 5-HMF 转化为 2,5-DFF 性能. 催化氧化 5-HMF 为 2,5-DFF, 结果表明 CMP-4-TEMPO 在温和反应条件下可将 5-HMF 高效、高选择性氧化成 2,5-DFF. CMP-4-TEMPO 催化剂循环利用 10 次仍保持较高的转化率, 是优异的醇选择性氧化异相催化剂.

1 实验部分

1.1 主要实验仪器及药品

实验仪器: 扫描电子显微镜(HITACHI S-4800, SEM); 傅里叶红外光谱仪(FT-IR); X 射线粉末衍射仪(Rigaku Ultima IV XRD); 核磁共振波谱仪(AVANCE III 400M NMR); 气相色谱仪(GC-9160); 电子顺磁共振波谱仪(ELEXSYS II EPR); 气-质联用色谱仪(GC-MS3200).

实验药品: 四苯基甲烷, 液溴, 氯仿, 二甲基亚砜(DMSO), 三苯基磷, 碘化亚铜(CuI), 双(三苯基磷)二氯化钯(Pd(PPh₃)₂Cl₂), 二异丙胺, 无水硫酸钠(Na₂SO₄), 四氢呋喃(THF), 三乙胺(TEA), 四(三苯基磷)钯(Pd(PPh₃)₄), 2,5-二溴苯甲酸, 四丁基氟化铵(TBAF), 甲苯(Toluene), 亚硝酸叔丁酯(TBN), 苯甲醇, 苯甲醛, 4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧自由基(4-NH₂-TEMPO), 丙酮, 乙酸乙酯, 对硝基苯, 无水甲醇, 甲苯, 三氟甲苯, 乙腈均为分析纯, 水(实验室二次蒸馏水).

1.2 CMPs 单体合成

1.2.1 四(4-乙炔基苯)甲烷(4)的合成

1) 四(4-溴苯基)甲烷(2)的合成参照文献[19]: 带支口圆底烧瓶加入四苯基甲烷(1.5 g, 15.6 mmol), 缓慢加入液溴(6 mL, 117.1 mmol), 搅拌 20 min. 用 100 mL 乙醇进行稀释, 再继续搅拌 30 min. 将沉淀物过滤, 在氯仿和乙醇(1:1 v/v, 200 mL)的混合物中煮沸 10 min. 待溶液冷却至室温, 将沉淀的固体过滤真空干燥, 即得到 6.6 g 白色固体产物四(4-溴苯基)甲烷, 产率约为 66%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): (ppm) 7.39 (d, 8H) 7.01 (d, 8H). ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): 144.44, 132.37, 131.09, 120.82, 63.65. 2) 合成四(4-((三甲基甲硅烷基)乙炔基)苯基)甲烷(3): 氮气保护下将四(4-溴苯基)甲烷 2.0 g (3.14 mmol), 三苯基磷 143.81 mg (0.55 mmol), CuI 59.8 mg (3.14 mmol), 双(三苯基磷)二氯化钯 220.4 mg (3.14 mmol), 加入三甲基乙炔基硅烷(6 mL)二异丙胺(25 mL)加入反应瓶, 超声溶解, 搅拌加热至 80 °C, 回流 24 h. 反应完全后, 冷却至室温, 加入二氯甲烷, 抽滤, 滤饼经柱色谱以分离纯化(洗脱剂: 正己烷: 二氯甲烷 = 30:1), 收集产物, 旋干获得白色固体, 0.87 g, 产率 40%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): (ppm) 7.35 (d, 8H) 7.06 (d, 8H), 0.26 (s, 36H). ¹³C NMR (400 MHz, DMSO-d₆): (ppm) 146.38, 131.93, 130.96, 120.21, 98.46, 64.78, 53.52, -0.3. 3) 合成四(4-乙炔基苯)甲烷(4): 四(4-((三甲基甲硅烷基)乙炔基)苯基)甲烷(0.57 g, 0.81 mmol), 四丁基氟化铵(0.86 g, 3.27 mmol), 溶于 THF (14 mL), 室温下搅拌反应 2 h. 反应完全后, 向棕褐色反应液中加入饱和氯化铵溶液, 旋去四氢呋喃, 抽滤, 滤饼溶于二氯甲烷, 经柱色谱以分离纯化(洗脱剂: 正己烷)收集产物, 旋干获得白色固体(0.24 g), 产率 71%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): (ppm) 7.45 (d, 8H) 7.13 (d, 8H), 4.22 (s, 4H). ¹³C NMR (400 MHz, DMSO-d₆): (ppm) 146.38, 131.93, 130.97, 120.31, 83.46, 81.58, 64.79.

1.2.2 2,5-二溴-N-(2,2,6,6-四甲基哌啶)苯甲酰胺(Br₂-Ph-TEMPO,7)的合成 化合物 7 的合成参照之前我们课题组已发表工作^[20]: 将二氯亚砷(16 mL)加入装有 2,5-二溴苯甲酸(5.37 g, 19.2 mmol)的 50 mL 圆底烧瓶中, 80 °C 下搅拌, 冷凝回流 1.5 h. 反应完成后旋干, 获得中间产物 2,5-二溴苯甲酰氯(6). 加入干燥二氯甲烷(20 mL)溶解. 将上

述溶液在冰浴条件下缓慢滴加入含有三乙胺(3.32 mL)和4-氨基-TEMPO(2.74 g, 16 mmol)的二氯甲烷溶液(30 mL). 滴加完毕, 室温反应24 h. 反应完全后, 旋干溶剂经柱色谱以分离纯化(洗脱剂: 正己烷: 乙酸乙酯=3:1), 收集产物, 获得橘黄色固体6.03 g (**7**), 产率为87%. MALDI-TOF-MS m/z : 理论 m/z 432.99, $[M+H]^+$: 实际 m/z 433.01.¹H

NMR (400 MHz, $CDCl_3$): (ppm) 8.38 (d, 1H), 7.62 (d, 1H), 7.20 (s, 1H), 1.79 (m, 2H), 1.42 (m, 2H), 1.10 (d, 12H). ¹³C NMR (400 MHz, $CDCl_3$): (ppm) 165.47, 141.75, 135.19, 133.99, 131.73, 128.92, 121.13, 117.25, 58.47, 45.13. 33.24, 20.25 (由于 Br_2 -Ph-TEMPO 自由基具有顺磁效应, 因此核磁谱添加苯肼作为还原剂).

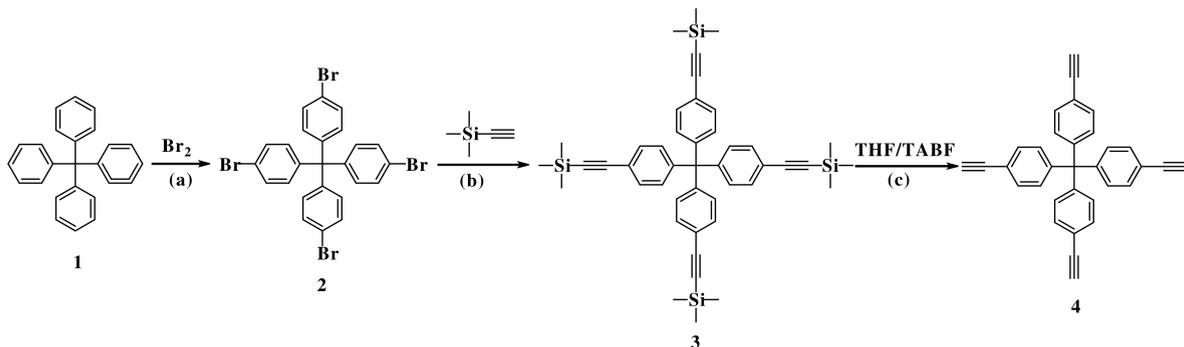


图1 四(4-乙炔基苯基)甲烷(**4**)合成示意图.

Fig.1 Schematic diagram of synthesis of tetrakis(4-ethynylphenyl) methane (**4**)

Reaction conditions: (a) Br_2 , stirring at room temperature for 20 minutes; (b) PPh_3 , $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, CuI , diisopropylamine, 24 h reflux; (c) TBAF, THF, stirring at room temperature for 2 h

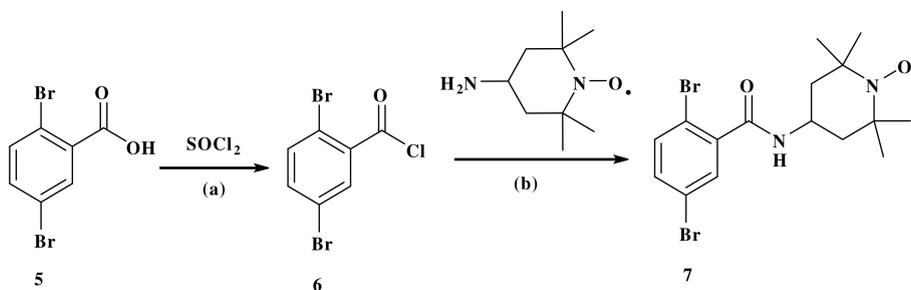


图2 2,5-二溴-N-(2,2,6,6-四甲基哌啶)苯甲酰胺(**7**)合成示意图

Fig.2 Schematic diagram of Synthesis of 2,5-dibromo-n-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine) benzamide (**7**)

Reaction conditions: (a) $SOCl_2$, 80 °C, 1.5 hours; (b) dry DCM, triethylamine, 4-NH₂-TEMPO, room temperature, 24 hours.

1.3 TEMPO 自由基功能化 CMP-4-TEMPO 的合成

将四(4-乙炔基苯)甲烷(156 mg, 0.375 mmol), Br_2 -Ph-TEMPO(215.5 mg, 0.5 mmol), 四(三苯基磷)钯(33 mg, 0.03 mmol), 碘化亚铜(12 mg, 0.06 mmol)溶于三乙胺(2 mL)和甲苯(3 mL)中, 氮气保护下80 °C搅拌24 h. 冷却至室温, 将产物分别依次用氯仿、甲醇、丙酮和乙酸乙酯洗涤, 直至洗液无色, 60 °C真空干燥得到棕黄色固体(263 mg).

1.4 CMP-4-TEMPO 催化氧化 5-HMF 性能测试

将5-HMF(10 μ L, 0.1 mmol)加入含有 CMP-4-TEMPO(10 mg)催化剂的反应瓶, 加三氟甲苯(0.5

mL)、亚硝酸叔丁酯(TBN, 3 μ L), 置于80 °C烘箱反应6 h, 自然冷却, 加入内标物(对硝基苯, 0.1 mmol)离心分离, 移除固体催化剂, 通过 GC-MS (气-质联用色谱仪)对液相中反应产物进行分析检测, 计算5-HMF转化为2,5-呋喃二甲醛的转化率和选择性.

2 结果与表征

2.1 CMP-4-TEMPO 形貌及结构表征

共轭微孔聚合物(CMPs)具有骨架结构可设计性, 通过设计不同空间结构的 CMPs 单体以及单体侧链嫁接官能团等策略, 不仅能够合成空间网络结

构复杂的 CMPs, 还可在 CMPs 孔道内引进特定官能团, 合成出具有特殊功能性的 CMPs. 我们选择具有四面体结构的四(4-乙炔基苯)甲烷(4)为 CMPs

的有机单体, 如图3所示, 利用 Sonogashira 偶联反应, 与侧链含有 TEMPO 自由基的 2,5-二溴-N-(2,2,6,6-四甲基哌啶)苯甲酰胺(Br₂-Ph-TEMPO, 7)

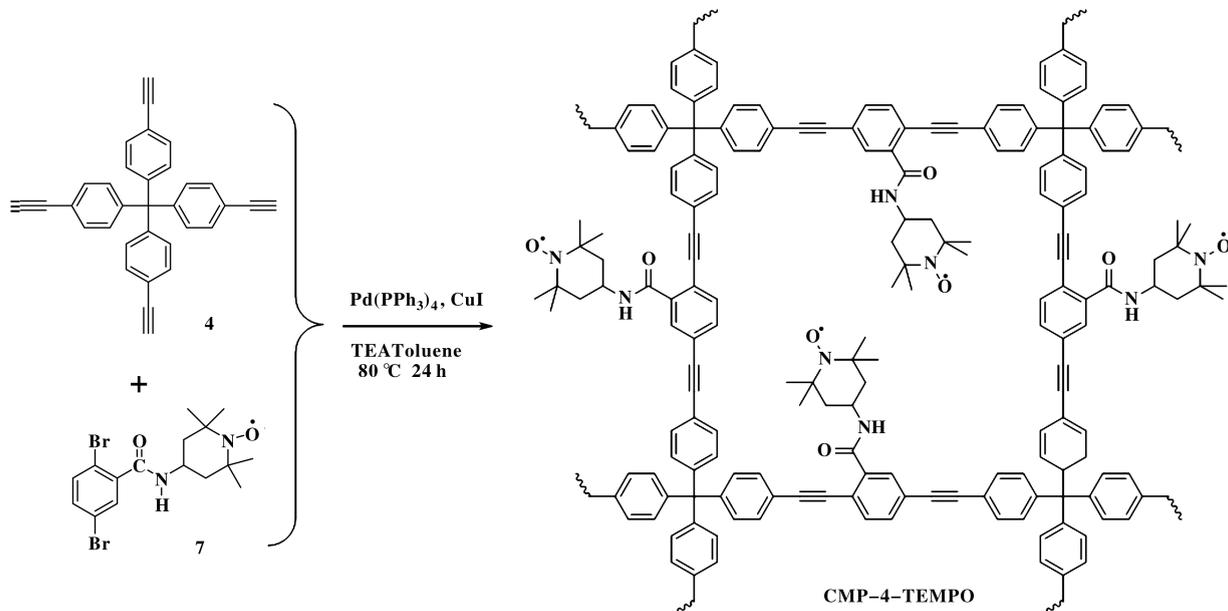


图3 CMP-4-TEMPO 合成路线示意图

Fig.3 Synthetic route diagram of CMP-4-TEMPO

有机单体反应, 合成出 TEMPO 自由基修饰的 CMP, 即 CMP-4-TEMPO. 如图1所示, 以四苯基甲烷为起始原料, 经过溴化反应, 与三甲基乙炔基硅烷偶联以及硅烷基团脱保护, 成功合成出目标 CMP 有机单体四(4-乙炔基苯)甲烷. 另一有机单体 Br₂-Ph-TEMPO 可通过 2,5-二溴苯甲酸与二氯亚砷反应形成 2,5-二溴苯甲酰氯(6), 随后与 4-氨基-TEMPO 反应获得. 通过 HNMR, 红外表征以及单晶结构表征, 确认所合成产物为四(4-乙炔基苯)甲烷(4)和 Br₂-Ph-TEMPO(7). 四(4-乙炔基苯)甲烷(4)和 Br₂-Ph-TEMPO(7)在四(三苯基磷)钯, 碘化亚铜为催化剂, 在三乙胺和甲苯下反应 24 h 可获得棕黄色固体, 即 CMP-4-TEMPO. 扫描电子显微镜(SEM)照片(图4a)显示 CMP-4-TEMPO 具有微球结构, 尺寸在 1~2 μm. 从粉末 X-射线衍射(PXRD)结果(图4b)可以看出 CMP-4-TEMPO 为无定型固体. 该结果与其他类型的 CMPs 结果相符合, 即 Sonogashira 偶联反应速率的不可控性, 生成的产物无定型聚合物, 无特殊晶体结构. 从傅里叶变换红外光谱图中(图4c)可以清晰观察到分别来源于 Br₂-Ph-TEMPO 单体的特征峰, 如 N—H 伸缩振动峰(3400 cm⁻¹),

CH₃ 振动峰(2980 cm⁻¹)以及羰基振动峰(1700 cm⁻¹), 来源于四(4-乙炔基苯)甲烷炔基振动峰(2100 cm⁻¹)与以及苯环的 C—H 弯曲振动峰(890 cm⁻¹)和 C—C 骨架振动峰(1200~1450 cm⁻¹). 在固体顺磁电子共振谱图(图4d, EPR)中可观察到 *g*-因子为 1.996~2.001 处具有明显的峰, 证明所合成的 CMP-4-TEMPO 含有氮氧自由基. 由于 TEMPO 自由基被限域于交联网络中, TEMPO 无法自由移动, 因此其峰型有别于溶液态 TEMPO 自由基清晰的三重峰形态.

2.2 CMP-4-TEMPO 催化氧化 5-HMF 性能测试

由于 CMP-4-TEMPO 含有 TEMPO 自由基, 有望成为醇选择性氧化的异相催化剂. 以 5-HMF 选择性氧化生成 2,5-二甲酰基呋喃为模型反应, 考察 CMP-4-TEMPO 在不同反应条件下的催化性能. 如表1所示, 催化体系溶剂对 CMP-4-TEMPO 的催化性能影响较大, 三氟甲苯和甲苯为溶剂时, CMP-4-TEMPO 对 5-HMF 的催化性能最好, 而在乙腈、甲氧基环戊烷、2-甲基呋喃、[Bmim][BF₄]离子液体和水等溶剂时催化性能较差, 故后续的反应均以三氟甲苯为溶剂.

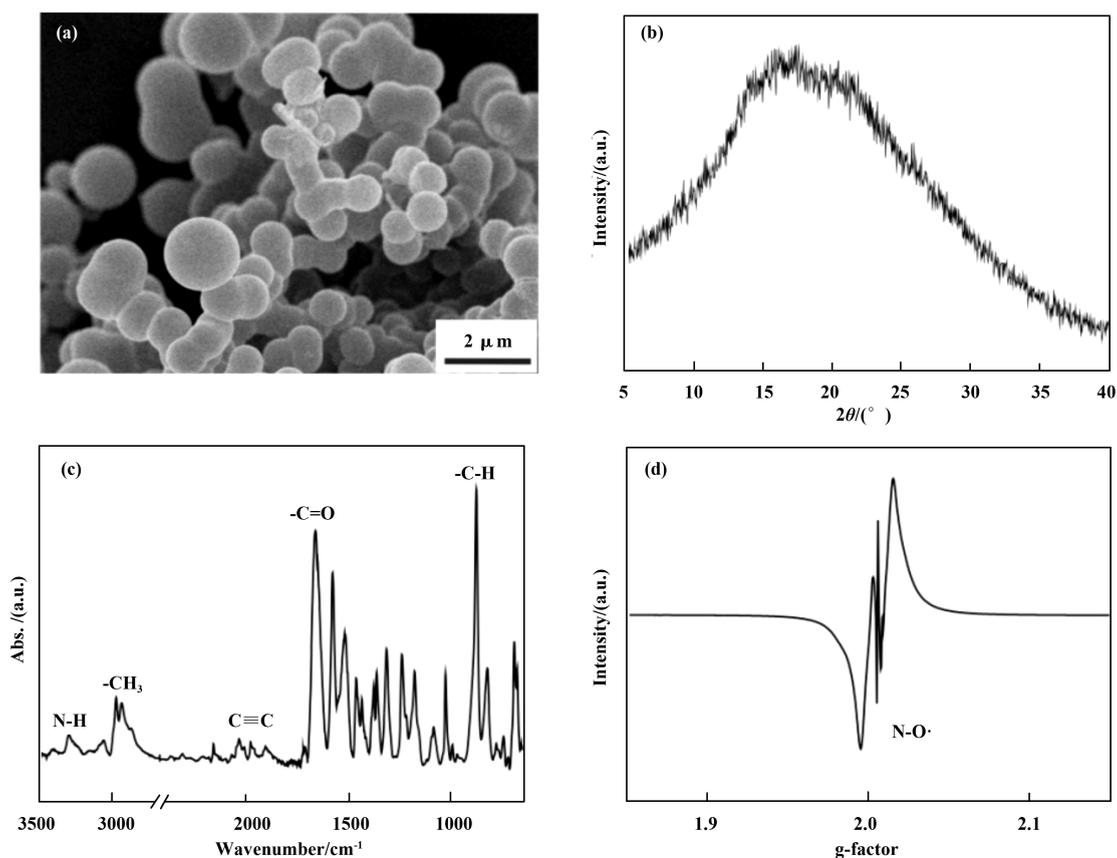


图4 CMP-4-TEMPO 形貌及结构表征

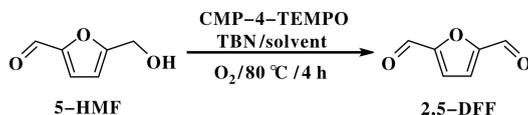
(a) SEM 照片; (b) 粉末 XRD 图谱; (c) FT-IR 图谱; (d) 固态 EPR 图谱

Fig.4 Morphology and structure characterization of CMP-4-TEMPO ;

(a) SEM image; (b) powder XRD pattern; (c) FT-IR spectrum; (d) solid state EPR spectrum

表1 不同溶剂下 CMP-4-TEMPO 催化氧化 5-HMF 转化为 2,5-DFF 催化性能

Table 1 Catalytic performance of CMP-4-TEMPO toward the oxidation of 5-HMF to 2,5-DFF in different solvents



Entry	Solvent	Conversion/%	Selectivity/%
1	Benzotrifluoride	86	100
2	toluene	80	100
3	CH ₃ CN	35	100
4	methoxycyclopentane	21	100
5	2-methylfuran	15	100
6	[Bmim][BF ₄]	9	100
7	H ₂ O	6	100

Reaction conditions: 5-HMF (0.1 mmol), CMP-4 (10.0 mg), TBN (3 μL), solvent: 0.5 mL, *p*-nitrobenzene as internal reference, conversion and selectivity were determined by GC-MS analysis results.

为了研究 CMP-4-TEMPO 催化动力学, 记录了不同反应时间 5-HMF 转化为 2,5-DFF 的转化率。如图 5a 所示, 反应进行 2 h, 5-HMF 的转化率即达到

53%; 反应进行至 5 h, 5-HMF 转化率达 95%; 当反应进行至 6 h, 5-HMF 完全转化成 2-DFF. 反应继续延长至 8 h, GC-MS 和高效液相色谱均仅检测到

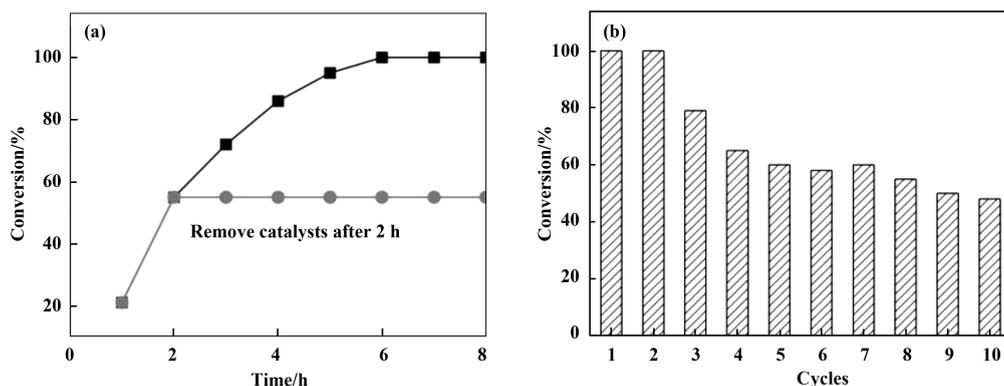


图5 CMP-4-TEMPO 催化 5-HMF 转化率与反应时间关系(a) 及 CMP-4-TEMPO 循环催化性能(b)

Fig.5(a) Relationship between conversion rate of 5-HMF catalyzed by CMP-4-TEMPO and reaction time;

(b) catalytic performance of CMP-4-TEMPO cycle

Note that in order to achieve acceptable conversion rate, longer reaction time is required (10 h) after 5 times used of CMP-4-TEMPO catalysts

2,5-DFF, 未检测到 2,5-呋喃二甲酸或 5-甲醛基呋喃-2-甲酸, 表明 CMP-4-TEMPO 具有优异的选择性. 为了证明 CMP-4-TEMPO 为异相催化剂, 反应进行 2 h 后将 CMP-4-TEMPO 固体通过离心分离, 在相同条件下让滤液继续进行反应. 结果表明 5-HMF 转化率未发生变化. 上述结果不仅证明 CMP-4-TEMPO 为异相催化剂, 更进一步表明 CMP-4-TEMPO 具有优异的稳定性的, 催化反应不会产生游离的 TEMPO 自由基活性物种. 此外, 我们还考察了 CMP-4-TEMPO 循环催化性能(如图 5b). 待第 1 轮催化反应完成后, 将 CMP-4-TEMPO 离心分离, 用无水乙醇洗涤烘干后直接用于第 2 次催化反应. 相同催化条件下, CMP-4-TEMPO 第 2 次催化性能与第 1 次相当,

即 6 h 可实现 5-HMF 完全转化. 循环利用第 3 次时, CMP-4-TEMPO 催化 5-HMF 生成 2,5-DFF 的转化率仍高达 80%. 继续延长 CMP-4-TEMPO 使用次数, 发现当循环到第 5 次时, 转化率为 60%. 之后为了获得较为满意的转化率, 需要将反应时间延长至 10 h. 可能的原因是 CMP-4-TEMPO 外表面的 TEMPO 自由基部分失活, 利用内部的 TEMPO 需要更长的物种扩散时间.

尽管 TEMPO 自由基被固载化于 CMPs, CMP-4-TEMPO 催化 5-HMF 转化成 2,5-DFF 的机理与 TEMPO 自由基均相体系催化氧化醇相似, 其催化机理如图 6 所示. 首先利用四(4-乙炔基苯)甲烷 (4) 和 Br₂-Ph-TEMPO (7) 单体合成的 CMP-4-TEMPO

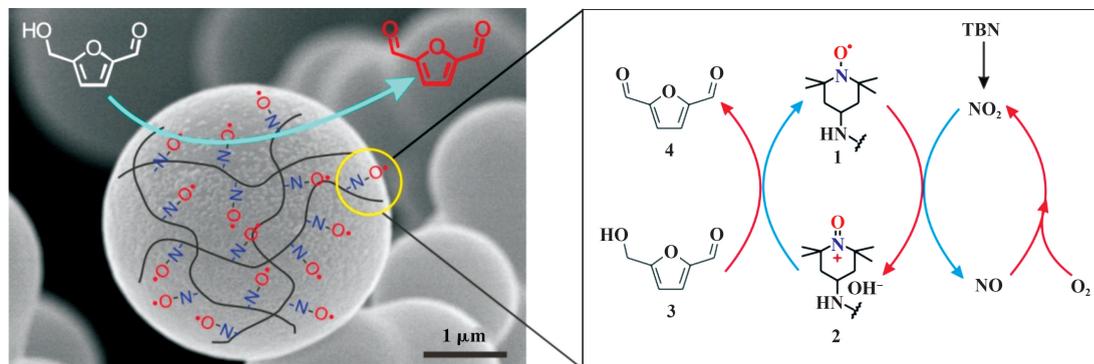


图6 CMP-4-TEMPO 催化 5-HMF 转化成 2,5-DFF 的机理

Fig.6 Mechanism of conversion of 5-HMF to 2,5-DFF by CMP-4-TEMPO

含有大量 TEMPO 自由基官能团. 由于 CMP-4-TEMPO 为 2~3 μm 的微球, 其较高的外表面积布满高密度的 TEMPO 自由基活性位点, 如图 6 所示, TBN

在加热条件下释放出 NO₂, 并将 CMP-4-TEMPO 表面 TEMPO 自由基氧化成 TEMPO 鎓离子, 同时 NO₂ 被还原成 NO. 而 NO 可被空气或氧气氧化成 NO₂.

TEMPO 鎇离子将 5-HMF 氧化成 2,5-DFF, 自身转化成 TEMPO 自由基, 从而完成催化循环。

3 结论

通过设计含有 TEMPO 自由基功能化的有机单体 Br₂-Ph-TEMPO(**8**)和四面体构型的四(4-乙炔基苯)甲烷(**4**), 利用 Sonogashira 偶联反应, 成功合成出 TEMPO 自由基功能化的 CMP-4-TEMPO 微孔有机聚合物。FT-IR 和 XRD 结果表明 CMP-4-TEMPO 为上述两种单体聚合形成的无定型有机聚合物。SEM 结果显示 CMP-4-TEMPO 为 2~3 μm 微球; 固态 EPR 谱表明 CMP-4-TEMPO 含有大量 TEMPO 自由基。CMP-4-TEMPO 可将 5-HMF 高效、高选择性催化氧化成 2,5-DFF, 且催化剂循环利用 3 次仍具有较高的转化率。CMP-4-TEMPO 优异的催化性能得益于其高比表面的微球结构具有丰富的固载化 TEMPO 自由基活性位点。鉴于 TEMPO 自由基被广泛应用于各类醇的选择性氧化, 因此 CMP-4-TEMPO 有望成为醇选择性氧化的高效、高选择以及可循环利用的异相催化剂。

参考文献:

[1] a. Dhakshinamoorthy A, Alvaro M, Garcia H. Aerobic oxidation of benzylic alcohols catalyzed by metal-organic frameworks assisted by TEMPO[J]. *ACS Catal*, 2011, **1**(1): 48-53.
b. Zhang Nan(张楠), Li Jian-min(李建民), Liu Hai-jin(刘海津), *et al.* Preparation of Ag-Pd/g-C₃N₄ and selective oxidation of benzyl alcohol in aqueous solution (Ag-Pd/g-C₃N₄的制备及在水溶液中选择性氧化苯甲醇) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2019, **33**(1): 75-82.
c. Yan Huai-pu(闫怀普), Zhang Yue-cheng(张月成), Zhang Hong-yu(张宏宇), *et al.* One-pot tandem aerobic oxidation / knoevenagel condensation reaction catalyzed by magnetic nanoparticles Fe₃O₄@PEI@Ru(OH)_x (磁性纳米粒子 Fe₃O₄@PEI@Ru(OH)_x催化的分子氧氧化醇-克脑文格勒串联反应) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2018, **32**(2): 117-125.

[2] a. Parmeggiani C, Matassini C, Cardona F. A step forward towards sustainable aerobic alcohol oxidation: new and revised catalysts based on transition metals on solid supports[J]. *Green Chem*, 2017, **19**(9): 2030-2050.
b. Wang Xiao-li(王晓丽), Wu Gong-de(吴功德), Liu Xian-feng(刘献锋), *et al.* Selective oxidation of glycerol

to glyceric acid catalyzed by supported nanosized Au/Cr₂O₃ (负载型纳米 Au/Cr₂O₃催化甘油氧化合成甘油酸) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2017, **31**(4): 334-340.

c. Li He-jian(李和健), Wu Cang-cang(吴藏藏), Zheng Li(郑丽), *et al.* Selective catalytic oxidation of benzyl alcohol over Cu-BTC and its derivatives (Cu-BTC及其衍生物在苯甲醇选择氧化反应中的催化活性) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2017, **31**(4): 341-347.

d. Zhu Jing(朱靖), Wang Yan-ping(王彦平), Li Zhe(李哲). The complete oxidation of ethanol over porous Pd/TiO₂-Al₂O₃ catalysts (多孔 Pd/TiO₂-Al₂O₃催化剂上乙醇完全氧化的研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2017, **31**(1): 1-10.

[3] a. Shang Jie(尚洁), Zhao Wen-jun(赵文军), Wang Xu(王旭), *et al.* Benzyl alcohol is oxidized into corresponding aldehyde or ketone by iodine in acetic acid (乙酸中碘催化氧化苯醇为相应醛或酮) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2010, **24**(5): 406-410.

b. Wang Jiang(王奖), Xu Ai-ju(徐爱菊), Jia Mei-lin(贾美林), *et al.* Gold supported on Mg-Al layered double hydroxides for selective oxidation of alcohols: the effect of Mg/Al mole ratio (Mg-Al类水滑石负载金催化醇选择氧化中 Mg/Al 比例的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2017, **31**(1): 11-21.

[4] Wang Shi-yu(王时雨), Li Ming-hua(李明华), Xue Shan-shan(薛姗姗), *et al.* Advances in the application of nitrogen-oxygen free radicals (氮氧自由基的应用研究进展) [J]. *Chemistry* (化学通报), 2017, **80**(11): 1002-1008.

[5] Huang Bin(黄斌), Zhang Ning(张宁), Hong San-guo(洪三国), *et al.* Progress in molecular oxygen oxidation of organic compounds catalyzed by nitrogen-oxygen free radicals (氮氧自由基催化有机物的分子氧氧化研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2009, **23**(04): 377-385.

[6] Yu Yi-ling(余依玲), Gao Bao-jiao(高保娇), Li Yan-fei(李艳飞), *et al.* Catalytic performance of a co-catalyst containing TEMPO/immobilized schiff base copper complex in the oxidation of benzyl alcohol by molecular oxygen (TEMPO/固载化席夫碱铜配合物共催化剂在分子氧氧化苯甲醇过程中的催化性能) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(3): 210-217.

[7] Yang Guan-yu(杨贯羽), Guo Yan-chun(郭彦春), Wu Guang-hui(武光辉), *et al.* Nitrogen-oxygen free radical TEMPO: A highly efficient organic small molecule cata-

- lyst for the selective oxidation of alcohols(氮氧自由基 TEMPO: 选择氧化醇的高效有机小分子催化剂) [J]. *Prog Chem*(化学进展), 2007, **19**(11): 1727-1735.
- [8] Deblase C R, Dichtel W R. Moving Beyond Boron: The emergence of new linkage chemistries in covalent organic frameworks[J]. *Macromolecules*, 2016, **49**(15): 5297-5305.
- [9] Alsbaiee A, Smith B J, Xiao L, *et al.* Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous β -cyclodextrin polymer[J]. *Nature*, 2015, **529**(7585): 190-194.
- [10] Das G, Biswal B P, Kandambeth S, *et al.* Chemical sensing in two dimensional porous covalent organic nanosheets.[J]. *Chem Sci*, 2015, **6**(7): 3931-3939.
- [11] Chen L, Honsho Y, Shu S, *et al.* Light-harvesting conjugated microporous polymers: Rapid and highly efficient flow of light energy with a porous polyphenylene framework as antenna[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(19): 6742-6748.
- [12] Xu Y, Jin S, Xu H, *et al.* Conjugated microporous polymers: Design, synthesis and application[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, **42**(20): 8012-8031.
- [13] Lin G, Ding H, Yuan D, *et al.* A pyrene-based, fluorescent three-dimensional covalent organic framework[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, **138**(10): 3302-3305.
- [14] Chen L, Yang Y, Guo Z, *et al.* Highly efficient activation of molecular oxygen with nanoporous metalloporphyrin frameworks in heterogeneous systems.[J]. *Adv Mater*, 2011, **23**(28): 3149-3154.
- [15] Slater A G, Cooper A I. Porous materials function-led design of new porous materials [J]. *Science*, 2015, **348**(6238): 8075-10.
- [16] Jiang J X, Su F, Trewin A, *et al.* Conjugated microporous poly(aryleneethynylene) networks [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, **119**(45): 8728-8732.
- [17] Jiang J, Wang C, Laybourn A, *et al.* Metal-organic conjugated microporous polymers [J]. *Angew Chem Inter Edit*, 2011, **123**(5): 1072-1075.
- [18] Chen L, Yang Y, Jiang D. CMPs as scaffolds for constructing porous catalytic frameworks: A built-in heterogeneous catalyst with high activity and selectivity based on nanoporous metalloporphyrin polymers [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(26): 9138-9143.
- [19] Zhou B, Hu X, Zeng G, *et al.* Bottom-up construction of TEMPO built-in porous organic frameworks as a cathode for lithium-sulphur batteries.[J]. *Chem Suschem*, 2017, **10**(14): 2955-2961.
- [20] Zhuang J, Liu X, Zhang Yu, *et al.* Zr-metal-organic frameworks featuring TEMPO radicals: Synergistic effect between TEMPO and hydrophilic Zr-Node defects boosting aerobic oxidation of alcohols[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2019, **11**(3): 3034-3043.

Synthesis of Radical Decorated Conjugated Microporous Polymers for Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural

MAO Hui-ling, WANG Chen, XUE Yun, YAN Mi, SHEN Yan-ming, Cheng Hu, ZHUANG Jin-liang*

(Guizhou Normal University, School of Chemistry and Materials, Key Laboratory of Functional Materials and Chemistry of Guizhou Province, Guiyang 550001, China)

Abstract: By appending 2,2,6,6-tetramethylpiperidineoxyl (TEMPO) radicals into 2,5-dibromobenzoic acid, and further reacted with tetrakis(4-ethynylphenyl)methane, resulting the formation of TEMPO radical decorated conjugated microporous polymers (CMPs), named CMP-4-TEMPO. The chemical composition and structural information of the corresponding monomer and final polymers are characterized by NMR, SEM, XRD, and EPR spectra. CMP-4-TEMPO is able to catalyze to conversion of 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) to 2,5-diformylfuran (2,5-DEF) with high conversion and selective in ten runs. A heterogeneous catalytic mechanism with regard to the formation of TEMPO oxoammonium is proposed. CMP-4-TEMPO is expected to be highly active and reusable heterogeneous catalyst for a broad range of alcohols.

Key words: porous materials; conjugated microporous polymers; alcohol oxidation; TEMPO radicals; 5-Hydroxymethylfurfural