文章编号: 1001-3555(2021)01-0048-06

Co-N-C 体系催化 α -芳香醇氨氧化直接制备 α -芳香腈

夏语嫣,吕庆阳,袁 华*

(武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北武汉430205)

摘要: 以 Co(NO₃)₂・6H₂O 和 1-丁基-3-甲基咪唑氢溴酸盐为前驱体, Vulcan XC72R 为载体, 采用浸渍法制备负载 型 Co-N-C 催化剂,使用 XRD、XPS、HRTEM 等手段对其结构进行了表征.以α-芳香醇催化氨氧化合成α-芳香腈 为考察对象,对其催化性能进行了评价.例如,在O₂压力为0.5 MPa,反应温度为120℃,反应时间为20 h 的条件 下,以 Co-N-C/700 为催化剂,NH₃(aq)为氨源,在催化苯甲醇合成苯甲腈反应中,苯甲醇转化率可达100%,产物 苯甲腈选择性为100%.

关键词: Co-N-C; α-芳香醇; α-芳香腈; 催化氨氧化

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.01.006

芳香腈类化合物是重要的有机合成中间体,可 以作为酰胺、胺、酮、羧酸、酯的合成原料,因而在 生物医药、农药、香料等领域均有广泛应用^[1].腈 类合成方法有卤代烃的氰化^[2]、酰胺和醛肟的脱 水^[3-4]、Sandmeyer反应^[5]、C—H键的氰化等^[6-7], 但上述方法均涉及多步反应或使用了剧毒氰化 物^[8-9],不符合绿色化学发展理念,因此开发绿色 高效的腈类合成方法具有重要意义.

2009年, Oishi T 等^[10]制备了非均相 Ru(OH),/ Al,O,催化体系,可在一定条件下催化氨化氧化芳 香醇到芳香腈,但使用了高成本的贵金属;2013 年, Dornan 等^[11] 制备了均相 Copper/TEMPO 催化 体系,催化氨化氧化芳香醛到芳香腈,虽使用了非 贵金属钴催化反应, 但催化剂不易分离; 近年来报 道的 Co-N-C 催化剂具有稳定性好且催化活性高的 优点,在液相催化、电催化、光催化等领域均有广 泛应用^[12-16]. 2014, Jagadeesh 等^[17]所报道的非均 相非贵金属 Co-N-C 体系, 实现了高效催化氧化醇 到醛. 在上述工作的基础上, 我们以 Co(NO₃)₂. 6H,0和1-丁基-3-甲基咪唑氢溴酸盐为前驱体, Vulcan XC72R 为载体,采用浸渍法制备负载型 Co-N-C 催化剂, 对催化氨氧化 α -芳香醇连续合成 α -芳 香腈进行了探索研究,为α-芳香腈的绿色合成提供 了基础实验数据.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

XRD 测试使用 Bruke D8 Advance 射线衍射仪 进行,测试条件为: Cu Kα 射线源, Ni 滤光片,管 电压 40 kV, 管电流 40 mA, 广角扫描范围 10°~ 90°: 表面元素种类及元素状态通过美国 Thermo ESCALAB 250XI 型 X 射线光电子能谱仪进行分析: HRTEM 测试使用美国 FEI TecnaiG2F20 型透射电 子显微镜,能谱 oxford x-max 80T. 日本岛津公司气 相色谱仪和气质联用仪(气质联用仪条件: GSBP-5 型毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm)、载气为氦 气. 所用试剂六水合硝酸钴 Co(NO₃), · 6H₂O₃1-丁 基-3-甲基咪唑氢溴酸盐(BmimBr)、苯甲醇、对甲 基苯甲醇、3-苯基-2-烯丙醇、2,6-二氯苯甲醇、胡 椒醇、2-环己基甲醇、正辛醇、叔戊醇、正十六烷、 乙醇、乙酸乙酯均购买于阿拉丁试剂有限公司(市 售分析纯),使用前未做纯化处理, Vulcan XC72R 型碳粉购买于赛博电化学材料有限公司.

1.2 催化剂的制备

准确称取 Co(NO₃)₂ · 6H₂O 1.83 g、1-丁基-3-甲基咪唑氢溴酸盐(BmimBr) 4.38 g 于烧杯中,室 温搅拌 10 min,待烧杯内固体完全溶解,溶液呈深 蓝色,加入 Vulcan XC72R 型碳粉 2 g、无水乙醇 40

收稿日期: 2020-11-01; 修回日期: 2020-12-03.

基金项目:湖北省国家自然科学基金面上项目(No.2016CFA079)资助(National Science Foundation of Hubei Province (Grant NO.2016CFA079)). 作者简介:夏语嫣 (1996-),女,硕士研究生,工业催化, E-mail: 1040426926@qq.com (Xia Yu-yan(1996-), female, postgraduate, Industrial Catalysis. E-mail: 1040426926@qq.com).

^{*} 通讯联系人, E-mail:yuanhua@wit.edu.cn.

mL,持续搅拌 12 h 后旋干,80 ℃ 置于烘箱中干燥 12 h,研磨充分、放入管式炉,在 N₂氛围下以 10 ℃/min的升温速率分别升高到 400、500、600、 700、800、900 ℃,保持 2 h.将不同温度焙烧的 Co-N-C催化剂,记为 Co-N-C/T(T 为焙烧温度).将 Co-N-C/700 催化剂浸入 0.5 mol/L 的 H₂SO₄溶液 中,80 ℃烘箱中存放 6 h 后过滤,去离子水洗涤 3 次,记为 Co-N-C/700(H⁺).

1.3 催化剂活性评价

针对不同底物, 在优化后的条件下, 分别取相 应的 α -芳香醇 2.5 mmol 于聚四氟乙烯反应釜内衬 中, 加入催化剂 0.2 g、氨水 1 mL、叔戊醇 20 mL 后 密封反应釜, 充入 O₂ 0.5 MPa, 于 120 ℃反应 20 h 后冷却至室温过滤. 打开反应釜, 真空抽滤后用 50 mL 乙酸乙酯稀释滤液, 加入 0.1 g 内标物正十六 烷. 采用 GCMS 进行定性分析, 设置进样口温度为 250 ℃, 柱箱温度从 80 ℃以 15 ℃/min 的速度升温 至 280 ℃, 离子源温度为 220 ℃, 接口温度为 220 ℃; 采用 GC 进行定量分析, 采用内标法分别计算 不同醇的转化率和相应腈的选择性.

2 结果与讨论

2.1 不同焙烧温度催化剂的催化氨氧化性能

以对甲基苯甲醇的催化氨氧化为考察对象,不同焙烧温度得到的催化剂催化氨氧化一锅合成对甲基苯甲腈的实验结果如表1所示.从表1可知.不同焙烧温度得到的催化剂都有一定的催化氨氧化活性,随着焙烧温度的增加,对甲基苯甲醇的转化率和产物对甲基苯甲腈的选择性均有提高的趋势,其

中催化剂 Co-N-C/700 对对甲基苯甲醇的转化率和产物对甲基苯甲腈的选择性均达到100%.

表1不同催化剂的转化率和选择性

Table 1 The convertion and selectivity of different catalysts

Catalyst	Convertion/%	Selectivity/%	
Co-N-C/400	28.1	39.2	
Co-N-C/500	28.2	71.2	
Co-N-C/600	85.5	97.4	
Co-N-C/700	100	100	
Co-N-C/800	98.3	98.3	
Co-N-C/900	63.7	92.1	
$\text{Co-N-C/700(H}^+)$	83	78	

2.2 催化剂的组成结构表征

使用国际衍射数据中心(ICDD)的 WinXpow (Stoe)软件和粉末衍射文件(PDF)数据库完成粉末 图案的处理和分配.不同焙烧温度(400、500、600、 700、800 和 900 °C)得到的催化剂的 XRD 图谱分别 标记为(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f),700 °C 焙 烧后酸洗处理后的催化剂 XRD 图谱标记为(g),如 图 1 所示.由图 1 可知,在 $2\theta = 25^{\circ}$ 处均存在一个宽 峰,归属于石墨 C 结构的(002)平面衍射峰;(a)、 (b)仅具有碳载体峰的石墨烯结构,没有金属 Co 特 征峰,表明钴以高度分散或无定形存在;随着热解 温度的升高,(c)、(d)、(e)、(f)都在 $2\theta = 44.1^{\circ}$, 51.4°和 75.9°处均显示 3 个峰,这些峰接近于金属 Co 的面心立方结构的(111),(200)和(220),晶面



图 1 小问催化剂的 ARD 宿图 Fig.1 XRD patterns of different catalysts

a. Co-N-C/400; b. Co-N-C/500; c. Co-N-C/600; d. Co-N-C/700; e. Co-N-C/800; f. Co-N-C/900; g. Co-N-C/700(H⁺)

(PDF#15-0806),从中还可以看出随着热解温度的 提高金属钴的峰强度也显著增加,XRD测试结果证 实了催化剂结构中金属钴的存在,晶体 Co 的出现 可能是在高温下含 Co 前体被还原,且随着温度的 升高 Co 元素更易于还原.

结合表1的实验结果,初步表明晶体 Co的存在可能是提高底物的转化率和产物的选择性的影响因素.在Co-N-C/400和Co-N-C/500催化的反应中,对甲基苯甲醇的转化率仅为28%.随着还原温度的升高,催化剂结构中晶体 Co的衍射峰强度增加,对甲基苯甲醇的转化率不断提高,催化剂 Co-N-C/700对应的原料转化率和产物选择性都达到100%.随着还原温度的进一步提高,结晶度最高的 Co-N-C/900催化反应中,对甲基苯甲醇的转化率仅为



63.7%,推断 Co的结晶度不是决定催化活性的主要因素.为了验证这一推论,将催化剂 Co-N-C/700 用酸处理,得到 Co-N-C/700(H⁺),XRD 光谱如图 1 (g),图中仅具有较弱的 Co 光谱峰,这表明酸洗后 Co 的结晶度显著下降,对应的催化剂应用于对甲基苯甲醇的催化氨氧化,其转化率依然保持在 78%.为了深入研究 Co 的结晶度对催化活性的影响,对催化剂 Co-N-C/700(H⁺)进行了 SAED 和 HRTEM 测试分析,结果如图 2 所示.从图 2 可知,其局部区域的 SAED 图案仅显示石墨烯碳层的衍射环,而没有涉及钴晶粒的衍射点,HRTEM 图中仅 有石墨烯碳层结构,没有发现显著的钴晶粒结构.这与前述的 XRD 测试图 1(g)相一致.也进一步证实 Co 的结晶度不是决定催化活性的主要因素.



图 2 Co-N-C/700(H⁺)样品的(SAED)图案(a)和 HRTEM 图像(b) Fig.2 (SAED) patterns (a) and HRTEM image (b) of Co-N-C/700(H⁺) samples

2.3 催化剂活性中心分析

近年来,低共熔溶剂(DES)被人们广泛应用于 催化材料的制备过程中,这类催化材料除了具有非 均相催化剂易分离、可回收、比表面积大的优点, 还兼具均相催化剂转化率高、选择性好的优 点^[18-19].实验通过混合无机金属盐(Co(NO₃)₂・ 6H₂O)和季铵盐型离子液体(1-丁基-3-甲基咪唑氢 溴酸盐)得到均相的低共熔溶剂前驱体,这种低共 熔体系可同时将金属原子以及含 N 有机配体构建 在前驱体中,再进一步将含 Co-N 配体的前驱体固 定在碳载体表面上,经不同温度焙烧,得到系列金 属负载型催化剂.

为进一步探究不同焙烧温度催化剂的催化性能 差异,对 XRD 表征中有晶体 Co 出现的 Co-N-C 进行 N 1s 的 XPS 高分辨谱图分析,结果如图 3 所示.

由图 3 可知, N 1s 的 XPS 谱图中有 3 个峰, 分



图 3 不同催化剂的 N 1s 高分辨谱图 Fig.3 XPS spectra in N 1s region for different catalysts (a) Co-N-C/600; (b) Co-N-C/700; (c) Co-N-C/800; (d) Co-N-C/900

別归属于吡啶 N(398.6 eV)、Co-N 中心(399.3 eV) 和石墨 N(401 eV)的特征峰^[20].随着焙烧温度的升 高,吡啶 N 的含量逐渐降低,石墨 N 的含量逐渐升 高,Co-N 中心的含量先升高后降低,可认为 Co-N 中心的存在是吡啶 N 向石墨 N 转化的中间态.结合 表 1 分析,Co-N-C/700 中,Co-N 中心的含量最高, 体现出最佳的催化活性;随着 Co-N 中心含量的降 低,反应的催化活性随之降低,认为 Co-N 中心的 存在,在催化反应中起着关键作用^[21-22].对比 XRD 表征分析和催化性能评价结果,酸洗后的 Co 物种 可能以原子或者高度分散的形式存在,导致催化活 性明显下降,表明晶体 Co 的出现在催化反应过程 中并没有起主导作用;同时,随着焙烧温度升高, 催化剂的催化活性出现下降趋势,这可能是随着温 度的升高,一方面有机 N 的氧化流失增加,另一方 面催化剂的团聚也相对增加,都会导致 Co-N 中心 活性位降低,进而影响催化活性.综合分析认为, Co-N 中心的存在对整个反应的顺利进行起到了决 定性的作用,而 DES 中有效的 Co-N 配位作用也有 助于 Co-N 中心的形成和保持.

2.4 催化剂对不同底物的催化氨氧化性能

固定 Co-N-C/700 为催化剂,对含不同取代基的 α-芳香醇和脂肪醇的催化氨氧化反应制备对应 有机腈的实验结果如表 2 所示.

Entry	Substances	Conversion	Major product	Selectivity
1 ^a	ОН	100	CN CN	100
2^{a}	н,с	100	H ₃ C CN	100
3ª	ОН	100	CN	100
4^{a}		100		99
5 [°]	но	96	NC	96
6 ^b	ОН	<1	CN	<1
7 ^b	~~~~он	<1	~~~~CN	<1

表 2 Co-N-C/700 对不同反应底物的催化氨氧化性能 Table 2 Catalytic ammoxidation performance of different reactants from Co-N-C/700

a. Optimized recation condition: alcohol 2.5 mmol; catalyst 0.2 g; 0, 0.5 MPa; 120 °C; 20 h; NH₃(aq)1 mL;

b. Recation time: 28 h; other conditions are the same as footnote a.

在催化苯甲醇氨化氧化制备苯甲腈反应的基础 上,将 Co-N-C/700 进一步应用于其他 α-芳香醇和部 分脂肪醇的氨化氧化反应中.结果表明,该催化剂对 其它 α-芳香醇的氨氧化合成腈的反应也表现出了较 好的催化活性,主产物为相对应的 α-芳香腈;当反 应底物为非 α-羟基醇时,得到的对应产物腈的选择 性很低,这里可能有两个方面的原因:一是在催化氧 化阶段 α-羟基易于被氧化成对应的中间产物;二是 α-羟基醇对应的催化氨氧化产物 α-腈类存在着 π-π 共轭结构,具有较高的热力学稳定性.

2.5 催化剂的稳定性实验

以苯甲醇的催化氨氧化制备苯甲腈为考察对象,在相同反应条件下对 Co-N-C/700 催化剂重复使用性能进行测试,结果如图 4 所示.



Fig.4 The reusability of Co-N-C/700

将首次反应混合物过滤后得到的催化剂,置于 乙醇溶液中,超声10 min 后离心,再用乙醇洗涤离 心两次,于80℃烘箱干燥24h后直接投入下一次 使用.从图4可知,在使用1、2、3、4和5次后,苯 甲腈的收率分别为100%、96%、96%、93%和 90%,表明Co-N-C/700催化剂具有较好的稳定性.

3 结论

以 Co(NO₃)₂ · 6H₂O 和 1-丁基-3-甲基咪唑氢 溴酸盐为 Co-N 前驱体,通过浸渍法负载在 Vulcan XC72R 碳粉上,在不同温度下焙烧制备了系列负载 型 Co-N-C 催化剂,并应用于 α -芳香醇和部分脂肪 醇连续催化氨氧化反应直接合成对应的有机腈.在 优化的实验条件下,Co-N-C/700 催化剂对催化 α -芳香醇氨氧化直接制备相应的 α -芳香腈具有优良 的催化性能,相关 α -芳香醇的转化率和对应 α -芳香 腈的选择性可达 100%,且稳定性良好.该工作为有 机腈的高效绿色合成提供了基础研究数据.

参考文献:

[1] Fleming F F, Yao Li-hua, Ravikumar P C, et al. Nitrilecontaining pharmaceuticals: Efficacious roles of the nitrile pharmacophore[J]. *J Med Chem*, 2010, **53**(22): 7902–7917.

- [2] Khemnar A B, Bhanage B M. Copper catalyzed nitrile synthesis from aryl halides using formamide as a nitrile source[J]. RSC Adv, 2014, 4(26): 13405-13408.
- [3] Kim H S, Kim S H, Kim J N. Highly efficient Pd-catalyzed synthesis ofnitriles from aldoximes [J]. *Tetrahed Lett*, 2009, 50(15): 1717–1719.
- [4] Jiang Nan, Ragauskas A J. Ultrasound-promoted synthesis of nitriles from aldoximes under ambient conditions [J]. *Tetrahed Lett*, 2010, 51(34): 4479-4481.
- [5] Sandmeyer T. Ueber die ersetzung der amid-gruppe durch chlor, brom und cyan in den aromatischen substanzen
 [J]. Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1884, 17(2): 2650-2653.
- [6] Anbarasan P, Schareina T, Beller M. Recent developments and perspectives in palladium-catalyzed cyanation of aryl halides: Synthesis of benzonitriles [J]. Chem Soc Rev, 2011, 40(10): 5049-5067.
- [7] Li Jie, Ackermann L. Cobalt-catalyzed CH cyanation of arenes and heteroarenes [J]. Angew Chem Int Ed, 2015, 127(12): 3706-3709.
- [8] Zhang Jun-li, Chen Xiao-rong, Hu Tong-jie, et al. Highly efficient Pd-catalyzed cyanation of aryl chlorides and arenesulfonates with potassium ferrocyanide in aqueous media[J]. Catal Lett, 2010, 139(1/2): 56-60.
- [9] Schareina T, Zapf A, Cotté A, et al. A versatile protocol for copper-catalyzed cyanation of aryl and heteroaryl bromides with acetone cyanohydrin [J]. Adv Syn Catal, 2011, 353(5): 777-780.
- [10] Oishi T, Yamaguchi K, Mizuno N. Catalytic oxidative synthesis of nitriles directly from primary alcohols and ammonia [J]. Angew Chem Int Ed, 2009, 48 (34): 6286-6288.
- [11] Dornan L M, Cao Qun, Flanagan J C A, et al. Copper/ TEMPO catalysed synthesis of nitriles from aldehydes or alcohols using aqueous ammonia and with air as the oxidant[J]. Chem Commun, 2013, 49(54): 6030.
- [12] Wu J C S, Lin Zhi-an, Tsai F M, et al. Low-temperature complete oxidation of BTX on Pt/activated carbon catalysts[J]. Catal Today, 2000, 63(2/4): 419-426.
- [13] Zhu Nai-shu, Ma Shi-ning, Sun Xiao-feng. Nitrogendoped carbon fiber paper by active screen plasma nitriding and its microwave heating properties [J]. ACS Appl Mater Interf, 2016, 8(51): 35606-35613.
- [14] Wang Ting, Shi Shao-jun, Li Yu-hong, et al. Study of microstructure change of carbon nanofibers as binder-free

anode for high-performance lithium-ion batteries [J]. ACS Appl Mater Interf, 2016, 8(48): 33091-33101.

- [15] Share K, Cohn A P, Carter R, et al. Role of nitrogendopedgraphene for improved high-capacity potassium ion battery anodes[J]. ACS Nano, 2016, 10(10): 9738-9744.
- [16] Carraro F, Calvillo L, Cattelan M, et al. Fast one-pot synthesis of MoS₂/crumpled graphene p-n nanonjunctions for enhanced photoelectrochemical hydrogen production
 [J]. ACS Appl Mater Interf, 2015, 7 (46): 25685 – 25692.
- [17] Jagadeesh R V, Junge H, Beller M. Green synthesis of nitriles using non-noble metal oxides-based nanocatalysts
 [J]. Nat Commun, 2014, 5: 4123.
- [18] Zhang Qing-hua, De Oliveira Vigier K, Royer S, et al. Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications[J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(21): 7108-7146.
- [19] Qureshi Z S, Deshmukh K M, Bhanage B M. Applica-

tions of ionic liquids in organic synthesis and catalysis [J]. *Clean Tech Environ Policy*, 2014, **16**(8): 1487–1513.

- [20] Duan Ya-nan, Song Tao, Dong Xiao-su, et al. Enhanced catalytic performance of cobalt nanoparticles coated with a N, P-codoped carbon shell derived from biomass for transfer hydrogenation of functionalized nitroarenes [J]. Green Chem, 2018, 20(12): 2821-2828.
- [21] Niu Ke-xing, Yang Bao-ping, Cui Jin-feng, et al. Graphene-based non-noble-metal Co/N/C catalyst for oxygen reduction reaction in alkaline solution[J]. J Power Sour, 2013, 243: 65-71.
- [22] Noyori R, Yamakawa M, Hashiguchi S. Metal-ligand bifunctional catalysis: A nonclassical mechanism for asymmetric hydrogen transfer between alcohols and carbonyl compounds[J]. J Org Chem, 2001, 66 (24): 7931-7944.

Co-N-C System Catalyzed the Ammoxidation of α -Aromatic Alcohol to α -Aromatic Nitrile Directly

XIA Yu-yan, LU Qing-yang, YUAN hua*

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

Abstract: Using Co (NO₃)₂ · $6H_2$ O and 1-butyl-3-methylimidazole hydrobromide as precursors, and Vulcan XC72R as the supporter, the supported Co-N-C system was prepared by the impregnation method. Its structure was characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray electron spectroscopy (XPS), and High Resolution Transmission Electron Microscope (HRTEM), etc. The catalytic performance was evaluated by studying the process of its catalytic ammoxidation of α -aromatic alcohol to α -aromatic nitrile. For example, under the conditions of 120 °C, O₂ pressure 0.5 MPa, and reaction time for 20 h, with Co-N-C/700 as the catalyst, NH₃(aq) as the ammonia source, in the catalytic reaction of benzyl alcohol to benzonitrile, the conversion of benzyl alcohol can reach 100%, and the selective of the productbenzonitrile is 100%.

Key words: Co-N-C; α -aromatic alcohol; α -aromatic nitrile; catalytic ammoxidation