研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.

富晶格氧的多孔CuO与NHPI协同调控甲基萘高选择性氧化

曹雪萍[1]，黎松[2]，单贤根[1]，周其杰[2]，白雪梅[1]，赵云鹏[2,1]

（[1]国能基石化工科技（上海）有限公司，煤炭直接液化国家工程研究中心，上海 201315；[2]中国矿业大学，炼焦煤资源绿色开发全国重点实验室，江苏 徐州 221116）

摘要： 甲基萘的选择性氧化过程中，苄位C-H键的活化能垒高，且稠环结构易被过度氧化，制约了其高值化利用。针对这一问题，本研究构建了由富含晶格氧的多孔CuO（p-CuO）与*N*-羟基邻苯二甲酰亚胺（NHPI）组成的协同催化体系，并将其应用于甲基萘的选择性氧化反应。实验结果表明，该催化体系表现出优异的催化性能，尤其是在1-甲基萘的选择性氧化中，在140 ℃条件下可实现底物的完全转化（转化率为100%），同时对1-萘甲酸的选择性达到98%。机理研究表明，NHPI能够温和且选择性地活化1-甲基萘的苄位C-H键，生成萘甲基自由基；该自由基随后与p-CuO表面溢出的晶格氧发生反应，定向转化为1-萘甲酸，同时有效抑制萘环的深度氧化。该协同催化过程遵循基于温和C-H键活化与晶格氧参与的Mars-van Krevelen机制，为解决烷基稠环芳烃的高值化转化中活化难度大与选择性控制难之间的矛盾提供了有效策略，也为稠环芳烃类化工产品的提质升级开辟了新思路。

关键词： 甲基萘；选择性氧化；协同作用；多孔CuO；NHPI；多相催化

中图分类号： TQ 245.13；O 621.251　　**文献标志码：** AA

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-12

Efficient selective oxidation of methylnaphthalene by lattice oxygen-rich porous CuO synergistic N-Hydroxyphthalimide

CAO Xueping[1], LI Song[2], SHAN Xiangen[1], ZHOU Qijie[2], BAI Xuemei[1], ZHAO Yunpeng[2,1]

([1]*National Energy Base Chemical Technology (Shanghai) Co., Ltd., National Engineering Research Center for Direct Coal Liquefaction, Shanghai* 201315, *China*; [2] *State Key Laboratory of Coking Coal Resources Green Exploitation, China University of Mining and Technology, Xuzhou* 221116, *China*)

Abstract: During the selective oxidation of methylnaphthalene, the high activation energy barrier of the benzylic C-H bond and the susceptibility of the fused-ring structure to over-oxidation pose significant challenges to, its high-value utilization. To address this issue, this study constructed a synergistic catalytic system composed of lattice oxygen-rich porous CuO (p-CuO) and N-hydroxyphthalimide (NHPI), and applied it to the selective oxidation of methyl naphthalene. Experimental results demonstrate that this catalytic system exhibits excellent catalytic performance, particularly in the selective oxidation of 1-methyl naphthalene. At 140 °C, complete conversion of the substrate (100% conversion) was achieved, along with a high selectivity of 98% toward 1-naphtoic acid. Mechanistic studies indicate that NHPI can mildly and selectively activate the benzylic C-H bond of 1-

收稿日期： 2026-05-11　　**修回日期：** 2026-09-14

通信作者： 赵云鹏（1981—），男，博士，教授，博士生导师，zhaoyp@cumt.edu.cn

第一作者： 曹雪萍（1987—），女，博士，高级工程师，xueping.cao@chnenergy.com.cn

基金项目： 煤炭重大专项（2025ZD1701500）

引用本文： 曹雪萍, 黎松, 单贤根, 周其杰, 白雪梅, 赵云鹏. 富晶格氧的多孔CuO与NHPI协同调控甲基萘高选择性氧化[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-12

Citation: CAO Xueping, LI Song, SHAN Xiangen, ZHOU Qijie, BAI Xuemei, ZHAO Yunpeng. Efficient selective oxidation of methylnaphthalene by lattice oxygen-rich porous CuO synergistic N-Hydroxyphthalimide[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-12

methylnaphthalene, generating naphthylmethyl radicals. These radicals subsequently react with lattice oxygen spilled over from the p-CuO surface, leading to the selective formation of 1-naphthoic acid, while effectively suppressing over-oxidation of the naphthalene ring. This synergistic catalytic process follows a Mars-van Krevelen mechanism that integrates mild C-H bond activation with lattice oxygen participation. It provides an effective strategy to overcome the trade-off between substrate activation and selectivity control in the high-value conversion of of alkyl-substituted fused-ring aromatics, and opens up new avenues for the upgrading and value-added utilization of fused-ring aromatic chemical products.

Keywords: methylnaphthalene; selective oxidation; synergism; porous CuO; NHPI; heterogeneous catalysis

引 言

萘甲酸作为一种重要的有机合成中间体，其最核心的应用是作为高性能聚酯材料的前体[1]。得益于萘环固有的刚性平面结构，聚萘二甲酸乙二醇酯（PEN）在热稳定性、气体阻隔性和机械强度等方面均显著优于传统的聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET），因此在高端包装、电子薄膜和特种纤维等对材料性能要求严苛的领域具有不可替代的应用价值[2]。此外，萘甲酸分子兼具羧基与富电子萘环骨架，赋予其多样的配位与组装能力，使其成为多面体金属有机框架[3]、荧光传感器[4]、碳纳米线[5]及光电器件[6]等先进功能材料的潜在合成原料。近年来，随着高端制造业的快速发展，市场对萘甲酸的纯度和产能需求不断提升，亟需开发更加高效、可控的合成工艺。

烷基萘是石油化工和煤化工产业中多环芳烃的重要组成部分，但由于深加工技术长期滞后，其高值化利用率较低，大量烷基萘被降级用作低附加值的燃料油调和组分，造成了资源的严重浪费。为探索其转化途径，Wang[7]和Yang[8]等提出将烷基萘裂化转化为烷基苯，但该过程破坏了原料中具有高价值的稠环结构，造成了宝贵稠环芳烃资源的浪费。相比之下，若将烷基萘选择性转化为萘甲酸，不仅能够完整保留其稠环结构，还可将芳烃转化为高价值的羧酸类化合物，从而更有利于实现稠环芳烃资源的综合利用与价值提升。

使用空气或氧气对烷基萘进行选择性氧化是制备萘甲酸的主要途径，该反应通常遵循烃类自由基氧化机理[9-10]。然而，这一过程面临两大挑战：一方面，烷基萘侧链苄位C-H键的解离能较高（与烷基苯相当），导致其难以被有效活化[11-12]；另一方面，萘环的电子云密度高于苯环、平均共振能低于苯环，化学性质更为活泼，在强氧化体系中极易发生副反应，生成萘醌或邻苯二甲酸等副产物[13-14]。为克服上述难题，研究者在过去几十年中开发了多种均相和非均相催化体系，但多数研究仍集中于以苯环为母核的烷基苯氧化体系。其中Au[15]、Pd[16]、Pt[17]及其合金等贵金属催化剂对甲苯、二甲苯表现出良好的催化氧化活性，但其高昂的成本和易团聚失活的缺点严重限制了工业化应用[18]。相较而言，过渡金属氧化物（如Co_3O_4、CuO、Fe_2O_3、Mn_3O_4等）因储量丰富且稳定性高，被视为具有应用潜力的催化剂[19-20]。然而，单一过渡金属氧化物通常难以直接引发高键能的苄位C-H键发生均裂[21]，反应效率偏低，往往需要引入助剂来促进底物活化。以工业上广泛采用的Co/Mn/Br均相体系为例，通过引入溴离子活化苄位C-H键，实现了烷基芳烃的高效氧化[22-23]。但该体系中溴离子与溶剂乙酸均具有较强的腐蚀性，且均相催化剂难以分离回收[24]，严重制约了该工艺的绿色化和可持续发展。

为克服卤素助剂带来的腐蚀和分离难题，以*N*-羟基邻苯二甲酰亚胺（NHPI）为代表的小分子有机物已被证实是一类高效的C-H活化助剂[21, 25-27]。这类助剂可在温和条件下生成*N*-氧基邻苯二甲酰亚胺自由基（PINO·），进而选择性活化苄位C-H键。目前，过渡金属与NHPI组成的协同催化体系在甲苯、二甲苯和乙苯等烷基苯的氧化反应中已取得丰富的研究成果[28-31]。然而，将该体系拓展至烷基萘选择性氧化的研究仍较为有限。值得注意的是，萘环自身具有较高的反应活性，若直接沿用针对烷基苯开发的强氧化体系，往往会导致萘环骨架的过度氧化甚至开环裂解。因此，亟需设计与筛选具有适度氧化能力的催化体系，使其既能高效活化侧链C-H键，又能完好保留萘环的芳香结构。在众多过渡金属中，铜（Cu）基材料的氧化能力相对温和，且对芳环开环的倾向较低[32-33]，为解决上述选择性与活性之间的平衡问题提供了可行的设计思路。

本研究采用共沉淀制备催化剂前驱体，经焙烧

处理合成了具有丰富晶格氧和独特多孔结构的氧化铜(p-CuO)。将p-CuO与NHPI构建协同催化体系,在温和条件下即可实现1-甲基萘的完全转化,对1-萘甲酸的选择性达98%,催化性能明显优于商业氧化铜(c-CuO)。通过N_2吸脱附、XPS、O_2-TPD及H_2-TPR等表征手段对p-CuO的结构特性进行系统表征,并结合对比实验论证,揭示了甲基萘高效定向氧化的反应机理。该工作不仅为烷基萘的高值化利用提供了一种高效可行的策略,也为含侧链多环芳烃的深度转化提供了重要的理论借鉴。

1 实验材料和方法

1.1 材料

本研究用于催化剂制备的三水合硝酸铜[$Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$, 99%]、六水合硝酸钴[$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$, 99%]、四水合乙酸锰[$Mn(CH_3COO)_2\cdot 4H_2O$, 99%]以及氢氧化钠[NaOH, 99%]均购自上海麦克林生化科技股份有限公司;用于选择性氧化反应的乙腈[ACN, 99%]、1-甲基萘[$C_{11}H_{10}$, ≥97%]、2-甲基萘[$C_{11}H_{10}$, ≥97%]、1-萘甲酸[$C_{11}H_8O_2$, ≥98%]、2-萘甲酸[$C_{11}H_8O_2$, ≥98%]以及*N*-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI)均购自阿拉丁化学有限公司(中国上海);高纯氧气购自徐州市特种气体厂。所有化学试剂均按原包装接收状态直接使用,未经进一步纯化处理。

1.2 催化剂制备

采用共沉淀-焙烧法制备金属氧化物催化剂。首先,将适量硝酸铜溶解于去离子水中,配制为0.1 mol/L的硝酸铜溶液,并在80 ℃下以500 r/min的转速磁力搅拌30 min。随后,在持续搅拌下逐滴加入0.5 mol/L的NaOH溶液,直至混合溶液的pH值达到8~10。所得悬浊液继续老化一段时间后,对沉淀物进行抽滤,并依次用去离子水和无水乙醇洗涤数次,随后置于80 ℃真空干燥箱中干燥10 h。将干燥所得的前驱体研磨成均匀粉末,置于管式炉中进行程序升温焙烧,300 ℃下焙烧4 h,最终制得具有多孔结构的氧化铜催化剂(记为p-CuO)。采用相同方法分别制备了钴氧化物(CoO_X)与锰氧化物(MnO_X)作为对比催化剂。

1.3 催化剂表征

采用多种表征手段对催化剂的物相结构、微观形貌、表面性质及热稳定性等进行系统分析。物相组成通过X射线衍射仪(XRD, Bruker D8 ADVANCE,德国)进行分析,采用Cu Kα辐射源(λ = 0.15418 nm),扫描范围2θ为5°~90°,步长为0.02°。微观形貌及元素分布采用场发射扫描电子显微镜(SEM,ZEISS Sigma 500,德国)及其配备的能量色散X射线光谱仪(EDS)进行观察与测定;高分辨率内部形貌则通过场发射透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai G2 F20,美国)进一步表征。比表面积及孔径分布由全自动比表面积和孔隙度分析仪(Autosorb-IQ2-MP-XP, Quantachrome,美国)测定。表面官能团通过傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS10, Thermo Fisher,美国)记录,该仪器配备MCT高分辨检测器和KBr分束器。表面元素组成及化学价态由X射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific K-Alpha,美国)表征,激发源为Al Kα射线(12 kV,6 mA),全谱和窄谱扫描的通过能量分别设定为150 eV(步长1 eV)和50 eV(步长0.1 eV)。热稳定性使用热重及同步热分析仪(TG,STA449F5, NETZSCH,德国)分析。此外,采用化学吸附仪(AutoChem Ⅲ 2930, Micromeritics,美国)对样品的还原性能和氧物种吸脱附能力进行表征。在在氢气程序升温还原(H_2-TPR)测试中,取80 mg样品,先在He气流(50 mL/min)中于120 ℃预处理1 h,以脱除表面吸附水;降温至50 ℃后,切换为10% H_2/Ar混合气(50 mL/min)吹扫0.5 h,待基线平稳后以10 ℃/min升温至800 ℃,耗氢量由热导检测器(TCD)记录(尾气前置冷阱除水)。在氧气程序升温脱附(O_2-TPD)测试中,取100 mg样品于200 ℃的He气流中预处理1 h,降温至50 ℃后通入10%O_2/He混合气吸附1 h至饱和;随后用He气吹扫1 h消除物理吸附氧,最后在He气流中以10 ℃/min升温至800 ℃,采集脱附信号。

1.4 催化性能评价及产物分析

甲基萘的选择性氧化反应在配备聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中进行。典型反应步骤如下:向反应釜中加入10 mL乙腈(溶剂)、适量NHPI(助剂)和催化剂,底物与催化剂的质量比为5:1。密封反应釜后,通入高纯O_2置换釜内空气三次,随后充入O_2至设定的初始反应压力。经检漏确认密封良好后,在500 r/min的搅拌转速下快速程序升温至目标温度。反应结束后,将反应釜自然冷却至室温。反应液经离心分离出固体催化剂,依次用溶剂乙腈和乙醇洗涤,并于80 ℃真空干燥箱干燥,以

备循环使用；上清液则用乙腈稀释定容后，供定量分析。

产物分析采用高效液相色谱仪（HPLC，Agilent 1260）完成。色谱检测条件如下：柱温 35 ℃，流动相为 0.1% 磷酸水溶液与乙腈混合液（体积比 30 : 70），流速 0.85 mL/min，检测波长为 264 nm。采用外标法，通过与标准样品的保留时间比对进行产物的定性和定量分析。甲基萘的转化率（C）与目标产物萘甲酸的选择性（S）分别按以下公式计算：

$$C = \frac{n_0 - n_t}{n_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$S = \frac{n_P}{n_0 - n_t} \times 100\% \quad (2)$$

式中，n_0 和 n_t 分别代表反应前后体系中反应物（甲基萘）的摩尔数，n_p 代表反应生成的目标产物（萘甲酸）的摩尔数。

2　实验结果与讨论

2.1　催化剂的表征

图 1a 展示了采用共沉淀法制备的 $Cu(OH)_2$ 与 CuO 混合前驱体，经焙烧处理后得到晶态多孔 CuO（p-CuO）。图 1b 为 p-CuO 和 c-CuO 的 FT-IR 谱图，其中 643 cm^{-1} 处的强吸收峰可归因于 CuO 晶格中 Cu-O 键的伸缩振动，而 1625 cm^{-1} 和 3445 cm^{-1} 的吸收带则分别对应催化剂表面化学吸附水的 H-O-H 弯曲振动与 O-H 的伸缩振动[34]，这些吸附水主要来源于空气中水分的物理或化学吸附。图 1c 的 TGA 曲线表明，CoOx 与 MnOx 失重率分别为 3.4% 和 1.4%，推测是由于其中部分 Co_2O_3 与 Mn_2O_3 在高温下转变为更稳定的 Co_3O_4 与 Mn_3O_4 以及其中吸附水被除去导致，而 p-CuO 仅表现出表面吸附物种相关的微弱失重（约 1%），表明其具备优异的热稳定性。结合 FT-IR 谱图与 TGA 分析结果可证实，经高温焙烧后，前驱体中的 $Cu(OH)_2$ 已完全转化为结构稳定的 CuO 相。

如图 2a 所示，p-CuO 的衍射峰与单斜相 CuO 的标准卡片（JCPDS PDF#98-000-0429）完全吻合，计算得到的晶胞参数为 a = 0.4684 nm、b = 0.3423 nm、c = 0.5129 nm，且未观察到任何杂相特征峰，表明成功合成了纯相 CuO。如图 2b 所示，p-CuO 表现出典型的 IV 型等温线并伴有明显的毛细管凝结现象，表明其内部存在丰富的介孔结构；相比之下，c-CuO 的 N_2 吸附量极低，呈现出无孔材料的典型特征。基于密度泛函理论计算模型得到的孔径分布曲线（图 2c）显示，p-CuO 在多个介孔区域出现分布峰，同时在小于 2 nm 的范围内存在两个狭窄的微孔峰，证实其具有微-介孔复合结构；相比之下，c-CuO 仅在 2~5 nm 附近出现极少量由颗粒堆积形成的间隙孔。如表 1 所示，p-CuO 的 BET 比表面积和孔容分别为 34.4 m^2/g 和 0.092 cm^3/g，分别为 c-CuO 的 15 倍与 18 倍，进一步证实了 p-CuO 具有较大的比表面积和发达的多孔结构。

采用 SEM 对催化剂的微观形貌进行表征。从图 3a 可以看出，所制备的 p-CuO 由大量纳米薄片相

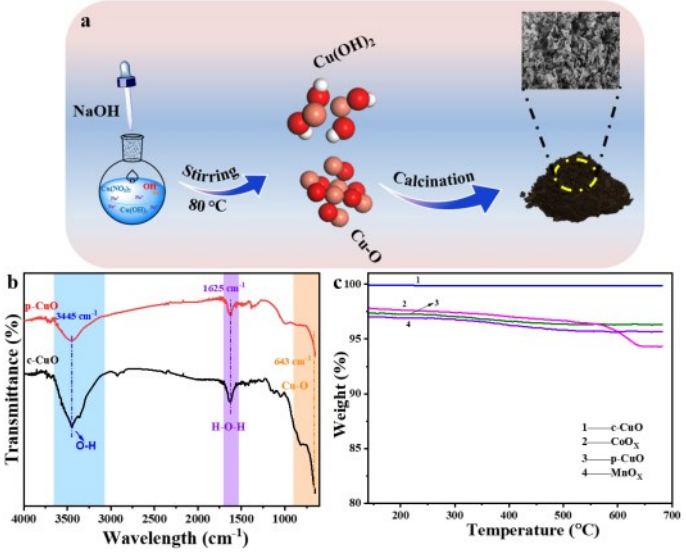


图 1　(a) p-CuO 的制备过程示意图；(b) p-CuO 与 c-CuO 的 FT-IR；(c) c-CuO、CoO_X、p-CuO 和 MnO_X 的 TGA 曲线

Figure 1　(a) Schematic illustration of the preparation process of p-CuO; (b) FTIR of p-CuO and c-CuO; (c) TGA curves of c-CuO, CoO_X, p-CuO, and MnO_X

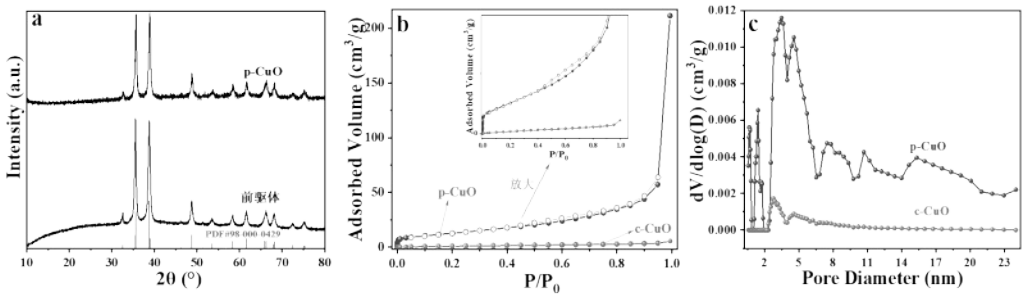


图2 (a)p-CuO及其前驱体的XRD谱图;(b)N_2吸附/解吸等温线和(c)孔径分布

Figure 2 (a) XRD patterns of p-CuO and its precursor; (b) N_2 adsorption/desorption isotherms; and (c) pore size distribution

表1 p-CuO和c-CuO的比表面积和孔容

Table 1 Specific surface area and pore volume of p-CuO and c-CuO

	S_{BET} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)
p-CuO	34.4	0.092
c-CuO	2.2	0.005

互交联,组装成三维花状结构,表面呈现开放的多孔形貌。相比之下,c-CuO则表现为典型的块体形貌,颗粒之间存在严重的团聚与烧结,形成致密的无孔堆积结构(图3b),这与N_2吸脱附分析所得结果一致。TEM图像进一步直观地揭示了两者微观结构之间的差异:p-CuO展现出由相互连通的纳米片构成的孔隙网络(图3d),而c-CuO则呈现高度团聚的致密块体特征(图3e)。从p-CuO的HRTEM图像(图3f)中可以观察到清晰的晶格条纹,晶格间距为0.253 nm,对应CuO的(002)晶面。此外,SEM-EDX元素映射分析(图3c)表明,Cu与O元素在材料中分布均匀,扫描所得元素摩尔比约为1:1,与CuO的理论化学计量比一致。

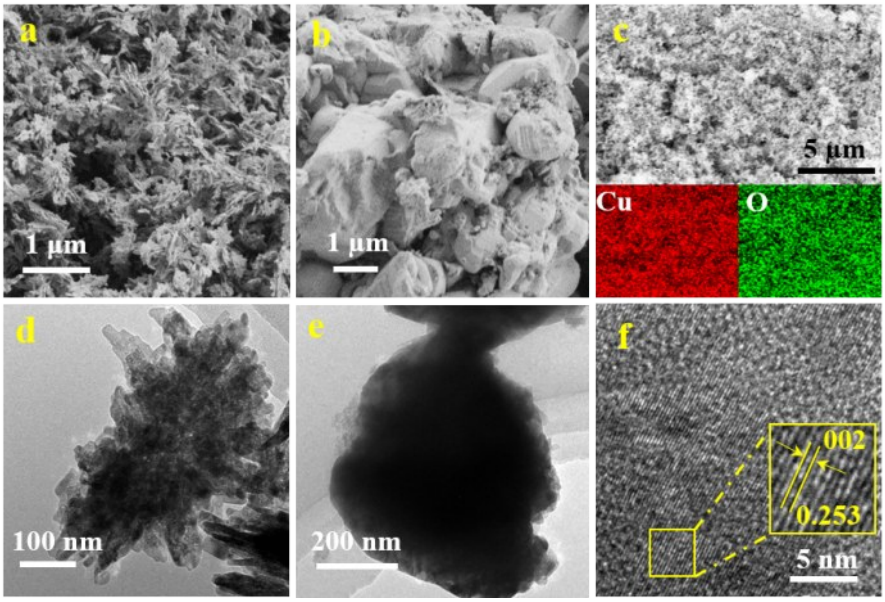


图3 (a)p-CuO的SEM图;(b)c-CuO的SEM图;(c)p-CuO的SEM-EDX图;

Figure 3 (a) SEM image of p-CuO; (b) SEM image of c-CuO; (c) SEM-EDX image of p-CuO;

注:(d)p-CuO的TEM图;(e)c-CuO的TEM图;(f)p-CuO的HRTEM图

(d) TEM image of p-CuO; (e) TEM image of c-CuO; (f) HRTEM image of p-CuO

采用XPS对p-CuO和c-CuO的表面化学组成及铜元素的电子态进行了表征。如图4a和4b所示,p-CuO与c-CuO的Cu 2p XPS谱图均呈现出两个主峰及其伴随的特征卫星峰。具体而言,位于约934.1 eV和954.1 eV处的两个强吸收峰分别归属于Cu^{2+}的Cu $2p_{3/2}$和Cu $2p_{1/2}$轨道[35-36]。同时,在两个主峰对高结合能一侧均出现明显的卫星峰,这是Cu^{2+}物种的典型标志,表明样品中铜元素主要以CuO形

式存在，排除了Cu^{+}或Cu^{0}的干扰（后者通常缺乏明显的卫星峰）。上述XPS表面价态分析结果与SEM-EDX获得的元素比例数据一致，进一步确认了样品中Cu处于+2价氧化态，整体符合CuO的理论化学计量比。

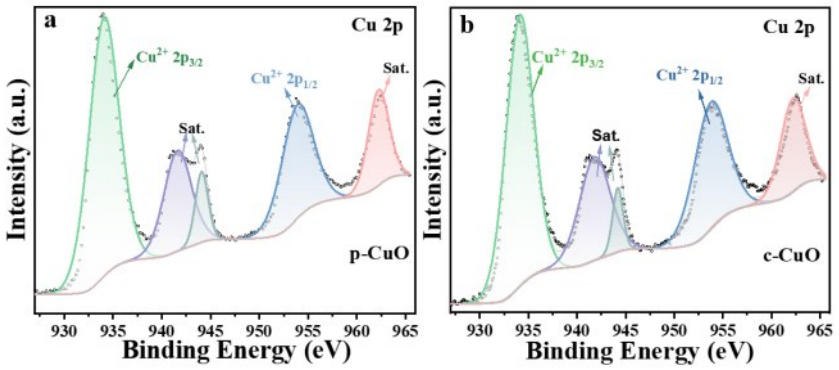


图4　(a)p-CuO与(b)c-CuO的Cu 2p XPS谱图

Figure 4　Cu 2p XPS spectra of (a) p-CuO and (b) c-CuO

为深入比较p-CuO与c-CuO表面氧物种的种类及差异，对两种催化剂的O 1s XPS能谱进行了详细分析。如图5a和5b所示，两种催化剂的O 1s谱图均呈现非对称宽峰，可拟合为三个特征峰。其中，位于约529.5 eV处的峰归属于晶格氧（O_{latt}），对应与Cu结合的O^{2-}物种；位于531.2 eV处的峰归属于表面化学吸附氧物种（O_{ads}，如O_2^{2-}、O_2^{-}或O^{-}），该类氧物种通常与材料表面的氧空位或缺陷结构密切相关[37]；位于532.8 eV处的峰则归属于表面羟基（-OH）或物理吸附水[38]。通过对各氧物种的峰面积的积分量化可知，p-CuO和c-CuO表面的羟基或物理吸附水含量基本相当，均约11%，主要来源于催化剂在空气中吸附的水分。然而，两者在化学吸附氧和晶格氧的相对含量上表现出显著差异：p-CuO的O_{ads}为33.4%，明显低于c-CuO的49.5%，而其O_{latt}占比则高达55.9%，显著高于c-CuO的38.9%。这表明p-CuO具有更完整的晶格结构，其表面氧物种以高度有序的晶格氧为主导，而由缺陷诱导的吸附氧所占比例相对较低。

利用H_2-TPR技术进一步考察了p-CuO与c-CuO在还原性能上的差异，结果如图5c所示。c-CuO的还原主峰位于448.5 ℃，起始还原温度较高（232 ℃）。相比之下，p-CuO表现出显著的低温还原活性，在138 ℃处即出现明显的还原信号，其还原主峰明显向低温区偏移至273.6 ℃，较c-CuO降低了约175 ℃。

p-CuO还原温度的显著降低，表明其表面晶格氧被活化，从而削弱了Cu-O键的强度，降低了还原反应所需的能垒，因此在H_2-TPR测试中表现出更低的还原温度。已有研究指出，催化剂还原温度的下降与其近表面区域晶格氧的活化密切相关[39]，这也说明p-CuO表层晶格氧更易被激发，因而更有利于与底物结合并发生脱附。在多相催化氧化反应中，这种表面晶格氧在较低温度下即可被还原的特性，不仅有利于底物的选择性转化，也有利于加速整体反应动力学进程。

O_2-TPD结果进一步验证了p-CuO中表面晶格氧的活化状态及其迁移能力（图5d）。结果显示，p-CuO在263~550 ℃范围内呈现出显著且宽泛的脱附信号，结合H_2-TPR中较低的还原温度可以判断，该脱附峰主要归属于迁移能垒较低的表面晶格氧[39-40]；相比之下，c-CuO在该温度区间内仅表现出极为微弱的脱附特征，表明晶格氧结合更为稳定，需要升温至600 ℃以上才能发生明显迁移，这与H_2-TPR中c-CuO较高的还原温度相一致。值得注意的是，p-CuO在中等温区间具有显著的脱附峰面积，表明其含有丰富且易于释放的活性晶格氧，这类氧物种在He气氛下升温过程中能够快速发生迁移重组，并以O_2形式脱附出来。这使得材料在反应过程中能够产生大量的表面空位，从而展现出优异的氧储存与释放能力。这种近表面晶格氧的高氧迁移率对于遵循Mars-van Krevelen（MvK）机制的氧化反应尤为重要，有利于活性位点的快速原位再生及反应循环的持续进行。

2.2　选择性催化氧化性能评估

甲基萘的选择性氧化面临的主要挑战在于惰

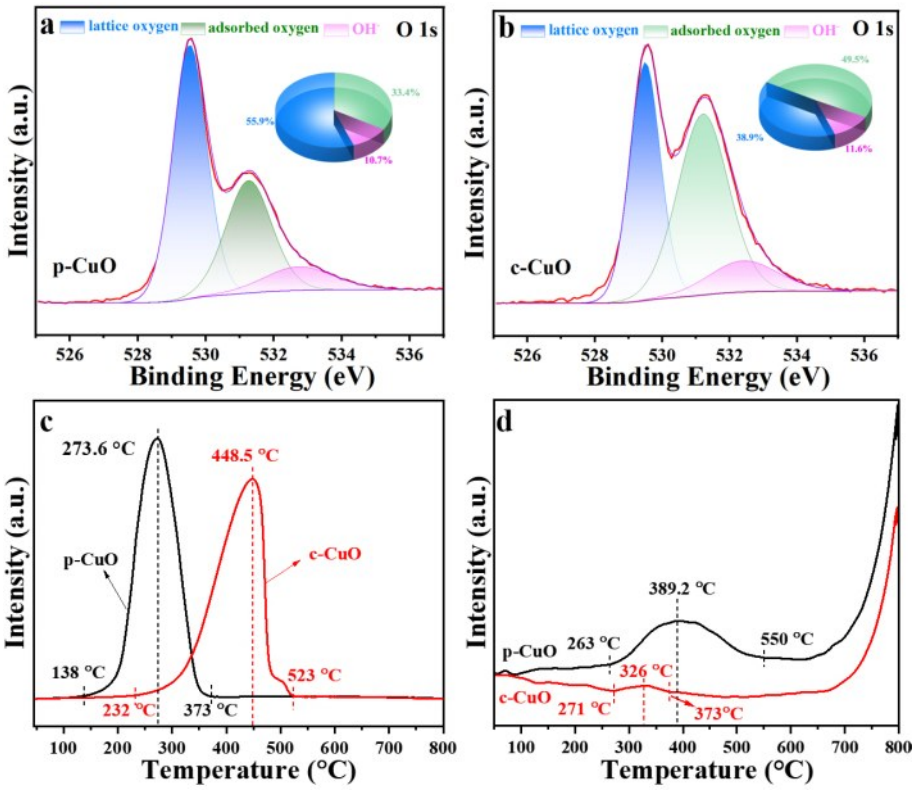


图5 (a)p-CuO的O 1s XPS谱图;(b)c-CuO的O 1s XPS谱图;

Figure 5 (a) O 1s XPS spectrum of p-CuO; (b) O 1s XPS spectrum of c-CuO;

注:p-CuO与c-CuO的(c)H_2-TPR曲线与(d)O_2-TPD曲线

(c) H_2-TPR curves and (d) O_2-TPD curves of p-CuO and c-CuO

性苄位C-H键的活化能高,同时还需在可控的有氧氧化过程中保留富电子的萘环结构,两者兼顾难度较大[11-12, 14]。为考察不同金属氧化物与NHPI的协同催化活性,在160 ℃下采用多种催化剂对1-甲基萘的选择性氧化进行了对比研究(图6)。当不加入金属氧化物催化剂时,仅NHPI存在下1-甲基萘的转化率仅为23%,表明单独的NHPI对底物的活化能力有限;当引入金属氧化物后,转化率均有不同程度的提高,这表明金属氧化物能够促进NHPI对底物的活化。然而,不同金属氧化物的作用效果差异显著:CoO_x的加入对目标产物1-萘甲酸的选择性产生明显的负面效应;MnO_x虽然能显著促进NHPI对底物的活化,但目标产物1-萘甲酸的选择性略有下降。p-CuO时表现出最优的催化性能,底物转化率达到100%,1-萘甲酸的选择性提升至约98%;相比之下,c-CuO的转化率和选择性均低于p-CuO。在该条件下,进行了2-甲基萘的选择性氧化实验,其转化率为98.5%,2-萘甲酸的选择性为88.5%,其性能相比1-甲基萘氧化略有下降,是由于β位的甲基较为稳定,其活化难度高于α位的1-甲基萘。p-CuO优异的催化性能可归因于其独特的结构与表面性。一方面,p-CuO具有较高的比表面积和发达的孔道结构,有助于底物的充分吸附与与产物的快速扩散,从而减少不完全转化及副反应的发生;另一方面,p-CuO表面富含易于活化的晶格氧,这也是其催化活性优于晶格氧难以活化的c-CuO的重要原因。上述结构与表面性质的双重优势,使p-CuO能够与NHPI形成优异的协同催化体系,从而实现甲基萘的高效定向氧化。

2.3 反应条件优化

为获得最优催化性能和明晰反应过程,系统考察了反应温度、氧气压力、助剂用量及反应时间对p-CuO/NHPI协同体系催化氧化1-甲基萘的影响(图7)。如图7a所示,当反应温度由120 ℃升至180 ℃时,1-甲基萘由不完全转化逐渐提高至完全转化,而1-萘甲酸的选择性则呈现先升高后降低的趋势,在140 ℃时达到最优(转化率100%,选择性99%)。继续升高温度会为反应体系提供更多能量,进而激发萘环的过度活化,导致目标产物选择性下降。如图7b所示,在较低的氧气压力下,1-甲基萘

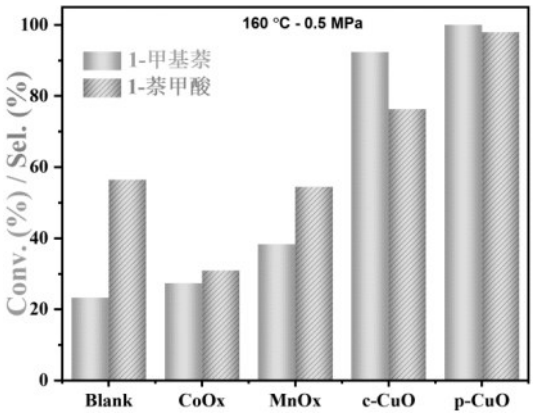


图6　不同催化剂的选择性氧化性能

Figure 6　Selective oxidation performance of different catalysts

转化不完全；当压力升高至0.5 MPa时，可实现完全转化。然而，继续将压力提升至0.75 MPa及以上时，过高的氧气压力会导致1-萘甲酸发生深度氧化，其选择性下降。由图7c可知，在不加入NHPI助剂时，p-CuO的催化活性很低，1-甲基萘的转化率仅为2%，这表明单独的p-CuO对C-H键的活化周期较长，底物难以被进一步氧化为1-萘甲酸，因此该氧化过程遵循自由基反应路径，NHPI作为自由基引发剂不可或缺。随着NHPI用量的增加，1-甲基萘的转化率与目标产物的选择性均显著提升，当p-CuO与NHPI的质量比为1:3时，可获得该条件下的最佳选择性氧化活性。如图7d所示，在反应初始的1 h内，1-甲基萘经中间体快速转化为1-萘甲酸，呈现出快速的转化过程；随着反应物浓度降低，加之反应本身涉及多步串联过程，整体反应速率逐渐缓慢；当反应进行至2 h时，1-甲基萘及其中间体基本完全转化为1-萘甲酸。

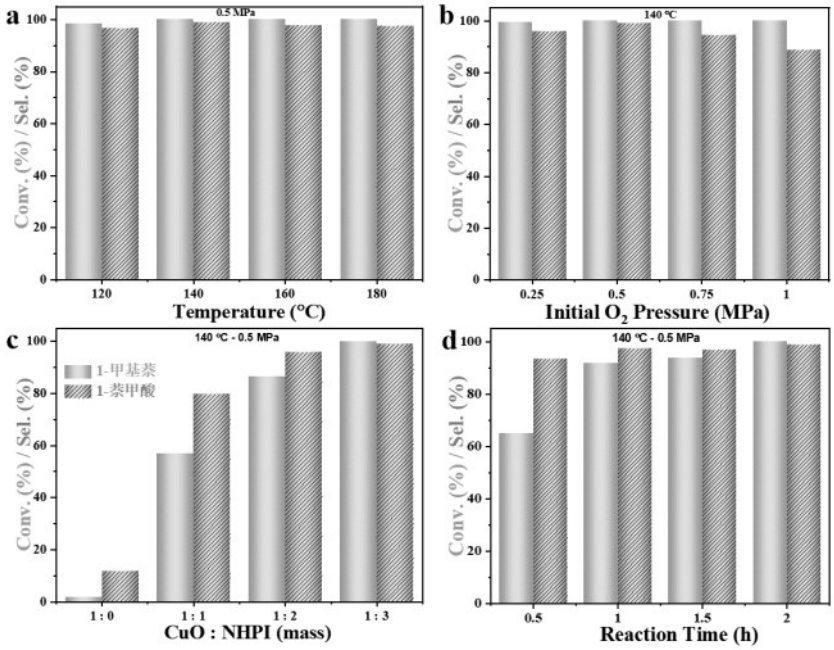


图7　p-CuO/NHPI体系中反应条件对1-甲基萘氧化性能的影响：(a)反应温度，(b)初始O_2压力，(c)NHPI用量，(d)反应时间

Figure 7　Effects of reaction conditions on the oxidation performance of 1-methylnaphthalene over the p-CuO/NHPI system: (a) reaction temperature, (b) initial O_2 pressure, (c) NHPI loading, and (d) reaction time.

2.4　催化剂循环性能测试

图8考察了p-CuO在1-甲基萘选择性氧化反应中的循环使用性能。为避免因催化剂转移过程中的质量损失而导致活性下降，采用多组平行实验，确保每次反应中使用等量的催化剂。催化剂每次使用后仅经洗涤和烘箱干燥处理，未进行其他再生操作。结果表明，经四次循环使用后，1-萘甲酸的选择性仍保持稳定，1-甲基萘的转化率仅下降2%。为进一步验证催化剂的结构稳定性，对循环使用一次后的p-CuO进行了表征。XRD表征结果(图9a)显示其晶相结构未发生变化，仍保持CuO晶型；SEM图像(图9b)表明其仍维持由纳米片堆叠形成的多孔结构。上述结果表明p-CuO具有优异的循环稳定性。

2.5　协同调控甲基萘催化氧化的机理

为深入探究1-甲基萘选择性氧化的反应机理，首先在不添加NHPI助剂的条件下进行反应，此时反应几乎完全受阻，1-甲基萘的转化率仅为2%。

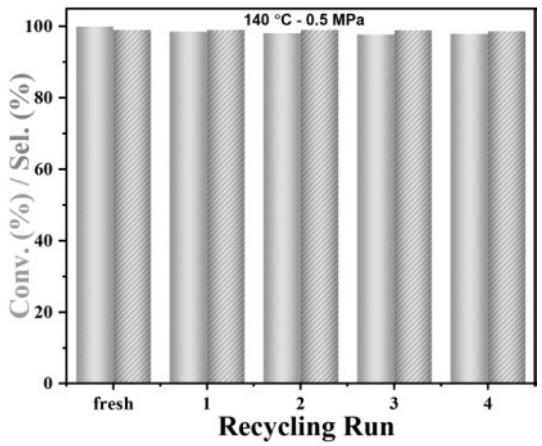


图8 p-CuO的循环选择性氧化性能

Figure 8 Cyclic selective oxidation performance of p-CuO

进一步在反应体系中加入2,2,6,6-四甲基哌啶醇氧化物(TEMPO)作为自由基清除剂,反应被完全抑制,1-甲基萘完全不反应。这一结果证实该氧化过程遵循由NHPI介导的自由基路径,与以NHPI为助剂的甲苯或二甲苯氧化机理一致[25-28]。在该路径中,NHPI首先转化为PINO·自由基,后者夺取1-甲基萘苄位C-H键上的氢原子,生成萘甲基自由基。若不使用C-H键活化助剂,p-CuO催化剂单独活化C-H键的周期较长,反应难以进行。此外,当仅加入NHPI而不加入p-CuO时,1-甲基萘的转化率仅为23%,目标产物选择性为56%,远低于p-CuO/NHPI协同催化体系的性能。这表明,虽然NHPI可引发夺氢步骤,但仅以O_2为氧源时氧化效率较低,目标产物选择性也不理想,p-CuO的参与对提升氧化效率和产物选择性至关重要。XPS、H_2-TPR与O_2-TPD等表征结果表明,p-CuO表面富含易迁移的晶格氧物种。为验证该类晶格氧是否直接参与氧化过程,我们在惰性氮气氛围下进行了对照实验(催化剂用量增至100 mg)。反应后明显检测到目标产物1-萘甲酸及关键中间产物1-萘甲醛,证实表面晶格氧确实参与了该氧化反应,表明该过程遵循MvK机制[41-42]。

基于上述实验结果与表征分析,由于反应中间体无法实际检测,推测了甲基萘选择性氧化的反应机理,如图10所示。该过程耦合了自由基链式反应与MvK氧化还原循环,具体可分为以下两个协同环节。首先,通过NHPI循环实现C-H键的高效活化。助剂NHPI被氧化激发为高活性的PINO·自由基和H质子,该自由基可特异性地从甲基萘的苄位夺取氢原子,生成萘甲基自由基,同时自身被还原为NHPI,完成有机小分子的催化循环。随后,反应进入以p-CuO为核心的关键转化步骤。p-CuO表面的活性晶格氧首先与吸附在催化剂上的萘甲基自由基等中间体结合,并从表面脱附,生成萘甲基过氧自由基;随后,该自由基与NHPI供给的H质子结合,转化为萘甲基过氧化氢,再经重排及氧化脱水步骤,逐步生成萘甲醛,最终转化为目标产物1-萘甲酸。与此同时,晶格氧的迁移会在p-CuO表面形成大量氧空位缺陷,这些缺陷位可吸附气氛中O_2分子,并促使其活化解离,从而持续补充消耗的晶格氧,保障催化循环的持续进行。p-CuO优异的氧化还原可逆性确保了固体催化剂端的MvK循环能够高速进行,从而有效抑制O_2直接参与自由基链式反应所导致的过度氧化副反应。综上所述,PINO·负责精准的"夺氢"活化,而p-CuO则作为一个高效的"氧泵",通过表面晶格氧迁移与O_2补充的快速循环,为中间体提供活性氧物种。二者的协同作用显著降低了反应能垒,提高了反应效率与目标产物的选择性。

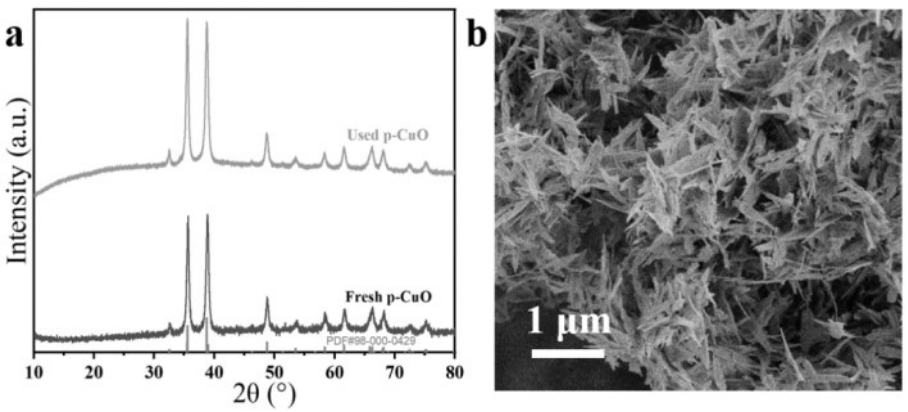


图9 循环实验后p-CuO的(a)XRD谱图和(b)SEM图

Figure 9 (a) XRD patterns and (b) SEM image of p-CuO after cyclic catalysis experiment

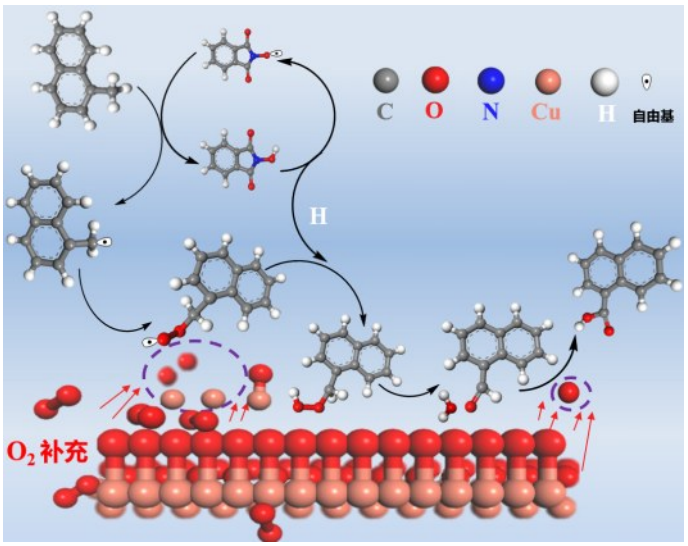


图 10 p-CuO与NHPI协同催化1-甲基萘选择性氧化可能的反应机理

Figure 10 Possible reaction mechanism for the selective oxidation of 1-methylnaphthalene over p-CuO/NHPI synergistic catalytic system

3 结 论

富含晶格氧的多孔p-CuO与NHPI构成的协同催化体系，在甲基萘选择性氧化制备萘甲酸的反应中表现出优异的催化性能，能够在有效活化苄位C-H键的同时避免稠环结构的破坏，为推动煤基或石油基精细化学品的高值化利用提供了重要的理论依据。主要研究结论如下：

（1）在1-甲基萘的氧化反应中，p-CuO/NHPI协同催化体系在较温和的160 ℃条件下即可实现底物的完全转化，目标产物1-萘甲酸的选择性达98%，催化性能显著优于其他金属氧化物催化剂及商业CuO，且该催化剂具有较好的循环使用性能。

（2）NHPI经氧化生成的PINO·自由基能够选择性活化苄位C-H键，而p-CuO独特的多孔结构不仅提供了大量活性位点，强化了反应物与产物的传质效率，同时还提供了丰富的O_2吸附位点，两者之间形成良好的协同作用。

（3）XPS、H_2-TPR和O_2-TPD等表征与实验结果表明，甲基萘的选择性氧化过程遵循CuO中参与的MvK机制。p-CuO释放的活性氧物种与PINO·活化产生的反应中间体结合，有效抑制了萘环的深度氧化及开环副反应，从而实现了高选择性的定向氧化转化。

参考文献

[1] Shekari M, Mousavi S R, Golriz M, et al. Effect of re-modified nanoclays on the extent of transesterification in poly (ethylene terephthalate)/poly (ethylene 2, 6-naphthalenedicarboxylate) blend nanocomposites[J]. Materials Today Communications, 2022, **32**: 103872.

[2] Lillwitz L D. Production of dimethyl-2, 6-naphthalenedicarboxylate: precursor to polyethylene naphthalate [J]. Applied Catalysis A: General, 2001, **221**(1/2): 337-358.

[3] Baruah J B. Naphthalenedicarboxylate based metal organic frameworks: Multifaceted material[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2021, **437**: 213862.

[4] Lease J, Sahin Z M, A Farid M A, et al. Synthesis of nanocellulose derivatives through esterification with naphthoic acid as a fluorescent additive[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, **12**(31): 11789-11796.

[5] Yang X, Zeng Q C, Liu Y Z, et al. Synthesis of single-crystalline carbon nanothreads from 1-naphthoic acid with high anisotropic thermal conductivity[J]. Chem, 2026, **12**(5): 102836.

[6] Zheng X, Lu J Y, Wang J Y, et al. Multifunctional 1-naphthoic acid additive enhancing ultraviolet stability of perovskite solar cells[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2025, **13**(48): 42048-42055.

[7] Wang L Y, Yao Q X, Liu Y Q, et al. Modeling the catalytic conversion of anthracene oil fraction to light aromatics over mesoporous HZSM-5[J]. Fuel, 2022, **319**: 123825.

[8] Yang J F, Yao Q X, Liu Y Q, et al. Mechanism of catalytic conversion of kerosene co-refining heavy oil to BTEXN by Py-GC/MS based on "point-line-surface-body" step by step research strategy[J]. Fuel, 2023, **332**: 125979.

[9] 殷鹏镇, 吴芹, 黎汉生. 甲基芳烃液相选择性催化氧化催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2023, **42**(6): 2916-2943.
Yin P Z, Wu Q, Li H S. Advances in catalysts for liquid-phase selective oxidation of methyl aromatic hydrocarbons[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, **42**(6): 2916-2943.

[10] 高文强, 焦纬洲, 刘有智. 超重力强化O3/H_2O_2氧化甲苯合成苯甲酸的研究[J]. 化工学报, 2020, **71**(3): 1045-1052, 1411.

Gao W Q, Jiao W Z, Liu Y Z. Oxidation of toluene to benzoic acid by O_3/H_2O_2 process enhanced using high-gravity technology[J]. CIESC Journal, 2020, **71**(3): 1045-1052, 1411.

[11] Su Z, Long H, Zhao R R, et al. Heterogeneous catalysts for toluene oxidation[J]. Chemistry – An Asian Journal, 2025, **20**(15): e00530.

[12] Xue Z, Yang J R, Ma L N, et al. Efficient benzylic C – H bond activation over single-atom yttrium supported on TiO_2 *via* facilitated molecular oxygen and surface lattice oxygen activation [J]. ACS Catalysis, 2024, **14**(1): 249-261.

[13] Guo Z, Liu B, Zhang Q H, et al. Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry[J]. Chemical Society Reviews, 2014, **43**(10): 3480-3524.
Guo Z, Liu B, Zhang Q H, et al. Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry[J]. Chemical Society Reviews, 2014, **43**(10): 3480.

[14] Yu Y, Li F F, Li X C, et al. Influence of support properties on selective oxidation of 2-methylnaphthalene on vanadia-molybdena based catalyst[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2023, **64**: 106-116.

[15] Li H, Yao K S, Liu T H, et al. Facile interfacial synthesis of thin AuPd alloy nanowires for plasmon-enhanced selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol[J]. Journal of Catalysis, 2024, **436**: 115588.

[16] Sun R Y, Cao X, Ma J G, et al. Regulation of Pd single-atom coordination for enhanced photocatalytic oxidation of toluene to benzaldehyde[J]. Nature Synthesis, 2025, **4**(8): 965-975.

[17] Chen H, Yang Z Z, Wang X, et al. Photoinduced strong metal – support interaction for enhanced catalysis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, **143**(23): 8521-8526.

[18] Huda M, Minamisawa K, Tsukamoto T, et al. Aerobic toluene oxidation catalyzed by subnano metal particles[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, **58**(4): 1002-1006.
Huda M, Minamisawa K, Tsukamoto T, et al. Aerobic toluene oxidation catalyzed by subnano metal particles[J]. Angewandte Chemie, 2019, **131**(4): 1014-1018.

[19] Spier E, Neuenschwander U, Hermans I. Insights into the cobalt (II)-catalyzed decomposition of peroxide[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, **52**(5): 1581-1585.

[20] Huang K K, Sun Y, Zhang Y, et al. Hollow-structured metal oxides as oxygen-related catalysts[J]. Advanced Materials, 2019, **31**(38): 1801430.

[21] Li F, Liu X M, Pan J B, et al. Photo- and copper-catalyzed enantioselective oxidation of benzylic C(sp^3) – H bonds[J]. Journal of the American Chemical Society, 2025, **147**(22): 19093-19100.

[22] Jain P, Fields IV C C, Danby A, et al. Scalable synthesis of dimethyl biphenyl-4, 4-dicarboxylate from bio-derived 4, 4′-dimethylbiphenyl[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2025, **13**(24): 9226-9233.
Jain P, Fields C C, Danby A, et al. Scalable synthesis of dimethyl biphenyl-4, 4′ – dicarboxylate from bio-derived 4, 4′-dimethylbiphenyl[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2025, **13**(24): 9226-9233.

[23] Bukharkina T V, Grechishkina O S, Digurov N G, et al. Catalytic oxidation of acenaphthene and its derivatives in acetic acid[J]. Organic Process Research & Development, 2002, **6**(4): 394-400.

[24] Ban H, Yang S D, Cheng Y W, et al. Kinetics and mechanism of catalytic oxidation of 2, 6-dimethylnaphthalene to 2, 6-naphthalenedicarboxylic acid[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, **58**(8): 2704-2716.

[25] 金少瑾, 陈纪忠. 乙酰丙酮钴(Ⅱ)对甲苯液相空气氧化反应的催化性能[J]. 化工学报, 2013, **64**(4): 1256-1262.
Jin S J, Chen J Z. Catalytic performance of $Co(acac)_2$ catalyst for liquid-phase oxidation of toluene by air[J]. CIESC Journal, 2013, **64**(4): 1256-1262.

[26] Tashiro Y, Iwahama T, Sakaguchi S, et al. A new strategy for the preparation of terephthalic acid by the aerobic oxidation ofp-xylene usingN-hydroxyphthalimide as a catalyst[J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2001, **343**(2): 220-225.

[27] Recupero F, Punta C. Free radical functionalization of organic compounds catalyzed by *N*- hydroxyphthalimide[J]. Chemical Reviews, 2007, **107**(9): 3800-3842.

[28] Xu L, Chen D W, Jiang H R, et al. Efficient oxidation of p-xylene to terephthalic acid by using N, N-dihydroxypyromellitimide in conjunction with co-benzenetricarboxylate[J]. Applied Catalysis A: General, 2020, **599**: 117569.

[29] Lu Y, Yu S, Jin J, et al. Photocatalytic conversion of *p*-xylene into *p*-tolualdehyde with near 100% selectivity *via* a novel hydroxyl radical-mediated oxygenation route[J]. Journal of the American Chemical Society, 2025, **147**(38): 34891-34900.

[30] Zhang C F, Huang Z P, Lu J M, et al. Generation and confinement of long-lived *N*-oxyl radical and its photocatalysis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, **140**(6): 2032-2035.

[31] Zhao X R, Xiong C, Wu Y M, et al. Modulation of product distribution and mechanism study in naphthenate-catalyzed air oxidation of toluene[J]. Journal of Catalysis, 2026, **456**: 116766.

[32] Xiong S C, Huang N, Peng Y, et al. Balance of activation and ring-breaking for toluene oxidation over CuO-MnO_x bimetallic oxides [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, **415**: 125637.

[33] Marais L, Vosloo H C M, Swarts A J. Homogeneous oxidative transformations mediated by copper catalyst systems[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2021, **440**: 213958.

[34] Xia L, Liu F J, Wang M J, et al. Alkali-enhanced oxygen vacancies driven high catalytic performance of Pd/WO_3 for selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone[J]. Molecular Catalysis, 2025, **585**: 115371.

[35] Liu S L, Wu X L, Xiong J, et al. Aspartic acid based metal – organic frameworks with dual function of NADH peroxidase and glycerol dehydrogenase-mimicking activities[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2022, **6**(22): 3391-3401.

[36] Fu Z P, Zhou Q J, Zhao Y P, et al. Electron-rich Cuδ+-O-Con+ boosts active site reconfiguration to trigger multi-pathway C-O bond hydrogenolysis activation in lignin[J]. Journal of Catalysis, 2026, **453**: 116529.

[37] Liu Y L, Zheng Y N, Feng D Y, et al. Efficient selective oxidation of aromatic alkanes by double cobalt active sites over oxygen vacancy-rich mesoporous Co_3O_4[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, **62**(29): e202306261.

[38] Zhang Y M, Zu Y, He D D, et al. The tailored role of "defect" sites on γ-alumina: a key to yield an efficient methane dry reforming catalyst with superior nickel utilization[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, **315**: 121539.

[39] Zhang N Q, He C X, Jing Y, et al. Steam-activated lattice oxygen

enhances interfacial redox stability for low-temperature N_2O decomposition over Rh/CeO_2[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, **64**(49): e202517403.

[40] Nie L, Mei D H, Xiong H F, et al. Activation of surface lattice oxygen in single-atom Pt/CeO_2 for low-temperature CO oxidation [J]. Science, 2017, **358**(6369): 1419-1423.

[41] Li T B, Liu F, Tang Y, et al. Maximizing the number of interfacial sites in single-atom catalysts for the highly selective, solvent-free oxidation of primary alcohols[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, **57**(26): 7795-7799.

[42] Chen Y, Jia C H, Zhou C Y, et al. Electrocatalytic polyester waste upcycling *via* lattice oxygen redox activation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, **64**(42): e202513447.