

梭形含钴MOFs材料协同催化 双烯烃空气环氧化反应

张望, 鲁新环, 董妍红, 郭昊天, 严 珊, 周 丹, 夏清华
(湖北大学小分子原料药精准制造湖北省重点实验室,
有机功能分子合成与应用教育部重点实验室, 武汉 430062)

摘要 金属有机框架(MOFs)材料由于具有酸性和表面结构可调控的特点被广泛应用于多相催化反应. 本文设计并合成出一种含金属Co的梭形双金属MOF材料(ZnCo-MOFs), 其可直接用于常规水热反应促进双烯烃空气环氧化反应, 解决了双烯烃使用常规水热法反应困难的问题. 利用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和X射线光电子能谱(XPS)等手段表征了该材料. ZnCo-MOFs能够在无还原剂和引发剂的情况下催化双烯烃空气环氧化反应, 相比单烯烃其效率明显提升. 以*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)作为反应溶剂, 仅90 °C水浴搅拌条件下反应5 h, 双烯烃环辛烯和苯乙烯的转化率分别达97.0%和98.8%, 环氧选择性分别为98.4%和92.7%. 该催化剂在多次循环使用后依然没有失活, 具有良好的循环稳定性.

关键词 梭形含钴金属有机框架材料; 协同催化; 双烯烃; 空气环氧化

中图分类号 O643.3

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240555

Synergistic Catalysis Air Epoxidation of Di-olefins by Spindle-shaped Cobalt-containing MOFs Materials

ZHANG Wang, LU Xinhuan*, DONG Yanhong, GUO Haotian,
YAN Shan, ZHOU Dan, XIA Qinghua*

(Hubei Key Laboratory for Precision Synthesis of Small Molecule Pharmaceuticals,
Ministry-of-Education Key Laboratory for the Synthesis and Application of Organic Functional Molecules,
Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract Metal-organic frameworks (MOFs), renowned for their adjustable acidity and surface architecture, have garnered significant attention in the realm of heterogeneous catalysis. The present study introduces the design and synthesis of the cobalt-incorporated, shuttle-shaped bimetallic MOF that facilitates the air epoxidation of mixed bi-olefins under water bath heating conditions, effectively overcoming the challenges of bi-olefins reactions under water bath heating. The synthesized material was comprehensively characterized through X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The cobalt-containing MOFs exhibited the unique capability to catalyze the air epoxidation of bi-olefins in the absence of reducing agents or initiators, achieving a marked enhancement in efficiency when compared to the epoxidation of mono-olefin.

收稿日期: 2024-12-20. 网络首发日期: 2025-03-04.

联系人简介: 鲁新环, 女, 博士, 教授, 主要从事多孔材料开发及有机催化方面的研究. E-mail: xinhuan003@aliyun.com

夏清华, 男, 博士, 教授, 主要从事多孔材料开发及有机催化方面的研究. E-mail: xiaqh518@aliyun.com

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22072038, 22272045)、药物合成与优化湖北省重点实验室开放项目(批准号: ZD202302)和小分子原料药精准制造湖北省重点实验室开放基金项目(批准号: HKLB2414)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22072038, 22272045), the Open Funding Project of Hubei Provincial Key Laboratory of Drug Synthesis and Optimization, China (No. ZD202302) and the Open Funding Project of Hubei Key Laboratory for Precision Synthesis of Small Molecule Pharmaceuticals, China (No. HKLB2414).

N,N-dimethyl formamide(DMF) as the solvent and in a simple water bath with magnetic stirring at 90 °C for 5 h, the material demonstrated excellent conversion of 97.0% and 98.8%, respectively, for the mixture of cyclooctene and styrene; concurrently, their epoxide selectivities were found to be 98.4% and 92.7%, respectively. Furthermore, the catalyst has not been deactivated after being recycled for many times, which indicated the good cycle stability of the catalyst.

Keywords Shuttle-shaped cobalt-containing MOFs material; Synergistic catalysis; Bi-olefins; Air epoxidation

金属有机框架(MOFs)材料具有可设计性,而且具有高孔隙率和大的表面积^[1-3],其作为一种功能材料在多个领域得到了快速发展和广泛应用,如光学^[1]、传感器^[2]、气体吸附与分离^[3]、气体储存^[4,5]、催化^[6]和药物传递^[7]等. MOFs材料的物理化学性质根据金属中心和有机配体的变化具有明显的多样性,诸多文献^[8,9]已证明了这一点. 双金属MOFs的引入为MOFs材料的研究提供了更多的发展空间. 由于MOFs作为催化剂的主要作用取决于配位金属,因此近年来双金属MOFs在催化领域也得到广泛研究^[10,11]. 通过调节Co/Cu比例制备出了催化性和选择性兼具的催化剂,并且其催化性和选择性可通过调节两种金属的不同比例得到对应的改变,实现了双金属MOFs高效可控的选择性催化过程. 而且在普通金属有机骨架研究领域,利用两种配体合成新型金属有机骨架的策略已有较多报道^[12,13]. 烯烃的催化环氧化是工业过程^[14]和有机合成^[15]中的研究热点,因为环氧化物是最有用的合成中间体或精细化学品和药物生产中^[16-18]的前驱体. 特别是 α -蒎烯和 β -蒎烯这类单萜烯^[19,20],它们是松节油^[21]的主要成分,它们的环氧产物可用于合成各种香料^[22]、农用化学品^[23]和治疗活性物质的廉价原料. 此外,分子氧在自然界中含量丰富,具有廉价、环境友好等优点^[24,25],从环境和经济两方面综合考虑^[26,27],分子氧是烯烃环氧化反应的首选氧化剂^[28]. 但是,氧分子本身化学性质比较稳定,很难单独用于活化烯烃^[29,30]. 为了解决双烯烃空气环氧化反应困难的问题,采用微波加热的方式催化双烯烃与空气的环氧化反应. 发现微波辅助加热反应相比单烯烃也有一定程度的提升,但仍然存在常规水浴加热反应困难的问题^[30-33].

为了解决上述问题,本文在MOFs材料协同催化双烯烃空气的研究基础上,以混合溶剂热静态晶化法合成出一种含金属Co的梭形双金属骨架材料(ZnCo-MOFs),对该梭形MOFs材料进行了结构形貌表征,并且研究了其催化双烯烃空气环氧化反应的性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

环辛烯(纯度95.0%)和乙二醇二乙醚(纯度 \geq 99.5%)购自上海麦克林试剂有限公司; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)(纯度 \geq 98.5%)、甲醇(纯度99.0%)、P-123(纯度 \geq 99.5%)、四水合乙酸钴(纯度 $>$ 99.0%)、苯乙烯(纯度 \geq 98.5%)、F-127(纯度99.0%)、*N*-甲基吡咯烷酮(纯度99.0%)、十六烷基三甲基溴化铵(纯度99.0%)、环己酮(纯度 \geq 98.0%)、1,4-二氧六环(纯度 \geq 99.5%)、甲苯(纯度 \geq 98.5%)、乙腈(纯度 \geq 99.5%)、过氧化氢异丙苯(纯度 \geq 72.0%)和叔丁基过氧化氢(\geq 65.0%)购自上海国药集团化学试剂有限公司; 对苯二甲酸(H₂BDC, 纯度 $>$ 99.0%)、2-甲基咪唑(纯度98.5%)、二水合乙酸锌(纯度 $>$ 99.0%)、 α -蒎烯(纯度 \geq 98.0%)、 α -甲基苯乙烯(99.0%)和环十二烯($>$ 95.0%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司.

GC9720型气相色谱仪(浙江福立分析仪器有限公司); XH-300A型微波超声组合合成/萃取仪(北京祥鹤科技有限公司); XH-100B型微波催化合成/萃取仪(北京祥鹤科技有限公司); Bruker D8型粉末X射线衍射仪(XRD, 德国Bruker公司); Sigma 500型场发射扫描电子显微镜(FESEM, 德国蔡司公司); Perkin-Elmer PHI ESCA型X射线光电子能谱(XPS, 美国赛默飞世尔公司), Quantachrome Autosorb iQ型比表面积和孔径分析仪(BET, 美国康塔仪器公司).

1.2 实验过程

1.2.1 催化剂的制备 静态混合溶剂热法的制备过程: 将 1.494 g(6 mmol)Co(Ac)₂·4H₂O、0.5 g

(3 mmol) H_2BDC 、0.246 g (3 mmol) 2-甲基咪唑、0.44 g F-127 和 0.132 g (0.6 mmol) $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ 依次加入到装有 50 mL DMF 和 10 mL 甲醇混合溶剂的聚四氟乙烯内衬中, 于 25 °C 下磁力搅拌 5 h, 然后转移至压力反应釜中, 将反应釜置于 150 °C 烘箱中, 静态放置 48 h 后, 取出反应釜, 自然冷却至室温, 先用去离子水抽滤洗涤, 然后用 DMF 洗涤, 将洗涤后的催化剂置于 85 °C 烘箱中过夜, 得到粉色的 ZnCo-MOFs 催化剂. 通过控制不同的合成方法(磁力搅拌、微波合成、超声合成、超声微波一体化合成)和合成条件[金属、配体溶剂比例(DMF/甲醇体积比 4:1, 5:1, 6:1, 7:1, 9:1)、结晶温度和结晶时间(12, 24, 48, 72 h)]合成了一系列催化剂.

1.2.2 环氧化反应过程 分别取不同摩尔比(1:0, 0:1, 6:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2)的环辛烯和苯乙烯(总 3 mmol), 随后加入 10 g 溶剂并搅拌均匀配制不同摩尔比例的溶液. 以其中一份为例, 在 50 mL 双口烧瓶中依次加入含 3 mmol 双烯烃(环辛烯/苯乙烯摩尔比 5:1)的 10 g 配制混合溶液, 30 mg 催化剂, 持续通入干燥的空气并且保持流速为 40 mL/min, 同时开启冷却泵进行冷却. 在普通水浴锅内有一定温度下进行加热搅拌, 反应结束后, 取样离心分离催化剂和反应液, 然后用气相色谱仪对反应液进行分析.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1(A) 给出了不同合成方法得到的梭形 MOFs 材料的 XRD 谱图, 发现不同合成方法对合成梭形 MOFs 材料的特征衍射峰位置和高度影响较小, 说明不同合成方法对梭形 MOFs 材料晶体结构影响较小. 图 1(B) 为不同结构导向剂合成的梭形 MOFs 材料的 XRD 谱图. 可以看出, 当使用结构导向剂 F127 和不加结构导向剂所合成催化剂的 XRD 衍射峰位置相同, 分别在 $2\theta=8.9^\circ$, 14.1° , 16.3° , 18.1° 处出现明显的特征衍射峰. 与其它结构导向剂合成的催化剂相比, 当结构导向剂分别为 P123、*N*-甲基吡咯烷酮和十六烷基三甲基溴化铵时, 衍射峰位置发生一定偏移, 推测是由于导向剂的加入使晶型发生了变化, 进而特征衍射峰位置发生偏移. 图 1(C) 对比了不同溶剂比例对合成 ZnCo-MOFs 材料的影响, 可以发现, 在不同溶剂比例时梭形 MOFs 双金属骨架催化剂都具有相同的晶体结构, 分别在 $2\theta=8.9^\circ$,

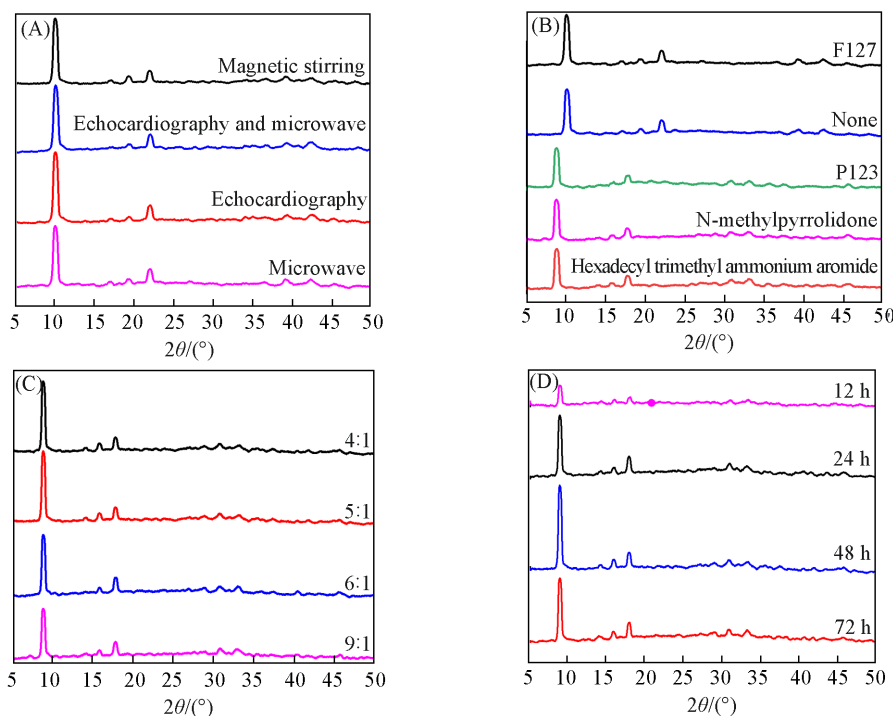


Fig. 1 XRD patterns of ZnCo-MOFs catalyst

(A) Different synthesis methods; (B) different structure-directing agents; (C) different solvent ratios (DMF/methanol volume ratio); (D) different crystallisation time

14.1°, 16.3°, 18.1°处出现明显的晶体衍射峰, 这是Co-MOF典型的特征衍射峰^[29]. 而在混合溶剂DMF/甲醇体积比为5:1时, 衍射峰的强度相比于其它比例溶剂的衍射峰的强度更强. 以上结果说明, 当混合溶剂DMF/甲醇体积比为5:1时更有利于梭形MOFs晶体结构的形成. 图1(D)为不同晶化时间合成的梭形MOFs材料的XRD谱图. 可以看出, 在不同晶化时间下合成的梭形MOFs材料的特征衍射峰相同, 但是随着晶化时间的增加, 特征衍射峰的峰强度逐渐增加, 说明合成出的MOFs材料晶型逐渐完整. 当晶化时间增加到48 h时, 梭形MOFs的特征衍射峰最高, 此时MOFs材料结晶完全. 然而随着晶化时间继续增加到72 h时, 特征衍射峰的强度反而降低, 这可能是由于晶化时间进一步增加材料结构逐渐发生崩塌导致的.

为了探究结构导向剂对梭形MOFs材料的影响, 比较了几种不同结构导向剂所制备催化剂的SEM照片(图2). 不加结构导向剂与加入结构导向剂F-127相比, 加入结构导向剂时梭形形貌大小均匀且粒径一致[图2(A)和(B)]. 由图2(C)和(E)可以看出, 结构导向剂P123和N-甲基吡咯烷酮的加入使得ZnCo-MOFs的梭形发生团聚, 进而使材料的比表面减小, 且有未完全成型的MOFs材料颗粒存在. 由图2(D)可以看出, 在加入结构导向剂CTAB时, ZnCo-MOFs双金属骨架催化剂的梭形形貌并未完全形成, 并且形貌杂乱.

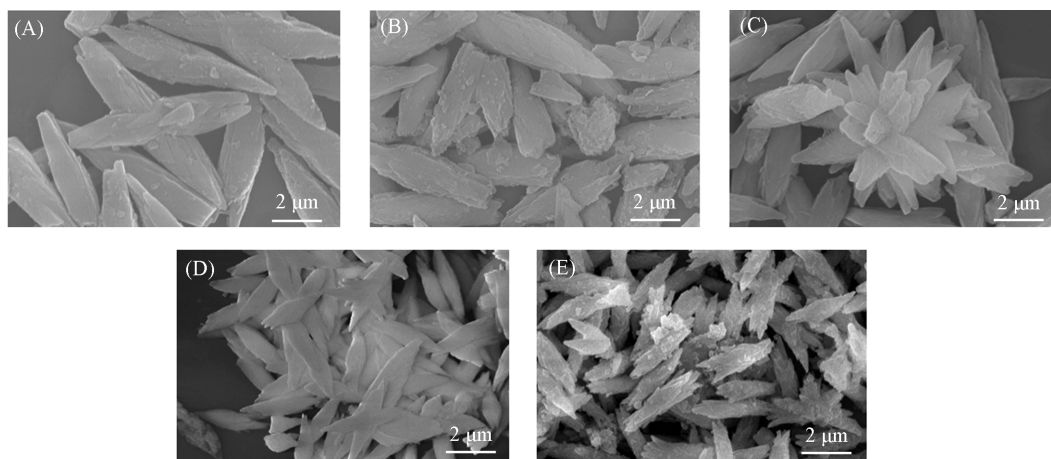


Fig. 2 SEM images of ZnCo-MOFs using structure-directing agents F-127(A), none(B), P123(C), N-methylpyrrolidone(D) and CTAB(E)

由不同搅拌模式下合成的ZnCo-MOFs的SEM照片可以看出, 在室温磁力搅拌模式下, 合成的催化剂的形貌为梭形, 且形貌较为规整[图S1(A)]. 而在微波搅拌模式下, 梭形表面粗糙, 且梭形分裂[图S1(B)], 可能是因为在微波下振动, 微波产生的能量使得催化剂在合成过程中发生形变. 在超声合成模式下得到的材料的表面大小不一[图S1(C)]. 在超声微波一体化搅拌模式下合成的ZnCo-MOFs混合溶剂催化剂的形貌虽也为梭形, 但不规整[图S1(D)]. 因此, 在室温磁力搅拌模式下, 合成的催化剂的形貌最为规整且大小均一. 同时, 也比较了晶化时间对合成梭形MOFs材料的影响. 从图S2(见本文支持信息)的SEM照片可以看出, 当晶化12 h时, 所形成MOFs材料的颗粒较小且聚集现象明显, 结合XRD图谱可证明此时结晶尚未完全. 晶化时间延长到24 h[图S2(B)], 可以明显看出梭形粒径增加且形貌初步出现, 但形貌较杂乱. 当晶化时间增加到48 h[图S2(C)], 所合成MOFs材料的形貌呈现大小均一的梭形, 且分散均匀无聚集现象. 晶化时间继续增加到72 h[图S2(D)], 所合成的催化剂的形貌比较杂乱, 梭形结构发生崩塌, 此结果与XRD谱图一致. 图S3(见本文支持信息)给出了不同溶剂比例合成的梭形MOFs材料的SEM照片. 可以看出, 不同溶剂比例下MOFs的形貌逐渐趋向于梭形. 当混合溶剂DMF/甲醇体积比为4:1时, ZnCo-MOFs双金属骨架催化剂的梭形不规整, 较为凌乱. 随着溶剂比为5:1时, 梭形由刚开始的不规整、大小不一逐渐到规整、大小均一; 但是混合溶剂比在6:1, 7:1和9:1时梭形表面越来越粗糙, 逐渐变得不规整, 这种规律与XRD谱图的结果一致, 说明采用溶剂比为5:1时所合成材料的形貌更加规整.

XPS谱图可用于研究催化剂表面金属的化学组成和氧化态。使用静态混合溶剂热法合成的梭形MOFs材料的XPS谱图见图3。由图3(A)可见,梭形MOFs材料主要是由C(84.6 eV), O(532.7 eV), Co(780.4和797.2 eV)和Zn(1021.8和1044.7 eV)组成。从图3(B)可以分析出,催化剂中Co_{2p}的XPS谱图中780.4 eV处的特征吸收峰为Co²⁺,且相比单金属Co-MOFs结合能降低0.5 eV,表明材料中的Co主要以二价形式存在,因为金属Zn的引入使Co的电子云被吸引,从而降低了Co的电子密度和结合能,增强了Co对氧的活化能力,从而有利于环氧化反应的进行。由图3(C)和(D)可知,梭形双金属MOFs材料中Zn的结合能为1021.8 eV,表明该材料中的Zn以二价形式存在,且元素碳分别在284.7和288.4 eV处出现了两个独特的信号峰。

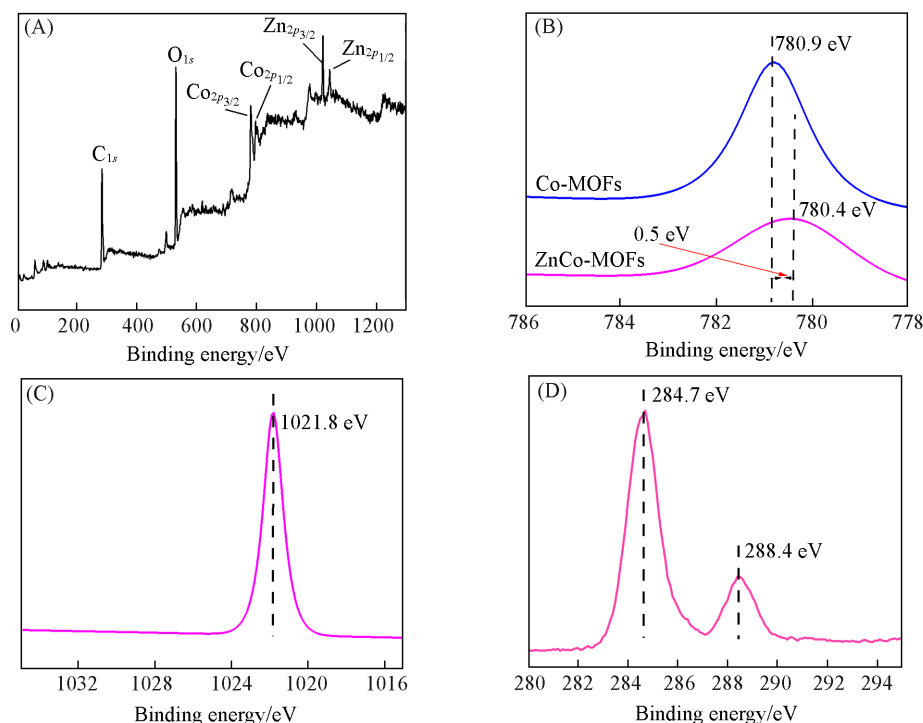


Fig. 3 XPS spectra of ZnCo-MOFs catalyst(A, C, D) and Co-MOF and ZnCo-MOF(B)

(A) Survey scan; (B) Co_{2p}; (C) Zn_{2p}; (D) C_{1s}

为了确定所合成梭形MOFs材料的比表面积、孔径分布等参数,对材料进行BET测试,其中梭形MOFs材料的氮气吸附-脱附曲线如图S4(A)(见本文支持信息)所示。计算得到合成的梭形MOFs材料的比表面积为67.3 m²/g。图S4(B)为梭形MOFs材料的孔径分布图,可以看出,材料的孔径均大于3.1 nm,分布在2~7 nm之间,属于典型的介孔材料^[34,35]。

2.2 双烯烃环氧化反应的选择性环氧化

比较了不同方法合成的梭形MOFs催化剂对双烯烃催化活性的影响[图4(A)]。当以室温搅拌组装模式合成催化剂时,对双烯烃空气环氧化的催化活性最强,环辛烯和苯乙烯的转化率分别高达97.0%和98.8%。而采用微波合成的梭形MOFs催化剂对双烯烃空气环氧化催化活性较差,环辛烯和苯乙烯的转化率分别仅为24.8%和65.8%。图4(B)探究了不同结构导向剂合成的梭形MOFs催化剂对双烯烃空气环氧化催化活性的影响。可以得到,结构导向剂为F-127时合成的梭形MOFs对烯烃空气环氧化催化活性最佳,环辛烯和苯乙烯的转化率分别为97.0%和98.79%,而没有加结构导向剂的梭形MOFs,环辛烯和苯乙烯的转化率大大降低,分别仅为19.0%和46.6%,结合SEM表征结果,说明加入F-127结构导向剂后,催化剂的形貌趋向规整,进而暴露出更多的活性位点,提高了双烯烃环氧化的转化率。图4(C)示出了不同溶剂比例所合成梭形MOFs催化剂对烯烃空气环氧化活性的影响。当混合溶剂DMF/甲醇体积比从4:1到5:1时,环辛烯和苯乙烯的转化率逐渐增加,之后随着混合溶剂比例的不断增加,环辛烯和苯乙烯的转化率逐渐减小。因此选择混合溶剂DMF/甲醇体积比为5:1合成梭形MOFs催化剂时,其催化的环辛烯和苯乙烯的转化率分别高达97.0%和98.8%,环氧选择性分别为98.4%和

92.7%。图4(D)探究了不同晶化时间对合成ZnCo-MOFs双金属骨架催化剂活性的影响。可见,随着晶化时间的增加,合成的梭形MOFs催化剂对环辛烯和苯乙烯的转化率呈现先增加后降低的趋势,当晶化时间为12 h时,环辛烯和苯乙烯的转化率分别为75.5%和93.3%,当晶化时间增加到48 h时,环辛烯和苯乙烯的转化率进一步增加到97.0%和98.8%。然而随着晶化时间继续增加到72 h时,合成的催化剂对双烯烃的催化活性大大降低,结合XRD和SEM结果,证明此时材料结构由于晶化时间过长晶体结构被破坏,从而导致催化剂反应活性降低。

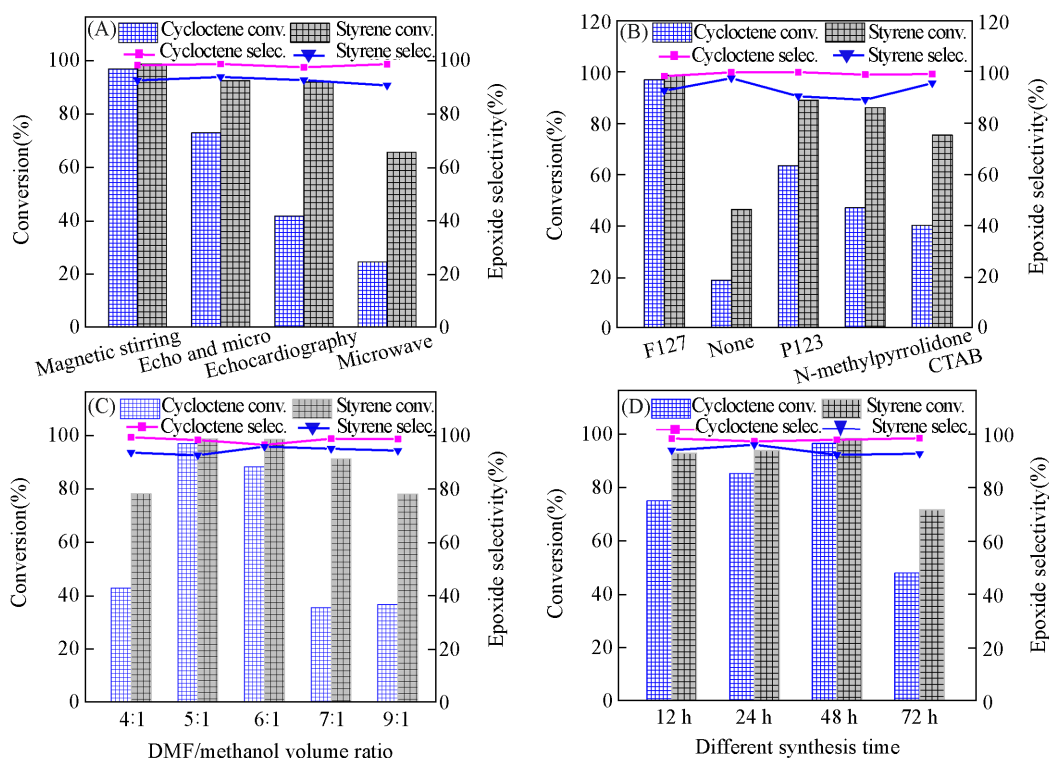


Fig. 4 Catalytic activity of the ZnCo-MOF

(A) Different synthesis methods; (B) different structure-directing agent; (C) different solvent ratios; (D) crystallization time. Reaction conditions: DMF: 10 g; olefin (Vcyclooctene/Vstyrene=5:1): 3 mmol; catalyst: 30 mg ZnCo-MOFs; temperature: 90 °C; time: 5 h; air flow rate: 40 mL/min.

图S5(A)(见本文支持信息)示出了不同反应溶剂对双烯烃环辛烯和苯乙烯空气环氧化反应的影响。当反应溶剂为DMF时,环辛烯和苯乙烯的转化率达到最佳,分别为97.0%和98.8%。对比其它不同反应溶剂对环辛烯和苯乙烯环氧化反应的影响,可得到DMF>环己酮>乙二醇乙二醚>1,4-二氧六环,这可能是由于梭形含钴MOFs材料中的金属活性位点可以与DMF配位形成临时活性中心,而该活性中心可以有效地吸附和活化氧分子,从而促进环氧化反应的进行。不同底物量的加入对环辛烯和苯乙烯的空气环氧化反应结果的影响如图S5(B)所示,随着底物量的增加,双烯烃的转化率先增加后减少。当底物量为最初的1 mmol时,环辛烯和苯乙烯的转化率分别为97.6%和98.6%。当底物添加量增加到3 mmol时,环辛烯和苯乙烯的转化率分别为97.0%和98.8%,未发生明显降低。而随着底物量继续增加,环辛烯和苯乙烯的转化率有一定程度的降低。不同反应温度对环辛烯和苯乙烯空气环氧化反应的影响如图S5(C)所示,当反应温度为80 °C以下时,由于反应温度不能克服能量壁垒,导致转化率也较低,环辛烯和苯乙烯的转化率分别仅为21.2%和42.1%。当反应温度增加到90 °C时,环辛烯和苯乙烯的转化率大幅度增加,分别为97.0%和98.8%。图S5(D)示出了不同反应时间对环辛烯和苯乙烯环氧化反应的影响。当反应时间为1 h时,环辛烯和苯乙烯的转化率比较低,分别为18.4%和74.3%。当反应时间延长到5 h时,环辛烯和苯乙烯的转化率分别为97.0%和98.8%。

不同烯烃摩尔比对环辛烯和苯乙烯氧化的影响分别如图5(A)和(B)所示,当仅有单一烯烃进行环氧化反应时转化率较低,环辛烯的转化率仅为36.7%,而苯乙烯转化率也仅为43.2%。当环辛烯和苯

乙烯按一定比例组合时, 转化率都得到了不同程度的升高, 且整体总转化率呈现先增加后降低的趋势. 当环辛烯和苯乙烯的摩尔比从6:1调整到5:1时, 环辛烯的转化率由72.9%迅速增加到97.0%. 随着环辛烯和苯乙烯摩尔比的减少, 转化率也逐渐减小. 当环辛烯和苯乙烯的摩尔比降低到1:2时, 环辛烯的转化率从97.0%降低到65.0%, 苯乙烯的转化率由98.8%减少到88.4%, 因此, 环辛烯和苯乙烯最佳摩尔比为5:1.

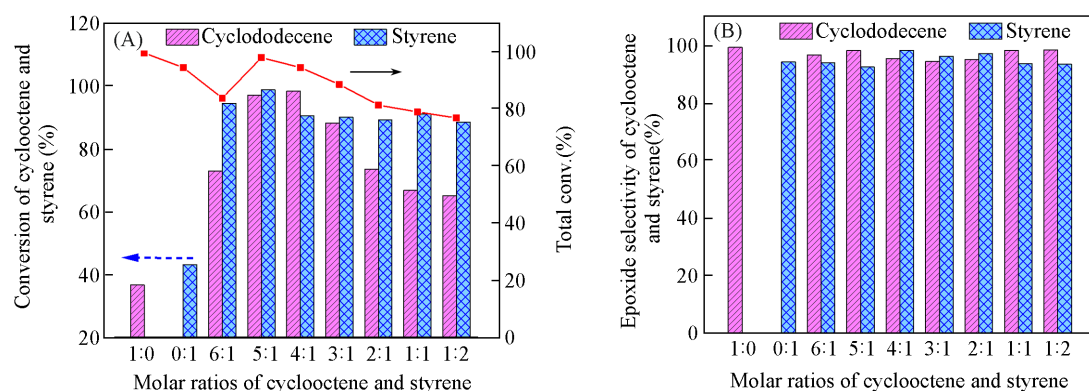


Fig. 5 Effect of different reaction molar ratios on the conversion(A) and epoxide selectivity(B) of mixed cyclooctene and styrene

Reaction conditions: olefin: 3 mmol; catalyst: 30 mg ZnCo-MOF; time: 5 h; air flow rate: 40 mL/min.

通过研究发现, 梭形 MOFs 材料对于环辛烯和苯乙烯的双烯烃环氧化反应具有优异的催化性能, 并且在反应体系中加入水对反应转化率影响较小, 但会导致环氧产物与水反应, 使副产物增加. 测试了梭形 MOFs 材料对其它组合双烯烃空气环氧化反应的催化性能, 测试结果列于表 1, 其中 α -蒎烯和苯乙烯与空气发生环氧化反应的转化率也分别达到 98.6% 和 91.5%, 且选择性较高, 对其它双烯烃组合烯烃也有一定的提升. 这说明梭形材料对于其它双烯烃组合也具有一定的催化活性.

Table 1 Epoxidation results of other different mixed bi-olefins combinations*

Substrate	Mole ratio	Conv. (%)	Total conv. (%)	Epoxide selec. (%)
Cyclooctene	Only	36.7	36.7	99.5
Styrene	Only	43.2	43.2	94.4
α -Methyl styrene	Only	55.7	55.7	87.4
α -Pinene	Only	63.3	63.3	99.7
Cyclooctene	5:1	97.0	97.9	98.4
Styrene		98.8		92.7
Cyclooctene	5:1:6	96.9	98.0	93.2
Styrene		99.1		84.7
H ₂ O(0.2 g)		—		—
Cyclooctene	5:1	39.7	50.3	99.5
α -Methyl styrene		60.8		89.4
α -Pinene	5:1	98.6	95.0	95.1
Styrene		91.5		90.8
α -Pinene	5:1	68.7	66.4	98.9
α -Methyl styrene		64.1		92.7
Cyclododecene	5:1	48.7	73.8	98.7
Styrene		98.9		94.9

* Reaction conditions: olefin: 3 mmol; catalyst: 30 mg ZnCo-MOF; time: 5 h; air flow rate: 40 mL/min.

当梭形 MOFs 材料重复使用 10 次后, 在催化环辛烯和苯乙烯的空气环氧化反应中, 一定程度上仍保持较高的活性[图 6(A)], 并且两种烯烃的环氧选择性无明显下降[图 6(B)]. 如图 S6(见本文支持信息)所示, 通过 SEM 和 XRD 测试可知, 重复使用 10 次后, 材料的晶体结构仍然保持完整. 这说明在双配体 ZnCo-MOFs 的 10 次重复使用期间, 材料的结构并没有发生明显的改变. 但从图 6 中也可发现, 循

环过程中转化率有一定程度降低, 而选择性几乎无明显变化, 这可能是由于催化剂在循环使用过程中回收及物理磨损造成了一定的催化剂损失, 进而导致转化率的降低^[36,37].

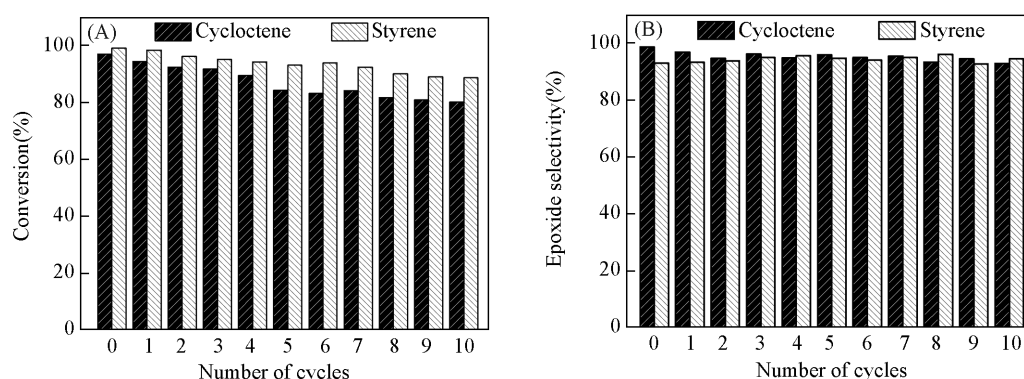
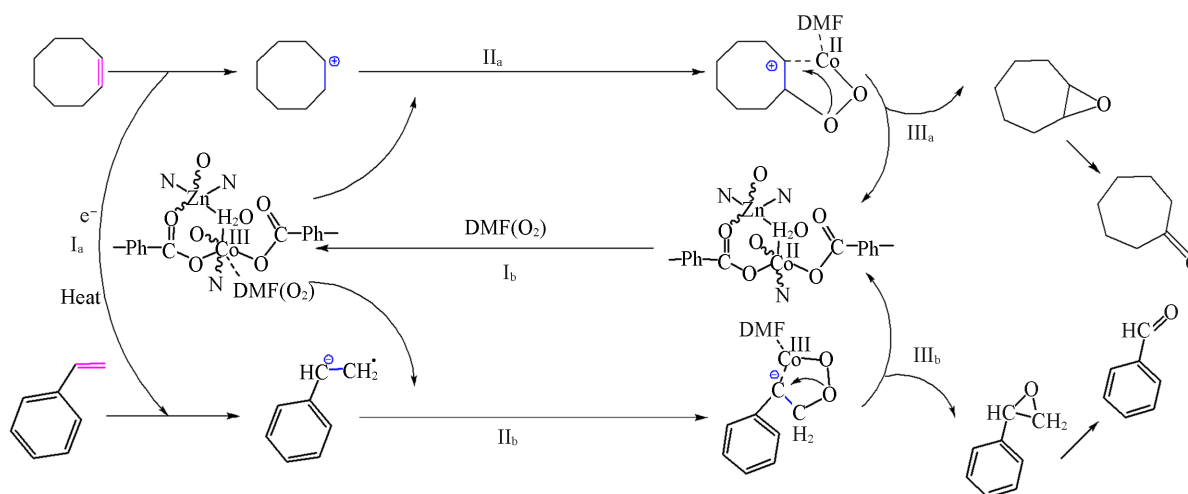


Fig.6 Recycling results of bi-ligand ZnCo-MOFs catalyst

(A) Conversion; (B) epoxide selectivity.

根据上述环氧化反应的结果, 当环辛烯和苯乙烯这两种烯烃混合时, 发现混合烯烃相比单烯烃的转化率显著提高. 使用表S1(见本文支持信息)中的M06密度函数, 通过Gaussian 09软件计算各种烯烃分子的HOMO和LUMO轨道能量(ε_m 和 ε_m^{+1}), 判断出环辛烯和苯乙烯之间的电子转移方向. 根据相关文献和材料表征提出了可能涉及自由基参与的催化反应机理^[29,30](Scheme 1). 在步骤I_a中, 在加热促进下, 环辛烯的HOMO轨道电子转移到苯乙烯(I_b)的LUMO轨道上, 通过双配体ZnCo-MOFs的表面产生环己烷阳离子, 而苯乙烯则接收电子产生异乙基苯阴离子. 在步骤II_a和II_b中, 两种类型的离子分别与活性氧自由基相互作用, 形成环状中间体. 在这个过程中, 空气中的氧被催化剂中的金属锌和钴协同活化, 导致三重态氧原子转化为单线态氧原子. 3种中间体进一步形成环氧环辛烷(步骤III_a)和氧化苯基(步骤III_b), 并从中间体中去除Co³⁺, 通过还原再生为Co²⁺. 上述机制证明了梭形双金属MOFs催化剂可以多次回收的可行性.



Scheme 1 Main products of styrene and cyclooctene epoxidation

3 结 论

基于MOFs材料促进和控制不同烯烃分子之间的电子转移生成反应性中间体的理论框架, 采用静态混合溶剂热法成功合成了具有明显梭形形貌和完整晶体结构的MOFs材料. 材料独特的梭形结构增加了双金属活性中心的暴露, 促进了混合烯烃的电子转移, 使环氧化反应能够以有效的方式进行. 在没有任何引发剂或助还原剂的情况下, 当双烯烃环辛烯和苯乙烯以5:1的摩尔比混合时, 分别有97.0%和98.8%的烯烃被转化, 环氧选择性分别为98.4%和92.7%. 催化剂的循环使用结果表明, 催

化剂的稳定性较好。在相同反应条件下, 催化剂对于其它烯烃组合含钴梭形 MOFs 材料也具有较好的催化活性。

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20240555>。

参 考 文 献

- [1] Liu C., Wang J., Wan J. J., Yu C. Z., *Coordin. Chem. Rev.*, **2021**, *432*, 213743
- [2] Liang Y., Yang X. X., Wang X. Y., Guan Z. J., *Nat. Commun.*, **2023**, *14*, 5223
- [3] Masoomi M. Y., Morsali A., Dhakshinamoorthy A., Garcia H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *131*, 15330—15347
- [4] Bag P. P., Wang X. S., Cao R., *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 11954—11962
- [5] Xia T. F., Qian G. D., Yang Y., Zhu J. Y., Cui Y. J., *J. Solid. State. Chem.*, **2019**, *270*, 317—323.
- [6] Han G. P., Huang H. L., Peng Y. G., Wang K. K., Zhang Y. X., *Chem. Res.*, **2017**, *56*, 14633—14641
- [7] Jaramillo D. E., Reed Douglas A., Oktawiec J., Mara M. W., *Nat. Mater.*, **2020**, *19*, 517—521
- [8] Diercks C. S., Kalmutzki M. J., Diercks N. J., *ACS Central Science*, **2018**, *4*, 1457—1464
- [9] Fonseca J., Gong T., Jiao L., *J. Mater. Chem. A*, **2021**, *11*, 20137
- [10] Zhao B. B., Wu N. N., Yao S. Y., Yao Y. C., Lian Y. Y., Li B., Zeng Z. H., *ACS Appl. Nano. Mater.*, **2022**, *5*, 18697—18707
- [11] Castillo C. B., Felipe G., *Isr. J. Chem.*, **2018**, *58*, 1036—1043
- [12] Guo B. B., Xu B., Zhang L. L., Sun D. F., Zhou H. C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 5095—5099
- [13] Fu Y. H., Yang H., Zhu W. D., Shen H. M., Xu L., *Chem. Eng. J.*, **2016**, *299*, 135—141
- [14] Jeong Y. S., Kim J., Ahn S. W., Yang D. A., Cho Y. H., *Catal. Today.*, **2012**, *185*, 35—40
- [15] Yu Y. K., Fang N., Chen Z., Liu D. X., Liu Y. M., He M. Y., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2022**, *10*, 11641—11654
- [16] Zhao G. H., Deng X. L., Deng X. L., Lin D., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2023**, *62*, 18205—18229
- [17] Tian S. B., Fu Q., Chen W. X., Feng Q. C., Chen Z., Reeder M. R., *Nat. Commun.*, **2018**, *9*, 2353
- [18] Zhang Y., Liu S., Zhao Z. S., Zhang R. Y., Liu L., Han Z. B., *Inorg. Chem. Front.*, **2021**, *8*, 590—619
- [19] Li T., Lu X. H., Li X. X., Cheng R., Guo H. T., Zhan J. H., Zhou D., Xia Q. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(12), 20240367(李婷, 鲁新环, 李茜茜, 程柔, 郭昊天, 占俊辉, 周丹, 夏清华. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(12), 20240367)
- [20] Guo H. T., Lu X. H., Sun F. Q., Tao Y. Y., Duan J. G., Zhang W., Zhou D., Xia Q. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(12), 20230408(郭昊天, 鲁新环, 孙凡棋, 陶艺元, 段金贵, 张望, 周丹, 夏清华. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(12), 20230408)
- [21] Schachner J. A., Belaj F., Möscher-Zanetti N. C., *Dalton Trans.*, **2020**, *49*, 11142—11149
- [22] Shan Y., Zhang G. X., Shi Y. X., Pang H., *Cell Rep. Phys. Sci.*, **2023**, *4*, 101301
- [23] Ahmat Y. M., Kaliaguine S., *Catal. Today*, **2023**, *407*, 146—155
- [24] Liu K. J., Fu Y. L., Xie L. Y., Wu C., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, *6*, 4916—4921
- [25] Lu X. H., Tao P. P., Huang F. F., Zhang X. G., Lin Z. C., Pan H. J., Zhang H. F., Zhou D., Xia Q. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, *40*(3), 528—535(鲁新环, 陶佩佩, 黄锋锋, 张香归, 林志成, 潘海军, 张海福, 周丹, 夏清华. 高等学校化学学报, **2019**, *40*(3), 528—535)
- [26] Dong Y. H., Lu X. H., Yang L., Sun F. Q., Duan J. G., Guo H. T., Zhang Q. J., Zhou D., Xia Q. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(11), 20220458(董妍红, 鲁新环, 杨璐, 孙凡棋, 段金贵, 郭昊天, 张钦峻, 周丹, 夏清华. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(11), 20220458)
- [27] Limvorapitux R., Chou L. Y., Young A. P., Tsung C. K., Nguyen S. T., *ACS Catal.*, **2017**, *10*, 6691—6698
- [28] Zhang T., Lang X. Y., Dong A. Q., Wan X., Gao S., *ACS Catal.*, **2020**, *10*, 7269—7282
- [29] Yang L., Zhang H. F., Tao P. P., Lu X. H., Li X. X., Wang C. L., Wang B. B., Yue F. F., Zhou D., Xia Q. H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*, 8474—8487
- [30] Guo H. T., Lu X. H., He J., Zhang H. X., Zhang H. F., Dong Y. H., Zhou D., Xia Q. H., *Mater. Chem. Phys.*, **2023**, *294*, 127001
- [31] Zhang H. F., Sun F. Q., Lua X. H., Guo H. T., Dong Y. H., Zhang Q. J., Chen J., Zhou D., Xia Q. H., *Mol. Catal.*, **2023**, *535*, 112903
- [32] Zhang H. F., Lu X. H., Li X. X., Wang B. B., Dong Y. H., Sun F. Q., Zhou D., Xia Q. H., *Mol. Catal.*, **2022**, *526*, 112380
- [33] Zhang H. F., He J., Lu X. H., Yang L., Wang C. L., Yue F. F., Zhou D., Xia Q. H., *New J. Chem.*, **2020**, *44*, 17413—17421
- [34] Liu H. L., Liu W., Xue G. G., Tan T., Yang C. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*, 11085—11096
- [35] Wang Y., Wang L. L., Zhang J. W., Cai X. X., Diao J. Y., *EcoEnergy*, **2023**, *1*, 207—214
- [36] Zhang H., Zhou Z. H., Yin Y. N., Xu H., Wang Y. M., Yang K., Zhang Z. J., *EcoEnergy*, **2023**, *1*, 217—247
- [37] Li W., Wu G., Hu W., Dang J., Wang C., Weng X., Manuel P., Yang S., Guan N., Li L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, 4260—4268

(Ed.: F, K, S)