

Zr-MOF 固载聚离子液体对 CO₂ 环加成反应的催化性能

张孟佳, 邹南, 罗佳美, 钟雄辉, 李玲

(福州大学化工学院, 福州 350007)

摘要 通过无溶剂限域封装, 将二溴对二甲苯和 4,4'-联吡啶吸附至 UiO-67 材料微孔中, 并原位聚合成聚离子液体 PBpy-Br, 得到兼具 Br⁻, Zr-OH/Zr-OH₂ 和 N 杂环 3 种活性中心的复合材料 PBpy-Br@UiO-67. 采用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)、¹³C 核磁共振波谱(¹³C NMR)、比表面积分析(BET)和热重分析(TGA)等手段对材料进行了表征, 并将其应用于催化 CO₂ 与环氧氯丙烷的环加成反应中. 在单因素实验基础上, 通过响应面优化确定的最佳反应条件为反应温度 100 °C、*p*_{CO₂}=0.1 MPa、催化剂用量(质量分数) 0.22% 以及反应时间 22 h. 在该条件下, 环氧氯丙烷转化率达 99.6%, 催化剂循环使用 5 次后, 转化率仅下降 2.3%. 此外, 对 PBpy-Br@UiO-67 的普适性进行了研究, 将其用于催化其它环氧化物与 CO₂ 反应, 转化率均在 50% 以上. 研究表明, PBpy-Br@UiO-67 催化剂具有反应条件温和及催化效率高的特点, 为 CO₂ 的固定与转化提供了新催化体系.

关键词 聚离子液体; 金属有机框架; UiO-67; 无溶剂限域封装; 二氧化碳环加成反应

中图分类号 O643.3

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240113

Catalytic Performance of Zr-MOF Supported Poly Ionic Liquid for CO₂ Cycloaddition Reaction

ZHANG Mengjia, ZOU Nan, LUO Jiamei, ZHONG Xionghui, LI Ling*

(College of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350007, China)

Abstract Through the method of solvent-free confined encapsulation, dibromo-*p*-diphenyl and 4,4'-bipyridine were adsorbed into the UiO-67 material, and then *in situ* polymerized into the polymer ionic liquid PBpy-Br. The composite PBpy-Br@UiO-67 contains three kinds of active centers: Br⁻, Zr-OH/Zr-OH₂ and N heterocyclic. The structure was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), ¹³C nuclear magnetic resonance spectrometry (¹³C NMR), Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis and thermogravimetric analysis (TGA). The composite was applied to catalyze the cycloaddition reaction of CO₂ and epichlorohydrin. On the basis of single factor experiments, the optimal reaction conditions determined by response surface optimization were 100 °C, *p*_{CO₂}=0.1 MPa, PBpy-Br@UiO-67 mass fraction of 0.22% and 22 h. Under the optimum reaction conditions, the yield of cyclochlorocarbonate reached 99.6%, and the conversion decreased by only 2.3% after 5 cycles. When the composite was used to catalyze other epoxides, a conversion of over 50% was obtained. PBpy-Br@UiO-67 has milder reaction conditions and higher catalytic efficiency, which provides a new catalytic system for CO₂ fixation and conversion.

Keywords Poly ionic liquid; Metal-organic framework; UiO-67; Solvent-free confined encapsulation; Carbon dioxide cycloaddition reaction

收稿日期: 2024-03-08. 网络首发日期: 2024-06-17.

联系人简介: 李玲, 女, 博士, 教授, 主要从事材料化学方面的研究. E-mail: lililing@fzu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22278079)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22278079).

二氧化碳(CO₂)是主要的温室气体,其大量排放会导致全球气候变暖及海洋酸化^[1,2]. CO₂也是一种含量高、廉价、可再生且无毒的碳资源,以CO₂为原料生产高附加值化学品是实现CO₂资源化利用的有效途径^[3-5]. 其中,CO₂与环氧化物可通过环加成反应生成环状碳酸酯,该反应因经济效益高且环境友好而具有较好的应用前景^[6,7].

环状碳酸酯具有沸点高、溶解性和降解性良好的特点,可作为非质子溶剂,其不仅是生产电子级溶剂、电池电解质和化妆品添加剂等化学品的重要中间体^[8-10],还是合成酚醛树脂、润滑酯和碳酸二甲酯等有机化学品的中间体以及合成聚碳酸酯的前体^[11,12]. 利用CO₂合成环状碳酸酯已成为研究热点. 目前,用于CO₂环加成反应的催化剂主要有功能化树脂^[13]、功能化聚合物^[14,15]、金属氧化物^[16]、金属配合物^[17-19]、金属有机框架^[20-23]、有机碱^[24,25]和固载离子液体^[26-28]等.

离子液体(ILs)具有较高的吸附能力、高活性、良好的热力学稳定性和较高的溶解性等理化特性. 离子液体的阴阳离子具有可设计性及易定向功能化等特点^[29,30],能高效催化CO₂环加成反应. 但是,离子液体难以从均相催化反应体系中分离,因此,难以实现重复利用. 将离子液体与功能化材料结合制备出的非均相双功能催化剂能克服上述缺点^[26,31]. 金属有机框架(MOFs)材料由金属离子与有机配体构成,兼具有机物和无机物的特性. MOFs材料具有比表面积高(最高可达7000 m²/g)、结构孔径可调、易于功能化和自带路易斯酸活性位点等特点,因此,可作为催化剂载体^[3,32,33]. 将离子液体负载于MOFs中制备出双功能非均相催化剂,并将其用于催化CO₂和环氧化物生成环状碳酸酯的反应,有望实现CO₂的高效非均相催化转化及催化剂的重复利用. Ji等^[34]合成了一种吡啶功能化离子液体-MOFs材料,在利用CO₂合成环状碳酸酯的反应中表现出较高的催化活性以及较好的稳定性和重复使用性. Wu等^[35]合成了一种咪唑离子液体功能化MOFs,在催化CO₂和环氧氯丙烷生成环氯碳酸酯的反应中,环氧氯丙烷转化率为98.1%,选择性为98.23%,具有较高的催化活性.

本文通过无溶剂限域封装的方法将二溴对二甲苯(PBpy)与4,4'-联吡啶吸附至UiO-67材料微孔中,并原位聚合成聚离子液体PBpy-Br,制备了兼具Br⁻, Zr-OH/Zr-OH₂和N杂环3类活性中心的新型功能化MOFs材料PBpy-Br@UiO-67,将其应用于催化CO₂与环氧氯丙烷的环加成反应,并采用响应面优化法得出最佳的反应条件. 对合成的催化剂进行了表征,推测了催化反应机理. 此外,还评价了催化剂PBpy-Br@UiO-67对CO₂分别与环氧丙烷、环氧丁烷、烯丙基缩水甘油醚、氧化苯乙烯和环氧环己烷等的环加成反应的催化性能. 该研究为聚离子液体的固载化提供了思路,可为固载化离子液体在CO₂环加成反应中的应用提供参考.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲醇、无水乙醇、冰醋酸、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、乙酸乙酯、丙酮和乙腈(ACN),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;4,4'-联苯二甲酸、四氯化锆(ZrCl₄)、4,4'-联吡啶、二溴对二甲苯、环氧丙烷、环氧氯丙烷(ECH)、环氧丁烷、氧化苯乙烯、环氧环己烷、烯丙基缩水甘油醚和碳酸丙烯酯,分析纯,上海Aladdin生化科技有限公司;盐酸,质量分数37%,西陇科学股份有限公司;CO₂(质量分数99.99%),久策气体股份有限公司.

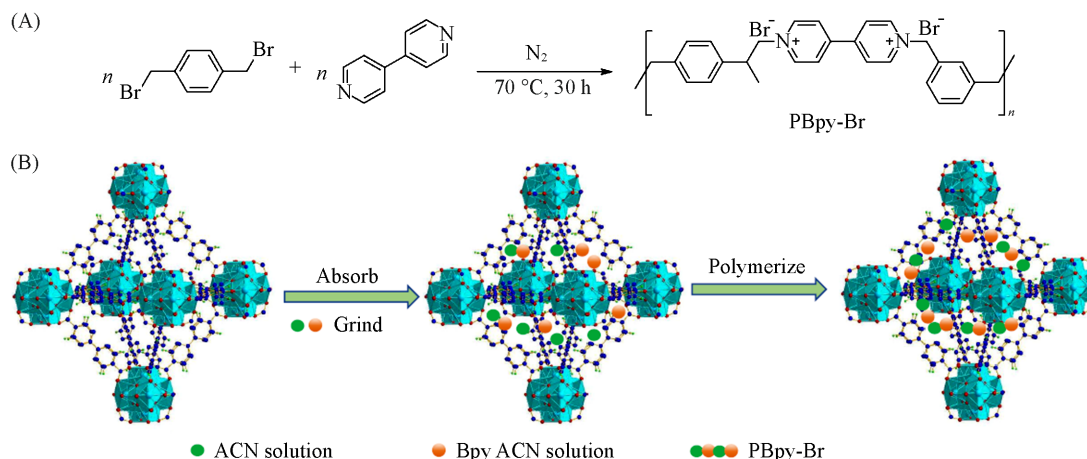
DY1602型多功能X射线多晶衍射仪(XRD),英国马尔文帕纳科仪器有限公司; Nicolet is 50型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国赛默飞世尔分子光谱有限公司; STA449C/6/G型同步热分析仪(TG),德国耐驰热分析有限公司; Nova Nano SEM 230型场发射扫描电子显微镜(SEM),捷克FEI Czech Republic S.R.O.公司; AVANCE III 500型全数字化核磁共振波谱仪(NMR),瑞士Bruker公司; Asap2460型比表面积及孔隙度分析仪,美国麦克公司; ICPE-9000型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)、GCMS-QP2020型气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)和GC-2014 Shimadzu型气相色谱仪,日本岛津公司.

1.2 催化剂合成

1.2.1 UiO-67的合成 参照文献^[36]方法合成UiO-67. 将0.245 g(1.06 mmol) ZrCl₄分散在50 mL DMF

与1.8 mL乙酸的混合物中,加入0.260 g(1.06 mmol) 4,4'-联苯二甲酸,超声处理至形成白色乳浊液.将乳浊液转移至聚四氟乙烯高压反应釜中,于120 °C反应24 h,冷却至室温后,离心,用DMF洗涤,用甲醇交换24 h,真空干燥,得到UiO-67.

1.2.2 PBpy-Br的合成 参照文献[37]方法合成PBpy-Br[Scheme 1(A)].将0.0948 g(0.36 mmol)二溴对二甲苯和0.0625 g(0.40 mmol) 4,4'-联吡啶加入至10 mL圆底烧瓶中,在氮气保护下,于70 °C反应30 h.反应结束后,用乙腈萃取产物(重复3次),离心后烘干,得到PBpy-Br.



Scheme 1 Preparation process of PBpy-Br(A) and PBpy-Br@UiO-67(B)

1.2.3 PBpy-Br@UiO-67复合材料的合成 PBpy-Br@UiO-67的合成过程如Scheme 1(B)所示.采用无溶剂限域封装技术在有限的空间内原位生成相应的聚离子液体.将0.0948 g(0.36 mmol)二溴对二甲苯和0.0625 g(0.36 mmol) 4,4'-联吡啶溶于少量乙腈中,加入0.1 g UiO-67,在研钵中研磨至干燥,得到白色粉末.在氮气保护下,将该白色粉末转移至10 mL圆底耐压瓶中,于70 °C原位聚合反应30 h.反应结束后,用乙腈萃取产物,并用甲醇洗涤3次,离心,真空干燥,得到PBpy-Br@UiO-67.

1.3 催化剂的活性测试

1.3.1 CO₂和环氧化物的环加成反应 将一定量的环氧化物和催化剂加入至高压反应釜的聚四氟乙烯内衬中,加入磁力搅拌子,密封高压反应釜,在支路充入一定压强的CO₂,设定反应温度和时间.反应结束后,将高压反应釜置于冰-水混合物中,快速终止反应,离心分离催化剂与产物,通过产物含量计算转化率和产率.

1.3.2 环状碳酸酯含量的测定 采用气相色谱内标法对产物中环状碳酸酯的含量进行定量分析,分析条件如下:30 m×0.32 mm(ID)×0.25 μm HP-5毛细管柱;温度270 °C;N₂(载气)流速4 mL/min;空气流速60 mL/min;H₂流速3 mL/min;柱箱初始温度100 °C;火焰离子检测器(FID);检测器温度280 °C;升温程序,初始柱温40 °C,稳定5.5 min,以20 °C/min的速率升温至250 °C,保持5.5 min.

1.3.3 催化剂的重复使用性能测试 环加成反应结束后,回收催化剂,用甲醇洗涤后,于真空干燥烘箱中干燥12 h,再用于催化CO₂和环氧化物的环加成反应.重复上述操作,并表征和分析催化剂使用前后的结构.通过转化率数据评价催化剂的重复使用性能.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

合成的UiO-67、聚离子液体PBpy-Br和PBpy-Br@UiO-67的红外光谱如图1(A)所示. Bpy-Br与PBpy-Br@UiO-67在3130和3070 cm⁻¹处有相似的吸收峰,可归属于联吡啶上C—H键的伸缩振动,但PBpy-Br@UiO-67的吸收峰较弱,这是由聚离子液体前驱体吸附到MOFs框架内的自组装聚合过程所致,表明PBpy-Br@UiO-67已成功制备.图1(B)为合成的PBpy-Br的¹³C NMR谱图. δ 5.87和5.92处的峰归属于连接苯环的C1原子; δ 7.59处的峰归属于苯环上的C2原子; δ 7.85和8.66处的峰归属于苯

环上的C3原子; δ 8.43和8.49处的峰归属于苯环上的C4原子; δ 8.97和9.20处的峰归属于苯环上的C5原子. 以上化学位移数据与PBpy-Br的模拟数据基本一致, 说明已制得了聚离子液体PBpy-Br. 对UiO-67和PBpy-Br@UiO-67进行了XRD测试. 如图1(C)所示, 合成的UiO-67衍射峰与UiO-67模拟峰基本一致, 表明确已得到UiO-67. PBpy-Br@UiO-67具有与UiO-67一致的特征峰, 说明聚离子液体的前体吸附到UiO-67的多孔框架中后进行的无溶剂自组装聚合未破坏UiO-67的晶体结构^[38]. 此外, 在 $2\theta=9.4^\circ$ 处出现了聚离子液体的特征峰, 说明PBpy-Br@UiO-67已成功合成. 图1(D)为UiO-67、PBpy-Br和PBpy-Br@UiO-67的热重分析曲线. 结果表明, 在220 °C之前3种材料质量损失相似, 这是材料孔道中物理吸附的水和DMF的脱除所致; 在220~320 °C, PBpy-Br和PBpy-Br@UiO-67存在明显的质量损失, 可归因于离子液体中吡啶环的脱除; 在320~620 °C, PBpy-Br和PBpy-Br@UiO-67存在明显的质量损失, 这是苯环脱除后聚离子液体结构崩塌所致. 有机配体的脱除引起了UiO-67明显的质量损失.

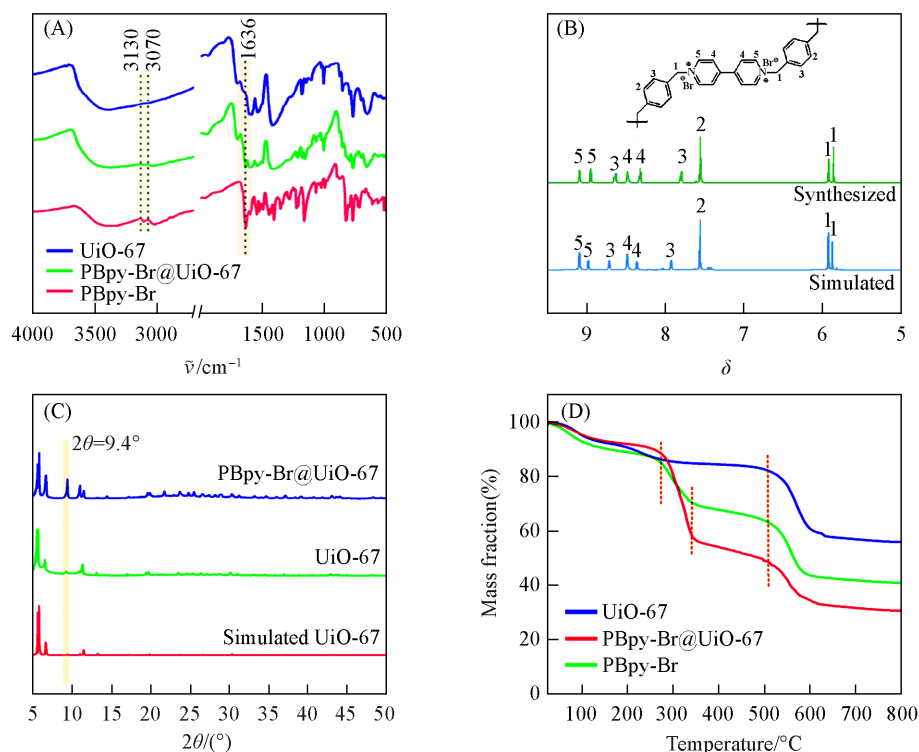


Fig. 1 FTIR spectra of UiO-67, PBpy-Br and PBpy-Br@UiO-67(A), ¹³C NMR spectra of PBpy-Br(B), XRD patterns of UiO-67 and PBpy-Br@UiO-67(C) and TG curves of UiO-67, PBpy-Br and PBpy-Br@UiO-67(D)

为了进一步考察聚离子液体是否已负载及负载对UiO-67的比表面积和孔结构的影响, 测试了UiO-67和PBpy-Br@UiO-67的N₂吸附-脱附等温线[图2(A)]及孔径分布[图2(B)]. 由图2(A)可知, 两

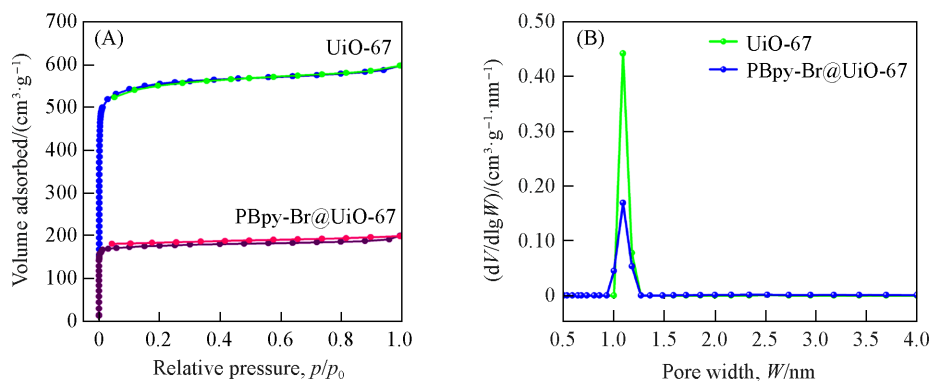


Fig. 2 N₂ adsorption-desorption isotherms(A) and pore size distribution(B) of UiO-67 and PBpy-Br@UiO-67

种材料均具有I型等温线,表明其为典型的微孔结构^[39].与UiO-67($V_{\text{total}}=0.77\text{ cm}^3/\text{g}$, $S_{\text{BET}}=1774\text{ cm}^2/\text{g}$)相比, PBpy-Br@UiO-67的孔容($0.23\text{ cm}^3/\text{g}$)和比表面积($555\text{ cm}^2/\text{g}$)显著减小,孔容下降了 $0.54\text{ cm}^3/\text{g}$,比表面积减小了 $1219\text{ cm}^2/\text{g}$.这是由于UiO-67载体的孔道被聚离子液体占据,说明PBpy-Br被封装在UiO-67的内部孔道中.

图3(A)和(B)分别为UiO-67和PBpy-Br@UiO-67的SEM照片.由图3可见,两者均具有规则的正八面体结构,颗粒直径约为500 nm.图3(C)为PBpy-Br@UiO-67的元素叠加图,图3(D)~(H)为PBpy-Br@UiO-67表面C, N, O, Br和Zr的元素分布微观图.由图3(D)~(H)可见,这5种元素均匀分布在PBpy-Br@UiO-67颗粒中,进一步说明成功合成了PBpy-Br@UiO-67.图3(G)背底中含有大量的Br元素可能是部分Br被高电子束打散,呈离散状态所致.

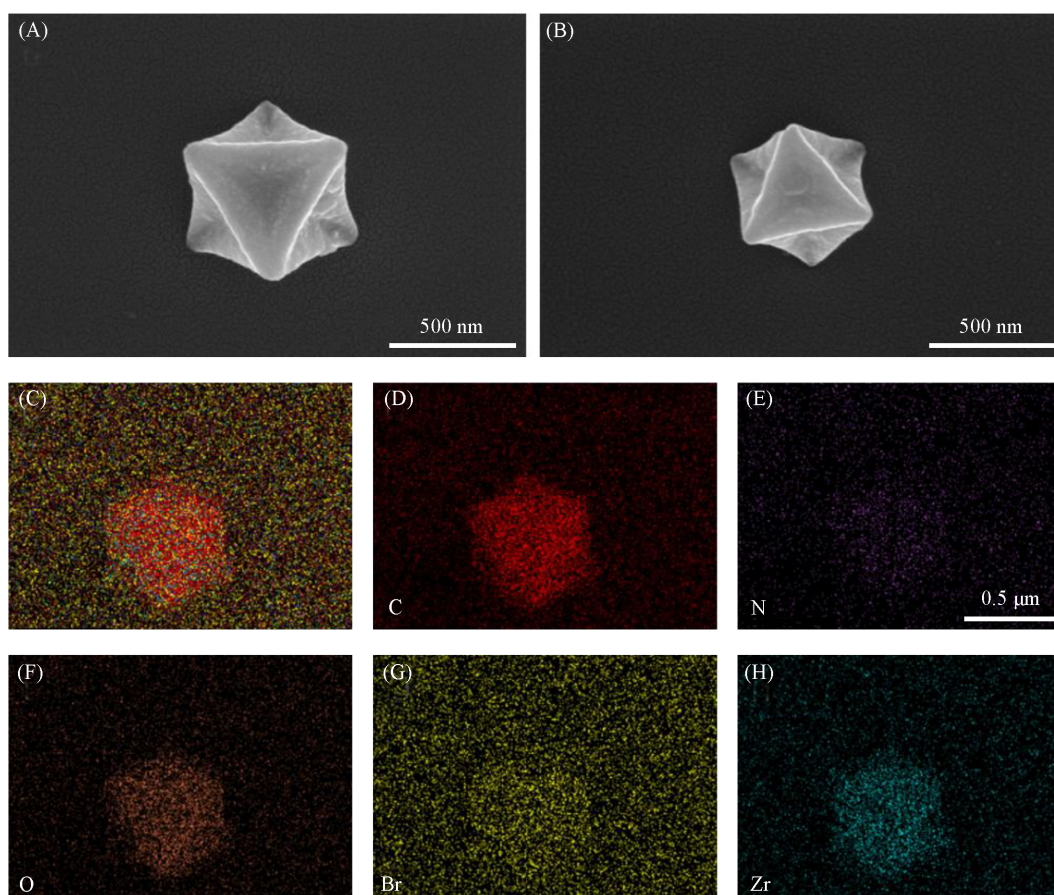


Fig. 3 SEM images of UiO-67(A) and PBpy-Br@UiO-67(B), and mapping analysis of PBpy-Br@UiO-67(C—H)

2.2 催化剂的活性评价

2.2.1 单因素实验 以 CO_2 和环氧氯丙烷的环加成反应为模型反应,研究了材料制备过程中聚合时间、聚合温度和聚离子液体负载量对PBpy-Br@UiO-67催化活性的影响.催化剂用量为0.22%(质量分数),反应时间为22 h,温度为 $90\text{ }^\circ\text{C}$,常压下的实验结果如图4所示.

由图4(A)可见,随着聚合时间的延长,环氧氯丙烷转化率逐渐增大,当聚合时间从12 h延长至30 h,环氧氯丙烷转化率增大了12.1%.达到最高转化率后,继续延长聚合时间,环氧氯丙烷转化率不再增大,这是由于PBpy-Br@UiO-67的催化活性与活性位点数量密切相关.当聚合时间超过30 h时, PBpy-Br@UiO-67的活性位点不再增多,因此,环氧氯丙烷转化率不再增大.由图4(B)可见,材料制备过程中聚合温度在 $60\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 下时,环氧氯丙烷转化率随着聚合温度的上升先增大后减小,在聚合温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时,环氧氯丙烷转化率达到97.6%.继续升高聚合温度,可能由于副产物的生成,造成PBpy-Br@UiO-67活性位点减少,进而影响了催化效果.由图4(C)可见,不同聚离子液体负载量对环氧

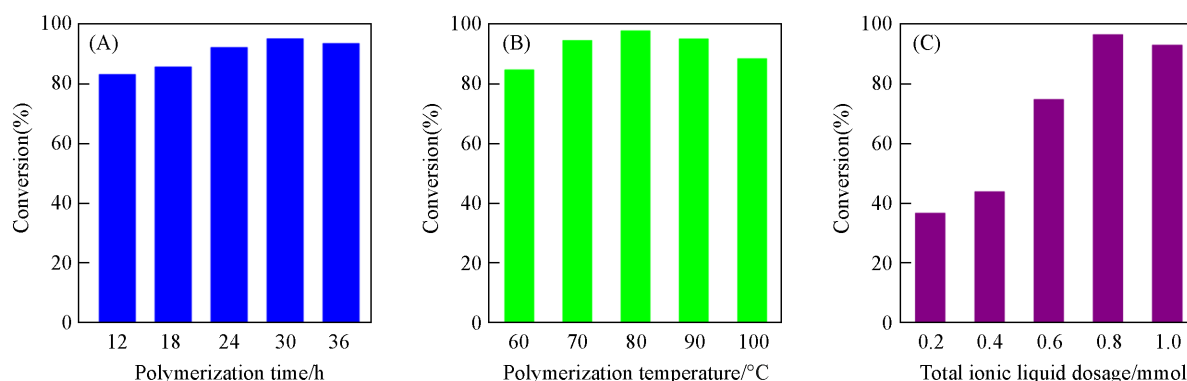


Fig. 4 Effects of polymerization time(A), polymerization temperature(B) and dosage of ionic liquid(C) on catalytic performance of PBpy-Br@UiO-67

Ionic liquid ECH: 1.2 g; catalyst: 0.22%; time: 22 h; temperature: 90 °C; P_{CO_2} =10⁵ Pa.

氯丙烷转化率影响较大. 当聚离子液体负载量为0.2~0.8 mmol时, 随聚离子液体负载量的增加, 环氧氯丙烷转化率逐渐增大, 这是由于活性位点的增加有利于PBpy-Br@UiO-67催化环加成反应; 继续增加聚离子液体用量, 环氧氯丙烷转化率减小, 这是由于过多的聚离子液体会堵塞部分UiO-67孔道, 导致部分活性位点无法发挥作用.

2.2.2 响应面优化工艺条件 在以上单因素实验的基础上, 进一步对催化反应条件进行了多因素相互影响分析. 采用Box-Behnken design响应面设计实验方案, 得到了3个影响CO₂和环氧氯丙烷环加成反应的主要因素, 分别为反应温度 X_1 (°C), 反应时间 X_2 (h)和催化剂用量 X_3 (质量分数, %). 表1列出了各因素的符号和编码值, 采用软件设计出17组无序实验组合, 按照表2的实验值和预测值, 可拟合出环氧氯丙烷转化率(Y), X_1 , X_2 和 X_3 的二阶多项式方程如式(1)所示:

$$Y=90.09+14.99X_1+12.97X_2+13.86X_3+3.62X_1X_2-1.59X_1X_3-3.99X_2X_3-21.9X_1^2-10.7X_2^2-13.91X_3^2 \quad (1)$$

Table 1 Factors and levels of RSM (Response surface methodology)

Variable	Symbol	Code value		
		-1	0	1
Temperature/°C	X_1	60	90	120
Reaction time	X_2	8.0	16	24
Catalyst amount(mass fraction, %)	X_3	0.05	0.17	0.30

通过拟合二次多项式模型的方差分析检测模型的适用性, 结果见表3. 模型 F 值为128.76, 表明模型具有显著性, 因为噪声而出现 F 值的概率很小; $P<0.0001$, 表示模型项显著. 分析方差可知, X_1 , X_2 , X_3 , X_1^2 , X_2^2 和 X_3^2 是影响环氧氯丙烷转化率的关键项. 预测 $R^2=0.9940$, 调整 R^2 值为0.9863, 表明两个值具有一致性, 证明模型具有良好的预测性. 失拟项 $P>0.05$, 进一步表明模型与拟合结果相差不大. 通过以上分析可见, 此模型可用来计算和优化变量范围内的环氧氯丙烷转化率.

通过模型生成的三维响应曲面图(图5)可说明两两单因素相互作用对环氧氯丙烷转化率的影响. 图5(A)为反应温度和反应时间对环氧氯丙烷转化率的相互影响, 设定催化剂用量为0.17 g. 在一定范围内, 升高反应温度和延长反应时间, 环氧氯丙烷转化率逐渐增大, 这是因为CO₂与环氧氯丙烷的反应为吸热反应, 升高反应温度有利于反应正向进行, 反应时间延长有利于碳酸酯生成. 环氧氯丙烷转化率达到最高值后, 继续升高反应温度和延长反应时间, 环氧氯丙烷转化率减小, 这归因于过高的温度会使催化剂活性降低, 延长反应时间, 环氧氯丙烷转化率不再增大反而逐渐减小^[38].

图5(B)示出了反应温度和催化剂用量对环氧氯丙烷转化率的相互影响, 设定反应时间为16 h. 可见, 随着反应温度的升高和催化剂用量的增加, 环氧氯丙烷转化率增大, 这是由于CO₂与环氧氯丙烷的反应为吸热反应, 升高反应温度有利于反应正向进行, 且催化剂用量增加表明活性位点的增加. 到达某一反应温度和某一催化剂用量时, 环氧氯丙烷转化率达到最大值, 然后开始减小, 这是由于过高的

Table 2 Predictive and experimental values of conversion(%) of Box-Behnken design

Entry	Value			Experimental value		Predictive value
	X_1	X_2	X_3	Average	Standard deviation	
1	0	-1	1	85.99	0.021	90.09
2	0	0	0	32.89	0.34	33.14
3	0	0	0	90.49	1.1	90.09
4	1	0	1	88.05	0.20	88.32
5	0	0	0	50.48	1.6	51.84
6	0	1	1	81.55	0.57	81.54
7	1	0	-1	69.95	0.49	65.58
8	0	1	-1	93.69	0.30	90.09
9	-1	0	1	68.98	0.10	70.36
10	0	0	0	55.37	0.42	57.00
11	0	0	0	92.16	0.10	90.09
12	-1	1	0	89.33	0.10	89.08
13	1	-1	0	23.81	0.21	23.82
14	-1	0	-1	57.24	0.16	55.88
15	-1	-1	0	56.37	0.71	54.74
16	1	1	0	88.12	0.82	90.09
17	0	-1	-1	39.91	0.93	34.64

Table 3 Analysis of variance and statistical criteria

Source	Variance	Free degree	Mean square	F	$P(\text{Prob}>F)$
Model	8469.36	9	941.04	128.76	<0.0001
X_1 -temperature	1798.20	1	1798.20	246.04	<0.0001
X_2 -time	1346.55	1	1346.55	184.24	<0.0001
X_3 -catalyst	1537.63	1	1537.63	210.38	<0.0001
X_1X_2	52.56	1	52.56	7.19	0.0315
X_1X_3	10.18	1	10.18	1.39	0.2766
X_2X_3	63.76	1	63.76	8.72	0.0213
X_1^2	2019.64	1	2019.64	276.33	<0.0001
X_2^2	482.40	1	482.40	66.00	<0.0001
X_3^2	815.13	1	815.13	111.53	<0.0001
Deviation	51.16	7	7.31	—	—
Lack of fit	13.07	3	4.36	0.46	0.7268
Pure error	38.10	4	9.52	—	—

Standard deviation=2.7 $R^2=0.9940$ Adj $R^2=0.9863$ Pred $R^2=0.9685$ Mean=68.20 Adeq precision=31.96

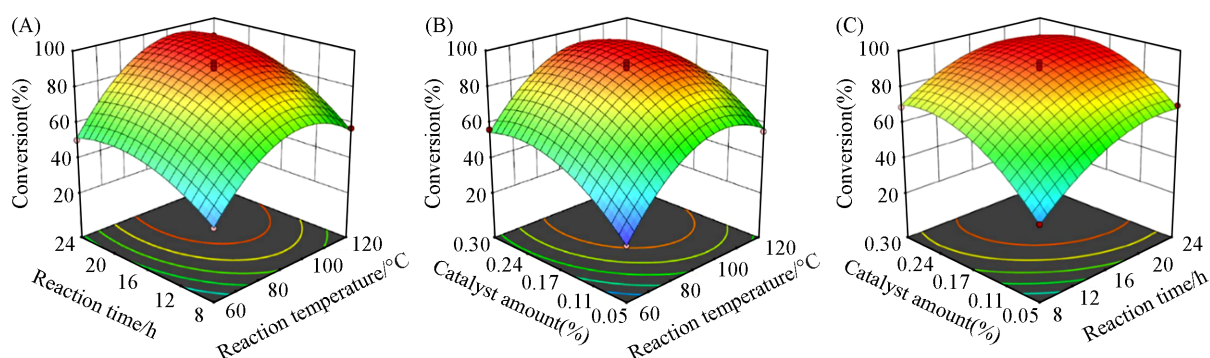


Fig. 5 Response surface graphs for conversion of epichlorohydrin

(A) Time and temperature; (B) catalyst amount and temperature; (C) time and catalyst amount.

温度会使催化剂活性降低, 过多的催化剂参与反应会增加反应体系的传质阻力, 不利于反应的进行。

图5(C)示出了反应时间和催化剂用量对环氧氯丙烷转化率的相互影响, 设定反应温度为90 °C. 随着催化剂用量的增加和反应时间的延长, 环氧氯丙烷转化率增大, 这是由于催化剂用量增加表明活性位点的增加, 且延长反应时间有利于碳酸酯生成. 当环氧氯丙烷转化率达到最大值后, 继续延长反应时间和增加催化剂用量, 环氧氯丙烷转化率减小, 这是由于过多的催化剂参与反应会增加反应体系的传质阻力, 不利于反应的进行, 延长反应时间, 环氧氯丙烷转化率不再增大反而逐渐减小。

在催化剂用量为0.22%、反应温度为101.3 °C、 p_{CO_2} =0.1 MPa和反应时间为20.79 h的最佳条件下, 计算出环氧丙烷转化率预测值为99.5%. 在最佳反应条件下, 测得的环氧丙烷转化率实验值为99.6%, 具体实验结果列于表4. 实验值与预测值接近, 进一步证明了该模型的可靠性。

Table 4 Conversion of PO at optimum predictive and experimental factors

Factor	Time/h	Catalyst(%)	Temperature/°C	p_{CO_2} /MPa	Conversion(%)
Predictive value	20.79	0.22	101.3	0.1	99.5
Experimental value	22.00	0.22	100.0	0.1	99.6

2.3 PBpy-Br@UiO-67的活性比较和重复使用性能

在最佳反应条件下, 以CO₂和环氧氯丙烷的环加成反应为模型反应, 初步研究了催化剂的催化活性位点, 如图6(A)所示. 无催化剂组与单独使用UiO-67催化CO₂的环加成反应时, 环氧氯丙烷转化率均为21.2%, 说明Lewis酸位点(Zr-OH/Zr-OH₂)不是环加成反应的主要催化活性位点. 使用PBpy-Br催化反应时, 环氧氯丙烷转化率为65.2%, 表明Br⁻阴离子可有效促进环加成反应进行. 对比4种催化剂的催化效果可知, PBpy-Br@UiO-67的催化效果最好, 这得益于Lewis酸位点(Zr-OH/Zr-OH₂)、Br⁻和N-杂环在反应过程中的协同催化作用。

对催化剂PBpy-Br@UiO-67的重复使用性能进行了研究. 以CO₂和环氧氯丙烷的环加成反应为模型反应, 在最佳反应条件(100 °C, p_{CO_2} =0.1 MPa)下反应22 h, 反应结束后, 离心分离催化剂和产物, 催化

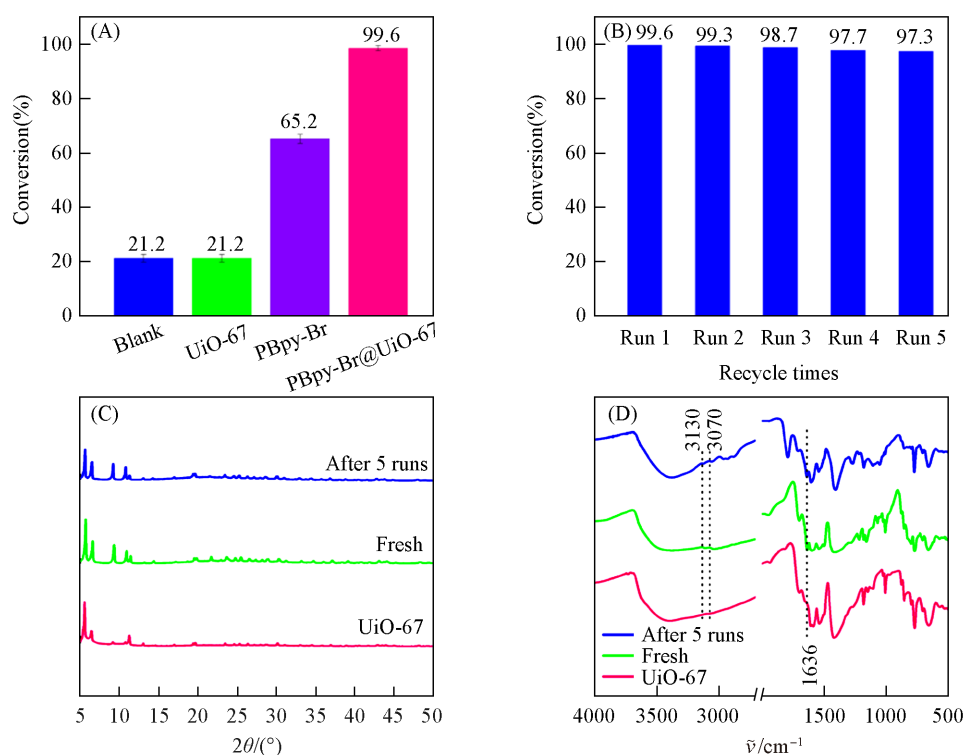


Fig. 6 Activity and reuse performance of PBpy-Br@UiO-67

(A) Catalyst activity; (B) relationship between conversion and recycle times; (C) XRD patterns of PBpy-Br@UiO-67 before and after 5 runs; (D) FTIR spectra of PBpy-Br@UiO-67 before and after 5 runs.


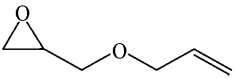
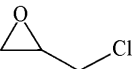
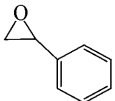
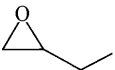
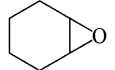
剂用甲醇洗涤并干燥. 采用 FTIR 和 XRD 分别对循环使用 5 次后的 PBpy-Br@UiO-67 和新制备的 PBpy-Br@UiO-67 进行表征, 实验结果如图 6(B)~(D) 所示.

由图 6(B) 可知, PBpy-Br@UiO-67 重复使用 5 次后, 环氧氯丙烷转化率仅下降了 2.3%, 表明 PBpy-Br@UiO-67 具有较好的稳定性. 由图 6(C) 和 (D) 可见, 催化剂的晶体结构和化学组成均未发生明显变化, 进一步表明 PBpy-Br@UiO-67 具有较好的稳定性和可重复使用性.

2.4 PBpy-Br@UiO-67 催化 CO₂ 与其它环氧化物的环加成反应

为了研究催化剂 PBpy-Br@UiO-67 的适用范围, 在最佳反应条件(反应温度 100 °C, P_{CO_2} =0.1 MPa 和反应时间为 22 h) 下, 分别测试了 PBpy-Br@UiO-67 对 CO₂ 与环氧丙烷、环氧氯丙烷、环氧丁烷、烯丙基缩水甘油醚、氧化苯乙烯和环氧环己烷的环加成反应的催化性能, 实验结果列于表 5. 可见, 以上环加成反应的转化率分别为 97.1%, 99.6%, 90.0%, 87.9%, 57.2 和 50.1%, 选择性均达到 98% 以上, 说明催化剂 PBpy-Br@UiO-67 对链状环氧化物具有较好的催化效果, 但对带有环状结构的环氧化物催化效果不佳, 这是由于在环加成反应过程中, 带环的环氧化物空间位阻较大, 不利于亲核攻击.

Table 5 Results of CO₂ cycloaddition with different epoxides catalyzed by PBpy-Br@UiO-67

Epoxide	Conversion(%)	Selectivity(%)	Epoxide	Conversion(%)	Selectivity(%)
	97.1	>99		87.9	99
	99.6	>99		57.2	98
	90.0	99		50.1	98

2.5 催化剂活性比较

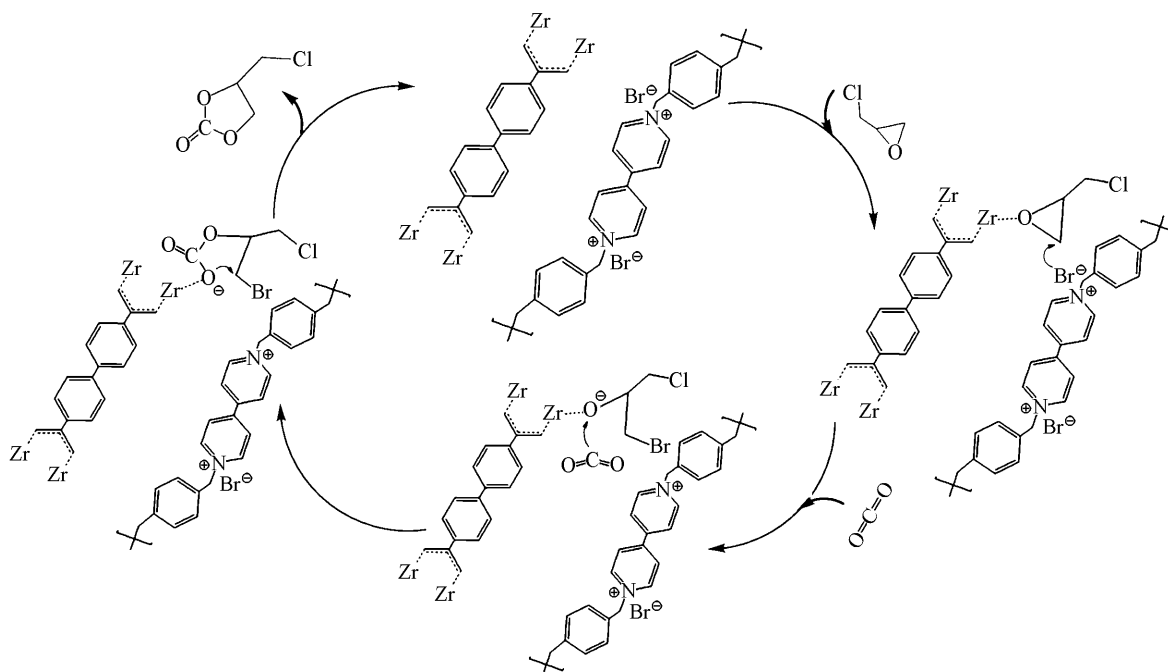
以催化环氧氯丙烷与 CO₂ 反应为例, 对比了 4 种催化剂的催化活性. 由表 6 可见, 以 PBpy-Br@UiO-67 为催化剂时环氧氯丙烷转化率最高, 达到 99.6%, 虽反应时间较长, 但反应条件较温和; UiO-67-IL 反应时间较短, 反应条件温和, 但环氧氯丙烷转化率仅为 95.0%; IL-ZIF-90 的反应条件比较苛刻, 且环氧氯丙烷转化率仅为 94.0%.

Table 6 Summary of the reported CO₂ cycloaddition of epichlorohydrin catalyzed by IL-MOFs catalytic systems

Catalyst	Dosage(molar ratio)	Time/h	Pressure/MPa	Temperature/°C	Conversion(%)	Ref.
UiO-67-IL	1.5	8	0.1	90	95.0	[31]
IL-ZIF-90	0.49	3	1.0	120	94.0	[40]
Meim-UiO-66	0.745	24	0.1	120	93.0	[41]
PBpy-Br@UiO-67	0.72	22	0.1	100	99.6	This work

2.6 PBpy@UiO-67 催化反应机理

参考文献[42, 43]报道, 提出了环氧氯丙烷与 CO₂ 的环加成反应可能的机理, 如 Scheme 2 所示. 该催化反应共包括 3 个步骤, 即环氧化物开环、CO₂ 插入和分子间的闭合. 首先, Zr 金属的 Lewis 酸位通过与环氧氯丙烷的 O 生成氢键—O—H···O—, 极化氧原子, 同时, Br⁻ 亲核进攻环氧氯丙烷上空间位阻较小的 β-C 原子, 生成开环中间体; 然后, CO₂ 分子插入开环中间体, 形成链状卤代烃; 最后, 分子间闭环, Br⁻ 离去, 催化剂还原. 可见, Zr 团簇(Zr 金属位点或—OH 官能团)提供的 Lewis 酸位点、PBpy-Br@UiO-67 离子液体上的 Lewis 碱位点和含 N 杂环可协同催化 CO₂ 与环氧氯丙烷的环加成反应.



Scheme 2 Proposed mechanism for the cycloaddition of CO_2 with epichlorohydrin using PBpy-Br@UiO-67 as catalyst

3 结 论

采用无溶剂限域封装和原位聚合技术, 将聚离子液体有效负载于 UiO-67 孔道内, 制备了 PBpy-Br@UiO-67 复合材料. 在 CO_2 和环氧化物的环加成反应中, PBpy-Br@UiO-67 具有良好的催化性能. 在温和的反应条件 ($100\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{CO}_2}=0.1\text{ MPa}$, 22 h) 下, 环氧氯丙烷转化率达 99.6%, 重复使用 5 次, 环氧氯丙烷转化率仅下降 2.3%. 推测了 PBpy@UiO-67 的催化反应机理, 为 CO_2 的固定和转化提供了新思路.

参 考 文 献

- [1] Sanz-Pérez E. S., Murdock C. R., Didas S. A., Jones C. W., *Chem. Rev.*, **2016**, *116*(19), 11840—11876
- [2] Zhang Z., Yao Z. Z., Xiang S., Chen B., *Energy Environ. Sci.*, **2014**, *7*(9), 2868—2899
- [3] Trickett C. A., Helal A., Al-Maythalyon B. A., Yamani Z. H., Cordova K. E., Yaghi O. M., *Nat. Rev. Mater.*, **2017**, *2*, 17045
- [4] Wang W., Wang S., Ma X., Gong J. X., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*(7), 3703—3727
- [5] Maina J. W., Pozo-Gonzalo C., Kong L., Schütz J., Hill M., Dumée L. F., *Mater. Horiz.*, **2017**, *4*(3), 345—361
- [6] He H., Perman J. A., Zhu G., Ma S., *Small*, **2016**, *12*(46), 6309—6324
- [7] Ding M., Jiang H. L., *ACS Catal.*, **2018**, *8*(4), 3194—3201
- [8] Liu F., Duan X., Liu M., Du J., Ma J., Liu F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, *60*(42), 15027—15036
- [9] Ke S. C., Luo T. T., Chang G. G., Huang K. X., Li J. X., Ma X. C., Wu J., Chen J., Yang X. Y., *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*(3), 1736—1745
- [10] Deng L., Su Q., Tan X., Wang Y., Dong L., He H., Li Z., Cheng W., *Mol. Catal.*, **2022**, *519*, 112153
- [11] Zhang W., Dai J., Wu Y. C., Chen J. X., Shan S. Y., Cai Z., Zhu J. B., *ACS Macro Lett.*, **2022**, *11*(2), 173—178
- [12] Gonzalez A. C. S., Felgueiras A. P., Aroso R. T., Carrilho R. M. B., Pereira M. M., *J. Organomet. Chem.*, **2021**, *950*, 121979
- [13] Liu A. H., He L. N., Peng S. Y., Pan Z. D., Wang J. L., Gao J., *Sci. China Chem.*, **2010**, *53*(7), 1578—1585
- [14] Cai S., Zhu D., Zou Y., Zhao J., *Nanoscale Res. Lett.*, **2016**, *11*(1), 321
- [15] Motokucho S., Takenouchi Y., Satoh R., Morikawa H., Nakatani H., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2020**, *8*(11), 4337—4340
- [16] Zhao Z., Kong X., Yuan Q., Xie H., Yang D., Zhao J., Fan H., Jiang L., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, *20*(29), 19314—19320
- [17] Xu Y., Yuan D., Wang Y., Yao Y., *Dalton Trans.*, **2017**, *46*(18), 5848—5855
- [18] Bousquet B., Martinez A., Dufaud V., *ChemCatChem*, **2018**, *10*(4), 843—848
- [19] Sharma N., Dhankhar S. S., Nagaraj C. M., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2019**, *280*, 372—378
- [20] Noh J., Kim Y., Park H., Lee J., Yoon M., Park M. H., Kim Y., Kim M., *J. Ind. Eng. Chem.*, **2018**, *64*, 478—483

- [21] Abdelsayed V., Gardner T. H., Kababji A. H., Fan Y., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2019**, 586, 117225
- [22] Zhang L., Yuan S., Fan W., Pang J., Li F., Guo B., Zhang P., Sun D., Zhou H. C., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(25), 22390—22397
- [23] Wu Y., Song X., Xu S., Chen Y., Oderinde O., Gao L., Wei R., Xiao G., *Dalton Trans.*, **2020**, 49(2), 312—321
- [24] Alves M., Grignard B., Boyaval A., Méreau R., De Winter J., Gerbaux P., Detrembleur C., Tassaing T., Jérôme C., *ChemSusChem*, **2017**, 10(6), 1128—1138
- [25] Shen Y. M., Duan W. L., Shi M., *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 2004(14), 3080—3089
- [26] Sun Y., Huang H., Vardhan H., Aguila B., Zhong C., Perman J. A., Al-Eniz A. M., Nafady A., Ma S., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(32), 27124—27130
- [27] Yin M., Wang L., Tang S., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(50), 55674—55685
- [28] Du Y. R., Yang X., Wang Y. F., Guan P. X., Wang R., Xu B. H., *Mol. Catal.*, **2022**, 520, 112164
- [29] Li Y., Zhang X., Lai S., Dong H., Chen X., Wang X., Nie Y., Sheng Y., Zhang S., *Fuel*, **2012**, 94, 617—619
- [30] Chen X., Yuan S., Abdeltawab A. A., Al-Deyab S. S., Zhang J., Yu L., Yu G., *Sep. Purif. Technol.*, **2014**, 133, 187—193
- [31] Ding L. G., Yao B. J., Jiang W. L., Li J. T., Fu Q. J., Li Y. A., Liu Z. H., Ma J. P., Dong Y. B., *Inorg. Chem.*, **2017**, 56(4), 2337—2344
- [32] Bui M., Adjiman C. S., Bardow A. Anthony E. J., Boston A., Brown S., Fennell P. S., Fuss S., Galindo A., Hackett L. A., Hallett J. P., Herzog H. J., Jackson G., Kemper J., Krevor S., Maitland G. C., Matuszewski M., Metcalfe L. S., Petit C., Puxty G., Reimer J., Reiner D. M., Rubin E. S., Scott S. A., Shah N., Smit B., Trusler J. P. M., Webley P., Wilcox J., Mac Dowell N., *Energy Environ. Sci.*, **2018**, 11(5), 1062—1176
- [33] Ding M., Flaig R. W., Jiang H. L., Yaghi O. M., *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48(10), 2783—2828
- [34] Ji H., Naveen K., Lee W., Kim T. S., Kim D., Cho D. H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(22), 24868—24876
- [35] Wu Y., Yang X., Yuan H., Zhang Z., Shi S., Wei R., Gao L., Xiao G., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2021**, 310, 110578
- [36] Katz M. J., Brown Z. J., Colón Y. J., Siu P. W., Scheidt K. A., Snurr R. Q., Hupp J. T., Farha O. K., *Chem. Commun.*, **2013**, 49(82), 9449—9451
- [37] Mazille F., Fei Z., Kuang D., Zhao D., Zakeeruddin S. M., Grätzel M., Dyson P. J., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45(4), 1585—1590
- [38] Ambroz F., Macdonald T. J., Martis V., Parkin V. I., *Small Methods*, **2018**, 2(11), 1800173
- [39] Wang X., Lyu Q., Tong T., Sun K., Lin L. C., Tang C. Y., Yang F., Guiver M. D., Quan X., Dong Y., *Nat. Commun.*, **2022**, 13, 266
- [40] Kathalikkattil A. C., Babu R., Roshan R. K., Lee H., Kim H., Tharun J., Suresh E., Park D. W., *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(45), 22636—22647
- [41] Tharun J., Bhin K. M., Roshan R., Kim D. W., Kathalikkattil A. C., Babu R., Ahn H. Y., Won Y. S., Park D. W., *Green Chem.*, **2016**, 18(8), 2479—2487
- [42] Boz E., Tüzün N. Ş., *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 724, 167—176
- [43] Liang J., Chen R. P., Wang X. Y., Liu T. T., Wang X. S., Huang Y. B., Cao R., *Chem. Sci.*, **2017**, 8(2), 1570—1575

(Ed.: X, K, N, M)