

ZnCo-POPs球形材料衍生双金属催化剂 协同催化烯烃与空气的环氧化

李 婷, 鲁新环, 李茜茜, 程 柔, 郭昊天,
占俊辉, 周 丹, 夏清华

(湖北大学有机功能分子合成与应用教育部重点实验室,
小分子原料药精准制造湖北省重点实验室, 武汉 430062)

摘要 多孔有机聚合物(POPs)作为一种新型的多孔材料,因其独特的优点被广泛应用于多相催化中.本文采用浸渍法制备了一系列不同组成的ZnCo-POPs双金属催化材料,利用X射线衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、X射线光电子能谱(XPS)和比表面及孔径分析(BET)等手段表征了材料.使用浸渍法制备的Zn_{0.3}Co_{0.6}-POPs-250-2催化剂显示了最佳的催化活性,在以*N,N*-二甲基甲酰胺作为反应溶剂,90 °C条件下反应5 h可得到94.3%的 α -蒎烯转化率及95.2%的环氧产物选择性,且该催化剂在循环使用5次后其催化活性未出现明显下降,说明Zn_{0.3}Co_{0.6}-POPs-250-2催化剂具有优异的催化性能及良好的稳定性.

关键词 多孔有机聚合物; Zn_{0.3}Co_{0.6}-POPs; 烯烃; 空气; 环氧化

中图分类号 O643.3 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240367

Synergistic Catalysis Epoxidation of Olefins and Air by Bimetallic Catalysts Derived from ZnCo-POPs Spherical Materials

LI Ting, LU Xinhuan*, LI Xixi, CHENG Rou, GUO Haotian,
ZHAN Junhui, ZHOU Dan, XIA Qinghua*

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

Abstract As a new type of porous material, porous organic polymers (POPs) is widely used in heterogeneous catalysis because of its unique advantages. In this paper, a series of ZnCo-POPs bimetallic catalytic materials with different compositions were prepared by impregnation method and characterized by means of X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), specific surface area and pore size analysis (BET). The Zn_{0.3}Co_{0.6}-POP-250-2 catalyst prepared by impregnation method showed the best catalytic activity. When *N,N*-dimethyl formamide (DMF) was used as the reaction solvent and the reaction temperature was 90 °C for 5 h, 94.3% α -pinene conversion and 95.2% epoxide selectivity were obtained,

收稿日期: 2024-07-26. 网络首发日期: 2024-10-22.

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)、有机功能分子合成与应用教育部重点实验室开放项目(批准号: KLSAOFM2109)和药物合成与优化湖北省重点实验室开放项目(批准号: ZD202302).

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22072038, 22272045), the Ministry-of-Education Key Laboratory for the Synthesis and Application of Organic Functional Molecules Open Fund, China (No. KLSAOFM2109) and the Open Funding Project of Hubei Provincial Key Laboratory of Drug Synthesis and Optimization, China (No. ZD202302).

and the catalytic activity of the catalyst did not decrease obviously after being recycled for 5 times, which indicated that $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POP-250-2 catalyst has excellent catalytic performance and good stability.

Keywords Porous organic polymers (POPs); $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs; Olefins; Air; Epoxidation

多孔有机骨架材料具有骨架密度低、比表面积大、孔径和结构可调、功能定制以及对构建单元或框架的多功能共价修饰等优点^[1-4]. 因此被广泛用于气体储存/分离^[5,6]、多相催化^[7-9]、电子传感^[10]和环境修复^[11]等领域. 在多相催化领域, 多孔有机聚合物(POPs)本身除了可以当作有机反应的催化剂之外, POPs与金属之间的电子相互作用以及空间限域作用, 使得金属离子可以被均匀稳定地负载于POPs载体上, 进而更好地进行催化反应^[12-15].

烯烃环氧化是一类重要的氧化反应, 它在生产化学品、药品、药物中间体、食品添加剂、香水和农用化学品等过程中提供有价值的化学中间体^[16-20]. 2011年, Nguyen等^[21]通过后修饰的方式, 将Fe, Mn等金属离子引入卟啉大环骨架中, 得到具有催化功能有机多孔材料Fe-PPOP和Mn-PPOP, 该类材料在碘酰苯作氧化剂的条件下, 对于苯乙烯的环氧化反应表现出优异的催化活性. Liu等^[22]通过设计催化活性salen-(Mn)单体, 继而合成了稳定的多孔有机聚合物Mn-POP, 在使用分子氧作为氧源、异丁醛作为牺牲剂的条件下, 催化环己烯和环辛烯的环氧化反应得到了较高的转化率和环氧化合物的高选择性. 2017年, Song等^[23]以三苯胺和甲醛二甲基缩醛为原料制备了CoPMA/POP-II催化剂, 在 H_2O_2 作氧化剂的条件下, 对环辛烯的环氧化具有高活性、高稳定性和可回收性. Ding等^[24]以1,3,5-三甲酰基间苯三酚为原料通过酮胺缩合反应合成了催化剂Mn-PPOP-1, 在以PhIO为氧化剂条件下, 对于苯乙烯、环戊烯和环己烯等烯烃的环氧化反应均表现出较高的催化活性. 2021年, Wang等^[25]制备了一系列多孔Mn-N4催化剂, 其中, 催化单元嵌入在POPs的骨架中得到Mn-N4@POP催化剂, 以 H_2O_2 作氧化剂, 其对苯乙烯和查尔酮的环氧化反应表现出优异的催化活性. 综上所述, 在烯烃的环氧化方面, 虽然已经取得了一些进展, 但这些方法大多数仍存在一些缺点, 如选择 H_2O_2 作氧化剂, H_2O_2 的制备较为消耗能源且不易储存. 还有的反应需要加入牺牲剂或共还原剂来促进反应的进行.

本文以自制的有机聚合物材料POPs作为载体, 选用非贵金属钴作为活性组分, 同时引入助金属锌, 通过浸渍法合成双金属ZnCo-POPs前驱体材料, 随后在氮气氛围下于250 °C焙烧2 h, 得到催化剂 $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs-250-2. 在该催化材料中, Zn^{2+} 与 Co^{2+} 之间的电子协同作用极大提高了材料的催化活性, 在温和的条件下, 以空气作为氧化剂, 在不使用任何引发剂或助还原剂的情况下, 对 α -蒎烯具有较高的转化率和环氧化合物的高选择性, 催化剂的多次循环实验结果也表明, ZnCo-POPs-250-2催化剂具有较高的稳定性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对苯二甲醛(纯度>98%)、乙酸(纯度98.5%)、吡咯(纯度98%)、无水甲醇(纯度 \geq 99.5%)、四氢呋喃(THF, 纯度 \geq 99.0%)、四水合乙酸钴(纯度>99.0%)、二水合乙酸锌(纯度>99.0%)、无水乙醇(纯度 \geq 99.5%)、五水合四氯化锡(纯度>99.0%)、五水合硝酸钴(纯度>99.0%)、五水合硝酸铋(纯度>99.0%)、六水合硝酸镧(纯度>99.0%)、 α -蒎烯(纯度 \geq 98.0%)、柠檬烯(纯度 \geq 95.0%)、环辛烯(纯度 \geq 95.0%)、 β -蒎烯(纯度 \geq 98.0%)、 α -甲基苯乙烯(纯度 \geq 99.0%)、环十二烯(纯度 \geq 95.0%), 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%)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMA, 纯度 \geq 98.5%)、环己酮(纯度 \geq 98.0%)、1,4-二氧六环(纯度 \geq 99.5%)、四氯乙烷(纯度 \geq 98.5%)、甲苯(纯度 \geq 98.5%)、苯乙烯(纯度 \geq 98.5%), 购自上海国药集团化学试剂有限公司.

GC9720型气相色谱仪(浙江福立分析仪器有限公司); 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 将0.5 g对苯二甲醛加入装有80 mL乙酸的250 mL三颈烧瓶中,并将烧瓶置于水浴锅中在95 °C下搅拌并冷凝回流;接着将0.25 g(3.7 mmol)吡咯加入装有20 mL乙酸的滴液漏斗中,然后将溶液缓慢地滴入烧瓶中,反应12 h.待反应结束后,抽滤并分别用去离子水、甲醇、四氢呋喃洗涤后干燥,得到的黑色固体即为卟啉类多孔有机聚合物POPs.

将0.20 g上述合成的POPs、1.268 g $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和0.289 g $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入装有50 mL无水乙醇的100 mL单口玻璃烧瓶中,在80 °C下搅拌反应10 h后,使用旋转蒸发器将溶剂蒸干,研磨后得到 $\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.6}$ -POPs.其中加入锌和钴与载体的质量比分别为0.3:1和0.6:1,即金属Zn和Co相对于载体的质量分数分别为60%和30%.将制备得到的材料置于氮气氛围下于250 °C焙烧2 h,得到催化剂 $\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.6}$ -POPs-250-2.同上述操作一样,分别加入Zn/Co负载量为10%/60%、60%/60%,Co负载量为60%,Zn负载量为60%,将制备得到的材料置于氮气氛围下于250 °C焙烧2 h,得到的催化剂记为 $\text{Zn}_{0.1}\text{Co}_{0.6}$ -POPs-250, $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.6}$ -POPs-250, Co-POPs-250, Zn-POPs-250.其它条件不变,改变焙烧温度(350, 300, 200 °C)或焙烧时间(1, 3, 4 h),制备一系列样品.

1.2.2 环氧化反应过程 将50 mg催化剂、0.408 g(3 mmol) α -蒎烯和10 g DMF依次加入50 mL双颈烧瓶中,将双颈烧瓶置于含有磁力搅拌器的水浴锅内,上面接连有循环冷却泵的冷凝管,用空气泵持续通入干燥空气,保持空气流速稳定为40 mL/min,于90 °C下反应5 h.反应结束后,取出反应液进行离心,使用配备有火焰离子化检测器(FID)的气相色谱对离心液进行定量检测分析.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图1(A)是不同金属比例的ZnCo-POPs材料在氮气氛围下于250 °C焙烧2 h得到材料的XRD谱图.可见,两种单金属材料Co-POPs-250和Zn-POPs-250表现出不同的XRD衍射峰,其中,Co-POPs-250的特征衍射峰与CoO的标准卡片(JCPDS No. 43-1004)一致,在 $2\theta=36^\circ, 42^\circ, 61^\circ, 74^\circ$ 和 77° 处出现的特征衍射峰可分别归属于CoO的(111), (200), (220), (311)和(222)晶面,Zn-POPs-250的特征衍射峰与ZnO的标准卡片(JCPDS No. 36-1451)一致,材料在 $2\theta=32^\circ, 34^\circ, 36^\circ, 47^\circ, 56^\circ, 63^\circ, 66^\circ, 68^\circ$ 和 69° 处出现的特征衍射峰可分别属于ZnO的(100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112)和(201)晶面,表明合成的材料在250 °C焙烧后Zn和Co元素分别以ZnO和CoO的形式存在,与文献^[26-28]报道的ZnO和CoO材料的特征信号峰一致.所合成的双金属 $\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.6}$ -POPs材料同时具有两种单金属材料的特征衍射峰,表明成功合成了 $\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.6}$ -POPs材料.一方面,随着锌所占比例的增加,材料中锌的特征衍射峰强度逐渐增强;另一方面,随着锌含量的增加,钴的特征衍射峰强度逐渐降低.

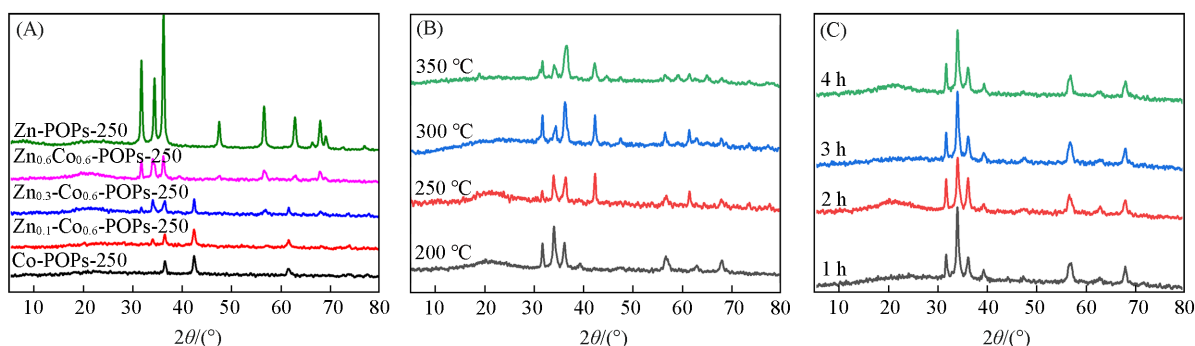


Fig. 1 XRD patterns of catalyst

(A) Different metal ratios samples; (B) $\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.6}$ -POPs-2 obtained at different calcination temperatures; (C) $\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.6}$ -POPs-250 obtained at different calcination time.

图1(B)为合成的 $\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.6}$ -POPs在氮气氛围下使用不同温度焙烧2 h所得材料的XRD谱图,可以看出,当焙烧温度为200 °C时, $\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.6}$ -POPs材料具有较强的衍射峰,但大部分都是ZnO的特征衍射峰,随着温度升高至250 °C时,衍射峰强度有所降低,但材料在 $2\theta=42^\circ, 61^\circ, 73^\circ, 77^\circ$ 等处出现了新的

衍射峰,为CoO的特征衍射峰,继续升高温度至300 °C,在原有衍射峰的基础上,材料在 $2\theta=44.8^\circ$, 47.6° 处出现新的特征衍射峰,此处的衍射峰可归属于 Co_3O_4 的(400),(331)晶面;当温度继续升高到350 °C,材料在 $2\theta=59^\circ$, 65° 处出现的特征峰可归属于 Co_3O_4 的(511)和(440)晶面,表明当焙烧温度升高至300 °C以上时,该材料既具有CoO的特征衍射峰,又具有 Co_3O_4 的部分特征衍射峰.图1(C)是在氮气氛围下不同焙烧时间处理的 $\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.6}$ -POPs材料的XRD谱图.可以看出,随着焙烧时间的增加,材料的衍射峰相同,但当焙烧时间从1 h逐渐增加至2~4 h时,衍射峰强度略有降低.综合催化环氧化反应结果可知,在氮气氛围下250 °C热解2 h为该材料的最佳焙烧温度和时间.

图2是合成的不同材料原粉的FESEM照片.其中,图2(A)为合成的载体POPs原粉,可以清晰地看出,材料呈现出规则的球形结构,表面光滑,粒径大约在1.5~3.0 μm 之间.使用浸渍法合成的Zn-POPs原粉和Co-POPs原粉的FESEM照片分别如图2(B)和(C)所示.对比载体POPs原粉,使用浸渍法合成的Zn-POPs和Co-POPs也呈现球状结构,不同的是该球体表面因被金属盐所覆盖而不再呈现光滑的状态.

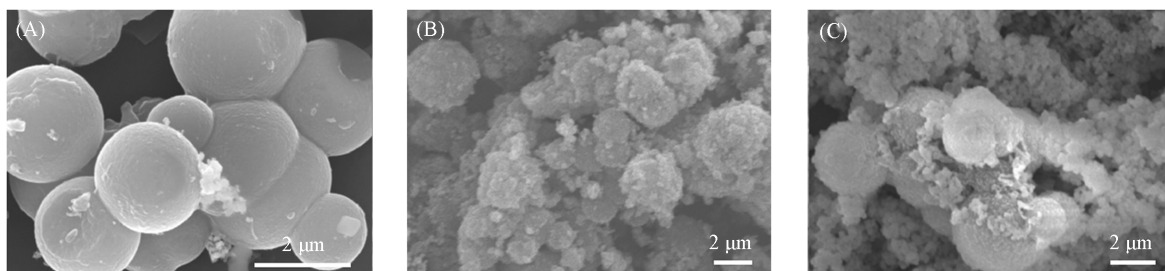


Fig. 2 SEM images of raw powder of different materials for POPs(A), Zn-POPs(B) and Co-POPs(C)

使用浸渍法合成的具有不同金属比例的催化剂在氮气氛围下于250 °C焙烧2 h后的FESEM图见图3.由图3(A)~(E)可见,使用氮气焙烧后的催化剂仍然呈现被包裹的球形结构,表明在焙烧过程中吡啶有机聚合物的结构并没有坍塌.图中还存在着一些形状、大小不规则的颗粒形态物质,结合XRD谱图可以看出,这是因为氧化锌和氧化钴纳米颗粒团聚造成的,形成的金属氧化物不同程度地覆盖在载体表面,使载体变得粗糙.图3(F)为 $\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.6}$ -POPs原粉的FESEM照片, $\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.6}$ -POPs原粉中几乎看不到载体的球形结构,这是因为合成材料时加入的金属盐在旋蒸后覆盖在载体的表面造成的.

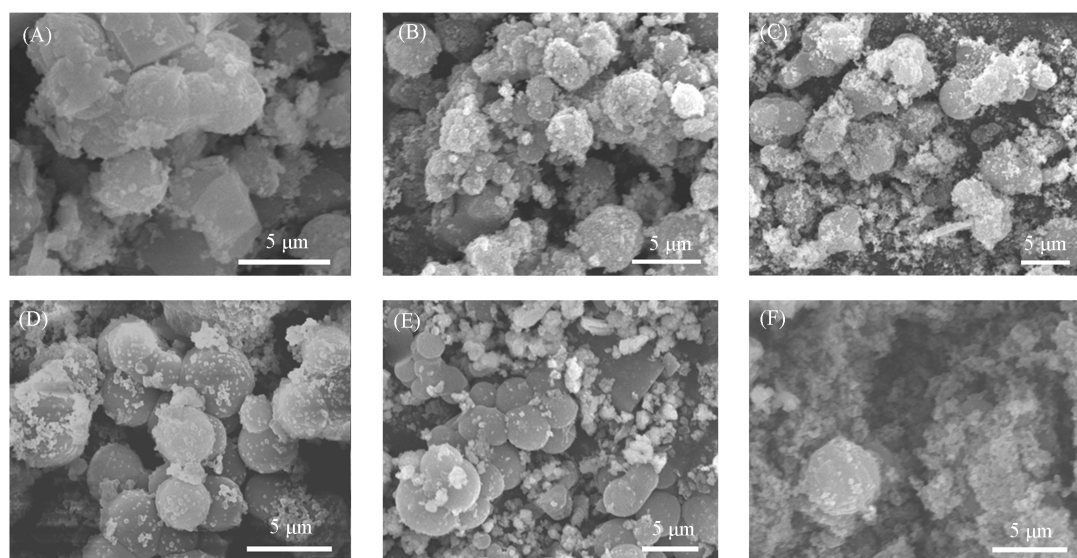


Fig. 3 FESEM images of ZnCo-POPs with different metal ratios and $\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.6}$ -POPs without roasting
(A) Co-POPs-250; (B) Zn-POPs-250; (C) $\text{Zn}_{0.1}\text{Co}_{0.6}$ -POPs-250; (D) $\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.6}$ -POPs-250; (E) $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.6}$ -POPs-250;
(F) $\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.6}$ -POPs.

图4是使用浸渍法合成的 $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs催化剂在氮气氛围下不同焙烧温度及不同焙烧时间的FESEM照片。由图4(A)~(D)可以看出,当焙烧温度为200 °C时,有少量的金属氧化物纳米颗粒生成,大量的金属盐将载体包裹起来,暴露的催化活性位点较少,催化活性较低。随着温度升高至250 °C,金属盐热解较为完全,且金属氧化物纳米颗粒均匀地分散在载体上,形成的催化活性位点暴露得较充分,因此材料催化活性较高。继续升高温度到300 °C,生成的大量金属氧化物纳米颗粒开始团聚,当温度升高至350 °C时,团聚现象更为严重。

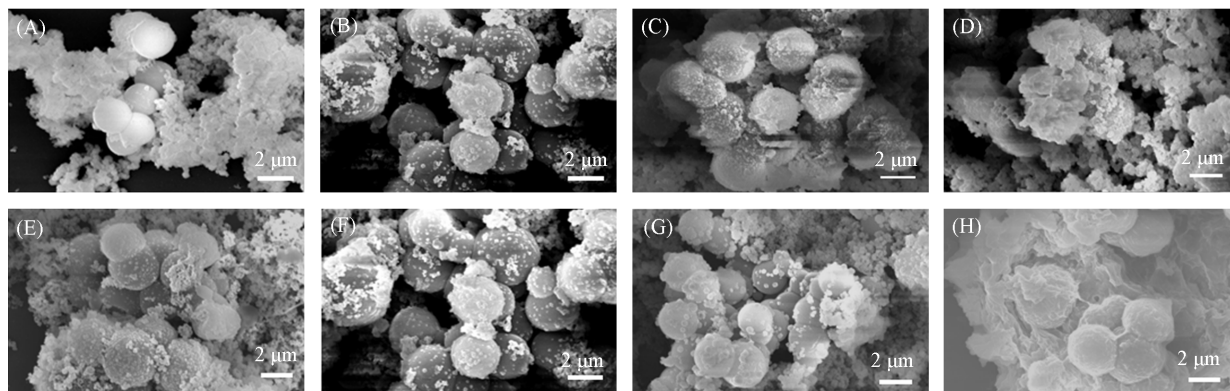


Fig. 4 FESEM images of $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs-2 materials at different calcination temperatures(A—D) and with different calcination time at 250 °C(E—H)

(A) 200 °C; (B) 250 °C; (C) 300 °C; (D) 350 °C; (E—H) 1 h, 2 h, 3 h, 4 h.

图4(E)~(H)是使用浸渍法合成的 $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs催化剂在氮气氛围下于250 °C焙烧不同时间的FESEM照片。可以看出,当焙烧时间较短时,大部分的Zn和Co元素仍以金属盐的形式存在,仅生成了极少量的金属氧化物纳米颗粒并负载到载体表面。当焙烧时间增加至2 h时,可以看到载体表面覆盖的金属氧化物纳米颗粒增多,且载体表面光滑。而当焙烧时间继续增加至3 h时,POPs载体出现不同程度的破裂,表面变得粗糙且被大量金属氧化物纳米颗粒所包裹,当进一步延长时间后,载体的球形结构破裂程度更大,并与大量金属氧化物纳米颗粒团聚在一起。因此合成 $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs材料的最佳焙烧温度和时间分别为250 °C和2 h。

图5(A)~(F)和(G)分别为 $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs-250-2的元素分布表征和能量色散谱(EDS),可以看到,材料主要由C, N, O, Co, Zn 5种元素构成。从材料的元素面分布图可以看出,材料并不是简单的物理混合,而且5种元素均匀地分布在材料中。

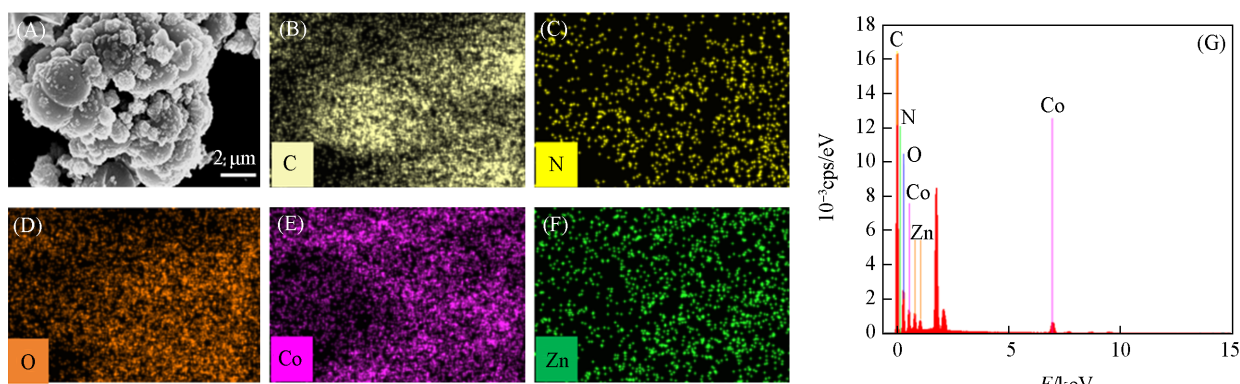


Fig. 5 SEM image(A), element mapping images(B—F) and EDS(G) of $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs-2

为了研究不同材料的元素组成和价态,对使用氮气焙烧前后的 $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs材料进行了X射线光电子能谱分析,结果如图6所示。由图6(A)可见,焙烧前后的材料均由C(284 eV), N(367 eV), O(530 eV), Co(约780和797 eV), Zn(约1021和1044 eV)5种元素构成。图6(B)显示了在氮气氛围下于250 °C焙烧2 h后的材料中 $Co_{2p_{3/2}}$ 的XPS谱图,其中780 eV处的信号峰可归属于 $Co_{2p_{3/2}}^{2+}$,说明在氮气氛

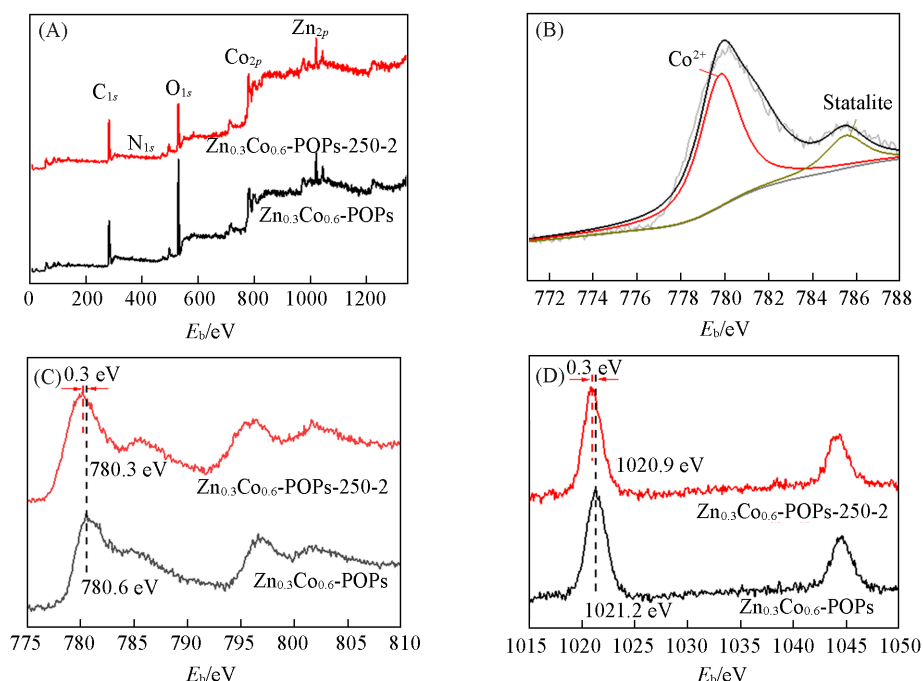


Fig. 6 XPS spectra of $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs materials before and after calcination

(A) Survey scan; (B) $Co_{2p_{3/2}}$ of $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs-250; (C) Co_{2p} ; (D) Zn_{2p} .

围下 250 °C 焙烧 2 h 后的材料中钴氧化态主要是以 Co^{2+} 存在, 这与图 1 中 XRD 的表征结果一致. 图 6(C) 和 (D) 分别是焙烧前后材料的 Co_{2p} 和 Zn_{2p} 能级的 XPS 图谱, 其中, $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs 光谱中 $Co_{2p_{3/2}}$ 和 $Co_{2p_{1/2}}$ 的信号峰分别位于 780 和 797 eV, $Zn_{2p_{3/2}}$ 和 $Zn_{2p_{1/2}}$ 的信号峰分别位于 1044 和 1021 eV 处. 此外, $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs 原粉和 $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs-250-2 的 Co_{2p} 和 Zn_{2p} 的结合能略有不同, 焙烧后材料的 Co_{2p} 和 Zn_{2p} 结合能降低了 0.3 eV, 表明经过焙烧处理后, 材料由最初附着在载体表面的金属盐颗粒变成了金属氧化物, 双金属之间有一定的相互作用, 赋予了材料优异的催化性能.

为了确定材料的比表面积及孔径分布等参数, 对合成的材料进行了物理吸附表征, 其中, POPs 和 $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs-250-2 催化剂的氮气吸附-脱附曲线如图 7(A) 所示. 图 7(B) 是 POPs 及 $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs-250-2 的孔径分布图, 可以看出, 材料的孔径均大于 2 nm, 大约分布在 2~10 nm. 从 7(A) 中可以看出, 合成的载体 POPs 的比表面积为 21.7 m^2/g , 经过焙烧处理得到的 $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs-250-2 材料与 POPs 相比, 比表面积降低, 这是因为材料经过负载金属及焙烧后有少量的粒子堵塞在孔道内, 从而造成材料的比表面积降低 (9.0 m^2/g).

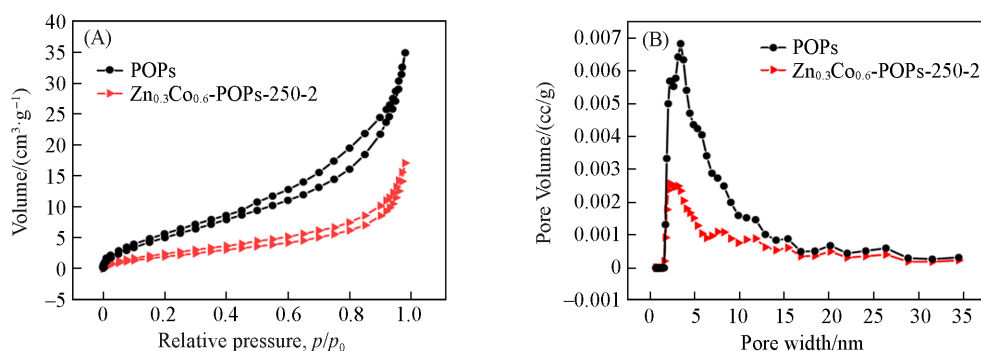


Fig. 7 N_2 adsorption-desorption isotherms (A) and pore size distribution (B) of POPs and $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs-250-2

为了探究材料的亲疏水性, 对合成的材料进行了水接触角 (WCA) 测试, 材料的疏水角见图 8. 其中制备的吡啶类多孔有机聚合物 POPs 的疏水角为 136° , 显示其为疏水性材料 [图 8(A)]. 而 $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs 材料在水接触角的测试下显示其为亲水性材料 [图 8(B)], 这是因为使用浸渍法制备的 $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs 材料的载体表面覆盖了可溶于水的金属盐乙酸锌和乙酸钴. 图 8(C) 显示, 焙烧后的

Zn_{0.3}Co_{0.6}-POPs-250 材料疏水角为 118°, 这是因为载体表面的大多数金属盐在氮气中焙烧后转变为疏水性金属氧化物造成的。

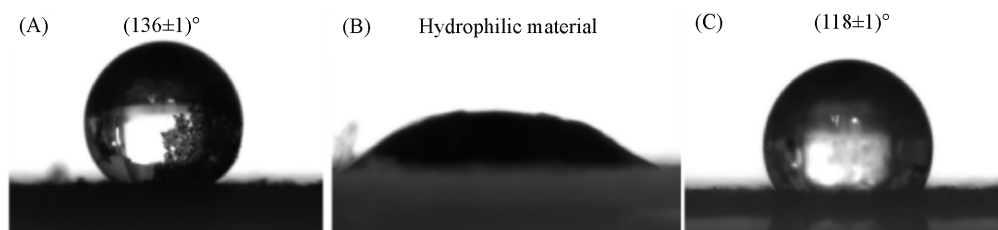
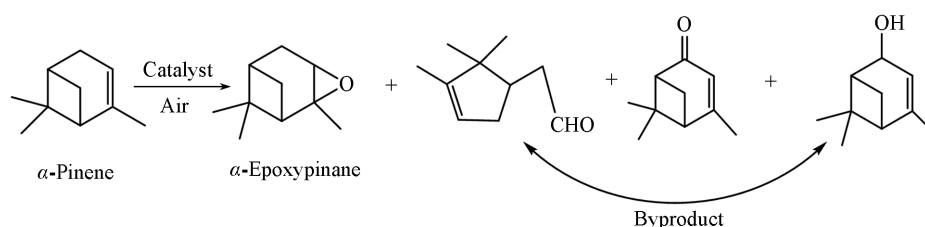


Fig. 8 Hydrophobic angles of POPs(A), Zn_{0.3}Co_{0.6}-POPs(B) and Zn_{0.3}Co_{0.6}-POPs-250(C)

2.2 α-蒎烯的选择性环氧化

从α-蒎烯环氧化反应流程图(Scheme 1)可以看出, 当使用空气作为烯烃环氧化的氧源时, 在双金属 POPs 催化剂的催化作用下, α-蒎烯环氧化的主要产物为α-环氧蒎烷, 同时有少量的马鞭草烯醇、龙脑烯醛和马鞭草烯酮等副产物生成。



Scheme 1 Main products of α -pinene epoxidation

探究了 Zn_{0.3}Co_{0.6}-POPs 材料在不同焙烧温度和时间下的环氧化反应结果[图9(A)和(B)]. 相较于 Zn_{0.3}Co_{0.6}-POPs 原粉, 经过低温焙烧处理后材料的环氧化反应活性都有明显提高, 这主要是由于经过焙烧处理后, 金属离子被氧化为金属氧化物分散在载体表面, 活性位点增多. 由反应结果可以看出, 材料在氮气氛围下于 250 °C 焙烧 2 h 得到的 Zn_{0.3}Co_{0.6}-POPs-250-2 催化剂的反应活性最好, α-蒎烯的转化

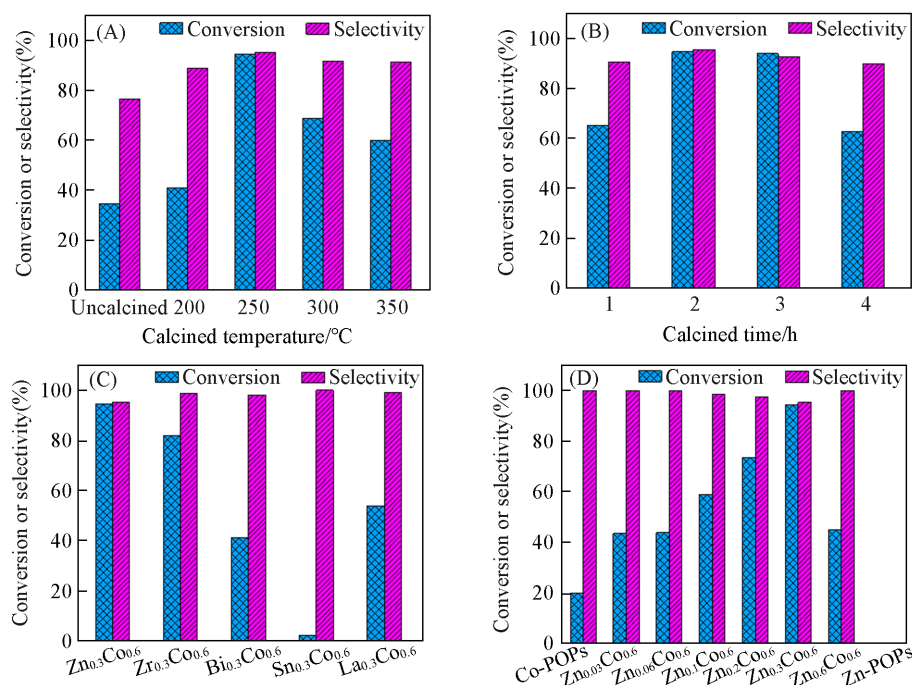


Fig. 9 Effects of different materials on the epoxidation of α -pinene

(A) Calcination temperature; (B) calcination time; (C) bimetal combination; (D) ZnCo bimetal ratios. Reaction conditions: solvent: 10 g DMF; catalyst: 50 mg; olefins: 3 mmol α -pinene; temperature: 90 °C; time: 5 h; air flow rate: 40 mL/min.

率和 α -环氧蒎烯的选择性分别能达到94.3%和95.2%。结合XRD和SEM结果可知,过高的焙烧温度或过长的焙烧时间会导致大量金属氧化物团聚并附着在载体表面,从而减少催化活性位点,导致催化活性降低。

图9(C)是添加不同助金属合成催化剂对环氧化反应的影响。金属Zn和Zr的加入对催化剂活性有较好的促进作用,在不使用任何引发剂的条件下,Zn_{0.3}Co_{0.6}-POPs-250和Zr_{0.3}Co_{0.6}-POPs-250分别使94.3%和81.8%的底物 α -蒎烯发生了转化,且选择性良好。金属Bi和La的加入对Co-POP的催化活性也有一定的促进作用,但效果不及Zn和Zr(对底物的催化活性仅分别为41.0%和53.8%),而金属Sn的加入对Co-POPs的催化活性反而有一定的抑制作用,合成的Sn_{0.3}Co_{0.6}-POPs对该反应几乎没有催化活性。

图9(D)展示了使用不同比例的ZnCo-POPs催化剂对 α -蒎烯环氧化反应的影响,可以看出,催化剂中仅添加1/20的Zn能使 α -蒎烯的转化率从20.1%提高到43.5%。此后随着Zn含量的增加,催化剂对 α -蒎烯空气环氧化反应的催化活性也随之提高,当Zn/Co比例为1:2时,催化剂的活性最佳,能使94.3%的底物 α -蒎烯转化,且目标产物环氧蒎烯选择性始终保持在95.0%以上。而当进一步增大Zn的添加量时,催化剂的性能反而开始下降,Zn_{0.6}Co_{0.6}-POPs仅能使该反应得到44.9%的转化率。由此可以看出,Zn/Co比例为1:2是合成该催化剂的最佳金属比例。另外,使用单金属Co-POPs催化剂时,仅有20.1%的 α -蒎烯发生了环氧化反应,而单金属Zn-POPs催化剂未能使该反应发生,这说明对该反应起主要催化作用的活性金属是Co,Zn在其中起到了助催化的作用。

研究了反应温度对 α -蒎烯环氧化反应的影响[图10(A)]。当反应温度为60~70℃时, α -蒎烯的环氧化反应转化率较低,但几乎都选择性地生成了 α -环氧蒎烯。当温度升高到80℃,Zn_{0.3}Co_{0.6}-POPs-250-2催化剂可使55.0%的底物发生转化,当温度升高到90℃时, α -蒎烯的转化率可达到94.3%,且环氧产物的选择性始终大于95.0%。继续升高反应温度至95℃, α -蒎烯的转化率未发生明显变化,但随着反应温度的升高,环氧化物的选择性有细微的降低,这是因为随着温度升高,转化率也随之升高,部分烯烃被选择性氧化成马鞭草烯醇(0.83%)和马鞭草烯酮(2.89%),同时少部分产物环氧化合物进一步反应生成龙脑烯醛(1.27%)。

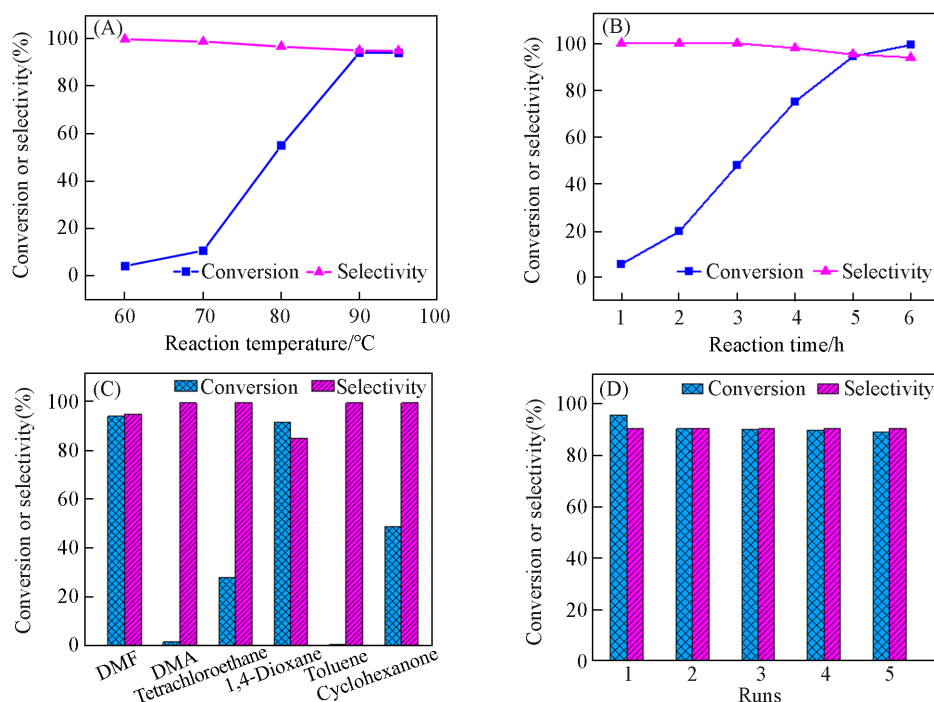


Fig. 10 Effects of different reaction conditions on the epoxidation of α -pinene

(A) Reaction temperature; (B) reaction time; (C) reaction solvent; (D) cyclic stability test catalyst. Reaction conditions: 50 mg Zn_{0.3}Co_{0.6}-POPs-250-2; 3 mmol α -pinene; 10 g DMF; temperature: 90 °C; air flow rate: 40 mL/min; time: 5 h.


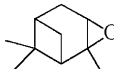
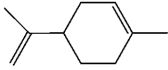
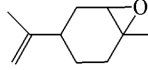


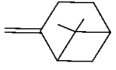

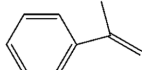
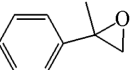


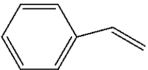
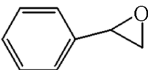
图 10(B)展示了反应时间对 α -蒎烯环氧化反应的影响. 可以看出, α -蒎烯的转化率与反应时间呈现正相关性,当反应时间低于2 h, α -蒎烯的转化率较低,仅只有20.0%的底物转化. 然后随着反应时间的延长, α -蒎烯的转化率均匀地提高,从3 h时的48.0%到4 h时的75.1%,当反应时间延长至5 h时, α -蒎烯的转化率为94.3%,环氧化物的选择性为95.2%,当反应时间从5 h继续延长到6 h时, α -蒎烯的转化率虽然增加到99.2%,但此时产物 α -环氧蒎烷的选择性却开始下降. 这表明,随着反应时间的进一步延长,环氧化物进一步转化为其它的副产物(烯醇1.63%、烯醛2.06%和烯酮2.41%),这导致了环氧化物的选择性下降. 因此,5 h为 α -蒎烯环氧化反应的最佳时间.

图 10(C)探究了使用不同溶剂对 α -蒎烯空气环氧化反应的影响. 其中以DMF为溶剂时, α -蒎烯的转化率为94.3%,环氧化物的选择性为95.2%. 这可能由于催化剂中的Co离子可以与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. 使用1,4-二氧六环作为溶剂时, α -蒎烯也可得到良好的转化率,但环氧化物的选择性降低了,生成了更多的副产物(龙脑烯醛和马鞭草烯酮). 而使用DMA和甲苯作为溶剂, α -蒎烯的空气环氧化反应难以发生. 使用四氯乙烷和环己酮作为溶剂时,该反应仅分别有28.3%和49.0%的 α -蒎烯转化率,可见四氯乙烷和环己酮并不是适合该反应的溶剂.

为了探究催化剂的循环稳定性,进行了催化剂回收实验. 将反应后的反应液进行离心处理,将回收的催化剂用乙醇洗涤数次后放入80 °C烘箱进行干燥,将其研磨后收集起来用于下一次循环实验. 如图 10(D)所示,循环第二次时催化剂的活性略微下降,转化率从第一次的95.9%降至90.4%,此后的几次循环实验催化剂的活性始终保持稳定, α -蒎烯的转化率保持在90%左右. 5次循环实验结果证明了合成的 $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs-250-2催化剂具有良好的循环稳定性.

如表 1 所示,讨论了 $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs-250催化剂对于其它烯烃的环氧化反应的适用程度,反应结果显示,合成的 $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs-250催化剂对其它底物的催化活性不佳,各烯烃的转化率排列顺序为94.3%(α -蒎烯)>30.1%(α -甲基苯乙烯)>29.0%(环辛烯)>13.8%(柠檬烯)>12.6%(苯乙烯)>10.7%(β -蒎烯)>3.7%(环十二烯). 除 β -蒎烯环氧化反应的选择性较低,仅有59.3%,其它烯烃环氧化反应的选择性均大于>95.0%.

Table 1 Epoxidation of other olefins with air over $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs-250*

Substrate	Conversion(%)	Product	Epoxide selectivity(%)
	94.3		95.2
	13.8		>99.9
	29.0		>99.9
	10.7		59.3
	30.1		>99.9
	3.7		>99.9
	12.6		>99.9

* Reaction conditions: 50 mg $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs-250-2 catalyst; 3 mmol olefin; 10 g DMF; temperature: 90 °C; air flow rate: 40 mL/min; time: 5 h.

3 结 论

使用浸渍法合成了双金属 $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs-250 催化剂, 使用 XRD, FTIR 及 XPS 等方法对催化剂进行了表征, XRD 及 XPS 结果表明, 焙烧后的金属主要以氧化态的形式存在, 通过 FESEM 可观察到合成的催化剂具有球形结构. 与单金属 Co-POPs-250(在使用少量 CHP 时, 合成的单金属 Co-POPs-250 催化剂能使 93.8% 的 α -蒎烯转化为 95.3% 的 α -环氧蒎烷) 催化剂相比, 该催化剂在温和的条件下, 以空气为氧化剂, 在不添加任何引发剂的情况下催化 α -蒎烯的环氧化反应, α -蒎烯具有较高的环氧化合物选择性(95.2%)和较高的转化率(94.3%), 实现了引发剂的去除. 该催化剂易于分离, 循环使用 5 次活性无明显下降. $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs-250 催化剂性能的提高归因于两种金属离子的相互作用, Zn^{2+} 作为助金属的引入, 与 Co^{2+} 协同作用, 促进电子迁移, 起到助催化剂的作用. $Zn_{0.3}Co_{0.6}$ -POPs-250 具有优异催化性能和良好稳定性, 且制备方法简单, 成本低廉, 是一种很有应用前景的高效多相催化剂.

参 考 文 献

- [1] Feng X., Ding X., Jiang D., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(18), 6010—6022
- [2] Ding S. Y., Wang W., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(2), 548—568
- [3] Huang N., Wang P., Jiang D., *Nat. Rev. Mater.*, **2016**, 1(10), 1—19
- [4] Lohse M. S., Bein T., *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(33), 1705553
- [5] 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)
- [6] 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)
- [7] Kumar P., Das A., Maji B., *Org. Biomol. Chem.*, **2021**, 19(19), 4174—4192
- [8] Cai X., Nie J., Lu C., Wang F., Ma C., Yang G., Chen Z., Zhang Y., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2021**, 310, 110671
- [9] Zheng Y., Wang X., Liu C., Yu B., Li W., Wang H., Sun T., Jiang J., *Inorg. Chem. Front.*, **2021**, 8(11), 2880—2888
- [10] Guo W., Ding H., Su B., *Electroanal. Chem.*, **2018**, 818, 176—180
- [11] Huang Z., Liu S., Xu J., Yin L., Zheng J., Zhou N., Ouyang G., *Anal. Chim. Acta*, **2017**, 989, 21—28
- [12] Weder C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47(3), 448—450
- [13] Antonietti M., Ozin G. A., *Chem-Eur. J.*, **2004**, 10(1), 28—41
- [14] Dhanalaxmi K., Singuru R., Kundu S. K., Reddy B. M., Bhaumik A., Mondal J., *RSC Adv.*, **2016**, 6(43), 36728—36735
- [15] Dong Z. H., Pan H. G., Yang L. R., Fan L. L., Xiao Y. M., Chen J., Wang W. T., Saudi J., *Chem. Soc.*, **2022**, 26(1), 101397
- [16] Sharma A. S., Sharma V. S., Kaur H., Varma R. S., *Green Chem.*, **2020**, 22(18), 5902—5936
- [17] Schachner J. A., Belaj F., Möscher-Zanetti N. C., *Dalton T.*, **2020**, 49(32), 11142—11149
- [18] Esfahani M. H., Behzad M., Dusek M., Kucerakova M., *Inor. Chim. Acta*, **2020**, 508, 119637
- [19] Turco R., Bonelli B., Armandi M., Spiridigliozzi L., Dell'Agli G., Deorsola F. A., Esposito S., Serio M. D., *Catal. Today*, **2020**, 345, 201—212
- [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] Shultz A. M., Farha O. K., Hupp J. T., Nguyen S. T., *Chem. Sci.*, **2011**, 2(4), 686—689
- [22] Liu T. T., Lin Z. J., Shi P. C., Ma T., Huang Y. B., Cao R., *ChemCatChem*, **2015**, 7(15), 2340—2345
- [23] Song X., Zhu W., Yan Y., Gao H., Gao W., Zhang W., Jia M., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2017**, 242, 9—17
- [24] Ding Z. D., Zhu W., Li T., Shen R., Li Y., Li Z., Ren X., Gu Z. G., *Dalton T.*, **2017**, 46(34), 11372—11379
- [25] Wang B., Lin J., Sun Q., Xia C., Sun W., *ACS Catal.*, **2021**, 11(17), 10964—10973
- [26] Bao L., He Y., Peng C., Li Y., Ou E., Xu W., *Mater. Lett.*, **2019**, 235, 88—91
- [27] Fan X., Xu Y., Ma C., He W., *J. Alloy. Compd.*, **2021**, 854, 157234
- [28] Nie M., Sun H., Cai H. L., Xue Z. H., Yang C., Li Q., Qin L. Z., Wu M. Y., *Mater. Lett.*, **2020**, 271, 127785

(Ed.: V, K, S)