

## 国家纳米中心在调控多元MOF中双金属位点催化烯烃环氧化方面取得进展

发布时间: 2023-05-12 | [【打印】](#) | [【关闭】](#)

近日, 国家纳米科学中心研究员唐智勇和李国栋团队在调控多元金属有机框架 (MOF) 中双金属位点空气气氛下催化烯烃选择性氧化制备环氧烷烃方面取得进展。相关研究成果以 *Modulating Charges of Dual Sites in Multivariate Metal–Organic Frameworks for Boosting Selective Aerobic Epoxidation of Alkenes* 为题, 在线发表于《美国化学会志》 (*Journal of the American Chemical Society* 2023, doi: 10.1021/jacs.3c00460)。

环氧化合物是香精、医药和有机合成工业生产中的重要中间体。烯烃直接环氧化因其路线简单、污染低而被认为是一种比较有前景的方法。迄今为止, 各种氧化剂如过氧酸、叔丁基过氧化氢和双氧水, 已被报道用于烯烃的环氧化, 也曾尝试过用醛等助剂辅助氧气气氛下烯烃的环氧化。然而, 由于O<sub>2</sub>的低成本和环保性质, 不含任何添加剂的烯烃选择性环氧化是生产环氧化物的更理想反应。

截至目前, 在O<sub>2</sub>气氛和无助剂条件下, 环氧苯乙烯的最大产率都在80%以下, 同时实现烯烃的高转化率和环氧化合物的高选择性仍然具有挑战性。这主要是因为O<sub>2</sub>分子具有较高的键能, 难以在温和条件下直接活化, 同时C=C键裂解和异构化等竞争性副反应限制了环氧化合物的选择性。值得注意的是, 钴氧化物、钴掺杂沸石等催化剂可以有效地活化O<sub>2</sub>分子, 并获得高的催化活性, 但环氧化合物的选择性较低。通过Co位点与其他活性位点的协同作用, 有望同时实现高催化活性和高环氧化合物选择性。

MOF中可以含有不同的金属节点, 特别是可变价位点的存在, 为制备多功能催化剂实现选择性催化提供了更多的可能性。基于此, 研究团队通过溶剂热法合成了含有不同比例铜-钴节点的CuCo-MOF-74, 重要的是, 框架中不仅含有单金属位点Cu(II)和Co(II), 还可以生成含有更低配位数的单金属位点Cu(I)。当用于95°C、空气气氛和不添加助剂条件下催化烯烃选择性氧化制备环氧烷烃时, CuCo-MOF-74的催化活性明显高于单金属MOF-74及其物理混合材料, 其中Cu<sub>1/2</sub>Co<sub>1/2</sub>-MOF-74可以实现苯乙烯的转化率97.6%和环氧烷烃选择性为87.6%, 比Co-MOF-74提高了约25.8%的选择性, 且优于目前报道氧气气氛下非均相催化剂的性能, 并在循环反应中保持良好的稳定性。原位同步辐射表征和近常压X-射线光电子能谱分析表明, Cu(I)和Co(II)均能够活化O<sub>2</sub>分子。基于实验结果和理论计算, 提出了一种双位点吸附氧气并共同活化苯乙烯的反应路径。相比于双位点Co(II)和Co(II)、Co(II)和Cu(II), 单金属位点Cu(I)不仅可以使吸附O<sub>2</sub>的Co(II)位点的3d轨道更接近费米能级, 提高对O<sub>2</sub>的活化, 而且形成的双氧气和苯乙烯共吸附中间态中氧气和苯乙烯中的π键更容易断裂生成环氧烷烃。此外, 当其他类型的烯烃作为底物时, CuCo-MOF-74也展现出良好的催化活性和环氧产物选择性。采用类似的方法也可构筑出含单金属位点Cu(I)和其它二价金属节点的双金属MOF-74。该研究工作为构建出不同的孤立位点用于实现具有挑战的选择性氧化反应开辟了新思路。

国家纳米科学中心博士研究生刘翰林、刘伟和博士后薛光信为文章的共同第一作者; 国家纳米科学中心研究员李国栋为通讯作者。感谢国家纳米科学中心团队成员在实验方面的支持, 谭婷研究员团队在理论计算方面的支持, 北京同步辐射光源1W1B线站在催化剂表征方面的支持等。该工作得到了国家重点研发计划、中科院战略性先导科技专项B类、国家自然科学基金以及中科院青年创新促进会等的支持。

论文链接: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.3c00460>

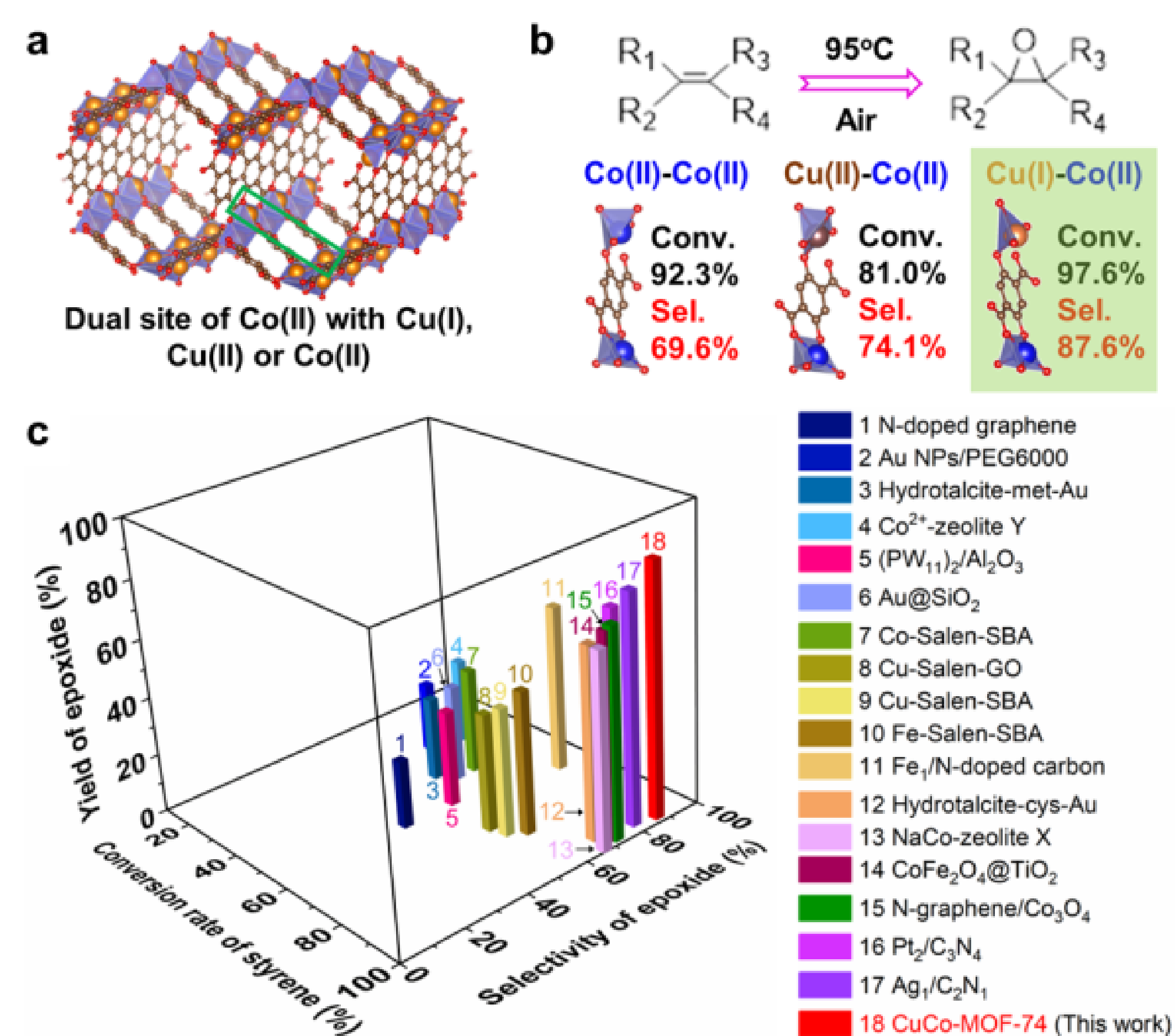


图1. CuCo-MOF-74中Co(II)和Cu(I)双位点空气气氛下协同催化烯烃环氧化。(a) CuCo-MOF-74中双位点位于同一孔隙通道的相邻节点链上, Co(II)与Co(II)、Co(II)与Cu(II)、Co(II)与Cu(I)双位点。(b) 在空气气氛下CuCo-MOF-74催化苯乙烯环氧化的性能以及 (c) 与已报道的非均相催化剂氧气气氛下催化性能比较