化 学 学 报
ACTA CHIMICA SINICA

研究论文
Article

DOI: 10.6023/A22020085

MOF 基 Pd 单位点催化 CO 酯化制碳酸二甲酯

谢晨帆[a] 徐玉平[b] 高明亮[a] 徐忠宁[b] 江海龙*,[a]

([a]中国科学技术大学化学系 合肥 230026)

([b]中国科学院福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室 福州 350002)

摘要 碳酸二甲酯(DMC)是一种重要的工业产品, 被广泛应用于制备锂离子电池溶剂和聚碳酸酯等化工产品. 一氧化碳(CO)酯化反应制 DMC 是一种新型的碳一技术路线, 具有成本低、反应效率高和安全等优势, 近年来引起了广泛的研究兴趣. 许多研究表明, Pd 单位点催化剂(Pd SSCs)可以催化该反应高选择性合成 DMC, 却易被反应物 CO 还原成 Pd 纳米颗粒, 从而导致 DMC 选择性快速下降. 因此, 设计合成稳定的 Pd SSCs 显得尤为重要. 通常, 研究人员通过增加 Pd 原子与载体之间的相互作用来稳定催化剂. 在各种载体中, 金属有机框架材料(MOFs)由于具有比表面积大、稳定性好、可修饰性强等特点, 是稳定单金属位点的理想载体. 选择自身较为稳定且易修饰的 UiO-66-NH_2 作为载体, 采用后合成修饰的方法将吡啶-2-甲醛引入 UiO-66-NH_2 的孔中. 吡啶-2-甲醛通过与氨基进行反应连接在 UiO-66-NH_2 的框架上, 进而创造了相近的双氮原子位点共同螯合 Pd 原子, 记为 Pd^{II}-UiO-66-*X*%. 该催化剂在反应中, 展现出极高的 DMC 选择性, 同时也具备良好的催化稳定性, 在 70 h 的连续评价中, 依旧能够保持 85%以上的 DMC 选择性. 该工作这一发现对构筑稳定 Pd SSCs 高选择性催化合成 DMC 提供了新思路.

关键词 金属有机框架; 碳酸二甲酯; Pd 单位点催化剂; 后合成修饰; CO 酯化反应

MOF-Stabilized Pd Single Sites for CO Esterification to Dimethyl Carbonate

Xie, Chenfan[a] Xu, Yu-Ping[b] Gao, Ming-Liang[a] Xu, Zhong-Ning[b] Jiang, Hai-Long*,[a]

([a] *Department of Chemistry*, *University of Science and Technology of China*, *Hefei 230026*)

([b] *State Key Laboratory of Structural Chemistry*, *Fujian Institute of Research on the Structural of Matter*, *Chinese Academy of Sciences*, *Fuzhou 350002*)

Abstract Pd single site catalysts (Pd SSCs) are recognized to be efficient for CO esterification to a valuable product, dimethyl carbonate (DMC), but the tendency of reduction to Pd nanoparticles in CO atmosphere under reaction process leads to a reduced selectivity and limits the industrial application. Hence, the development of appropriate supports to stabilize Pd single sites is of great importance. Metal-organic frameworks (MOFs) are expected to become one of the most ideal choices for supporting SSCs due to their large specific surface area, good stability, and ease of modification. Herein, a stable and highly modifiable MOF, UiO-66-NH_2, has been selected as the support. The pyridine-2-formaldehyde is grafted to UiO-66-NH_2 by post-synthetic modification, connecting to the skeleton of UiO-66-NH_2 via amine aldehyde condensation. In this way a pair of adjacent N atom sites are created to jointly chelate Pd(II) species, yielding Pd^{II}-UiO-66-*X*%. The Pd SSCs exhibit high DMC selectivity (>98%) in the CO esterification reaction. Moreover, Pd^{II}-UiO-66-*X*% shows excellent stability and more than 85% DMC selectivity can be maintained in 70 h continuous test, thanks to the good dispersion and strong interaction of Pd(II) species and the MOF support. As a control, the Pd(II) species is supported on ZrO_2 to give Pd^{II}/ZrO_2. Obviously, it is difficult for ZrO_2 to disperse Pd(II) species and to strongly interact with them due to the absence of binding groups. As a result, Pd^{II}/ZrO_2 is rapidly reduced by CO during the reaction, resulting in decreased DMC selectivity. In addition, the signals of key intermediates are detected and the reaction mechanism on Pd^{II}-UiO-66-*X*% is proposed based on *in-situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform (*in-situ* DRIFT) spectra. The successful fabrication of Pd^{II}-UiO-66-*X*% with high selectivity and stability provides great opportunity for CO esterification to DMC.

Keywords metal-organic framework; dimethyl carbonate; Pd single-site catalyst; post-synthetic modification; CO esterification reaction

* E-mail: jianglab@ustc.edu.cn; Tel.: 0551-63607861; Fax: 0551-63607861

Received February 23, 2022; published April 7, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at http://sioc-journal.cn.

Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Nos. 2021YFA1500400, 2021YFB3801600), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21725101, 21871244, 22172171) and the International Partnership Program of Chinese Academy of Sciences (No. 211134KYSB20190109).

科技部重点研发计划(Nos. 2021YFA1500400, 2021YFB3801600)、国家自然科学基金(Nos. 21725101, 21871244, 22172171)和中国科学院与美国能源部合作研究项目(No. 211134KYSB20190109)资助项目.

 © 2022 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

1 引言

碳酸二甲酯(DMC)是一种工业上极其重要的化工产品，具有高反应活性和低毒性等特点，被广泛应用于制备锂电池溶剂、聚碳酸酯、异氰酸酯等[1]. 目前工业中制备 DMC 的方法主要有光气法和酯交换法等. 其中，光气法虽然是较为成熟的工业生产方法，但因其工艺复杂且需要使用剧毒的 $COCl_2$ 作为反应原料，同时反应过程中产生的 HCl 会严重腐蚀设备，所以该方法近年来逐渐被替代. 另外，酯交换法是目前工业上应用最为广泛的方法，但是仍然存在许多不足，比如需要使用昂贵和危险的环氧化合物作为原料，以及由此导致的后续产物分离过程中进一步造成的能源浪费及成本上涨等问题[2]. 因此，近年来研究人员又陆续开发了许多低成本的环境友好型路线，用于高效制备 DMC.

CO 酯化法制备 DMC，是一种极具竞争优势的新方法. 如支持信息图S1所示，该方法由两个单独的反应组成，其一是由一氧化碳(CO)和亚硝酸甲酯(MN)酯化制备 DMC，其二是由第一步反应生成的 NO、以及额外加入的 O_2 和甲醇反应生成亚硝酸甲酯，继续参与循环[2]. 该反应的催化剂主要为 Pd 基催化剂. 随着研究的深入，许多研究表明，Pd 单位点催化剂(Pd SSCs)在 CO 酯化反应中可以高选择性合成 DMC[3-5]. 然而在反应过程中，Pd SSCs 容易被反应原料 CO 还原并团聚成 Pd 纳米颗粒，从而导致 DMC 的选择性快速下降，且副产物草酸二甲酯(DMO)大大增加，极大地阻碍了该反应工业化的进程[6]. 因此，设计合成稳定制备 DMC 的 Pd SSCs 显得尤为重要.

通常，在单位点催化剂的设计合成中，载体扮演着非常重要的角色，其不仅可以有效地分散金属活性中心，还可以通过增加金属原子与载体之间的相互作用从而提高催化剂的本征活性和稳定性[7-11]. 故而，催化剂载体的选择显得尤为重要. 金属有机框架材料(MOFs)是通过金属离子/簇与有机配体在一定条件下由配位键结合得到的晶态多孔材料，近年来发展非常迅速，被广泛应用于气体吸附分离、分子传感、催化等领域[12-19]. 相比于传统的催化剂载体如金属氧化物、介孔二氧化硅等，MOFs 拥有众多优势：(1) MOFs 金属中心和有机配体的多样性，高度可调性及易于后修饰的特性大大增加了 MOFs 材料的丰富性，可用来构建均匀分布的单金属活性位点[20-23]. (2) MOFs 具有大小可调的均匀孔结构，有利于反应物和产物的传质，提高了活性位点的可接触性[24-28]. (3) MOFs 具备明确的结构，有利于理解反应中催化活性中心与载体间的构-效关系[29-32]. 因此，通过合理设计合成具有特定螯合位点的 MOF 载体，增加其与 Pd 原子之间的相互作用，有望得到一种在 CO 酯化反应中，对 DMC 具有高选择性且稳定的 Pd SSCs.

结合以上想法，如图 1 所示，选择稳定且易于后修饰的 MOF：UiO-66-NH_2 (化学式表示为 $Zr_6O_4(OH)_4$-$(BDC\text{-}NH_2)_6$)作为载体，通过胺醛缩合反应将吡啶-2-甲醛连接在 UiO-66-NH_2 框架中，制备了具有相近双氮原子螯合位点的UiO-66-2N，进一步将不同载量的Pd单金属位点引入，记为 Pd^{II}-UiO-66-*X*% [Pd^{II} 代表 2 价 Pd，*X* 代表 Pd 的质量百分比，理论负载量分别为 1%和 2% (*w*)]. 该催化剂在 CO 酯化反应中，展现出很高的 DMC 选择性. 由于 MOF 载体上存在的相近双氮原子位点可以很好地螯合和分散 Pd 原子，该催化剂展现出良好的催化稳定性，在 70 h 的连续测试中，DMC 的选择性依然能够保持 85%以上. 之后，通过反应条件下的原位漫反射傅里叶变换红外光谱(*in-situ* DRIFTS)，捕捉到了关键反应中间体 Pd-$COOCH_3$ 和 Pd-OCH_3，并提出了可能的反应路径. 通过对反应前后的催化剂进行表征，进一步验证了催化剂的稳定性.

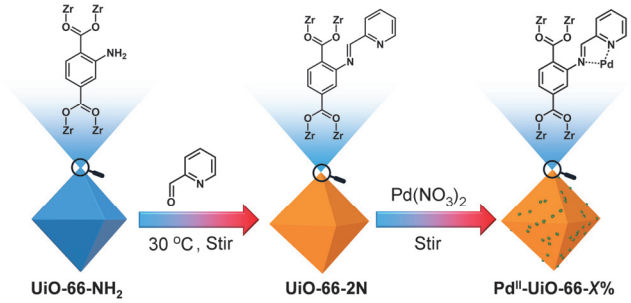

图 1 Pd^{II}-UiO-66-*X*%的合成示意图
Figure 1 Illustration of the synthetic strategy for Pd^{II}-UiO-66-*X*%

2 结果与讨论

2.1 材料的结构表征

首先，为了探究所合成的 UiO-66-NH_2，UiO-66-2N，Pd^{II}-UiO-66-1%以及 Pd^{II}-UiO-66-2%的结构变化，通过X射线粉末衍射仪得到了所有样品的粉末 X 射线衍射(XRD)数据. 如图 2 所示，通过粉末 XRD 谱图可以看出所有样品的结晶性均保持良好，且能与模拟数据的信号峰一一对应，证明其结构均保持完整. 此外，通过 N_2 吸附测试，分析了所制备样品的比表面积和孔径分布. 如支持信息图 S2a 所示，UiO-66-NH_2 在修饰吡啶-2-甲醛之后，氮气吸附量和 Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面积明显下降. UiO-66-2N 负载金属前后的氮气吸附量以及 BET 比表面积略有下降(UiO-66-NH_2 的 BET 比表面积为 933 m^2/g，UiO-66-2N 的 BET 比表面积为 797 m^2/g，Pd^{II}-UiO-66-1%和 Pd^{II}-UiO-66-2%的 BET 比表面积分别为 788 和 763 m^2/g). UiO-66-NH_2 修饰吡啶-2-甲醛之后的 BET 比表面积下降，可能是吡啶-2-甲醛占据了一定的孔空间导致的(如支持信息图 S2b 所示，相较于 UiO-66-NH_2，其他三个样品的孔体积都有一定的下降)，与文献报道相似[33-34]. 而由于 Pd^{II}-UiO-66-1%和 Pd^{II}-UiO-66-2%的Pd载量较低，因此其BET比表面积相较于 UiO-66-2N 变化不大.

© 2022 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

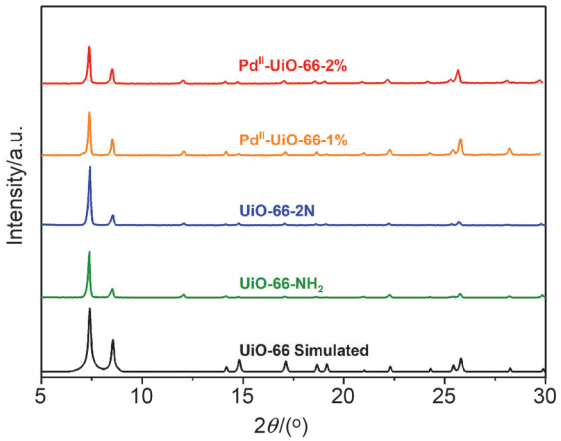

图 2 所有样品的粉末 XRD 谱图
Figure 2 Powder X-ray diffraction patterns of different samples

为了进一步地探究催化剂的结构，分析了样品的傅里叶变换红外光谱(FTIR)和核磁共振氢谱(^{1}H NMR)谱图. 图 3a 是 UiO-66-NH$_2$(绿线)和 UiO-66-2N(蓝线)的 FTIR 谱图. 在 UiO-66-NH$_2$ 的 FTIR 谱图中，位于 3474 和 3360 cm^{-1} 处的双峰分别对应 UiO-66-NH$_2$ 上氨基的 N—H 不对称伸缩振动和对称伸缩振动. 同时可以观察到这两个峰在 UiO-66-2N 中存在一定程度的减弱，证明吡啶-2-甲醛成功修饰至 UiO-66-NH$_2$ 框架中[35]. 此外，1575 cm^{-1} 处的尖峰，以及 1435 和 1385 cm^{-1} 处的双峰归属于 UiO-66-NH$_2$ 配体上的羧基[36]. 另外，通过 NaOD 和 D_2O 的混合溶液分别将 UiO-66-NH$_2$ 和 UiO-66-2N 分解，可以得到含有 UiO-66-NH$_2$ 和 UiO-66-2N 配体的澄清溶液. 通过分析它们的 ^{1}H NMR 谱图(支持信息图 S3)，可以确定 UiO-66-2N 中吡啶-2-甲醛的修饰比例约为 20%[35]. 通过 X 射线光电子能谱(XPS)表征进一步对样品 Pd^{II}-UiO-66-2%的 Pd 元素价态进行分析. 图 3b 是 Pd^{II}-UiO-66-2%的 Pd 3d 和 Zr 3p 的 XPS 谱图，经过分峰拟合后分析数据可知，Pd $3d_{5/2}$ 和 Pd $3d_{3/2}$ 的结合能分别是 338.28 和 343.57 eV，证明 Pd 的价态为正二价[37].

此外，通过扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)等电镜表征，探究了催化剂合成过程中样品的形貌变化. 图 4a 和图 4b 分别为 UiO-66-NH$_2$ 和 UiO-66-2N 的 SEM 图像，可以看出 UiO-66-NH$_2$ 和 UiO-66-2N 的形貌几乎没有变化，呈现出典型的八面体形貌. 虽然二者在微观形貌上并没有太大区别，但经吡啶-2-甲醛修饰后，其粉末颜色相应的从淡黄色(支持信息图 S4a)变为亮黄色(支持信息图 S4b)，证明了吡啶-2-甲醛的成功修饰[38]. 随后进一步用 TEM 对 Pd^{II}-UiO-66-1%和 Pd^{II}-UiO-66-2%进行表征. 如图 4c 和图 4d 所示，没有观察到 Pd 纳米颗粒的存在，结合前述的 XPS 结果(图 3b)，证明 Pd 是以单位点的形式存在于 UiO-66-2N 载体中[39].

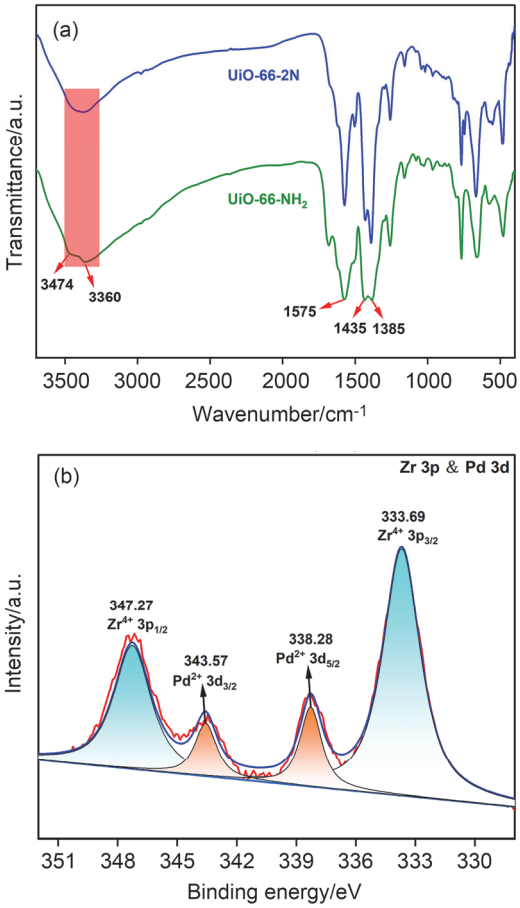

图 3 (a) UiO-66-NH$_2$ 和 UiO-66-2N 的傅里叶变换红外谱图；(b) Pd^{II}-UiO-66-2%的 XPS 谱图
Figure 3 (a) FTIR spectra of UiO-66-NH$_2$ and UiO-66-2N; (b) XPS spectra of Pd^{II}-UiO-66-2%

为了更直观地观察 Pd 在催化剂中分布情况，通过高角环形暗场-扫描透射电子显微镜-能量色散 X 射线元素面扫分布图(HAADF-STEM-EDX mapping)对 Pd^{II}-UiO-66-2%进行表征. 图 4e 是 Pd^{II}-UiO-66-2%的 HAADF-STEM 图像，同样没有观察到 Pd 纳米颗粒，进一步说明 Pd 元素是以单位点的形式存在的. 图 4f～4h 是与图 4e 对应的 EDX mapping 图像，测试结果显示 Pd 元素和 N 元素都均匀地分布在样品中，说明 UiO-66-2N 可以很好地锚定并且分散 Pd 离子物种.

2.2 材料的催化性能

基于 Pd^{II}-UiO-66-*X*%的成功合成，进而探究了它们在 CO 酯化反应中的催化性能.

如图 5 所示，首先测试了催化剂载体 UiO-66-NH$_2$ 对于该反应的性能，在温度为 120 ℃，压力为 0.1 MPa，质量时空速度(WHSV)为 2500 L•kg$_{cat.}^{-1}$•h^{-1}，混合气体比例为 CO/MN(亚硝酸甲酯)/Ar/N_2＝19∶45∶3∶33(流量比)的反应条件下，UiO-66-NH$_2$ 的 CO 转化率为

 © 2022 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

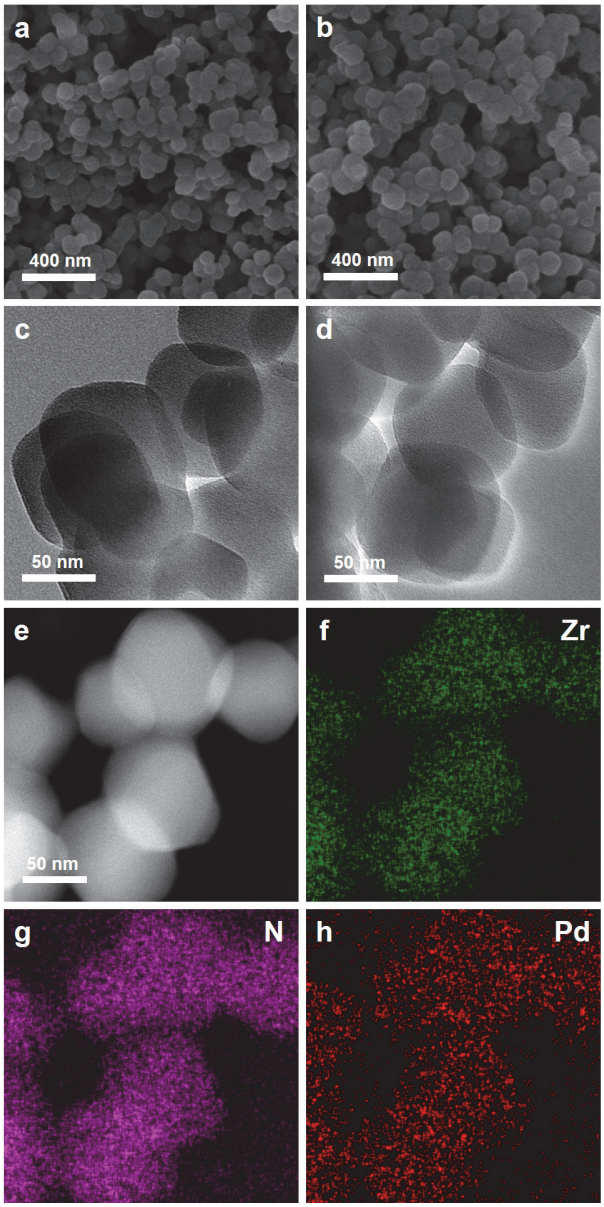

图 4 (a) UiO-66-NH_2 和(b) UiO-66-2N 的扫描电镜图像; (c) Pd^{II}-UiO-66-1% 和 (d) Pd^{II}-UiO-66-2% 的透射电镜图像; (e) Pd^{II}-UiO-66-2%的 HAADF-STEM 图像和(f～h)与之对应的 Zr, N 和 Pd 的 EDX mapping 图像

Figure 4 SEM images of (a) UiO-66-NH_2 and (b) UiO-66-2N; TEM images of (c) Pd^{II}-UiO-66-1% and (d) Pd^{II}-UiO-66-2%; (e) HAADF-STEM image of Pd^{II}-UiO-66-2% and (f～h) the corresponding elemental mapping of Zr, N, and Pd

9%左右, 这可能是由于 UiO-66-NH_2 框架中的锆氧簇同样可以作为该反应的催化活性位点[40]. 进一步对 Pd^{II}-UiO-66-1%的反应性能进行测试, 其 CO 转化率增加至 35%左右, DMC 选择性大于 99%. 同时, 还探究了 Pd^{II}-UiO-66-1%的长时间催化稳定性, 在 6 h 的连续测试下 DMC 选择性可以得到维持(支持信息图 S5), 证明了催化剂的稳定性以及合成策略的可行性. 但可能因催化剂 Pd^{II}-UiO-66-1%的 Pd 载量较低, 活性位数量不足, 导致 CO 的总体转化率较低. 因此将 Pd 载量从 0.85% (*w*) 提升到了 1.84% (*w*)(支持信息表 S3), 进一步探究催化剂 Pd^{II}-UiO-66-2%对于该反应的活性及选择性. 如图 5 所示, Pd^{II}-UiO-66-2%的 CO 转化率提升到了 50%左右, DMC 的选择性可以维持在 98%以上. 如支持信息图 S6 所示, 进一步测试了 Pd^{II}-UiO-66-2%的长时间催化稳定性, 在前 6 h 的性能测试中, 该催化剂 DMC 选择性可以保持在 98%以上, 继续延长时间至 70 h, 该催化剂 DMC 的选择性依旧可以维持在 85%以上, 展现出良好的催化稳定性. 作为对比, 选择传统的金属氧化物 ZrO_2 作为载体负载 Pd^{II}, 记为 Pd^{II}/ZrO_2. 相比于 MOFs, 传统金属氧化物难以进一步修饰且缺少锚定位点, 不能很好地分散和固定 Pd 原子. 如支持信息图 S7 所示, Pd^{II}/ZrO_2 在 CO 酯化反应中的催化稳定性较差, 在 6 h 连续测试中, CO 的转化率和产物选择性波动很大, 且 DMC 的选择性较低, 进一步说明了 MOFs 作为载体的优势.

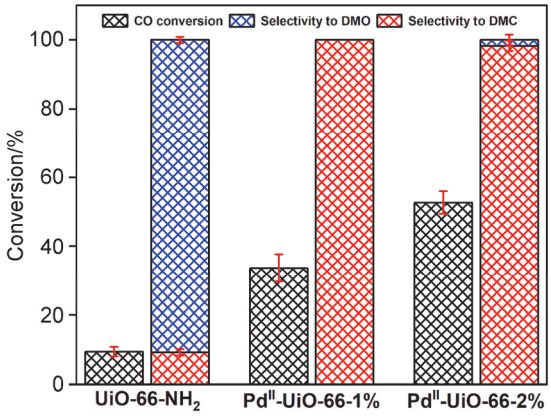

图 5 UiO-66-NH_2, Pd^{II}-UiO-66-1%和 Pd^{II}-UiO-66-2%在 CO 酯化反应中的转化率和产物选择性. 基于反应物 CO 来计算反应的转化率和选择性, 不考虑反应中亚硝酸甲酯的分解带来的影响. 反应条件: 180 mg 催化剂, 120 ℃, 0.1 MPa, WHSV = 2500 $L•kg_{cat.}^{-1}•h^{-1}$, $CO/MN/Ar/N_2$=19∶45∶3∶33(流量比), 反应时间 3 h, 每隔 15 min 采集一次数据.

Figure 5 CO conversion, product selectivity in CO esterification reaction of different samples. The selectivity and conversion were calculated based on CO, without considering the decomposition of MN. Reaction conditions: 180 mg catalyst, 120 ℃, 0.1 MPa, weight hour space velocity (WHSV)=2500 $L•kg_{cat.}^{-1}•h^{-1}$, $CO/MN/Ar/N_2$=19∶45∶3∶33 (flow ratio), reaction time: 3 h, collect data every 15 min

通过对反应后的催化剂进行表征, 进一步证明 Pd^{II}-UiO-66-*X*%的催化稳定性(反应后的催化剂记为 Pd^{II}-UiO-66-1%-AR, Pd^{II}-UiO-66-2%-AR, Pd^{II}/ZrO_2-AR, 其中 AR 表示"after reaction").

首先, 测试 Pd^{II}-UiO-66-*X*%-AR 的粉末 XRD 数据(支持信息图 S8), 用以证明反应后催化剂框架结构的稳定性. 结果表明反应后的催化剂结晶性保持良好, 且能与模拟数据的信号峰一一对应, 证明 MOF 的结构保持完整. 而后, 测试反应后催化剂的 TEM 图像以分析 Pd^{II} 是否被还原团聚成 Pd 纳米颗粒. 如支持信息图 S9b 所示, 以 Pd^{II}-UiO-66-2%-AR 为例, 其 TEM 图像中观察不

 © 2022 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

到明显的纳米颗粒存在，表明 Pd^{II} 未被还原成 Pd 纳米颗粒. 对比之下，可以明显的在 Pd^{II}/ZrO_2-AR 的 TEM 图像(支持信息图 S9d)中观察到 Pd 纳米颗粒，说明在其反应的过程中 Pd^{II} 确实存在被还原的现象. 此外，通过比较催化剂粉末反应前后的颜色变化可进一步证明上述观点. 如支持信息图 S4c～S4f 所示，Pd^{II}-UiO-66-1%和 Pd^{II}-UiO-66-2%在反应前后基本都保持亮黄色. 而 Pd^{II}/ZrO_2 由反应前的淡黄色(支持信息图 S4h)变为反应后的褐色(支持信息图 S4i)，这是由于 Pd^{II} 在反应中被还原为纳米颗粒而导致的颜色变化. 此外，通过电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)探究了催化剂反应后的 Pd 载量的变化，结果显示三种催化剂 Pd 载量没有明显变化(支持信息表 S4)，证明在该反应中金属不易流失. 为了进一步的探究催化剂在反应过程中 Pd 元素价态的变化，分析了反应前后催化剂的 XPS 谱图. 图 6a 为 Pd^{II}-UiO-66-2%-AR 的 Pd 3d 和 Zr 3p 的 XPS 谱图，分峰拟合之后从图中可以看出，Pd $3d_{5/2}$ 和 Pd $3d_{3/2}$ 的结合能分别是 338.51 eV 和 344.01 eV，与反应前样品的 Pd $3d_{5/2}$ 和 Pd $3d_{3/2}$ 的结合能相似(图 3b)，且未出现 0 价 Pd(Pd^0)的信号，证明 Pd 的价态依旧保持为正二价. 图 6b 和图 6c 是 Pd^{II}/ZrO_2 和 Pd^{II}/ZrO_2-AR 的 Pd 3d 和 Zr 3p 的 XPS 谱图，分峰拟合之后从图中可以看出，反应后有一部分 Pd^{II} 已被还原成了 Pd^0[41].

此外，还通过反应条件下的 DRIFTS 测试探究了反应的机理. 首先采集了催化剂 Pd^{II}-UiO-66-2%在 120 ℃(反应温度)，Ar 气氛下的红外漫反射信号，并将其作为背景. 而后通入反应气体，分别记录了样品 5, 10, 15, 20 和 25 min 的 DRIFTS 信号变化(图 7). 通过分析，在 2800～3000 cm^{-1} 之间观察到两个明显的尖峰，分别位于 2930 和 2827 cm^{-1}，归属于亚硝酸甲酯上 CH_3 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动峰[42]. 另外，在 2000～2200 cm^{-1} 之间可以观察到一个位于 2150 cm^{-1} 处的宽峰，此处信号峰强度随着时间的变化而增强，可归属于 CO 在 Pd 上的物理吸附和线式吸附的信号[43]. 而后 10 min 左右可以观察到许多新峰的出现，在 1033 cm^{-1} 处可以观察到一个尖峰，并且随时间的变化强度越来越高，归属于亚硝酸甲酯在 Pd 上吸附活化后产生的 Pd-OCH_3 中间体的信号[44]. 同时在 1185 cm^{-1} 处可以观察到一个宽峰，伴随着 Pd-OCH_3 中间体的信号一起出现，归属于 Pd-OCH_3 中间体被 CO 进攻插入后，得到的 Pd-$COOCH_3$ 中间体的信号[3]. 进一步的，在 1784 和 1318 cm^{-1} 处观察到了两个宽峰，并随着时间逐渐增强，分别归属于 DMC 上羰基(C＝O)和 C—O 键的振动信号[3].

通过上述对反应条件下的 DRIFTS 结果分析，并结合文献报道的 Pd SSCs 催化 CO 酯化反应的机理，提出了可能的 Pd^{II}-UiO-66-2%催化该反应的机理[2]. 如图 8 所示，首先 CO 以线式吸附的形式吸附在 Pd 原子上. 而后一分子的亚硝酸甲酯在 Pd 原子上吸附活化，形成

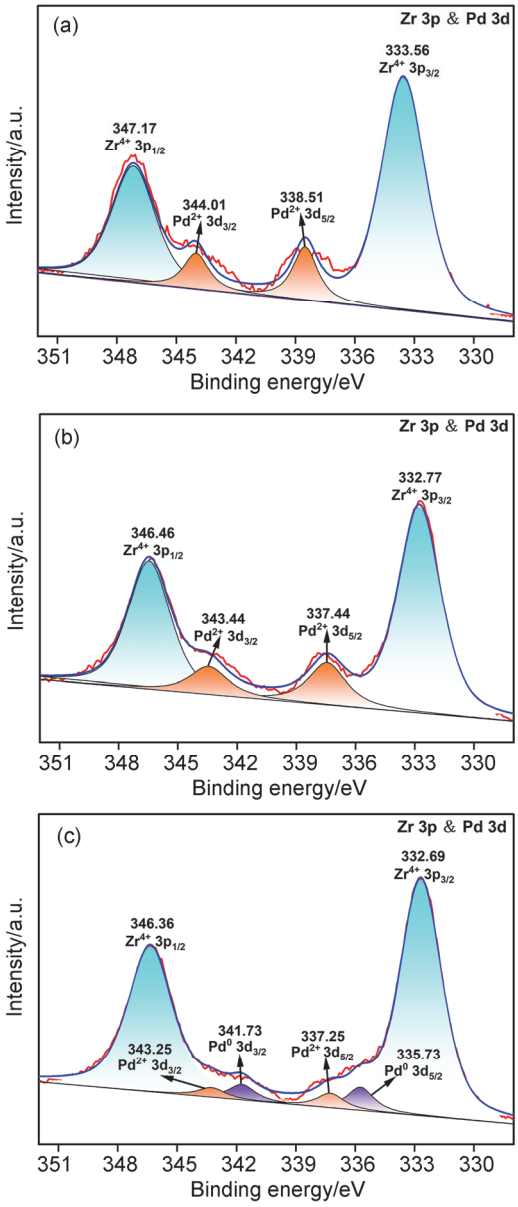

图 6 样品的 XPS 谱图(a) Pd^{II}-UiO-66-2%-AR; (b) Pd^{II}/ZrO_2; (c) Pd^{II}/ZrO_2-AR

Figure 6 XPS spectra of (a) Pd^{II}-UiO-66-2%-AR; (b) Pd^{II}/ZrO_2; (c) Pd^{II}/ZrO_2-AR

Pd-OCH_3 中间体的同时脱去一分子的 NO. 进一步吸附于 Pd 位点的 CO 插入到 Pd-OCH_3 中间体之间形成中间体 Pd-$COOCH_3$. 与此同时，一分子的亚硝酸甲酯在 Pd 原子上吸附活化，形成的 Pd-OCH_3 中间体与 Pd-$COOCH_3$ 中间体进行偶联，生成 DMC 后脱附.

3 结论

通过选择自身较为稳定且易修饰的 UiO-66-NH_2 作为载体，采用后合成修饰的方法将吡啶-2-甲醛引入 UiO-66-NH_2 的孔中. 吡啶-2-甲醛与氨基进行反应连接

 © 2022 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

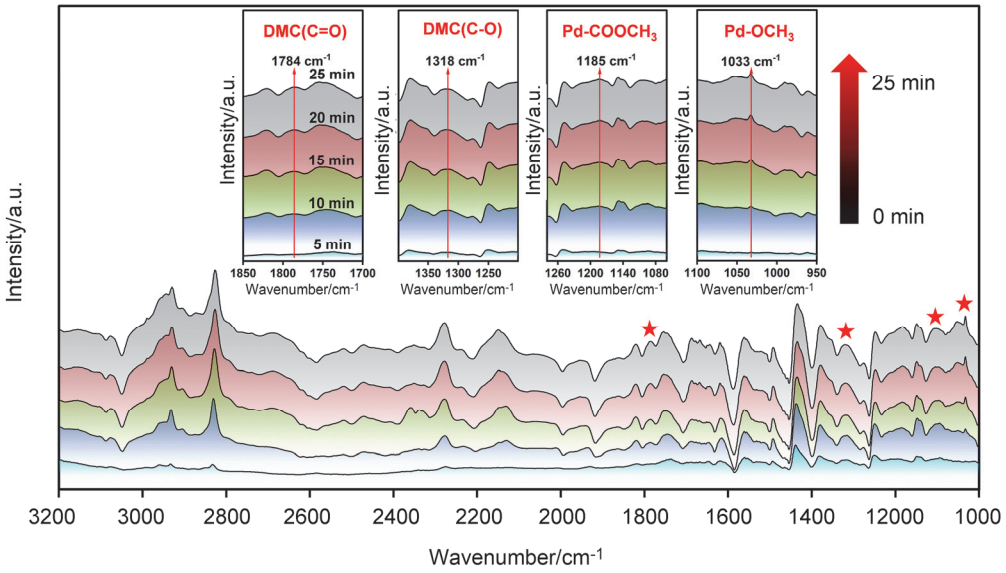

图 7 Pd^{II}-UiO-66-2%在反应条件下的原位漫反射傅里叶变换红外光谱
Figure 7 *In-situ* DRIFTS of Pd^{II}-UiO-66-2% at reaction conditions

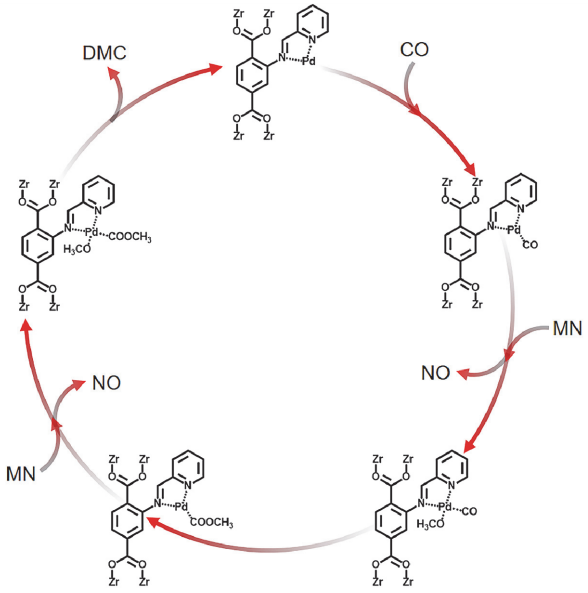

图 8 Pd^{II}-UiO-66-2% CO 酯化反应制备 DMC 的机理
Figure 8 The proposed catalytic mechanism of CO esterification to DMC on Pd^{II}-UiO-66-2%

在 UiO-66-NH_2 的框架上，创造了相近的双氮原子位点共同螯合 Pd 原子，构建了一种稳定的 Pd 单位点催化剂，记为 Pd^{II}-UiO-66-*X*%. 通过 XRD, ^{1}H-NMR, FTIR, SEM, TEM, HAADF-STEM-EDX mapping, XPS 等表征共同证明了 Pd^{II}-UiO-66-*X*%的成功合成. Pd^{II}-UiO-66-2%在 CO 酯化反应中展现出良好的催化活性，在 70 h 的连续测试中，DMC 的选择性依旧可以维持在 85%以上. 与之相比，由于传统金属氧化物载体 ZrO_2 难以修饰且缺少锚定金属的位点，不能很好地分散和固定 Pd 原子，催化剂 Pd^{II}/ZrO_2 对于目标产物 DMC 的选择性及催化稳定性均较差，在 6 h 的连续测试中，CO 的转化率和产物选择性波动很大，进一步说明了 MOF 材料作为催化剂载体的优势. 此外，还通过反应条件下的 DRIFTS 测试探究了反应的机理，捕捉到了关键反应中间体 Pd-OCH_3 与 Pd-$COOCH_3$ 的信号，提出了反应的机理. 总的来说，该工作制备了一种稳定的 MOF 基 Pd 单位点催化剂，可以高效地催化 CO 酯化反应得到 DMC，同时也为该反应设计合成稳定的 Pd 单位点催化剂提供了新思路.

4 实验部分

4.1 UiO-66-NH_2 的合成

首先，在容量为 250 mL 的圆底烧瓶中依次加入 1.5 g 四氯化锆($ZrCl_4$), 1.17 g 2-氨基对苯二甲酸(NH_2-BDC), 100 mL *N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)，充分搅拌超声使其溶解，最后在以上溶液中加入 44 mL 冰乙酸(CH_3COOH)和 7.5 mL 去离子水(H_2O)并充分混合均匀. 预先将油浴锅温度升到 120 ℃，而后将装有上述溶液的圆底烧瓶放入其中并加入磁子，以 500 r/min 的速率搅拌并反应 30 min. 反应结束后，所有固体样品用 DMF 清洗多次，而后再在丙酮溶液中浸泡 3 次(每次 6 h)，离心干燥后，再在 120 ℃下真空活化 12 h，可得到淡黄色粉末样品.

4.2 UiO-66-2N 的合成

首先，在 25 mL 的圆底烧瓶中加入 100 mg UiO-66-NH_2 和 10 mL 乙腈，充分搅拌超声使 UiO-66-NH_2 均匀分散，而后加入 0.038 mL 吡啶-2-甲醛与 0.05 mL 冰乙酸，置于 30 ℃的油浴中，以 300 r/min 的速率搅拌并反

 © 2022 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

应 24 h. 反应结束之后, 所得固体样品用乙腈清洗至上清液无色, 而后于丙酮溶液中浸泡 3 次(每次 6 h), 离心干燥后, 于 120 ℃下真空活化 12 h, 可得到亮黄色粉末样品.

4.3 Pd^{II}-UiO-66-1%的合成

首先, 在 50 mL 的圆底烧瓶中加入 200 mg UiO-66-2N 和 30 mL 正己烷, 超声 30 min 使 UiO-66-2N 均匀分散, 而后于上述溶液中加入 0.04 mL $Pd(NO_3)_2$ 水溶液(50 mg Pd/mL)并继续超声 1 h, 而后转移至 30 ℃的油浴锅恒温搅拌 24 h, 收集固体样品, 用乙腈充分清洗至上清液无色, 而后于丙酮溶液中浸泡 3 次(每次 6 h), 离心干燥后, 再于 120 ℃下真空活化 12 h, 可得到黄色粉末样品.

4.4 Pd^{II}-UiO-66-2%的合成

首先, 在 50 mL 的圆底烧瓶中加入 200 mg UiO-66-2N 和 30 mL 正己烷, 超声 30 min 使 UiO-66-2N 均匀分散, 而后于上述溶液中加入 0.08 mL $Pd(NO_3)_2$ 水溶液(50 mg Pd/mL)并继续超声 1 h, 而后转移至 30 ℃的油浴锅恒温搅拌 24 h, 收集固体样品, 用乙腈充分清洗至上清液无色, 而后于丙酮溶液中浸泡 3 次(每次 6 h), 离心干燥后, 再于 120 ℃下真空活化 12 h, 可得到黄色粉末样品.

4.5 Pd^{II}/ZrO_2 的合成

首先, 在 50 mL 的圆底烧瓶中加入 200 mg ZrO_2 和 30 mL 正己烷, 超声 30 min 使 ZrO_2 均匀分散, 再于上述溶液中加入 0.08 mL $Pd(NO_3)_2$ 水溶液(50 mg Pd/mL)并继续超声 1 h, 而后转移至 30 ℃的油浴锅恒温搅拌 24 h, 收集固体样品, 充分干燥后, 可得到淡黄色粉末样品.

References

[1] Tundo, P.; Musolino, M.; Aricò, F. *Green Chem.* **2018**, *20*, 28.
[2] Tan, H.-Z.; Wang, Z.-Q.; Xu, Z.-N.; Sun, J.; Xu, Y.-P.; Chen, Q.-S.; Chen, Y.; Guo, G.-C. *Catal. Today* **2018**, *316*, 2.
[3] Tan, H.-Z.; Chen, Z.-N.; Xu, Z.-N.; Sun, J.; Wang, Z.-Q.; Si, R.; Zhuang, W.; Guo, G.-C. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 3595.
[4] Ji, S.; Chen, Y.; Zhao, G.; Wang, Y.; Sun, W.; Zhang, Z.; Lu, Y.; Wang, D. *Appl. Catal., B* **2022**, *304*, 120922.
[5] Tan, H.-Z.; Wang, Z.-Q.; Xu, Z.-N.; Sun, J.; Chen, Z.-N.; Chen, Q.-S.; Chen, Y.; Guo, G.-C. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 3785.
[6] Wang, Z.-Q.; Sun, J.; Xu, Z.-N.; Guo, G.-C. *Nanoscale* **2020**, *12*, 20131.
[7] Wei, Y.-S.; Zhang, M.; Zou, R.; Xu, Q. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 12089.
[8] Qi, Z.; Chen, L.; Zhang, S.; Su, J.; Somorjai, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 60.
[9] Zhang, Z.; Chen, Y.; Zhou, L.; Chen, C.; Han, Z.; Zhang, B.; Wu, Q.; Yang, L.; Du, L.; Bu, Y.; Wang, P.; Wang, X.; Yang, H.; Hu, Z. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1657.
[10] Shi, W.; Quan, Y.; Lan, G.; Ni, K.; Song, Y.; Jiang, X.; Wang, C.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 16718.
[11] Zhang, Y.; Dong, L.-Z.; Li, S.; Huang, X.; Chang, J.-N.; Wang, J.-H.; Zhou, J.; Li, S.-L.; Lan, Y.-Q. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 6390.
[12] Jiao, L.; Wang, J.; Jiang, H.-L. *Acc. Mater. Res.* **2021**, *2*, 327.
[13] Huang, G.; Chen, Y.; Jiang, H. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 113 (in Chinese). (黄刚, 陈玉贞, 江海龙, 化学学报, **2016**, *74*, 113.)
[14] Zhang, J.-P.; Zhang, Y.-B.; Lin, J.-B.; Chen, X.-M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1001.
[15] Lü, L.; Zhao, Y.; Wei, Y.; Wang, H. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 869 (in Chinese). (吕露茜, 赵娅俐, 魏嫣莹, 王海辉, 化学学报, **2021**, *79*, 869.)
[16] Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2013**, *341*, 1230444.
[17] Li, H.; Li, L.; Lin, R.-B.; Zhou, W.; Zhang, Z.; Xiang, S.; Chen, B. *EnergyChem* **2019**, *1*, 100006.
[18] Liu, D.; Wan, J.; Pang, G.; Tang, Z. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1803291.
[19] Wu, G.; Huang, J.; Zang, Y.; He, J.; Xu, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1360.
[20] Li, B.; Ju, Z.; Zhou, M.; Su, K.; Yuan, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 7687.
[21] Pang, J.; Di, Z.; Qin, J.-S.; Yuan, S.; Lollar, C. T.; Li, J.; Zhang, P.; Wu, M.; Yuan, D.; Hong, M.; Zhou, H.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 15020.
[22] Qiu, X.; Zhong, W.; Bai, C.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1138.
[23] Li, J.; Huang, H.; Xue, W.; Sun, K.; Song, X.; Wu, C.; Nie, L.; Li, Y.; Liu, C.; Pan, Y.; Jiang, H.-L.; Mei, D.; Zhong, C. *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 719.
[24] Cai, G.; Jiang, H.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 563.
[25] Bai, X.-J.; Lu, X.-Y.; Ju, R.; Chen, H.; Shao, L.; Zhai, X.; Li, Y.-N.; Fan, F.-Q.; Fu, Y.; Qi, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 701.
[26] Yu, F.; Jing, X.; Wang, Y.; Sun, M.; Duan, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 24849.
[27] Feng, L.; Li, J.-L.; Day, G. S.; Lv, X.-L.; Zhou, H.-C. *Chem* **2019**, *5*, 1265.
[28] Cai, G.; Yan, P.; Zhang, L.; Zhou, H.-C.; Jiang, H.-L. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 12278.
[29] Xiao, J.-D.; Li, D.-D.; Jiang, H.-L. *Sci. Sin. Chim.* **2018**, *48*, 1058 (in Chinese). (肖娟定, 李丹丹, 江海龙, 中国科学: 化学, **2018**, *48*, 1058.)
[30] Zhang, Y.; Chu, Q.; Shi, Y.; Gao, J.; Xiong, W.; Huang, L.; Ding, Y. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 361 (in Chinese). (张雅祺, 楚奇, 石勇, 高金索, 熊巍, 黄磊, 丁越, 化学学报, **2021**, *79*, 361.)
[31] Li, L.; Li, Z.; Yang, W.; Huang, Y.; Huang, G.; Guan, Q.; Dong, Y.; Lu, J.; Yu, S.-H.; Jiang, H.-L. *Chem* **2021**, *7*, 686.
[32] Jiao, L.; Wang, Y.; Jiang, H.-L.; Xu, Q. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1703663.
[33] Guan, J.; Hu, Y.; Wang, Y.; Li, H.; Xu, Z.; Zhang, T.; Wu, P.; Zhang, S.; Xiao, G.; Ji, W.; Li, L.; Zhang, M.; Fan, Y.; Li, L.; Zheng, B.; Zhang, W.; Huang, W.; Huo, F. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606290.
[34] Feng, R.; Jia, Y.-Y.; Li, Z.-Y.; Chang, Z.; Bu, X.-H. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 950.
[35] Yang, Q.; Jiang, H.-L. *Small Methods* **2018**, *2*, 1800216.
[36] Zhang, K.; Xi, Z.; Wu, Z.; Lu, G.; Huang, X. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 12623.
[37] Dong, Y.; Li, W.-H.; Dong, Y.-B. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 1818.
[38] Sun, R.; Liu, B.; Li, B.-G.; Jie, S. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 3261.
[39] Chen, L.; Rangan, S.; Li, J.; Jiang, H.; Li, Y. *Green Chem.* **2014**, *16*, 3978.
[40] Jung, K. T.; Bell, A. T. *J. Catal.* **2001**, *204*, 339.
[41] Chen, L.; Chen, X.; Liu, H.; Bai, C.; Li, Y. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 15259.
[42] Lv, D.-M.; Xu, Z.-N.; Peng, S.-Y.; Wang, Z.-Q.; Chen, Q.-S.; Chen, Y.; Guo, G.-C. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 3333.
[43] Tereshchenko, A.; Guda, A.; Polyakov, V.; Rusalev, Y.; Butova, V.; Soldatov, A. *Analyst* **2020**, *145*, 7534.
[44] Wang, C.; Jia, Y.; Zhang, Z.; Zhao, G.; Liu, Y.; Lu, Y. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *478*, 840.

(Lu, Y.)

-

 © 2022 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences