

有机胺改性对 ZIF-8 催化 Knoevenagel 缩合反应活性的影响

高朋召^{1,2†}, 吴迪¹, 郑航博¹, 陈会会¹, 张佩¹

(1. 湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082;
2. 湖南大学 喷射沉积技术及应用湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410082)

摘要:采用不同结构的有机胺改性溶剂热法合成 ZIF-8 催化剂, 探讨胺结构特性对 ZIF-8 催化 Knoevenagel 缩合反应活性的影响. 结果表明, 有机胺改性后 ZIF-8 保持菱形十二面体结构, 形貌规则与未改性材料无明显差别, 1,2-丙二胺、二乙烯三胺和三乙烯四胺改性 ZIF-8 后的 BET 比表面积分别为 $1\ 893\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1\ 885\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1\ 861\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 较改性前下降约 6.5%, 这主要是由于接枝在 ZIF-8 表面的有机胺堵塞了其孔道; 采用乙醇作溶剂, 催化剂添加量(摩尔分数)为 0.6%(相对于苯甲醛用量), 反应温度 $80\ ^\circ\text{C}$, 210 min 时, 1,2-丙二胺改性 ZIF-8 对 Knoevenagel 反应的催化活性最高, α -氰基肉桂酸乙酯的产率达 97.8%, 循环 10 次后, 产率依旧保持 90% 以上, 较未改性催化剂产率提高 35.3%. 对胺改性 ZIF-8 的催化机理研究表明: 有机胺改性 ZIF-8 可增加其催化活性位点, 而 1,2-丙二胺因链短, 空间位阻小, 其 N 活性位点更易与反应物接触, 与 ZIF-8 上原有的咪唑 N 位点一起通过孤对电子与反应物苯甲醛的亚甲基上的 -H 配位, 从而显著提高催化剂的活性.

关键词: ZIF-8; Knoevenagel 缩合反应; 胺改性; 机理; 催化

中图分类号: O641

文献标志码: A

Effect of Amine Modification on Catalytic Activity of ZIF-8 in Knoevenagel Condensation Reaction

GAO Pengzhao^{1,2†}, WU Di¹, ZHENG Hangbo¹, CHEN Huihui¹, ZHANG Pei¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;
2. Key Laboratory for Spray Deposition Technology and Application, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: In this paper, different kinds of organic amines were used to modify ZIF-8 catalysts prepared via solvothermal method, and the effects of organic amine structural characteristics on the catalytic activity of ZIF-8 for Knoevenagel condensation reaction were discussed. The results show that ZIF-8 modified by organic amine still maintains the rhombohedral dodecahedron structure and possesses regular morphology, without obvious difference from that of unmodified materials. The BET specific surface areas of ZIF-8 modified by 1,2-propylenediamine, diethylenetriamine and triethylenetetramine are $1\ 893\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $1\ 885\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and $1\ 861\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, decreased by about 6.5% compared with that of the unmodified materials, mainly due to the blockage of pores for ZIF-8 by organic amines. When ethanol works as solvent, the amount of catalyst is 0.6 mol% (molar ratio to benzaldehyde), the reaction

* 收稿日期: 2019-11-20

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2018JJ4011), Natural Science Foundation of Hunan Province(2018JJ4011)

作者简介: 高朋召(1976—), 男, 陕西兴平人, 湖南大学副教授, 博士

† 通讯联系人, E-mail: gaopengzhao7602@hnu.edu.cn

temperature is 80 °C. When the reaction time keeps for 210 min, 1,2-propanediamine modified ZIF-8 exhibits the highest catalyst activity, and the yield of ethyl α -cyanocinnamate reaches 97.8 %. After 10 cycles, the yield of this reaction is still up to 90 %, an increase of 35.3 % higher than that of unmodified ZIF-8. The studies on the catalytic mechanism of amine-modified ZIF-8 indicate that amines modified ZIF-8 can improve the amount of activity site, while 1,2-propanediamine has a shorter chain and less steric hindrance, making its N sites easier contact with reactants. It combines with the original imidazole N site on ZIF-8 to coordinate with α -H on the methylene of benzaldehyde through lone pair electrons, therefore significantly improving the catalytic activity of the catalyst clearly.

Key words: ZIF-8; Knoevenagel condensation reaction; amine modification; mechanism; catalysis

金属有机骨架材料 MOFs 具有结构多样、孔隙率高、表面性质可调和易实现功能化等优势,在吸附/分离、多相催化、化学传感、药物运输、光电材料、气体储存等领域实现了广泛应用^[1]. 在 MOFs 材料合成过程中,由于空间位阻效应,金属离子与有机配体不完全配位,为满足其配位稳定性需要,金属离子还会与一些溶剂小分子如水、甲醇等发生弱相互作用. 将其在高温真空环境处理后,这些小分子由于弱的相互作用会脱离骨架,导致金属离子无法实现饱和配位变成缺陷^[2],这些位置给胺改性提供了接枝位点.

Knoevenagel 反应(简称 K 反应)是指吡啶、哌啶和胺等弱碱性催化剂催化醛或酮与带有活泼亚甲基(α -H)的有机物反应,是精细化工合成中最基本的缩合反应之一^[3]. 目前关于胺改性 MOFs 用于催化 K 反应取得了一定的进展. Huang 等^[4]研究发现,胺改性得到的 NH_2 -Tb-MOF 对 K 反应的催化活性与均相催化剂苯胺相当(86%),同时对反应底物表现出一定的尺寸选择性;Ren 等^[5]利用乙二胺改性的铜系 MOFs 作为 K 反应的催化剂,效率达到了 99% 以上,且循环 3 次后仍能保持在 96% 左右;Hwang 等^[6]研究发现,乙二胺改性前后 MIL-101 在 80 °C 下对 K 反应催化效率分别为 31.5% 和 97.7%,表明胺改性能显著提高其催化活性.

在 K 反应中,含亚甲基的反应底物因分子大小不同常表现出不同的反应活性,相对于丙二腈(0.69 nm \times 0.45 nm),大分子底物氰乙酸乙酯(1.03 nm \times 0.58 nm)的反应活性更低,所需的反应条件更苛刻;在精细化工合成领域,氰乙酸乙酯与苯甲醛反应生成的 α -氰基肉桂酸乙酯是一种重要的药用中间体,故为该反应提供更高活性的催化剂显得尤为重要^[7]. 近年来,ZIF-8 作为非均相催化剂,在 K 反应、环加成和 Friedel-Crafts 酰化等有机合成反应中均表现出

良好的催化效果^[8]. 通过对 ZIF-8 胺改性,有机胺上的一个氮原子可与 Zn^{2+} 配位,而另一个氮原子作为催化 K 反应的活性中心,故可在一定程度上增强其催化效果^[9].

目前有机胺结构对胺改性 MOFs 催化 K 反应活性的研究鲜有报道. 本文分别选择 1,2 丙二胺、二乙烯三胺和三乙烯四胺作为 ZIF-8 的 3 种有机胺改性剂,探讨胺的结构特性对 ZIF-8 催化苯甲醛和氰乙酸乙酯反应活性的影响. 改性前 ZIF-8 记为样品 A,丙二胺、二乙烯三胺和三乙烯四胺改性 ZIF-8 分别标记为样品 B、C 和 D.

1 实验

1.1 原料

主要的试剂有六水硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、2-甲基咪唑($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, 2-IM)、苯甲醛($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$, BA)、氰基乙酸乙酯($\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$, ECA)、1,2 丙二胺($\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2$, AP)、二乙烯三胺($\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$, DETA)、三乙烯四胺($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4$, TETA)、无水乙醇、甲醇、甲苯以及色谱校准样 α -氰基肉桂酸乙酯(ECPA),均为分析纯.

1.2 ZIF-8 制备工艺及胺改性

ZIF-8 的合成工艺参照文献 [9],进行了部分修改:将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3 mmol) 与 2-甲基咪唑(12 mmol)分别溶解在 30 mL 和 20 mL 无水甲醇中,固体完全溶解后,将 Zn 盐溶液在搅拌下迅速加入咪唑溶液中,搅拌 5 min 后将混合物转移到 100 mL 聚四氟反应釜中,密封,在 140 °C 保温 24 h. 冷却至室温后从混合物中除去母液,用无水甲醇离心洗涤 3~5 次,在 80 °C 下隔夜干燥后备用.

根据 Miralda 等^[10]提供的方案并修改后进行胺改性 ZIF-8 实验:将得到的 ZIF-8 粉体在 100 °C 干

燥 24 h 进行预活化, 取 200 mg ZIF-8 悬浮在 30 mL 甲苯中, 分别加入 0.1 mmol 1,2 丙二胺、二乙烯三胺和三乙烯四胺, 85 °C 回流 20 h, 冷却后的产物用甲醇彻底洗涤, 并在 85 °C 真空干燥 24 h.

1.3 测试与表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku D/max2200) 对胺改性前后的 ZIF-8 进行物相分析. 测试条件: Cu-K α 射线, 扫描范围 10° ~ 80°, 步长 0.02, 扫描速度为 8°/min. 采用 JSM-6700 场发射扫描电子显微镜对胺改性前后的 ZIF-8 进行微观形貌观察. 采用 FT-IR (Perkin Elmer Spectrum One) 对胺改性前后的 ZIF-8 中存在的官能团进行分析. 操作条件为 KBr 压片, 波长范围为 4 000~400 cm⁻¹. 采用美国物理电子公司的 PEI5700 型 X-射线光电子能谱仪进行元素分析. 采用德国耐驰公司的 STA-449C 综合热分析仪研究胺改性前后的 ZIF-8 的热稳定性, 操作条件为空气中, 以 5 °C·min⁻¹ 的升温速率测量从室温到 800 °C. 氮气吸附-脱附测试借助 ASAP2020 全自动比表面积及孔隙率分析仪完成, 样品测试前在 100 °C 条件下真空干燥 24 h, 测试时脱气条件设为 120 °C、24 h, 比表面积和孔径分别由 BET 公式和 BJH 方法计算得到.

1.4 催化剂活性及循环稳定性测试

催化剂活性测试: K 反应在装有回流冷凝器的磁性搅拌圆底烧瓶中进行. 将 1.0 mL 苯甲醛、1.1 mL 氰基乙酸乙酯和 2.9 mL 无水乙醇组成的反应混合物加入烧瓶后, 在反应体系中加入一定量胺改性前后的 ZIF-8, 水浴加热, 同时通入氮气并缓慢搅拌, 考察因素分别为温度、催化剂用量以及胺结构特性, 使用前所有催化剂过 400 目筛. 反应过程中定时取样收集, 并通过气相色谱仪 GC7890B 检测, 色谱柱采用 HP-5 型毛细石英管柱, 规格为 30 m×320 μ m×0.25 μ m, 检测器采用氢火焰离子化检测器 (FID), 通过不同浓度的纯 α -氰基肉桂酸乙酯建立标准曲线来计算反应的产率^[11].

催化剂循环稳定性测试: 每次反应结束后, 通过离心和过滤等方式将催化剂从反应体系中分离出来, 用无水甲苯反复洗涤除去表面吸附物后, 在 120 °C 烘箱中干燥 24 h 后相同反应条件下重复使用^[12]; 为了检测催化剂活性中心浸出情况, 反应一段时间后, 将催化剂从反应体系中分离出来, 继续给滤液提供相同的反应条件, 定时取样后用 GC 检测.

2 结果与讨论

2.1 胺改性对 ZIF-8 组成、微观结构、比表面积和热稳定性的影响

2.1.1 胺改性对 ZIF-8 组成、表面官能团的影响

图 1 为胺改性前后 ZIF-8 的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 4 种样品 2 θ 角在 7.10 °、10.40 °、12.70 °、14.70 °、16.30 ° 和 18.10 ° 处均出现了衍射峰, 对应的晶面分别为 (011)、(002)、(112)、(022)、(013) 和 (222), 强峰的存在表明催化剂结晶良好, 对比模拟 ZIF-8 的衍射峰^[13], 证实溶剂热法合成产物为 ZIF-8, 且胺改性后样品的图谱与改性前相似, 结果表明胺改性对 ZIF-8 的晶体结构无明显影响.

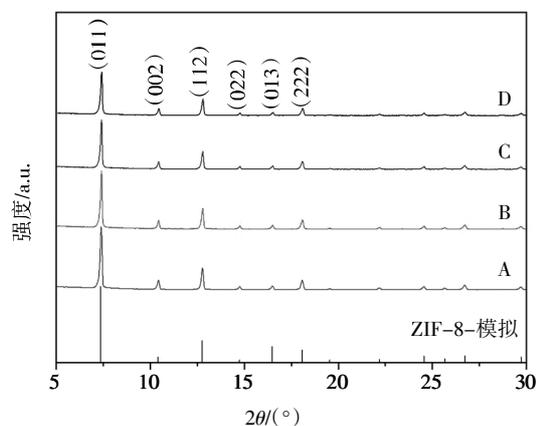


图 1 胺改性前后 ZIF-8 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of ZIF-8 before and after amine modification

图 2 为胺改性前后 ZIF-8 的 FT-IR 谱图. 从图中可以看出, ZIF-8 试样在 3 500~3 150 cm⁻¹ 附近的宽吸收带属于 O-H/N-H 伸缩振动^[14], 3 135 cm⁻¹ 和 3 000~2 850 cm⁻¹ 范围内的小峰分别归因于咪唑的芳香族和脂肪族甲基的 C-H 伸缩振动^[15], 1 382 cm⁻¹ 处的强烈峰值对应于整个环的伸缩振动. 在 1 400 ~ 1 100 cm⁻¹ 区域的吸收带与 C-N 伸缩振动有关^[16], 在 1 460 cm⁻¹ 和 950 cm⁻¹ 处的吸收带归因于 N-H 弯曲振动^[17], 在 1 350 cm⁻¹ ~ 993 cm⁻¹ 内看到的几个谱带可归因于环的平面内弯曲振动, 759 cm⁻¹ 和 690 cm⁻¹ 处的峰值与芳香族 sp² C-H 弯曲振动有关, 最后在 420 cm⁻¹ 处观察到的强的吸收带, 对应于 ZIF-8 结构中的 Zn-N 拉伸振动, 这与 Liu 等^[18]的报道类似.

改性后的 3 种试样, 在 3 135 cm⁻¹、3 000~2850 cm⁻¹、1 460 cm⁻¹、950 cm⁻¹ 以及 420 cm⁻¹ 均出现吸

收峰,表明依然具有与 ZIF-8 类似的官能团,但在 $1\ 460\ \text{cm}^{-1}$ 和 $950\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰,相比改性前,吸收峰明显增强,说明胺改性成功。

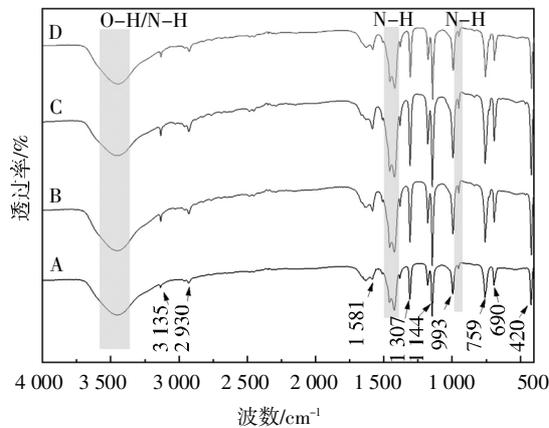
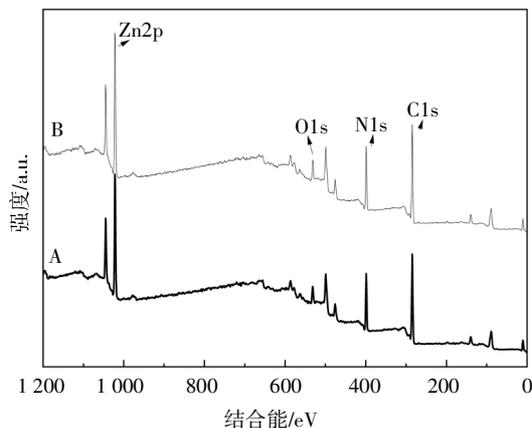


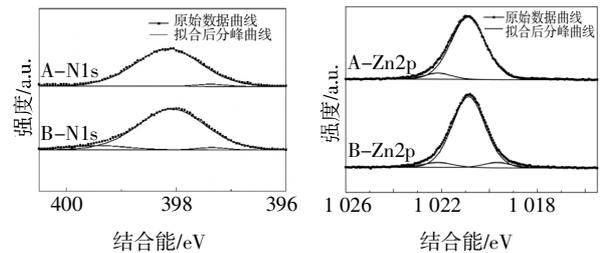
图 2 胺改性前后 ZIF-8 的 FT-IR 光谱

Fig.2 FT-IR spectra of ZIF-8 before and after amine modification

图 3 为胺改性前后 ZIF-8 的 XPS 全谱图和 N1s、Zn2p 的高分辨图谱。从图 3(a)可看出,改性前后 ZIF-8 的全谱图相似,均出现了 Zn2p、O1s、N1s 和 C1s 峰。N1s 的高分辨谱如图 3(b)所示,改性前,试样 ZIF-8 的 N1s 有两种峰,结合能分别为 $398.1\ \text{eV}$ 和 $397.4\ \text{eV}$,其中 $398.1\ \text{eV}$ 左右的峰对应于 2-甲基咪唑上的 N 与中心金属离子 Zn^{2+} 配位所产生的 N1s 峰, $397.4\ \text{eV}$ 对应于咪唑上少量未配位的 N,改性后试样出现了一个新峰,峰位为 $399.5\ \text{eV}$,可归因于胺改性剂上的 N 与 Zn^{2+} 配位产生^[19];Zn2p 的图谱如图 3(c)所示,改性前,结合能位于 $1\ 020.9\ \text{eV}$ 和 $1\ 022.1\ \text{eV}$ 的峰分别对应于 ZIF-8 中与咪唑 N 配位的 Zn^{2+} 以及少量未配位的 Zn^{2+} ,改性后,试样的 Zn2p 图谱中新出现的结合能位于 $1\ 019.6\ \text{eV}$ 处的峰归因于 ZIF-8 中的 Zn^{2+} 与胺改性剂上 N 配位产生^[20]。上述结果进一步表明成功将 $-\text{NH}_2$ 接枝到 ZIF-8 上。



(a)胺改性前后 ZIF-8 的 XPS 全谱图



(b)N1s 的 X 射线光电子图谱

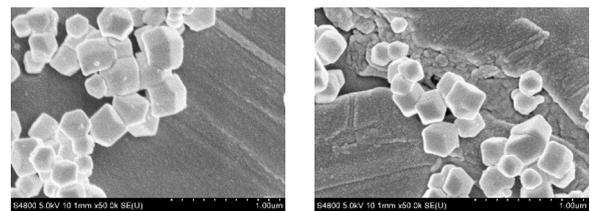
(c)Zn2p 的 X 射线光电子图谱

图 3 胺改性前后 ZIF-8 的 XPS 分析

Fig.3 XPS analysis of ZIF-8 before and after amine modification

2.1.2 胺改性对 ZIF-8 微观形貌的影响

图 4 为丙二胺改性前后 ZIF-8 的 SEM 图。图 4(a)为改性前的 ZIF-8,可以看出,该条件下溶剂热法合成的 ZIF-8,粒径较小,尺寸分布在 $120\sim 400\ \text{nm}$,呈规则的十二面体结构;图 4(b)为改性后的 ZIF-8,可以看出,改性后的样品仍保持原有形貌,表明胺改性对 ZIF-8 的微观形貌没有明显的影响。



(a)改性前

(b)改性后

图 4 胺改性前后 ZIF-8 的 SEM 图

Fig.4 SEM of ZIF-8 before and after amine modification

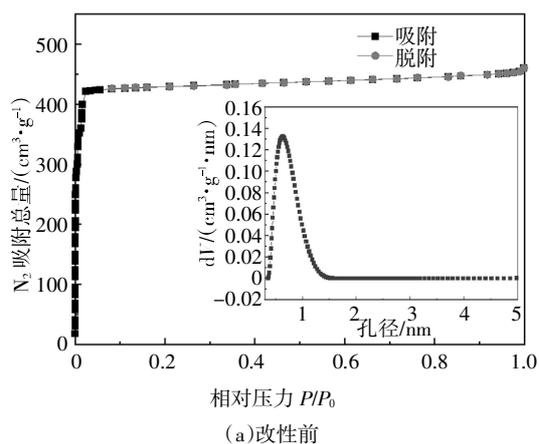
2.1.3 胺改性对 ZIF-8 比表面积的影响

图 5 为丙二胺改性前后 ZIF-8 的氮气吸附-脱附和孔径分布曲线,从图 5(a)中可以看出,改性前 ZIF-8 表现出 I 型吸附-脱附等温曲线特征,在低压下具有较高的 N_2 吸附量,表明具有微孔结构,高压下的轻微增加可能是晶体堆积形成的结构大孔隙引起。图 5(b)为丙二胺改性后的 ZIF-8,可以看出与改性前曲线特征相似^[21]。表 1 显示了改性前 ZIF-8、1,2 丙二胺、二乙烯三胺和三乙烯四胺改性后的样品 BET 比表面积分别为 $2\ 017\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1\ 893\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1\ 885\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1\ 861\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,改性后比表面积降低约 6.5%,归因于有机胺进入了 ZIF-8 孔道;同时改性后总孔体积有所提升,这归因于部分孔的打开^[22]。

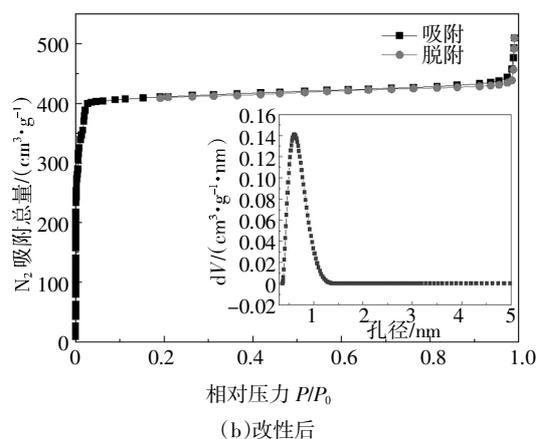
2.1.4 胺改性对 ZIF-8 热稳定性的影响

图 6 为胺改性前后 ZIF-8 的 TG 和 DTG 曲线。可以看出,ZIF-8 试样质量损失主要分为 3 个部分,

在 25~315 °C 的质量损失约 4.7%, 对应于结合水和溶剂甲醇的损失^[23]; 315~500 °C 观察到 47.6% 的失重台阶, 表示 ZIF-8 开始分解, 500~630 °C 的质量损失是由于 CO₂ 的释放. 最后, 33% 左右的质量仍存在, 与 ZnO 的形成相对应^[24]. 改性后的 3 种样品得到的 TG 和 DTG 曲线与改性前相似, 同样在 430 °C 失重速率达到最大值, 其质量损失情况也基本相同, 表明胺改性对 ZIF-8 的热稳定性能并无太大影响.



(a) 改性前



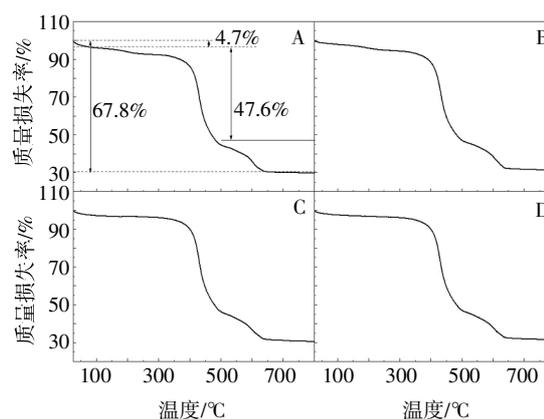
(b) 改性后

图 5 胺改性前后 ZIF-8 的氮气吸附-脱附曲线和孔径分布曲线

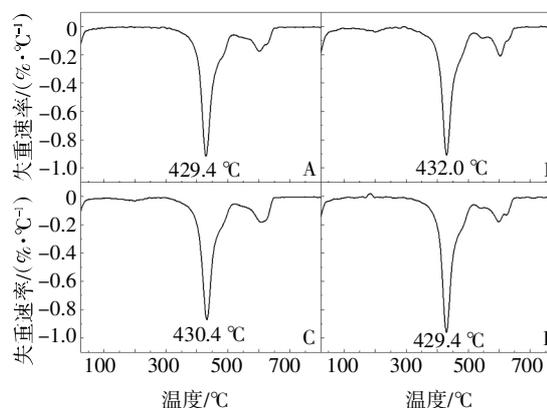
Fig.5 N₂ adsorption/desorption and pore size distribution curve of ZIF-8 before and after amine modification

表 1 胺改性前后 4 种试样的 BET 比表面积和孔体积数据
Tab.1 BET specific surface area and pore volume for four kinds of samples before and after amine modification

样品	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)
A	2 017	0.71
B	1 893	0.79
C	1 885	0.98
D	1 861	0.81



(a) 胺改性前后 ZIF-8 的 TG 曲线



(b) 胺改性前后 ZIF-8 的 DTG 曲线

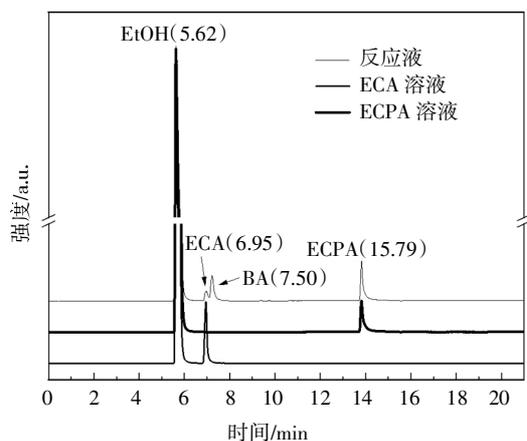
图 6 胺改性前后 ZIF-8 的 TG 曲线和 DTG 曲线
Fig.6 TGA curve and DTG curve of ZIF-8 before and after amine modification

2.2 胺改性对 ZIF-8 催化 K 反应产率的影响

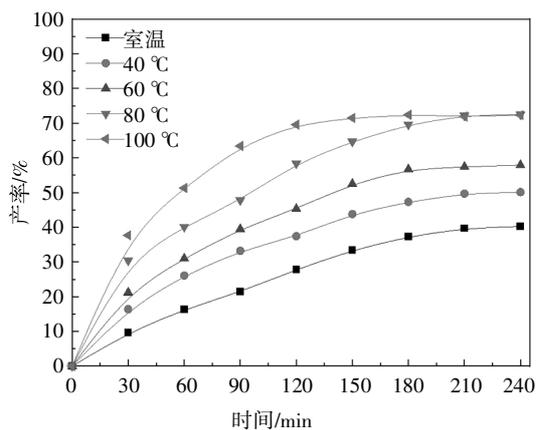
2.2.1 反应温度对 K 反应产率的影响

ZIF-8 添加的摩尔分数固定在 0.6% (15 mg, 相对于苯甲醛的摩尔分数为 0.6%), 探讨温度对 ZIF-8 催化活性的影响^[25], 反应温度分别为室温、40 °C、60 °C、80 °C 和 100 °C. 为了先确认产物的组成, 取反应温度在 80 °C, 反应 60 min 时取样稀释一定倍数后, 进行 GC 检测, 同时针对标准样品 ECPA 和反应物 BCA 进行 GC 检测, 图谱见图 7(a), 可以看出, 反应液中出峰位置在 6.95 min、15.79 min 与 ECPA 和 ECA 标定图谱出峰位置高度匹配, 确定其分别为 ECPA 和 ECA, 出峰位置 5.62 min、7.50 min 分别为 E-tOH 和 BA 的色谱峰, 图中产物峰只有一种 ECPA (α -氰基肉桂酸乙酯), 表明反应具有良好的选择性; 可通过标准曲线计算得出不同反应温度下反应的产率, 结果见图 7(b), 可以看出, 随着时间的延长, ECPA 的产率迅速增加, 在 210 min 时趋于稳定, 这是因为起始反应物浓度较高, 反应速率快, 随着时间延长, 反应物浓度逐渐降低导致反应速率减慢, 在 210

min 时, 产率趋于稳定, 不同温度的产率分别为 39.7%、49.7%、57.4%、72.5% 和 71.9%。K 反应是吸热反应, 反应温度对产率的影响较显著^[26], 随反应温度的升高, 反应物活性增加, 相同时间内产率逐渐上升, 80 °C 后进一步提高温度, 反应 210 min 时产率的变化并不明显, 故考虑选择 80 °C 作为反应温度。



(a) 标定样品 ECPA、ECA 的 GC 图谱



(b) 反应温度对 ZIF-8 催化 K 反应产率的影响

图 7 反应液 (80 °C, 60 min)、标定样品 ECPA、ECA 的 GC 图谱和反应温度对 ZIF-8 催化 K 反应产率的影响

Fig.7 GC detection pattern of reaction solution (80 °C, 60 min), calibration sample ECPA, ECA and effect of reaction temperature on the yield of condensation reaction

2.2.2 催化剂用量对 K 反应产率的影响

固定反应温度为 80 °C, 探讨 ZIF-8 用量对 K 反应产率的影响^[27], 用量 (摩尔分数, 下同) 分别为 0.3%、0.6% 和 0.9% 的 ZIF-8, 同时设置空白对照, 结果见图 8, 可以看出, ZIF-8 的用量对反应产率有较大影响, 空白体系反应 210 min 时, 产率仅为 7.3%; 添加量为 0.3%, 210 min 时产率达到 47.5%, 随 ZIF-8 添加量的进一步增加, 产率达到了 72.5% (0.6%, 210 min), 这是由于随催化剂用量的增加, 与反应物

的接触面积进一步增大, 更大程度提高了催化效率; 继续增加催化剂的用量, 产率下降到 70.4% (0.9%, 210 min), 可能是因为 ZIF-8 添加量过多导致团聚现象严重, 阻碍了与反应物的进一步接触. 因此考虑选择催化剂的用量为 0.6%。

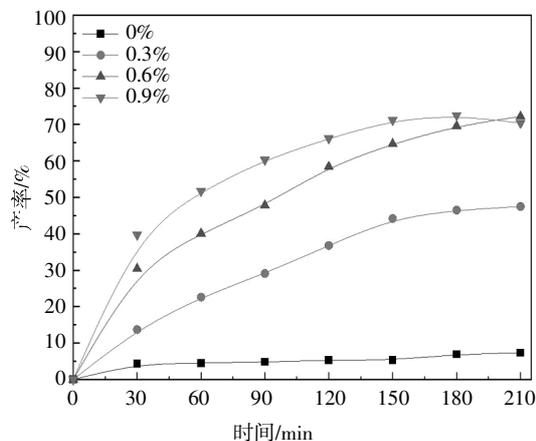


图 8 催化剂用量对 K 反应产率的影响

Fig.8 Effect of the amount of catalyst on the yield of K reaction

2.2.3 三种胺改性剂对 ZIF-8 催化 K 反应产率的影响

固定反应温度为 80 °C, 催化剂用量为 0.6%, 反应 210 min, 探讨胺改性对 ZIF-8 催化 K 反应产率的影响, 结果如图 9 所示。

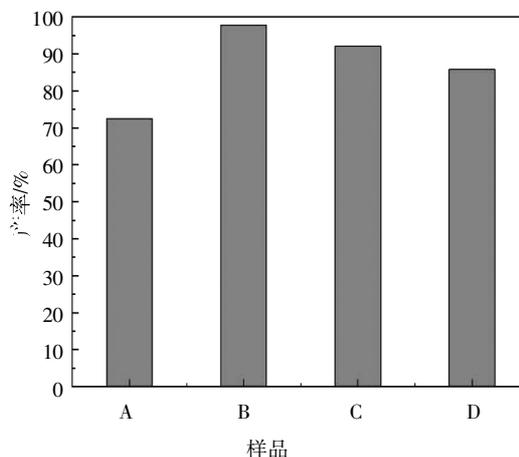


图 9 胺改性对 ZIF-8 催化 K 反应产率的影响

Fig.9 Effect of amine modification on the yield of ZIF-8 catalyzed K reaction

可以看出, 3 种胺改性后的 ZIF-8 催化效果均有一定提升, 其中丙二胺改性 ZIF-8 催化时 (样品 B) K 反应产率达到了 97.8%, 而二乙烯三胺 (样品 C) 和三乙烯四胺 (样品 D) 催化时产率分别为 92.1% 和 85.8%, 尽管 3 种胺含有不同数目的胺基, 且结构相似, 但分子链的长度不同, 丙二胺链短所引起的空间

位阻效应低,改性后不会阻碍 ZIF-8 上的活性位点以及丙二胺自身的胺基与反应物的接触,使得催化剂的活性得到大幅度提升^[28].

2.2.4 催化剂循环稳定性研究

当固体催化剂用于有机合成反应时,需要考虑催化剂是否易于分离以及循环稳定性.基于丙二胺改性 ZIF-8 优异的催化活性,选择其改性前后 ZIF-8 作为考察对象,催化剂用量为 0.6%,反应温度为 80 °C,反应 210 min,结果如图 10 所示.

从图中 10(a)可知,胺改性 ZIF-8 的循环稳定性表现良好,10 次循环使用后催化效果仍能稳定在 90%以上,而未改性的 ZIF-8 在循环使用 3 次后催化性能明显降低;图 10(b)是丙二胺改性 ZIF-8 的浸出情况实验结果,可以看出,过滤分离催化剂后得到的滤液在 80 °C 下继续反应 120 min,并未出现产率增加的现象,表明丙二胺改性的 ZIF-8 基本不存在催化活性中心浸出情况,可以作为该反应的非均相催化剂^[9].

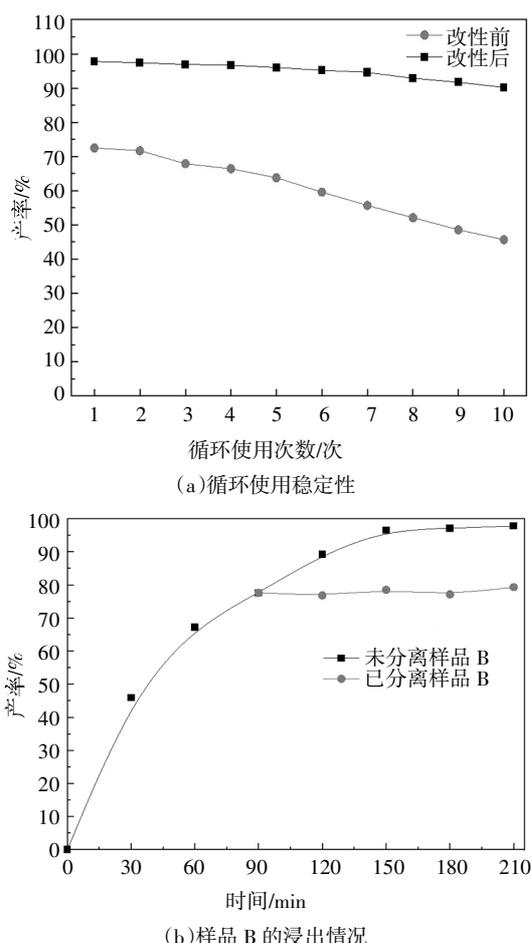


图 10 胺改性前后 ZIF-8 的循环使用稳定性和样品 B 浸出情况测试

Fig.10 Catalyst cyclic stability test of ZIF-8 before and after amine modification and catalyst filtration of B

3 胺改性 ZIF-8 对 K 反应催化机理探讨

K 反应可以被用作模型反应,以检查碱性部位的活性,其反应本质是带有活性亚甲基的反应物被催化剂提取质子后与苯甲醛上的羰基相互作用形成中间体,碱性条件下,中间体脱水缩合成产物^[29].图 11 为 3 种胺修饰 ZIF-8 示意图,3 种胺上的 N 原子与 ZIF-8 上未饱和配位的 Zn^{2+} 通过配位作用键合在一起.据此,以丙二胺改性后的催化剂为例,其对 K 反应的催化机理存在如图 12 中描述的 A 和 B 两种机理:

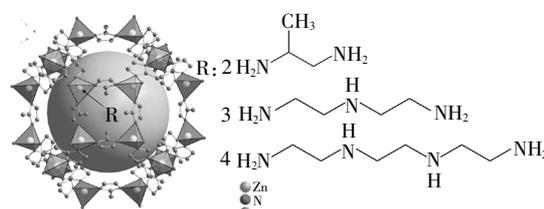


图 11 3 种胺修饰 ZIF-8 示意图

Fig.11 Schematic diagram of ZIF-8 modified with three kinds of amines

A 机理:1)ZIF-8 本身的含氮碱位(咪唑 N 原子)提供孤对电子,与氰基乙酸乙酯的活性亚甲基中的 α -H 配位,然后 C-H 键断裂,氰乙酸乙酯失去质子,形成带碳负离子的中间体;2)当该碳负离子中间体攻击苯甲醛的羰基碳原子时,C=O 双键被打开,与之配位键形成 C-C 键,生成带氧阴离子的中间体;3)氧阴离子与质子化的 ZIF-8 碱位上的氢反应,形成 O-H 键,同时释放出 ZIF-8,得到产物中间体;4)中间体相邻两个碳原子上的羟基和氢原子发生缩合,脱去水分子形成 C=C,得到目标产物 ECPA.

胺改性后,改性剂中的胺基可与反应物氰基乙酸乙酯发生与 A 机理类似的反应过程即 B 机理,但其活性受到改性剂中胺基数量、改性剂链长度(空间位阻效应)等的影响.即:当存在胺改性时,催化剂的碱性 N 位点增多,给催化反应提供更多的活性中心,A 和 B 两种机理可同时存在,反应物氰基乙酸乙酯上的活性亚甲基上的 α -H 不仅可以与 ZIF-8 上的 N 反应,还可以与改性剂本身的 N 位点发生作用而被夺去质子,形成更多的碳负离子中间体;从而有更多的苯甲醛上的羰基碳会被增多的中间体上的碳负离

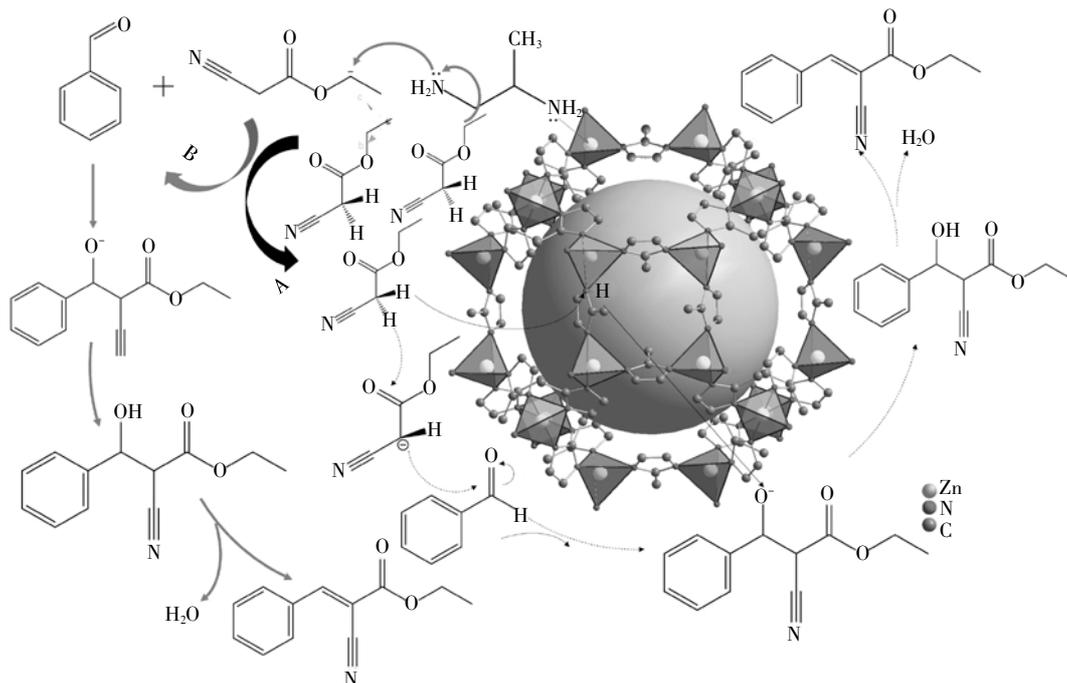


图 12 胺改性 ZIF-8 对 K 反应机理示意图

Fig.12 Schematic diagram of reaction mechanism of amine modified ZIF-8 to Knoevenagel reaction

子攻击,最后通过氧阴离子来夺取质子后脱水缩合生成 ECBA.

同时,从 3 种改性剂的结构式可知:丙二胺的链最短,空间位阻小,所以能与反应物接触的活性位点多;二乙烯三胺和三乙烯四胺,虽然胺基较多,但是因为链长,空间位阻大,较高的空间位阻不仅影响反应物与改性剂自身胺基的结合,同时还可能影响反应物与 ZIF-8 上 N 活性位点接触,使得催化效率出现明显差异.

4 结论

1)有机胺改性后 ZIF-8 保持菱形十二面体结构,形貌规则与未改性材料没有明显差别.改性前后的红外分析表明:改性后 ZIF-8 的 FT-IR 光谱与改性前相似,但在 1460 cm^{-1} 、 950 cm^{-1} 对应的 N-H 吸收峰以及 420 cm^{-1} 吸收峰均出现了明显的增强,改性后 ZIF-8 的 XPS 测试结果显示结合能位于 399.5 eV 处出现了新的 N1s 峰,进一步证明了胺改性成功.改性前后的 BET 结果表明:改性前,ZIF-8 的 BET 比表面积为 $2017\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔容为 $0.71\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,1,2 丙二胺、二乙烯三胺和三乙烯四胺改性后,其 BET 比表面积降低了约 6.5%,这主要是由于有机胺堵塞了 ZIF-8 的孔道,孔体积分别升高了 11.27%、38.03%、

14.08%,这是由于改性后部分孔打开所致.

2)采用乙醇作溶剂,催化剂添加量为 0.6% (相对于苯甲醛用量),反应温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$,反应 210 min 时,1,2 丙二胺改性 ZIF-8 对 K 反应的催化活性最高, α -氰基肉桂酸乙酯的产率达到 97.8%,较之未改性 ZIF-8 提高 35.3%;循环 10 次后,1,2 丙二胺改性 ZIF-8 对 K 反应的产率依旧保持在 90% 以上,较之未改性 ZIF-8,循环稳定性得到明显改善.

3)对胺改性后 ZIF-8 的催化机理研究表明:改性 ZIF-8 可增加催化剂的活性位点,其中 1,2 丙二胺因其链短,空间位阻小,有利于改性剂自身的胺基和 ZIF-8 上的 N 活性位点与氰乙酸乙酯充分接触,进而与其活性亚甲基上的 α -H 配位后,得到更多带碳负离子中间体,更大幅度增加了苯甲醛上的羰基碳被攻击的概率,从而提高催化剂的活性.

参考文献

- [1] KIRCHON A, FENG L, DRAKE H F, *et al.* From fundamentals to applications: a toolbox for robust and multifunctional MOF materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47: 8611–8638.
- [2] BATS N, CHIZALLET C, LAZARE S, *et al.* Catalysis of transesterification by a nonfunctionalized metal-organic framework: acido-basicity at the external surface of ZIF-8 probed by FTIR and ab Initio calculations [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(35): 12365–12377.

- [3] TIETZE L F, BEIFUSS U. The Knoevenagel reaction [J]. Comprehensive Organic Synthesis, 1991, 2(10): 341—394.
- [4] HUANG J, LI C, TAO L, *et al.* Synthesis, characterization and heterogeneous base catalysis of amino functionalized lanthanide metal-organic frameworks[J]. Journal of Molecular Structure, 2017, 1146: 853—860.
- [5] REN Y, LU J, JIANG O, *et al.* Amine-grafted on lanthanide metal-organic frameworks: Three solid base catalysts for Knoevenagel condensation reaction[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36(11): 1949—1956.
- [6] HWANG Y K, HONG D Y, CHANG J S, *et al.* Amine grafting on coordinatively unsaturated metal centers of MOFs: consequences for catalysis and metal encapsulation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(22): 4144—4148.
- [7] FREEMAN F. Properties and reactions of ylidenemalononitriles[J]. Chemical Reviews, 1980, 80(4): 329—350.
- [8] XU X L, WANG H, LIU J B, *et al.* The applications of zeolitic imidazolate framework-8 in electrical energy storage devices: a review [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(11): 7532—7543.
- [9] LEE Y R, JANG M S, CHO H Y, *et al.* ZIF-8: A comparison of synthesis methods[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 271: 276—280.
- [10] MIRALDA C M, MACIAS E E, ZHU M. Zeolitic Imidazole framework-8 catalysts in the conversion of CO₂ to chloropropene carbonate[J]. ACS Catalysis, 2011, 2(1): 180—183.
- [11] ZHANG G C, ZHANG T, ZHANG X F, *et al.* Continuous flow ZIF-8/NaA composite membrane microreactor for efficient Knoevenagel condensation[J]. Catalysis Communications, 2015, 68: 93—96.
- [12] WANG H, WANG Y, JIA A, *et al.* A novel bifunctional Pd-ZIF-8/rGO catalyst with spatially separated active sites for the tandem Knoevenagel condensation-reduction reaction[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7: 5572—5584.
- [13] LIU B, JIAN M, LIU R, *et al.* Highly efficient removal of arsenic(III) from aqueous solution by zeolitic imidazolate frameworks with different morphology [J]. Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 481: 358—366.
- [14] DEVI S, SINGH B, PAUL A K, *et al.* Highly sensitive and selective detection of trinitrotoluene using cysteine-capped gold nanoparticles[J]. Analytical Methods, 2016, 8: 4398—4405.
- [15] ORDONEZ M J C, BALKUS K J, FERRARIS J P, *et al.* Molecular sieving realized with ZIF-8/matrimid@ mixed-matrix membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 361(1/2): 28—37.
- [16] REN H, ZHANG L, AN J, *et al.* Polyacrylic acid@zeolitic imidazolate framework-8 nanoparticles with ultrahigh drug loading capability for pH-sensitive drug release [J]. Chemical Communications, 2013, 50(8): 1000—1002.
- [17] WANG Z, WANG D, ZHANG S, *et al.* Interfacial design of mixed matrix membranes for improved gas separation performance [J]. Advanced Materials, 2016, 28(17): 3399—3405.
- [18] LIU J, HE J, WANG L Y, *et al.* NiO-PTA supported on ZIF-8 as a highly effective catalyst for hydrocracking of Jatropha oil [R]. Scientific Reports, 2016: 23667.
- [19] MICHAEL C, CECILIA C, STEPHANIE M A, *et al.* Rhodamine B degradation by nanosized zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) [J]. RSC Advances, 2018, 47(8): 26987—26997.
- [20] WU J B, LIN Y F, WANG J, *et al.* Correlation between N 1s XPS binding energy and bond distance in metal amido, imido, and nitrido complexes[J]. Inorganic Chemistry, 2003, 42(15): 4516—4518.
- [21] WU Y N, ZHOU M M, ZHANG B R, *et al.* Amino acid assisted templating synthesis of hierarchical zeolitic imidazolate-framework-8 for efficient arsenate removal[J]. Nanoscale, 2014, 6: 1105—1112.
- [22] REICHENBACH C, KALIES G, ENKE D, *et al.* Cavitation and Pore blocking in nanoporous glasses [J]. Langmuir, 2011, 27(17): 10699—10704.
- [23] DONG X, SU Y, LU T, *et al.* MOFs-derived dodecahedra porous Co₃O₄: an efficient cataluminescence sensing material for H₂S[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 258: 349—357.
- [24] XIA J, DIAO K, ZHENG Z, *et al.* Porous Au/ZnO nanoparticles synthesised through a metal organic framework (MOF) route for enhanced acetone gas-sensing [J]. RSC Advances. 2017, 61(7): 38444—38451.
- [25] SCHIJNDEL V, CANALLE J A M, MOLENDIJK L A, *et al.* The green Knoevenagel condensation: solvent-free condensation of benzaldehydes[J]. Green Chemistry Letters and Reviews, 2017, 10(4): 404—411.
- [26] TROTZKI R, HOFFMANN M M, ONDRUSCHKA B. Studies on the solvent-free and waste-free Knoevenagel condensation [J]. Green Chemistry, 2008, 10(7): 767—772.
- [27] TRAN U P N, LE K K A, PHAN N T S. Expanding applications of metal-organic frameworks: zeolite imidazolate framework ZIF-8 as an efficient heterogeneous catalyst for the Knoevenagel reaction[J]. ACS Catalysis, 2011, 1(2): 120—127.
- [28] ZHAO Y, DING H, ZHONG Q. Preparation and characterization of aminated graphite oxide for CO₂ capture [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(10): 0—4307.
- [29] ZHANG P, XIAO Y, SUN H, *et al.* Microwave-assisted, Ni-induced fabrication of hollow ZIF-8 Nanoframes for Knoevenagel reaction [J]. Crystal Growth & Design, 2018, 18(7): 3841—3850.