

金属有机框架与 Pt 粒子复合材料催化喹啉选择性加氢性能研究[※]

陈俊敏^{†,a,b} 崔承前^{†,b,c} 刘瀚林^{b,c} 李国栋^{*,a,b,c}

(^a 郑州大学化学学院 郑州 450001)

(^b 国家纳米科学中心 中国科学院纳米系统与多级次制造重点实验室 纳米科学卓越创新中心 北京 100190)

(^c 中国科学院大学纳米科学与技术学院 北京 100049)

摘要 喹啉选择性加氢制备 1,2,3,4-四氢喹啉在药物、农药和精细化学品等的生产中表现出巨大的应用潜力,引起了广泛关注。该反应通常要在高温、高压等苛刻条件下进行,温和条件下对其选择性加氢仍具有很大挑战。本工作以氯化锆为金属盐和 2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸为配体制备金属有机框架材料 UiO-67N,以 Pt 纳米粒子为活性组分,可控制备出具有三明治结构的 UiO-67N@Pt@UiO-67N 复合催化剂,同时可调控其壳层厚度为 11, 28 和 42 nm。利用 X 射线衍射分析、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线光电子能谱、电感耦合等离子体发射光谱仪、傅里叶变换红外光谱仪和氮气吸附脱附测试对催化剂进行了系统表征。研究发现,相比于 UiO-67 而言,UiO-67N 可以显著提高 Pt 纳米粒子催化喹啉选择性加氢的性能,且 UiO-67N@Pt@UiO-67N 在常温下实现了高转化率(>99%)和高选择性(>99%)催化喹啉加氢制备 1,2,3,4-四氢喹啉;随着壳层厚度的增加,其催化活性会显著降低,但选择性保持不变。以喹啉的衍生物作为底物,三明治结构催化剂也可展现出优异的活性和选择性加氢性能。相比于负载型催化剂,三明治结构复合催化剂具有优异的循环稳定性。X 射线光电子能谱和红外光谱分析表明,UiO-67N 与 Pt 纳米粒子间的电子转移,以及与喹啉间的强界面相互作用有助于提高催化剂的性能。

关键词 金属有机骨架; Pt 纳米粒子; 三明治结构; 电子转移; 喹啉加氢

Study on the Selective Hydrogenation of Quinoline Catalyzed by Composites of Metal-Organic Framework and Pt Nanoparticles[※]

Chen, Junmin^{†,a,b} Cui, Chengqian^{†,b,c} Liu, Hanlin^{b,c} Li, Guodong^{*,a,b,c}

(^a College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

(^b Chinese Academy of Sciences Key Laboratory of Nanosystem and Hierarchical Fabrication, Chinese Academy of Sciences Center for Excellence in Nanoscience, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190)

(^c School of Nanoscience and Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Selective hydrogenation of quinoline toward 1,2,3,4-tetrahydroquinoline shows great application potential in the production of medicine, pesticides and fine chemicals. However, the hydrogenation of quinoline is usually carried out under harsh reaction conditions such as high temperature and high pressure, and thus, it is a great challenge to achieve selective hydrogenation of quinoline under mild conditions. In this work, we construct platinum nanoparticles (Pt NPs) sandwiched in an inner core and an outer shell composed of a metal-organic framework synthesized by zirconium chloride and 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid (known as UiO-67N). Different sandwich structures with shell thickness of 11, 28 and 42 nm are precisely prepared. The obtained catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), inductively coupled plasma emission spectrometer (ICP-OES), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and nitrogen adsorption and desorption. Impressively, the selective hydrogenation of quinoline over Pt NPs is significantly enhanced by using UiO-67N as support in respect with UiO-67. Moreover, UiO-67N@Pt@UiO-67N exhibits the selective hydrogenation of quinoline with high conversion rate (>99%) and high selectivity of 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline (>99%) at room temperature. The shell thickness has significant influence on the catalytic activity of Pt NPs, and with increasing the shell thickness from 11 to 42 nm, the conversion rate decreases from 99% to 53.5% under the identical conditions, while the selectivity of 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline is well kept. When other derivatives of quinoline are used as substrates, the excellent activity

[※] Dedicated to the 10th anniversary of the Youth Innovation Promotion Association, CAS.

* E-mail: liguodong@nanoctr.cn

Received December 30, 2021; published February 8, 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 & Development Program of China (No. 2021YFA1500403), Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (No. XDB36000000), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22173024, 21722102, 51672053).

[※] 庆祝中国科学院青年创新促进会十年华诞。

国家重点研发计划(No. 2021YFA1500403)、中国科学院战略性先导科技专项 B 类研发(No. XDB36000000)、国家自然科学基金(Nos. 22173024, 21722102 和 51672053)资助项目。

[†] 共同第一作者(These authors contributed equally to this work).

and selectivity are also achieved over sandwich catalysts. Besides, the UiO-67N@Pt@UiO-67N catalyst could be used at least 5 times without obvious deactivation, but the significant deactivation happens over supported UiO-67N@Pt catalyst. XPS and FTIR measurements show that the excellent catalytic performance mainly originates from the electron transfer between UiO-67N and Pt NPs, and the strong interfacial interaction between UiO-67N and quinoline.

Keywords metal-organic framework; Pt nanoparticles; sandwich structure; electron transfer; hydrogenation of quinoline

1 引言

杂环化合物,特别是氮杂环化合物,在制药、生物碱、农药和其他精细化学品的合成过程中占据着重要地位。四氢喹啉是构成许多天然产物(四氢喹啉类生物碱)和生物活性分子的重要结构单元^[1-3]。其中,1,2,3,4-四氢喹啉(THQ)作为重要的中间体具有很大的应用价值,THQ也是组成一些新型功能材料的结构片段^[4-5]。因此,THQ及其衍生物的合成方法受到了人们的广泛研究。

传统合成THQ的方法有三种,包括催化环化、贝克曼重排和N-杂环的选择性加氢反应^[3,6]。在这些合成方法中,喹啉选择性加氢被认为是合成THQ最方便和最有前途的方法。喹啉的催化加氢反应通常使用均相贵金属催化剂,如Rh^[7],Ir^[8],Os^[9]和Ru^[10]等金属配合物分子。这些均相贵金属催化剂在催化反应过程中表现出较高的活性和选择性,但是反应后均相催化剂的分离回收比较困难^[11]。近年来,开发非均相金属催化剂成为研究的热点。在非均相催化领域,喹啉加氢反应通常使用Pd^[12],Pt^[13]和Ru^[14]等催化剂。然而,喹啉加氢反应因具有较高的反应能垒,反应过程比较缓慢,通常需要在高温(100~150 °C)、高压(3000~6000 kPa)或长反应时间(>10 h)下进行^[15],容易造成底物的过度氢化,很难同时获得高转化率和高选择性的目标产物。因此,开发出高效催化剂,实现温和条件下催化喹啉及其衍生物的高效选择性加氢仍然是一项具有挑战性的研究工作。

金属有机框架材料(MOF)因具有高比表面积,丰富的孔结构、多样性的金属节点和有机配体,以及良好的可剪裁和修饰性等特点^[16-20],受到了人们的广泛关注。金属纳米颗粒具有优异的催化性能,通过与MOF的有效复合,在催化加氢反应中取得了一系列的进展^[21-27]。对于纳米催化剂的制备,虽然在载体表面负载金属纳米颗粒很容易实现^[24,28],但是金属纳米颗粒的脱落和聚集难以避免^[29]。与表面负载相比,封装策略能够通过提供较强的空间阻碍来避免纳米颗粒的迁移,显著抑制了纳米颗粒的脱落^[30-35],但是,纳米颗粒的过度封装会使部分活性位点难以与反应底物接触,导致反应活性降低^[36]。如张佳伟等^[23]将PdNi双金属纳米颗粒封装在MIL-100(Fe)中用于催化喹啉加氢,在60 °C和0.4 MPa氢气条件下反应12 h,喹啉的转化率>99%,THQ的选择性>99%。王鑫等^[24]利用UiO-66-NH₂中氨基与Ru原子之间的强相互作用制备出Ru单原子催化剂,在100 °C和2 MPa氢气条件下反应4 h,喹啉的转化率>99%,THQ的选择性>99%。之所以对产物THQ具有高

选择性,主要原因包括两个方面:(1)根据Fish等的研究^[37-38],认为催化剂对喹啉中的吡啶环具有独特的吸附性能。(2)吡啶的芳香性比苯要弱,吡啶环更容易被还原。综上所述,尽管目前已取得了一定的进展,但仍需筛选合适的多孔材料作为载体,与纳米粒子进行复合,利用两者间的协同作用,以期实现温和条件下高效催化喹啉选择性加氢制备THQ。

本研究工作以氯化锆为金属盐和2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸为配体制备金属有机框架材料UiO-67N,以Pt纳米粒子为活性组分,可控制备出具有三明治结构的UiO-67N@Pt@UiO-67N复合催化剂。这种三明治结构催化剂具有如下特点:(1)精准控制Pt纳米粒子在UiO-67N框架中的分布;(2)利用UiO-67N调控Pt纳米粒子,形成均一的催化界面,有助于实现高效催化;(3)提高Pt纳米粒子的稳定性。这些将为实现温和条件下高效催化喹啉选择性加氢制备THQ提供重要的前提条件。重点考察了不同条件下催化喹啉及其衍生物加氢的性能,并结合催化剂的物化性质进行了关联和讨论。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构和形貌

类三明治结构UiO-67N@Pt@UiO-67N催化剂的制备过程如图1所示,首先将氯化锆和2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸分别溶于N,N-二甲基甲酰胺溶液中,待其溶解完毕后进行混合,然后转移到水热反应釜中于120 °C反应24 h制得UiO-67N(支持信息图S1)。再将预先合成好的Pt纳米颗粒胶体逐滴滴加入分散UiO-67N的溶液中,制得UiO-67N@Pt(支持信息图S2和S3)。然后,以UiO-67N@Pt为核,在其表面外延生长UiO-67N,制得类三明治结构UiO-67N@Pt@UiO-67N复合催化剂(图2)。

UiO-67N的扫描电镜结果(支持信息图S1)表明,所得产物具有八面体结构,大小均一,平均粒径为430 nm。UiO-67N@Pt的透射电镜结果(支持信息图S3)表明,平均直径约为(3.1±0.4) nm的Pt纳米粒子均匀分散在UiO-67N表面,保持了UiO-67N的八面体形状。通过优化前驱体浓度和包覆时间,Pt纳米粒子被后合成的UiO-67N包覆,形成了三明治结构UiO-67N@Pt@UiO-67N,如图2(a)和图2(b)。进一步通过高分辨率透射电镜对催化剂中的颗粒晶格条纹间距进行了测量,观察到了晶格条纹间距为0.23 nm,说明Pt纳米粒子的暴露晶面为(111)面,如图2(c)。

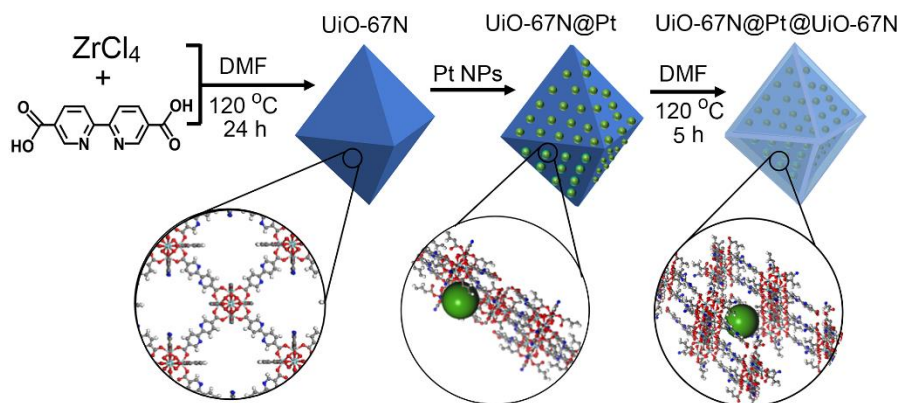


图1 合成 UiO-67N@Pt@UiO-67N 路线图

Figure 1 Scheme of synthesis of UiO-67N@Pt@UiO-67N

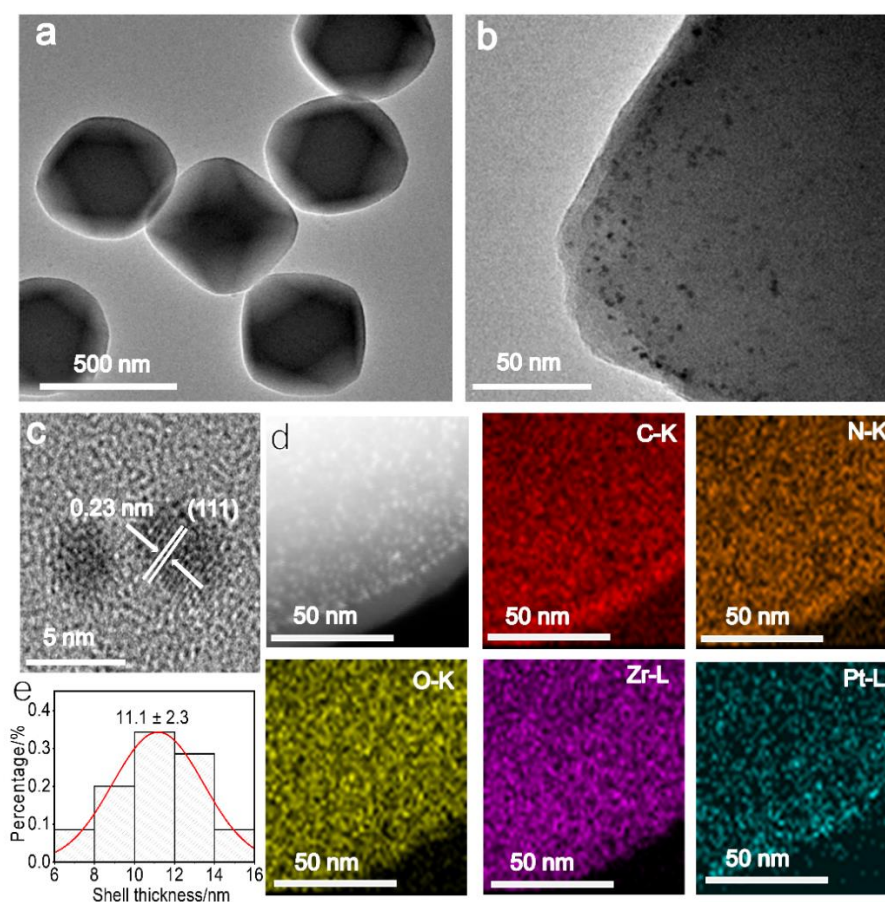


图2 (a)和(b) UiO-67N@Pt@UiO-67N(11)的透射电镜图, (c) Pt 纳米粒子的高分辨图, (d) UiO-67N@Pt@UiO-67N(11)的壳层厚度统计分布图, (e) UiO-67N@Pt@UiO-67N(11)的元素分布图

Figure 2 (a) and (b) TEM images of UiO-67N@Pt@UiO-67N(11). (c) High resolution image of Pt NPs. (d) Corresponding size histogram of the exterior shell thickness. (e) Element distribution images of UiO-67N@Pt@UiO-67N(11)

壳层的厚度为 (11.1 ± 2.3) nm, 如图 2(d). 高角环形暗场扫描透射电镜(HAADF-STEM)和元素分布清晰表明, 三明治结构的 UiO-67N 核与壳之间均匀分布了一层 Pt 纳米粒子如图 2(e)所示, 所得的三明治结构可标记为 UiO-67N@Pt@UiO-67N(11).

粉末 X 射线衍射(P-XRD)的表征结果如图 3(a)所示,

合成的 UiO-67N 材料与 UiO-67N 晶体结构数据(CCDC 968930)的模拟特征峰一致. 负载 Pt 纳米粒子后的 UiO-67N@Pt 和三明治结构 UiO-67N@Pt@UiO-67N(11) 催化剂也具有一致的 XRD 谱图. 此外, Pt 纳米粒子的 XRD 峰没有出现明显的信号, 这主要由于其尺寸较小 (3.1 nm, 支持信息图 S2)和含量较低(质量分数 0.61%,

支持信息表 S1)造成的^[13].

从氮气吸附-脱附等温曲线图 3(b)可以看出,合成的 UiO-67N, UiO-67N@Pt 和 UiO-67N@Pt@UiO-67N(11)三种催化剂符合 I 型等温线曲线特征,即在低压区,随着相对压力的不断升高氮气吸附量急剧升高,而相对压力达到一定程度后氮气吸附量增加十分缓慢,表现出微孔材料的性质. 吸脱附测试结果表明,UiO-67N 的比表面积为 $1864.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, UiO-67N@Pt 的比表面积为 $1429.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, UiO-67N@Pt@UiO-67N(11)的比表面积为 $1516.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 比表面积差异主要是由 Pt 含量的不同引起的(支持信息表 S1). 从支持信息表 S2 可知, UiO-67N@Pt@UiO-67N(11)的平均孔径大小为 1.076 nm ,与文献报道相近^[39-40],而喹啉分子的直径为 $0.5 \text{ nm} \times 0.77 \text{ nm}$ ^[41-42],可以在催化剂的孔道中有效地扩散和传输.

2.2 化学结构分析

利用 X 射线光电子能谱(XPS)研究了 Pt 纳米粒子与

UiO-67N 之间的界面相互作用(图 4 和支持信息 S4). 纯 Pt 纳米粒子的 Pt $4f_{7/2}$ 结合能为 70.69 eV ,此结合能可归属为零价态^[43]. 而 UiO-67N@Pt 的 Pt $4f_{7/2}$ 的结合能则降低至 70.50 eV , N $1s$ 的结合能升高至 398.92 eV ,表明界面电子从 UiO-67N 向 Pt 纳米粒子发生转移,使 Pt 具有更高的电子密度. 这主要由于 UiO-67N 中有机配体中 N 的孤对电子更倾向于停留在低成键态^[21].

2.3 催化实验结果与分析

在室温和氢气压力为 2 MPa 条件下评价了三明治结构 UiO-67N@Pt@UiO-67N(11)和 UiO-67N@Pt 催化剂催化喹啉选择性的性能. 同时也制备了对照样品,包括具有壳层厚度为 28 和 42 nm 的 UiO-67N@Pt@UiO-67N(28), UiO-67N@Pt@UiO-67N(42)催化剂(支持信息图 S5),以及以氯化铂和 4,4'-联苯二甲酸为前驱体制备了 UiO-67 作为载体负载 Pt 的 UiO-67@Pt 和 SiO_2 @Pt (支持信息图 S6~S8). 催化结果如表 1 所示. 当 SiO_2 @Pt 作为催化剂,反应时间为 2.5 h ,

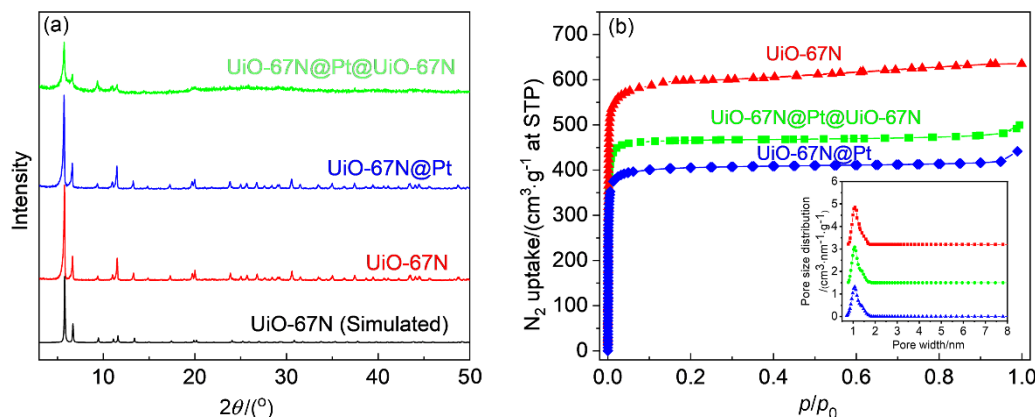


图 3 (a) UiO-67N, UiO-67N@Pt 和 UiO-67N@Pt@UiO-67N(11)的 X 射线衍射谱. (b) UiO-67N, UiO-67N@Pt 和 UiO-67N@Pt@UiO-67N(11)的氮气吸脱附曲线, 插图为孔分布曲线

Figure 3 (a) XRD patterns of UiO-67N, UiO-67N@Pt and UiO-67N@Pt@UiO-67N(11). (b) N_2 adsorption and desorption curves of UiO-67N, UiO-67N@Pt and UiO-67N@Pt@UiO-67N(11). Inset is pore-size distribution curves

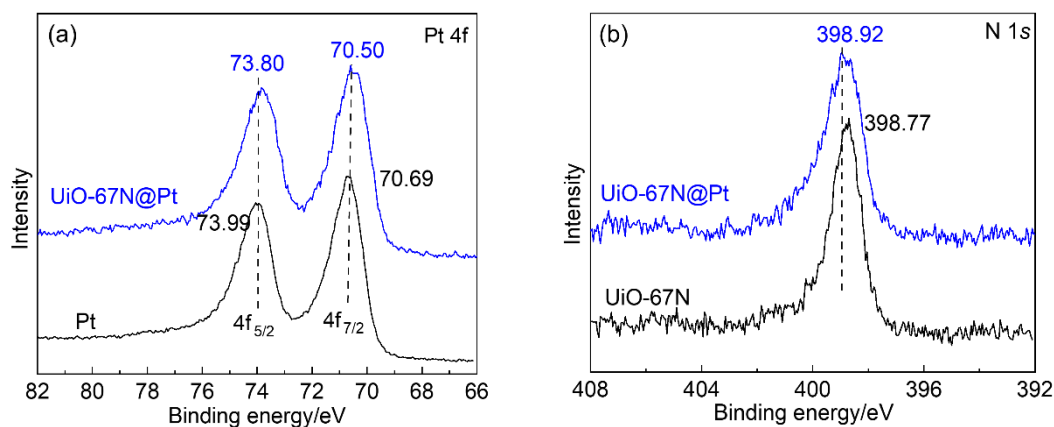
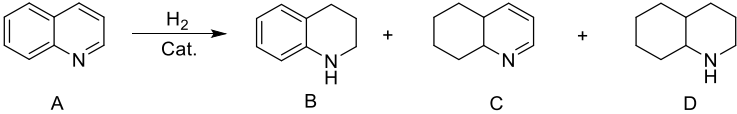


图 4 催化剂的 XPS 谱图: (a) Pt 纳米粒子和 UiO-67N@Pt 的 Pt $4f$ 谱图. (b) UiO-67N 和 UiO-67N@Pt 的 N $1s$ 谱图

Figure 4 XPS spectra of catalysts: (a) Pt $4f$ spectra of Pt NPs and UiO-67N@Pt. (b) N $1s$ spectra of UiO-67N and UiO-67N@Pt

表 1 各种催化剂催化喹啉选择性加氢的性能^a

Table 1 Selective hydrogenation of quinoline catalyzed by various catalysts



No.	Catalyst	<i>T</i> /°C	<i>t</i> /h	Conv. of A ^b /%	Sel. of B ^b /%	TOF ^c /h ⁻¹
1	UiO-67N@Pt@UiO-67N(11)	30	2.83	>99.0	>99	88.3
2	UiO-67N@Pt	30	2.50	>99.0	>99	100.0
3	UiO-67@Pt	30	2.50	72.0	>99	72.0
4	SiO ₂ @Pt	30	2.50	32.0	>99	32.0
5	UiO-67N@Pt@UiO-67N(28)	30	2.83	63.0	>99	55.7
6	UiO-67N@Pt@UiO-67N(42)	30	2.83	53.5	>99	47.3
7	Pt@UiO-67N	30	2.83	28.6	>99	25.3

^a Reaction conditions: substrate (0.25 mmol), each catalyst contained 0.20 mg Pt NPs, quinoline/Pt molar ratio 250, methanol (4 mL), 2 MPa H₂. ^b Conversion rate and selectivity of products were determined by gas chromatography. ^c Turnover frequency (TOF) was calculated by dividing the mole number of converted substrate by the mole number of total Pt and reaction time.

喹啉的转化率仅为 32.6%, THQ 的选择性>99%. 当 UiO-67@Pt 作为催化剂, 反应时间为 2.5 h, 喹啉的转化率为 72%, THQ 选择性>99%. 当 UiO-67N@Pt 作为催化剂, 反应时间为 2.5 h, 喹啉的转化率>99%, THQ 的选择性>99%. 综上所述可以看出, 相比于 SiO₂ 和 UiO-67 而言, UiO-67N 可以显著地提高 Pt 纳米粒子的催化活性, 这可能与载体和 Pt 纳米粒子以及底物间的相互作用的差异有关系. 进一步, UiO-67N@Pt@UiO-67N(11) 可以在 2.83 h 内实现喹啉的完全转化和 THQ 选择性>99%(支持信息图 S9), 且随着壳层的增加, 催化剂的活性会降低, 即相同反应时间时, UiO-67N@Pt@UiO-67N(28) 和 UiO-67N@Pt@UiO-67N(42) 作为催化剂, 喹啉的转化率分别为 63% 和 53.5%, THQ 的选择性均可保持在>99%. 此外, 作为对比, 利用封装方法制备了 Pt@UiO-67N 催化剂(支持信息图 S10), 即在 Pt 纳米粒子上直接包覆 UiO-67N, 所得 Pt@UiO-67N 中 Pt 纳米粒子主要集中在 UiO-67N 的内核部分, 分散不均一. 催化结果显示, 反应时间为 2.83 h, 喹啉的转化率仅为 28.6%, 这主要由于利用上述封装方法很难精准控制纳米粒子在 MOF 框架中的分布, 不利于调控底物和产物的扩散和传输.

2.4 催化剂稳定性测试

除了催化活性和选择性外, 稳定性也是评价催化剂性能的另一个重要因素. UiO-67N@Pt 催化剂经过 5 次连续催化反应, 喹啉的转化率从 99% 下降至 41%(图 5a). 从透射电镜结果(图 5b, 5c)可知, Pt 纳米粒子在 UiO-67N 表面发生了聚集和脱落, 纳米粒子的分散性下降, 从而导致反应活性的下降. 而 UiO-67N@Pt@UiO-67N(11) 作为催化剂时, 经过 5 次循环反应后, 发现催化剂的活性没有明显的下降, 同时保持了高的产物选择性, 且反应后催化剂中 Pt 纳米粒子没有发生聚集(图 5d~5f). 进一步, XRD 谱图分析(支持信息图 S11)表明,

反应前后催化剂的特征峰位置和强度没有改变, 说明催化剂结构可以很好的保持. 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测试表明, Pt 的含量(质量分数为 0.56%)没有明显的损失, 这是因为 Pt 纳米粒子被固定在三明治结构的夹层中, 有效避免了 Pt 纳米颗粒的脱落和聚集, 从而保证催化剂具有良好的循环稳定性.

2.5 反应机理探究

为了进一步探究催化剂与底物分子间的相互作用, 采用傅里叶红外光谱仪进行了系列测试分析(支持信息图 S12). 相比于 UiO-67, UiO-67N 在 1365.87 cm⁻¹ 处显示出一个明显的特征峰, 这主要是来自于联吡啶环相关的振动峰^[44]. 喹啉在 1370.86 cm⁻¹ 处显示出了一个特征峰, 根据文献[45]的报道, 可以推测为吡啶环的变形振动峰. UiO-67 和 UiO-67N 分别吸附喹啉后的红外光谱分析表明, UiO-67N 吸附喹啉后对应的特征峰红移至 1362.92 cm⁻¹ 处, 而 UiO-67 则无此现象. 同时, UiO-67@Pt 和 UiO-67N@Pt 分别吸附喹啉后的红外光谱数据表明, UiO-67N@Pt 材料展现出类似的红移现象, 对应的特征峰出现在 1363.09 cm⁻¹ 处. 上述红外光谱数据表明, UiO-67N 中的含氮芳香环有利于富集底物喹啉. 此外, 相比于纯 Pt 纳米粒子而言, UiO-67@Pt 中 Pt 表面电子向 UiO-67 发生转移, 而 UiO-67N@Pt 中含 N 载体的电子向 Pt 转移^[12,46-48], 两者的界面电子转化现象相反(支持信息图 S13). 综上所述可以看出, UiO-67N 中含氮配体之所以能显著提升 Pt 的催化活性, 主要包括两个方面的原因: 一方面提高了 Pt 活性位点的电子密度, 另一方面提高了催化剂对喹啉底物的吸附能力.

2.6 底物拓展

为了进一步验证 UiO-67N@Pt@UiO-67N(11) 催化剂的选择性加氢性能, 选择了 6 种喹啉衍生物作为底物分子进行了性能测试, 如表 2 所示. 当以 6-氟喹啉、6-

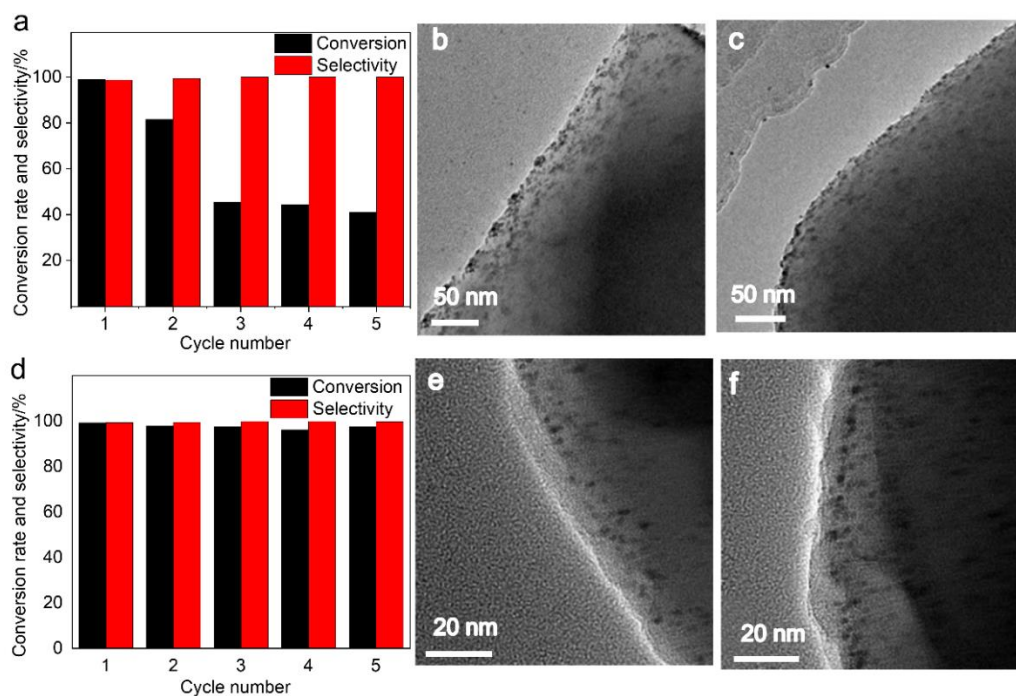
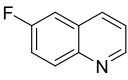
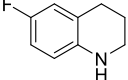
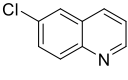
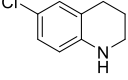
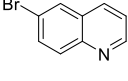
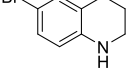
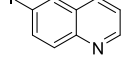
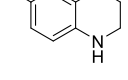
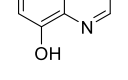
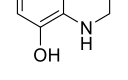
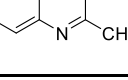
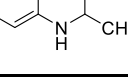


图5 (a) UiO-67N@Pt 催化喹啉加氢的循环性能. (b)和(c)反应前和循环五次反应后 UiO-67N@Pt 的透射电镜图. (d) UiO-67N@Pt@UiO-67N(11)催化喹啉加氢的循环性能. (e)和(f)反应前和循环五次反应后 UiO-67N@Pt@UiO-67N(11)的透射电镜图

Figure 5 (a) Cyclic performance of selective hydrogenation of quinoline over UiO-67N@Pt catalyst. (b) and (c) TEM images of UiO-67N@Pt catalyst before and after the fifth cycle. (d) Cyclic performance of selective hydrogenation of quinoline over UiO-67N@Pt@UiO-67N(11) catalyst. (e) and (f) TEM images of UiO-67N@Pt@UiO-67N(11) catalyst before and after the fifth cycle

表2 UiO-67N@Pt@UiO-67N(11)催化喹啉衍生物选择性加氢性能的结果^a

Table 2 Performances of catalytic selective hydrogenation of quinoline derivatives by UiO-67N@Pt@UiO-67N(11)

No.	Substrate	Product	t/h	Conv. ^b /%	Sel. ^b /%	TOF ^c /h ⁻¹
1			2.83	>99	97.9	86.5
2			2.83	>99	98.1	86.7
3			2.83	97	98	83.9
4			5	97	93	45.1
5			2.83	>99	>99	88.3
6			5	97	99	48.5

^a Reaction conditions: substrate (0.25 mmol), each catalyst contained 0.20 mg Pt NPs, substrate/Pt molar ratio 250, methanol (4 mL), 30 °C and 2 MPa H₂. ^b Conversion rate and selectivity were determined by gas chromatography. ^c Turnover frequency (TOF) was calculated by dividing the mole number of converted substrate by the mole number of total Pt and reaction time.

氯喹啉和 6-溴喹啉作为底物时, 室温下反应 2.83 h, 其转化率分别为 >99%, >99% 和 97%, 产物 6-氟四氢喹啉的选择性为 >99%, 产物 6-氯四氢喹啉的选择性为 98.1%, 产物 6-溴四氢喹啉的选择性为 98%. 相同条件下, 延长反应时间到 5 h, 6-碘喹啉的转化率达到 97%, 产物 6-碘四氢喹啉的选择性为 93%. 此外, 8-羟基喹啉作为底物时, 反应 2.83 h, 其转化率为 >99%, 产物 8-羟基四氢喹啉的选择性为 97.9%. 最后, 还以 2-甲基喹啉作为底物, 反应 5 h, 其转化率为 97%, 产物 2-甲基四氢喹啉的选择性为 99%. 综上所述可以看出, UiO-67N@Pt@UiO-67N(11) 在催化喹啉衍生物中吡啶环的选择性加氢中展现出优异的性能.

3 结论

本工作通过两步溶剂热法成功合成了具有三明治结构的 UiO-67N@Pt@UiO-67N 催化剂, 同时调控其壳层具有不同的厚度. 重点探究了催化剂在常温下对喹啉及其衍生物选择性加氢性能. 研究表明, UiO-67N@Pt@UiO-67N(11) 在室温下展现出高转化率(>99%)和高选择性(>99%)催化喹啉选择性加氢制备 THQ(支持信息表 S3). 此外, 喹啉衍生物作为底物时, 该催化剂也展现出优异的选择性加氢性能. 同时, 三明治结构催化剂展现出良好的循环稳定性. 结合 X 射线光电子能谱和傅立叶红外光谱表明, UiO-67N 中的含氮配体可以增加 Pt 的电子密度, 同时与底物分子具有较强的界面相互作用, 从而可以提升其催化性能.

4 实验部分

4.1 材料合成方法

Pt 纳米颗粒的合成: 根据文献^[22], 对合成 Pt 纳米颗粒的方法进行了简单调整. 具体步骤如下: 将 16.6 mg 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, $M_w=55000$)溶于 45 mL 乙醇中, 31 mg 六水氯铂酸($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)溶于 5 mL 超纯水中, 再逐滴将氯铂酸水溶液加入乙醇中. 在室温下剧烈搅拌约 5 min 后, 将其加入到 100 mL 烧瓶中, 在空气中常温冷凝回流 3 h, 即可合成出 PVP 稳定的 Pt 纳米颗粒. 合成的 Pt 纳米颗粒浓度约为 0.61 mmol/L, 直接使用, 无需进一步处理.

UiO-67N 的合成: 根据文献^[49], 合成了 UiO-67N. 具体步骤如下: 将 1.029 mmol 氯化锆溶于 30 mL *N,N*-二甲基甲酰胺, 1.029 mmol 2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸溶于 30 mL *N,N*-二甲基甲酰胺. 待溶解完全, 在氯化锆溶液中加入 3.53 mL 乙酸和 100 μ L 超纯水, 然后将两者进行充分混合. 将上述溶液转移至 100 mL 特氟龙内衬不锈钢高压釜, 于 120 $^{\circ}$ C 的烘箱中加热 24 h, 然后以 11000 r/min 的速度离心 3 min 收集产物, 并分别用 *N,N*-二甲基甲酰胺和甲醇洗涤两次, 即可制得 UiO-67N. 合成的 UiO-67N 分散在 50 mL 甲醇溶液中, 供实验使用.

UiO-67N@Pt 的合成: 将 5 mL 的 Pt 纳米粒子溶液 (0.61 mmol/L) 滴加到 10 mL UiO-67N 溶液中, 在室温下剧烈搅拌 2 h. 所得的产物以 11000 r/min 的速度离心 3 min 收集, 甲醇洗涤 2 次, 最后将所得 UiO-67N@Pt 再分散到 12 mL 甲醇中, 直接作为喹啉加氢催化剂. 离心后得到的 UiO-67N@Pt 用 *N,N*-二甲基甲酰胺洗涤两次, 然后分散至 12 mL 二甲基甲酰胺中, 用于后续合成三明治纳米结构催化剂.

UiO-67N@Pt@UiO-67N(11) 的合成: 首先, 配制前驱体溶液, 即将 1.029 mmol 氯化锆溶解在 30 mL *N,N*-二甲基甲酰胺中, 完全溶解后加入 3.53 mL 乙酸和 100 μ L 超纯水备用. 1.029 mmol 2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸溶于 30 mL *N,N*-二甲基甲酰胺中备用. 每次合成时, 取 0.75 mL 上述 2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸前驱体溶液加入到 6 mL UiO-67N@Pt 分散液中, 充分混合后, 再加入 0.75 mL 上述氯化锆前驱体溶液. 混合溶液于 120 $^{\circ}$ C 油浴中加热 5 h, 然后以 10000 r/min 的速度离心 3 min, 收集得到的产物, 用甲醇洗涤 2 次, 即可制得 UiO-67N@Pt@UiO-67N(11). 所得产物分散在 6 mL 甲醇中, 直接作为喹啉加氢催化剂.

UiO-67N@Pt@UiO-67N(28): 将 0.55 mL 的 2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸前驱体溶液和 0.55 mL 的氯化锆前驱体溶液加入 4 mL 的 UiO-67N@Pt 溶液中, 其它合成步骤与 UiO-67N@Pt@UiO-67N(11) 的合成相同.

UiO-67N@Pt@UiO-67N(42): 将 0.6 mL 的 2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸前驱体溶液和 0.6 mL 的氯化锆前驱体溶液加入 4 mL 的 UiO-67N@Pt 溶液中, 其它合成步骤与 UiO-67N@Pt@UiO-67N(11) 的合成相同.

Pt@UiO-67N 的合成: 将 5 mL Pt 纳米颗粒胶体, 用丙酮和正己烷清洗三次, 去除游离的聚乙烯吡咯烷酮, 然后分散于 5 mL *N,N*-二甲基甲酰胺溶液中. 将 0.08 mmol 氯化锆溶于 5 mL *N,N*-二甲基甲酰胺, 0.08 mmol 2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸溶于 5 mL *N,N*-二甲基甲酰胺, 待溶解完全, 在氯化锆溶液中加入 1.38 mL 乙酸. 然后将两者充分混合, 再加入 1.5 mL *N,N*-二甲基甲酰胺的 Pt 纳米粒子胶体. 最后将上述溶液加入到 25 mL 特氟龙内衬不锈钢高压釜, 于 120 $^{\circ}$ C 的烘箱中加热 24 h, 所得产物以 11000 r/min 的速度离心 3 min 收集, 并分别用 *N,N*-二甲基甲酰胺和甲醇洗涤两次, 即可得到 Pt@UiO-67N, 然后分散在 10 mL 甲醇溶液中, 供催化实验使用.

4.2 催化剂表征

XRD 型号为 D/MAX-TTRIII(CBO), 测试采用 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.1542$ nm)在 40 kV 和 300 mA 下工作, 以 8 ($^{\circ}$)/min 的扫描速度进行 X 射线衍射分析. 扫描电子显微镜(SEM)采用日本 Hitachi 公司 S-8220 型扫描电子显微镜观察样品的形貌, 首先将待观察的样品超声溶解在乙醇溶液中, 再将样品滴加到硅片上, 待溶剂挥发后,

在扫描电压为 10 kV 的条件下测试. 透射电子显微镜(TEM)和高分辨率电子显微镜(HRTEM)成像采用 Tecnai G2 F20 S-TWIN 在 200 kV 下测试, 将样品滴定到铜网上, 待其干燥后, 观察 Pt 的粒度、晶格条纹以及负载和包覆型催化剂的形貌. 高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)成像和能量色散 X 射线能谱(EDS)元素映射, 采用 JEM-ARM 200F 在 200 kV 下进行. X 射线光电子能谱仪分析使用 Thermo Fisher Scientific 的 ESCALAB250Xi 仪器, 在 30.0 eV 的通用能量和 0.05 eV 的能量步长进行, 得到金属纳米颗粒与载体之间的电子转移关系. 红外光谱测试使用 Thermo Fisher Scientific 的 Nicolet IS50 傅里叶变换光谱仪, 直接将烘干后的材料或喹啉放在样品台上采用衰减全反射(ATR)模式进行红外光谱测试; 对于催化剂与底物间的相互作用测试, 需将催化剂、喹啉和甲醇溶剂按照催化反应条件下的比例加入到反应釜内衬中搅拌 1 h, 然后离心得到催化剂与喹啉的混合物, 再在真空干燥箱中于 40 °C 烘 6 h, 然后进行红外测试. 氮气吸脱附实验, 采用仪器 ASAP 2420-4, Micromeritics 测量样品的比表面积、孔体积和孔径大小. 样品 Pt 含量采用电感耦合等离子体发射光谱仪(Avio 200, PerkinElmer)测定.

4.3 催化反应的评价

将含有相同量 Pt 纳米颗粒(0.2 mg)的不同样品分散在 4 mL 甲醇溶液中, 再加入 0.25 mmol 喹啉. 随后, 将溶液转移到 55 mL 特氟龙内衬不锈钢高压釜中, 用氢气清洗高压釜 3 次, 以去除高压釜内的空气, 高压釜的最终氢气压力设置为 2.0 MPa. 催化反应于 30 °C, 以 600 r/min 的速度磁性搅拌至所需的反应时间. 在此搅拌速度下, 排除了内外扩散对催化性能的影响. 实验结束后, 以 10000 r/min 的速度离心 3 min, 离心后的催化剂固体用乙醇洗涤回收, 得到的反应溶液通过滤膜(0.22 μm)过滤, 用于岛津气相色谱仪(GC-2010 Plus, 色谱柱: Rtx-5 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm)定量分析使用.

References

- [1] Muthukrishnan, I.; Sridharan, V.; Carlos Menendez, J. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 5057.
- [2] Yadav, P.; Kumar, A.; Althagafi, I.; Nemaysh, V.; Rai, R.; Pratap, R. *Curr. Top. Med. Chem.* **2021**, *21*, 1587.
- [3] Cai, X.; Xie, B. *Chem. Bull.* **2012**, *75*, 7 (in Chinese). (蔡小华, 谢兵, 化学通报, **2012**, *75*, 7.)
- [4] Chen, R.; Yang, X.; Tian, H.; Wang, X.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4007.
- [5] Li, C.; Ma, Y.; Liu, H.; Tao, L.; Ren, Y.; Chen, X.; Li, H.; Yang, Q. *Chin. J. Catal.* **2020**, *41*, 1288.
- [6] Guo, H.; Zhuang, Y.; Wang, Y.; Cao, J.; Guo, X.; Zhang, G. *Chem. Ind. Eng. Prog.* **2012**, *31*, 2288 (in Chinese). (郭辉, 庄玉伟, 王颖, 曹健, 郭晓战, 张国宝, 化工进展, **2012**, *31*, 2288.)
- [7] Rosales, M.; Jhonatan Bastidas, L.; Gonzalez, B.; Vallejo, R.; Baricelli, P. *J. Catal. Lett.* **2011**, *141*, 1305.
- [8] Sun, S.; Nagorny, P. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 8432.
- [9] Rosales, M.; Castillo, S.; Gonzalez, A.; Gonzalez, L.; Molina, K.; Navarro, J.; Pacheco, I.; Perez, H. *Transit. Metal Chem.* **2004**, *29*, 221.
- [10] Wang, T.; Zhuo, L.-G.; Li, Z.; Chen, F.; Ding, Z.; He, Y.; Fan, Q.-H.; Xiang, J.; Yu, Z.-X.; Chan, A. S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9878.
- [11] Gong, Y.; Zhang, P.; Xu, X.; Li, Y.; Li, H.; Wang, Y. *J. Catal.* **2013**, *297*, 272.
- [12] Zhang, F.; Ma, C.; Chen, S.; Zhang, J.; Li, Z.; Zhang, X.-M. *Mol. Catal.* **2018**, *452*, 145.
- [13] Bai, L.; Wang, X.; Chen, Q.; Ye, Y.; Zheng, H.; Guo, J.; Yin, Y.; Gao, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 15656.
- [14] Zhu, D.; Jiang, H.; Zhang, L.; Zheng, X.; Fu, H.; Yuan, M.; Chen, H.; Li, R. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2954.
- [15] Yamaguchi, R.; Ikeda, C.; Takahashi, Y.; Fujita, K.-I. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8410.
- [16] Guo, X.; Chen, X.; Su, D.; Liang, C. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 22 (in Chinese). (郭小玲, 陈霄, 苏党生, 梁长海, 化学学报, **2018**, *76*, 22.)
- [17] Zhao, T.; Dong, M.; Zhao, Y.; Liu, Y. *Prog. Chem.* **2017**, *29*, 1252 (in Chinese). (赵田, 董茗, 赵熠, 刘跃军, 化学进展, **2017**, *29*, 1252.)
- [18] Pan, Y.; Qian, Y.; Zheng, X.; Chu, S.-Q.; Yang, Y.; Ding, C.; Wang, X.; Yu, S.-H.; Jiang, H.-L. *Natl. Sci. Rev.* **2021**, *8*, 224.
- [19] Wu, Q.; Zhang, C.; Sun, K.; Jiang, H.-L. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 688 (in Chinese). (吴浅耶, 张晨曦, 孙康, 江海龙, 化学学报, **2020**, *78*, 688.)
- [20] Jiao, L.; Wang, J.; Jiang, H.-L. *Acc. Mater. Res.* **2021**, *2*, 327.
- [21] Choe, K.; Zheng, F.; Wang, H.; Yuan, Y.; Zhao, W.; Xue, G.; Qiu, X.; Ri, M.; Shi, X.; Wang, Y.; Li, G.; Tang, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 3650.
- [22] Zhao, M.; Yuan, K.; Wang, Y.; Li, G.; Guo, J.; Gu, L.; Hu, W.; Zhao, H.; Tang, Z. *Nature* **2016**, *539*, 76.
- [23] Zhang, J.-W.; Li, D.-D.; Lu, G.-P.; Deng, T.; Cai, C. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4980.
- [24] Wang, X.; Chen, W.; Zhang, L.; Yao, T.; Liu, W.; Lin, Y.; Ju, H.; Dong, J.; Zheng, L.; Yan, W.; Zheng, X.; Li, Z.; Wang, X.; Yang, J.; He, D.; Wang, Y.; Deng, Z.; Wu, Y.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9419.
- [25] Chen, F.; Shen, K.; Chen, J.; Yang, X.; Cui, J.; Li, Y. *ACS Central Sci.* **2019**, *5*, 176.
- [26] Shen, Y.; Pan, T.; Wang, L.; Ren, Z.; Zhang, W.; Huo, F. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2007442.
- [27] Dou, R.; Tan, X.; Fan, Y.; Pei, Y.; Qiao, M.; Fan, K.; Sun, B.; Zong, B. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 503 (in Chinese). (窦榕飞, 谭晓荷, 范义秋, 裴燕, 乔明华, 范康年, 孙斌, 宗保宁, 化学学报, **2016**, *74*, 503.)
- [28] Ding, S.; Yan, Q.; Jiang, H.; Zhong, Z.; Chen, R.; Xing, W. *Chem. Eng. J.* **2016**, *296*, 146.
- [29] Ji, Z.; Shen, X.; Yang, J.; Zhu, G.; Chen, K. *Appl. Catal. B* **2014**, *144*, 454.
- [30] Sun, J.; Wang, H.; Gao, X.; Zhu, X.; Ge, Q.; Liu, X.; Han, J. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2017**, *247*, 1.
- [31] Lin, L.; Liu, H.; Zhang, X. *Chem. Eng. J.* **2017**, *328*, 124.
- [32] Hester, P.; Xu, S.; Liang, W.; Al-Janabi, N.; Vakili, R.; Hill, P.; Murney, C. A.; Chen, X.; Martin, P. A.; Fan, X. *J. Catal.* **2016**, *340*, 85.
- [33] Huang, Y.; Liu, S.; Lin, Z.; Li, W.; Li, X.; Cao, R. *J. Catal.* **2012**, *292*, 111.
- [34] 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.
- [35] Chen, D.; Yang, W.; Jiao, L.; Li, L.; Yu, S.-H.; Jiang, H.-L. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2000041.
- [36] Dhakshinamoorthy, A.; Garcia, H. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5262.
- [37] Fish, R. H.; Kim, H. S.; Fong, R. H. *Organometallics* **1991**, *10*, 770.
- [38] Fish, R. H.; Michaels, J. N.; Moore, R. S.; Heinemann, H. *J. Catal.* **1990**, *123*, 74.
- [39] Li, X.; Van Zeeland, R.; Maligal-Ganesh, R. V.; Pei, Y.; Power, G.; Stanley, L.; Huang, W. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6324.
- [40] Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850.
- [41] Zhang, S.; Gan, J.; Xia, Z.; Chen, X.; Zou, Y.; Duan, X.; Qu, Y. *Chem* **2020**, *6*, 2994.
- [42] Huang, R.; Cao, C.; Liu, J.; Zheng, L.; Zhang, Q.; Gu, L.; Jiang, L.; Song, W. *ACS Appl. Mater. Interf.* **2020**, *12*, 17651.
- [43] Shaikh, M. N.; Kalanthoden, A. N.; Ali, M.; Haque, M. A.; Aziz, M. A.; Abdalnaby, M. M.; Rani, S. K.; Bakare, A. I. *Chemistryselect* **2020**, *5*, 14827.
- [44] Bravo-Sanabria, C. A.; Solano-Delgado, L. C.; Ospina-Ospina, R.;

- Martinez-Ortega, F.; Ramirez-Caballero, G. E. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2020**, 305, 110359.
- [45] Ozel, A. E.; Buyukmurat, Y.; Akyuz, S. *J. Mol. Struct.* **2001**, 565, 455.
- [46] Yu, H.; Zhang, L.; Gao, S.; Wang, H.; He, Z.; Xu, Y.; Huang, K. *J. Catal.* **2021**, 396, 342.
- [47] Zhan, T.; Liu, W.; Teng, J.; Yue, C.; Li, D.; Wang, S.; Tan, H. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 2620.
- [48] Yu, X.; Nie, R.; Zhang, H.; Lu, X.; Zhou, D.; Xia, Q. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2018**, 256, 10.
- [49] Li, L.; Tang, S.; Wang, C.; Lv, X.; Jiang, M.; Wu, H.; Zhao, X. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 2304.

(Lu, Y.)