[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201712142

www.whxb.pku.edu.cn

利用金属有机框架铆钉分子催化剂在气液固界面上催化二氧化碳氢化

韩布兴

中国科学院化学研究所, 北京 100190

Metal-Organic Frameworks Immobilize Molecular Catalysts for Efficient CO₂ Hydrogenation at Dynamic Gas/Liquid/Solid Interfaces

Han Buxing

Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China.

Email: hanbx@iccas.ac.cn

二氧化碳氢化反应过程示意图

二氧化碳(CO₂)氢化制甲酸具有重要的意义,将二氧化碳转变成基础化工原料和重要储能媒介。由于 CO₂ 直接氢化为甲酸受热力学限制,往往需要在液相碱性环境中将氢化反应与酸碱中和反应偶联,使平衡右移。另外,反应体系往往需要比较高的氢气分压,以提高氢气在溶剂中的溶解度。

近期,厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室汪骋课题组和程俊课题组在常压催化 CO₂ 加氢生成甲酸实验设计方面取得了重要进展。他们利用改进的索氏提取器,把固定于金属有机框架(MOF)中的小分子催化剂放置于索氏提取器的冷凝单元下方,让回流凝结的水滴间歇性地浸润/穿过 MOF 催化床层,构建了以催化剂为中心的气

体、液体、固体三相动态催化界面。反应生成的甲酸随水滴下落冲洗至底部烧瓶,进一步与碱中和,移动反应热力学平衡。同时三相催化界面的存在使得催化剂活性位点大量暴露在气体相中,解决了氢气在溶液中低溶解度低的问题,从而在常压下实现了高转化频率(TOF = 410 h⁻¹),和高甲酸选择性(100%)。

该催化剂利用 BPDC (4,4'-联苯二羧酸)和 BPYDC-OH (3-羟基-2,2'-联吡啶-4,4'-二羧酸)掺杂生长的 UiO-MOF 作为催化剂载体,通过后修饰,将传统溶液相的 Ir 配合物作为催化中心铆接在框架上。这一设计可有效暴露金属催化位点,并且通过固定避免催化剂聚集失活。

更有意思的是,在这一特殊的体系中作者观

测到了不同于传统均相反应的极大的动力学同位素效应(KIE)¹, 并发现量子隧穿的质子-氢负离子协同转移是 CO₂ 氢化的速控步骤。使用同位素底物或溶剂(D₂、D₂O)进行反应, MOF 催化剂催化的反应速率下降了几千倍, 而相应传统均相催化剂的反应速率只下降了不到两倍。这是因为溶液中的碱性环境导致 H/D 交换, 难以观察到本征 KIE, 而 MOF 催化剂在索氏提取器的中性水滴条件下催化该反应, 避免了 H/D 交换。由于实验观察到同时用 D₂ 和 D₂O 取代 H₂ 和 H₂O 的 KIE 数值不低于分别单独用 D₂ 取代 H₂ (影响氢负离子转移)和用 D₂O 取代 H₂O (影响质子转移)的 KIE 数值的乘积, 作者认为氢负离子和质子的转移必须发生在同一速度控制步骤中。结合密度泛函理论(DFT)计

算和对零点能的分析, 作者还发现了量子隧穿效应在这一过程中的重要作用, 对 CO₂ 氢化机理研究有启发作用。

相关研究成果近期已在 *Journal of the American Chemical Society* 上在线发表 (doi: 10.1021/jacs.7b10922)²。

References

- (1) Fukuzumi, S.; Kobayashi, T.; Suenobu, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (5), 1496. doi: 10.1021/ja910349w
- (2) An, B.; Zeng, L.; Jia, M.; Li, Z.; Lin, Z.; Song, Y.; Zhou, Y.; Cheng, J.; Wang, C.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, doi: 10.1021/jacs.7b10922