高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

噻二唑基稀土金属有机骨架高效催化CO_2环加成反应

郭井鹏[1]，张航川[1]，魏　娜[1]，王　舒[1]，姜宏波[1]，赵　震[1,2]
（1. 沈阳师范大学化学化工学院，沈阳 110034；
2. 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室，北京 102249）

摘要　利用含有噻二唑基团的四羧酸配体5,5′-(苯并噻二唑-4,7-二取代)-间苯二甲酸(H_4BTDI)与稀土金属硝酸盐，通过溶剂热法合成了一系列异质同晶的新型三维稀土金属有机骨架(MOFs)材料[$RE_4(BTDI)_3(DMF)_4$]·solv (RE-BTDI, RE=Er, Dy, Y). 通过Py-IR和NH_3-TPD测试证实了RE-BTDI结构的稀土金属节点可作为Lewis酸性位点，同时通过配体引入的噻二唑基团作为极性位点可提升材料的CO_2吸附性能，在二者的协同下，RE-BTDI对CO_2和系列环氧化物的环加成反应展示出良好的催化活性. 在80 ℃，1MPa CO_2条件下，用0.1%(摩尔分数)的Er-BTDI催化CO_2与氧化苯乙烯的环加成反应，反应5 h后苯乙烯环状碳酸酯的产率均可达到90%，并且在循环催化5轮后，催化活性和催化剂结构均无明显改变. 此外，对于其它环氧化物，在较温和的催化条件下使用RE-BTDI，相应环状碳酸酯产物的产率可达到92.5%~99.0%.

关键词　金属有机骨架；稀土；噻二唑；非均相催化；二氧化碳环加成
中图分类号　O643；O646　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20250196

Thiadiazole-based Rare Earth Metal-organic Frameworks for Efficient Catalysis of CO_2 Cycloaddition Reactions

GUO Jingpeng[1], ZHANG Hangchuan[1], WEI Na[1*], WANG Shu[1], JIANG Hongbo[1], ZHAO Zhen[1,2*]
(*1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang* 110034, *China*;
2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, *China*)

Abstract　A series of novel isostructural three-dimensional rare earth metal-organic frameworks (MOFs), [$RE_4(BTDI)_3(DMF)_4$]·solv (RE-BTDI, RE=Er, Dy, Y), was synthesized by solvothermal method using tetracarboxylic acid ligand containing thiadiazole groups, 5,5′-(benzothiadiazole-4,7-diyl)diisophthalic acid (H_4BTDI), and rare earth metal nitrates. The rare earth metal nodes on the frameworks of RE-BTDI are Lewis acidic sites which was confirmed qualitatively and quantitatively by Py-IR and NH_3-TPD. Meanwhile, the thiadiazole groups introduced by ligands can be used as polar sites to enhance the CO_2 adsorption performance of these materials. Under the synergy of the Lewis acidic sites and thiadiazole groups, RE-BTDI showed good catalytic activity for the cycloaddition reaction of CO_2 and a series of epoxides. Under the conditions of 80 ℃, 1 MPa CO_2, 0.1% (molar fraction) RE-BTDI catalyzed the cycloaddition reaction of CO_2 and styrene oxide for 5 h, the yield of styrene cyclic carbonate can reach

收稿日期：2025-07-14. 网络首发日期：2025-08-20.
联系人简介：魏　娜，女，博士，讲师，主要从事金属有机框架材料催化性能方面的研究. E-mail: wwweina@126.com
赵　震，男，博士，教授，主要从事环境催化、稀土催化、石油炼制与化工催化及催化新材料等方面的研究. E-mail: zhenzhao@cup.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金(批准号：22002095)和辽宁省高校基本科研项目(批准号：LJ212510166006)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22002095) and the Liaoning Provincial Education Department Basic Research Projects for Universities, China(No.LJ212510166006).

90%, and after 5 rounds of cyclic catalysis, the catalytic activity and catalyst structure maintained well. In addition, for other epoxides, the yields of the corresponding cyclic carbonate products can reach 92.5% to 99.0% catalyzed by RE-BTDI under relatively mild conditions.

Keywords Metal organic framework; Rare earth; Thiadiazole; Heterogeneous catalysis; CO_2 cycloaddition

全球工业化的快速发展导致过量的二氧化碳(CO_2)在大气中积累，引发了全球变暖、海平面上升、海洋酸化等环境问题[1,2]. 而CO_2作为一种丰富且廉价的C1资源，若能实现其高效转化利用，不仅能缓解环境压力，还能为化工行业提供新的原料来源，具有重要的战略意义[3~5]. 传统的CO_2转化技术通常面临能耗高、选择性低及催化剂稳定性不佳等问题，需开发高效、低能耗的催化体系，以促进CO_2的利用. CO_2与环氧化物经耦合反应可生成环状碳酸酯，该反应展现出极高的固碳效率和高达100%的原子经济性，并且环状碳酸酯在医药中间体[6,7]和有机合成中间体[8]等方面也有重要应用. 这为化工领域提供了绿色化学解决方案，因此在相关领域引发了研究热潮[9]. 然而CO_2是经典的线性非极性分子，结构中的C原子和O原子之间存在特殊的离域π键，需要克服高能势垒才能使惰性的C═O键断裂，导致CO_2转化反应难以发生，因此在反应体系中引入高效稳定的催化剂是非常有必要的.

在过去的十几年里，离子液体[10]和金属配合物[11,12]等均相催化剂被开发出来用于催化CO_2环加成反应，并展现出出色的选择性和转化率，但是由于其难以分离和回收，人们开始将目光转向多相催化剂. 金属氧化物[13]和沸石等虽然可以催化CO_2环加成反应的进行，但是反应条件过于苛刻. 金属有机骨架(Metal-organic frameworks, MOFs)是一类由金属离子或金属簇和有机配体通过自组装方式构筑的具有周期性网络结构的晶体材料[14~16]. 相较于传统的多相催化剂，MOFs具有可调节的孔隙结构和均匀分布的活性位点，稳定性良好且能回收利用，因此在CO_2与环氧化物环加成反应中作为多相催化剂展现出极大的应用潜力[17,18]. 稀土金属因其较大的离子半径，能为配体提供充足的配位空间，这种高配位模式可使MOFs形成多样化的拓扑结构，在作为MOFs的金属中心时具有优势[19].

据文献[20]报道，在MOFs结构中引入极性基团噻二唑基可有效增强材料对CO_2的吸附作用. 基于此，本文选用5,5′-(苯并噻二唑-4,7-二取代)-间苯二甲酸(H_4BTDI)作为配体，分别与3种稀土金属(Er, Dy, Y)构筑了一系列新型的RE-MOFs材料[$RE_4(BTDI)_3(DMF)_4$]·solv(RE-BTDI, RE=Er, Dy, Y)，并用于催化CO_2环加成反应. 本工作设计的RE-BTDI具有独特的多孔结构，框架中的稀土金属作为Lewis酸活性位点，可有效活化环氧化物，同时噻二唑基团作为极性位点可提升材料的CO_2吸附性能. 在二者的协同下，RE-BTDI对CO_2和一系列环氧化物的环加成反应展示出良好的催化活性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

H_4BTDI，纯度97%，吉林中科研伸科技有限公司；六水合硝酸铒[$Er(NO_3)_3·6H_2O$]、六水合硝酸镝[$Dy(NO_3)_3·6H_2O$]、六水合硝酸钇[$Y(NO_3)_3·6H_2O$]、4,4′-联吡啶、*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)、甲酸(HCOOH)、无水乙醇(EtOH)、二氯甲烷(CH_2Cl_2)、丙酮(CH_3COCH_3)、乙腈(CH_3CN)和四丁基溴化铵(TBAB)，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；环氧丙烷(PO)、环氧氯丙烷(ECH)、氧化苯乙烯(SO)、烯丙基缩水甘油醚(AGE)和正丁基缩水甘油醚(BGE)，分析纯，上海阿拉丁试剂有限公司；二氧化碳(CO_2，纯度99.999%)，沈阳圣峰高压气体有限公司.

D8 QUEST型X射线单晶衍射仪(SC-XRD)，德国Bruker公司；Ultima IV型X射线粉末X射线衍射仪(PXRD)，日本Rigaku公司；STA-449F3型热重-差热分析仪(TGA)，德国Netzsch公司；TENSOR 27型红外光谱仪(Py-IR)，德国Bruker公司；AutoChem II 2920型程序升温化学吸附分析仪(NH_3-TPD)，美国麦克公司；GCMS-QP2010型气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)，日本岛津公司；VERTEX 80v型真空红外光谱仪用于CO_2吸附红外光谱测试，德国Bruker公司.

1.2 实验过程

1.2.1 [$RE_4(BTDI)_3(DMF)_4$]·solv(RE-BTDI, RE=Er, Dy, Y)的合成 分别称取$RE(NO_3)_3·6H_2O$

(0.05 mmol)、H_4BTDI(0.025 mmol)和4,4′-联吡啶(0.1 mmol)加入到20 mL烧杯中，然后依次加入7.0 mL DMF、3.0 mL水和500 μL甲酸，磁力搅拌30 min直至稀土金属盐和配体完全溶解. 将混合均匀的溶液转移至水热反应釜中，再将反应釜置于预先加热到433 K的烘箱中，持续加热72 h. 加热结束后自然冷却至室温，得到深黄色针状晶体. 过滤，收集晶体，用DMF洗涤3次以上以去除杂质，在空气中干燥，得到RE-BTDI晶体，产率均约为70%.

1.2.2 RE-BTDI的晶体结构解析 采用Bruker D8 QUEST型X射线单晶衍射仪，在273 K下测定Er-BTDI的晶体结构. 采用λ=0.071073 nm的Mo-$K\alpha$射线辐射，并以ω扫描方式收集数据. 利用SHELXTL-2018程序，通过直接法解析晶体结构，基于F^2利用全矩阵最小二乘法进行结构精修[21]. Er-BTDI的晶体学数据列于表1.

Table 1 Crystal data for Er-BTDI

Compound	Er-BTDI	D_c/(Mg·m^{-3})	2.076
Empirical formula	$C_{78}H_{52}N_{10}O_{28}S_3Er_4$	μ/mm^{-1}	4.614
Formula weight	2342.51	F(000)	1134.0
Wavelength/nm	0.071073	Range for data collection/(°)	2.725—27.083
Crystal system	Triclinic	Reflections collected	6600
Space group	$P\bar{1}$	Max. and min. transmission	0.746, 0.527
a/nm	1.08882(3)	T/K	293(2)
b/nm	1.20504(3)	Data/restraints/parameters	6600/18/97
c/nm	1.58149(4)	Final R indices [$I>2\sigma(I)$]*	R_1=0.0204, wR_2=0.0470
V/nm^3	1.87327	R indices(all data)	R_1=0.0369, wR_2=0.0495
Z	1		

*$R_1=\sum\left|\left|F_o\right|-\left|F_c\right|\right|/\sum\left|F_o\right|$; $wR_2=\sum\left[w(F_o^2-F_c^2)^2\right]/\sum\left[w(F_o^2)^2\right]^{1/2}$.

1.2.3 CO_2环加成反应催化实验 将0.02 mmol催化剂(RE-BTDI)和1.00 mmol TBAB加入到25 mL的不锈钢高压反应釜中，再加入20.00 mmol的环氧化物(PO, ECH, AGE, BGE或SO)，向反应釜内通入CO_2，持续1 min，以排空釜内空气. 再向反应釜内充入1 MPa的CO_2，密封反应釜，机械搅拌转速设为600 r/min. 将反应釜升温至80 ℃反应4 h后，放置到冰水浴中冷却至室温. 将反应混合物与催化剂离心分离，通过GC-MS检测反应进度，计算反应物转化率和选择性. 回收的催化剂用DMF洗涤，并真空干燥后用于循环催化实验.

2 结果与讨论

2.1 RE-BTDI的晶体结构

单晶X射线衍射研究表明，RE-BTDI(RE=Er, Dy, Y)具有相同的晶体构型，下面以Er-BTDI为代表进行晶体结构描述. Er-BTDI的晶体属于三斜晶系，$P\bar{1}$空间群. Er-BTDI的不对称结构单元包含2个晶体独立的Er^{3+}离子、1.5个$BTDI^{4-}$配体和2个DMF分子. 在Er-BTDI中，Er^{3+}离子和$BTDI^{4-}$配体分别采用如图1(A)和(B)所示方式进行配位. 如图1(A)所示，Er-BTDI中的Er1被5个不同$BTDI^{4-}$配体羧酸基的6个或7个O原子和DMF或H_2O的1个O原子所包围，而Er2则被5个不同$BTDI^{4-}$配体的6个O原子和DMF或H_2O的1个O原子所配位. 相邻的Er1和Er2由$BTDI^{4-}$配体的羧酸O原子桥接，构成[$Er_2(COO)_2$]二级结构单元，由$BTDI^{4-}$配体进一步连接，形成三维结构[图1(C)].

2.2 RE-BTDI的PXRD分析

为了验证RE-BTDI晶体的结构、纯度及结晶度，对其进行了PXRD测试. 结果如图2(A)所示，首先，Er-BTDI的PXRD衍射峰位置与通过Mercury软件基于单晶数据模拟得到的衍射峰位置吻合良好，实验谱图与拟合谱图中衍射峰强度的不同是由于测试中粉末样品的取向分布不均匀所致，证明合成的Er-BTDI晶体具有较高的纯度和结晶度. 其次，Dy-BTDI和Y-BTDI的PXRD谱图显示，虽然由于粉末样品的研磨程度和晶面择优取向差异导致了其衍射峰强度与Er-BTDI有一定的差别，但Dy-BTDI和

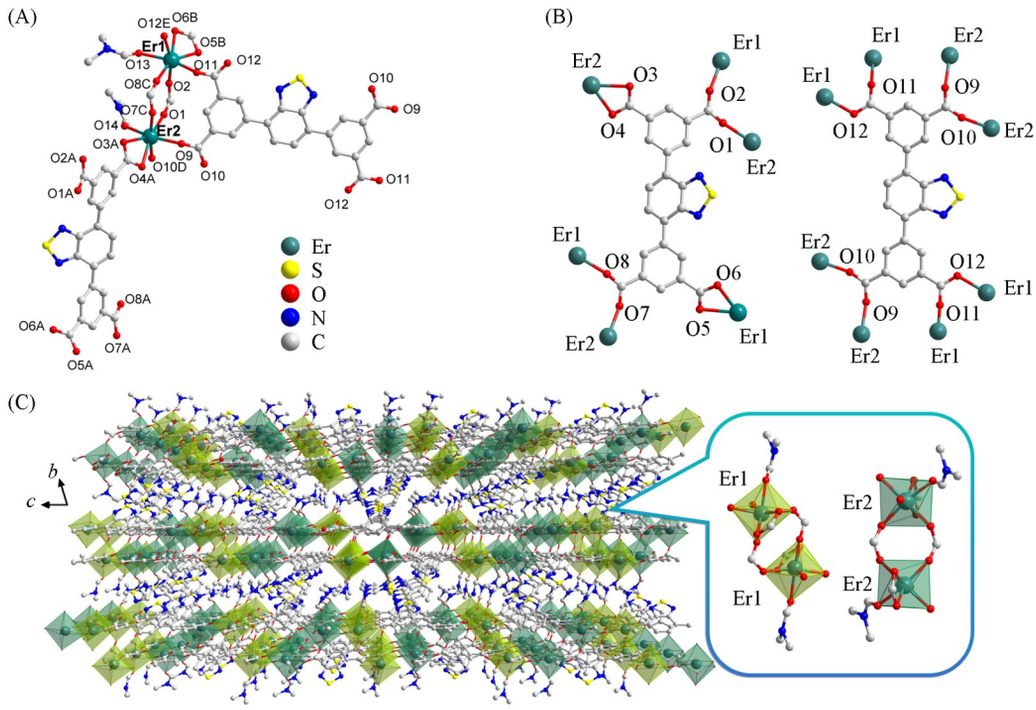


Fig. 1 Coordination environment of Er^{3+} in Er-BTDI(A), coordination mode of $BTDI^{4-}$ ligand(B) and 3D structure of Er-BTDI along the *a*-axis(C)

Hydrogen atoms are omitted for clarity. (A) Symmetry codes: A: −1+*x*, *y*, −1+*z*; B: −3+*x*, *y*, *z*; C: −2+*x*, *y*, *z*; D: −1−*x*, 1−*y*, −*z*; E: −2−*x*, 1−*y*, 1−*z*.

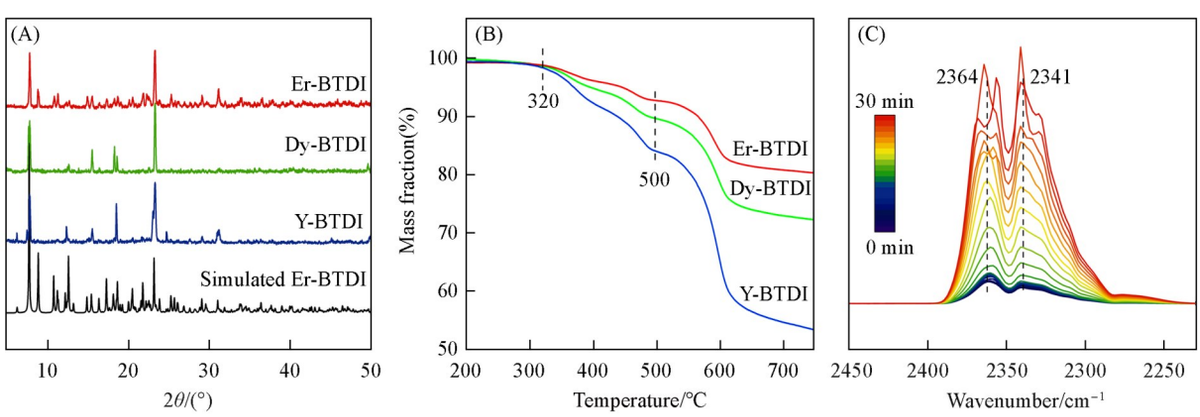


Fig. 2 PXRD patterns(A), TGA curves(B) of RE-BTDI(RE=Er, Dy, Y) and *in situ* DRIFTS spectra of CO_2 chemisorbed on Er-BTDI catalyst at 80 °C(C)

Y-BTDI的主要衍射峰位置与Er-BTDI基本吻合，证明了Dy-BTDI和Y-BTDI与Er-BTDI具有相同晶体结构.

2.3 RE-BTDI的热重分析

RE-BTDI的TGA测试在氮气保护氛围下进行，测试温度区间为30~800 ℃，升温速率10 ℃/min，结果见图2(B). RE-BTDI样品在加热条件下的质量损失由3个阶段组成：在30~320 ℃区间内，3种配合物的质量无明显变化，质量损失约2%，归因于孔道内残留水分子的失去；在320~500 ℃区间，3种配合物的质量均有明显的下降，Er-BTDI质量损失约6%，Dy-BTDI质量损失约9%，Y-BTDI质量损失最明显，约为15%，可能是由于失去骨架内DMF分子所致；500 ℃之后，RE-BTDI的骨架开始坍塌，残余物质为稀土金属氧化物Er_2O_3，Dy_2O_3和Y_2O_3.

2.4 Er-BTDI的CO_2吸附红外测试

根据文献[20]报道，噻二唑基团作为极性基团，将其引入MOFs结构中可有效提高材料的CO_2吸附能力．本文进一步通过原位漫反射傅里叶变换红外光谱(*in situ* DRIFTS)对Er-BTDI材料对CO_2分子的吸附作用进行了探究．实验在80 ℃下进行，每隔30 s采集一次数据，共采集了60个数据点，完整记录了CO_2的动态吸附过程．在图2(C)中，2364和2341 cm^{-1}处的吸收峰对应了CO_2的不对称伸缩振动[22]，同时，随着时间延长，CO_2的吸附量逐渐增加，表明Er-BTDI对CO_2分子具有吸附性质．

2.5 RE-BTDI的吡啶吸附红外测试

通过吡啶吸附红外(Py-IR)光谱测试评估了80 ℃下RE-BTDI表面酸位点的类型．如图3所示，RE-BTDI的Py-IR谱图均在1069，1041和1013 cm^{-1}处有3个可区分的吸收峰．这些吸收峰分别归属于吸附在Lewis酸性位点(配位不饱和稀土金属中心)上的吡啶分子的ν_{18a}，ν_{12}和ν_1振动模式[23,24]，证明了RE-BTDI的Lewis酸性．

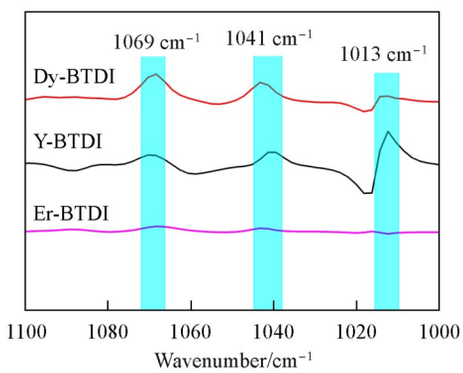


Fig. 3 Py-IR spectra of RE-BTDI(RE=Er, Dy, Y)

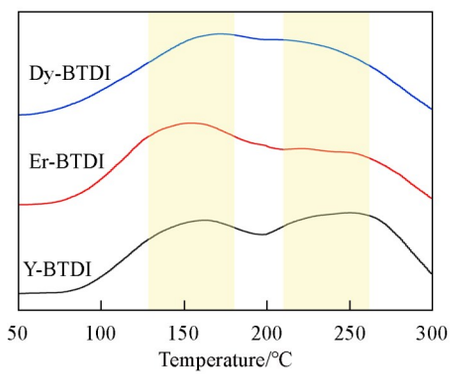


Fig. 4 NH_3-TPD plots of RE-BTDI(RE=Er, Dy, Y)

2.6 RE-BTDI的NH_3-TPD测试

为了进一步确定RE-BTDI(RE=Er，Dy，Y)材料中酸位点的含量和强度，对其进行了NH_3-TPD测试．由于RE-BTDI材料的热稳定温度约为300 ℃，所以在室温到300 ℃的区间进行了NH_3-TPD测试，结果见图4．3种配合物均分别在约150 ℃和约250 ℃处展示出2个吸附位点，证明3种材料表面均存在弱酸位点和中强酸位点[25,26]．通过对峰面积的计算得出3种配合物的酸量：Dy-BTDI的总酸量最多，为0.0230 mmol/g；其次是Y-BTDI，为0.0147 mmol/g；Er-BTDI的总酸量最少，为0.0120 mmol/g.

2.7 Er-BTDI催化CO_2环加成反应性能

上述研究表明，RE-BTDI(RE=Er，Dy，Y)中的配位未饱和稀土金属中心可作为Lewis酸性位点，使其在CO_2与环氧化物环加成制备环状碳酸酯反应中展示出催化潜力．因此，以Er-BTDI为催化剂，系统考察了其对CO_2与氧化苯乙烯环加成反应的催化性能，分别探究了反应温度、CO_2压力、反应时间、催化剂用量和助催化剂用量对转化率的影响．

首先考察了室温(25 ℃)，40，60，80和100 ℃时，Er-BTDI(摩尔分数0.1%)协同助催化剂TBAB(摩尔分数5%)在1 MPa CO_2下催化氧化苯乙烯(20 mmol)反应4 h后的转化率[图5(A)]．室温下，SO几乎不反应，转化率仅为1.0%．随着反应温度升高，SO的转化率呈现上升趋势，80 ℃时SO转化率达81.1%，100 ℃时，转化率可达96.8%．由于80 ℃相对于100 ℃反应条件更加温和，因此选择反应温度为80 ℃，来探究其它因素对催化反应的影响．

在CO_2压力的调节实验中(表2中entries 4和6~9)，当CO_2压力从0.5 MPa上升至1.5 MPa时，SO的转化率也呈上升趋势，但在CO_2压力为1 MPa之后上升趋势趋于平缓[图5(B)]，因此选用相对温和的1MPa作为最佳CO_2压力进行后续实验．

催化剂Er-BTDI用量影响的探究实验结果(表2中entries 4，18和19)显示，SO的转化率随着催化剂用量增大而提升[图5(C)]．助催化剂TBAB作为亲核试剂参与CO_2环加成反应的进行，当其加入量

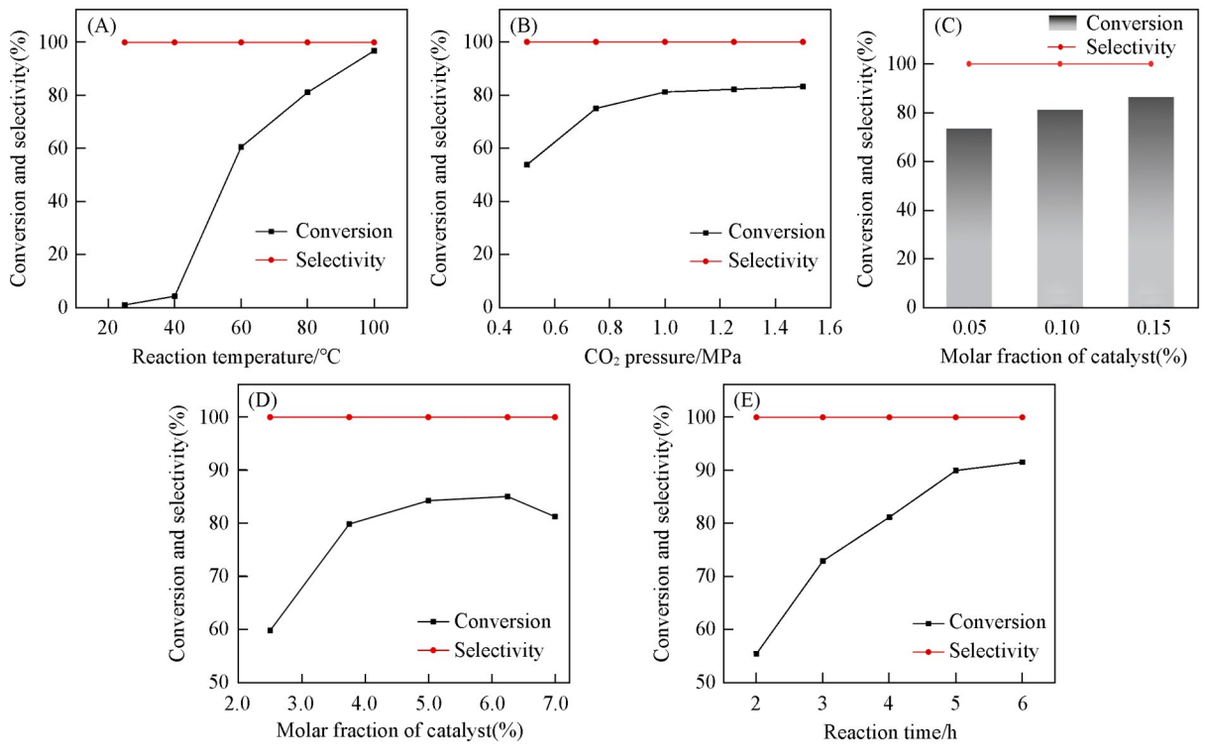


Fig. 5 Effect of reaction parameters on the cycloaddition reaction of CO_2 and SO catalyzed by Er-BTDI

(A) Temperature, conditions: SO 20 mmol, Er-BTDI 0.1%, TBAB 5%, 1 MPa, 4 h; (B) CO_2 pressure, conditions: SO 20 mmol, Er-BTDI 0.1%, TBAB 5%, 80 °C, 4 h; (C) catalyst amount, conditions: SO 20 mmol, TBAB 5%, 80 °C, 1 MPa, 4 h; (D) co-catalyst amount, conditions: SO 20 mmol, Er-BTDI 0.1%, 80 °C, 1 MPa, 4 h; (E) reaction time, conditions: SO 20 mmol, Er-BTDI 0.1%, TBAB 5%, 80 °C, 1 MPa.

Table 2 Cycloaddition reaction of SO(20 mmol) with CO_2 under different reaction conditions catalyzed by Er-BTDI

Entry	Molar fraction of catalyst(%)	Molar fraction of co-catalyst(%)	Pressure of CO_2/MPa	Temperature/℃	Time/h	Conversion[a](%)	Selectivity(%)	TON[b]
1	0.10	5.00	1.00	**25**	4	1.0	99.9	10
2	0.10	5.00	1.00	**40**	4	4.3	99.9	43
3	0.10	5.00	1.00	**60**	4	60.5	99.9	604
4	**0.10**	**5.00**	**1.00**	**80**	**4**	**81.1**	**99.9**	810
5	0.10	5.00	1.00	**100**	4	96.8	99.9	967
6	0.10	5.00	**0.50**	80	4	53.7	99.9	536
7	0.10	5.00	**0.75**	80	4	74.9	99.9	748
8	0.10	5.00	**1.25**	80	4	82.1	99.9	820
9	0.10	5.00	**1.50**	80	4	83.1	99.9	830
10	0.10	5.00	1.00	80	**2**	55.4	99.9	553
11	0.10	5.00	1.00	80	**3**	72.9	99.9	728
12	0.10	5.00	1.00	80	**5**	90.0	99.9	899
13	0.10	5.00	1.00	80	**6**	91.5	99.9	914
14	0.10	**2.50**	1.00	80	4	59.8	99.9	597
15	0.10	**3.75**	1.00	80	4	79.8	99.9	797
16	0.10	**6.25**	1.00	80	4	85.0	99.9	849
17	0.10	**7.00**	1.00	80	4	81.2	99.9	811
18	**0.05**	5.00	1.00	80	4	73.4	99.9	1467
19	**0.15**	5.00	1.00	80	4	86.3	99.9	575

a. Conversions were determined by GC-MS; *b*. TON is the turnover number[n(product)/n(catalyst)].

(摩尔分数)低于5%时(表2中entries 4，14和15)，SO转化率有所下降；而其加入量大于5%时SO转化率提升速率明显减缓(表2中entries 4，16和17)，甚至当加入量达到7%时，转化率有所下降[图5(D)].

最后，考察了反应时间对SO转化率的影响. SO转化率随着反应时间的延长而上升(表2中entries 10~13)，其中，2~3 h阶段转化率提升速率最快，3~5 h阶段转化率提升速度略有下降，反应时间超过5 h后，反应速率明显下降[图5(E)]. 推测可能的原因为达到反应极限，反应物的大量消耗致使反应速率降低.

综合上述分析，确定使用Er-BTDI催化CO_2与SO环加成反应的条件为：催化剂用量为0.10%，助催化剂用量为5%，CO_2压力为1 MPa，反应时间为4 h，反应温度为80 ℃，在此条件下催化CO_2与SO的环加成反应时SO的转化率可达81.1%. 与其它MOFs材料相比，Er-BTDI在相对温和的反应条件(80 ℃)下和较短反应时间(5 h)内催化CO_2与SO环加成反应，即可实现90%的转化率(表3).

Table 3　Comparison of catalytic activity for Er-BTDI and other MOFs catalysts

Catalyst	Pressure/MPa	Temperature/℃	Time/h	Conversion*(%)	Reference
Tb-MOF	1.0	100	10	84.5	[27]
ZIF-67(TBAB)	2.5	120	5	43.0	[28]
SiO_2@MOF	2.0	80	24	71.0	[29]
HE-MOF-74	1.0	100	8	86.8	[30]
Er-BTDI	1.0	80	5	90.0	This work

* Substrate: Styrene oxide(SO).

2.8　RE-BTDI(RE=Er, Dy, Y)催化CO_2与其它环氧化物反应的性能

在明确Er-BTDI对CO_2与SO的环加成反应具有良好催化效果后，进一步探究了另外2种配合物对CO_2环加成反应的催化效果，以及RE-BTDI对不同环氧化物分子(其结构式见图6)的适用性. 3种材料对SO的催化效果为Dy-BTDI>Y-BTDI>Er-BTDI，与催化剂所具有的Lewis酸量大小相对应，进一步佐证了CO_2环加成与Lewis酸量有关. 对多种环氧化物(环氧丙烷、环氧氯丙烷、烯丙基缩水甘油醚和正丁基缩水甘油醚)进行了测试，反应条件为：催化剂用量0.1%、助催化剂用量5%、CO_2压力1MPa、反应时间4 h和反应温度80 ℃. 结果如图7所示，在无溶剂的条件下，3种配合物对CO_2与多种环氧化物的环加成反应具有显著催化效果，当反应底物为位阻较小的环氧化物(如环氧丙烷和环氧氯丙烷等)时，都可以高收率、高选择性地将其转化为环状碳酸脂；然而，随着反应分子越来越大，侧链长度的增加导致了空间位阻的增大，因此对应产物的收率也有所下降.

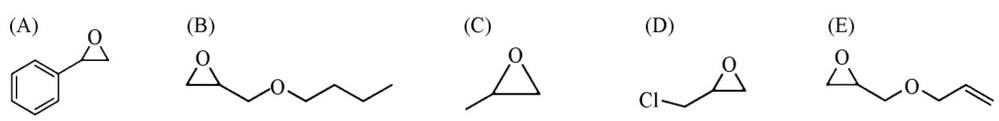


Fig. 6　Chemical structures of epoxides SO(A), BGE(B), PO(C), ECH(D) and AGE(E)

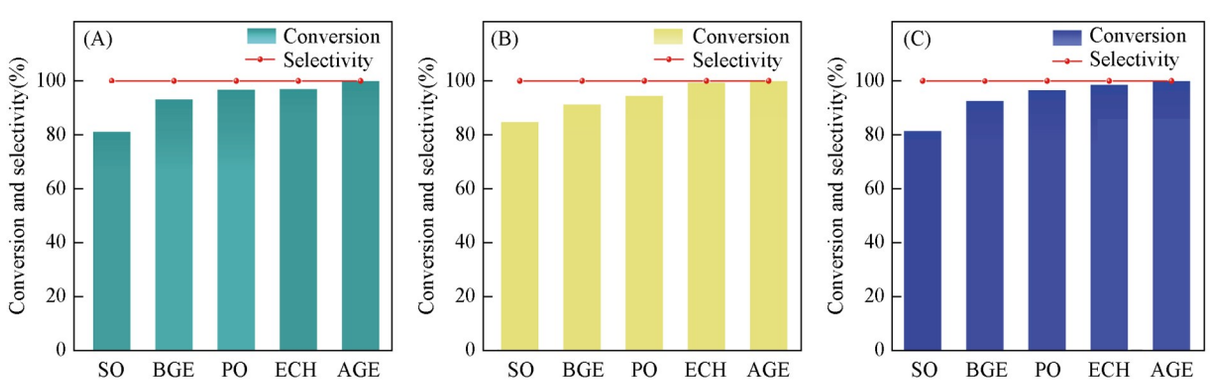


Fig. 7　Cycloaddition reaction of CO_2 with different epoxides catalyzed by Er-BTDI(A), Dy-BTDI(B) and Y-BTDI(C)

Reaction conditions: 20 mmol epoxide, 0.02 mmol catalyst(0.1%), 1.0 mmol co-catalyst(5%), 80 ℃, 1.0 MPa CO_2, 4 h.

2.9 RE-BTDI(RE=Er, Dy, Y)的循环使用性能

在评估催化剂性能时，催化剂的循环利用能力是一项关键指标．在催化反应结果后将RE-BTDI通过离心的方式从体系中分离出来，用DMF洗涤3次并在空气中干燥．回收后的RE-BTDI催化剂再按照相同的实验条件进行新一轮CO_2和SO的环加成催化反应．循环催化5次后，对回收的RE-BTDI样品进行PXRD测试．结果表明，经过5次循环催化后，3种配合物的结构基本保持不变[图8(A)]，同时5次催化反应的SO转化率仅小幅度波动[图8(B)~(D)]，证明RE-BTDI(RE=Er，Dy，Y)拥有良好的可循环利用性．

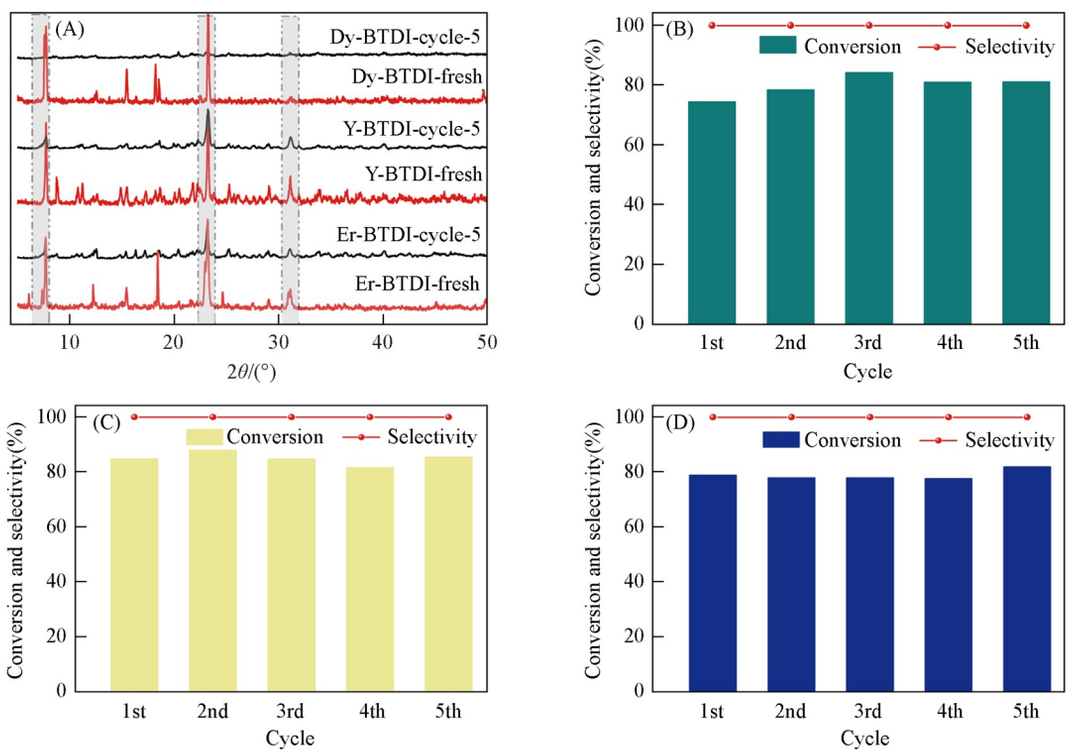
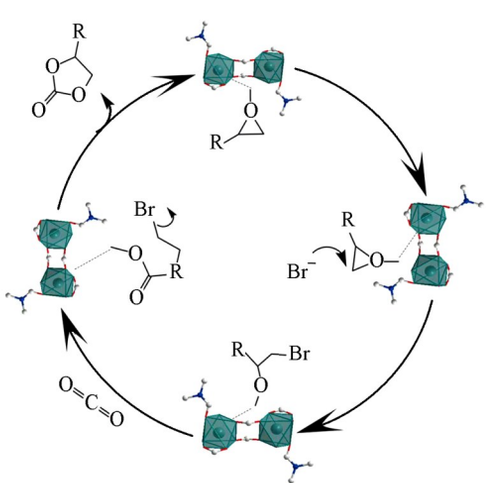


Fig. 8 PXRD patterns of RE-BTDI(RE=Er, Dy, Y) after 5 cycles of catalysis(A) and catalytic performance of Er-BTDI(B), Dy-BTDI(C) and Y-BTDI(D) for 5 cycles of catalysis

2.10 Er-BTDI催化CO_2与环氧化物加成反应的机理

结合文献[28]报道，推断了Er-BTDI催化CO_2与环氧化物加成反应的机理(Scheme 1)．首先，环氧化物分子通过其氧原子与Er-BTDI催化剂中的金属Er位点发生配位作用，形成的Er—O键．这一配位过程不仅增强了环氧化物在催化剂表面的吸附能力，更重要的是显著活化了环氧化物的C—O键，为后续反应奠定了关键基础．随后，体系中游离的Br^-(来自助催化剂TBAB)进攻环氧化物中空间位阻较小的β-C原子，同时，CO_2分子与生成的—OCH(CH_3)CH_2Br中间体的氧原子结合，形成—OCOOCH(CH_3)CH_2Br中间体．在最后阶段，Br^-作为良好的离去基团从中间体上解离，促使带正电的碳中心与相邻的



Scheme 1 Reaction mechanism of CO_2 cycloaddition over Er-BTDI

R=CH_2ClPh, CH_3, $C_3H_5OCH_2$ or $C_4H_9OCH_2$.

氧负离子结合，通过分子内环化形成稳定的五元环状碳酸酯产物.

3 结　　论

选用噻二唑基有机配体5,5′-(苯并噻二唑-4,7-二取代)间苯二甲酸，与3种稀土金属硝酸盐通过溶剂热方法合成了一系列同构双核稀土金属MOFs RE-BTDI(RE=Er，Dy，Y). 通过Py-IR和NH_3-TPD测试证实了RE-BTDI结构的稀土金属节点可作为Lewis酸性位点，Dy-BTDI的酸量为0.0230 mmol/g，Y-BTDI的酸量为0.0147 mmol/g，Er-BTDI的酸量为0.0120 mmol/g，同时通过配体引入的噻二唑基团作为极性位点可提升材料的CO_2吸附性能. 在二者的协同下，RE-BTDI对CO_2环加成反应展示出良好的催化活性. 通过对比3种MOFs催化CO_2环加成反应的转化率，证实其催化效果与催化剂的酸量有关. 同时分别考察了反应温度、CO_2压力、反应时间、催化剂用量和助催化剂用量对转化率的影响. 在80 ℃，1 MPa CO_2条件下，用0.1%的Er-BTDI催化CO_2与氧化苯乙烯的环加成反应5 h，苯乙烯环状碳酸酯的产率均可达到90%以上. 并且RE-BTDI在相同条件下催化CO_2与其它环氧化物的环加成反应时，环状碳酸酯产物的产率可达到92.5%~99.0%. 在循环催化5轮后，RE-BTDI的催化活性和催化剂结构均没有明显改变. 本研究丰富了可用于CO_2环加成反应的MOFs催化剂，并进一步证明了酸效应对环加成反应的影响，为高效催化CO_2环加成反应催化材料的合成提供了实验参考.

参　考　文　献

[1] Burney J. A., Kennel C. F., Victor D. G., *Bull. At. Sci.*, **2013**, *69*, 49—57
[2] Kininmonth W., *Energy Environ.*, **2010**, *21*, 225—236
[3] Guan Y., Wang B., Ying Y. L., Li P., Zhang Z. H., *Green Chem.*, **2025**, *27*, 9165—9177
[4] Guan Y., Ying Y. L., Wang B., Mo L. P., Zhang Z. H., *J. Catal.*, **2025**, *443*, 115938
[5] Wang J., Cao J., Du Z., Liu X., Li J., Ping Q., Zang T., Xu Y., *Chin. Chem. Lett.*, **2023**, *34*, 106917
[6] Centrone A., Santiso E. E., Hatton T. A., *Small*, **2011**, *7*, 2356—2364
[7] Yan X., Chen L., Song H., Gao Z., Wei H., Ren W., Wang W., *New J. Chem.*, **2021**, *45*, 18268—18276
[8] D'Elia V., Kleij A. W., *Green Chem. Eng.*, **2022**, *3*, 210—227
[9] Yan T., Liu H., Zeng Z. X., Pan W. G., *J. CO_2 Util.*, **2023**, *68*, 102355
[10] Barrulas R. V., Barao R. M., Bernardes C. E. S., Zanatta M., Corvo M. C., *Carbon Capture Sci. Technol.*, **2025**, *15*, 100390
[11] Tian D., Liu B., Zhang L., Wang X., Zhang W., Han L., Park D. W., *J. Ind. Eng. Chem.*, **2012**, *18*, 1332—1338
[12] Xiong W., Qi C., Jiang H., *Chin. Sci. Bull. Chin.*, **2021**, *66*, 757—772
[13] Velpuri V. R., Muralidharan K., *Appl. Organomet. Chem.*, **2021**, *35*, e6224
[14] Hu Y., Dai L., Liu D., Du W., Wang Y., *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2018**, *91*, 793—801
[15] Masoomi M. Y., Morsali A., Dhakshinamoorthy A., Garcia H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 15188—15205
[16] Xia T., LinY., Li W., Ju M., *Chin. Chem. Lett.*, **2021**, *32*, 2975—2984
[17] Liu Q., Huang J., Wang L., Wang W., Wang Y., Li Y., *Mod. Chem. Ind.*, **2025**, *45*, 69—73
[18] Guo J., Guo S., Zhang P., Zhao Y., Wan X., Wang L., Peng X., *Appl. Mater. Today*, **2025**, *42*, 102595
[19] Wei N., Zhang Y., Liu L., Han Z. B., Yuan D. Q., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2017**, *219*, 603—610
[20] Song C., He Y., Li B., Ling Y., Wang H., Feng Y., Krishna R., Chen B., *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 12105—12108
[21] Mhiri M., Kammoun O., Lhoste J., Auguste S., Boujelbene M., *Polym. Bull.*, **2023**, *80*, 829—846
[22] Long G., Wang A., Liu X., Li X., Liu M., Liu Y., Long J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*, e202508217
[23] Ahmad M., Quan X., Chen S., Yu H., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2020**, *264*, 118534
[24] Yu D., Wang L., Yang T., Yang G., Wang D., Ni H., Wu M., *Chem. Eng. J.*, **2021**, *404*, 127075
[25] Yang Q., Xu W., Gong S., Zheng G., Tian Z., Wen Y., Peng L., Zhang L., Lu Z., Chen L., *Nat. Commun.*, **2020**, *11*, 5478
[26] Zuo X., Ma S., Wu Q., Xiong J., He J., Ma C., Chen Z., *J. Hazard. Mater.*, **2021**, *411*, 125072
[27] Dai H., Xu Z., Yang K., Zhou J., Wang J., Zhang Y., Shen Y., Liu X., Jiang Y., Xu W., *Inorg. Chem.*, **2024**, *63*, 24351—24362
[28] Luo D., Chang C. R., Hu Z., *ACS Catal.*, **2024**, *14*, 11101—11112
[29] Tsai C. Y., Chen Y. H., Lee S., Lin C. H., Chang C. H., Dai W. T., Liu W. L., *Inorg. Chem.*, **2022**, *61*, 2724—2732
[30] Ye L., Zhang Y., Jin S., Zhou C., Pang J., Luo Y., Yu Y., Xu W., *Inorg. Chem.*, **2024**, *63*, 20572—20583

(Ed.: H, K, M)