

功能材料

HPMo@UiO-66-SO₃H 用于中碳链 结构磷脂的高效合成

张江华^{1,2}, 李子轩¹, 葛艳艳¹, 唐晶晶¹, 周庄¹,
孙乐乐¹, 张华薇¹, 周大勇²

(1. 大连工业大学 轻工与化学工程学院, 辽宁 大连 116034; 2. 大连工业大学 国家海洋食品工程技术研究中心, 辽宁 大连 116034)

摘要: 以四氯化锆、磷钼酸水合物、1,2,4,5-苯四甲酸和(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷为原料, 通过原位合成法及接枝共聚法制得了负载磷钼酸的磺酸基功能化 UiO-66 (HPMo@UiO-66-SO₃H)。采用 XRD、FTIR、SEM、EDS、XPS、N₂ 吸附-脱附和 TG-DTG 对其进行了表征, 将 HPMo@UiO-66-SO₃H 用于大豆卵磷脂与中碳链脂肪酸(辛酸和癸酸)酯交换合成富含辛酸和癸酸的中碳链结构磷脂, 通过正交实验优化了反应条件, 考察了 HPMo@UiO-66-SO₃H 的循环利用性。结果表明, HPMo@UiO-66-SO₃H 具有介孔结构, 并含有大量 HPMo 和磺酸基活性组分, 且组分间的协同作用促进了中碳链结构磷脂的生成; 当 HPMo@UiO-66-SO₃H 含量为大豆卵磷脂、辛酸和癸酸总质量的 5%, $m(\text{大豆卵磷脂}) : m(\text{辛酸}) : m(\text{癸酸}) = 1 : 10 : 10$, 50 °C 下反应 4 h 时, 中碳链脂肪酸接入率高达 94.31% (辛酸和癸酸接入率分别为 44.21% 和 50.10%); HPMo@UiO-66-SO₃H 循环利用 5 次后, 活性略微下降。

关键词: 改性 UiO-66; 结构磷脂; 中碳链脂肪酸; 酯交换反应; 功能材料

中图分类号: O643.36; O643.32+2

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2023) 07-1478-10

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Highly efficient synthesis of medium-chain structured phospholipids using HPMo@UiO-66-SO₃H

ZHANG Jianghua^{1,2}, LI Zixuan¹, GE Yanyan¹, TANG Jingjing¹, ZHOU Zhuang¹,
SUN Lele¹, ZHANG Huawei¹, ZHOU Dayong²

(1. School of Light Industry & Chemical Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, Liaoning, China;
2. National Engineering Research Center of Seafood, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, Liaoning, China)

Abstract: Sulfonic acid-functionalized phosphomolybdic acid incorporated-UiO-66 (HPMo@UiO-66-SO₃H) was prepared from *in-situ* graft copolymerization method of zirconium tetrachloride, phosphomolybdic acid hydrate, 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid and (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane, and characterized by XRD, FTIR, SEM, EDS, XPS, N₂ adsorption-desorption and TG-DTG. HPMo@UiO-66-SO₃H was then applied in the synthesis of medium-chain structured phospholipids enriched in caprylic acids and capric acids *via* transesterification of soybean lecithins and medium-chain fatty acids (caprylic acids and capric acids), of which the reaction conditions were optimized through orthogonal experiment and the reusability of was investigated. The results showed that HPMo@UiO-66-SO₃H exhibited a mesoporous structure with numerous HPMo and sulfonic acid active components, and the synergistic interaction between the components promoted the formation of medium-chain structured phospholipids. The incorporation of

收稿日期: 2022-11-29; 定用日期: 2023-02-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221093

基金项目: 国家自然科学基金项目 (32172168, 31801546); 辽宁省教育厅科学研究项目 (J2020039); 辽宁省普通本科高等学校校际合作项目 (重大科研项目) (21)

作者简介: 张江华 (1980—), 女, 副教授, E-mail: zhangjhdpu@163.com。

medium-chain fatty acids in product reached as high as 94.31% with 44.21% of caprylic acid and 50.10% of capric acid at 50 °C within 4 h when the HPMo@UiO-66-SO₃H dosage was 5% of the total mass of soybean lecithins, caprylic acids and capric acids, and $m(\text{soybean lecithins}) : m(\text{caprylic acids}) : m(\text{capric acids})$ was 1 : 10 : 10. Meanwhile, HPMo@UiO-66-SO₃H showed no obvious deactivation after being recycled 5 times.

Key words: modified UiO-66; structured phospholipids; medium-chain fatty acids; transesterification; functional materials

金属-有机骨架 (MOF) 材料因含优异的介孔结构常用作促进酯交换反应的热点材料^[1]。其中, UiO-66 系列 MOF 材料, 又因含开放金属位点、表面改性容易等优点成为一种极为重要的载体材料^[2], 如何有效改性 UiO-66 以实现更高效酯交换反应成为该领域的研究热点。磷钼酸 (HPMo)^[3]和磺酸基^[4]均具有负载成本低、反应活性高等优点, 因而常作为改性材料中的活性组分用于促进酯交换反应, 但 UiO-66 负载 HPMo (HPMo@UiO-66)^[5]与磺酸基功能化的 UiO-66 (UiO-66-SO₃H)^[4]两种改性材料在酯交换反应过程中活性均不理想。基于此, 设想可通过 HPMo 与磺酸基的先后负载同时在 UiO-66 中引入 HPMo 和磺酸基活性组分, 利用二者间的协同作用促进酯交换反应的高效进行。

大豆卵磷脂因具有乳化性及营养特性等常作为乳化剂、营养剂等应用于医药、食品、精细化工等领域^[6-8], 但其不饱和脂肪酸结构使其存在易被氧化、功能性差等问题导致应用范围受限^[9-10]。中碳链结构磷脂〔以甘油骨架中富含辛酸 (C8 : 0) 或/和癸酸 (C10 : 0) 的结构磷脂为代表〕可通过酯交换反应将大豆卵磷脂甘油骨架中的脂肪酸替换为中碳链饱和脂肪酸 (如: C8 : 0 或/和 C10 : 0), 可改进大豆卵磷脂的乳化性、氧化稳定性并增加其降血脂、抗炎等生物活性^[11-12], 极大拓宽磷脂的应用领域。近年来, 采用特定碳链长度脂肪酸置换大豆卵磷脂甘油骨架中脂肪酸的酶法^[13-14]和化学法^[10-11]酯交换反应成为合成结构磷脂的主要方法, 尤其是多相化学合成法因具有经济性、可回收性、环保性备受关注。因而, 如何通过多相酯交换反应实现中碳链结构磷脂的高效制备尤为重要。

综上, 本文以四氯化锆、磷钼酸水合物、1,2,4,5-苯四甲酸和 (3-巯基丙基) 三甲氧基硅烷为原料制备了 HPMo@UiO-66-SO₃H。采用 XRD、FTIR、SEM、EDS、XPS、N₂ 吸附-脱附和 TG-DTG 对 HPMo@UiO-66-SO₃H 进行了结构表征。将 HPMo@UiO-66-SO₃H 用于大豆卵磷脂与中碳链脂肪酸间酯交换制备中碳链结构磷脂的反应中, 并采用正交实验优化反应条件, 对比 HPMo@UiO-66-SO₃H 与 HPMo、UiO-66、HPMo@UiO-66 和 UiO-66-SO₃H 的反应活性, 考察了 HPMo@UiO-66-SO₃H 的循环利用性, 推测了中

碳链结构磷脂制备过程的可能反应机理。预期通过 HPMo 和磺酸基活性组分的引入且利用二者间的协同作用, HPMo@UiO-66-SO₃H 可极大促进中碳链结构磷脂的合成, 进而得到一种更高效的中碳链结构磷脂多相制备方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

脂肪酸甲酯标准品 (质量分数 ≥ 99%), 西格玛奥德里奇 (上海) 贸易有限公司; C8 : 0 (质量分数为 99%)、C10 : 0 (质量分数为 99%)、四氯化锆 (ZrCl₄, 质量分数 ≥ 99.9%)、1,2,4,5-苯四甲酸 (质量分数 > 98%)、(3-巯基丙基) 三甲氧基硅烷 (MPS, 质量分数为 95%)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF, 质量分数为 99.5%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; HPMo 水合物 (质量分数 ≥ 98%), 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 大豆卵磷脂 (质量分数 ≥ 98%), 广东翁江化学试剂有限公司; 双氧水 (质量分数为 30%) 及其他试剂, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂。

D8-Advance 型 X 射线多晶衍射仪, 德国 Bruker 公司; XRD-7000 型 X 射线衍射仪, 日本 Shimadzu 公司; FTS-3000 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 DIGILAB 公司; JSM-7800F 型场发射扫描电子显微镜, 日本电子株式会社; X-Max50 型 EDS 能谱仪, 英国 Oxford 仪器公司; ESCALAB Xi⁺ 型 X 射线光电子能谱仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; ASAP2010 型比表面和孔径分布测定仪, 美国 Micromeritics 仪器公司; TGA-Q50 型热重分析仪, 美国 TA 仪器公司; GC-9790 Plus 型气相色谱仪、FL1092T 型自动进样器及氢火焰离子化检测器, 中国浙江福立分析仪器股份有限公司; PEG-20M 通用型石英毛细管柱 (30 m × 0.32 mm × 0.50 μm), 大连森杰科技有限公司。

1.2 制备

1.2.1 UiO-66 的制备

将 2.30 g (9.87 mmol) ZrCl₄ 和 50 mL DMF 置于装有磁子的 100 mL 圆底烧瓶中, 室温搅拌 2 h; 向混合液中加入 4.30 g (16.9 mmol) 1,2,4,5-苯四甲

酸, 加热回流 24 h; 冷却至室温, 抽滤, 使用 DMF (3×10 mL) 洗涤固体产物; 60 °C 真空干燥 12 h, 即得到 UiO-66^[5]。

1.2.2 HPMo@UiO-66 和 UiO-66-SO₃H 的制备

将 2.30 g (9.87 mmol) ZrCl₄、5.00 g (2.71 mmol) HPMo 水合物和 50 mL DMF 置于装有磁子的 100 mL 圆底烧瓶中, 室温搅拌 2 h; 向混合液中加入 4.30 g (16.9 mmol) 1,2,4,5-苯四甲酸, 加热回流 24 h; 冷却至室温, 抽滤, 使用 DMF (3×10 mL) 洗涤固体产物; 60 °C 真空干燥 12 h, 即得到 HPMo@UiO-66^[15]。

UiO-66-SO₃H 按照文献[16]的方法制备。

1.2.3 HPMo@UiO-66-SO₃H 的制备

将 1.00 g (5.09 mmol) MPS、1.00 g HPMo@UiO-66 和 30 mL 无水甲苯置于装有磁子的 100 mL 圆底烧瓶中, 25 °C 下超声处理 30 min, N₂ 保护加热回流 24 h; 冷却至室温, 离心分离, 使用氯仿 (10 mL) 索氏抽提固体产物; 60 °C 真空干燥 12 h, 即得到巯基改性的 HPMo@UiO-66 (HPMo@UiO-66-SH)。

将 1.00 g HPMo@UiO-66-SH 和 50 mL 无水甲醇置于装有磁子的 150 mL 圆底烧瓶中, 25 °C 超声处理 30 min, 向其中加入 50 mL 双氧水, 室温搅拌 16 h; 抽滤, 使用无水甲醇 (3×10 mL) 洗涤固体; 使用 1 mol/L 的 H₂SO₄ (10 mL) 酸化, 离心分离, 使用无水甲醇 (3×10 mL) 洗涤固体产物, 60 °C 真空干燥 12 h, 最终得到白色粉末状 HPMo@UiO-66-SO₃H^[17]。

1.3 表征与测试

XRD 测试: 以 Cu K_α 射线为 X 射线光源, 辐射工作电压为 40 kV, 工作电流为 30 mA, 小角和广

角 XRD 的扫描角度范围分别为 5°~10°和 10°~70°; FTIR 测试: 溴化钾压片法, 波数范围为 400~4000 cm⁻¹; SEM 观察: 加速电压为 15 kV, 利用 SEM-EDS 分析 HPMo@UiO-66-SO₃H 表面微区的元素组成; XPS 测试: 功率为 150 W、X 射线光子的能量范围为 0~1350 eV; N₂ 吸-脱附测试: 检测温度为 -195 °C, 比表面积采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算, 孔径分布和孔体积采用 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 方法计算; TG-DTG 分析: 升温速率为 10 °C/min、测温范围为 30~700 °C。

1.4 硫元素负载量的计算

根据 SEM-EDS 半定量分析结果, 采用下式计算 HPMo@UiO-66-SO₃H 的硫元素负载量:

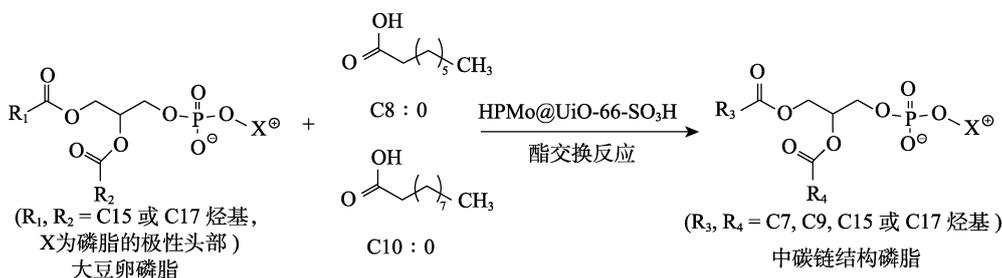
$$\eta = \frac{w(S)}{M(S)} \times 1000 \quad (1)$$

式中: η 为 S 元素负载量, mmol/g; $w(S)$ 为 S 的质量分数, %; $M(S)$ 为 S 的摩尔质量, g/mol。

1.5 合成反应

1.5.1 中碳链结构磷脂的合成

将 0.100 g 大豆卵磷脂及按一定质量比例称取的 C8:0、C10:0 和 HPMo@UiO-66-SO₃H 置于装有 4 mL 正己烷的 25 mL 圆底烧瓶中、搅拌混匀, 在特定温度下反应若干小时。经反应条件优化后, 即将 0.100 g 大豆卵磷脂、1.00 g (6.93 mmol) C8:0、1.00 g (5.81 mmol) C10:0 和 0.111 g HPMo@UiO-66-SO₃H 置于装有 4 mL 正己烷的 25 mL 圆底烧瓶中、搅拌混匀, 并于 50 °C 下反应 4 h。反应路线如下所示:



反应完成后, 离心分离得到浅黄色沉淀和上清液, 使用氯仿 (3×5 mL) 洗涤沉淀, 收集氯仿洗涤液并与上清液合并、旋除溶剂, 得到混脂; 采用丙酮沉淀法^[18]从混脂中提取黄色中碳链结构磷脂粉末、-40 °C 低温保存, 优化反应条件下合成 0.0310 g 中碳链结构磷脂, 结构中 C8:0 和 C10:0 的接入率分别为 44.21%和 50.10%, 中碳链脂肪酸接入率为 94.31%。

1.5.2 磷脂样品的脂肪酸组成分析

采用皂化甲酯化法^[10]将大豆卵磷脂和中碳链结构磷脂产物中的脂肪酸转化为脂肪酸甲酯, 并对其进行气相色谱分析, 以明确磷脂样品中脂肪酸的组成及摩尔分数 (大豆卵磷脂的脂肪酸组成如表 1 所示)。采用文献^[10]方法计算中碳链结构磷脂的中碳链脂肪酸接入率, 并将其作为 HPMo@UiO-66-SO₃H 反应活性的评价指标。

表 1 大豆卵磷脂原料的总脂肪酸组成

Table 1 Total fatty acid composition of soybean lecithin materials

摩尔分数/%	脂肪酸种类			
	棕榈酸	硬脂酸	油酸	亚油酸
	9.59	2.49	8.12	79.80

1.6 材料的回收利用

HPMo@UiO-66-SO₃H 在中碳链结构磷脂合成反应中的稳定性可通过测定其在连续批次酯交换反应中的循环利用性进行评估。在优化的反应条件下进行每批次酯交换反应,待反应结束后,对 HPMo@UiO-66-SO₃H 进行离心分离,使用乙醇(3×10 mL)和去离子水(3×10 mL)交替洗涤、100 °C 真空干燥 12 h,回收 HPMo@UiO-66-SO₃H 并用于下批次酯交换反应。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 和图 2 分别为 UiO-66、HPMo@UiO-66 和 HPMo@UiO-66-SO₃H 的小角和广角 XRD 谱图。

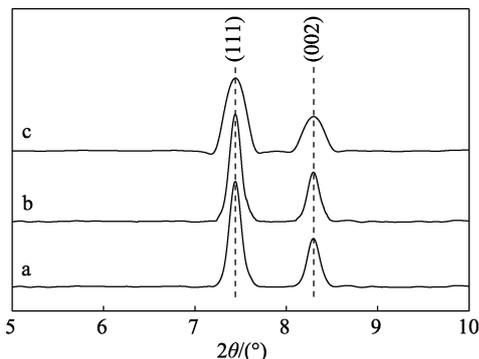


图 1 UiO-66 (a)、HPMo@UiO-66 (b) 和 HPMo@UiO-66-SO₃H (c) 的小角 XRD 谱图

Fig. 1 Small-angle XRD patterns of UiO-66 (a), HPMo@UiO-66 (b) and HPMo@UiO-66-SO₃H (c)

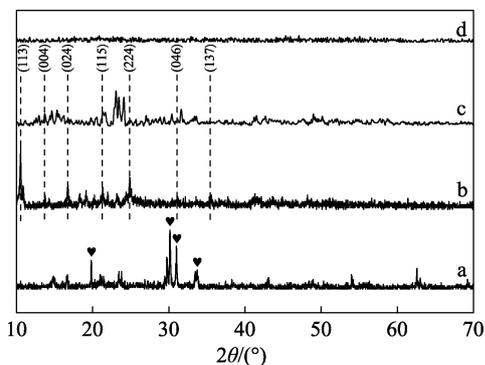


图 2 HPMo (a)、UiO-66 (b)、HPMo@UiO-66 (c) 和 HPMo@UiO-66-SO₃H (d) 的广角 XRD 谱图

Fig. 2 Wide-angle XRD patterns of HPMo (a), UiO-66 (b), HPMo@UiO-66 (c) and HPMo@UiO-66-SO₃H (d)

由图 1 可知,3 条曲线均在 $2\theta=7.4^\circ$ 和 8.3° 处出现衍射峰,对应于 UiO-66 的 (111) 和 (002) 晶面,说明 UiO-66、HPMo@UiO-66 和 HPMo@UiO-66-SO₃H 均具有 UiO-66 晶体结构;相较于 HPMo@UiO-66(图 1b),HPMo@UiO-66-SO₃H(图 1c)中 $2\theta=7.4^\circ$ 和 8.3° 处衍射峰强度均略下降,UiO-66 晶体结构略被破坏,初步说明可能负载了磺酸基^[19]。由图 2 可知,HPMo(图 2a)在 $2\theta=20.5^\circ$ 、 30.2° 、 31.4° 和 34.8° 处的衍射峰对应于 HPMo 的 Keggin 结构特征峰,说明 HPMo 具有较高结晶度,HPMo@UiO-66(图 2c)未出现上述特征峰,表明 HPMo 在 HPMo@UiO-66 中未发生团聚具有良好的分散性,这将有利于反应原料与活性位点间的充分接触^[20];UiO-66(图 2b)和 HPMo@UiO-66(图 2c)均在 $2\theta=11.1^\circ$ 、 14.2° 、 17.1° 、 22.3° 、 25.7° 、 31.1° 和 33.1° 处存在衍射峰,对应于 UiO-66 的 (113)、(004)、(024)、(115)、(224)、(046) 和 (137) 晶面,进一步确定 UiO-66 和 HPMo@UiO-66 具有 UiO-66 晶体结构^[5];HPMo@UiO-66-SO₃H(图 2d)中的衍射峰近乎全部消失,可能归因于负载磺酸基过程中所用 H₂SO₄ 对 HPMo@UiO-66 的刻蚀作用,结合 HPMo@UiO-66-SO₃H 的小角 XRD 结果可知,尽管部分结构遭到破坏,但 HPMo@UiO-66-SO₃H 仍为 UiO-66 晶体结构^[21]。可见,HPMo@UiO-66-SO₃H 具有 UiO-66 晶体结构,且可能存在 HPMo 的均匀分布及磺酸基的成功负载。

2.1.2 FTIR 分析

图 3 为 HPMo、HPMo@UiO-66、HPMo@UiO-66-SH 和 HPMo@UiO-66-SO₃H 的 FTIR 谱图。

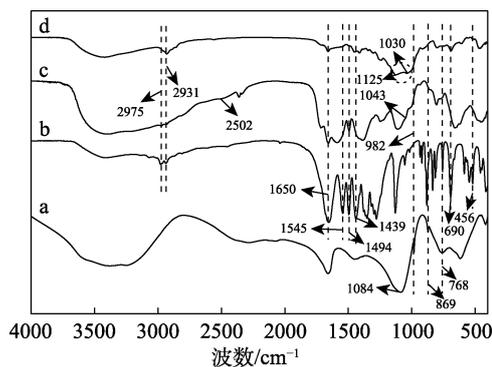


图 3 HPMo (a)、HPMo@UiO-66 (b)、HPMo@UiO-66-SH (c) 和 HPMo@UiO-66-SO₃H (d) 的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of HPMo (a), HPMo@UiO-66 (b), HPMo@UiO-66-SH (c) and HPMo@UiO-66-SO₃H (d)

由图 3 可知,HPMo(图 3a)在 1084、982、869 和 768 cm^{-1} 处吸收峰分别归属于 HPMo 的 Keggin 结构中四面体 P—O_a 的拉伸振动、Mo—O_d 的伸缩振

动、Mo—O_b—Mo 桥联 O 原子的弯曲振动和 Mo—O_c—Mo 拐角 O 原子的弯曲振动^[22]; HPMo@UiO-66 (图 3b)除具有 HPMo 的特征峰外,在 2931、1650 和 1439 cm⁻¹处存在对应于羧基中 O—H、C=O 和 C—O 伸缩振动的吸收峰,在 2975 cm⁻¹处存在对应于芳环中 C—H 伸缩振动的弱吸收峰,在 1545 和 1494 cm⁻¹处存在对应于 C=C 骨架振动的吸收峰,在 690 和 456 cm⁻¹处存在对应于 Zr 团簇中 Zr—O 和 Zr—O—OH 伸缩振动的吸收峰^[23],以上结果说明 HPMo@UiO-66 具有 HPMo 和 UiO-66 结构;相较于 HPMo@UiO-66, HPMo@UiO-66-SH (图 3c)在 2502 和 1043 cm⁻¹处出现了对应于 C—S—H 伸缩振动和 Si—O—C 拉伸振动的吸收峰,说明 HPMo@UiO-66 表面被成功甲硅烷基化;相较于 HPMo@UiO-66-SH, HPMo@UiO-66-SO₃H (图 3d)在 1125 和 1030 cm⁻¹处出现了对应于 S—O 伸缩振动和 O=S=O 对称伸缩振动的特征峰,且巯基在 2502 cm⁻¹处对应的吸收峰完全消失,表明 HPMo@UiO-66-SH 中巯基被全部氧化为磺酸基,进一步说明 HPMo@UiO-66-SO₃H 中磺酸基的负载^[19]。因此,FTIR 结果进一步说明 HPMo@UiO-66-SO₃H 具有 UiO-66 结构,且含有 HPMo 和磺酸基,二者均能够促进酯交换反应进程^[5]。

2.1.3 SEM 分析

图 4 是 UiO-66、HPMo@UiO-66 和 HPMo@UiO-66-SO₃H 的 SEM 图。

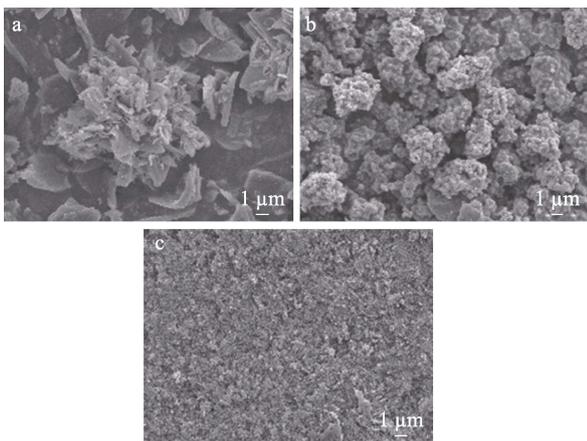


图 4 UiO-66 (a)、HPMo@UiO-66 (b) 和 HPMo@UiO-66-SO₃H (c) 的 SEM 图
Fig. 4 SEM images of UiO-66 (a), HPMo@UiO-66 (b) and HPMo@UiO-66-SO₃H (c)

由图 4 可知,UiO-66 形貌不规则(图 4a),可能归因于 Zr 团簇和 1,2,4,5-苯四甲酸所形成的团聚体结晶过快^[24]; HPMo@UiO-66 分散性较好且结晶度略有下降(图 4b),可能归因于 HPMo 促进 1,2,4,5-苯四甲酸发生质子化导致 UiO-66 结晶速度减缓^[25],

说明 HPMo 的成功负载;HPMo@UiO-66-SO₃H 表面因部分晶体结构被 H₂SO₄ 腐蚀而趋于粗糙(图 4c)^[21]。可见,SEM 结果与 XRD 和 FTIR 结果保持一致,进一步佐证 HPMo@UiO-66-SO₃H 含有 HPMo 和磺酸基活性组分。

2.1.4 XPS 分析

图 5 和图 6 分别是 HPMo@UiO-66-SO₃H 的 XPS 全扫描谱图,及 Zr 3d 和 S 2p 的 XPS 谱图。

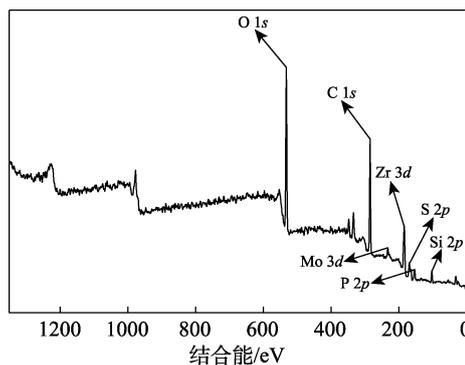


图 5 HPMo@UiO-66-SO₃H 的 XPS 全谱
Fig. 5 XPS full spectrum of HPMo@UiO-66-SO₃H

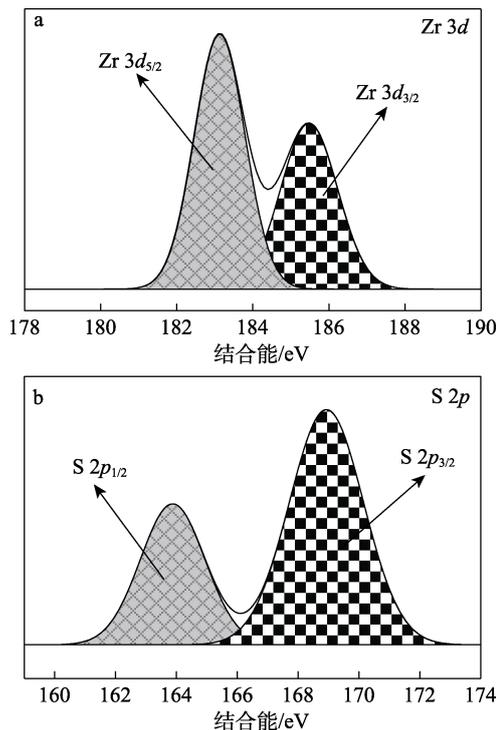


图 6 HPMo@UiO-66-SO₃H 中 Zr 3d (a) 和 S 2p (b) 的 XPS 谱图
Fig. 6 Zr 3d (a) and S 2p (b) XPS spectra of HPMo@UiO-66-SO₃H

由图 5 可知,HPMo@UiO-66-SO₃H 主要由 Mo、P、Si、Zr、S、O 和 C 组成;由图 6 可知,Zr 3d 的 XPS 谱图中存在分别归属于 Zr—O 键的 185.8 eV 处 Zr 3d_{3/2} 和 183.4 eV 处 Zr 3d_{5/2} 特征峰,S 2p 的 XPS

谱图中存在分别归属于 O=S=O 和 C—S 键的 168.5 eV 处 S 2p_{3/2} 和 164.1 eV 处 S 2p_{1/2} 特征峰, 与 FTIR 结果保持一致。因此, XPS 结果进一步证实 HPMo@UiO-66-SO₃H 中大量 HPMo 和磺酸基活性组分的存在^[26], 这将有利于协同促进酯交换制备中碳链结构磷脂。

2.1.5 EDS 元素分析

图 7 是 HPMo@UiO-66-SO₃H 的 EDS 谱图, 表 2 是 HPMo@UiO-66-SO₃H 的 EDS 定量分析表。

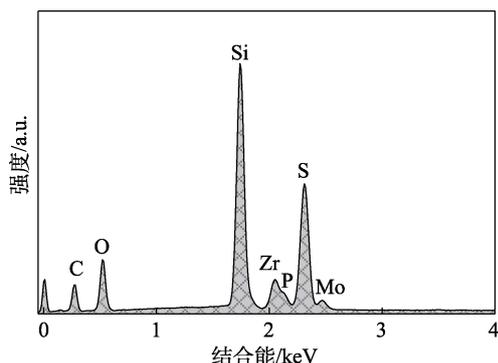


图 7 HPMo@UiO-66-SO₃H 的 EDS 谱图

Fig. 7 EDS spectrum of HPMo@UiO-66-SO₃H

表 2 HPMo@UiO-66-SO₃H 的 EDS 定量分析结果

Table 2 Quantitative results of EDS analysis for HPMo@UiO-66-SO₃H

元素	质量分数/%	摩尔分数/%
Zr	8.50	1.64
Mo	1.04	0.19
S	13.71	7.53
$n(S) : n(Mo) = 39.63 : 1$		
$n(Zr) : n(Mo) = 8.63 : 1$		

由图 7 可知, HPMo@UiO-66-SO₃H 中含有 Zr、Si、S、Mo、P、O 和 C, 从元素组成可说明该材料的成功制备。由图 7 还可知, HPMo@UiO-66-SO₃H 中 Zr 的存在说明其具有 UiO-66 结构, Si 和 S 的存在证明其表面成功负载了磺酸基^[16], Mo 和 P 的存在说明其包覆了 HPMo。由表 2 可知, 由 EDS 半定量分析结果可计算出 HPMo@UiO-66-SO₃H 表面 S 与 Mo 的物质的量比为 39.63 : 1, S 与 Mo 的主要来源为磺酸基和 HPMo 组分, 说明 HPMo@UiO-66-SO₃H 表面负载了大量的磺酸基; 结合 S 2p 的 XPS 谱图在 168.5 eV 处存在单峰, 说明 HPMo@UiO-66-SO₃H 中所有的 S 均存在于磺酸基^[26], 说明 S 负载量等同于磺酸基负载量, 因而由式 (1) 可推算出磺酸基负载量约为 4.275 mmol/g。HPMo@UiO-66-SO₃H 表面检测的少量 Mo 来自 UiO-66 结构被破坏裸露的 HPMo, Zr 与 Mo 的物质的量比由理论值 (1 : 3.30) 大幅度增至实测值 (8.63 : 1) (表 2) 说明大部

分 HPMo 因 UiO-66 的包覆难以检测, 进而辅证 HPMo@UiO-66-SO₃H 中包覆了大量的 HPMo。综上所述结果证实, HPMo@UiO-66-SO₃H 中含有大量可提供活性位点的磺酸基和 HPMo, 二者具备促进酯交换制备结构磷脂反应的可能性^[5]。

2.1.6 N₂ 吸附-脱附分析

UiO-66、HPMo@UiO-66 和 HPMo@UiO-66-SO₃H 的 N₂ 吸附-脱附等温线见图 8, 其质构特性见表 3。

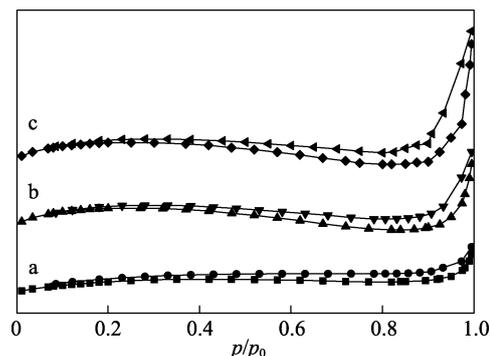


图 8 UiO-66 (a)、HPMo@UiO-66 (b) 和 HPMo@UiO-66-SO₃H (c) 的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 8 N₂ adsorption-desorption isotherms of UiO-66 (a), HPMo@UiO-66 (b) and HPMo@UiO-66-SO₃H (c)

表 3 UiO-66、HPMo@UiO-66 和 HPMo@UiO-66-SO₃H 的质构特性

Table 3 Textural properties of UiO-66, HPMo@UiO-66 and HPMo@UiO-66-SO₃H

样品	比表面积/ (m ² /g)	孔体积/ (cm ³ /g)	孔径/ nm
UiO-66	847.67	1.88	3.81
HPMo@UiO-66	421.72	0.54	3.35
HPMo@UiO-66-SO ₃ H	360.45	0.48	3.21

由图 8 可知, 根据 IUPAC 分类, UiO-66、HPMo@UiO-66 和 HPMo@UiO-66-SO₃H 的等温线均可归类为 IV 型等温线, 呈现 H1 滞后环, 说明 3 种材料均具备介孔结构, 该结构有利于反应中原料与活性位点的充分接触。由表 3 可知, UiO-66 的比表面积、孔体积和孔径分别为 847.67 m²/g、1.88 cm³/g 和 3.81 nm; 相较于 UiO-66, HPMo@UiO-66 的比表面积、孔体积和孔径均大幅度减小, 这主要是由于在 UiO-66 负载 HPMo 过程中, UiO-66 部分孔道被 HPMo 占据所致; 相较于 HPMo@UiO-66, HPMo@UiO-66-SO₃H 的比表面积、孔体积和孔径则分别进一步降至 360.45 m²/g、0.48 cm³/g 和 3.21 nm, 归因于磺酸基在 HPMo@UiO-66 骨架结构上的大量接枝^[16]。可见, 上述结果进一步从质构特性角度佐证 HPMo@UiO-66-SO₃H 中磺酸基和 HPMo 活性组分的存在; 且 HPMo@UiO-66-SO₃H 的介孔及高比表面积等结构特点也会促进酯交换制备中碳链结构

磷脂的高效进行^[27]。

2.1.7 TG-DTG 分析

图 9 是 HPMo@UiO-66-SO₃H 的 TG-DTG 曲线。

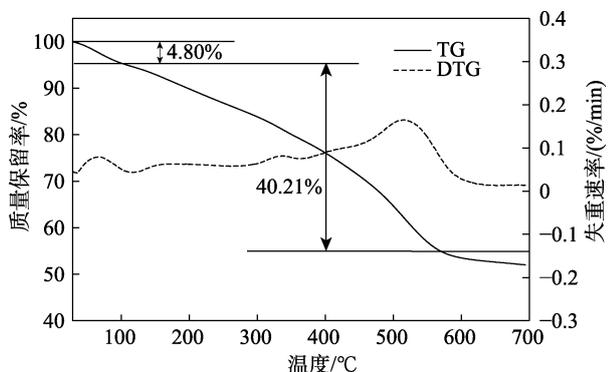


图 9 HPMo@UiO-66-SO₃H 的 TG-DTG 曲线
Fig. 9 TG-DTG curves of HPMo@UiO-66-SO₃H

由图 9 可知, HPMo@UiO-66-SO₃H 在 100 °C 以下的失重率为 4.80%, 对应材料表面物理吸附水的损失; 在 100~590 °C 失重速率加快, 总失重率达 40.21%, 为材料表面磺酸基的分解和 UiO-66 结构的破坏导致的失重。可见, 在低于 100 °C 的反应体系中, HPMo@UiO-66-SO₃H 具有较高的热稳定性, 结合大豆卵磷脂原料的高温不稳定性、结构磷脂的合成温度一般低于 80 °C, 预测 HPMo@UiO-66-SO₃H 在中碳链结构磷脂的工业生产中将具有重要的应用价值^[28]。

2.2 反应条件的优化

将 HPMo@UiO-66-SO₃H 用于大豆卵磷脂与中碳链脂肪酸间酯交换制备中碳链结构磷脂的反应中, 采用正交实验优化反应条件, 并将最优反应条件用于后续系列研究。设计正交实验, 主要因素设置如下: A HPMo@UiO-66-SO₃H 含量 (以大豆卵磷脂、C8 : 0 和 C10 : 0 总质量为基准, 下同)、B [m (大豆卵磷脂) : m (C8 : 0) : m (C10 : 0)], C 反应温度和 D 反应时间, 每个因素选择 3 个水平^[29], 并以 C8 : 0 和 C10 : 0 的接入率为考察指标, 如表 4 所示。基于因素和水平及不考虑因素交互作用的前提下, 选择 L₉ (3⁴) 型正交表, 结果如表 5 所示。

表 4 正交实验的操作变量及其水平选择

Table 4 Orthogonal experimental operating variables and selection of their levels

水平	操作变量			
	A HPMo@UiO-66-SO ₃ H 含量/%	B m (大豆卵磷脂) : m (C8 : 0) : m (C10 : 0)	C 反应温度/°C	D 反应时间/h
1	3	1 : 6 : 6	30	3
2	4	1 : 8 : 8	40	4
3	5	1 : 10 : 10	50	5

表 5 L₉ (3⁴) 正交实验结果

Table 5 Results of orthogonal experiment L₉ (3⁴)

实验组	操作变量				接入率/%		
	A	B	C	D	C8 : 0	C10 : 0	中碳链脂肪酸
1	1	1	1	1	31.64	36.98	68.62
2	1	2	2	2	36.55	40.44	76.99
3	1	3	3	3	38.07	45.63	83.70
4	2	1	2	3	31.96	40.68	72.65
5	2	2	3	1	39.98	40.01	79.99
6	2	3	1	2	41.90	46.08	87.98
7	3	1	3	2	37.11	41.84	78.95
8	3	2	1	3	40.25	44.63	84.88
9	3	3	2	1	43.02	49.50	92.52

对正交实验结果进行分析, 如表 6 所示。从表 6 可以看出, 由 R 值可知, 各因素对酯交换反应影响程度的排列顺序为 B>A>D>C, 因而得到如下优化反应条件: HPMo@UiO-66-SO₃H 含量为 5%, m (大豆卵磷脂) : m (C8 : 0) : m (C10 : 0) = 1 : 10 : 10, 反应温度为 50 °C, 反应时间为 4 h。

表 6 L₉ (3⁴) 正交实验的结果分析

Table 6 Results analysis of orthogonal experiment L₉ (3⁴)

	C8 : 0			
	A	B	C	D
K ₁	106.26	100.71	113.79	114.64
K ₂	113.84	116.78	111.53	115.56
K ₃	120.38	122.99	115.16	110.28
k ₁	35.42	33.57	37.93	38.21
k ₂	37.95	38.93	37.18	38.52
k ₃	40.13	41.00	38.39	36.76
极差 R	4.71	7.43	1.21	1.76
	C10 : 0			
	A	B	C	D
K ₁	122.55	119.00	127.69	125.99
K ₂	126.27	124.58	130.62	127.86
K ₃	135.47	140.71	127.48	130.44
k ₁	40.85	39.67	42.57	42.00
k ₂	42.09	41.53	43.54	42.62
k ₃	45.16	46.91	42.50	43.48
极差 R	4.31	7.24	1.04	1.48
	中碳链脂肪酸			
	A	B	C	D
K ₁	228.81	219.72	241.48	240.63
K ₂	240.12	241.36	242.16	243.42
K ₃	255.85	263.70	242.64	240.73
k ₁	76.27	73.24	80.49	80.21
k ₂	80.04	80.45	80.72	81.14
k ₃	85.28	87.90	80.88	80.24
极差 R	9.01	14.66	0.39	0.93

注: K 为因素在水平实验中指标值之和; k 为 K 的平均值, k_n = K_n/3, n = 1、2、3; R 为指标变量随因素和水平变化的最大依存程度, R = k_{最大值} - k_{最小值}。

在优化反应条件下, 将 HPMo@UiO-66-SO₃H 用于合成中碳链结构磷脂, 发现目标产物中 C8:0 和 C10:0 的接入率分别可达 44.21% 和 50.10%, 即中碳链脂肪酸接入率可高达 94.31%。此外, 进一步对该产物的总脂肪酸组成进行分析, 结果如表 7 所示。从表 7 可以看出, 与表 1 相比, 目标产物中主要脂肪酸变为 C8:0 和 C10:0, 说明 HPMo@UiO-66-SO₃H 能促进中碳链结构磷脂的高效合成; 产物中不饱和键含量的大幅下降使其具有良好的氧化稳定性, 这将拓宽磷脂的应用领域。

表 7 中碳链结构磷脂产物的总脂肪酸组成

Table 7 Total fatty acid composition of medium-chain structured phospholipid products

	脂肪酸种类					
	C8:0	C10:0	棕榈酸	硬脂酸	油酸	亚油酸
摩尔分数/%	44.21	50.10	1.21	0.57	0.44	3.47

2.3 材料的活性比较

为进一步探究 HPMo@UiO-66-SO₃H 用于合成中碳链结构磷脂的活性组分, 在优化反应条件下, 对比研究了不加活性材料的空白实验以及 HPMo、UiO-66、HPMo@UiO-66、UiO-66-SO₃H 和 HPMo@UiO-66-SO₃H 的反应活性, 结果如表 8 所示。

表 8 不同材料的酯交换反应活性

Table 8 Transesterification activities of different materials

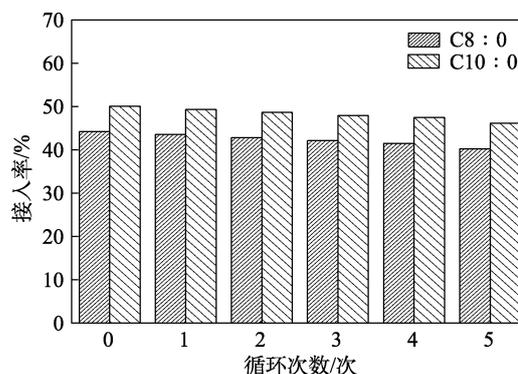
材料	接入率/%		
	C8:0	C10:0	中碳链脂肪酸
无	4.26	5.14	9.40
HPMo	44.94	51.88	96.82
UiO-66	27.98	35.23	63.21
HPMo@UiO-66	35.27	43.54	78.81
UiO-66-SO ₃ H	38.39	46.98	85.37
HPMo@UiO-66-SO ₃ H	44.21	50.10	94.31

由表 8 可知, 无活性材料促进下, 中碳链结构磷脂目标产物的合成效率很低; HPMo 促进下合成效率较高, 但应用性受限于其均相反应特性; 相较于 UiO-66、HPMo@UiO-66 或 UiO-66-SO₃H 促进下, 合成反应效率均有一定提高, 说明 HPMo 和磺酸基均为 HPMo@UiO-66-SO₃H 中的活性组分。值得注意的是, HPMo@UiO-66-SO₃H 促进下, 合成反应效率远超 HPMo@UiO-66 或 UiO-66-SO₃H, 说明 HPMo@UiO-66-SO₃H 中大量共存的 HPMo 和磺酸基活性组分以及两组分间的协同作用均可显著促进酯交换反应以高效合成中碳链结构磷脂, 该方法在结构磷脂制备中更具应用优势。

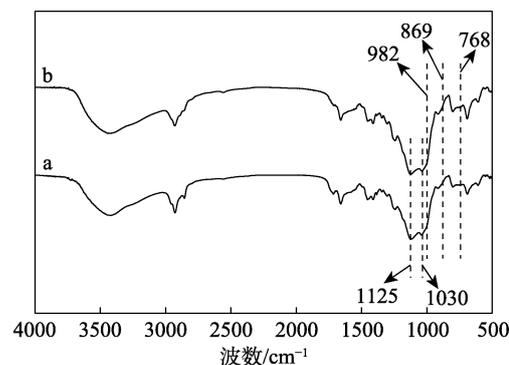
2.4 材料的循环利用性考察

在优化反应条件下, 进一步考察了酯交换反应

制备中碳链结构磷脂过程中 HPMo@UiO-66-SO₃H 的循环利用性, 结果如图 10 所示。由图 10 可知, 相较于新鲜材料, HPMo@UiO-66-SO₃H 在循环利用 5 次后仍具有良好的反应活性, 说明 HPMo@UiO-66-SO₃H 在中碳链结构磷脂合成反应中具有良好的稳定性和循环利用性, 在结构磷脂工业化生产中具备应用潜力。

图 10 HPMo@UiO-66-SO₃H 的循环性能Fig. 10 Recyclability of HPMo@UiO-66-SO₃H

HPMo@UiO-66-SO₃H 经 5 次循环实验后其活性略微下降, 可能归因于原料、产物等对其活性位点的部分占据或是 HPMo、磺酸基活性组分的脱落^[30], 为深入探究并确定原因, 对新制备和循环利用 5 次后回收的 HPMo@UiO-66-SO₃H 进行 FTIR 谱图对比分析, 如图 11 所示。

图 11 新制备(a)和 5 次循环利用后回收(b)HPMo@UiO-66-SO₃H 的 FTIR 谱图Fig. 11 FTIR spectra of HPMo@UiO-66-SO₃H freshly prepared (a) and recovered after 5 times recycling (b)

由图 11 可知, 回收的 HPMo@UiO-66-SO₃H 中, HPMo 的特征吸收峰 (982、869 和 768 cm⁻¹) 及磺酸基的特征吸收峰 (1125 和 1030 cm⁻¹) 强度均无减弱, 说明回收 HPMo@UiO-66-SO₃H 较好地保留了活性组分, 仍可促进中碳链结构磷脂的高效合成。可见, HPMo@UiO-66-SO₃H 经 5 次循环实验后活性略降, 归因于其部分活性位点被占据或遮掩^[31]。

2.5 反应机理的推测

图 12 是围绕 HPMo@UiO-66-SO₃H 中 HPMo 和磺酸基两种活性组分进行的反应机理推测 (R₁、R₂=C15 或 C17 烃基, R₃=C7 或 C9 烃基)。机理推测如下: (1) HPMo@UiO-66-SO₃H 中 HPMo 作为活性组分。首先, Mo 原子与羧酸分子中羰基 O 原子结合, 经电子转移、羰基 C=O 断裂形成 C—O 和 Mo—O 生成 C⁺; 原料磷脂分子中酯基单键中 O 原子亲核再进攻 C⁺生成中间过渡态 I; 然后, 原酯基经电子转移和 C—O 键断裂形成羰基 C⁺、原羧基经电子转移和 C—OH 键断裂形成 OH⁻, 羰基

C⁺与 OH⁻结合为 C—O 键进而生成 R₁COOH 并脱离, 同时生成中间过渡态 II; 最后, 经电子转移、Mo—O 键断裂, 产物磷脂从 HPMo@UiO-66-SO₃H 上脱离, HPMo@UiO-66-SO₃H 可用于循环反应^[32]。(2) HPMo@UiO-66-SO₃H 中磺酸基作为活性组分。首先, 磺酸基先离解出 H⁺, 经羧基质子化作用生成 C⁺; 然后, 中间过渡态 i 和 ii 的生成、R₁COOH 的脱离历程与推测 (1) 相同; 最后, 中间过渡态 ii 脱离 H⁺生成磷脂产物, H⁺迁移到 HPMo@UiO-66-SO₃H 结构进而用于循环反应^[33]。

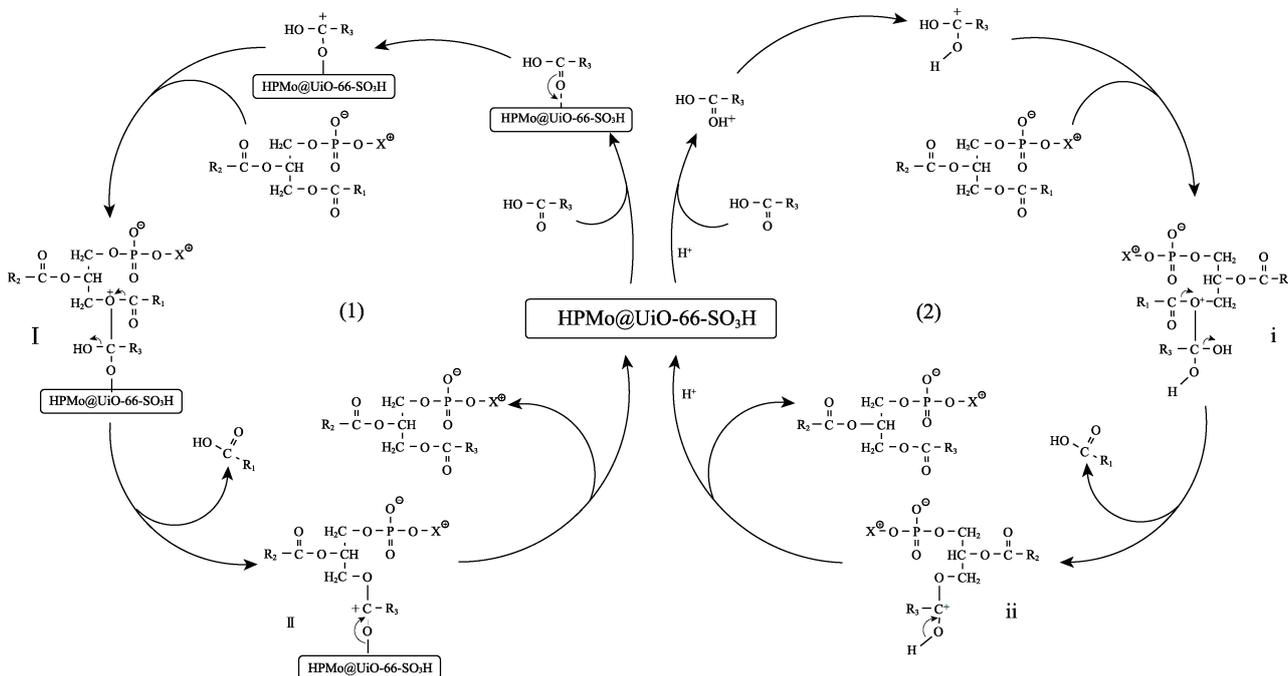


图 12 HPMo@UiO-66-SO₃H 用于合成中碳链结构磷脂的可能机理

Fig. 12 Proposed mechanism of medium-chain structured phospholipid synthesis using HPMo@UiO-66-SO₃H

3 结论

(1) 通过原位合成法及接枝共聚法制备 HPMo@UiO-66-SO₃H, 通过 XRD、SEM、EDS 和 XPS 等进行结构表征。结果表明, HPMo@UiO-66-SO₃H 具有高比表面积和介孔结构特点, 含有大量活性组分, 组分间的协同作用可极大促进酯交换反应进程。

(2) 将 HPMo@UiO-66-SO₃H 用于酯交换制备中碳链结构磷脂反应中发现, 当 HPMo@UiO-66-SO₃H 含量为 5%、m(大豆卵磷脂): m(C8:0): m(C10:0)=1:10:10、反应温度为 50 °C 及反应时间为 4 h 时, 目标产物中 C8:0 和 C10:0 的接入率分别为 44.21%和 50.10%, 对应中碳链脂肪酸接入率可高达 94.31%。此外, HPMo@UiO-66-SO₃H

还具有良好的热稳定性和循环利用性。因而, HPMo@UiO-66-SO₃H 可实现绿色、经济、高效制备中碳链结构磷脂, 将在结构磷脂工业生产中具有一定应用潜力。

(3) 对 HPMo@UiO-66-SO₃H 促进酯交换制备中碳链结构磷脂的可能反应机理进行推测, 将为结构磷脂的合成机理研究及制备技术研发提供一定理论参考。

参考文献:

[1] CONG W J, NANDA S, LI H, *et al.* Metal-organic framework-based functional catalytic materials for biodiesel production: A review[J]. Green Chemistry, 2021, 23(7): 2595-2618.
 [2] LI M H, LIU Y B, LI F, *et al.* Defect-rich hierarchical porous UiO-66(Zr) for tunable phosphate removal[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(19): 13209-13218.
 [3] MARU K, KALLA S, JANGIR R. MOF/POM hybrids as catalysts

- for organic transformations[J]. Dalton Transactions, 2022, 51(32): 11952-11986.
- [4] ZAILAN Z, TAHIR M, JUSOH M, *et al.* A review of sulfonic group bearing porous carbon catalyst for biodiesel production[J]. Renewable Energy, 2021, 175:430-452.
- [5] XIE W L, WAN F. Immobilization of polyoxometalate-based sulfonated ionic liquids on UiO-66-2COOH metal-organic frameworks for biodiesel production *via* one-pot transesterification-esterification of acidic vegetable oils[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 365: 40-50.
- [6] SUN N, CHEN J, WANG D, *et al.* Advance in food-derived phospholipids: Sources, molecular species and structure as well as their biological activities[J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 80: 199-211.
- [7] CHUNG C, KOO C K W, SHER A, *et al.* Modulation of caseinate-stabilized model oil-in-water emulsions with soy lecithin[J]. Food Research International, 2019, 122: 361-370.
- [8] ZHANG J H (张江华), WANG T (王婷), YAO J S (姚佳杉), *et al.* Preparation and properties of short carbon chain phospholipids catalyzed by Zn-Fe₃O₄@SiO₂[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(5):1113-1122.
- [9] LI J L, NAN J, WU H S, *et al.* Middle purity soy lecithin is appropriate for food grade nanoliposome: Preparation, characterization, antioxidant and anti-inflammatory ability[J]. Food Chemistry, 2022, 389: 132931.
- [10] CHENG K (程珂), ZHANG J H (张江华), ZHANG W (张伟), *et al.* Production of structured phospholipids rich in short-chain fatty acids catalyzed by SO₃H-functionalized carbon/silica materials[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(8): 1667-1672.
- [11] CHENG K, ZHANG J H, YANG S S, *et al.* Acidolysis of phospholipids with medium-chain fatty acids over M-SBA-15 (M = Zn, Al) silicas as efficient solid catalysts[J]. Journal of Food Science and Food Agriculture, 2022, 102(11): 4714-4723.
- [12] OCHOA A A, HERNÁNDEZ-BECERRA J A, CAVAZOS-GARDUÑO A, *et al.* Phosphatidylcholine enrichment with medium chain fatty acids by immobilized phospholipase A1-catalyzed acidolysis[J]. Biotechnology Progress, 2013, 29(1): 230-236.
- [13] ESTIASIH T, MARIANTY R, AHMADI K. Characteristics and emulsifying properties of structured phospholipids from palm pressed fiber and omega-3 fatty acid concentrates from by-products of fish processing by enzymatic acidolysis[J]. Journal of Food Science and Technology, 2021, 58(10): 3689-3700.
- [14] ANG X, CHEN H, XIANG J Q, *et al.* Preparation and functionality of lipase-catalysed structured phospholipid-A review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 88: 373-383.
- [15] ZHANG Q Y, LUO Q Z, WU Y P, *et al.* Construction of a Keggin heteropolyacid/Ni-MOF catalyst for esterification of fatty acids[J]. RSC Advances, 2021, 11(53): 33416-33424.
- [16] TAHIR Z, ASLAM M, GILANI M A, *et al.* —SO₃H functionalized UiO-66 nanocrystals in polysulfone based mixed matrix membranes: Synthesis and application for efficient CO₂ capture[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 224: 524-533.
- [17] GUL S, AHMAD Z, ASMA M, *et al.* Effective adsorption of cadmium and lead using SO₃H-functionalized Zr-MOFs membrane in aqueous medium[J]. Chemosphere, 2022, 307: 135633.
- [18] ZHANG J H, CHENG K, LI H Y, *et al.* Efficient synthesis of structured phospholipids containing short-chain fatty acids over a sulfonated Zn-SBA-15 catalyst[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(44): 12444-12453.
- [19] OLORUNYOMI J F, LIU T, HO C K, *et al.* Imparting UiO-66 with fast cation exchange property *via* sulfonating organic linkers for selective adsorption[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 260: 118219.
- [20] XIE W L, WAN F. Biodiesel production from acidic oils using polyoxometalate-based sulfonated ionic liquids functionalized metal-organic frameworks[J]. Catalysis Letters, 2019, 149(10): 2916-2929.
- [21] SHI Q, WU Q, LI H S, *et al.* Enhanced catalytic performance of UiO-66 *via* a sulfuric acid post-synthetic modification strategy with partial etching[J]. Applied Catalysis A: General, 2020, 602: 117733.
- [22] WANG C, LI A R, MA Y L. Phosphomolybdic acid niched in the metal-organic framework UiO-66 with defects: An efficient and stable catalyst for oxidative desulfurization[J]. Fuel Processing Technology, 2021, 212: 106629.
- [23] YANG Z F (杨子飞), CAO Y (曹阳), LI J (李进). Synthesis and characterization of zirconium-based MOFs and catalytic preparation of biodiesel[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(2): 248-256.
- [24] ABOU-ELYAZED A S, YE G, SUN Y Y, *et al.* A series of UiO-66 (Zr)-structured materials with defects as heterogeneous catalysts for biodiesel production[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(48): 21961-21971.
- [25] CIRUJANO F G, DHAKSHINAMOORTHY A. Engineering of active sites in metal-organic frameworks for biodiesel production[J]. Advanced Sustainable Systems, 2021, 5(8): 2100101.
- [26] ZHANG Y L, ZHAO J J, WANG K, *et al.* Green synthesis of acid-base Bi-functional UiO-66-type metal-organic frameworks membranes supported on polyurethane foam for glucose conversion[J]. Chemistry Select, 2018, 3(32): 9378-9387.
- [27] GUO Y L, CAI Z X, XIE Y P, *et al.* Synthesis, physicochemical properties, and health aspects of structured lipids: A review[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food safety, 2020, 19(2): 759-800.
- [28] OSTOVAR S, SARAVANI H, RODRÍGUEZ-PADRÓN D. Versatile functionalized mesoporous Zr/SBA-15 for catalytic transfer hydrogenation and oxidation reactions[J]. Renewable Energy, 2021, 178: 1070-1083.
- [29] LAU P C, KWONG T L, YUNG K F. Manganese glycerolate catalyzed simultaneous esterification and transesterification: The kinetic and mechanistic study, and application in biodiesel and bio-lubricants synthesis[J]. Renewable Energy, 2022, 189: 549-558.
- [30] JIA J (贾进), CHENG L (程璐), ZHANG C (张澄), *et al.* One-pot catalytic preparation of 5-hydroxymethylfurfural from glucose on mesoporous niobium phosphate[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(2): 256-271.
- [31] ZHANG Q Y, YUE C Y, AO L F, *et al.* Facile one-pot synthesis of Cu-BTC metal-organic frameworks supported Keggin phosphomolybdic acid for esterification reactions[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2021, 43(24): 3320-3331.
- [32] XIE W L, WANG H. Synthesis of heterogenized polyoxometalate-based ionic liquids with brønsted-lewis acid sites: A magnetically recyclable catalyst for biodiesel production from low-quality oils[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020, 87: 162-172.
- [33] MASTERI-FARAHANI M, HOSSEINI M S, FOROUZESH FAR N. Propyl-SO₃H functionalized graphene oxide as multipurpose solid acid catalyst for biodiesel synthesis and acid-catalyzed esterification and acetalization reactions[J]. Renewable Energy, 2020, 151: 1092-1101.