



中国科学院兰州化学物理研究所

羰基合成与选择氧化国家重点实验室

State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation

兰州化物所 中科院首页

首页 | 实验室简介 | 实验室定位 | 科研方向 | 科研骨干 | 科研成果

当前位置: 首页 > 实验室动态

▶ 实验室组织

▶ 学术委员会

▶ 承担课题

▶ 科研设备

▶ 开放课题

▶ 《分子催化》杂志

▶ 均相催化专业委员会

▶ 人才招聘

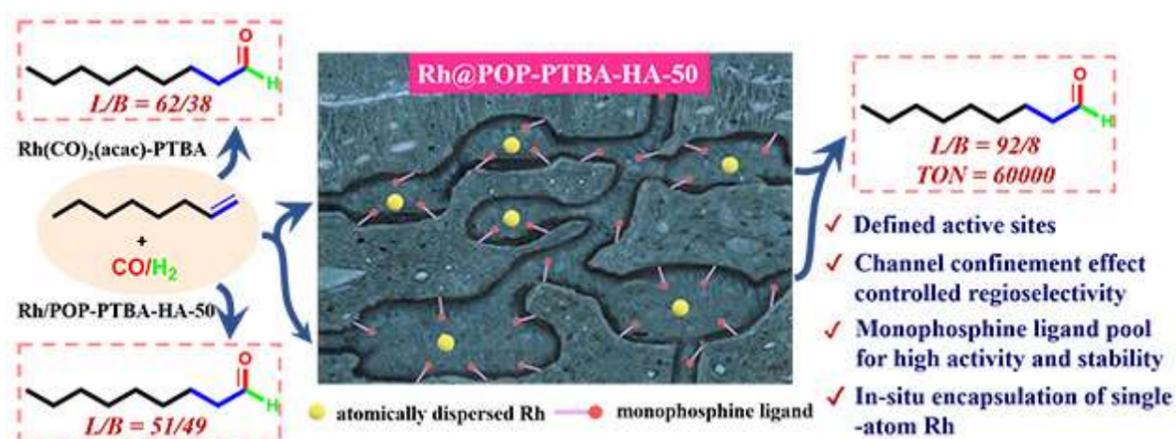
▶ 联系方式

烯烃区域选择性氢甲酰化反应研究取得新进展

日期: 2021-08-30 | | 【大 中 小】

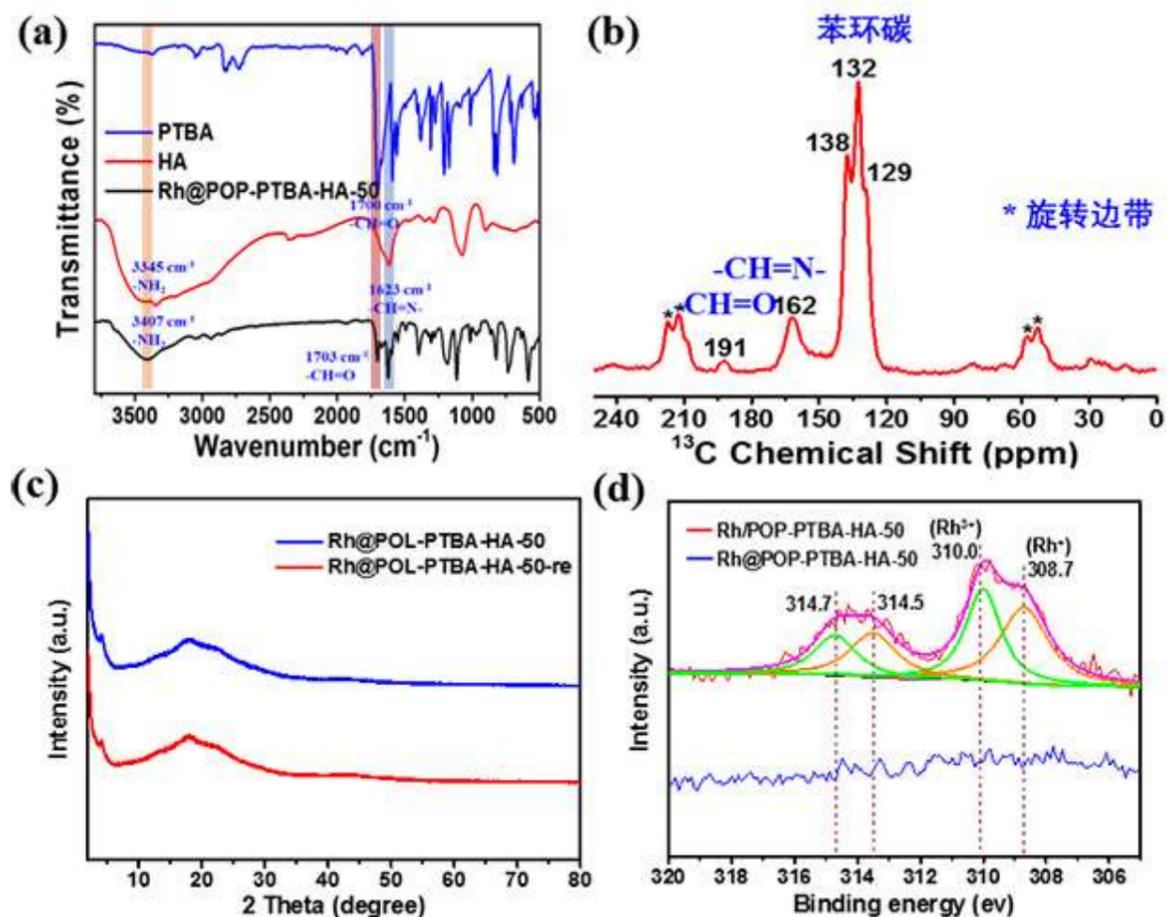
烯烃氢甲酰化反应是工业上规模最大的羰基化反应，能够以100%的原子利用率合成具有高附加值的醛类化合物，并且产物醛也可进一步转化为醇、羧酸、酯和脂肪胺等重要的大宗和精细化学品。在氢甲酰反应过程中会生成正构醛和异构醛，因此面临着区域选择性控制的挑战。虽然双膦多孔聚合物负载催化剂能够较好地控制烯烃氢甲酰化反应的区域选择性，但是合成步骤简单、成本较低的单膦多孔聚合物催化剂还未能实现烯烃氢甲酰化反应的区域选择性的控制。因此，针对烯烃氢甲酰化反应，开发具有高区域选择性兼具高活性以及高稳定性的单膦多孔聚合物催化剂具有重要的意义。

中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室均多相融合催化课题组长期致力于多相羰基化反应研究 (*Green Chem.*, **2018**, *20*, 3457; *Chin. J. Chem.*, **2019**, *37*, 139; *Green Chem.*, **2019**, *21*, 4040; *J. Mol. Catal., (China)* **2020**, *34*, 304; *Adv. Synth. Catal.*, **2020**, *362*, 2348)。最近，该课题组基于均多相融合催化理念，设计合成了单膦多孔聚合物封装单原子 Rh 催化剂，有效地解决了多相氢甲酰化反应区域选择性难题（正构醛选择性高达 92%）。同时该催化剂也展现出可与均相铑配合物媲美的催化活性（TON > 60000）以及良好的催化剂稳定性。



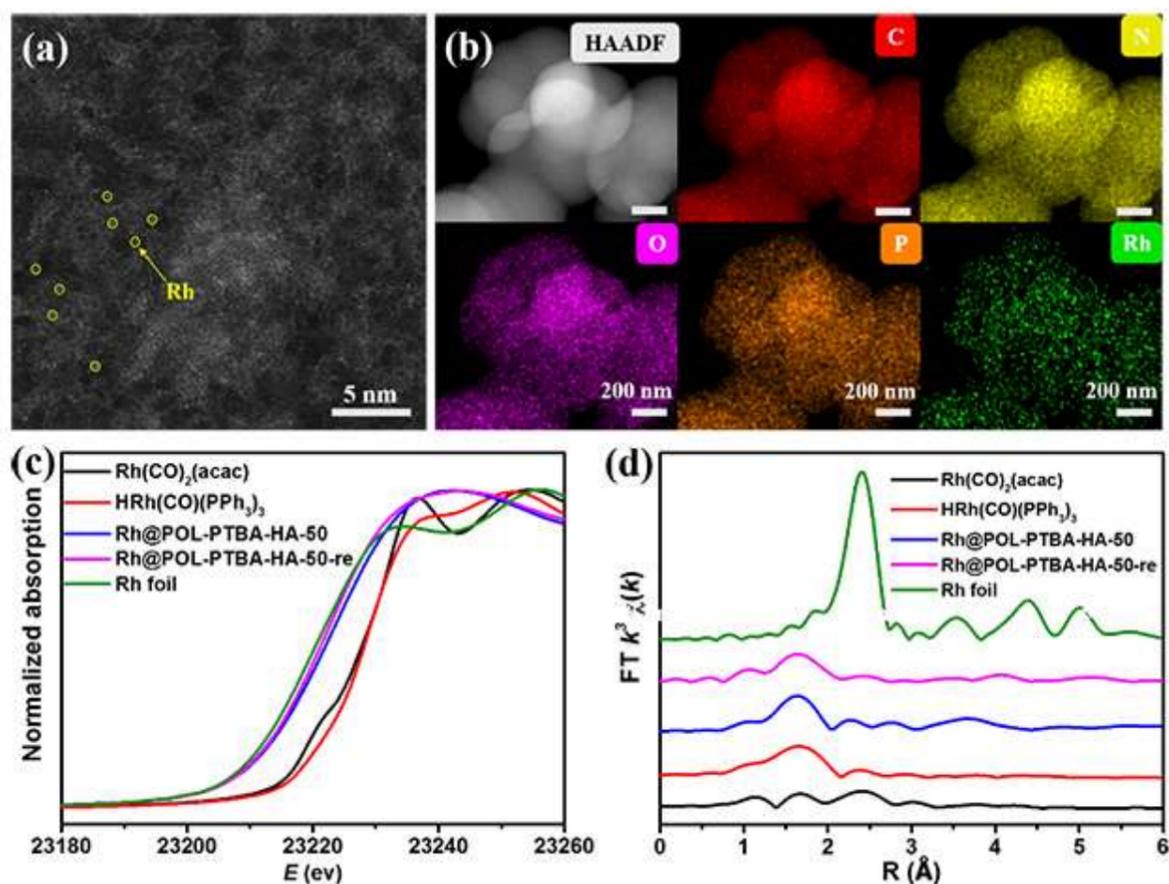
图一、基于单膦多孔聚合物封装单原子Rh催化剂的多相氢甲酰化反应研究

FT-IR、固态 ^{13}C 和 ^{31}P MAS NMR 显示催化材料中存在亚胺片段，结合 XRD 的表征结果，证实了单膦多孔聚合物的成功合成。XPS 表明单原子铑催化剂成功地封装于单膦多孔聚合物中。



图二、Rh@POP-PTBA-HA-50催化剂的表征图

Abreaction-corrected HAADF-STEM 和 XAFS 表征表明铑活性物种以单原子分散的形式存在于单膦多孔聚合物。对照试验表明相比聚合物负载 Rh 催化剂，聚合物封装 Rh 催化剂展现出更高的烯烃氢甲酰化反应区域选择性。实验和表征结果表明，该多相催化材料具有单原子铑催化剂封装于单膦多孔有机聚合物中的特点，通过聚合物的孔道限域效应可以较好地控制烯烃氢甲酰化反应的区域选择性。同时，由于活性金属铑与单膦多孔有机聚合物载体骨架中膦配体良好的多重配位作用，从而提高了催化剂的催化活性和稳定性。



图三、催化剂HAADF-STEM和XAFS表征图

上述研究为高选择性的多相催化剂的设计提供了思路，并促进了均多相融合催化理念的发展。

相关研究成果在线发表在 *Journal of Catalysis* (2021, 401, 321, DOI: 10.1016/j.jcat.2021.08.004)。赵康博士生和王红利副研究员为该论文的共同第一作者，崔新江研究员和石峰研究员为共同通讯作者。

以上工作得到了国家自然科学基金、国家重点研发计划、中科院青促会项目的大力支持。

