

当前位置： 首页 (../..)/>重要图片 (../)

唐智勇课题组在环氧化物环化制备碳酸酯研究方面取得进展

发布时间：2020-05-08

国家纳米科学中心特别研究助理张小飞博士在唐智勇研究员和李国栋研究员的指导下，在低温低压条件下催化转化制备环状碳酸酯方面取得进展。相关研究成果发表在Science Advances上，论文链接：<https://advances.sciencemag.org/content/6/17/eaaz4824/tab-article-info> (<https://advances.sciencemag.org/content/6/17/eaaz4824/tab-article-info>)。

将二氧化碳捕获可有效降低二氧化碳排放对环境带来的影响，进一步地，利用二氧化碳作为反应原料与环氧化物加成是一条经济绿色的反应路径，生成的环状碳酸酯在电解液、药物合成中均具有极大的应用价值。在工业生产中使用的均相催化剂具有后处理分离困难、转换效率低等缺点。近年来基于金属有机框架材料、共轭有机框架材料等非均相催化剂展现出了高效的催化效率和良好的稳定性。但一方面受制于孔道尺寸的限制，对于分子尺寸较大的环氧化物难以与活性中心接触，导致催化效果不理想，另一方面金属中心在骨架中配位趋于饱和，制约了其催化活性。单位点催化剂近年来得到了极大的关注，基于单位点催化剂用于环氧化物与二氧化碳环加成的研究也得到了一定程度上的发展，研究提升转化效率具有重要的科学意义和应用价值。

然而，调控单位点活性中心的氧化态则具有一定的挑战性，金属酞菁分子是一种常见的四配位的活性组分，基于金属酞菁构筑的聚合物材料由于过强的 π - π 层间相互作用，使得合成的聚合物往往是三维的块体材料，大部分活性位点未能参与催化转化，降低了催化剂的使用效率。与此同时，单位点活性中心所具有的路易斯酸性大小也成为了改善其活性的关键点，因此，唐智勇课题组选择了2, 5-二叔丁基-1, 4-对苯醌作为聚合物单元与四氨基酞菁钴反应构筑了DTBBQ-CMP共轭微孔聚合物（见图示），相比于对苯二甲醛，叔丁基的引入不仅有利于削弱层间相互作用，进而在超声辅助剥离的条件下制备超薄的二维纳米片材料，而且分子中二烯烃的结构通过聚合物链中的共轭效应则能够离域酞菁钴单元的钴中心电荷，增强其路易斯酸性。在25°C，常压条件下，经过48小时反应后，合成的二维超薄DTBBQ-CMP能够高效催化甲基环氧乙烷生成环状碳酸酯，达到了99 %的转化率，同时每摩尔催化剂单位活性中心上底物的转化数达到了2903。

该课题组制备的DTBBQ-CMP共轭微孔聚合物厚度仅有5 nm，结合理论计算优化得出了相应的模型，通过扫描电镜和透射电镜证实了超薄纳米片的成功合成。X-射线光电子能谱测试结果表明，DTBBQ-CMP中钴具有更高的正电性，Co 2p_{3/2}结合能和X射线吸收精细结构吸收谱结果显示了单原子位点Co均向高能量方向移动。进一步结合理论计算和对照实验证实，

DTBBQ-CMP中随着单位点氧化态的提升，能够降低反应决速步骤的能量，从而提升催化活性。原位同步辐射实验证实了在反应状态下DTBBQ-CMP能够与反应底物更加充分的接触，进而参与催化转化。

该研究通过选择具有位阻的聚合物单体，构筑了二维超薄的纳米片，实现了单位点电子态的有效调控，从分子层面上精准构筑和理解催化剂的活性与结构的构效关系，为后续设计研究挑战性的精细化学品的催化转化提供了启示。

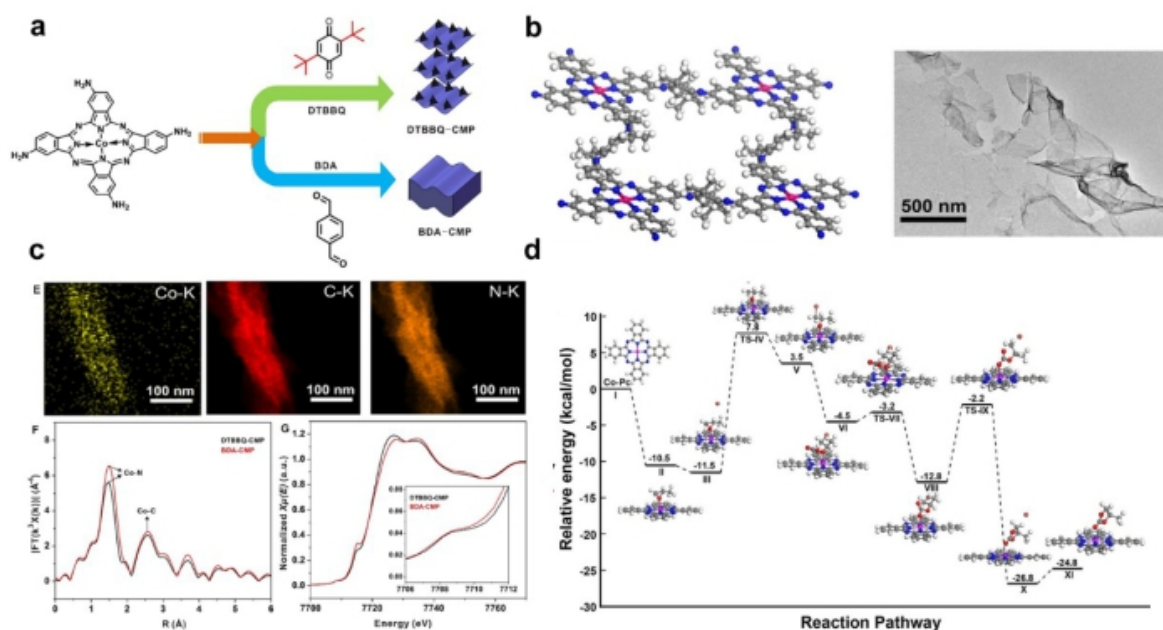


图: a) DTBBQ-CMP合成示意图; b) 酞菁钴单元结构、透射电镜图; c) DTBBQ-CMP元素分布和X射线吸收谱; d) 环氧化物环化反应理论计算机理图。

理事单位 (<http://www.nanoctr.cas.cn/lswd2017/>) |

机构设置 (<http://www.nanoctr.cas.cn/jgsz2017/>) |

挂靠单位 (<http://www.nanoctr.cas.cn/gkdw2017/>) |

博士后流动站 (<http://www.nanoctr.cas.cn/bshldz2017/>) |

招生咨询 (<http://edu.nanoctr.cas.cn/zsxx/dsjs/>) |

主任信箱 (<http://www.nanoctr.cas.cn/zrxx2017/>) |

违纪违法举报 (<http://www.nanoctr.cas.cn/xfjb/>) |

友情链接 (<http://www.nanoctr.cas.cn/xglj/yqlj2017/>)



(<http://www.cas.cn/>)

版权所有 © 2017-2018 国家纳米科学中心 京ICP备05064431号-1 (<https://beian.miit.gov.cn/>) 京
公网安备: 110402500013

地址: 北京市海淀区中关村北一条11号 邮编: 100190

电话: 010-62652116 传真: 010-62656765 Email: webmaster@nanoctr.cn

