

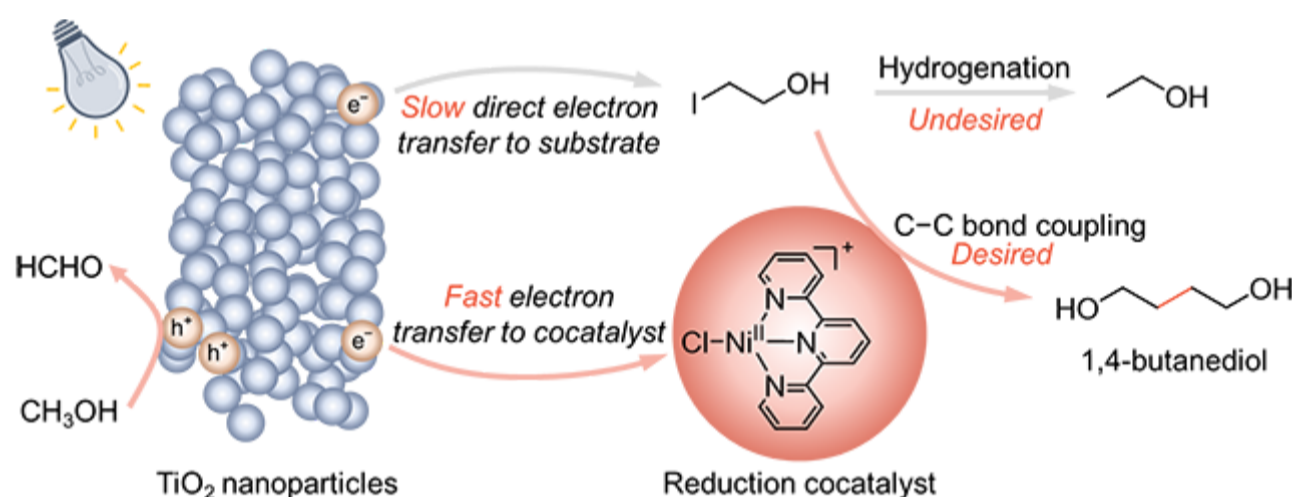
请输入关键字

[首页](#) (</>) > [新闻动态](#) (</>) > [科研进展](#) (</>)

## 我所实现Ni配合物和TiO<sub>2</sub>共催化2-碘乙醇选择性偶联制1,4-丁二醇

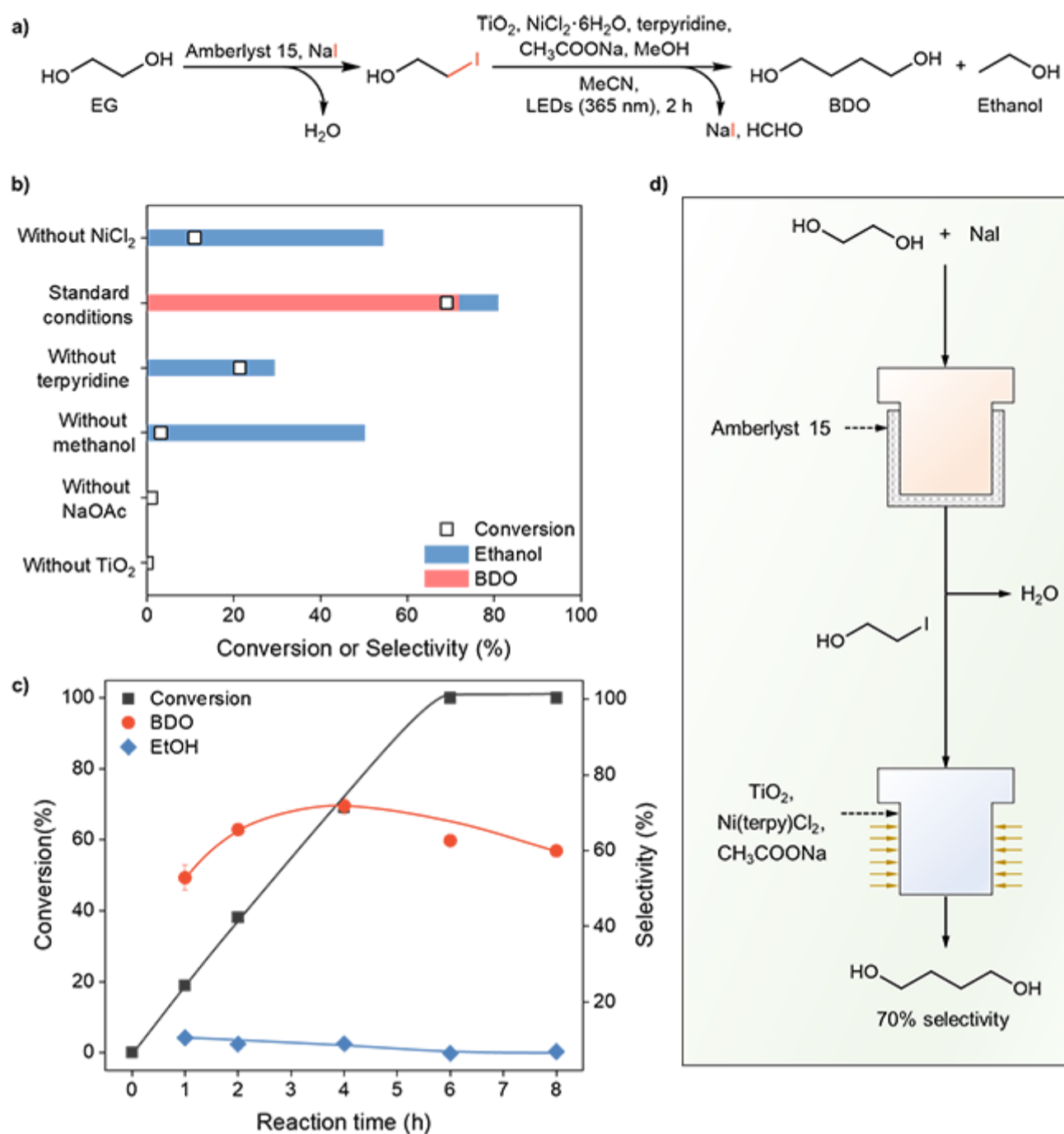
发布时间: 2023-06-29 | 供稿部门: DNL0603组 | [【放大】](#) | [【缩小】](#) | [【打印】](#) | [【关闭】](#)

近日, 我所生物能源化学品研究组 (DNL0603组) 王峰研究员、罗能超副研究员团队在光催化卤代醇偶联方面取得新进展。团队选用三联吡啶稳定的Ni配合物共催化剂快速提取TiO<sub>2</sub>中的光生电子, 并稳定β-羟乙基自由基中间体, 实现了光催化2-碘乙醇的选择性还原偶联到1,4-丁二醇 (BDO)。



由于可以产生氧化还原能力较强的光生载流子以及独特的自由基反应机制, 太阳能驱动的半导体光催化可以驱动热力学爬坡的C-C键偶联过程。BDO是一种重要的聚酯单体, 可以通过2-卤代乙醇还原偶联制得, 2-卤代乙醇则由常见的石油化工产品乙二醇卤化得来。将乙二醇卤代与C-C键偶联过程结合, 可以实现由乙二醇制备BDO。然而, 2-卤代乙醇的单电子还原电位非常负(-1.9 V vs NHE), 且接受电子的过程在动力学上较缓慢, 很少有半导体光催化剂能够满足该电位需求; 同时, 2-卤代乙醇还容易发生脱水和加氢等副反应。因此, 要实现光催化2-碘乙醇的还原偶联, 需要能够从半导体催化剂上快速提取电子并将电子转移到C-X键的还原共催化剂, 并且该共催化剂需要对β-羟乙基自由基中间体有一定的稳定作用。

Ni<sup>2+</sup>可以快速地从TiO<sub>2</sub>提取光生电子, 但易被还原为Ni纳米团簇沉积下来, 当与三联吡啶配位时, 形成了基于配体氧化还原对的还原过程, Ni共催化剂得以稳定。还原态的Ni配合物催化剂通过氧化加成还原2-碘乙醇的活性很高, 实现了电子从TiO<sub>2</sub>到2-碘乙醇的转移。同时, 三联吡啶配位的Ni催化剂具有独特的空间构型, 能够与β-羟乙基自由基中间体选择性相互作用, 抑制了其发生聚合、脱水和氢化等副反应。在Ni配合物催化剂和TiO<sub>2</sub>的共催化下, 2-碘乙醇光催化偶联制BDO的选择性可达72%。此外, 将该反应与乙二醇碘代结合, 可以实现乙二醇以70%选择性转化到BDO。该工作提出了一种需要高负电位光催化还原有机分子的策略。



相关工作以“Photocatalytic 2-Iodoethanol Coupling to Produce 1,4-Butanediol Mediated by TiO<sub>2</sub> and a Catalytic Nickel Complex”为题发表在《德国应用化学》(*Angewandte Chemie International Edition*)上。该工作共同第一作者是我所DNL0603组博士研究生任濮宁和郑州大学硕士研究生徐庆春。相关工作得到国家自然科学基金、中科院洁净能源创新研究院—榆林学院联合基金等项目的支持。(文/图 任濮宁、罗能超)

文章链接：<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202301668>  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202301668>。

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

地址：辽宁省大连市沙河口区中山路457号 邮编：116023  
 电话：+86-411-84379163 / 9198 传真：+86-411-84691570  
 邮件：[dicp@dicp.ac.cn](mailto:dicp@dicp.ac.cn)  
[\(mailto:dicp@dicp.ac.cn\)](mailto:dicp@dicp.ac.cn)



官方微信



化学之美



(<https://bszs.cas.ac.cn/>  
method=show)

