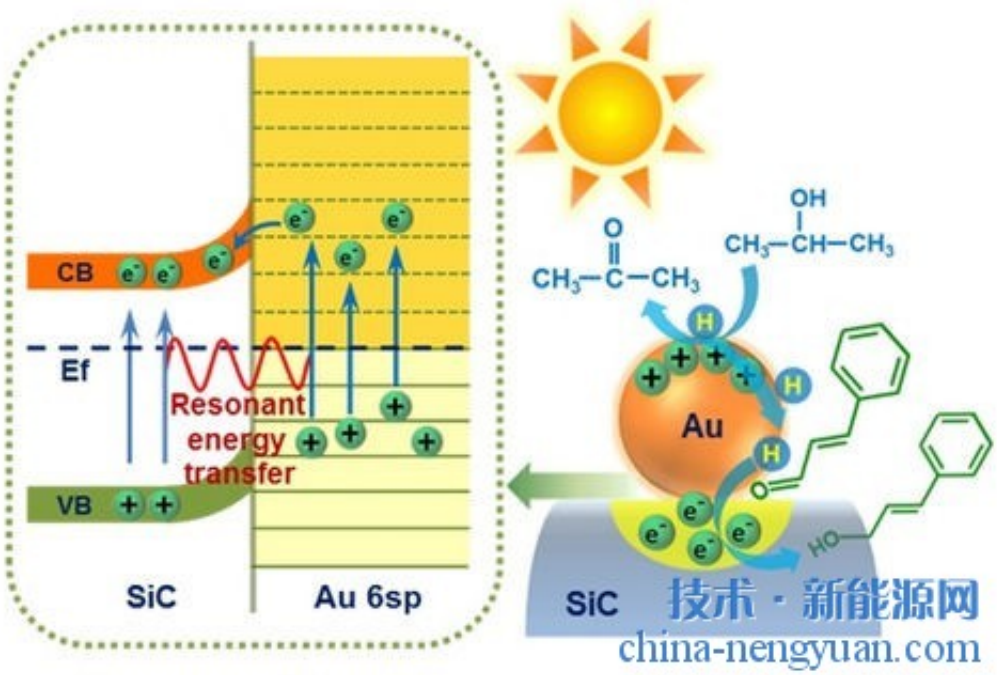
山西煤化所等在金属/碳化硅光催化有机合成研究中取得进展



中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室研究员郭向云带领的研究团队与美国伊利诺伊大学香槟分校教授杨宏合作，采用能够响应可见光的立方型高比表面积碳化硅（SiC）为载体，利用金（Au）纳米颗粒的表面等离子体共振效应，设计出新型Au/SiC光催化体系，在室温常压和可见光照的条件下，成功实现α,β-不饱和醛选择性加氢生成α,β-不饱和醇，相关工作近期在《美国化学会志》（J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 9361-9364）发表。

α,β-不饱和醇是药物、香料及其它精细化工产品生产中的重要原料和反应中间体，在有机合成中有着广泛的应用。α,β-不饱和醛的选择性加氢是制备α,β-不饱和醇的有效途径之一。但是，在α,β-不饱和醛类分子中同时存在C=C键和C=O键，前者的键能小于后者，其加氢在热力学上更有利，因此加氢形成不饱和醇的选择性较差。在Au/SiC光催化体系中，Au纳米颗粒的表面等离子体共振效应产生的强局域电磁场，能激发Au纳米颗粒产生高能量的“热”电子。这些“热”电子注入SiC的导带，使Au和SiC表面分别正电荷和负电荷化，前者活化异丙醇生成活性氢，后者协同SiC/Au界面的空间位阻效应，吸附和活化α,β-不饱和醛分子中的C=O键，从而使其高选择性地转化为α,β-不饱和醇。

光催化能够有效利用太阳能，在温和条件下加快反应进程，并且能够定向合成目标产物，提高目标产物的收率，因此在有机合成中受到了广泛关注。目前，光催化应用于聚合、芳香烃的羟基化、胺的氧化、烯烃的环氧化以及羰基化等有机反应已经取得了丰富的成果。郭向云课题组立足于能够响应可见光和具有较高电导率的立方型高比表面积SiC，通过设计不同的金属/SiC催化剂体系，实现不同界面电场的构筑，进而使光生载流子能够有效分离，使亲核/亲电反应物在具有不同电荷属性的活性位点发生吸附活化，从而提高光催化反应速率。前期工作中，课题组用SiC负载功函数较大的Pd，在Pd和SiC界面形成Mott-Schottky接触，从而使SiC的光生电子转移给金属Pd，使Pd和SiC分别负电荷和正电荷化。Pd/SiC催化剂在可见光照射下，在25oC、H2压力1MPa的温和条件下即可实现呋喃加氢，生成四氢呋喃，转换频率（TOF）为70h-1（Catal. Sci. Technol., 2014, 4, 2494-2498）；在30oC和常压Ar氛围下即可使碘苯和苯硼酸偶联，产物联苯收率大于99%，TOF达到1053h-1，远高于传统催化剂（J. Phys. Chem. C, 2015, 119, 3238-3243），并且催化剂具有优异的稳定性和普适性。

该研究得到了国家自然科学基金委（21403270和21473232）、山西省重大科技专项（20131101035）、煤转化国家重点实验室自主课题（2014BWZ006）和开放课题（J15-16-909）、中科院青年创新促进会（2013115）的资助。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/98040.html