



近期要闻

张海民课题组在肉桂醛选择性加氢转化方面取得进展

文章来源：吕扬 发布时间：2020-09-14

近期，中科院合肥研究院固体所纳米材料与器件技术研究部—环境与能源纳米材料中心张海民课题组在肉桂醛选择性加氢催化转化方面取得重要进展。通过构筑具有高催化活性、选择性以及稳定性的Fe-Co合金催化剂，实现肉桂醛的高效催化转化。相关研究成果发表在国际知名期刊《德国应用化学》（*Angewandte Chemie International Edition*）上。

肉桂醇作为一种重要的化合物和前驱体，在调味品、香水和制药等领域有着重要的应用。该化合物来源有限，主要通过在有有机溶剂中对肉桂醛选择性加氢来实现。但其存在两个显著缺点：第一，从热力学角度而言，C=C键更容易被氢化，导致肉桂醇的选择性较低；第二，使用有机溶剂不仅污染环境，同时会增加分离成本。因此，开发能在水相条件下实现高活性及选择性的催化剂是实现肉桂醇应用的关键。目前，提高肉桂醇的选择性主要通过金属活性位点表面整合有机配体，或用金属-有机框架化合物在催化剂表面形成空间位阻屏障，调节肉桂醛的空间取向，使肉桂醛的C=O键更加容易接触催化活性中心。然而，该方法由于抑制了反应物在催化剂表面的扩散，从而导致催化效率降低。另一种有效策略是诱导贵金属（如Pt）与过渡金属形成合金催化剂来产生协同电子效应，使其在热力学上有利于氢化肉桂醛分子中的C=O键，可以在不降低肉桂醛转化效率的同时提高肉桂醇选择性。但该方法由于需要大量使用稀缺昂贵的贵金属，因此同样不可取。

课题组前期工作表明，沸石咪唑酯骨架结构材料（ZIF-67）衍生N掺杂负载的Co纳米颗粒催化剂（Co@NC）在催化加氢含有醛基、酮基、羧基和硝基官能团的生物质化合物时，表现出优异的催化活性和稳定性（*Adv. Mater.* 2019, 31, 1808341）。基于此，研究人员以Co@NC催化剂为基础，通过金属离子浸渍法引入Fe³⁺并结合程序升温热解，实现了N掺杂碳载体上高分散性Fe-Co合金纳米颗粒的可控合成（如图1所示）。

催化性能测试表明，在80°C、2 h、2 MPa以及水相反应条件下，单金属Co@NC实现了100%的肉桂醛转化率，但其肉桂醇选择性为0；Fe@NC实现58.7%的肉桂醇选择性，且肉桂醛转化率低至8.9%；Fe-Co合金催化剂能同时得到高催化活性及选择性，并具备良好的稳定性。优化后的实验结果显示，Fe_{0.5}Co@NC合金催化剂能实现95.1%的肉桂醛转化率以及91.7%肉桂醇选择性，这表明Fe-Co合金的电子协同作用是实现优异催化性能的关键。

进一步研究发现，溶剂在反应中扮演着重要作用。在不同溶剂下，肉桂醛的转化率分别为：纯水（95.1%）>甲醇（61.6%）>乙醇（12.4%）>异丙醇（1.7%），溶剂极性越高，肉桂醛转换效率越高。虽然肉桂醇的选择性遵循相同的溶剂极性趋势，但是水溶剂对C=O的加氢作用显著增强，且对C=C的加氢有抑制作用。这是由于水与C=O和催化剂表面位点的电子以及氢键相互作用，使得通过C=O键在催化剂表面的选择性吸附成为首选的氢化反应步骤，从而加快了反应动力学，并提高了催化选择性（如图2所示）。

该研究为制备具有高效非贵金属选择性加氢催化材料提供了有效的途径，并且对研究选择性催化加氢反应的溶剂效应具有重要的借鉴意义。

该项工作得到了国家自然科学基金和博士后科学基金的资助。

文章链接：<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202009913>

科学岛报



科学岛视讯



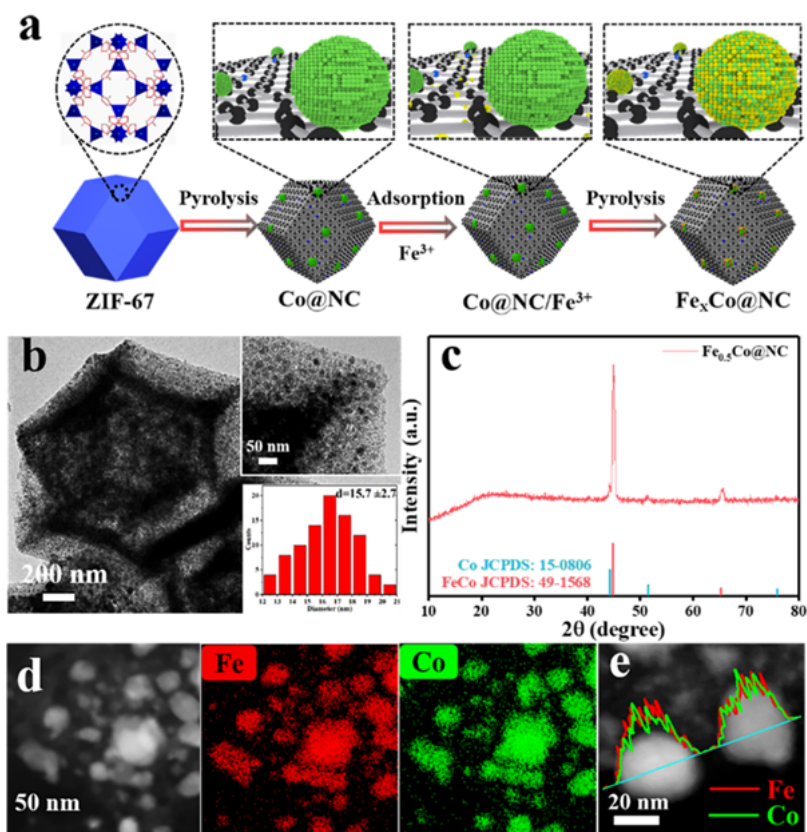


图1. (a) Fe-Co合金催化剂的合成示意图；(b) $\text{Fe}_{0.5}\text{Co@NC}$ 催化剂TEM图（插图：高倍率TEM图和Fe-Co NPs尺寸分布）；(c) XRD图；(d) HAADF-STEM图以及相应元素mapping图；(e) Fe-Co合金颗粒的线扫图。

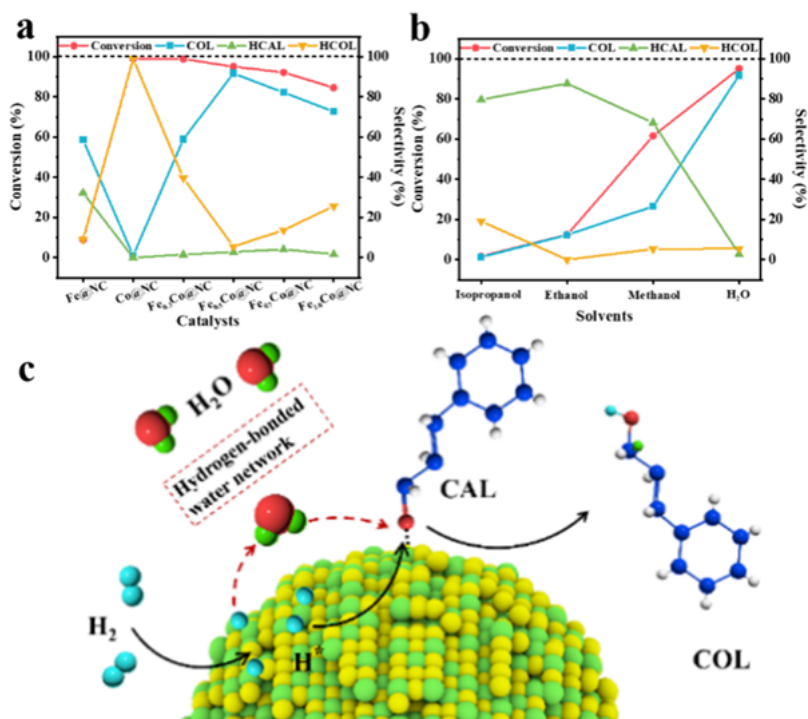


图2. (a) Fe@NC , Co@NC 以及Fe-Co合金催化剂催化肉桂醛加氢的催化性能 (80°C , 2 h, 2MPa, H_2O)；(b) 不同溶剂下 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co@NC}$ 催化肉桂醛加氢性能对比 (80°C , 2 h, 2MPa)；(c) 肉桂醛水相加氢反应示意图。



[版权保护](#) | [隐私与安全](#) | [网站地图](#) | [常见问题](#) | [联系我们](#)

Copyright ? 2016 hfcas.ac.cn All Rights Reserved 中国科学院合肥物质科学研究院 版权所有 皖ICP备 050001008

地址: 安徽省合肥市蜀山湖路350号 邮编: 230031 电话: 0551-65591245 电邮: yzxx@hfcas.ac.cn

