

高分子稳定纳米金属簇及催化

Polymer-stabilized Nanoscopic Metallic Clusters and Catalysis

项目批准号: 29474181、29774037

中国科学院化学研究所 刘汉范*、于伟泳、左晓斌等

纳米金属簇是一类新型的催化剂材料. 它的下列特征特别令人瞩目: (1) 金属颗粒粒径减小至纳米尺寸时, 表现出既不同于微观金属原子又不同于宏观金属相的固有性能; (2) 由于制备条件温和, 可以得到用传统的催化剂制备方法所无法获得的动力学介稳相态, 从而可能得到一类具有独特结构-反应性能的新材料. 我们在如下方面取得成果:

● 纳米金属簇及双金属簇的制备与表征

(i) 我们运用高分子基体效应结合冷冻干燥技术实施了金属簇的宏量合成, 从而解决了金属簇或胶体无法宏量合成的难题, 为金属簇的工业应用提供了先决条件. (ii) 首次将微波介电加热技术应用于金属簇的合成, 此法具有快速、节能、调控便利及形成金属簇粒径小、分布均匀等优点. (iii) 实施了金属簇的微波连续法合成. 这是纳米金属簇合成中第一个连续合成法的例子. 它操作稳定, 重复性好.

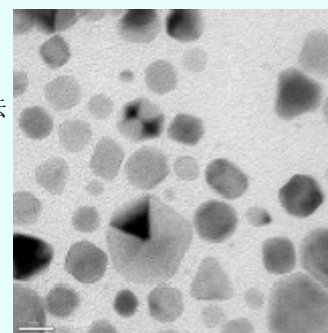


图1. Pd纳米簇的HRTEM图像

● 纳米金属簇的催化反应

(i) 铂金属簇催化 α -酮酸酯的不对称氢化

不对称催化氢化是当前催化及有机合成领域中最具有挑战性的研究课题之一. 我们应用铂金属簇催化丙酮酸酯的氢化反应, 得到乳酸甲酯的e. e. 值97.6%, 是目前见诸报道的最高值; 确证了该反应为结构非敏感性反应-不同于传统催化剂, 提高了铂金属催化剂的利用率; 提出了修饰剂的长程作用模型.

(ii) 金属离子对纳米金属簇修饰作用的研究

我们首次报导了金属离子对金属簇的修饰作用可同时提高催化剂的活性和选择性.

(iii) 金属簇催化反应中金属络合物效应

我们首先提出了金属络合物效应的概念, 并在肉桂醛及氯代硝基苯等的选择性氢化中观察到了此现象. 它作为条目为大全式催化工具书*Catalysis from A to Z*, B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlögl, and C.-H. Wong, Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 1999 所收录.

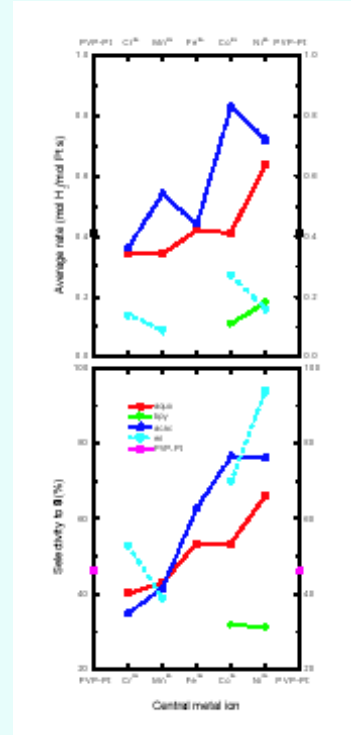


图3. 金属络合物效应

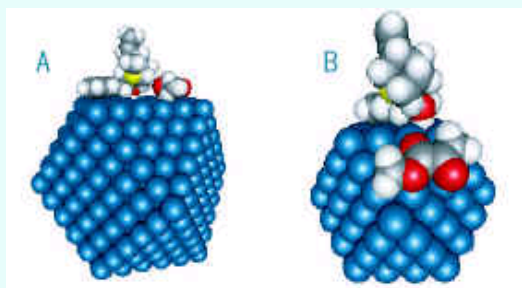


图2. 手性修饰剂CD和反应物MP在不同大小Pt纳米簇上. A: 5层簇2.7nm; B: 3层簇1.6nm. C灰色, O红色, H白色, N黄色

本基金项目执行期间共发表论文42篇, 其中35篇为SCI收录, 7篇为国内核心期刊.

申请专利2项, 授权1项.

获中国科学院自然科学奖一等奖1项.