



当前位置: 首页 > 新闻动态 > 科研进展

## 青岛能源所开发出光催化饱和氮杂环氧化脱氢新策略

供稿部门: 低碳催化转化研究组 | 发布时间: 2022-06-16 | 【大】 【中】 【小】 | 【打印】 【关闭】



不饱和氮杂环是一类重要的有机合成中间体, 广泛存在于药物、生物活性分子以及天然产物骨架中。饱和氮杂环的氧化脱氢 (ODH) 是合成不饱和氮杂环最为高效简洁的方法之一。传统的基于过渡金属热催化ODH过程往往使用化学计量且环境不友好的氧化剂; 同时, 存在选择性低、官能团兼容性差等弊端。因此, 如何实现温和条件下不饱和氮杂环高效氧化脱氢过程是合成和催化领域关注的研究热点之一。

近期, 青岛能源所杨勇研究员带领的低碳催化转化研究组开发出了氧空位强化可见光催化氧化脱氢策略, 实现了室温条件下不饱和N-杂环芳烃的绿色可持续合成, 催化效率高、底物使用范围广、官能团兼容性好 (图1)。该策略同时实现了具有高生物活性C-核苷类似物的首例光催化高效合成, 也适用于可见光甚至日光照射下克级规模的合成, 展现出实际应用的潜力。此外, 该催化剂在重复使用10次后, 依旧保持高催化活性和稳定性。

前期, 该研究组采用N原子掺杂策略制备了表面富氧空位Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>纳米棒双功能催化剂 (OVs-N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 实现了温和条件下端炔与亚硫酸钠双功能化反应合成重要合成砌块 $\alpha$ -羰基磺酰胺类化合物 (*Appl. Catal. B: Environ.*, 2022, 304, 120964)。研究发现, 氮原子掺杂能有效窄化Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>半导体材料禁带宽度、抑制光生电子复合, 增强催化剂对可见光响应和光效率。同时, 杂原子掺杂促进了Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>表面氧空位 (OVs) 的形成, 促进氧气分子吸附活化并高效率产生超氧阴离子自由基 (O<sup>2-</sup>)。在该研究基础上, 研究组进一步通过催化剂制备条件的调控, 系统研究了催化剂表面氧空位对氧气分子吸附活化能力及其浓度在有氧参与N-杂化催化脱氢性能的影响。实验结果和理论计算进一步揭示了催化剂表面氧空位对氧气和底物分子的吸附活化催化作用机制 (图2和图3), OVs有效增强可见光响应和加速光生空穴-电子对分离效率, 同时促进了O<sub>2</sub>分子和反应物的吸附和活化, 从而提高了光催化活性。

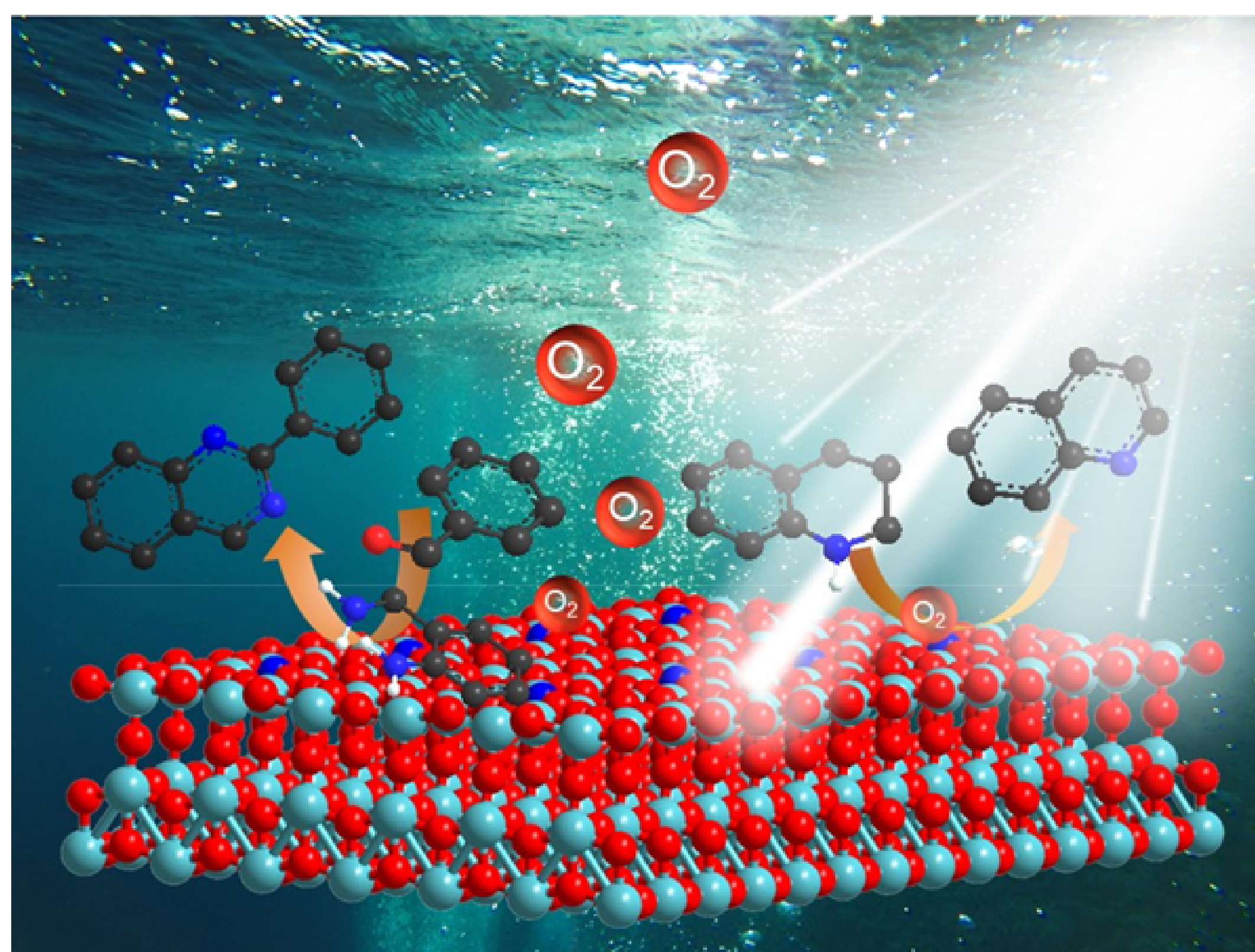


图1. 光催化饱和氮杂环氧化脱氢示意图

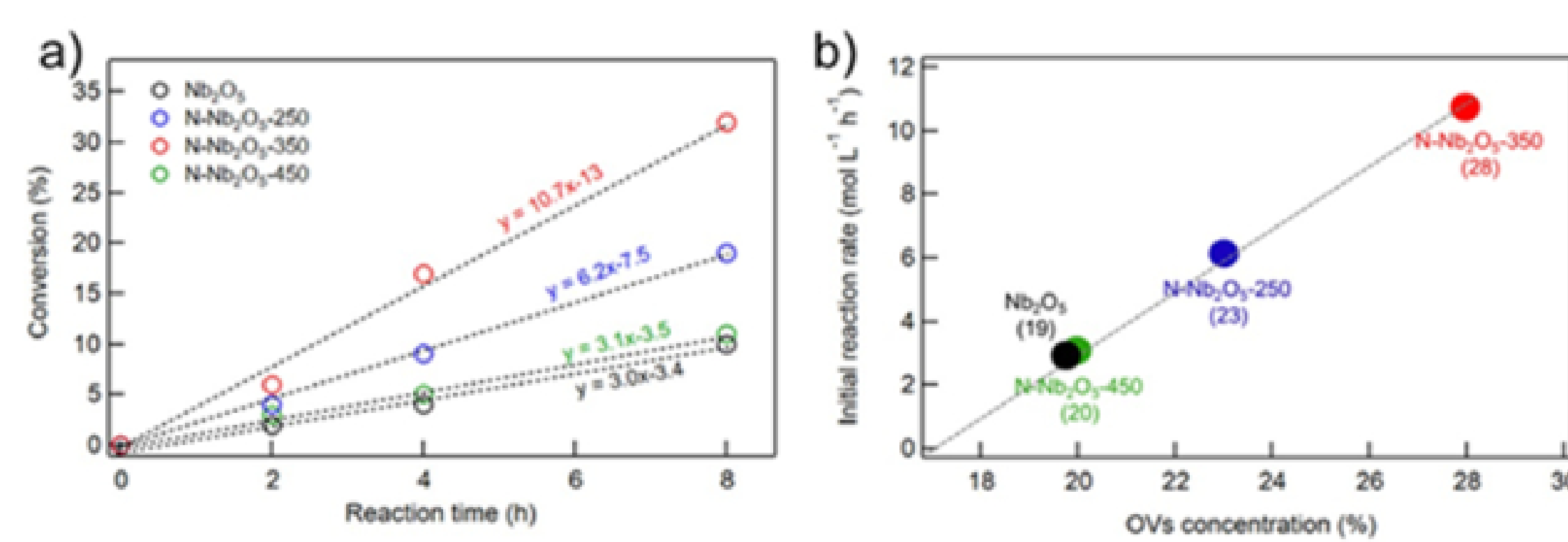


图2. (a) N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-250, 350, 450 初始反应速率, (b) 初始反应速率与氧空位浓度关系

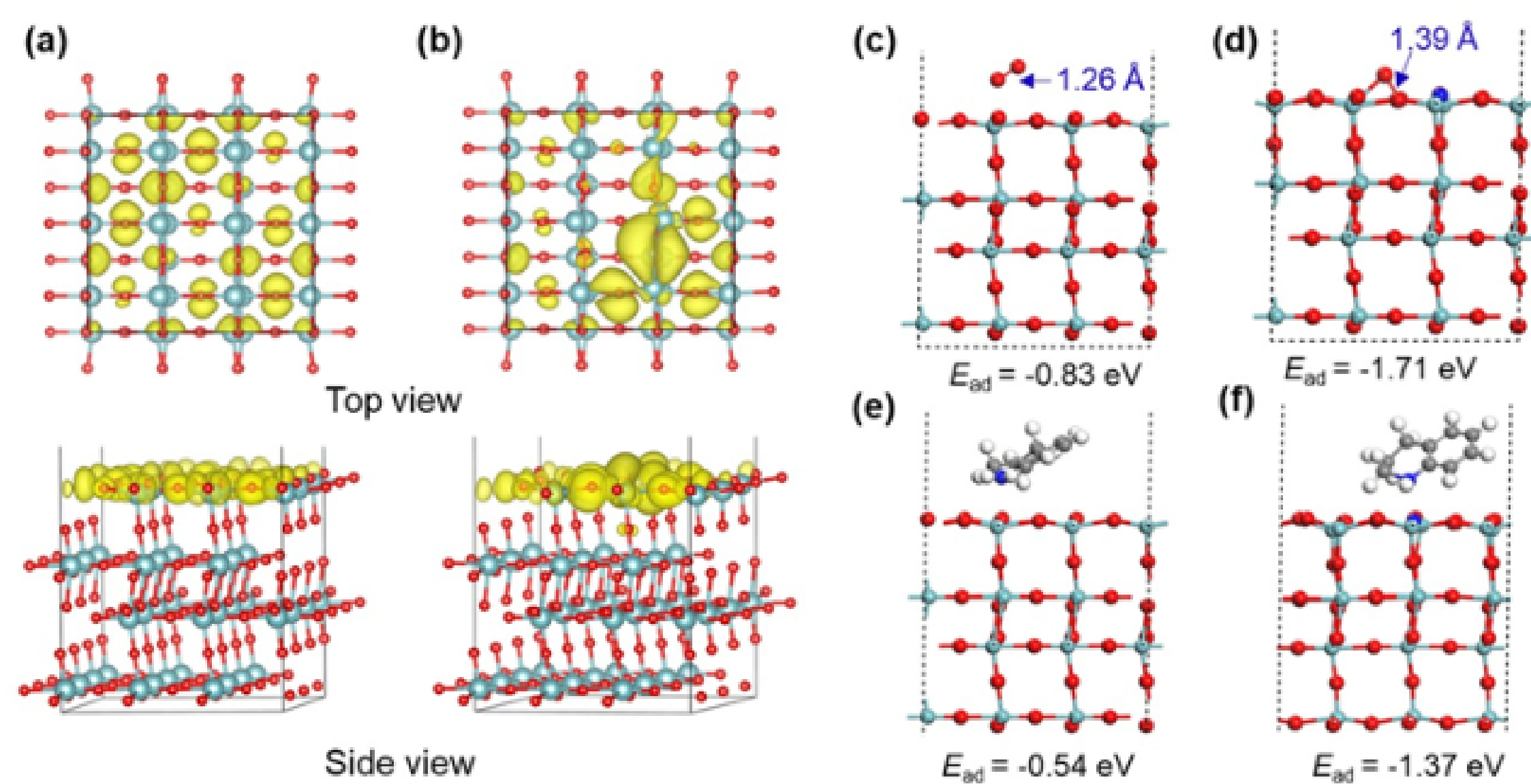


图3. DFT计算结果

本研究不仅为不饱和氮杂环的合成提供了一种绿色高效的新催化策略, 也为半导体光催化剂的设计及其在催化有机反应中的应用提供了重要的参考和理论基础。

相关研究结果近期发表在Applied Catalysis B: Environmental杂志, 青岛能源所科研助理张银潘和宋涛副研究员为该论文第一作者, 杨勇研究员为论文的通讯作者。该研究获得了国家自然科学基金、山东省自然科学基金重点项目、英国皇家学会“牛顿高级学者”基金等项目支持。(文/图 张银潘 宋涛)

原文连接: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633732200563X>

Yinpan Zhang#, Tao Song#, Xin Zhou, Yong Yang\*, Oxygen-Vacancy-Boosted Visible Light Driven Photocatalytic Oxidative Dehydrogenation of Saturated N-Heterocycles Over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanorods. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2022, 10.1016/j.apcatb.2022.121622.