[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201712282

www.whxb.pku.edu.cn

新型的钌配合物用于催化还原二氧化碳：理论预测

孙淮

上海交通大学化学化工学院, 上海 200240

Novel Ruthenium Catalysts for the Hydrogenation of Carbon Dioxide: Theoretical Prediction

SUN Huai

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, P. R. China.

Email: huaisun@sjtu.edu.cn

(a) 三种钌配合物的结构示意图; (b) 三种钌配合物催化还原 CO₂ 的反应能量曲线对比。

注：为简化，钌配合物中膦配体中氢原子已省去；绿色，钌原子；紫色，磷原子；红色，氧原子；

蓝色，氮原子；粉色，硼原子；灰色，碳原子；白色，氢原子；橙色，甲基

钳形贵金属配合物是一类重要的均相催化剂，而且这类催化剂被广泛应用于催化还原 CO₂ 的反应中^{1,2}。近年来，以钌为金属中心的钳形 PNP 配合物得到了高度的关注，并且其催化 CO₂ 还原为甲酸(盐)的活性也达到了全新的高度^{3,4}。虽然这类催化剂的催化活性非常可观，但是催化反应条件依然很苛刻。所以设计和开发在温和条件下催化还原 CO₂ 的高活性催化剂是十分有必要的。量子化学计算作为分子模拟的一个重要分支，它不仅能很好的揭示复杂的反应机理，并且可以作为设计新的催化材料的有力工具。最近，南京工业大学材料化学工程国家重点实验室界面与分子模拟研究团队黎军教授等报道了两种新型的硼基钌配

合物用于催化 CO₂ 转化为甲酸盐。这种催化剂设计的基础是什么？如何证明设计的新型催化剂是目前高活性的催化剂活性更高？这些问题对于未来高活性催化剂的设计与合成具有非常重要的指导作用。界面与分子模拟研究团队黎军教授等从设计催化剂的灵感，催化剂的结构，Ru—H 键的性质，以及催化活性的对比等几个方面来说明问题。

目前均相催化还原 CO₂ 的钌配合物通常含有两个处于对位位置的活性氢，其中一个活性氢可以直接与 CO₂ 作用，另外一个活性氢作为强的对位配体来维持与 CO₂ 作用的活性氢的活性⁵。因此，作者猜想如果将用来维持活性的活性氢配体

改变成具有更强对位效应的硼基配体,那么钌配合物的催化活性有可能会大大提高⁶。作者们以目前均相催化还原 CO₂ 的最高活性的钌配合物 Ru-PNP-H₂ 为基础,选择实验上最常用的 Bcat 和 Bpin 硼基配体设计了两种新型钌配合物 Ru-PNP-HBcat 和 Ru-PNP-HBpin,利用密度泛函理论(DFT)计算考察了 Ru-PNP-HBcat 和 Ru-PNP-HBpin 催化还原 CO₂ 的活性,并与原始的催化剂 Ru-PNP-H₂ 作比较。研究发现,配合物 Ru-PNP-HBcat 和 Ru-PNP-HBpin 中的 Ru-H 键的键长都是大于 Ru-PNP-H₂ 的。而且 NBO 电荷分析发现 Ru-PNP-HBcat 和 Ru-PNP-HBpin 中的活性氢的电负性也明显小于 Ru-PNP-H₂,这表明了 Ru-PNP-HBcat 和 Ru-PNP-HBpin 中的活性氢的亲核能力是强于 Ru-PNP-H₂ 的,所以前两者更容易与亲电的 CO₂ 作用。另外,三者的 Ru-H 键的成键性质分析也与其之前的工作基础一致^{7,8},认为 Ru 原子参与的 *d* 杂化轨道成分越低,则活性氢向 CO₂ 转移的活化能垒也就越低。Bcat 和 Bpin 配体的引入使得活性氢向 CO₂ 转移的活化能垒从原来的 29.3 kJ·mol⁻¹ 分别下降到 24.7 和 23.4 kJ·mol⁻¹。更重要的是, Ru-PNP-HBcat 和 Ru-PNP-HBpin 催化 CO₂ 转化为甲酸盐的总活化能垒分别为 67.8 和 54.4 kJ·mol⁻¹。与 Ru-PNP-H₂ 相比, Ru-PNP-HBcat 和 Ru-PNP-HBpin 的催化反应能垒分别下降了 13.4 和 21.8 kJ·mol⁻¹。这一系列的理论预测结果说明,具有强的对位效应的硼基配体的引入使得钌配合物催化还原 CO₂ 的活性有大幅度的提升,对位效应越强,其催化活性越高。因而,这样一个催化剂设计和 DFT 计算为实验科学家提供了很好的理论基础和合成方向。

该研究工作已在 *物理化学学报* 上在线发表 (doi: 10.3866/PKU.WHXB201712131),为特刊“材料科学的分子模拟”邀请的原创文章⁹。该工作创造性地设计了两种高活性的催化还原 CO₂ 的催化剂,为钌配合物均相催化还原 CO₂ 的活性调控提供了一定的理论基础,对催化剂合成的方向具有重要启发。

References

- (1) Tanaka, R.; Yamashita, M.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (40), 14168. doi: 10.1021/ja903574e
- (2) Wang, W. H.; Ertem, M. Z.; Xu, S.; Onishi, N.; Manaka, Y.; Suna, Y.; Kambayashi, H.; Muckerman, J. T.; Fujita, E.; Himeda, Y. *ACS Catal.* **2015**, *5* (9), 5496. doi: 10.1021/acscatal.5b01090
- (3) Filonenko, G. A.; Putten, R.; Schulpen, E. N.; Hensen, E. J. M.; Pidko, E. A. *ChemCatChem* **2014**, *6* (6), 1526. doi: 10.1002/cctc.201402119
- (4) Filonenko, G. A.; Hensen, E. J. M.; Pidko, E. A. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4* (10), 3474. doi: 10.1039/c4cy00568f
- (5) Schmeier, T. J.; Dobereiner, G. E.; Crabtree, R. H.; Hazari, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (24), 9274. doi: 10.1021/ja2035514
- (6) Lin, T. P.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (39), 13672. doi: 10.1021/ja504667f
- (7) Li, J.; Yoshizawa, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84* (10), 1039. doi: 10.1246/bcsj.20110128
- (8) Li, J.; Liu, S.; Lu, X. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89* (8), 905. doi: 10.1246/bcsj.20160084
- (9) Liu, T.; Li, J.; Liu, W. J.; Zhu, Y. D.; Lu, X. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2018**, *34* (10), 1097. [刘甜, 黎军, 刘维佳, 朱育丹, 陆小华. *物理化学学报*, **2018**, *34* (10), 1097.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201712131