[Research Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB202012021

www.whxb.pku.edu.cn

超薄共轭微孔纳米片中单催化位点电子态调控及其高效催化二氧化碳环加成

胡征

南京大学化学化工学院, 南京 210023

Regulating the Electronic State of Single Metal Sites in Ultrathin Conjugated Microporous Polymer Nanosheets for Catalyzing CO₂ Cycloaddition with High Efficiency

Zheng Hu

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China.

Email: zhenghu@nju.edu.cn

Published online: December 21, 2020.

含单金属钴位点的超薄共轭微孔纳米片: (a)设计合成, (b, c)结构表征及(d)催化 CO₂ 制备环碳酸酯的机理。

近年来,单位点催化剂因具有原子利用率高,催化活性好等优点^{1,2},受到了极大的关注。如2018年,清华大学李亚栋等人利用“蚕丝”化学的策略在氮掺杂的多孔二维碳纳米片基底上制备了高度分散的单金属位点催化剂,实现了在室温条件下高效催化苯转化为苯酚³。2019年,中国科学院福建物质结构研究所袁大强等人以金属有机框架材料为基底制备了单位点锌离子催化剂,在吡啶类化

合物的制备中展现出了高效的催化活性⁴。南京大学胡征等人也开发了一类浸渍吸附方法制备了单位点铂催化剂,在析氢方面表现出了良好的催化活性⁵。然而,在分子水平上构筑出结构明确,化学环境易于调控的高效单位点催化剂仍然面临着巨大的挑战。

捕捉并转化二氧化碳(CO₂)能够有效降低温室效应对环境带来的影响。利用CO₂作为原料制备

高附加值化学品具有绿色, 经济, 环保等特点, 如环氧烷烃与CO₂反应生成的环状碳酸酯在电解液、药物合成中均具有广泛的应用价值^{6,7}。近年来金属有机框架材料和共轭聚合物因具有结构多样性、可设计和易于剪裁等特点, 在催化CO₂环加成中展现出了潜在的优势, 然而微孔孔道结构限制了分子尺寸较大的环氧烷烃的转化, 且配位趋于饱和的金属位点制约了其催化活性⁸⁻¹⁰。鉴于此, **国家纳米科学中心唐智勇研究员、李国栋研究员**提出了利用空间位阻效应来构筑含单金属位点的超薄共轭微孔纳米片, 同时利用离域电子效应调控单催化位点电子态, 从而实现高效催化CO₂环加成反应¹¹。作者以四氨基酞菁钴为结构单元, 2,5-二叔丁基苯醌为桥联分子, 通过席夫碱缩合反应制备出厚度为5 nm的超薄共轭聚合物纳米片, 而以传统的对苯二甲醛作为桥联分子, 可以得到三维共轭微孔聚集体。催化甲基环氧乙烷和CO₂环加成反应的结果表明, 相比于三维共轭聚集体, 超薄纳米片中配位不饱和的钴(配位数为4)活性中心能够提升环氧烷烃的催化转化。X射线光电能谱和近边吸收光谱分析表明, 超薄纳米片中钴活性中心具有较高的氧化态, 这主要由于桥联分子苯醌中双烯拉电子效应通过共轭框架传递, 实现非局域提升钴中心的氧化态。理论计算表明, 甲基环氧乙烷开环过程是速率的控制步骤, 而且钴具有高的氧化态, 对应的开环过程的能垒较低。原位条件下的同步辐射试验表明, 相比于三维共轭聚集体, 在反应过程中超薄纳米片的近边吸收峰由最高能量变为最低能量, 展现出更强的活化反应物能力。进一步选择不同的环氧烷烃作为底物, 超薄共轭微孔纳米片均可展现出优异的催化活性。

上述研究工作近期在***Science Advances***上在线发表¹¹。此项工作不仅证明了利用空间位阻效应对于构筑二维超薄纳米片的有效性, 而且还实现了

单金属位点电子态的有效调控。本项研究报道的催化活性调控策略, 为后续解决挑战性精细化学品的催化合成提供了重要的启示。

References

- (1) Han, Y.; Wang, Y. G.; Chen, W.; Xu, R.; Zheng, L. R.; Zhang, J.; Luo, J.; Shen, R. A.; Zhu, Y.; Cheong, W. C.; *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 17269. doi: 10.1021/jacs.7b10194
- (2) Deng, D.; Chen, X.; Yu, L.; Wu, X.; Liu, Q.; Liu, Y.; Yang, H.; Tian, H.; Hu, Y.; Du, P.; *et al. Sci. Adv.* **2015**, 1, e1500462. doi: 10.1126/sciadv.1500462
- (3) Zhu, Y. Q.; Sun, W. M.; Luo, J.; Chen, W. X.; Cao, T.; Zheng, L. R.; Dong, J. C.; Zhang, J.; Zhang, M. L.; Han, Y. H.; *et al. Nat. Commun.* **2018**, 9, 3861. doi: 10.1038/s41467-018-06296-w
- (4) Li, B. B.; Ju, Z. F.; Zhou, M.; Su, K. Z.; Yuan, D. Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 7687. doi: 10.1002/anie.201902171
- (5) Zhang, Z. Q.; Chen, Y. G.; Zhou, L. Q.; Chen, C.; Han, Z.; Zhang, B. S.; Wu, Q.; Yang, L. J.; Du, L. Y.; Bu, Y. F. *et al. Nat. Commun.* **2019**, 10, 1657. doi: 10.1038/s41467-019-09596-x
- (6) Wu, P. Y.; Li, Y.; Zheng, J. J.; Hosono, N.; Otake, K.; Wang, J.; Liu, Y. H.; Xia, L. L.; Jiang, M.; Sakaki, S.; *et al. Nat. Commun.* **2019**, 10, 4362. doi: 10.1038/s41467-019-12414-z
- (7) Liu, Q.; Wu, L. P.; Jackstell, R.; Beller, M. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 5933. doi: 10.1038/ncomms6933
- (8) Xie, Y.; Wang, T. T.; Liu, X. H.; Zou, K.; Deng, W. *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1960. doi: 10.1038/ncomms2960
- (9) Zhou, Z.; He, C.; Xiu, J. H.; Yang, L.; Duan, C. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 15066. doi: 10.1021/jacs.5b07925
- (10) Li, P. Z.; Wang, X. J.; Liu, J.; Lim, J. S.; Zou, R.; Zhao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 2142. doi: 10.1021/jacs.5b13335
- (11) Zhang, X. F.; Liu, H. T.; An, P. F.; Shi, Y. N.; Han, J. Y.; Yang, Z. J.; Long, C.; Guo, J.; Zhao, S. L.; Zhao, K.; *et al. Sci. Adv.* **2020**, 6, eaaz4824. doi: 10.1126/sciadv.aaz4824