

中国科学院大连化学物理研究所
优秀博士后奖励基金申请表

申请人: 贾秀全

研究组: DNL0302 组

学科专业: 化学工程

合作导师: 程谟杰/徐杰

填表日期: 2016 年 11 月 1 日

中国科学院大连化学物理研究所制

姓名	贾秀全		性别	男
出生日期	1989.09.29		民族	汉
学历/学位	博士		专业技术职务	
毕业院校	中科院大连化学物理研究所	专业	有机化学	
(拟)入站时间	2016年10月		入站性质	<input checked="" type="checkbox"/> 统招统分 <input type="checkbox"/> 在职人员
E-Mail	jiaxiuquan@dicp.ac.cn		联系电话	13604099045
学习简历	起止年月	所在单位/专业		所获学位
	2006.9-2010.7	郑州大学/化学		学士
	2010.9-2016.9	中科院大连化学物理研究所/有机化学		博士
工作经历	起止年月	所在单位		职务
博士学位论文摘要	博士论文题目	生物基呋喃类含氮化合物催化氨氧化合成研究		
	指导教师姓名	徐杰 研究员		
	<p>用催化方法将生物质资源高效转化为含氮化合物等高附加值化学品，缓解或补充化石资源的短缺，具有重要科学意义和应用价值。本论文以生物基呋喃类平台化合物 5-羟甲基糠醛、糠醛等为原料，建立了呋喃类化合物催化氨氧化制备呋喃类含氮化合物新方法；通过催化氨氧化-Pinner 加成串联反应过程的研究，设计出兼具低温氨氧化和 Pinner 加成相匹配的碱性高效催化体系，实现了呋喃类生物基含氮化合物的选择性合成。取得了如下主要成果：</p> <p>论文研究了 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 在 VO_2 催化选择氧化 5-羟甲基糠醛制备 2,5-二甲酰基呋喃过程中的促进作用。研究发现，$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 促进 $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$ 氧化还原循环是通过原位分解产生的 NO_x 实现的。此外，Cu^{II} 不仅可以有效抑制 5-羟甲基糠醛的 C-C 氧化裂解反应，而且能抑制 2,5-二甲酰基呋喃通过自由基反应生成胡敏素，从而实现 2,5-二甲酰基呋喃的高选择性。</p> <p>论文首次报道了催化氨氧化合成 2,5-呋喃二甲亚胺酸甲酯的新方法；锰氧八面体分子筛 OMS-2 催化剂，在温和条件下，实现了催化 5-羟甲基糠醛氨氧化-Pinner 加成串联反应，并高效催化合成 2,5-呋喃二甲亚胺酸甲酯。反应动力学研究表明，在氨氧化和加成反应历程中，经历了羟甲基选择氧化、醛与 NH_3 的缩合、亚胺的氧化脱氢、脒与甲醇的加成等步骤。羟甲基的选择氧化是整个反应的慢步骤。锰氧八面体分子筛 OMS-2 催化剂在反应过程中，促进了羟甲基氧化为醛基、醛基与 NH_3 缩合生成亚胺、亚胺氧化生成脒等步骤。通过与氯化铵原位反应，亚胺酸酯被进一步转化为 2,5-二甲脒盐酸盐，分离收率为 71%。</p> <p>论文研究了双功能锰氧化物催化氨氧化作用；通过相协同催化作用和醛的氨氧化-Pinner 加成，可以高选择性制备亚胺酸酯。双功能锰氧化物 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{Na}_x\text{MnO}_2$ 具有低温氨氧化活性和碱性，制备过程中的 Na/Mn 摩尔比对其形成起到了关键性作用。串联</p>			

	反应中的氨氧化步骤发生在具有低温氨氧化活性的 α -MnO ₂ 相, 而随后原位生成的腈中间产物与甲醇的加成步骤发生在具有碱性的 Na _x MnO ₂ 相。在温和条件下, 两相之间协同作用, 实现了芳香醛高效制备亚胺酸酯, 收率最高可达到 96%。					
入站前期科研情况简介	1、主持或参与项目情况:					
	序号	项目名称	项目来源	项目金额	起止年度	角色
	1	葡萄糖直接转化制 2,5-二甲酰基呋喃疏水型催化新材料的研究	国家自然科学基金青年基金	25 万元	2014/01-2016/12	参与
	2	稀硝酸水相转化制 MN 催化剂研究	企业	200 万元	2015/08-2018/07	参与
	2、论文发表情况:					
	序号	论文题目	期刊名	影响因子	发表年度/卷期/页码	排序
	1	Catalytic conversion of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandiamidine dihydrochloride	Green Chem	8.506	2016/18(4)/974-978	1
	2	Alkali α -MnO ₂ /Na _x MnO ₂ collaboratively catalyzed ammoxidation-Pinner tandem reaction of aldehydes	Catal. Sci. Technol.	5.287	2016/6/7429-7436	1
	3	Promoted role of Cu(NO ₃) ₂ on aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran over VOSO ₄	Appl. Catal. A-Gen.	4.012	2014/482/ 231-236	1
	4	Direct conversion of fructose-based carbohydrates to 5-ethoxymethylfurfural catalyzed by AlCl ₃ ·6H ₂ O/BF ₃ ·(Et) ₂ O in ethanol	J. Energy Chem.	2.322	2013/22(1)/93-97	1
	5	A High-performance base-metal approach for the oxidative esterification of 5-hydroxymethylfurfural	ChemCatChem	4.724	2016/DOI: 10.1002/cctc. 201600484R1	3
	6	Aqueous phase hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol on alkaline earth metals modified Ni/Al ₂ O ₃	RSC Adv.	3.289	2016/6/ 51221-51228	3
7	Advances in selective catalytic transformation of ployols to value-added chemicals	Chin. J. Catal.	2.628	2013/34(3)/ 492-507	4	

3、专利情况：					
序号	专利名称	授权/申请	授权/申请号	起始日期	排序
1	一种果糖基生物质催化转化制呋喃衍生物的方法	授权	CN103467418B	2016-01-20	2
2	催化转化 5-羟甲基糠醛制备 2,5-呋喃二酰胺的方法	授权	CN104277021A	2016-05-18	2
3	2,5-二羟甲基呋喃制备 2,5-二甲氨基呋喃的方法	授权	CN104277017A	2016-04-13	3
4	2,5-二甲酰基呋喃制备 2,5-二甲氨基呋喃的方法	授权	CN104277018A	2016-04-13	3
5	一种生物质基聚酯的制备方法	授权	CN104277210A	2016-06-15	4
6	一种催化转化 1,6-己二醇制备己二腈的方法	申请	201410164307.5	2014-04-23	2
7	一种芳香醛催化转化制备亚胺酸酯的方法	申请	201410165456.3	2014-04-23	2
8	一种 5-羟甲基糠醛催化转化制备 2,5-二氧基呋喃的方法	申请	201510160568.4	2015-04-07	2
9	一种芳香醛催化转化制备脒的方法	申请	201510160602.8	2015-04-07	2
10	一种 2,5-二氨基四氢呋喃的制备方法	申请	201610403479.2	2016-06-08	2
11	一种 N-甲氧甲基胺类化合物的制备方法	申请	201610408977.6	2016-06-08	2
12	一种催化甲醇直接氧化酯化制四甲氧基甲烷的方法	申请	201610403704.2	2016-06-08	2
13	一种催化甲醇转化制氨基甲酸甲酯的方法	申请	201610403664.1	2016-06-08	2
4、获奖情况：					
序号	奖励名称	奖励等级	授奖单位	奖励年度	排序
1	中国科学院大学“三好学生”	-	中国科学院大学	2015年	1
2	辽宁省自然科学学术成果奖	三等	辽宁省科学技术协会	2015年	1
3	延长石油优秀博士生奖学金	二等	延长石油集团	2016年	1

博 士 后 工 作 的 研 究 计 划	<p>博士后研究题目：醇（酮）类分子氧催化选择氧化制备有机酸研究</p>
	<p>（简述研究计划的可行性、先进性和创新性，理论和现实意义） 研究计划的理论和现实意义</p> <p>醇、酮官能团的氧化是有机化学中的重要转化反应之一。随着催化氧化技术的发展，以分子氧或双氧水作为氧化剂，使得醇、酮类氧化转化过程更为绿色清洁，并且在工业应用上取得了很大进展。传统的重铬酸钾、高锰酸钾氧化工业过程基本已经被催化分子氧选择氧化过程代替。但是计量硝酸氧化的工业过程依然存在，例如环己醇、环己酮氧化制备己二酸的过程。我国的己二酸生产规模大，市场需求旺盛，2015年我国己二酸产能超过180万吨。此工业过程用浓硝酸作为氧化剂。浓硝酸不仅具有强腐蚀性，而且此工艺会产生大量的NO₂、NO、N₂O等氮氧化物，每生成1吨己二酸就生成0.25吨N₂O。N₂O是一种极强的温室效应气体，同单位比CO₂的温室效应要强310倍，对臭氧层的破坏极其显著。实现己二酸制备技术的绿色工艺，是具有科学挑战性的工作，具有重要的现实意义和科研价值。</p> <p>本项目在选择氧化和氨氧化催化剂的设计和反应过程的研究基础上，针对剂量浓硝酸氧化过程面临的环境和安全问题，提出了新的催化氧化思路，以期实现催化分子氧选择氧化，降低硝酸消耗和污染排放。该研究对于硝酸氧化工业技术的转型、实现氧化制备有机酸过程的绿色生产，具有重要的科学意义。</p> <p>可行性分析</p> <p>在硝酸氧化反应中，氮氧化物是硝酸氧化醇、酮类官能团的活性物种。氮氧化物的生成过程是硝酸氧化的关键步骤之一，对反应的活性和选择性有直接影响。</p> <p>博士阶段我们团队研究了氮氧化物在redox循环中的作用，实现了高效催化分子氧选择氧化醇制备醛的反应过程。在此基础上，本研究提出了催化分子氧选择氧化法代替计量浓硝酸氧化工艺，实现醇、酮转化制备有机酸的绿色过程。</p> <p>为实现这一新的催化氧化思路，需要阐明反应选择性与催化剂组成、结构和反应条件的内在联系；通过反应中间体的捕获、鉴定并结合原位、动态表征探索反应机理，为高性能催化剂的设计和研制提供科学依据。具体来讲，采用原位红外、核磁、EPR、GC-MS等手段进行催化剂活性物种的表征，用原位反应红外表征技术跟踪催化体系在反应过程中的动态变化，以及反应中间产物的生成和转化。根据反应动力学，对催化剂进行评价和改进，设计出高效的分子氧氧化醇、酮制备有机酸的催化体系。</p> <p>研究计划的先进性和创新性</p> <p>本项目着眼于传统硝酸氧化工业技术向绿色生产转型的重大需求，立足于研究团队的优势，选取环己醇、环己酮氧化制备己二酸，以及与此相关的醇、酮类化合物转化的基础问题，进行系统深入的研究。本计划主要创新点有以下两个方面：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 设计高效催化体系，在温和条件下实现分子氧选择氧化醇、酮制备有机酸，避免或减少温室气体N₂O的产生，实现环境友好和高原子经济性的催化过程。

