



中国科学院特别研究助理资助项目 申请书

申请人姓名： 孙玺

聘用单位： 中国科学院大连化学物理研究所

(拟) 到岗工作时间： 2020 年 07 月

研究方向： 物理化学

所属一级学科： 化学

填表日期： 2020 年 10 月 13 日

中国科学院人事局 2019 年制表

一、个人信息

(一) 基本信息					
姓 名	孙玺		性 别	男	
婚姻状况	已婚		出生年月	1987 年 11 月	
移动电话			国 籍	中国	
有效证件名称	<input checked="" type="checkbox"/> 居民身份证 <input type="checkbox"/> 其他_____		证 件 号		
通讯地址	大连市瓦房店市长兴岛经济区镇山路 9 号 中国科学院大连化学物理研究所		电子邮箱		
博士毕业院校/科研机构	兰州大学		获 博 士 学位时间	2018.12	
博士后信息 (新进站博士后填写)	博士后编号		合作导师	黄家辉	
	进 站 时 间	2020.07.15	进 站 一 级 学 科	化学	
(二) 主要学习/工作经历					
注：学习经历从本科阶段填起；工作经历包括在国内外机构访问、进修等。					
学 习 经 历	起止时间	院校/科研机构	国别	专业	学历
	2011.09-2014.07	青 岛 农 业 大 学	中 国	药 学	本 科
	2011.09-2014.07	安 徽 农 业 大 学	中 国	农 药 学	硕 士
	2014.09-2018.12	兰 州 大 学	中 国	分 析 化 学	博 士
	2017.01-2018.02	卡 迪 夫 大 学	英 国	物 理 化 学	联 合 培 养
工 作 经 历	起止时间	院校/科研机构	国别	研究方向	工作岗位
	2019.01-2020.07	中 科 院 大 连 化 物 所	中 国	工 业 催 化	实 习

如内容较多，本栏目填不下时，可另附纸接续（以下各栏目均如此）。

(三) 学术及科研情况

1. 代表性论文（5篇以内）

注：“作者排序”中，如为通讯作者请填写“C”。

题目	刊物/会议名称	发表时间	作者	卷期、页	影响因子	引用情况
Facile synthesis of precious-metal single-site catalysts using organic	Nature Chemistry	2020	1	2020/12/560-567	21.687	
H ₂ O ₂ -Promoted Reactions of Aliphatic Primary Amines with 1,3-Diketones for the Synthesis of 1H-Pyrrol-3(2H)-ones at	Organic Letters	2014	1	2014/16/2126-2129	6.091	7
H ₂ O ₂ -mediated oxidative formation of amides from aromatic amines and 1,3-diketones as novel acylation agents via C-C bond cleavage at room temperature in water under	Green Chemistry	2013	1	2013/15/3289-3294	9.48	15
Supported Structure-Controlled Graphitic Carbon Nitride Catalyst for Dehydrochlorination of	Catalysis Science & Technology	2018	1	2018/8/5334-5343	5.721	
Direct Conversion of Acetylene and 1,2-Dichloroethane to Vinyl Chloride Monomer over a Supported Carbon Nitride Catalyst: Tunable Activity Controlled by the Synthesis	Industrial & Engineering Chemistry Research	2019	1	2019/58/5404-5413	3.573	

2. 主持（参与）的国家或省部级项目/课题（5项以内）

注：①“起止时间”精确到月；②“项目/课题属类”请填写该项目的归属，如国家自然科学基金、国家重大科技专项、国家重点研发计划等；③“承担角色”请填写主持、参与等。

项目/课题名称	起止时间	项目/课题属类	下达部门	项目经费（万元）	承担
乙炔与二氯乙烷催化重整制备氯乙烯技术研发	2013.01-2015.12	辽宁省科技厅重点项目	辽宁省科技厅	75	参与

含新导向基底物在碳-氢键活化和官能化反应中的应用 (21372095)	2014.01-2020.12	国家自然科学基金	国家基金委	80	参与
多级复合孔材料纳微尺度内传质性能及催化活性中心可接近性的研究 (21376114)	2014.01-2020.12	国家自然科学基金	国家基金委	80	参与
3. 出版专著情况 (3 项以内)					
专著名称	出版时间	出版社			作者排序
4. 申请和已取得专利情况 (5 项以内)					
专利名称	类型	授权时间	批准国家	授权编号	申请人排序
一种 1,3-二乙酰基-4-羟基-6-甲基苯的合成方法	发明专利	2015	中国	ZL201310367261.2	2
一种用于乙炔氢氧化的金银纳米团簇催化剂	发明专利	2020 申请	中国	2020110102666	2
一种用于乙炔氢化反应的含硫硅烷偶联剂修饰的金催	发明专利	2020 申请	中国	2020110102609	2
一种钴盐催化氧化伯醇制备羧酸及联产 α -烯烃的方法	发明专利	2020 申请	中国	2020110102596	2
5. 奖励情况 (5 项以内)					
奖励名称	获奖时间	授予单位			获奖人排名
硕士研究生国家奖学金	2013	安徽农业大学			1

(四) 其他			
注：填写在国际学术组织兼职、在国际学术会议做重要报告等情况。			

二、拟开展的研究工作

(一) 研究工作基本情况	
研究方向	工业催化
所属领域	名称：负载型金属催化剂催化乙炔与甲酸甲酯反应合成丙烯酸甲酯 属院“十三五”规划 60 项重大突破： <input type="checkbox"/> 否 <input checked="" type="checkbox"/> 是： <u>煤清洁高效利用</u> 属院“8+2”科技布局： <input type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 是： _____ 属所“一三五”规划布局： <input type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 是： _____
(二) 研究基础	
注：填写目前已从事或具备的基础工作，不超过 1000 字。	
1、理论基础： 目前已有报道甲酸盐或者甲酸甲酯作为羰基化试剂已经是一个研究方向，其与烯烃炔烃进行氢酰基化加成反应也有报道，所以尝试乙炔与甲酸甲酯反应制备丙烯酸甲酯的工艺路径是可行的。另外我国煤化工	

的发展也向着高端绿色的方向进行，乙炔在我国有着很大的产量且价格较低，而甲酸甲酯可以由合成气或者甲醇制备得到。因此如果能实现这一反应可以为煤化工的高值利用提供一种很好的方案。

2、研究基础：

目前催化类似反应的催化体系主要集中在均相催化，近年来随着化学学科快速发展，化学家们不断提出非均相与均相反应的相通之处。申请者探索非均相催化剂在这一催化体系中的应用也是可行性。申请者具备丰富的单原子催化剂合成经验和均相催化，其相关工作已经投稿到化学领域顶级期刊 *Nature Chemistry* 上。Au/C 单原子催化剂的表征图如图 1 所示；除此之外其还有着丰富的非均相催化剂开发经验及有机合成方法学经验。其相关工作发表在 *Org. Lett.*, *Green Chem.*, *Catal. Sci. & Technol.* 和 *Ind. Eng. Chem. Res.* 上。申请人在博士期间做乙炔氢氯化反应时，发现不同合成方法制备的单原子催化剂性能上有着很大差异，因为有机合成的工作经历，申请人有着强烈的热情探究单原子催化剂尝试替代均相催化剂及其构效关系。

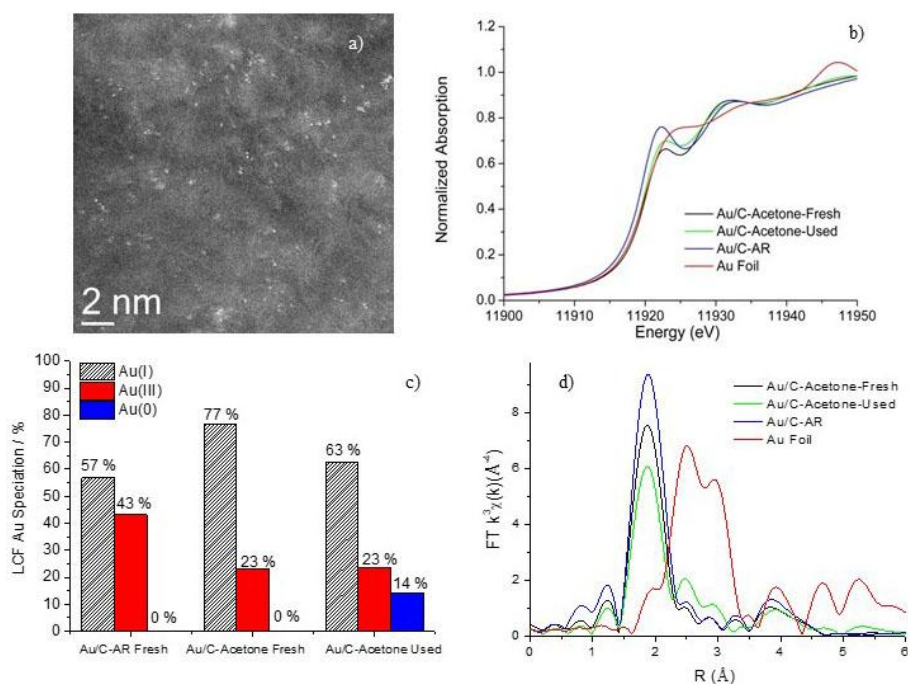


图 1. Au/C 单原子催化剂的表征 a) 球差透射电镜图; b) XAFs 表征数据 c) 反应前后活性物种比例变化 (根据 XAFs 数据计算) d) XANEs 表征数据

(三) 主要目标

注：填写开展研究工作拟解决的科学问题或对所属学科领域产生的推动作用，不超过 500 字。

自从张涛院士提出的单原子催化的概念后，单原子催化在非均相催化领域大放异彩，得到了许多国内外很多科研工作者的关注，化学家们预测这种催化剂将会成为连接均相催化与非均相催化的桥梁。许多科学家也致力于探索单原子催化剂在替代均相催化剂工艺的研发。英国卡迪夫催化中心的 Graham J. Hutchings 教授在 2017 年就通过原位同步辐射表征技术证明了催化乙炔氢氯化反应的 Au/C 催化剂有着类似于均相催化剂的催化机理，在催化反应过程中有着金属氧化还原的过程。继而他们基于这个发现对单原子催化剂在更多均相反应中的应用潜力进行了预测，并且发现单原子 Au/C 催化剂可以催化苯硼酸自偶联反应。因此，受这些工作的启发，如果可以利用来源于煤炭的乙炔与同样是来源于煤炭资源的甲酸甲酯反应制备高附加值的丙烯酸甲酯。不仅具有经济效益而且符合国家开发煤炭资源高值利用的技术需求。通过探索合适的非均相催化剂，使这个体系具备工业化潜力，将对煤炭资源的清洁利用添砖加瓦。

(四) 研究计划

注：不超过 1000 字。

(1) 研究思路

德国莱布尼兹研究所的 Matthias Beller 教授及其团队在甲酸盐活化方面做了一系列的工作：2012 年他们就报道了一种钌催化活化甲酸酯和烯烃发生氢酯基化的反应，该反应有着很高的活性并且有着良好的区域选择性可以与烯烃反应生成端位酯类化合物，并且发现芳香酯与脂肪酯有着不同的反应路径¹。加拿大多伦多大学的 Vy M. Dong 教授在醛基 C-H 键活化方面也做过一系列工作，2012 年她们报道了磷配体金属铑催化的醛类化合物基作为羰基化试剂与烯烃发生氢羰基化反应来合成天然产物³。2014 年她们报道过镍催化的醛经过 C-H 键活化与醇或者胺发生脱氢偶联直接合成酯或者酰胺类化合物⁴。最近她们又发现了一种分子内活化醛基 C-H 键与烯烃发生氢酯基化反应，并且发现这种方法由于动力学限制会产生具有手性的产物⁵。南开大学的周其林院士也做了一系列羰基碳氢键活化的工作，2015 年他们就报道了一例以甲酸为羰基化试剂的钌催化的炔烃氢酯基化反应，并且探讨了其机理，发现甲酸可以原位生成一氧化碳实现羰基化。⁷然而，这些工作大多采用贵金属均相催化的策略，但是催化剂的循环利用往往限制了这些方法在大化工中的应用。因此，如果能开发出方便循环利用的非均相催化剂催化的反应工艺，将大大推进这类反应实现工业放大的可行性。单原子催化在非均相催化领域大放异彩，得到了许多国内外很多科研工作者的关注，化学家们预测这种催化剂将会成为连接均相催化与非均相催化的桥梁。⁶⁻⁸许多科学家也致力于探索单原子催化剂在替代均相催化剂工艺的研发。因此，受这些工作的启发，我们想尝试合成铑、钌、钯、镍等单原子催化剂来催化乙炔和甲酸甲酯合成丙烯酸甲酯。另外，由于单原子催化剂大部分都是正价态的 δ^+ 金属盐，可以活化乙炔分子但是并不一定可以活化甲酸甲酯醛基 C-H 键，所以我们也想合成负载型相应金属的不同尺寸纳米颗粒催化剂来探索这个反应。

(2) 拟采取的研究方法

基于本项目研究工作的科学特征和应用特征两个方面，提出了本项目研究方案的总体思路，见图 2。

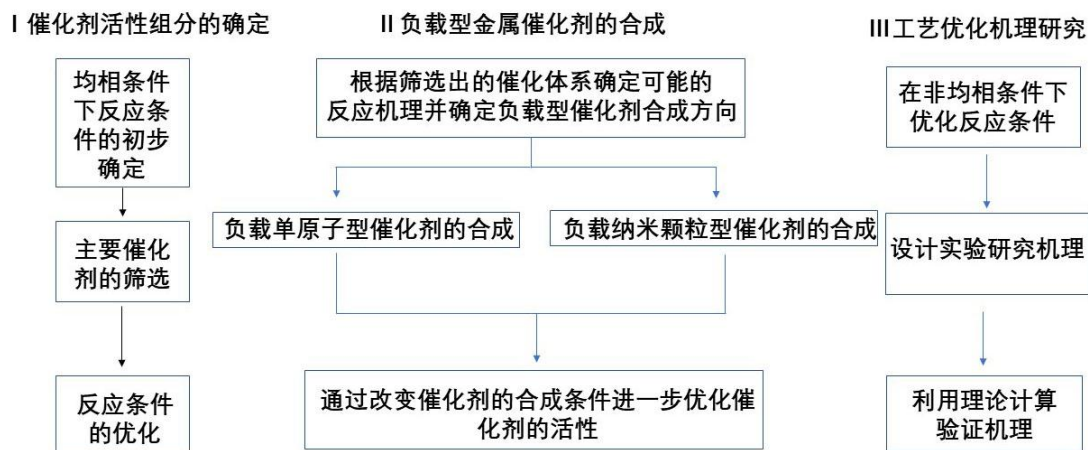


图 2. 项目技术路线

参考文献：

- (1) Fleischer, I.; Jennerjahn, R.; Cozzula, D.; Jackstell, R.; Franke, R.; Beller, M. A unique palladium catalyst for efficient and selective alkoxycarbonylation of olefins with formates. *ChemSusChem* **2013**, *6*, 417-420.
- (2) Wang, L.; Neumann, H.; Beller, M. A General, Activator - Free Palladium - Catalyzed Synthesis of Arylacetic and Benzoic Acids from Formic Acid. *Angewandte Chemie* **2018**, *130*, 7026-7030.
- (3) von Delius, M.; Le, C. M.; Dong, V. M. Rhodium-phosphoramidite catalyzed alkene hydroacylation: Mechanism and octaketide natural product synthesis. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 15022-15032.
- (4) Whittaker, A. M.; Dong, V. M. Nickel - Catalyzed Dehydrogenative Cross - Coupling: Direct Transformation of Aldehydes into Esters and Amides. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 1312-1315.
- (5) Hou, J.; Xie, J. H.; Zhou, Q. L. Palladium - Catalyzed Hydrocarboxylation of Alkynes with Formic Acid. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 6302-6305.
- (6) Hou, J.; Yuan, M.-L.; Xie, J.-H.; Zhou, Q.-L. Nickel-catalyzed hydrocarboxylation of alkynes with formic acid. *Green Chemistry* **2016**, *18*, 2981-2984.
- (7) Yang, X.-F.; Wang, A.; Qiao, B.; Li, J.; Liu, J.; Zhang, T. Single-atom catalysts: a new frontier in heterogeneous catalysis. *Accounts of chemical research* **2013**, *46*, 1740-1748.
- (8) Wang, A.; Li, J.; Zhang, T. Heterogeneous single-atom catalysis. *Nature Reviews Chemistry* **2018**, *1*.