

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： 郎睿

研 究 组： 1502 组

学科专业： 化学工程

合作导师： 张涛 研究员

填表日期： 2015 年 11 月 27 日

中国科学院大连化学物理研究所制

姓名	郎睿		性别	女
出生日期	1986-2-11		民族	汉族
学历/学位	博士研究生/理学博士		专业技术职务	
毕业院校	中国科学院兰州化学物理研究所		专业	物理化学
(拟)入站时间	2015-9-21		入站性质	☒ 统招统分 ☐ 在职人员
E-Mail	langrui@dicp.ac.cn		联系电话	18842801674
学习 简 历	起止年月	所在单位/专业		所获学位
	2005. 9-2009. 6	河南大学		理学学士
	2009. 9-2015. 6	中国科学院兰州化学物理研究所		理学博士
工 作 经 历	起止年月	所在单位		职务
	2015. 9-至今	中国科学院大连化学物理研究所		博士后
博 士 学 位 论 文 摘 要	博士论文题目	芳(杂)环化合物的羰基化反应研究		
	指导教师姓名	夏春谷 研究员		
	以一氧化碳为羰基源, 过渡金属为催化剂, 利用羰基化反应将含羰基的官能团直接引入杂环化合物的骨架结构是近几十年来催化化学研究的前沿领域之一。本论文主要针对吡啶类化合物开展了研究工作, 力求以未被预活化的吡啶作为原料, 在过渡金属催化下发生羰基化反应, 生成吡啶-3-甲酸酯, 并获得以下结果: 首次实现了以[Rh(COD)Cl]₂ 为催化剂, 过硫酸钾为氧化剂, 将吡啶高选择性地转化为吡啶-3-羧酸酯。通过研究反应机理, 认为在体系中 Rh(I)被氧化为 Rh(III)活性物种, 以启动该催化循环过程。 以醋酸钨为催化剂, 碘为氧化剂, 在一个大气压的一氧化碳压力下, 高效地实现了各种吡啶与醇类、酚类化合物的直接羰基化反应。该体系定向氧化反应底物, 生成3-碘吡啶中间体, 这样既可以完全抑制含有 N-H 官能团的底物发生副反应, 又能够避免传统 C-H 键氧化羰基化反应体系中, 一氧化碳对金属催化剂的还原与氧化剂对催化剂活性中间体的氧化之间的矛盾。利用该方法还实现了由吡啶和托品醇一步羰基化合成 5-羟色胺类拮抗剂。 在已报道的 C(sp²)-X 键的羰基化反应中, 以非贵金属铜为催化剂的研究较少且缺乏深入的机理探索。本文中铜镁铝三元类水滑石为前驱体制备了负载纳米氧化铜的复合金属氧化物催化剂。该催化剂在碘代芳烃的羰基化酯化反应中表现出良好的活性和稳定性。通过对反应过程中的催化剂物相变化进行追踪, 并结合一系列原位的表面/体相表征技术和实验结果基本排除了 Cu(0)或 Cu(II)作为活性中心的可能性。			

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	原子经济反应导向的催化基础	国家自然科学基金重点项目	320 万	2012-2016	参 与 人
	2	羰化串联合成羰基杂环化合物的研究	国家自然科学基金青年基金项目	19 万	2011-2013	参 与 人
	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	Regioselective Rh-catalyzed direct carbonylation of indoles to synthesize indole-3-carboxylates.	Chem. Commun.	6.834	2011, 47, 12553–12555	1
	2	A general method for palladium-catalyzed direct carbonylation of indole with alcohol and phenol.	Org. Lett.	6.364	2012, 14, 4130–4133.	1
	3	Carbonylative diversification of unactivated heteroaromatic compounds.	New J. Chem.	3.086	2014, 38, 2732–2738.	1
	4	Light-sensitive and recoverable N-heterocyclic carbene copper(I) complex in homogeneous catalysis.	Adv. Synth. Catal.	5.663	2015, 357, 917–922.	2
	5	Palladium-catalyzed mono- and double-carbonylation of indoles with amines controllably leading to amides and α -ketoamides.	Chem. Commun.	6.834	2012, 48, 11023–11025.	3
	6	pH-Responsive N-heterocyclic carbene copper(I) complexes: syntheses and recoverable applications in the carboxylation of arylboronic esters and benzoxazole with carbon dioxide.	Green Chem.	8.02	2013, 15, 635–640	3

7	Palladium-catalyzed direct phosphonation of azoles with dialkyl phosphites	Chem. Commun.	6.834	2012, 48, 5181–5183.	3
8	Copper-catalyzed methyl esterification of aromatic aldehydes and benzoic alcohols by TBHP as both oxidant and methyl source	Tetrahedron Lett.	2.379	2014, 55, 390–393	3
9	Four-component synthesis of β -enaminone and pyrazole through phosphine-free palladium-catalyzed cascade carbonylation.	ChemCatChem	4.556	2014, 6, 2560–2566.	3
10	Palladium-catalyzed synthesis of indole-3-alkynones via direct carbonylation of indoles.	Chin. J. Catal.	1.964	2013, 34, 185–192	4
11	Acid-catalyzed acylation reaction via C–C bond cleavage: a facile and mechanistically defined approach to synthesize 3-acylindoles.	Chem. Commun.	6.834	2014, 50, 12181–12184	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
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
	博士研究生国家奖学金		教育部	2013 年	

博 士 后 工 作 的 研 究 计 划	单原子铑催化剂在烯烃的氢甲酰化反应中的应用
	研究计划的理论和现实意义 氢甲酰化反应是指烯烃和合成气（CO+H₂）在催化剂的作用下生成醛的过程。其中的原料—合成气能方便地由煤炭气化制得，因此，合成气高效、定向转化作为一个适合国情而又迫切需要解决的问题，取得的成果将促进我国基于煤气化的多联产系统的发展。而目标产物—醛是一类具有高附加值的精细化学品，可用于香精的配制，或是作为树脂、塑料增塑剂、橡胶硫化促进剂、防老剂、汽油添加剂等化工产品以及药物的合成中间体。因此铑催化的氢甲酰化反应是工业中最重要的均相催化反应之一。 以单取代烯烃的氢甲酰化反应为例，烯烃可能会同时发生不同程度的氢化和/或异构化，因而产生化学选择性的问题。反应中醛基(-CHO)可能加在 C=C 双键的两个不同位置上，从而得到支链醛或直链醛。因此，在烯烃的氢甲酰化反应中，化学选择性（氢化和异构化）、区域选择性（直链醛/支链醛）和反应活性，都是对催化剂评价的重要参数。 $R-CH=CH_2 \xrightarrow[CO, H_2]{catalyst} R-CH_2-CH_2-CHO + R-CH(CH_3)-CHO$ 本项目研究主要集中在利用负载型单原子铑基催化剂实现合成气转化制备醛类化合物，相关过程要解决的关键科学问题包括研制和调变催化剂体系；阐明反应选择性控制与催化剂组成、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，从而为高性能多相催化剂的设计和研制提供科学依据。 研究背景 烯烃的氢甲酰化反应最早是 1938 年鲁尔公司的 Otto Roelen 偶然发现的，1945 年，鲁尔公司将该反应应用于 C₁₂~C₁₄ 的醛的生产，年生产能力达 1 万吨，这是氢甲酰化反应的第一个工业化过程。该工艺以羰基钴为催化剂，为保证活性物种 HCo(CO)₄ 的稳定性，需要维持高的合成气气压（20~35 MPa）和温度，因此又称“高压钴法”。60 年代末，英国皇家学院的 G. Wilkinson 首先提出 HRh(CO)_n(PPh₃)_{4-n} 一类的铑膦配合物可用作该反应的催化剂，并发现在更低的压力和温度下能够表现出极高的反应活性和选择性。美国联合碳化公司（UCC）首先取得了铑膦催化剂低压羰基合成法的专利，随后与 Johnson Matthey 公司合作，于 1976 年在波多黎各建成油性铑膦催化的低压羰基合成丁醛的工业装置，年生产能力为 13 万吨。由于低压工艺的技术经济指标大大优于高压工艺而使 Rh 催化剂的优势逐渐被化学工业界所认可，在 1980 年，Rh 催化的烯烃氢甲酰化的生产量不到 10%，但是到 1995 年，其生产量已达到约 80%。目前氢甲酰化已发展成为最重要的工业均相催化反应之一，生产醛的能力在 2008 年达到 1.04 千万吨。其它金属催化剂，如：Ru、Ir、Pd、Pt、Fe 等也有探索，但是影响他们发展和应用的最大因素是催化活性远低于 Rh。 目前 Rh 系催化剂以其高的活性和选择性成为烯烃氢甲酰化催化剂研究的主流。但是 Rh 催化剂最大的问题在于其价格的昂贵和不稳定性。2008 年 7 月，Rh 的价格首次突破了 10000 美元/盎司。由于全球经济危机，到了 2008 年第四季度，Rh 的价格降低至 1000 美元/盎司。此外在均相体系中，反应后产物醛和催化剂铑配合物的分离以及催化剂的回收-循环使用也是另一个比较大的难题。 随着市场对高碳醛需求的增加以及对催化剂和产品低成本分离的需要，有关烯烃氢甲酰化均相催化剂多相化固载的文献和专利报道很多，常用策略包括将 Rh 配合物

锚定在载体（聚合物、碳材料、硅材料、磁性纳米粒子等）上，但是该反应体系也存在诸多问题，其中最为突出的是催化剂活性组分的流失与失活。所以如何开辟新的催化工艺，提高氢甲酰化多相催化剂的性能是人们努力奋斗的目标。

负载型金属纳米颗粒由于其比表面积大、表面晶格缺陷多，表面能高的特性，而广泛应用于催化反应中，因此负载型 Rh 基催化剂的设计、合成及其在氢甲酰化反应中的应用是一个非常有竞争力的课题。虽然目前已有一些报道，如将 Rh 纳米颗粒负载于 SiO_2 、 ZnO 、 Al_2O_3 、MOF 等载体上，但反应的 TON 和产物醛的正/异比均不理想。相关过程能否最终代替现有的均相催化体系走向工业化要解决的关键是调变和研制新型催化剂体系，提高过程的选择性。这些问题的最终解决依赖于从理论上对这些转化的完整了解。

从基础研究的角度看，目前人们对多相催化的氢甲酰化反应的催化活性物种、反应中间体及其转化动态学等关键因素的认识深度远未达到控制活化和选择转化的要求。针对催化材料中活性中心结构及其所处环境是如何主导反应途径的研究还不成熟。具体而言，活性金属粒子的类型、分散度对反应性能的影响，载体的效应和助剂的促进作用等都会导致反应活性和产物分布类型的差异。要开展该方面的深入研究，首先必须建立可控活性位、活性相结构的催化材料的制备方法。

从反应过程的方面看，活性集团的动态变化是至关重要的。然而，目前新催化剂的创制主要还是依靠经验对大量催化材料进行筛选。依据静态研究结果建立的催化理论很难正确地指导催化剂设计，因此，从原子、分子水平上探讨反应中间体的结构及其转化动态学就显得尤为关键。须注重应用和发展能够在催化过程发生的“现场条件”下起作用、并具有“时间分辨”功能的表征手段，为开发新催化剂和改良现有催化剂提供更深刻的理论认识。

为了解决多相氢甲酰化反应过程中所面临的技术问题，开发贵金属利用效率最大化和运行成本最小化相结合的催化体系，我们希望设计合成单原子 Rh 基催化剂，并对于基本的科学问题，如烯烃、CO 的吸附活化模式、控制选择性的关键因素等加以研究。

自 2011 年本课题组首次报道单原子 Pt 催化的 CO 氧化反应以来，单原子催化逐渐成为了多相催化研究的热点之一。这是由于活性金属在载体中呈单分散时可显著提高催化效率，例如最近报道的单原子金属（Ir、Pd 等）催化剂就在芳香类硝基化合物的还原、乙炔加氢、芳香卤代物的偶联等反应中表现出优异特性。

针对均相 Rh 催化的氢甲酰化反应中，CO 的活化与插入是反应的决速步骤这一特点，我们在现有知识积累的基础上推测单原子 Rh 催化剂由于表面配位高度不饱和，更利于 CO 的吸附和活化，使得催化循环中的 CO 插入步骤变得更加容易，故有可能在更为温和的条件下高选择性地进行烯烃的氢甲酰化反应。

设计思路与预期目标

以沉淀法、浸渍法、或化学气相沉积法制备负载在金属氧化物、碳材料或二氧化硅等载体上的单原子铑催化剂。选择合适的 Rh 配合物前驱体并控制负载量可有效地抑制金属粒子发生团聚和长大，保证其在后续的处理过程中被很好的分散和稳定。还可以通过添加助剂，改变载体形貌等手段调变活性金属的几何效应与电子效应，达到在较温和条件下进行烯烃的氢甲酰化反应，实现由合成气高活性、高选择性地转化制得醛类化合物。

采用 XRD、TPR、EXAFS、STEM 等手段进行催化剂的结构表征；用红外、拉曼等原位动态表征技术跟踪催化材料的结构在反应过程中动态变化过程与反应中间体的

	生成转化规律。获得本征动力学的各种参数，建立动力学模型；进行 Rh 催化剂性能的改进。 研究计划的先进性和创造性 本项目瞄准国民经济的基础需求和本领域世界科技发展的前沿，发挥研究团队的优势，选取烯烃和合成气催化转化制醛类化合物以及与此相关的基础问题进行较为系统深入的研究，将为我国未来以煤气化为基础的多联产计划的实现提供技术支撑，为优化能源结构，促进社会的可持续发展提供科学和技术基础。本计划主要创新点有以下两个方面： 1.设计单原子 Rh 催化体系，将烯烃分子在温和条件下高效高选择性地转化为醛类化合物，实现环境友好和高原子经济性的催化过程。 2. 通过对催化反应中间体的捕获、鉴定，以及催化反应动力学研究，结合以光谱、能谱和波谱为代表的催化反应原位动态表征手段，并与国内大科学工程合作，实现真实催化过程的系统研究。依据多种表征技术在原位状态下的成果，研究氢甲酰化反应机理，为新型催化剂的构思和构筑提供科学基础。
本人承诺	本人承诺：申请表所填内容均真实可靠。对因虚报、伪造等行为引起的后果及法律责任均由本人承担。 本人签字：2015 年 11 月 27 日

博士后合作导师考核推荐表

对申请人学术水平、科研能力等方面的考核意见：

申请人在博士期间的研究课题是有关芳（杂）环类化合物的羰基化反应，已发表多篇 SCI 研究性论文与综述，对 C1 资源的转化特别是 CO 的活化方向有较深入的了解，能够提炼核心科学问题，提出解决方案。具有独立设计实验、实施研究计划、分析实验现象，归纳总结数据，并最终解决问题的科研能力。

对申请人提出的研究计划的评价：

烯烃的氢甲酰化反应是工业上一类重要的均相催化转化过程，目前的关键问题在于 Rh 配合物催化剂价格昂贵且与反应产物难以分离，阻碍催化剂的回收利用，增加反应成本。申请人提出负载型单原子 Rh 催化体系有可能替代均相催化剂在更温和的操作条件下实现此类反应，对于改进反应工艺有重要的实用意义。

该计划将研究烯烃和原料气在活性中心上的吸附、活化模式，追踪反应中间体的形成过程，揭示反应途径和产物分布的控制因素，为合成气转化制醛类化合物的反应中高效催化剂的设计和研制提供科学依据。

推荐意见：

同意推荐申请优秀博士后奖励基金。

合作导师签字

年 月 日