精密测量院等在分子筛限域环境中的非经典碳正离子化学研究中获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/12684.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

碳正离子作为重要的反应中间体，在催化反应中起到了重要作用。其中，降冰片基碳正离子存在形式（经典和非经典）的争议存在了近百年。直到2013年，研究人员利用超强酸环境，在超低温40K下利用单晶X射线衍射观测到非经典碳正离子的晶体结构，才结束这一争议。然而，超低温的极端条件使碳正离子难以得到更深入的研究。因此，在室温下增强降冰片基碳正离子的稳定性，并进一步观测其结构仍存在较大挑战。分子筛是常用的固体酸结构催化材料，广泛应用于甲醇制烯烃和二甲醚羰基化反应中，其特有的孔道限域结构可以稳定住多甲基苯碳和环戊二烯正离子。中国科学院精密测量科学与技术创新研究院研究员郑安民团队和美国波多黎各大学教授陈中方合作，利用从头算分子动力学和固体核磁实验相结合的方法，
原位动态地跟踪了室温下分子筛限域环境中降冰片基碳正离子的存在形式。

科研人员利用适应性自然密度划分方法，计算降冰片基碳正离子的电子结构特性，并通过三中心-两电子（3c-2e）轨道的存在与否作为区分经典和非经典碳正离子的标准；通过真实条件下的原位动力学模拟追踪了室温下降冰片基碳正离子在ZSM-5分子筛限域孔道中的动态变化，统计发现，在分子筛限域环境中降冰片基碳正离子主要以非经典形式存在。科研人员进一步通过13C NMR和13C-1H二维相关谱研究了降冰片烯与H-ZSM-5分子筛的反应过程，并将理论预测出的各物种化学位移与实验值进行对比，从而归属出不同的物种。研究发现，ZSM-5分子筛能够稳定住降冰片基碳正离子，且主要以非经典形式存在，与AIMD计算结果一致。深入的主客体相互作用分析发现，ZSM-5分子筛和降冰片基碳正离子之间的静电相互作用和范德华作用对ZSM-5分子筛在室温下稳定降冰片基碳正离子起到了关键作用。

该研究利用范德华作用和静电作用主导的分子筛孔道限域作用弥补分子筛酸强度的不足，在室温条件下获得了对碳正离子的稳定作用，为碳正离子化学的研究降低了门槛，并为其他高活性物种的表征和动态演变过程的捕捉提供了实验和理论指导。相关研究成果作为热点文章和封面文章（back cover），发表在*Angewandte Chemie International Edition*
上。精密测量院博士研究生唐晓敏和博士后陈伟为论文第一作者。研究工作得到国家自然科学基金委员会、中科院以及湖北省科学技术厅的支持。

论文链接

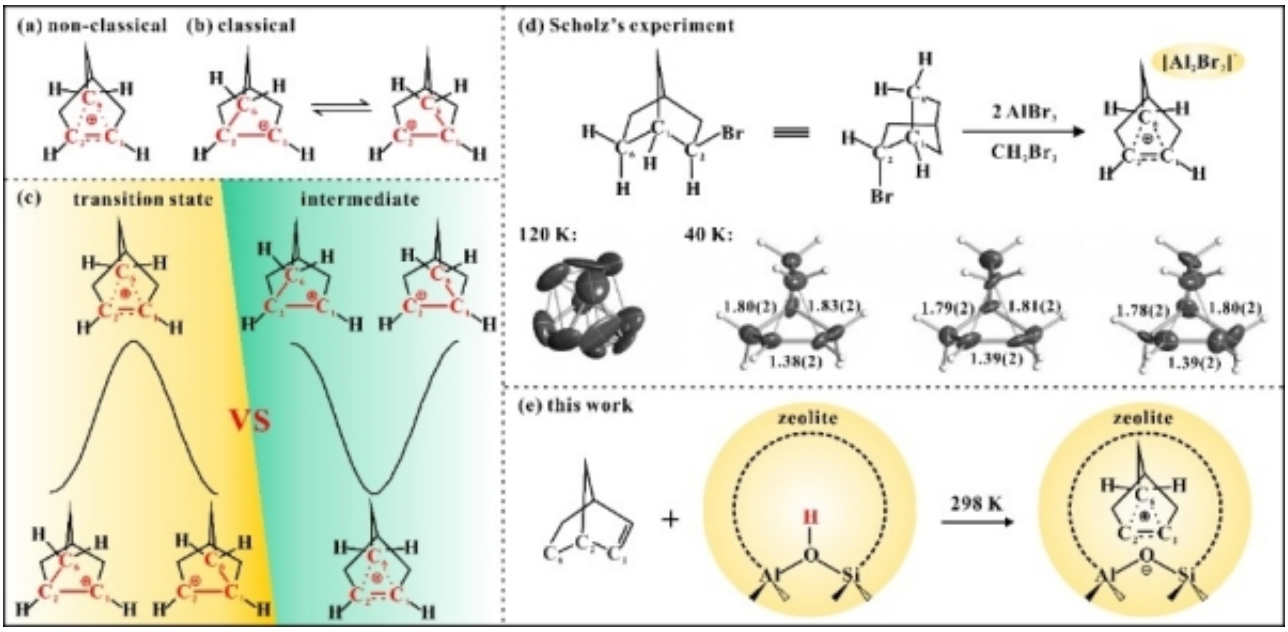


图1.降冰片基碳正离子存在形式的经典和非经典之争

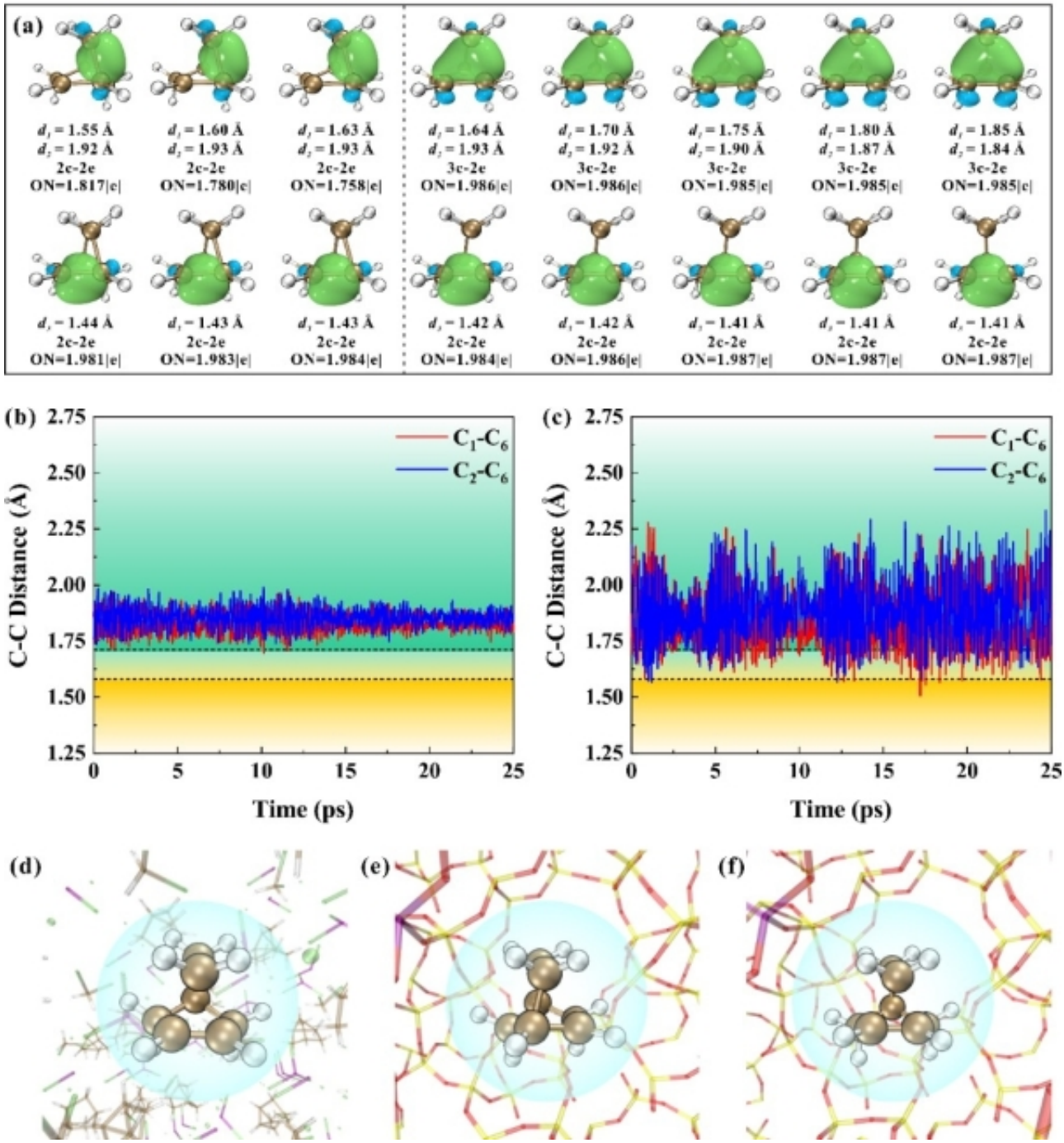


图2.原位动态追踪分子筛中降冰片基碳正离子的结构演化

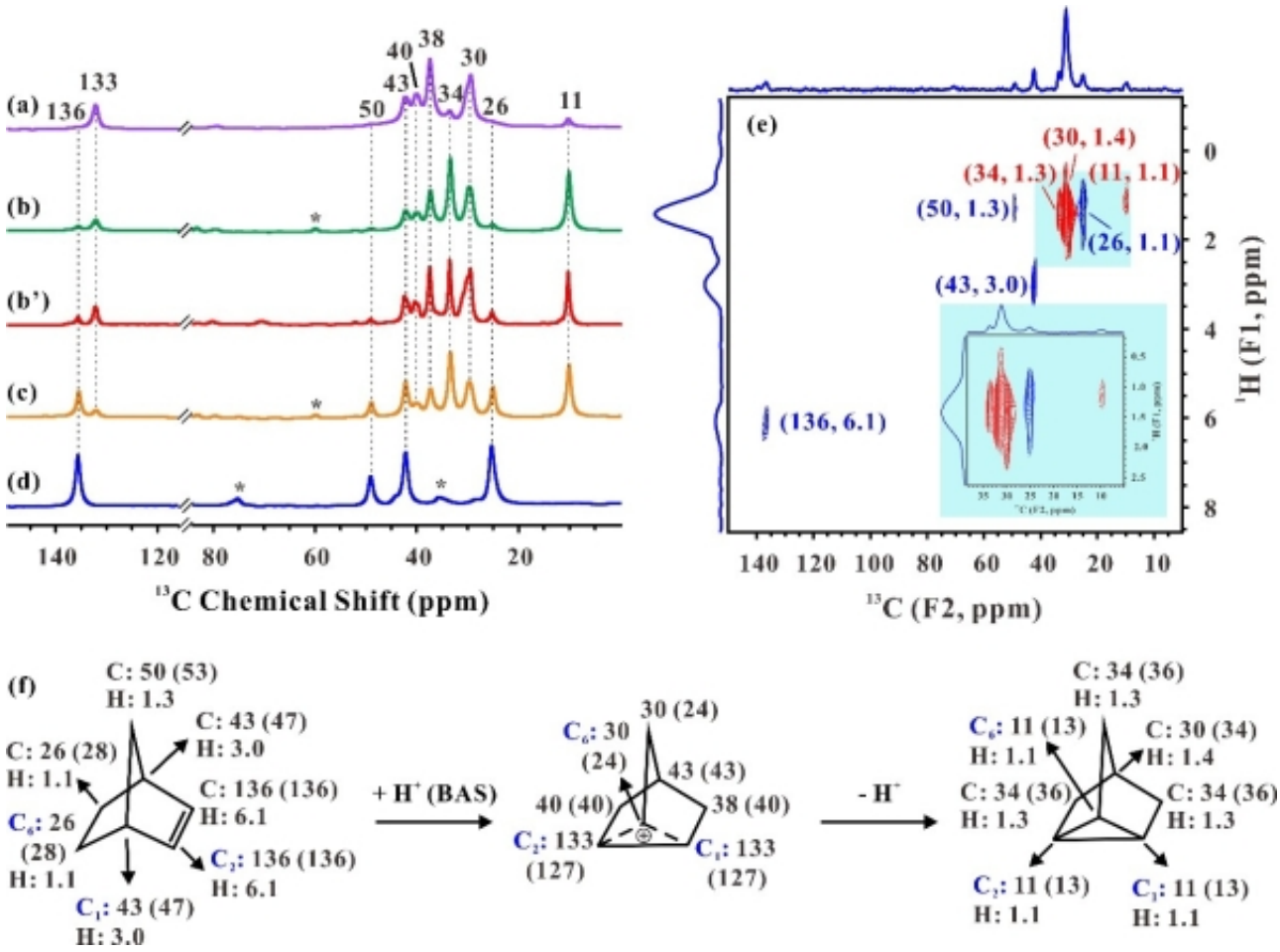
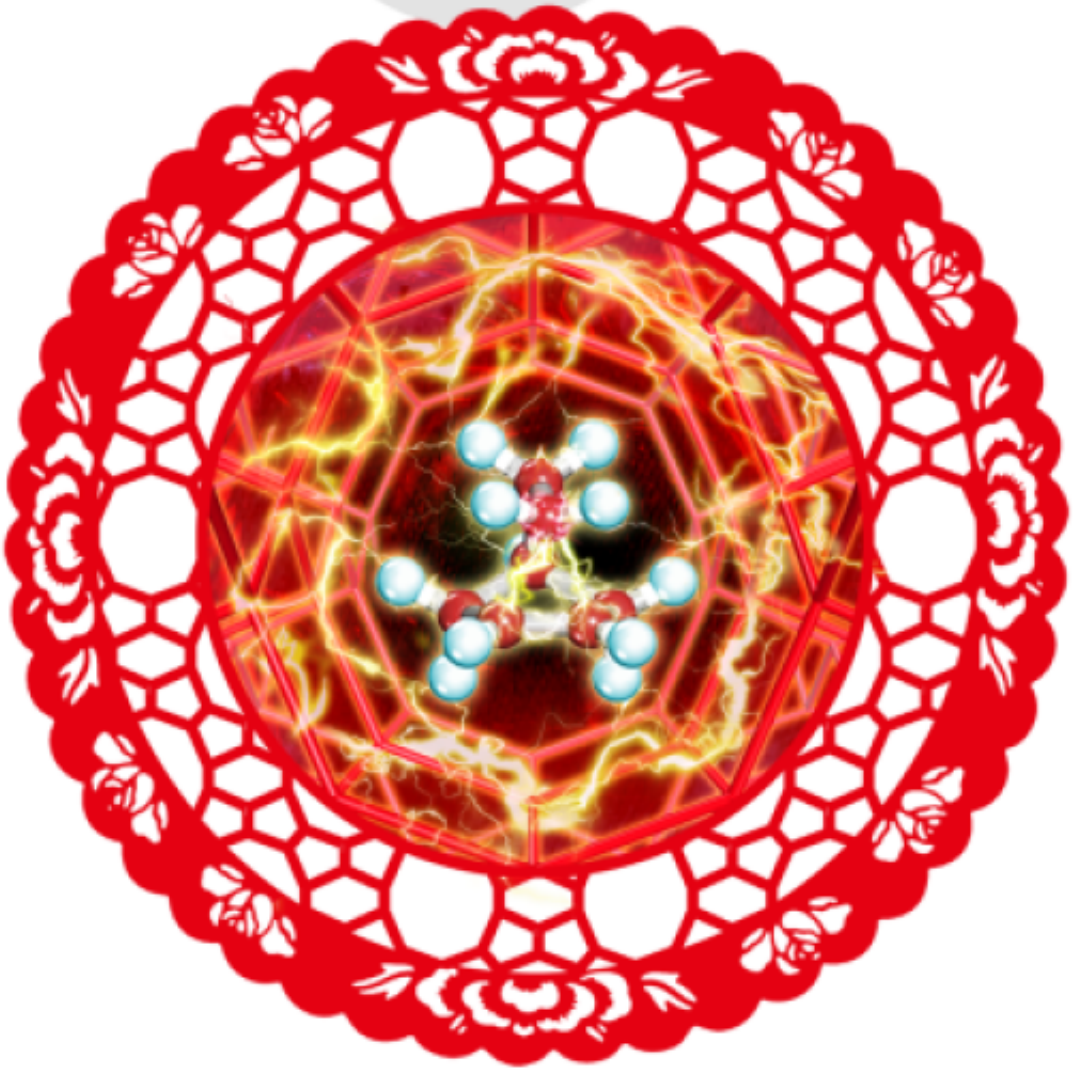


图3.固体核磁共振实验表征分子筛中的降冰片基碳正离子

爱科学
iikx.com

A Journal of the German Chemical Society
Angewandte
GDCh
International Edition
Chemie
www.angewandte.org



The confinement effect of zeolites is reported by Zhongfang Chen, Anmin Zheng, and co-workers in their Communication (DOI: 10.1002/anie.202013384). The center piece of the picture illustrates the non-classical 2-norbornyl cation, which is stabilized inside confined zeolite channels without superacidic environments at room temperature.

WILEY-VCH

图4.*Angewandte Chemie International Edition*封面

研究团队单位：精密测量科学与技术创新研究院

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发