
理化所等在仿生限域膜催化流动化学合成研究中获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/25518.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！

阿司匹林（乙酰水杨酸）是一种有百年历史的解热、镇痛抗炎药。目前，阿司匹林主要通过O-乙酰化反应制备。常用催化剂包括浓硫酸等酸性化合物和吡啶等碱性化合物，它们催化O-乙酰化反应所需的反应温度较高，难以完全转化并易造成环境污染。生物酶催化剂得益于酶分子通道的限域作用，使其可以实现低能耗、高转化率、高选择性、快速反应的化学合成。通过学习酶分子通道的结构，研究人员发展出一系列纳米多孔材料作为纳米限域催化剂，可以降低反应温度并提高反应效率。但是目前仍然难以实现接近酶催化剂的反应性能。这是由于反应物分子是通过自由扩散进入纳米通道中进行反应的，缺乏足够的在限域通道中反应的时间。因此，目前该领域存在的关键科学问题是：如何调控限域通道与反应物分子尺寸相当，同时提高反应物分子在限域通道中的停留时间？通过解决这两个科学问题，就有希望实现接近酶催化剂的反应性能。2018年，中国科学院院士江雷提出了“量子限域超流”的概念，并指出将把“量子限域超流”概念引入化学领域，将引发出精准高效的化学合成，即“量子限域超流化学反应”。把这个概念结合到仿生限域膜催化流动化学合成中，将为在温和条件下实现快速高效的阿司匹林合成提供新的机遇。

为此，中国科学院理化技术研究所副研究员张锡奇团队等通过堆叠氧化石墨烯（GO）纳米片，在亚纳米尺度上构建了具有连续限域层间通道的仿生限域膜催化反应器。通过调控二维限域通道的层间距与反应物分子尺寸相当，同时提高反应物分子在限域通道中的停留时间，实现了在室温下快速高效的流动化学合成阿司匹林（图1A）。GO纳米片具有羧基（-COOH

可作为乙酰化反应的酸性催化活性位点。研究进一步采用温和热处理的方式来调控GO膜纳米反应器的层间距和表面电子结构（图1B, C）。所制备的温和热处理GO（TGO）膜具有更小尺寸的限域通道和大量小面积的 sp^2 石墨域表面结构，能够提升反应物分子前线轨道对称性匹配程度（图1D），从而比未处理的GO

膜表现出更好的催化性能。当层间距降至8.94 Å时（图2A），在23 °C的反应温度下，阿司匹林的转化率达到接近100%（图2B），化学反应时间小于6.36 s

。为探究限域流动高效合成阿司匹林的机理，研究人员通过DFT计算表明，TGO中的层间亚纳米限域和独特的表面电子结构产生协同效应，大幅降低化学反应活化能，从而提高了膜反应器的催化活性（图2C）。这项工作在室温下快速高效合成阿司匹林提供了一条新途径。

相关研究成果发表在《先进材料》（*Advanced Materials*）上。这项工作得到国家重点研发计划、国家自然科学基金和中国科学院青年创新促进会等项目的支持。

[论文链接](#)

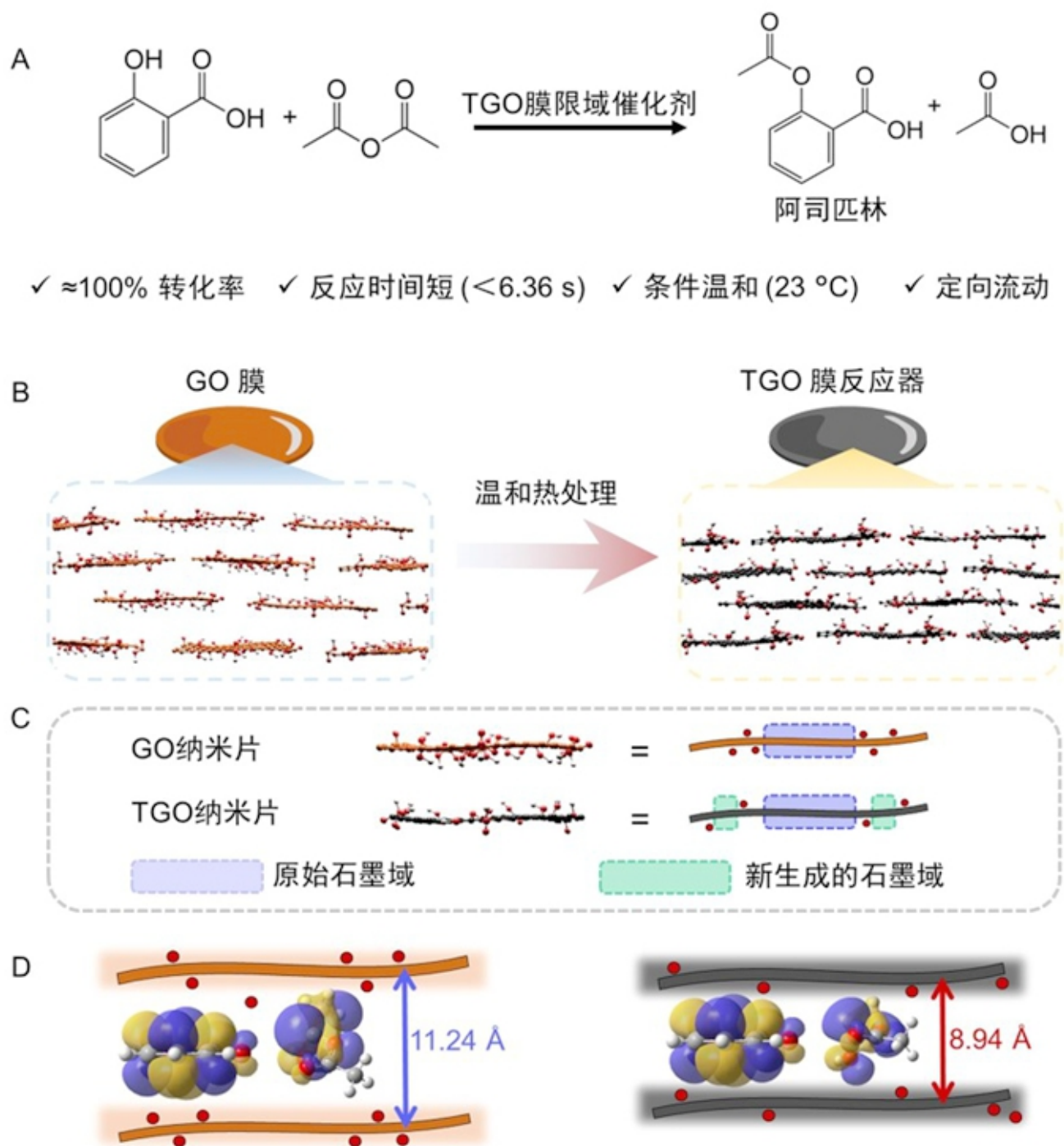


图1 仿生限域膜催化高效流动合成阿司匹林。A.阿司匹林的合成反应；B. TGO膜限域反应器的制备；C.温和热处理调控GO表面电子性质；D. 反应物分子前线轨道对称性匹配程度随TGO膜层间距下降而提升。

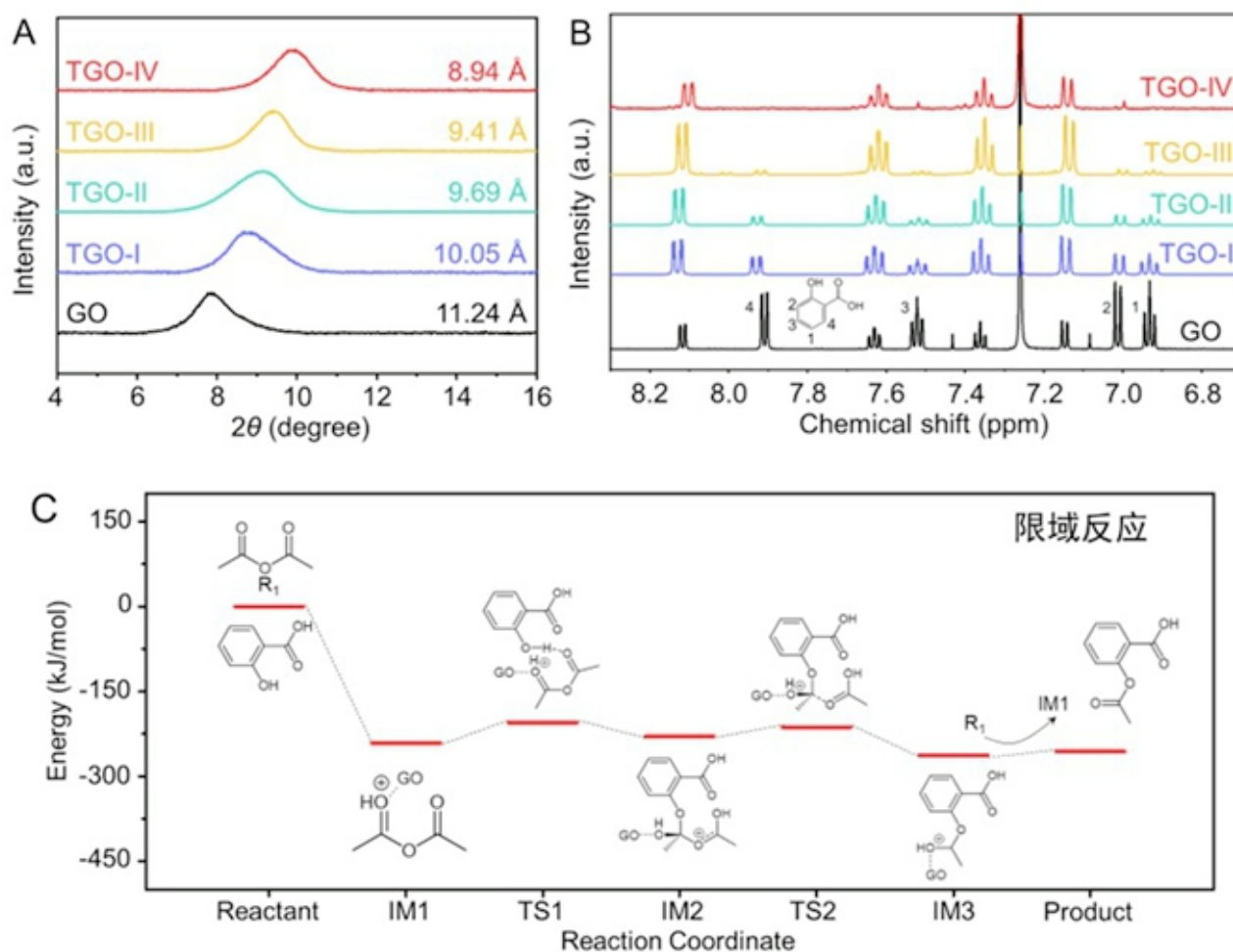


图2
TGO
系列仿生限域膜反应器催化阿司匹林
合成性能及反应机理。A.膜限域反应器层间距调控；B.
阿司匹林转化率随膜层间距的下降而提升；C.理论计算模拟限域反应路径。

研究团队单位：理化技术研究所

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](https://www.iikx.com)转发