

大连化物所等制备出液体中稳定存在的还原态单核铂原子

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/4163.html>

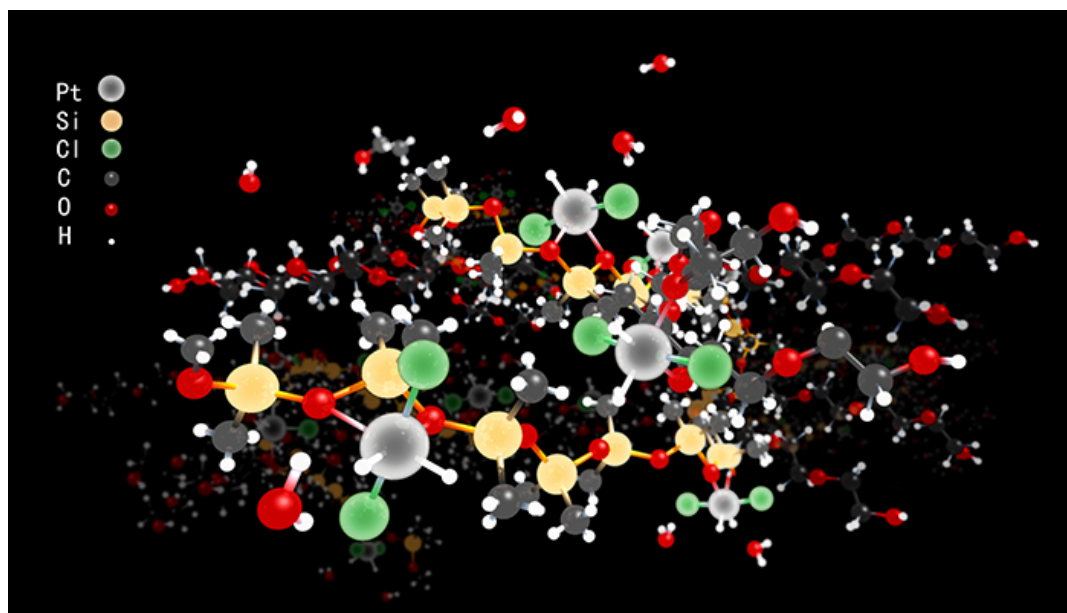
本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

大连化物所等制备出液体中稳定存在的还原态单核铂原子。近日，中国科学院大连化学物理研究所生物质转化技术研究组研究员张宗超团队在液态聚二甲基硅氧烷-聚乙二醇(PDMS-PEG)-乙醇-水溶剂体系中，通过乙醇将二价和四价的铂离子还原，制备出了还原态单核铂原子。并通过与美国特拉华大学(University of Delaware)教授白实合作，对制备的含高浓度单核铂原子的液体和将该液体进行固载后的样品进行了系统的表征和理论计算，证明了该还原态单核铂原子能够稳定存在，且在硅氢加成催化反应中表现优异。相关研究成果发表于《自然-通讯》(Nat. Commun.)上。

固体负载型单原子催化在近些年成为研究的热点。然而，由于还原态金属单原子在溶液中很容易聚集为金属纳米粒子，在溶液中制备稳定的金属态单原子催化剂具有极大的挑战。传统的均相催化剂通常采用强配体配位方式来稳定还原态单核金属原子，但是强配体对金属原子的饱和配位会抑制催化反应的发生和降低反应的速率。为解决上述问题，张宗超研究团队利用乙醇还原高价铂前驱体(H_2PtCl_6 或 K_2PtCl_4)，利用液体PDMS-PEG起到保护作用，成功制备出类均相铂(Pt)活性中心的单原子催化剂。为确定制备条件和铂的存在状态，以及配体之间的关联，白实团队对自然丰度的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $^{13}\text{C}=\text{O}$ 配位的铂原子体系作了系统的 ^{195}Pt 和 ^{13}C 核磁表征，确定了铂主要以 $\text{Pt}(\text{I})$ 单核金属状态稳定存在于该溶液体系中，通过UV-Vis、FIR、XPS、DRIFT等表征实验也证明了铂原子的还原状态及单核特性。研究发现，将液体中的 $\text{Pt}(\text{I})$ 负载在氧化硅的表面，仍然可以保持其单核分散的状态。氯离子色谱分析结果和理论计算数据均表明铂原子以 $(\text{R}_1\text{OR}_2)_2\text{Pt}(\text{I})\text{Cl}_2\text{H}_2$ ($\text{R}_1, \text{R}_2=\text{Si}, \text{C}$ 基团或 H)的形式存在，并首次确定了 Cl^- 和 H^+ 稳定金属原子的配位结构。此外，研究还发现用碱中和 HCl 会造成铂的团聚，并且这类铂原子在X射线或电子束作用下易发生团聚，但它们在 120°C 的溶液中仍能够稳定存在，在室温存放半年以上也可以保持稳定。

硅氢加成反应是合成硅橡胶过程中 $\text{C}-\text{Si}$ 键形成的一个重要反应。传统的Speier和Karstedt均相体系铂催化剂存在着催化活性较低、选择性较差、并且催化剂易团聚失活的问题。张宗超团队将制备的液相单核铂原子催化剂用于催化1-辛烯和含氢硅烷的硅氢加成反应， β 加成产物的选择性近100%，催化剂铂的转化频率(TOF)值高达 1.2×10^7 (50°C)，是传统Karstedt铂催化剂催化活性的近100倍。且该催化剂通过离心回收，可以重复使用，并在催化过程中，反应体系始终保持澄清透明，表明该单核铂原子催化剂未发生团聚。同时，反应前后的 ^{195}Pt 的NMR数据表明催化剂仍保持着以Pt为活性中心的单原子状态，该铂催化剂转化数(TON)值超过 5×10^8 之后仍未发现活性降低。

该工作得到大连化物所创新经费等的资助。



大连化物所等制备出液体中稳定存在的还原态单核铂原子

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