

山西煤化所在生物质制备顺酐研究中取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/8549.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！

顺丁烯二酸酐（MA）是合成不饱和聚酯树脂、农药、润滑油添加剂和聚合物的重要原料，目前其主要是利用化石资源经过多步催化反应合成。5-羟甲基糠醛（HMF）是一种重要生物质平台化合物，高效/绿色地催化生物基HMF氧化制备MA对于社会可持续发展具有重要意义。

中国科学院山西煤炭化学研究所山西省生物炼制工程技术研究中心侯相林、邓天昇团队在选择性催化氧化HMF制备MA研究方面取得系列进展。团队前期以氧化石墨烯负载金属钒为催化剂开展HMF氧化制备MA反应，显示出较高的选择性与收率（*RSC Adv.*, 2016, 6, 101277），但过程中催化反应机理尚不清晰，溶剂对反应过程的影响也存在诸多争议，氧化反应中溶剂效应对反应机理影响的复杂性，中间产物结构不明晰等诸多因素也给上述共性科学问题的研究带来挑战。为此，团队深入研究了HMF催化氧化制备MA过程中的溶剂效应和反应机理，相关研究成果近期已在线发表在 *Chemical Engineering Journal* 杂志上，论文第一作者为博士研究生柴琳，通讯作者为副研究员邓天昇。

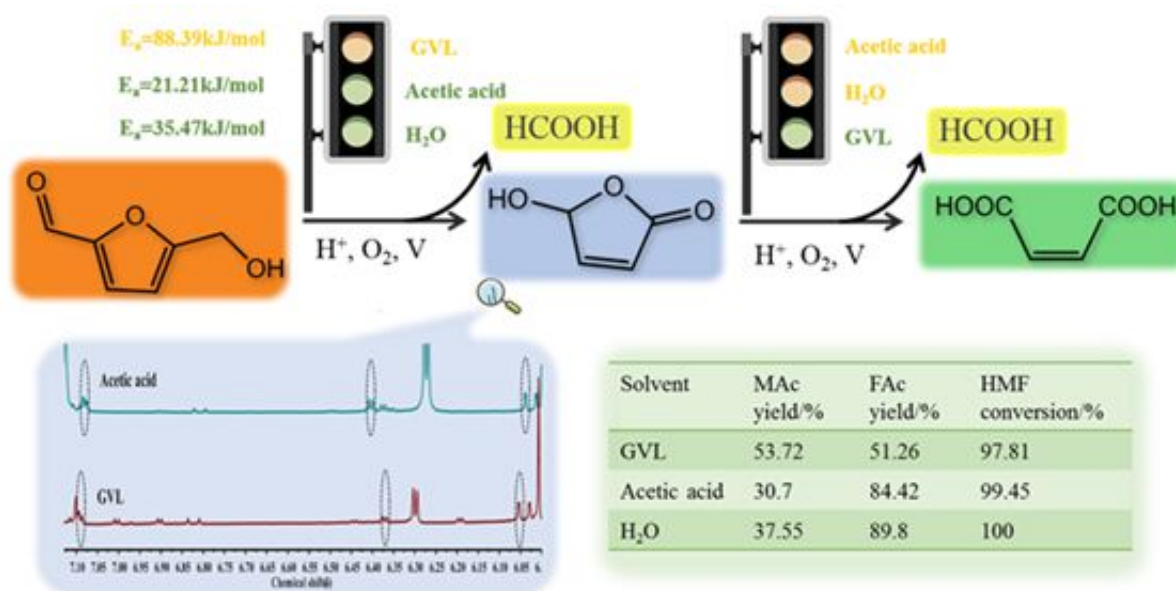
选用氧化石墨烯基钒催化剂（V-GO）分别在三种溶剂（ γ -戊内酯、乙酸、水）中进行了HMF氧化制备MA的反应，结果表明 γ -戊内酯是催化HMF氧化制MA的最佳溶剂，在乙酸和水反应体系，HMF转化率和副产物甲酸产率均高于 γ -戊内酯体系，说明质子溶剂有利于HMF C-C断裂生成甲酸。这种溶剂效应的变化源于溶剂对HMF分子和中间产物5-羟基-2(5H)-呋喃酮（HF）转化能力的不同。此外，GO表面上的质子（ H^+ ）可促进HMF氧化生成MA，而反应体系中加入 $NaHCO_3$ 则会导致催化剂失活。通过XPS分析发现， $NaHCO_3$ 对该反应的抑制作用，一方面是由于中和反应抑制了 $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ 和/或 $V^{4+} \rightarrow V^{3+}$ 的还原，另一方面是由于中和反应造成了GO载体上 H^+ 位点的损失。

应用NMR进一步研究了HMF氧化为MA的反应机理。HF为反应中间产物，说明HMF氧化为MA主要经过两个步骤。第一步是HMF氧化为中间产物HF，其中 O_2 、钒和GO上的 H^+ 起重要作用，特别地， H^+ 有利于HMF的C-C断裂。第二步是HF氧化为MA，其中 O_2 和钒的参与是反应发生的必要条件。溶剂的种类对HF的生成和转化有很大的影响。乙酸既有利于HF的生成，又有利于HF的进一步转化。而HF在 γ -

戊内酯中的转化速率接近于MA的生成速率，使 γ -戊内酯成为HMF氧化制备MA的高效溶剂。

该工作得到国家重点研发计划、山西省平台基地和人才专项基金的资助与支持。

[论文链接](#)



山西煤化所在生物质制备顺酐研究中取得进展

研究团队单位：山西煤炭化学研究所

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

本文版权归作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](#)转发