

## 黄正研究员简介

黄正研究员：现任中科院上海有机所研究员，博士生导师，课题组长。2004年7月于南开大学化学系获理学硕士学位；2009年8月于美国北卡罗莱纳大学教堂山分校(UNC-CH)化学系获博士学位；2009年8月至2012年2月于美国伊利诺伊大学香槟分校(UIUC)化学系从事博士后研究工作。2012年2月开始为上海有机所金属有机化学国家重点实验室研究员。主要从事金属有机化学和均相催化研究，近5年来在烷烃转化、聚烯烃降解、烯烃聚合、烯烃官能团化等方面取得了一系列创新性的研究成果。在*Nat. Chem.*、*Sci. Adv.*、*J. Am. Chem. Soc.*、*Angew. Chem. Int. Ed.*等杂志发表论文40余篇。获授权国际专利2项和中国专利1项，在申请PCT专利1项，中国专利8项。其发明的3个烯烃硼氢化、硅氢化催化剂被Sigma-Aldrich商品化。其聚乙烯可控降解工作被*Nature*、*Science*、*C&EN*等杂志正面评述，以及新华社、华盛顿邮报(Washington Post)、洛杉矶时报(LA Times)等媒体报道。入选中组部首批“青年千人计划”、上海市“启明星计划”；获中科院上海分院第五届十大“杰出青年科技创新人才”奖、中科院—沙特基础工业公司导师科研奖、“上海市青年五四奖章”、“Thieme Chemistry Journal Award (2014)”等奖项。

## 主要工作成就简述

烷烃是化石资源的重要组成体，是量大、价廉的基础化工原料。为应对可持续发展和绿色经济的挑战，一方面需要从自然界丰富的烃类物质出发，发展高效原子经济性的合成技术，直接制备高价值的化学品，实现“分子价值的增量”；另一方面也需要发展温和、高效的催化降解技术，将高分子量、稳定的聚烯烃转化成可再次利用的小分子物质，避免对环境造成污染，实现“污染物质的减量”。最近，申请人课题组发展了高效的金属有机催化方法和技术，在这两方面取得了重要突破。

烷烃由高键能、低极性 C-C 单键和  $Csp^3-H$  键组成，是最惰性的有机分子之一，其在合成化学中的应用价值低。虽然多相催化饱和烃转化在工业中已经得到应用，但是普遍存在能耗高、选择性低、转化模式单一等局限。因此，发展均相催化体系，在温和条件下将简单易得的烷烃直接转化为高价值化学品并实现高的选择性控制具有重要的科学意义和应用价值。黄正课题组一直致力于烷烃均相催化转化方面的研究。该课题组发展了一类新型的 PSCOP 螯钳型铪金属有机络合物，在烷烃脱氢反应中表现出至今为止最高的催化活性，在环辛烷脱氢反应中，转化率超过 99%，催化转化数值高达 6000 次。然而在直链烷烃脱氢过程中，由于催化剂具有烯烃异构活性，反应在后期阶段不可避免地生成内烯烃混合物作为主要产物 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1390)。随后，他们利用双金属催化一锅两步法进行烷烃末端高区域选择性硅基化，实现烷烃至直链烷基硅的高效催化转化。催化体系包括由该课题组发展的 PSCOP 螯钳型铪金属有机络合物作为烷烃脱氢催化剂，将烷烃脱氢生成内烯烃混合物，吡啶二亚胺铁络合物作为串联烯烃异构和端烯烃硅氢化催化剂。该转化的关键在于：烷烃脱氢所生成的烯烃中间体快速异构，并通过铁催化剂对端烯烃选择性硅氢化促使内烯烃向端烯烃转化。值得一提的是，烷基硅是合成有机硅橡胶、航空润滑油、有机硅粘合剂、防粘涂料等的重要原料，目前工业上主要通过铂催化端烯烃的反马氏硅氢化制备烷基硅。该工艺不仅消耗大量铂金属，而且端烯烃远不如烷烃价廉易得。因此实现烷烃直接高选择性转化生成烷基硅具有重要意义 (*Nat. Chem.*, **2016**, *8*, 157)。

聚乙烯和烷烃结构单元相似，均由 C-C 单键和  $Csp^3-H$  键组成。聚乙烯是年

产量最大的塑料产品（年产超过上亿吨），由于其化学惰性，被弃置后难以降解构成“白色垃圾”主要成分。最近，黄正课题组和加州大学尔湾分校管治斌课题组合作，在聚乙烯废塑料降解研究取得进展。他们利用双金属催化交叉烷烃复分解策略，使用价廉量大的低碳烷烃作为反应试剂和溶剂，与聚乙烯发生重组反应，可有效降低聚乙烯的分子量。由于在反应体系中低碳烷烃过量存在，可多次参与与聚乙烯的重组反应，直至把分子量高至上百万的聚乙烯降解为适用于运输系统燃油的烷烃产品。该反应适用于 HDPE、LDPE 和 LLDPE 的降解，且催化剂可以兼容商业级聚乙烯中包含的各类添加剂，并进一步被证明可应用于实际生活中所产生的聚乙烯废塑料瓶、废塑料膜和废塑袋的降解。相比较传统高温裂解方法，该方法具有反应条件相对温和，产物选择性高的优点。高温裂解方法往往需要超过 400 度反应温度，产生包括气、油、蜡、焦等非常复杂的混合物；产物包括直链烷烃、支链烷烃、烯烃、芳烃等，产品利用价值低。而黄正等发展的降解方法温度较低（150-200 度），生成的产物以直链烷烃为主，且可以通过催化剂结构调控或反应时间控制，选择性生成可作为柴油的 C9—C22 烷烃或者聚乙烯蜡 (*Sci. Adv.*, **2016**, *2*, e1501591)。该方法为聚乙烯废塑料降解提供了一条温和、可控的途径。研究成果被 *Nature*、*Science*、*C&EN* 等学术杂志正面评论，并被《洛杉矶时报》、《华盛顿邮报》和新华网等国内外媒体报道。

## 十篇代表性文章或专利目录

- 1) Wang, Y.; Jia, X.; Qin, C.; Leng, X.; **Huang, Z.\*** “An Agostic Iridium Pincer Complex as a Highly Efficient and Selective Catalyst for Monoisomerization of 1-Alkenes to trans-2-Alkenes” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1614-1618.
- 2) Zuo, Z.; Yang, J.; **Huang, Z.\*** “Cobalt-Catalyzed Alkyne Hydrosilylation and Sequential Vinylsilane Hydroboration with Markovnikov Selectivity” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10839-10843.
- 3) Jia, X.; Qin, C.; Frieberger, T.; Guan, Z.\*; **Huang, Z.\*** “Efficient and Selective Degradation of Polyethylenes into Liquid Fuels and Waxes under Mild Conditions” *Sci. Adv.* **2016**, *2*, e1501591.
- 4) Du, X.; Zhang, Y.; Peng, D.; **Huang, Z.\*** “Base Metal-Catalyzed Regiodivergent Alkene Hydrosilylations” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6671-6675.
- 5) Jia, X.; **Huang, Z.\*** “Conversion of Alkanes to Linear Alkylsilanes Using An

Iridium-Iron-Catalysed Tandem Dehydrogenation-Isomerization-Hydrosilylation” *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 157-161.

- 6) Zhang, L.; **Huang, Z.\*** “Synthesis of 1,1,1-Tris(boronates) from Vinylarenes by Co-Catalyzed Dehydrogenative Borylations-Hydroboration” *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15600-15603.
- 7) Guo, L.; Ma, X.; Fang, H.; Jia, X.; **Huang, Z.\*** “A General and Mild Catalytic  $\alpha$ -Alkylation of Unactivated Esters Using Alcohols” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4023-4027.
- 8) Zhang, L.; Zuo, Z.; Wang, X.; **Huang, Z.\*** “Cobalt-Catalyzed Enantioselective Hydroboration of 1,1,-Disubstituted Aryl Alkenes” *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15501-15504.
- 9) Zhang, L.; Zuo, Z.; Leng, X.; **Huang, Z.\*** “A Cobalt-Catalyzed Alkene Hydroboration with Pinacolborane” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2696-2700.
- 10) Yao, W.; Zhang, Y.; Jia, X.; **Huang, Z.\*** “Selective Catalytic Transfer Dehydrogenation of Alkanes and Heterocycles by an Iridium Complex” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1390-1394.