

上海有机所在烯烃的转移氢化研究中取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/1565.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！

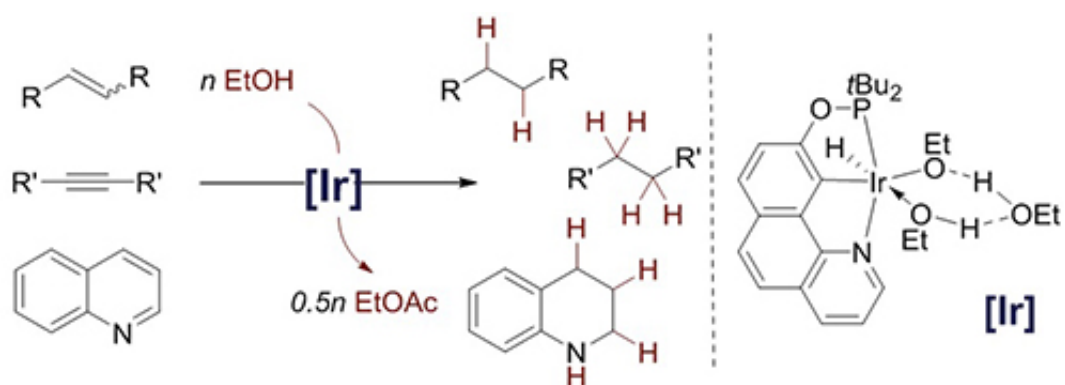
氢化反应是有机合成中最重要的转化之一，从大化工生产到有机中间体制备、材料化学、药物化学等都大量涉及氢化反应。转移氢化(Transfer Hydrogenation, TH)由于具有反应条件温和、操作方便且不需压力设备等优点已成为氢化研究的重要内容。目前，过渡金属催化转移氢化的方法已被广泛应用于极性不饱和键(C=O、C=N)的还原。但对于非极性不饱和键尤其是非活化的C=C双键研究较少，已有的催化体系存在反应效率低、底物普适性差等问题。发展新的催化体系实现非活化烯烃的高效、高选择性氢化将具有十分重要的意义和前景。

乙醇具有廉价易得、环境友好的特点，是一种理想的氢气替代品。目前，乙醇常常被用作还原剂将高价态金属还原到低价态，但在转移氢化反应中用乙醇作为氢源的研究却非常少，仅有的几例报道也是针对极性不饱和键。目前并没有均相催化乙醇为氢源进行非活化烯烃还原反应的报道。该转化的一个难点在于乙醇脱氢后生成的乙醛在金属作用下极易发生脱羰反应，从而生成稳定的金属羰基络合物，抑制了催化剂的活性。

中国科学院上海有机化学研究所金属有机化学国家重点实验室黄正课题组致力于Pincer络合物的设计合成及其在烷烃转化中的应用。在之前的工作中，他们合成了一系列在烷烃脱氢反应中具有较高活性的络合物(Chem. Commun. 2014, 50, 11056; Angew. Chem., Int. Ed. 2014, 53, 1390)。随后，他们将研究的范围由烷烃脱氢拓展到醇的脱氢反应及后续转化(Angew. Chem., Int. Ed. 2015, 54, 4023)。最近，他们又将醇的脱氢反应和烯烃的氢化反应结合起来，合成了苯并喹啉骨架的铱络合物(BQ-NCOP)IrHCl，成功实现了乙醇为氢源的非活化烯烃的高效转移氢化反应(J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 4417. DOI:10.1021/jacs.8b01038)。

该催化反应体系简单，易于操作，乙醇同时作为溶剂和还原剂，反应后转化为乙酸乙酯，避免了对催化剂的毒化。该反应体系具有很好的底物普适性，催化剂用量可以低至千分之一。炔烃在该转移氢化条件下可以得到三键完全还原的产物。杂环化合物如苯并呋喃、喹啉等也可以发生选择性氢化反应。机理研究显示单取代烯烃和多取代烯烃在该转移氢化反应中经历不同的反应机理，两者具有不同的催化剂备用状态和反应动力学。该项工作为非活化烯烃氢化提供了新的策略，对新的转移氢化催化体系的设计具有指导意义。

上述工作得到国家自然科学基金委、科技部、上海市科委基础研究领域项目和中科院战略性先导科技专项(B类)的资助。



乙醇为氢源、铱催化碳碳不饱和键的转移氢化反应

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