双金属催化烯烃羰基化反应取得新进展

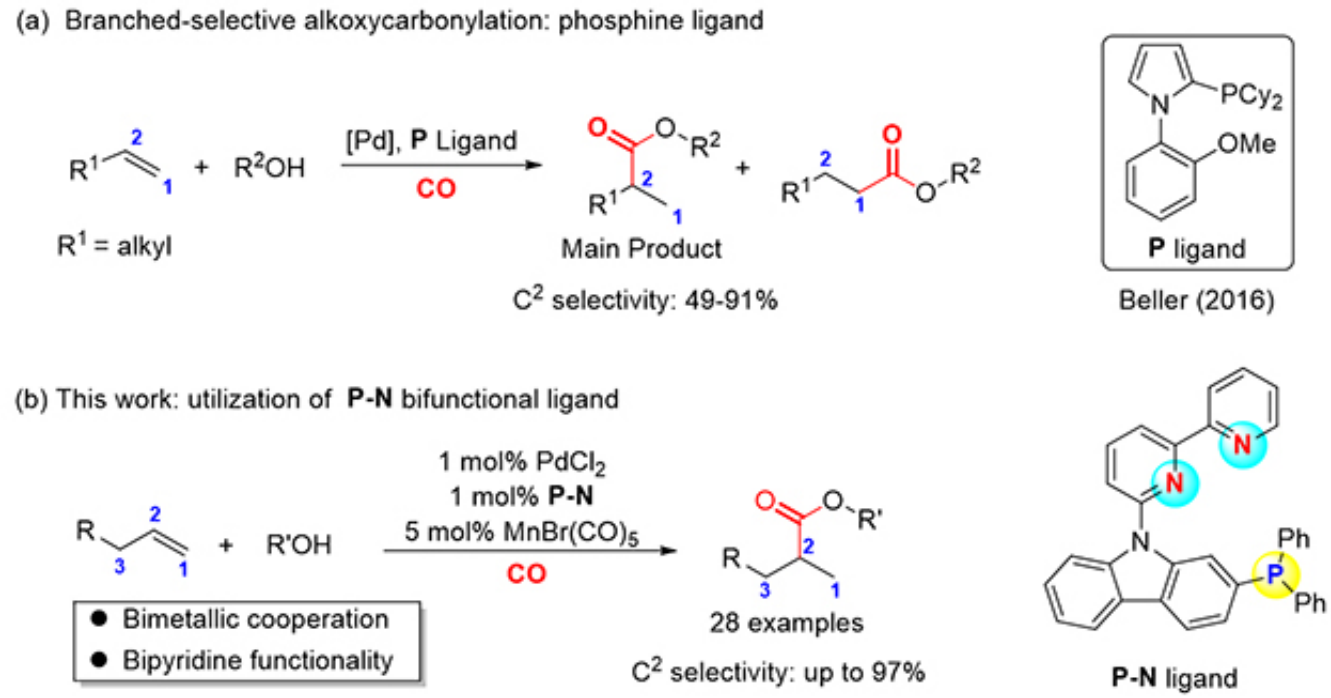
作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/18768.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！

双金属催化烯烃羰基化反应取得新进展。烷氧羰基化反应是制备酯类化合物的重要方法。通常，烷氧羰基化反应是以过渡金属为催化剂（如钯配合物），以烯烃为原料、一氧化碳（CO）为羰源、醇为氢源和亲核试剂反应制备酯类产物的过程，具有产物价值高、原子经济性好等优点。

长链脂肪烯烃是一种来源广泛、品类丰富的化学品，可被转化为各种具有生物活性的化合物和重要的医药中间体。在过去的半个世纪中，具有直链选择性的烯烃（反马尔科夫尼科夫规则）羰基化反应催化体系发展比较迅速。其中，很多反应体系已成功应用于工业生产中。相比之下，研究长链脂肪族烯烃的支链选择性的（马尔科夫尼科夫规则）烷氧羰基化反应催化体系比较少。脂肪族支链酯类化合物在制药、高分子材料、香料等领域有着广泛的应用。因此，开发一种通用的、高支链选择性的适合长链脂肪族烯烃的烷氧羰基化反应体系具有重要意义。



Scheme 1. Markovnikov alkoxycarbonylation of aliphatic alkenes. (a) Recent work based on ligand control; (b) This work using P-N bifunctional ligand.

近日，中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室低碳资源催化转化组设计合成了一类含有联吡啶结构单元的咔唑基膦配体（P-N），通过联吡啶基和膦位点分别与不同的金属配位，以期实现双金属协同增强对反应区域选择性的调控。基于PdCl2/MnBr(CO)5/ P-N配体组成催化体系，实现了长链脂肪烯烃的高选择性转化，得到了马氏规则的支链羧酸酯产物（C2 selectivity）。脂肪族烯烃和芳香族烯烃均能高选择性地生成支链羧酸酯（13种烯烃：产率：80%-91%，C2 selectivity：51%-97%）。此外，不同种类的醇也有很好的底物适用性（16种醇：产率：70%-95%，C2 selectivity：72%-85%）。

与兰州化物所羰基合成与转化组王芳老师合作，研究人员通过实验和理论计算，对该反应的机理进行了研究。根据实验结果，提出了一种钯锰双金属催化烷氧羰基化反应可能的机理。

相关成果近期发表在Journal of Catalysis上。

该工作得到了国家自然科学基金、中国科学院、江苏省自然科学基金和兰州化物所特聘人才计划等的支持。（来源：中国科学院兰州化学物理研究所）

相关论文信息：https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.03.029

作者：王芳等 来源：《催化杂志》

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转发