区域选择性氢胺甲基化反应研究取得新进展

作者：writer 来源：爱科学

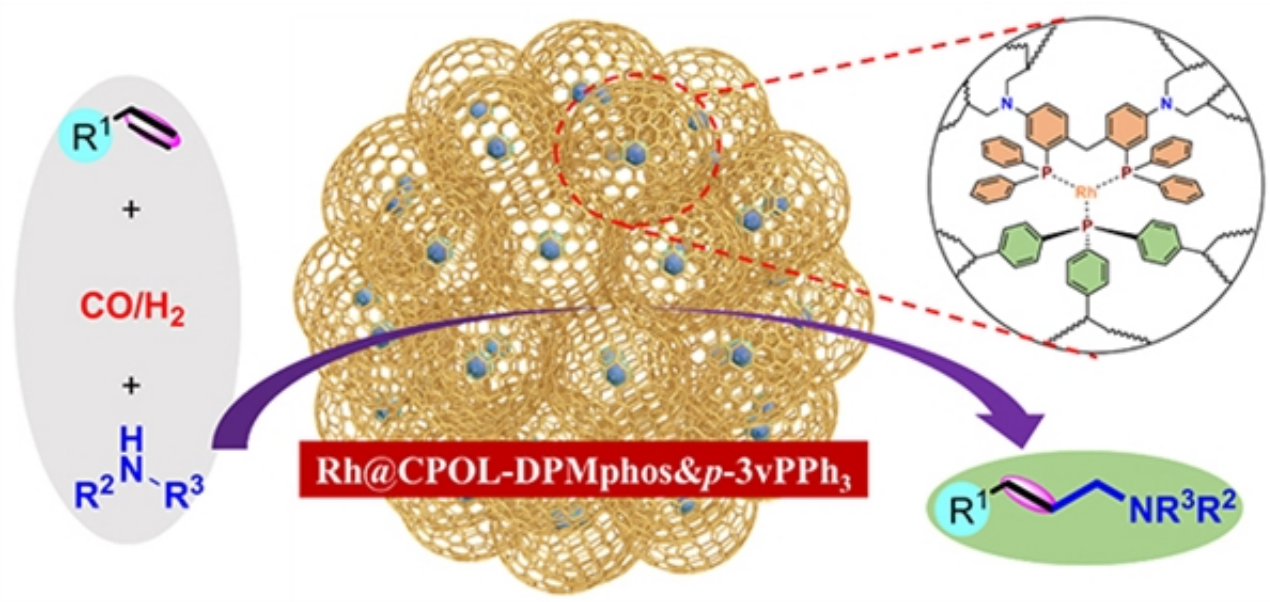
本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/19238.html

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！

区域选择性氢胺甲基化反应研究取得新进展。有机胺是一类重要的化工中间体，广泛用于农药医药、生物活性天然产物以及功能材料单体等化学品的合成。烯烃的氢胺甲基化是一类重要的串联羰基化反应，能以一锅的方式直接合成有机胺，具有100%原子经济性。然而，目前的氢胺甲基化反应中，均相催化体系存在昂贵铑、钌金属难以重复使用，双相催化工艺反应效率较低，同时多相催化的区域选择性氢胺甲基化鲜有报道。因此，亟需设计高效的多相催化剂用于氢胺甲基化反应，以获得优异的产率、选择性以和可重复使用性。

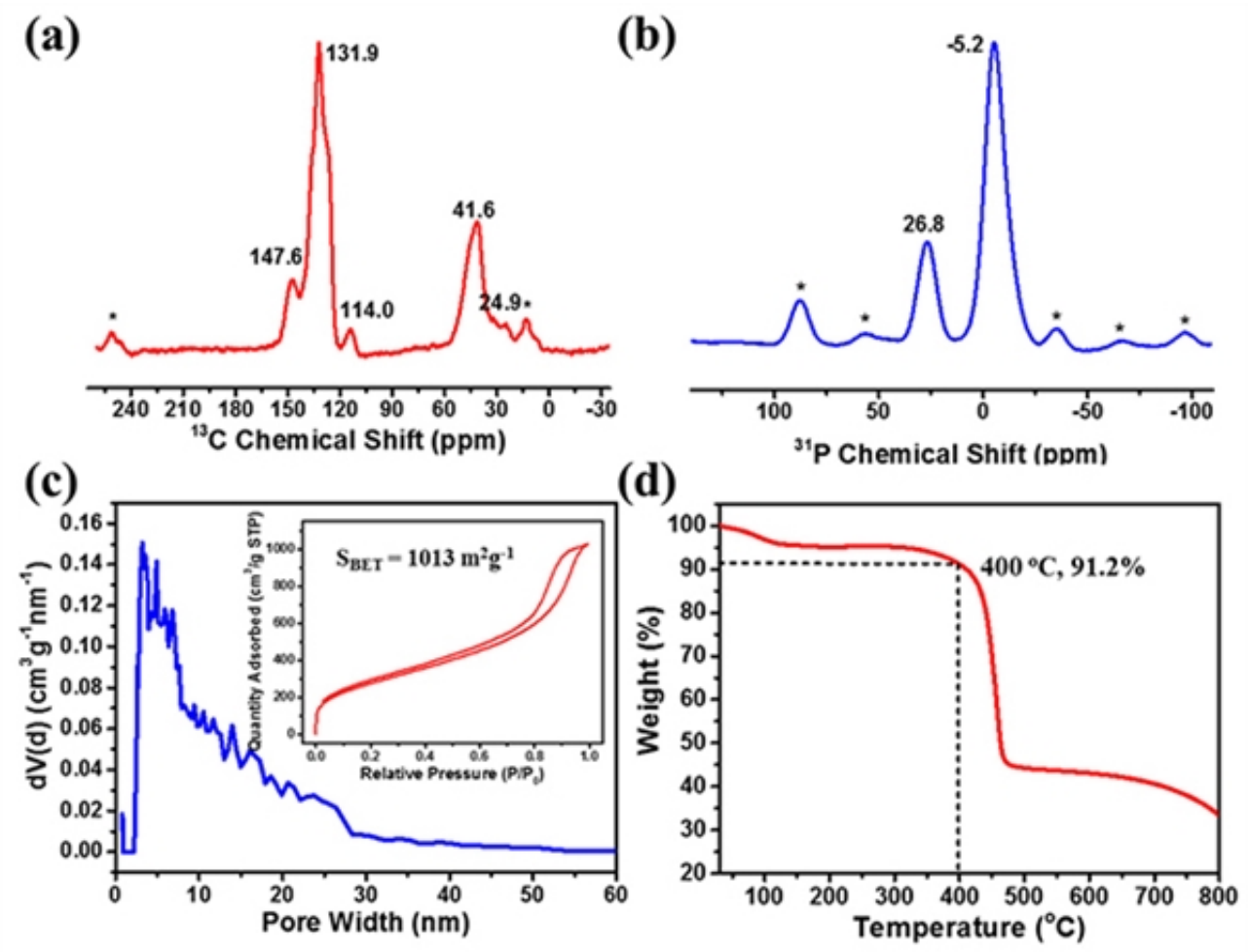
中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室均多相融合催化课题组长期致力于多相羰基化反应的研究（Green Chem., 2018, 20, 3457; Chin. J. Chem., 2019, 37, 139; Green Chem., 2019, 21, 4040; Adv. Synth. Catal., 2020, 362, 2348；J. Catal., 2021, 401, 321）。

近期，该课题组基于均多相融合催化的理念，以DPMphos和p-3vPPh3为共聚单体，创制了一种新型原位封装单原子铑的聚合物催化剂—Rh@CPOL-DPMphosp-3vPPh3，并将其首次应用于烯烃的多相氢胺甲基化反应，以良好至优异的产率和直链选择性获得相应产物胺。聚合物催化剂中多级孔道的限域效应和双膦配体DPMphos的配位作用协同促进了氢胺甲基化反应活性和区域选择性的提升，且在聚合物催化剂循环使用过程中没有检测到铑的流失。



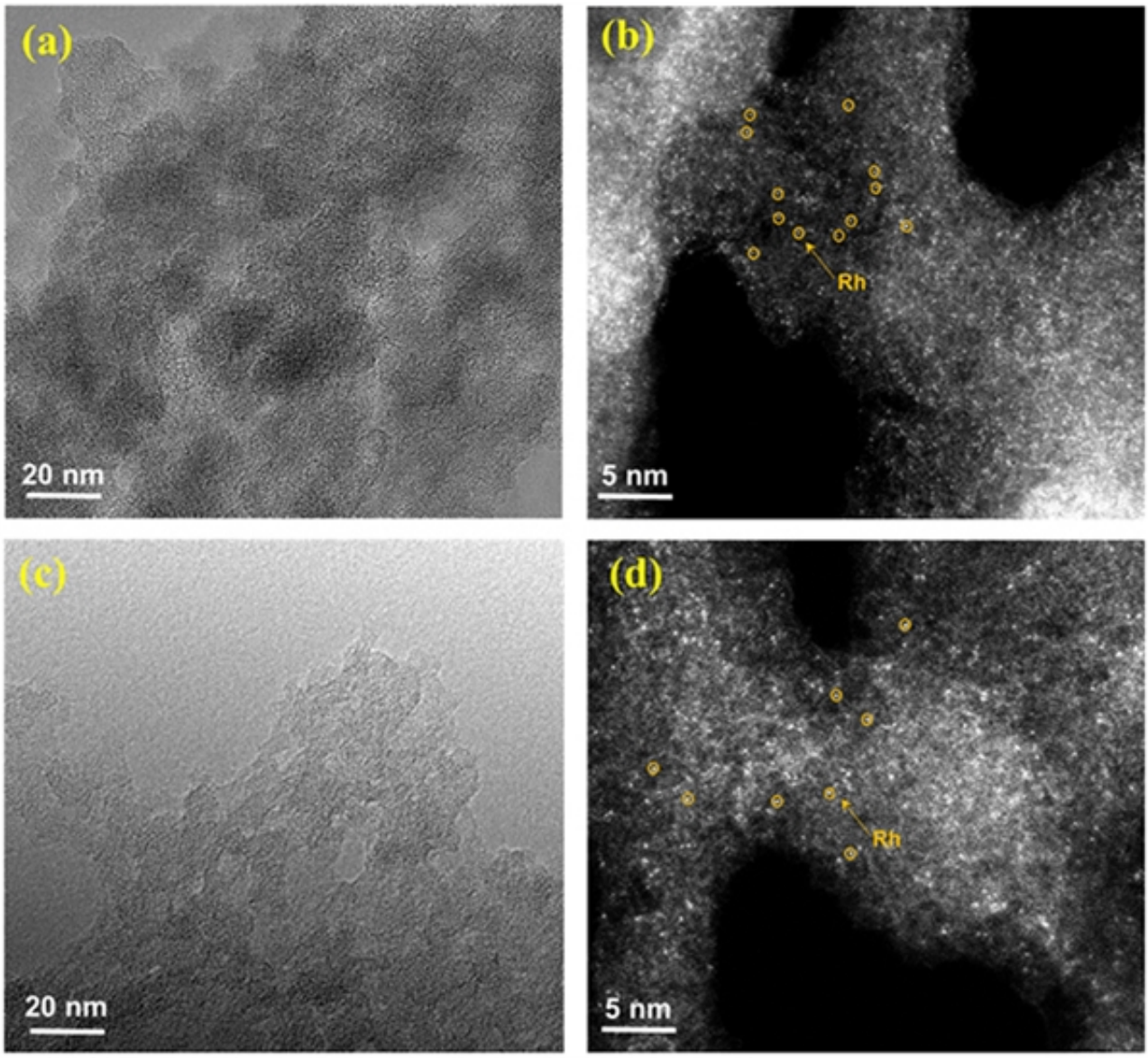
图一.双膦共聚物原位封装的单原子Rh催化剂用于多相氢胺甲基化反应

固态13C和31P MAS NMR表明p-3vPPh3和DPMphos成功聚合制备了目标聚合物催化剂。N2吸脱附曲线表明聚合物催化剂具有大的比表面积和多级孔道结构。TGA曲线表明聚合物催化剂具有良好的热稳定性。



图二.Rh@CPOL-DPMphosp-3vPPh3催化剂的13C MAS NMR（a）、31P MAS NMR（b）、N2吸脱附（c）、TGA（d）表征图

HR-TEM和Abreaction-corrected HAADF-STEM表征表明，在新鲜的和重复使用后的聚合物催化剂中，活性物种Rh均以单原子形式封装于双膦共聚物中，证明了聚合物催化剂具有良好的热稳定性和重复使用性。



图三.新鲜（a和b）和重复使用后（c和d）Rh@CPOL-DPMphosp-3vPPh3催化剂的HR-TEM和Abreaction-corrected-HAADF-STEM表征图

上述研究为设计高选择性的多相催化剂提供了思路，促进了均多相融合催化理念的发展。

相关研究成果在线发表在Chemical Communications（DOI: 10.1039/d2cc02469a）上。赵康博士为该论文的第一作者，崔新江研究员和石峰研究员为共同通讯作者。

以上工作得到了国家自然科学基金和甘肃省自然科学基金的支持。（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/10.1039/d2cc02469a

作者：崔新江等 来源：《化学通信》

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