大连化物所1,2-二醇C-C键氧化断裂研究取得新进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/4185.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！

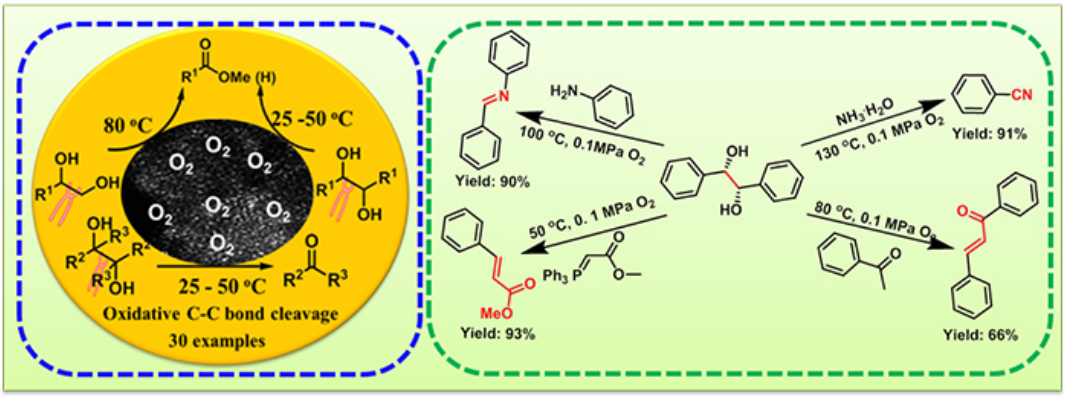
大连化物所1,2-二醇C-C键氧化断裂研究取得新进展。近日，中国科学院大连化学物理研究所选择氧化研究组研究员高爽、副研究员王连月等在催化氧气高效断裂1,2-二醇C-C键及反应过程研究方面取得新进展。相关结果以通讯的形式发表于Nature新刊《通讯-化学》(Communications Chemistry)上。

1,2-二醇断裂是有机化学中一种非常重要的引入羰基的合成方法。传统1,2-二醇断裂所使用的氧化剂包括高碘酸、高碘酸钠、四醋酸铅、高锰酸钾等，为了使反应完全，这些氧化剂用量较大，对环境具有一定的危害。科研人员尝试使用空气中的氧气作为氧化剂来断裂1,2-二醇，早期的研究多是均相金属催化体系，尽管这些催化体系能够实现分子氧断裂简单的二醇，但它们中的大多数仍然存在产物选择性低、底物范围有限、需要使用贵金属(例如Pd、Ru)、反应条件苛刻、催化剂不可重复使用等缺点。即使是多相催化剂体系，也多是基于贵金属Pt、Ru、Au等。因此，开发一些廉价的非贵金属多相催化剂在温和、绿色的条件下实现1,2-二醇的氧化断裂合成碳基化合物，成为设计催化剂的重要考虑因素。

该工作开发了一种氮掺杂多孔碳负载的钴基催化剂，该催化剂能够在温和条件下以分子氧为氧化剂，氧化断裂多种1,2-二醇C-C键，生成相应的酯、酮或者醛。例如在室温、常压下，该催化剂可以实现频哪醇氧化断裂。该催化剂在多步一锅反应中也表现出高催化活性。通过大量对比实验、动力学及同位素标记实验，科研人员分别对末端二醇和频哪醇氧化断裂反应过程进行了研究：对于末端二醇的研究表明，该催化过程顺次发生了逐步氧化、亲核加成和C-C键断;对于频哪醇的研究表明，内消旋体比外消旋体反应速率快，反应过程遵循II型机制，在二醇和活性氧化剂之间形成单齿配合物，然后经过双电子氧化断裂为羰基产物。由于该催化体系反应条件温和，利用非贵金属为催化剂，催化剂具有可重用性，因此具有显著优势。

近年来，高爽团队致力于杂原子掺杂多孔碳材料的制备及其在有机催化反应中的应用研究(Chem. Commun. 2017, ACS Catal. 2018, ACS Sustainable Chem. Eng. 2018)，该工作将氮掺杂多孔碳材料应用拓展至1,2-二醇C-C键氧化断裂体系中。该研究为C-C键氧化断裂催化剂的开发提供了新思路。

以上研究工作得到国家自然科学基金项目、山东省重大科技创新项目等资助。



大连化物所1,2-二醇C-C键氧化断裂研究取得新进展

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