

二氧化碳参与的烯烃氢甲酰化反应研究获进展

二氧化碳在温和条件下的高效资源化利用是一个具有重要科学意义和广阔应用前景的课题。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丁奎岭课题组长期致力于CO₂催化转化研究，并取得了一系列创新成果，首次实现了环状碳酸酯的催化氢化制备二醇和甲醇(Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 13041-13045; PCT/CN2013/073095)，并成功发展了以二氧化碳、氢气和有机胺为原料合成甲酰胺类化合物的新的高效催化体系(Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 6186-6189; PCT/CN2016/072342)。

近期，丁奎岭课题组与中科院兰州化学物理研究所羰基合成与选择性氧化国家重点实验室夏春谷课题组合作，在二

氧

化碳

催化转化

领域又取得新的进

展。他们以廉价易得的硅氢聚合物PM

HS为还原剂，在较为温和的条件下将CO₂

还原成CO，后者直接用于Rh催化的简单烯烃氢甲酰化反应，以较高的催化效率及优秀的区域选择性分离得到了相应的

醛类产物，在该领域首次实现了通过CO₂脱氧还原和烯烃氢甲酰化一锅法合成醛的反应(图1)。

初步的机理研究(图2)表明，CO₂

在Lewis碱性溶剂NMP中首先被PMHS还原成

CO，并伴随形成了少量的H₂

和HCOOH。从CO₂还原所生成的CO在金属铑络合物催化下与H₂和烯烃发生氢甲酰化，从而得到了相应的醛。在

醛和CO₂同时存在的反应体系中，CO₂

优先与硅烷PMHS反应，直至后者消耗殆尽，从而保持醛不被还原为相应的醇。

迄今为止，这是首例以CO₂

作为CO替代品对烯烃氢甲酰化反应并分

离得到醛类产物的报道，展示了CO₂作为C1资源进行有效化学利用的一条新路径。这部分成果作为Hot

Paper发表于《德国应用化学》(Angew.Chem. 2017, 129, 316-319)。

上述工作得到了国家科技部、国家自然科学基金委员会、中科院和上海市科委的资助。

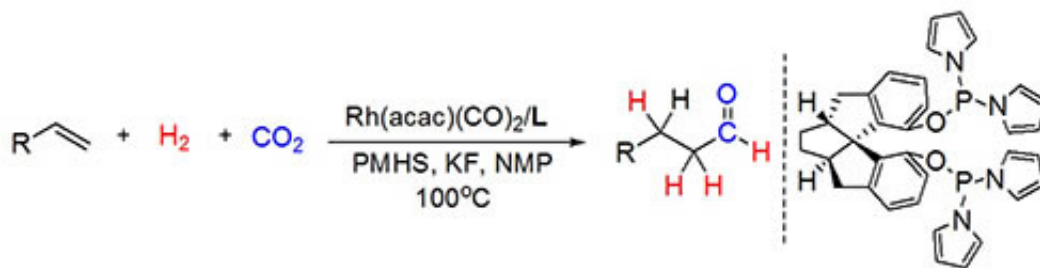


图1. CO₂参与的烯烃氢甲酰化反应

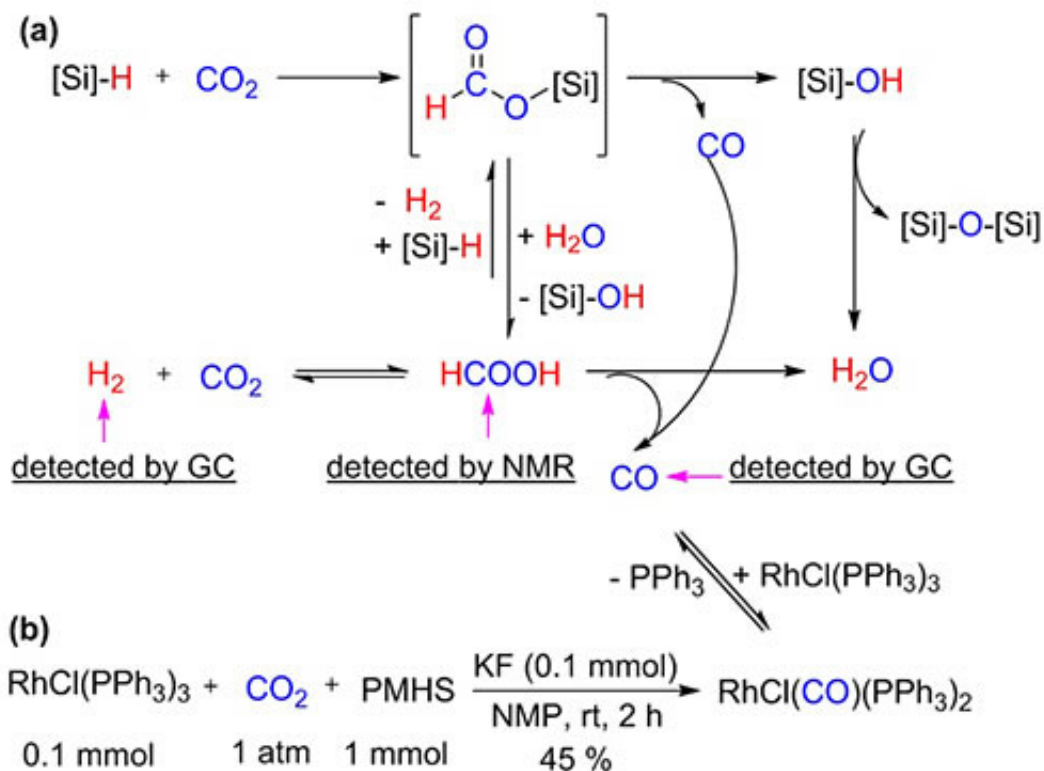


图2. CO₂参与的烯烃氢甲酰化可能的反应机理

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/105531.html>