



## “三头六臂”的氮杂环卡宾铱催化剂：高效催化乙二醇和甲醇选择性交叉偶联制备乳酸

发布时间：2020-06-24

乳酸及其衍生物是重要的平台分子，广泛应用于食品、化妆品、药物、聚合物等多个领域，尤其是可用作制备生物可降解塑料聚乳酸，预计2022年其全球需求量高达 $4 \times 10^5$ 吨。然而其产能受限于高效催化剂及合适原料的不足，生物发酵法效率低且需要繁琐费时的分离提纯，而传统化学催化通常需要用有毒试剂（如氢氰酸或乙醛）。针对这些问题，近年来已经发展了通过氮杂环卡宾金属催化剂实现山梨醇到乳酸（C6到C3）和甘油到乳酸（C3到C3）两种脱氢催化转化，其中都涉及到两种共同中间体，从理论上讲通过乙二醇和甲醇交叉偶联（C2+C1到C3）也可生成同样的中间体，进而得到乳酸。然而，乙二醇和甲醇的交叉偶联极具挑战性，因为催化剂不仅要选择性的将原料脱氢生成所需中间体，而且要选择性的催化二者间的交叉偶联而非自偶联、过渡氧化、酯化、乙二醇的聚合等副反应。因此，如何增强催化剂选择性及活性是实现该转化的关键点和难点。

近日，我系涂涛教授和徐昕教授等人基于金属-配体协作的理念，以包含三个氮杂环卡宾配体的新型三氮杂环卡宾铱化合物（tris-NHC-Ir）为催化剂，实现了乙二醇和甲醇通过脱氢交叉偶联选择性制备乳酸，反应表现出极高的转化率和选择性，反应转化频率（TOF）高达3660 h<sup>-1</sup>。实验及DFT计算表明金属配体的协作至关重要，金属中心Ir的催化活性随氮杂环卡宾个数增加而增加，即 mono-NHC-Ir < bis-NHC-Ir < tris-NHC-Ir。控制实验、高分辨质谱、核磁、单晶等实验结合理论计算阐明了反应机理。首先，tris-NHC-Ir上的CO解离形成配位空穴，其可催化乙二醇、甲醇脱氢形成相应的醛，同时自身从Ir(I)转变成二氢物种Ir(III)。所得醛进行交叉偶联形成中间体GAL，然后进一步在强碱性条件下通过分子内坎尼扎罗（Cannizzaro）反应转化成乳酸。

这类新型选择性交叉偶联反应原料简单易得、催化剂效率高、反应原子经济、仅有氢气作为副产物，因此具有很好的应用前景，为乳酸的绿色合成提供了新的制备途径。

首页 (<http://chemistry.fudan.edu.cn/main.htm>)

本系概况 ([/bxgkw/list.htm](http://bxgkw/list.htm))

师资队伍 (<http://chemistry.fudan.edu.cn/xsdtr/list.htm>)

科学研究 ([/21865/list.htm](http://21865/list.htm))

人才培养 ([/21866/list.htm](http://21866/list.htm))

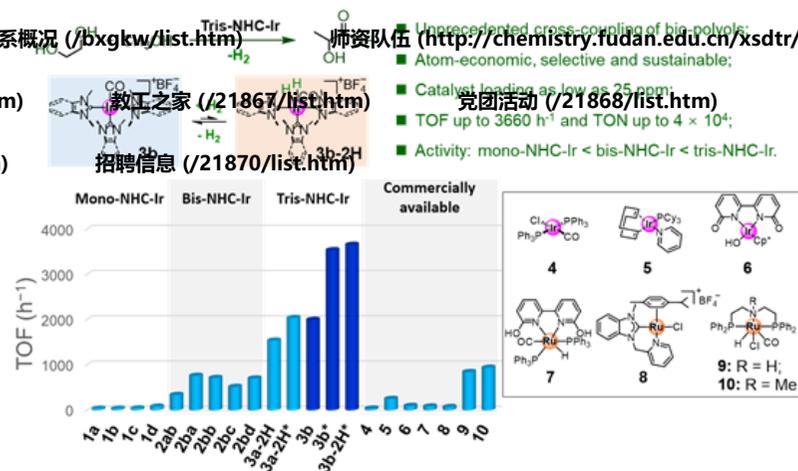
教工之家 ([/21867/list.htm](http://21867/list.htm))

党团活动 ([/21868/list.htm](http://21868/list.htm))

学生园地 ([/xsyd/list.htm](http://xsyd/list.htm))

校友天地 ([/21869/list.htm](http://21869/list.htm))

招聘信息 ([/21870/list.htm](http://21870/list.htm))



这一研究成果近期作为Hot Paper发表于Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 10421-10425, 并被选入热点文章集Hot Topic: C-C Coupling。硕士生吴嘉杰是该论文的第一作者,涂涛教授、徐昕教授为论文共同通讯作者。本项目得到了科技部重点专项、国家自然科学基金的资助支持。

全文链接: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.202002403>

(<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.202002403>)

友情链接: [复旦首页 \(/redirect?siteId=169&columnId=21877&articleId=236980\)](#) |  
[图书馆 \(/redirect?siteId=169&columnId=21877&articleId=236979\)](#) |  
[教务处 \(/redirect?siteId=169&columnId=21877&articleId=236978\)](#) |  
[财务处 \(/redirect?siteId=169&columnId=21877&articleId=236976\)](#) |  
[ehall办事大厅 \(/redirect?siteId=169&columnId=21877&articleId=322603\)](#) |

地址: 上海市杨浦区淞沪路2005号复旦大学江湾校区化学楼 邮编: 200438 电话: 86-21-31242791

版权所有 © 复旦大学化学系 2014 技术支持: 维程互联 (<http://51eweb.cn/Home/>)