

研究简报 ·

超临界二氧化碳介质中溴化钯催化炔烃环三聚反应

李金恒^{* *}

(湖南师范大学化学化工学院精细催化合成研究所 长沙 410081)

摘要 研究了以超临界二氧化碳为反应介质溴化钯催化炔烃环三聚反应的新方法. 研究表明: 二氧化碳介质中使用溴化钯为催化剂可以顺利地催化炔烃发生环三聚反应, 区域选择性生成含苯环芳香族化合物.

关键词 超临界二氧化碳, 炔烃, 环三聚反应, 溴化钯

Palladium Bromide-Catalyzed Cyclotrimerization of Alkynes in Supercritical Carbon Dioxide

LI, Jin-Heng^{*}

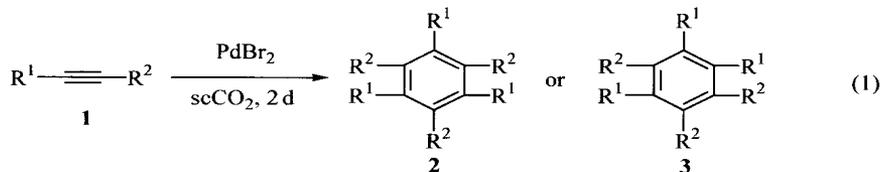
(Institute of Fine Catalysis and Synthesis, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081)

Abstract A novel method for palladium-catalyzed cyclotrimerization of alkynes in supercritical carbon dioxide (scCO₂) has been developed. The results showed that in scCO₂ cyclotrimerization of terminal acetylenes was carried out smoothly to regioselectively afford the corresponding benzene derivatives using PdBr₂ as the catalyst.

Keywords supercritical carbon dioxide, alkyne, cyclotrimerization, palladium bromide

芳香环广泛存在于许多具有生理活性的天然产物中, 因此研究构建芳香环的新方法一直是有机合成化学研究热点之一. 其中利用过渡金属钯催化炔烃环三聚反应合成芳香化合物的研究是构建芳香环方法的重要组成部分^[1~10]. 早期利用钯催化炔烃环三聚反应合成芳香化合物虽然取得了很大的发展, 但是对于不对称炔烃, 产物的区域选择性差. 我们最近报道了利用氯化铜作为诱导剂(在该方法中, 氯化铜另一个作用为再氧化剂), 利用氯化钯催化炔烃环三聚反应可以区域专一合成芳香化合物^[10]. 然而所有这些方法均使用对环境不友好的常规有机溶剂, 例如苯或二氯甲烷等, 因此利用对环境友好的溶剂如二氧化碳介质、水及离子溶剂等取代常规有机溶剂的研究是十分必要的. 其中利用超临界二

氧化碳(Supercritical carbon dioxide, scCO₂)作为反应介质的工作已越来越引起科学家的兴趣并取得较大进展, 同时作为绿色化学的重要内容已显示出重要的理论研究和实际应用价值^[11~13]. 这主要是由于一方面二氧化碳性质稳定、无毒无污染, 对环境友好, 并且价廉易得, 可循环重复使用; 另一方面二氧化碳的超临界状态容易达到, 而且在此状态下具有许多优良的特性, 例如通过调节超临界状态二氧化碳的压力或温度来调节反应的选择性(化学、立体选择性)、反应速率以及提高催化效率等. 下面我们将介绍利用超临界二氧化碳作为钯催化炔烃环三聚反应的反应介质的详细结果(式1和表1).



* E-mail: jhli@mail.hunnu.edu.cn

Received October 31, 2003; revised and accepted December 23, 2003.

国家自然科学基金(No. 20202002)和湖南师范大学优秀人才引进基金资助项目.

