

NNC 钳型锰催化剂高效氢化极性不饱和化合物

宗 岩 陈根强*

(南方科技大学前沿与交叉科学研究院 广东深圳 518055)

A NNC-Pincer Manganese Catalyst for Highly Efficient Hydrogenation of Polar Unsaturated Compounds

Zong, Yan Chen, Gen-Qiang*

(Academy for Advanced Interdisciplinary Studies, Southern University of Science and Technology, Shenzhen, Guangdong 518055)

极性不饱和化合物的催化氢化在学术界和工业界都具有重要意义^[1]。从机理上来讲,通过裂解氢气产生金属氢物种(M-H)以及氢负离子从M-H中间体转移到底物上,是催化氢化中两个关键的步骤^[2]。然而,对于相对惰性底物(如酯、酰胺、*N*-杂环、碳酸酯和脒等),氢负离子转移过程往往是决速步骤^[3]。因此,对于这些挑战性底物的氢化,提高M-H物种中氢负离子转移的能力至关重要。

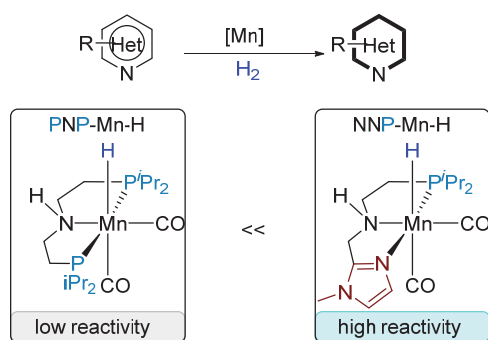


图1 配体对于Mn-H中间体氢化活性的影响
Figure 1 Ligand effect for P-based Mn-H intermediate

近年来,化学家对丰产金属催化的氢化反应进行了广泛的研究^[4]。然而,相较于贵金属,丰产金属的M-H物种具有更高的负氢解离能,这使得丰产金属催化剂的氢化反应活性相对较差^[5]。自从2016年Beller和Kempe课题组^[6-7]报道了金属Mn催化的氢化反应以来,关于金属Mn在催化氢化中的研究便呈现快速增长态势。对于极具挑战性的Mn催化的酯、酰胺、*N*-杂环、碳酸酯以及脒衍生物等惰性底物的氢化,大多数需要依赖于膦配

体。此外,关于如何调控Mn-H物种氢化活性的基础研究鲜有报道。清华大学化学系刘强研究团队前期研究发现,在Mn催化剂中,相较于PNP钳型配体,NNP钳型配体具有更小的位阻以及更强的给电子能力,从而使其具有更高的氢负离子转移能力^[8]。

受前期工作启发,清华大学化学系刘强研究团队^[9]设想将膦片段替换为位阻更小以及给电子能力更强的氮杂环卡宾(NHC)片段,进一步增强Mn-H物种的氢负离子转移活性。近日,该团队发展了一种基于NHC结构的NNC钳型Mn催化剂,用于催化氢化酯、酰胺、*N*-杂环、碳酸酯以及脒衍生物等一系列极性不饱和化合物^[10]。通过对Mn-1和Mn-2的前线分子轨道分析,作者发现,N和NHC配位点对Mn-1的锰氢轨道具有“去稳定化+去稳定化”效应,而N和P配位点对Mn-2的锰氢轨道具有“去稳定化+稳定化”效应,这使得Mn-1较Mn-2具有更高的氢负离子转移能力。

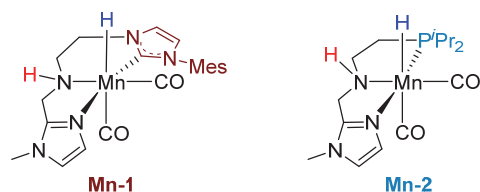


图2 NNC钳型催化剂Mn-1和NNP钳型催化剂Mn-2
Figure 2 NNC-pincer catalyst Mn-1 and NNP-pincer catalyst Mn-2

为了评估NNC钳型Mn催化剂的底物适用范围,研究团队首先对一系列酯基底物进行催化氢化探索。研究发现,芳香酯、烷基酯、双酯或者内酯在该催化体系下

* Corresponding author. E-mail: chengq@sustech.edu.cn. Published online June 30, 2023.

均可以较高的收率得到相应的醇类产物. 此外, 在醛、酮、腈、*N*-杂环化合物、酰胺、碳酸酯和脲等的氢化过程中, 该催化体系同样给出了较好的反应结果.

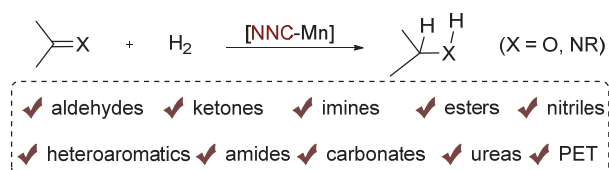


图3 NNC 钳型锰催化剂氢化极性不饱和化合物

Figure 3 NNC-pincer manganese catalyst for hydrogenation of polar unsaturated compounds

为了进一步体现该方法的实用性, 研究人员还尝试将该反应应用于聚酯的还原中. 当分别使用 NNC 和

NNP 钳型 Mn 催化剂对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)进行催化氢化时, 分别以 89%和 25%的收率得到对苯二甲醇单体. 使用 NNC 钳型 Mn 催化剂时, 聚碳酸酯和聚己内酯(PCL)也成功解聚, 得到相应的单体. 这些结果凸显了该 NNC 钳型 Mn 催化剂在聚酯材料循环利用方面的潜力.

总之, 刘强、王玉杰研究团队开发了一种结构新颖的 NNC 钳型锰催化剂, 在醛、酮、腈、*N*-杂环化合物、酰胺、碳酸酯、脲等多种极性不饱和键的高效催化氢化中表现出优异的催化活性, 此外, 该催化剂也可以应用于聚酯的催化氢化解聚反应, 对于聚酯的回收再利用具有重要意义.

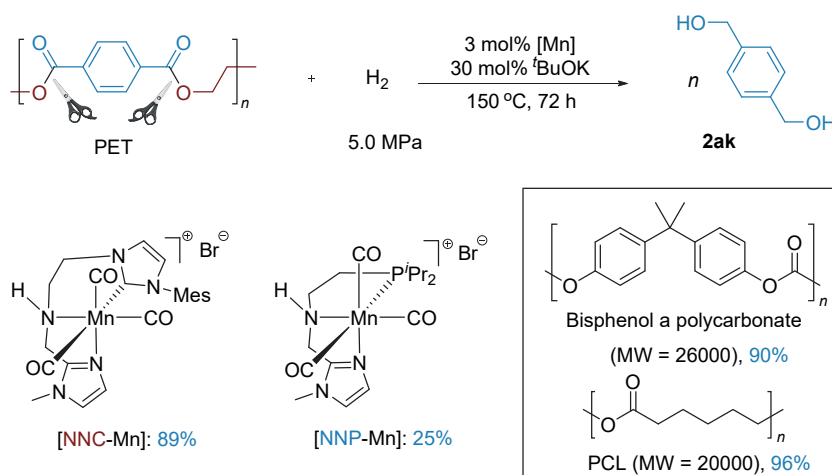


图4 聚酯的催化氢化

Figure 4 Catalytic hydrogenation of polyesters

References

- [1] Magano, J.; Dunetz, J. R. *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 1156.
- [2] Cui, C.-X.; Chen, H.; Li, S.-J.; Zhang, T.; Qu, L.-B.; Lan, Y. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *412*, 213251.
- [3] Werkmeister, S.; Junge, K.; Beller, M. *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 289.
- [4] Chirik, P.; Morris, R. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2495.
- [5] Sandhya, K. S.; Suresh, C. H. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 2814.
- [6] Elangovan, S.; Topf, C.; Fischer, S.; Jiao, H.; Spannenberg, A.; Baumann, W.; Ludwig, R.; Junge, K.; Beller, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8809.
- [7] Kallmeier, F.; Irrgang, T.; Dietel, T.; Kempe, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 11806.
- [8] Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature* **2014**, *510*, 485.
- [9] Wang, Y.; Zhu, L.; Shao, Z.; Li, G.; Lan, Y.; Liu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17337.
- [10] Wei, Z.; Li, H.; Wang, Y.; Liu, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202301042.

(Lu, Y.)