

文章编号: 1001-3555(2019)06-0578-14

区域选择性羰基化反应研究进展

黄子俊, 武善选, 李跃辉*

(中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室和苏州研究院, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 羰基化反应是指在催化剂存在的条件下, 将羰基(C=O)引入到底物分子(如不饱和烃、烷基卤化物、醇、胺等)中的转化过程. 羰基化反应是制备羰基化合物的重要途径, 能提供高附加值、高纯度的含羰化合物. 我们首先综述了羰基化反应的发展历史, 随后介绍了氢甲酰化反应、氢羧基化反应、氢酯化反应、胺羰基化反应等几类羰基化反应, 尤其重点关注这几类反应区域选择性调控手段. 最后对区域选择性羰基化反应未来发展方向和趋势进行了展望.

关键词: 羰基化反应; 区域选择性; 调控手段

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

1938 年, 德国人 Otto Roelen 在研究费-托合成(Fischer-Tropsch Process)时首次发现了以烯烃、CO 和 H₂ 为原料合成醛类化合物的羰基合成过程(OXO-Process); 随着研究的深入, 这一名词逐渐被“氢甲酰化反应(Hydroformylation)”取代(图 1). 目前, 氢甲酰化反应是工业合成醛类化合物最重要的合成策略之一, 也是化工生产中规模最大的均相催化反应之一^[1-2]. 尽管羰基化反应在工业生产中取得了很好的商业价值, 然而在合成高值含羰化合物的区域选择性调控方面仍有一定难度^[1-4].

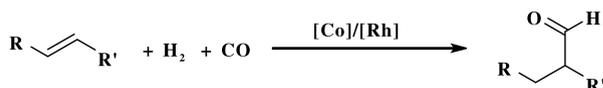


图 1 氢甲酰化反应通式

Fig.1 General formula for hydroformylation

在各种不同类型羰基化反应中, 不饱和烯烃或炔烃参与的羰基化反应研究最为广泛和深入^[1-4]. 不饱和烯烃或炔烃羰基化反应主要采用过渡金属钌、钴、镍、铁、钨、铑等催化体系. 在这些催化体系中, 钨和铑的催化活性相对较高、实用性较强^[1-6].

近年来, 化学工作者发展了许多羰基化反应体

系, 这些反应体系往往具有较高的直链选择性. 相比之下, 具有支链选择性烯烃的羰基化反应通用的催化体系报道仍然较少^[7]. 如图 2 所示, 一般来说, 烯烃的大多数亲电加成反应都遵循马尔可夫尼科夫规则(Markovnikov Rule). 在 Nu-E 与烯烃的加成反应中, 生成的仲碳正离子(RCH⁺CH₂E)比伯碳正离子(RCEHCH²⁺)更稳定, 这种中间体稳定性进而控制了反应的区域选择性; 随后, 反应得到相应的支链产物. 然而, 在过渡金属催化的烯烃反应中, 如氢氰化、硅氢化和羰基化反应(氢甲酰化、氢羧基化、氢酯化和胺羰基化反应)则可能生成直链产物. 在烯烃的羰基化反应中生成支链产物比较困难. 事实上, 在均相催化中, 以优秀的区域选择性实现烯烃的加成反应仍是一个极具挑战的目标^[8].

1 氢甲酰化反应研究进展

1938 年, Roelen 等^[1]首次发现了钴催化烯烃的氢甲酰化反应, 这类反应具有优秀的原子经济性. 随着对该反应过程的研究深入, 化学工作者发展了以金属铑为催化剂合成醛类化合物的新方法(图 3). 目前, 通过氢甲酰化反应得到的醛类化合物年产量达到千万吨(图 3).

收稿日期: 2019-10-10; 修回日期: 2019-11-25.

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(91745104, 21101109, 21602228) National Natural Science Foundation of China(91745104, 21101109, 21602228); 江苏省自然科学基金(BK20160394)(National Natural Science Foundation of Jiangsu Province(BK20160394)).

作者简介: 黄子俊(1989-), 男, 博士研究生, 羰基化反应研究, 邮箱: huang_zijun@foxmail.com(Zijun Huang(1989-), male, PhD degree candidate, Oxo-synthesis and Catalytic carbonylation, E-mail: huang_zijun@foxmail.com).

* 通讯联系人, yhli@licp.cas.cn.

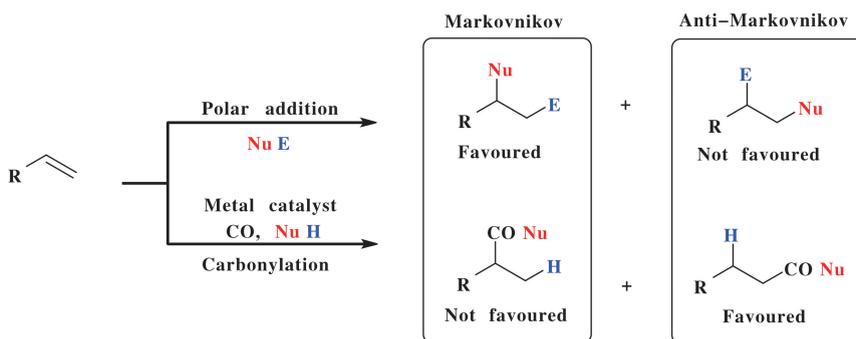


图 2 烯烃羰基化反应的产物分布

Fig.2 The product distribution carbonylation reactions of olefins

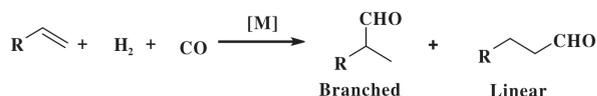


图 3 烯烃的氢甲酰化反应通式([M]是催化剂)

Fig.3 General formula for hydroformylation of olefins,
[M] is catalyst

图 4 是氢甲酰化反应可能的机理^[1]. 首先, 烯烃插入 M—H 键 (A) 的形成 M—烷基中间体 (B). 随

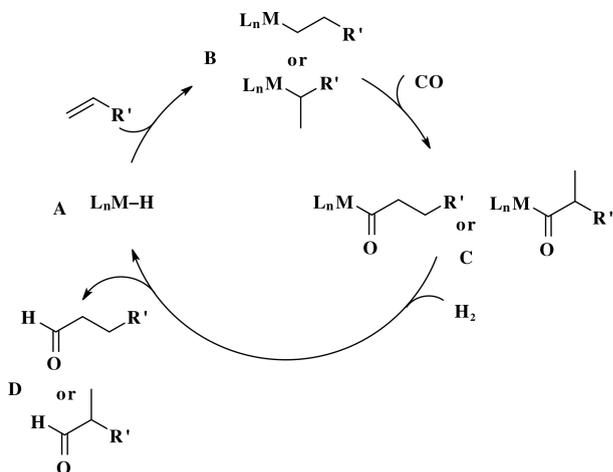


图 4 氢甲酰化反应可能的机理

Fig.4 Proposed mechanism of hydroformylation

后, CO 迁移插入 M—C 键中, 得到 M-酰基化合物 (C). 接着, M-酰基化合物在氢气的作用下, 得到醛类化合物 (D), 同时再生 M—H 物种, 反应继续进行. 值得注意的是, 在烯烃的氢甲酰化反应中, 有可能同时生成支链型醛和直链型醛等产物. 因此, 以高区域选择性实现烯烃的氢甲酰化反应合成醛类化合物有一定挑战^[9].

近年来, 化学工作者对氢甲酰化反应进行了深入的研究, 并取得了一系列成果. 一般来说, 末端烯烃的氢甲酰化反应倾向于生成直链醛, 选择合适配体可以获得近乎完美的直链选择性^[10]. 烯烃的支链醛产物在医药、精细化工等领域有着重要的作用, 特别是具有对映选择性的醛类在医药中有着极其重要的作用^[11].

2018 年, 张绪穆等^[12]开发了一种新颖的不对称膦配体 L1, 并将配体 L1 应用到铑催化 1, 1-二取代烯烃的不对称氢甲酰化反应中. 如图 5 所示, 该不对称氢甲酰化反应体系以 Rh(acac)(CO)₂ 和配体 L1 金属催化剂前体、在 CO/H₂ = 0.25/0.25 MPa 的条件下以高收率、高直链选择性、高对映选择性得到相应的不对称醛类产物. 该反应体系使用不对称双膦配体 L1 调控反应的区域选择性. 基于

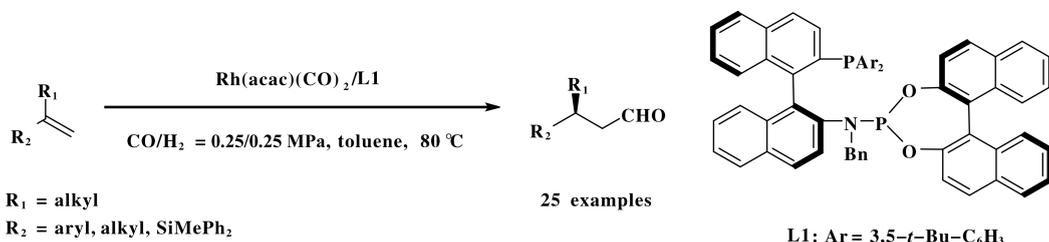


图 5 铑催化烯烃的不对称氢甲酰化反应

Fig.5 Rh-catalyzed asymmetric hydroformylation of alkenes

这一双膦配体 **L1** 调控氢甲酰化反应区域和对映选择性的策略, 为大规模工业化生产不对称醛类化合物提供了可能.

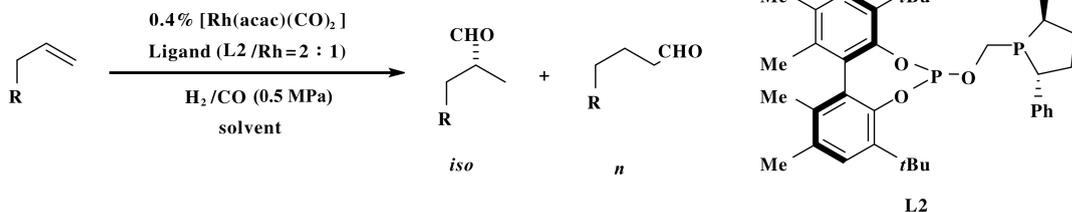


图 6 烯烃的不对称氢甲酰化反应

Fig.6 Enantioselective hydroformylation of alkenes

配体 **L2** 为催化剂前体、在 $H_2/CO=0.5$ MPa 的条件下, 以良好的产率、中等支链选择性、高对映选择性得到相应的醛类产物. 该反应体系通过不对称膦配体 **L2** 调控反应区域和对映选择性的策略, 有望实现各种脂肪烯烃通过不对称氢甲酰化反应得到相应的不对称醛类产物.

2 羧基化反应研究进展

羧酸是一类重要的有机酸, 广泛的应用到制药、材料、食品工业、精细化学品等领域中^[14-17]. 然而, 烯烃参与的羧基化反应有可能同时得到支链羧酸或直链羧酸两种产物. 支链羧酸或直链羧酸都具有重要的应用价值. 如支链羧酸(如 2-芳基丙酸)是非甾体类药物的重要组成部分, 而直链羧酸(如肉桂酸)是一类重要的化合物, 在精细化工领域有着广泛的应用^[18].

烯烃的羧基化反应(hydroxycarbonylation)具有体系简单、原子经济性高等优点. 过渡金属催化烯烃与 CO 和 H_2O 的羧基化反应一般称作羧基化反应. 在工业和有机合成中羧基化反应被广泛用于制备羧酸化合物(图 7)^[18].

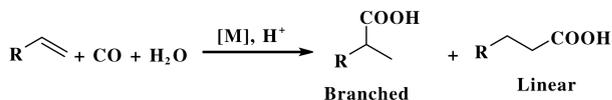


图 7 烯烃的羧基化反应([M]是催化剂)

Fig.7 Hydroxycarbonylations of olefins, [M] is catalyst

1953 年, Reppe 等^[19-20]首次研究乙炔羧基化制备丙烯酸的反应. 其中, 1969 年, Kutepow 等^[21]在羧基化反应领域中取得了关键性的进展, 他们

最近, Clarke 等^[13]发展了一种不对称膦配体 **L2**, 并将配体 **L2** 运用到脂肪烯烃的不对称氢甲酰化反应中(图 6). 该反应体系以 $Rh(acac)(CO)_2$ 和

开发了一种基于钯催化的羧基化反应新催化体系, 该钯催化体系使得羧基化反应的效率得到了显著提升. 近年来, Drent^[22-24]、Sheldon^[25]、van Leeuwen^[26]、Mecking^[27] 和 Wendt^[28] 等不断地研究羧基化反应, 他们尝试引进新的配体、添加剂、改善工艺条件来提高反应的效率和选择性. 通常, 烯烃羧基化反应的催化活性中心的生成需要金属、配体和添加剂等共同作用. 其中, 配体或添加剂调控烯烃羧基化反应的区域选择性.

近年来, 化学工作者对烯烃的羧基化反应过程进行了深入的研究, 并在其区域选择性调控等方面积累了一定的经验. 图 8 是烯烃的羧基化反应

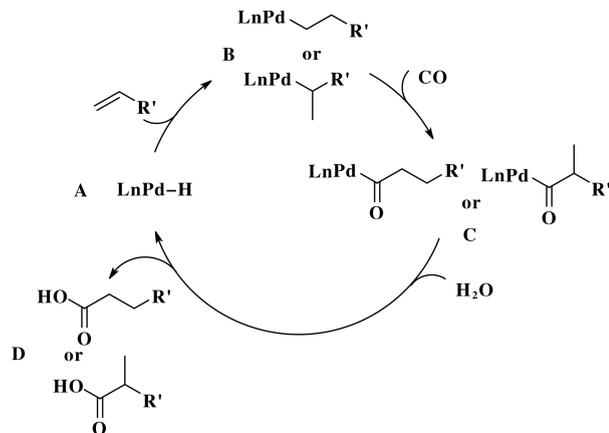


图 8 羧基化反应可能的机理

Fig.8 Proposed mechanism for hydroxycarbonylation

可能的机理^[9], 如图所示, 首先, 烯烃插入 $Pd-H$ 键(物种 A)的形成 Pd -烷基中间体(物种 B). 随后, CO 迁移插入 Pd -烷基键中, 得到钯酰基化合物(物种 C). 接着, 物种 C 在亲核试剂(H_2O)的进攻下, 得到羧酸产物(物种 D), 同时再生 $Pd-H$ 物种(物

种 A), 反应继续进行. 然而, 在烯烃的氢羧基化反应中, 反应有可能同时生成支链型羧酸和直链型羧酸等产物. 因此, 需要研究合适的反应体系, 以高区域选择性实现烯烃的氢羧基化反应.

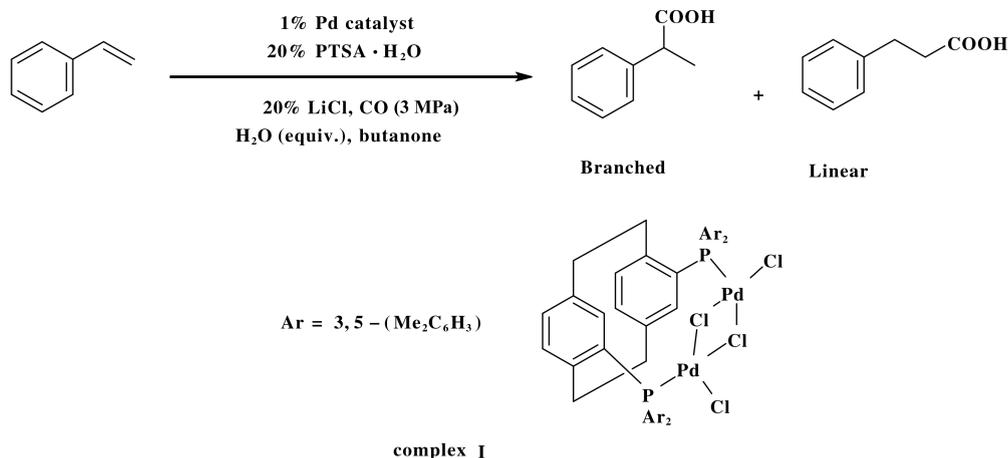


图 9 烯烃的对映选择性羟基羰基化反应

Fig.9 Enantioselective hydroxycarbonylation of styrene

CO 为羰源、在加入 2.5 当量水的条件下, 通过不对称氢羧基化反应得到相应地具有对映选择性的羧酸产物. 在标准条件下, 支链型产物的 ee 值 (对映体过量) 最大达到 80%. 由于双膦配体不利于生成支链型产物, 导致该催化体系反应产物区域选择性较差 (最优 l/b=1.1). 基于不对称双膦配体调控反应的区域和对映选择性的策略, Clarke 小组也将此策

2010 年, Clarke 等^[29] 开发了一种新型的钯配合物 I, 该配合物 I 能应用到催化烯烃不对称氢羧基化反应 (图 9). 该反应体系以配合物 I 为催化剂、20% (摩尔百分比) 对甲苯磺酸和为添加剂、3 MPa

略应用到不对称氢酯化反应中.

长链二羧酸可作为合成各种聚合材料的原料^[30], 是一种有较高价值的含羰基化合物. 长链脂肪烯烃的氢羧基化反应为合成这种羧酸化合物提供了可能. 2016 年, Mecking 等^[27] 开发了一种新型的烯烃氢羧基化反应体系. 如图 10 所示, 该氢羧基化反应体系以配合物 (dtbpx)Pd(OTf)₂ 为催化剂、水

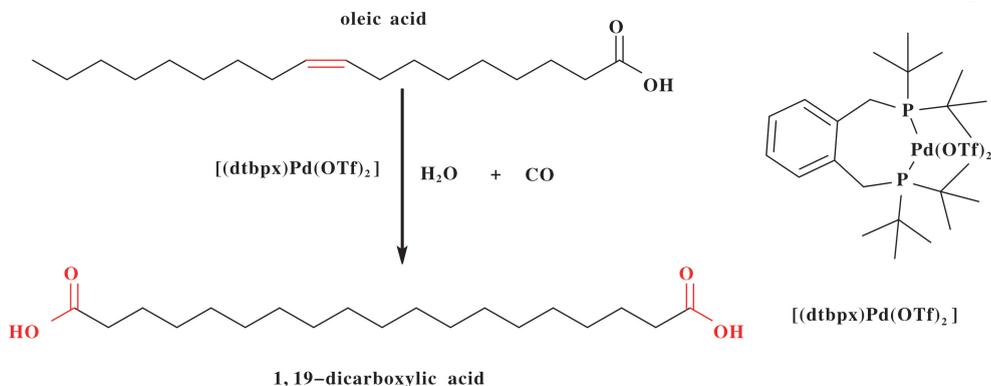


图 10 钯催化异构化不饱和脂肪酸的羟基羰基化反应

Fig.10 Pd-catalyzed isomerizing hydroxycarbonylation of unsaturated fatty acids

和 CO 为原料, 实现了各种双键在不同位置的或不同链长的烯烃氢羧基化反应并得到相应的高支链选择性的长链二羧酸化合物. 作者通过机理实验研究了反应可能的机理, 实验研究表明烯烃的异构化是

决定反应速率和区域选择性的关键步骤.

2018 年, 李跃辉等^[31] 发展了一种铁 (III) 盐调控钯催化羰基化反应生成羧酸的方法, 该反应区域选择性由 Fe (III) 盐调控 (图 11). 在廉价、易得的

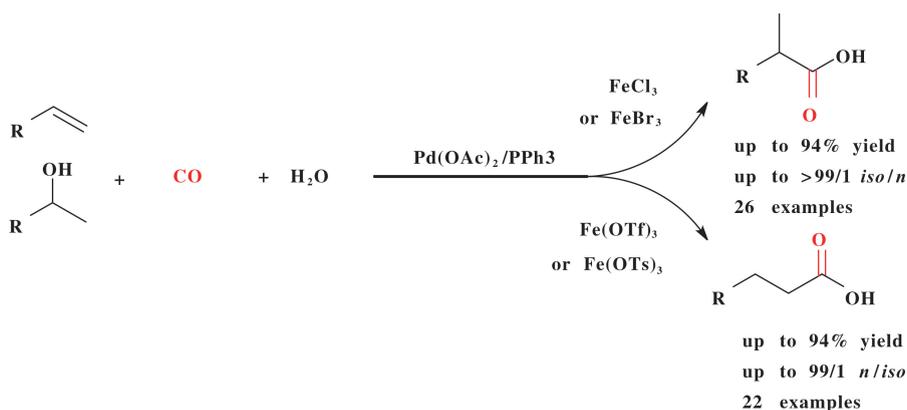


图 11 铁(III)盐调控钯催化烯烃的羧基化反应

Fig.11 Fe(III) salt effect in the carbonylation reaction

铁(III)盐为助催化剂的条件下,多种芳香族和脂肪族烯烃氢羧基化反应以中等至优秀的产率和区域选择性得到相应的羧酸.在相似的条件,通过简单地改变铁(III)盐种类,烯烃氢羧基化反应的区域选择性可由支链选择性(>99/1, FeCl_3)反转为直链选择性(99/1, $\text{Fe}(\text{OTf})_3$).实验发现该铁(III)盐调控

钯催化羧基化反应区域选择性策略同样适用于以芳基乙醇为底物的反应.初步机理研究表明阴离子效应主要是影响了烯烃插入 Pd-H 这一关键步骤.

最近, Beller 等^[32]第一次在水相中实现了具有空间位阻烯烃的氢羧基化反应,并以良好的收率和区域选择性得到羧酸化合物(图 12).该氢羧基化反

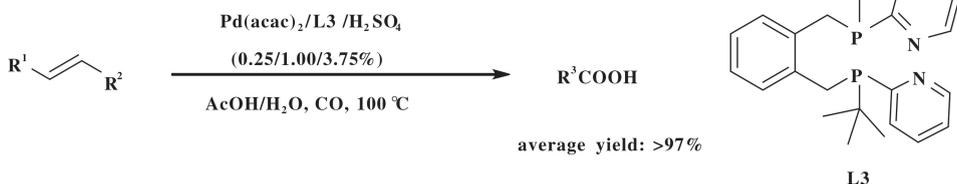


图 12 在水相中烯烃的羧基化反应

Fig.12 Hydroxycarbonylation of alkenes in aqueous media

应体系以一种新型的配体 **L3** 和 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 催化体系、 $\text{AcOH}/\text{H}_2\text{O}$ 为溶剂,在温和条件下实现烯烃的氢羧基化反应.在保持反应活性的情况下,催化体系表现出较好的稳定性,该氢羧基化反应体系可以循环使用 25 次.此外,在反应体系中,乙烯也能以较高的 TON (TON > 350 000; TON: turnOver number) 和 TOF (TOF > 15 000; TOF: turnover frequency) 获得相应的羧酸产物.实验研究表明,该反应体系以三、四取代烯烃为底物时,氢羧基化反应能以较高的收率转化为相应的羧酸产物.

总的来说,近几十年来,在烯烃参与的氢羧基化反应中,化学工作者一直致力于解决反应的区域选择性和活性不高等问题.但仍有两大局限需要突破: 1) 反应缺乏有效调节区域选择性的方法; 2) 反应活性有待提高.针对以上问题,人们尝试设计新

配体或开发新的催化模式来解决这些问题.

3 氢酯化反应研究进展

在烯烃转化反应中,烯烃参与的氢酯化反应是最重要的反应之一^[1].在工业生产中,大量不同种类的烯烃(炔烃)直接通过羧基化反应转化为酯类化合物(年产约 100 t/年)^[1-3].近年来,化学工作者开发了一系列过渡金属催化烯烃氢酯化反应,这类反应具有底物适用范围广、官能团容忍性好、反应活性高等优点而受到化学工作者极大地关注.

氢酯化反应是羧基化反应的一种基本反应类型,也被称作烷氧羧基反应(Alkoxy carbonylation/Hydroesterification),是均相催化在工业上的重要应用之一^[2-3,8].通常,氢酯化反应是指以过渡金属为催化剂(如钯、铑)、烯烃(炔烃、联烯、卤代烃等)

为原料、CO 为羰基源、醇(硫醇、酚等)为亲核试剂,一步法制备酯类产物的反应过程(图 13)^[2-3].

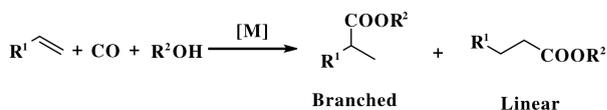


图 13 烯烃的氢酯化反应通式([M]是催化剂)

Fig.13 General formula for hydroesterification of olefins,
[M] is catalyst

1953 年, Reppe 等^[20]首次开发了一种以过渡金属 Ni(CO)₄为催化剂的烯烃氢酯化反应. 如图 14 所示,该氢酯化反应体系以 Ni(CO)₄为催化剂、CO 为羰基源、醇为亲核试剂得到相应的酯类化合物. 随后,这一氢酯化反应体系被应用到工业化中生产各种酯类化合物. 和羧基反应(羧酸化合物)相比,氢酯化反应产物(酯类化合物)纯化过程较为简单.

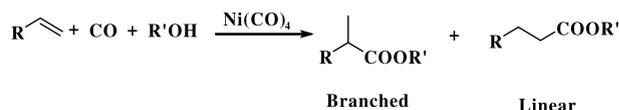


图 14 镍催化烯烃的氢酯化反应

Fig.14 Ni-catalyzed hydroxycarbonylation of olefin

图 15 是氢酯化反应可能的机理^[8]. 如图所示,首先,烯烃插入 Pd—H 键(物种 A)的形成钯烷基

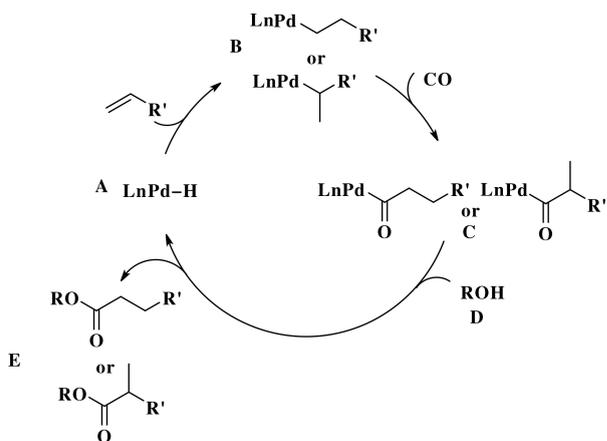


图 15 氢酯化反应可能的机理

Fig.15 Proposed mechanism hydroesterification

中间体(物种 B). 随后, CO 迁移插入 Pd—C 键(物种 B)中,得到钯酰基化合物(物种 C). 接着,钯酰基化合物(物种 C)在亲核试剂醇(D)的进攻下,得到酯化产物(化合物 E),随之 Pd—H 物种(物种 A)生成,反应继续. 值得注意的是,在烯烃的氢酯

化反应中,由于烯烃的双键异构化,可能导致反应同时生成支链型酯类化合物和直链型酯类化合物等产物. 因此,需要开发合适的配体或催化模式,以高区域选择性实现烯烃的氢酯化反应.

1993 年, Drent 等^[22]发展了一种以 2-吡啶二苯基膦为单膦配体的高效均相钯催化剂,该催化剂以高区域选择性实现丙炔一步法制备 MMA(甲基丙烯酸甲酯)的烷氧羰基化反应过程(图 16). 反应体系

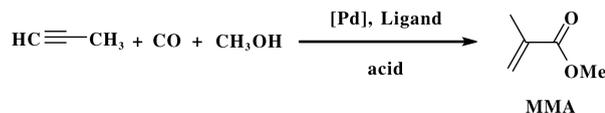


图 16 钯催化丙炔合成甲基丙烯酸甲酯

Fig.16 Pd-catalyzed synthesis MMA

Pd(OAc)₂和 2-吡啶二苯基膦为催化剂前体、含弱配位阴离子甲磺酸为助剂,实现了丙炔一锅法高效率(TOF = 50 000)和高选择性地(99.95%)制备 MMA 的过程. 研究表明 2-吡啶二苯基膦有助于形成阳离子型钯,这类阳离子型钯催化剂调控反应的区域选择性和反应效率. 此外,利用 2-吡啶二苯基膦配体中 P 和 N 配位原子活化金属钯策略,对调控反应的效率和区域选择性起着至关重要的作用.

基于类似配体调控区域选择性的策略,2004 年, Cole-Hamilton 等^[33]发展了一种高效的钯金属和双膦配体共同催化的氢酯化反应体系(图 17). 该反应体系以零价钯 Pd₂(dba)₃和双(二叔丁基膦甲基)苯(L4)为催化体系、以甲磺酸为助催化剂,在温和条件下实现了末端或内烯烃的氢酯化反应,反应的直链选择性达到 99%. 研究表明以双(二叔丁基膦甲基)苯(L4)为配体组成的钯氢物种对反应区域选择性具有决定性作用.

值得一提的是,2016 年, Beller 小组^[8]发展了一种以 PdX₂和 N-苯基吡咯膦(L5)组成的催化体系,该体系实现了长链脂肪族烯烃的具有支链选择性的氢酯化反应体系(图 18). 反应体系以 PdCl₂为金属催化剂、以 4 MPa CO 为羰基源、在配体 L5 作用下实现了长链脂肪族烯烃氢酯化反应并以高支链选择性得到相应的酯类化合物. 值得注意的是,该反应体系底物普适性较好,多种脂肪族和芳香族烯烃、多种醇类都能通过氢酯化反应得到相应的支链酯类化合物. 实验研究表明,配体 L5 的空间位阻效应和电子效应对调控氢酯化反应的区域选择性具有决定性作用.

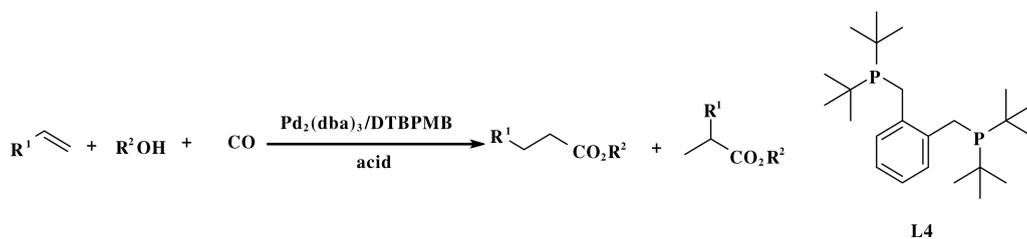


图 17 钯催化烯烃的氢酯化反应

Fig.17 Methoxycarbonylation of alkenes catalysed by palladium

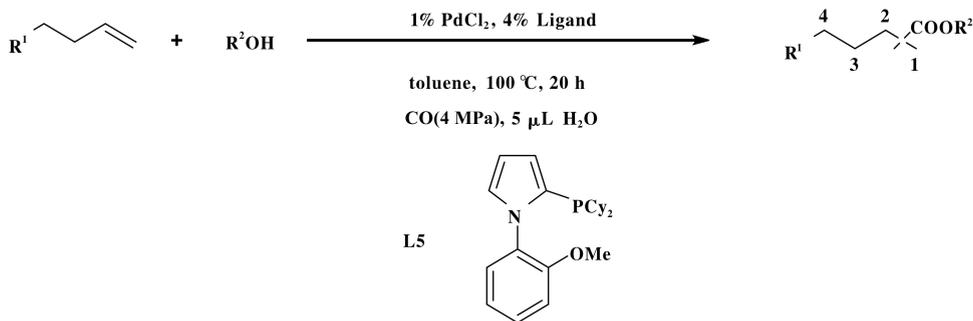


图 18 钯催化烯烃的马氏烷氧羰基化反应

Fig.18 Palladium-catalysed Markovnikov alkoxy carbonylation of alkenes

目前,羰基化反应的烯烃底物仅局限于末端烯烃或少部分内烯烃. 由于二、三、四取代的烯烃具有较大的位阻和烯烃双键较难迁移等原因, 导致这些烯烃参与的反应活性急剧下降^[34]. 但这些烯烃的

氢酯化产物是一些常见的天然产物、药物重要的组成部分. 2018年, Beller等^[35]首次报道了一种钯催化大位阻或低活性烯烃的氢酯化反应体系(图19), 这些烯烃包括: 三取代、四取代和1,1-二取代等烯

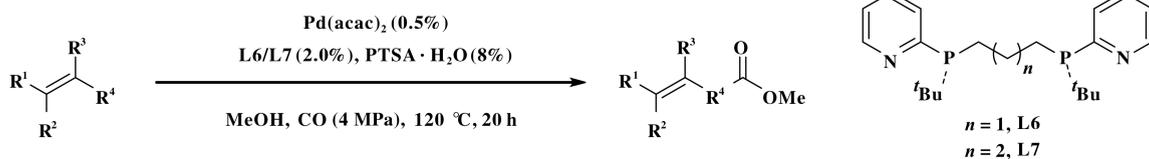


图 19 钯催化四取代烯烃烷氧羰基化反应

Fig.19 Palladium-catalysed alkoxy carbonylation of tetra-substituted alkenes

烃. 该反应体系以 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 和 1,3-双叔丁基(2-吡啶基)膦)丙烷(**L6**)或 1,4-双叔丁基(2-吡啶基)膦)丁烷(**L7**)为催化体系, 在适宜的的条件下, 以高收率和高直链选择性实现了各类不同取代烯烃的氢酯化反应.

基于前人的工作, 2018年, 中科院兰州化物所李跃辉等^[36]开发了一种新型双功能配体**L8**, 该配体(**L8**)和钯金属组成催化体系催化炔烃的氢酯化反应(图20). 在温和条件下(60 °C), 该反应体系以**L8**为配体、 PdCl_2 为金属催化剂前体实现了各种脂肪族和芳香族炔烃的氢酯化反应并得到相应

的支链 α, β -不饱和酯. 实验分析表明 $\text{Pd}(\text{L8})\text{Cl}_2$ 晶体结构和已知的 $\text{Ph}_2\text{P}(2\text{-Py})$ 相比, 李跃辉等人开发的双功能配体**L8**与Pd中心具有更强的协同作用. 毫无疑问, 在炔烃的氢酯化反应中, 这种协同作用有助于获得更高的反应活性和更好的支链选择性.

4 胺羰基化反应研究进展

酰胺是天然产物和医药中间体重要组成部分(图21). 此外, 酰胺化合物还被应用于精细化工、新材料、天然橡胶、树脂、医药等领域^[37]. 传统上,

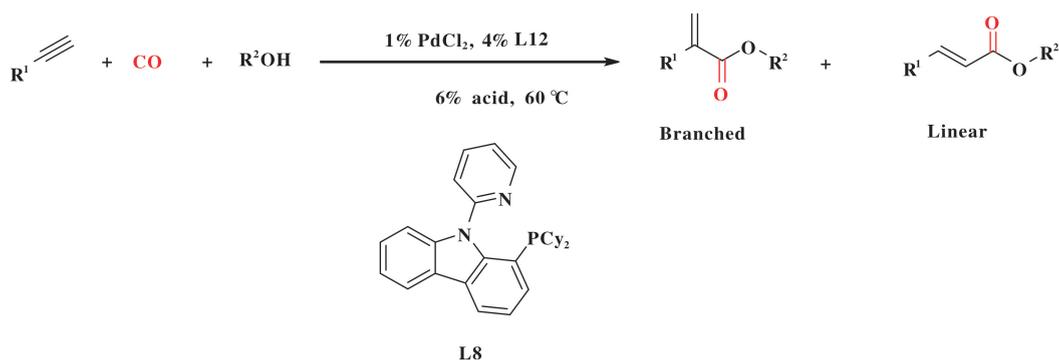


图 20 钯催化炔烃的烷氧羰基化反应

Fig.20 Pd-catalysed alkoxy carbonylation of alkynes

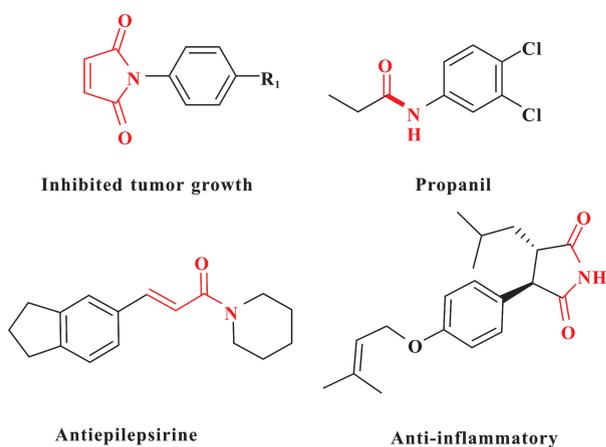


图 21 具有生物活性的酰胺化合物

Fig.21 Selective examples of bioactive amides

主要有两种制备方法合成酰胺化合物: 1) 胺与羧酸或酰氯的缩合反应^[38]; 2) 酰胺酸的成环反应^[39]. 然而, 这些制备方法存在反应条件苛刻、底物耐受性差等问题. 胺羰基化反应具有优秀的原子经济性、底物耐受性好等优点, 并能一步法构建酰胺化合物, 因而受到化学工作者极大的关注^[1-4].

胺羰基化反应 (aminocarbonylation/hydroaminocarbonylation) 一般指的是在过渡金属催化下, 以 CO 等为羰基源、氨或胺为亲核试剂、以烯烃 (炔烃等) 为底物合成酰胺的反应过程 (图 22).

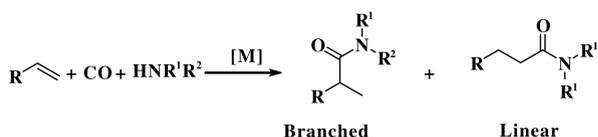


图 22 烯烃的胺羰基化反应 ([M] 是催化剂)

Fig.22 Aminocarbonylation of olefins, [M] is catalyst

图 23 是烯烃参与的胺羰基化反应可能的机理, 如图所示, 首先, 烯烃插入 Pd—H 键 (物种 A) 形成

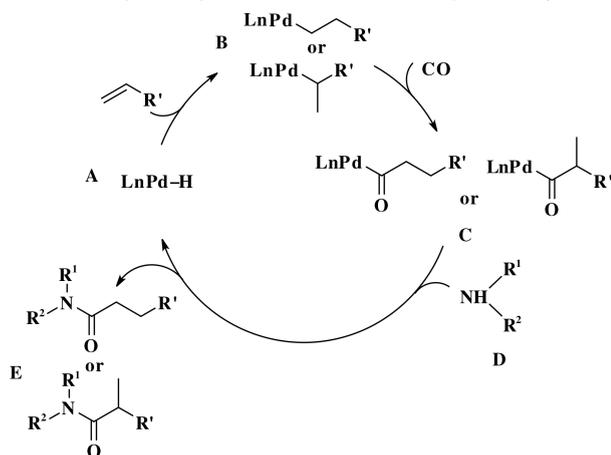


图 23 胺羰基化反应可能的机理

Fig.23 Proposed mechanism aminocarbonylation

Pd-烷基中间体 (物种 B). 随后, CO 迁移插入 Pd—C 键中 (物种 C), 得到钯酰基化合物 (物种 C). 接着, 钯酰基化合物 (物种 C) 在胺基化合物 (D) 作用下发生胺解, 得到酰胺化合物 (E), 同时再生 Pd—H 物种 (物种 A), 反应继续进行. 值得注意的是, 在烯烃的胺羰基化反应中, 反应有可能同时生成支链型酰胺和直链型酰胺等产物. 因此, 需要开发出合适的反应体系, 以高区域选择性实现烯烃的胺羰基化反应.

20 世纪 50 年代, Reppe 等^[40] 首次发现了以过渡金属 Co 配合物为催化剂的胺羰基化反应体系. 随后, 化学工作者开发了多种过渡金属催化胺羰基化反应, 例如镍、铁、钨等金属. 然而, 苛刻的反应条件 (高温、高压)、不可避免的副产物 (甲酰胺) 和有限的底物范围等缺点阻碍了这些方法的进一步应

用. 1989 年, Jagers 等^[41]在胺羰基化反应上取得突破性进展, 首次将钌金属应用到胺羰基化反应中, 这一发现提高了胺羰基化反应活性. 近年来, 钌催化烯烃胺羰基化反应得到了广泛的关注, 这其中 Cole-Hamilton^[42]、Liu^[43]、Alper^[44]、Beller^[45]等分别进行了深入的研究.

2002 年, Chung 等^[46]开发了首例 Co/C 为非均相催化剂的胺羰基化反应体系(图 24). 该体系以 7 MPa CO 为羰基源, 以中等收率实现了苯胺和烯烃

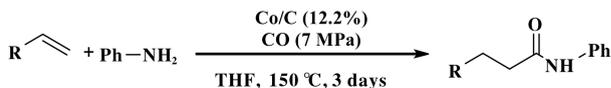


图 24 钴催化烯烃的胺羰基化反应

Fig.24 Co-catalysed aminocarbonylation of alkenes

的胺羰基化反应并得到了相应的酰胺化合物. 由于该反应体系缺少区域选择性调控手段(如配体等), 导致该胺羰基化反应的区域选择性仍有待提高.

廉价金属钴催化较低, 钴催化的胺羰基化反应底物范围较窄^[46]. 2014 年, Dyson 等^[43]开发了一种简单的钯催化胺羰基化反应体系(图 25). 该胺羰基

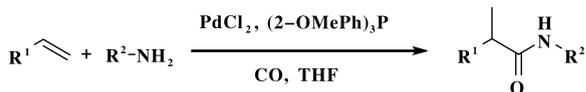


图 25 钯催化烯烃的胺羰基化反应

Fig.25 Pd-catalysed aminocarbonylation of alkenes

化反应体系以氯化钯和商品化单膦配体为催化体系、CO 为羰基源, 在适宜的条件下芳香胺和烯烃以高收率和支链选择性得到酰胺化合物. 值得注意的是, 该胺羰基化反应体系不需要额外添加任何酸、碱和其他添加剂为助催化剂. 然而, 该胺羰基化反应体系不能兼容脂肪族胺类底物. 这可能是因为脂肪族胺类底物的碱性太强, 破坏反应体系中催化活性 Pd—H 物种, 阻碍反应顺利进行.

2015 年, 李跃辉和 Beller 等^[47]开发了一种新型铑催化烯烃胺羰基化反应体系(图 26).

在无需配体参与反应情况下, 该反应体系以 RhCl_3 为催化剂, 以较高的产率(最高 94%)和直链选择性(直链/支链>99/1)反应得到酰胺化合物. 作者也尝试提出该反应可能的机理, 如图 26 所示, 1) 在 CO 和胺的作用下 RhCl_3 原位生成催化活性物种 Rh—H(物种 A); 2) 烯烃插入 Rh—H 键(物种

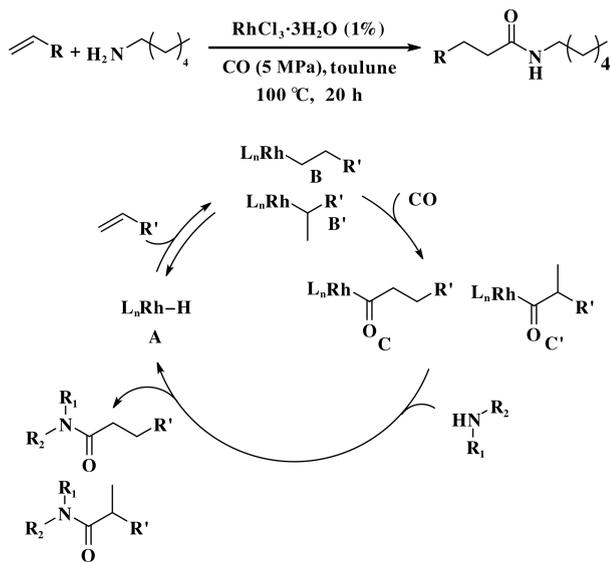


图 26 铑催化烯烃的胺羰基化反应

Fig.26 Rh-catalysed aminocarbonylation of alkenes

A) 得到两种构型的 Rh 烷基物种(物种 B 或 B'); 3) CO 插入 Rh—C 物种生成铑酰基物种(物种 C 或 C'); 4) 脂肪胺进攻铑酰基物种生成目标酰胺化合物, 同时得到 Rh—H(物种 A), 反应继续进行.

2016 年, Alper 等^[44]开发了一种基于配体调控烯烃与胺的胺羰基化反应区域选择性的反应体系(图 27). 该胺羰基化反应体系在使用相同助催化剂

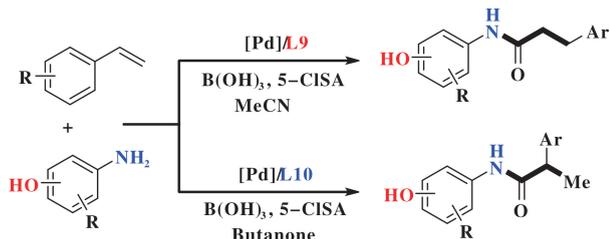


图 27 钯催化烯烃选择性的胺羰基化反应

Fig.27 Pd-catalysed selective aminocarbonylation of alkenes

的条件下, 通过简单改变配体实现了烯烃的胺羰基化反应区域选择性的改变, 并分别以较高的产率得到直链或支链酰胺化合物. 如图 4.7 所示, 该胺羰基化反应体系在 CH_3CN 为溶剂的条件下, 以硼酸和 5-氯水杨酸为助催化剂、三(4-甲氧苯基)膦为配体(L9)、以高直链选择性和高收率生成酰胺化产物. 然而, 该反应体系在丁酮(butan-2-one)为溶剂的条件下、以 1,3,5,7-四甲基-6-苯基-2,4,8-三氧杂-6-磷酰金刚烷(L10)为配体、以高收率和高区域选择性实现了酰胺化反应并得到相应的支链酰胺化

产物. 实验研究表明在该反应体系中配体的性质决定了反应的区域选择性.

2016 年, Beller 等^[48]发展了一种钯催化脂肪胺

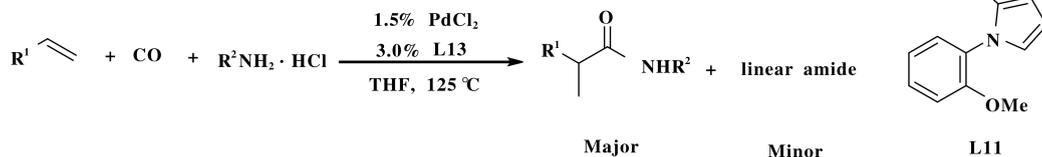


图 28 烯烃和苯胺的胺羰基化反应

Fig.28 Aminocarbonylation of alkenes and benzylamine

考虑底物的易获得性、反应具有良好的产率和支链选择性等优点, 该方法有望补充现有的合成酰胺化合物的方法. 研究表明配体对调控区域选择性具有决定性作用.

α,β -不饱和酰胺化合物是重要的有机合成中间体, 在材料、生物医药等领域有重要的应用^[49-51].

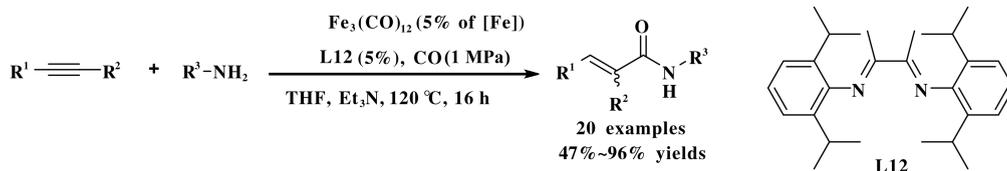


图 29 铁催化炔烃的胺羰基化反应

Fig.29 Fe-catalysed aminocarbonylation of alkynes

在 CO 压力为 1 MPa 的条件下, 廉价、易得的胺和炔烃以高产率和直链选择性生成了一系列结构多样的 α,β -不饱和酰胺化合物. 该方法具有较高化学选择性和直链选择性, 而且不需要昂贵的催化剂来催

盐酸盐的胺羰基化反应体系. 该反应体系以 PdCl_2 和配体 **L11** 为催化体系, 多种烯烃和脂肪胺盐酸盐以高收率和支链选择性得到酰胺化合物(图 28). 考

近年来, 过渡金属催化炔烃与一氧化碳的胺羰基化反应引起了化学工作者的关注. 在这方面, 羰基铁催化的胺羰基化反应是一个非常具有吸引力的研究方向. 2011 年, Beller 课题组^[49]发展了一个通用的羰基铁催化炔烃胺羰基化反应体系(图 29). 该反应体系以 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 为催化剂、双胺化合物 **L12** 为配体、

化这种新型环境友好的羰基化反应.

2017 年, Alper 等^[52]开发了一种基于配体和添加剂共同调控胺羰基化反应区域选择性的策略(图 30). 该胺羰基化反应体系通过简单的改变配体和

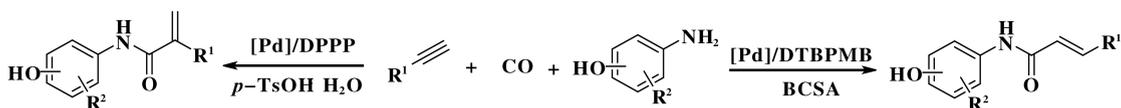


图 30 钯催化炔烃选择性的胺羰基化反应

Fig.30 Pd-catalysed selective aminocarbonylation of alkynes

添加剂, 可以选择性地生成直链或支链 α,β -不饱和酰胺化合物. 该反应体系以炔烃与胺为底物、硼酸和 BCSA(5-氯水杨酸)为助催化剂、1,2-双(二叔丁基膦甲基)苯(DTBPMB)为配体, 以较高收率和直链选择性生成相应的 α,β -不饱和酰胺产物. 然而, 当以 1,3-双(二苯基膦基)丙烷为配体和对苯甲磺酸为助催化剂, 该反应体系生成支链 α,β -不饱和酰胺产物. 实验研究表明, 除了配体的性质和结构调

控反应区域选择性外, 助催化剂(质子给体)还可以促进 $\text{L}_n\text{Pd-H}$ 中间体的生成, 这对反应的区域选择性至关重要.

2019 年, 李跃辉等开发了一种无配体参与的 ZrF_4 为助催化剂羰基铁催化炔烃胺羰基化反应体系(图 31). 以廉价、易得、商品化的 ZrF_4 为助催化剂, 可以取得比以氮或磷为配体的胺羰基化反应更好的效率和产率. 该胺羰基化反应体系适用于多种芳基

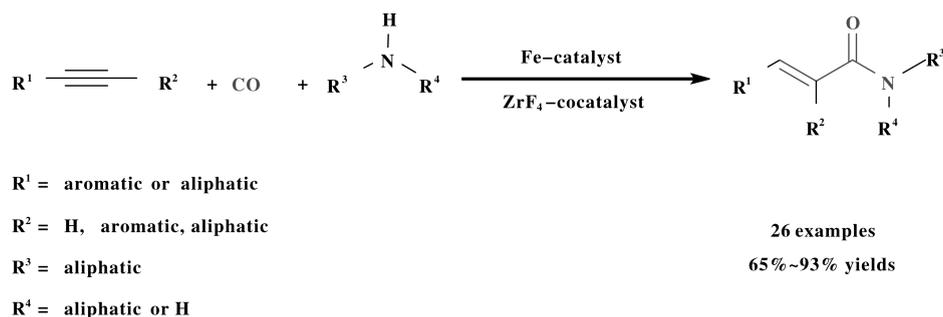


图31 钯催化炔烃胺羰基化反应

Fig.31 Pd-catalysed aminocarbonylation of alkynes

或烷基取代的炔烃胺羰基化反应并能以良好至优秀的产率生成相应的 α, β -不饱和酰胺. 实验研究表明, ZrF_4 对铁催化炔烃胺羰基化反应活化效应是通过 ZrF_4 中 F 与胺中 H—N 形成氢键和 ZrF_4 促进 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 解离成单核 $\text{Fe}(\text{CO})_x$ 实现的. 该工作为非贵金属催化炔烃的胺羰基化反应提供了更高效的方法, 同时也为如何有效提升羰基化反应的效率带来了新的思路.

5 结语和展望

1938 年首次实现 CO 参与的羰基化反应至今, 其已被应用于多种高值含羰基化合物的制备, 如制备醛、酸、酯、酮、酰胺等重要的有机中间体和化工产品. 近年来, 丁奎岭、夏春谷、黄汉民、雷爱文、史一安、Alper、Beller 等小组对羰基化反应做了大量系统的研究工作, 如拓宽羰基化反应类型和条件、提高反应效率和区域选择性、寻找 CO 替代物等方面取得了一系列的成果.

在过去的 70 年间, 羰基化反应的底物范围、催化剂种类、羰基源种类、官能团化产物种类都取得了很大进步. 反应底物从最初的烯烃和炔烃, 扩展到芳烃、有机卤化物、杂环化合物、硝基化合物、醇、醚、酚、酯、胺等; 催化剂种类, 从最初的非均相钴、镍催化剂, 扩展到现今的多种类型催化剂, 如非均相/均相催化中的非贵金属催化剂(镍、铜、铁)、均相催化中的贵金属催化剂(铑、钌、铱、钯)、非金属催化剂(硒、硫)以及酸碱催化剂(酸、碱)等; 羰基源种类从最初的 CO, 扩展到 CO_2 、甲酸、甲酸酯、甲醛/多聚甲醛、羰基金属(如 $(\text{Mo}(\text{CO})_6)$ 等羰基源; 官能团化产物种类从最初的醛, 扩展到羧酸、酯、酰胺等产物.

然而, 目前羰基化反应仍然存在诸多问题. 如

羰基化反应底物类型和启动方法有限、反应选择性(化学选择性、区域选择性、对映选择性)或反应活性仍不理想、某些羰基化反应过程机制不明确等. 导致这些问题产生的主要原因可能是过渡金属与 CO 间存在强配位作用或 CO_2 因其具有热力学稳定性和动力学惰性等原因. 目前, 化学工作者主要精力集中在设计和制备能够有效调节羰基化反应中间体的配体或添加剂和寻找新的催化体系, 以期提高现有反应体系的转化效率并开发出新的羰基化反应类型, 最终希望实现以绿色、廉价、可循环的 C1 资源(如二氧化碳)为羰基源高效和高选择性地制备高值含羰基化学品的目标.

参考文献:

- [1] Franke R, Selent D, Börner A. Applied hydroformylation [J]. *Chem Rev*, 2012, **112**(11): 5675–5732.
- [2] a. Beller M. Catalytic Carbonylation Reactions [M]. Berlin: Springer-Verlag, 2006.
b. Zhao Sheng-li (赵胜利), Zhang Qin-sheng (张勤生), Ma Zhan-wei (马占伟), et al. Palladium-catalyzed dicarbonylation of acetylene: Efficient synthesis of dicarboxylic acid dimethyl esters (钯催化的乙炔双羰基化—高效合成丁烯二酸二甲酯) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(5): 411–418.
- c. Ai Sha · Nulahong (艾沙·努拉洪), Ma Ya-ya (马亚亚), Mo Wen-long (莫文龙), et al. Preparation of nano Au/TS-1 catalyst and catalytic performance for the carbonylation of methanol (纳米 Au/TS-1 催化剂的制备及用于甲醇羰基化体系) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(2): 121–131.
- [3] Kollar L. Modern Carbonylation Methods [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- [4] Peng J B, Wu F P, Wu X F. First-row transition-metal-catalyzed carbonylative transformations of carbon electro-

- philes[J]. *Chem Rev*, 2019, **119**(4): 2090–2127.
- [5] Valeur E, Bradley M. Amide bond formation: Beyond the myth of coupling reagents[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, **38**: 606–631.
- [6] Hebrard F, Kalck P. Cobalt-catalyzed hydroformylation of alkenes: Generation and recycling of the carbonyl species, and catalytic cycle [J]. *Chem Rev*, 2009, **109**(9): 4272–4282.
- [7] Brennfhrer A, Neumann H, Beller M. Palladium-catalyzed carbonylation reactions of alkenes and alkynes[J]. *ChemCatChem*, 2009, **1**(1): 28–41.
- [8] Li H Q, Dong K W, Jiao H, *et al.* The scope and mechanism of palladium-catalysed markovnikov alkoxy-carbonylation of alkenes[J]. *Nat Chem*, 2016, **9**: 1159–1166.
- [9] Beller M, Seayad J, Tillack A, *et al.* Catalytic markovnikov and anti-markovnikov functionalization of alkenes and alkynes: Recent developments and trends [J]. *Angew Chem Inter Edit*, 2004, **43**(26): 3368–3398.
- [10] Deng Y, Wang H, Sun Y, *et al.* Principles and applications of enantioselective hydroformylation of terminal disubstituted alkenes[J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(11): 6828–6837.
- [11] Fernandez-Perez H, Etayo P, Panossian A, *et al.* Phosphine-phosphinite and phosphine-phosphite ligands: Preparation and applications in asymmetric catalysis[J]. *Chem Rev*, 2011, **111**(3): 2119–2176.
- [12] You C, Li S, Li X, *et al.* Design and application of hybrid phosphorus ligands forenantioselective Rh-catalyzed anti-markovnikov hydroformylation of unfunctionalized 1, 1-disubstituted alkenes[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, **140**(15): 4977–4981.
- [13] Lu L, Fuentes J A, Janka M E, *et al.* High *iso* aldehyde selectivity in the hydroformylation of short-chain alkenes [J]. *Angew Chem Inter Edit*, 2019, **58**(7): 2120–2124.
- [14] Ostermann T. Building Blocks for the Feed Industry: Oxea Expands production capabilities for butyric acid and propionic acid[M]. OXEAGmbH; Monheim am Rhein, 2017.
- [15] Burdock G A. Fenaroli' s Handbook of Flavor Ingredients [M]. CRC Press; Boca Raton, 2009.
- [16] Korstanje T J, van der Vlugt J I, Elsevier C J, *et al.* Hydrogenation of carboxylic acids with a homogeneous cobalt catalyst[J]. *Science*, 2015, **350**(6258): 298–302.
- [17] Kerenkan A E, B eland F, Do T O. Chemically catalyzed oxidative cleavage of unsaturated fatty acids and their derivatives into valuable products for industrial applications: A review and perspective[J]. *Catal Sci & Technol*, 2016, **6**(4): 971–987.
- [18] Julia-Hernandez F, Moragas T, Cornella J, *et al.* Remote carboxylation of halogenated aliphatic hydrocarbons with carbon dioxide[J]. *Nature*, 2017, **545**: 84–88.
- [19] Cornils B, Herrmann W A, Beller M, *et al.* Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A comprehensive Handbook[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2017.
- [20] Reppe W, Kr oper H. Carbonylierung II. carbons uren und ihre derivate ausolefinischenverbindungen und kohlenoxyd[J]. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1953, **582**: 38–71.
- [21] von Kutepow N, Bittler K, Neubauer D. Carbonylation of olefinically unsaturated compounds: US [P], 3437676A. 1969.
- [22] Drent E, Arnoldy P, Budzelaar P H M. Efficient palladium catalysts for the carbonylation of alkynes[J]. *J Org Chem*, 1993, **455**(2): 247–253.
- [23] Drent E, Arnoldy P, Budzelaar P H M. Homogeneous catalysis by cationic palladium complexes. Precision catalysis in the carbonylation of alkynes[J]. *J Org Chem*, 1994, **475**(1): 57–63.
- [24] Crawford L, Cole-Hamilton D J, Drent E, *et al.* Mechanism of alkyne alkoxy-carbonylation at a Pd catalyst with P,N hemilabile ligands: A density functional study[J]. *Chem Eur J*, 2014, **20**(43): 13923–13926.
- [25] Verspui G, Feiken J, Papadogianakis G, *et al.* Catalytic conversions in water: Part 11: Highly active water-soluble palladium-catalysts in the hydrocarboxylation of olefins and the alternating copolymerization of CO and olefins in water[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 1999, **146**(2): 299–307.
- [26] del R o I, Ruiz N, Claver C, *et al.* Hydroxycarbonylation of styrene with palladium catalysts: The influence of the mono- and bidentate phosphorus ligand[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2000, **161**(1): 39–48.
- [27] Goldach V, Falivene L, Caporaso L, *et al.* Single-step access to long-chain α, ω -dicarboxylic acids by isomerizing hydroxycarbonylation of unsaturated fatty acids[J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(12): 8229–8238.
- [28] Ionescu A, Laurency G, Wendt O F. Regioselectivity in aqueous palladium catalysed hydroxycarbonylation of styrene: A catalytic and mechanistic study [J]. *Dalton Transactions*, 2006, **32**: 3934–3940.
- [29] Konrad T M, Fuentes J A, Slawin A M Z, *et al.* Highly enantioselective hydroxycarbonylation and alkoxy-carbonylation of alkenes using dipalladium complexes as precata-

- lysts [J]. *Angew Chem Inter Edit*, 2010, **49** (48): 9197–9200.
- [30] Johnson R W, Fritz E. Fatty acids in industry: Properties, Derivatives, Applications [M]. *Marcel; Dekker Inc*, 1989.
- [31] Huang Z, Cheng Y, Chen X, *et al.* Regioselectivity inversion tuned by iron (III) salts in palladium-catalyzed carbonylations [J]. *Chem Commun*, 2018, **54**: 3967–3970.
- [32] Sang R, Kucmierczyk P, Dühren R, *et al.* Synthesis of carboxylic acids by palladium-catalyzed hydroxycarbonylation [J]. *Angew Chem Inter Edit*, 2019, **58** (40): 14365–14373.
- [33] Rodriguez C J, Foster D F, Eastham G R, *et al.* Highly selective formation of linear esters from terminal and internal alkenes catalysed by palladium complexes of bis-(di-tert-butylphosphinomethyl) benzene [J]. *Chem Commun*, 2004, **15**: 1720–1721.
- [34] Vasseur A, Bruffaerts J, Marek I. Remote functionalization through alkene isomerization [J]. *Nat Chem*, 2016, **8**: 209–219.
- [35] Liu J, Dong K, Franke R, *et al.* Development of efficient palladium catalysts for alkoxy carbonylation of alkenes [J]. *Chem Commun*, 2018, **54**: 12238–12241.
- [36] Qi H M, Huang Z J, Wang M L, *et al.* Bifunctional ligands for Pd-catalyzed selective alkoxy carbonylation of alkynes [J]. *J Catal*, 2018, **363**: 63–68.
- [37] Pattabiraman V R, Bode J W. Rethinking amide bond synthesis [J]. *Nature*: 2011, **480**: 471–479.
- [38] Kim S, Lim C J. Radical-Mediated γ -functionalizations of α,β -unsaturated carboxylic amides [J]. *Angew Chem Inter Edit*, 2004, **43** (40): 5378–5380.
- [39] Feuillet F J P, Cheeseman M, Mahon M F, *et al.* Stereoselective synthesis of (E)-trisubstituted α,β -unsaturated amides and acids [J]. *Org & Biomole Chem*, 2005, **3** (16): 2976–2989.
- [40] Reppe W, Main H. Dodecacarbonyltriruthenium catalyzed carbonylation of amines and hydroamidation of olefins [J]. *J Organomet Chem*, 1986, **309**: 333–344.
- [41] Jagers E, Koll H P, Ger, Offen. DE [P], 3812737, 1989, *Chem Abstr*, 1990, **112**: 77951.
- [42] Eastham G R, Furst M R L, Cole-Hamilton D J. Selective formation of α,ω -ester amides from the aminocarbonylation of castor oil derived methyl 10-undecenoate and other unsaturated substrates [J]. *Catal Sci & Technol*, 2014, **4** (8): 2332–2339.
- [43] Liu H, Yan N, Dyson P J. Acid-free regioselective aminocarbonylation of alkenes [J]. *Chem Commun*, 2014, **50** (58): 7848–7851.
- [44] Xu T, Sha F, Alper H. Highly ligand-controlled regioselective Pd-catalyzed aminocarbonylation of styrenes with aminophenols [J]. *J Am Chem Soc*, 2016, **138** (20): 6629–6635.
- [45] Fang X, Jackstell R, Beller M. Selective palladium-catalyzed aminocarbonylation of olefins with aromatic amines and nitroarenes [J]. *Angew Chem Inter Edit*, 2013, **52** (52): 14089–14093.
- [46] Sang I L, Seung U S, Chung Y K. Catalytic one-pot synthesis of N-phenyl alkyl amides from alkene and aniline in the presence of cobalt on charcoal under carbon monoxide [J]. *Chem Commun*, 2002; **12**: 1310–1311.
- [47] Dong K W, Fang X J, Jackstell R. Rh (I)-catalyzed hydroamidation of olefins via selective activation of N-H bonds in aliphatic amines [J]. *J Am Chem Soc*, 2015, **137** (18): 6053–6058.
- [48] Liu J, Li H, Spannenberg A, *et al.* Selective palladium-catalyzed aminocarbonylation of olefins to branched Amides [J]. *Angew Chem Inter Edit*, 2016, **55** (43): 13544–13548.
- [49] Driller K M, Prateptongkum S, Jackstell R, *et al.* A general and selective iron-catalyzed aminocarbonylation of alkynes: Synthesis of acryl- and cinnamides [J]. *Angew Chem Inter Edit*, 2011, **50** (2): 537–541.
- [50] Xu J X, Wu X F. Palladium-catalyzed carbonylative cyclization of terminal alkynes and anilines to 3-substituted maleimides [J]. *Adv Syn & Catal*, 2018, **360** (17): 3376–3380.
- [51] Pizzetti M, Russo A, Petricci E. Microwave-assisted aminocarbonylation of ynamides by using catalytic $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ at low pressures of carbon monoxide [J]. *Chem Eur J*, 2011, **17** (16): 4523–4528.
- [52] Sha F, Alper H. Ligand- and additive-controlled Pd-catalyzed aminocarbonylation of alkynes with aminophenols: highly chemo- and regioselective synthesis of α,β -unsaturated amides [J]. *ACS Catal*, 2017, **7** (3): 2220–2229.
- [53] Huang Z, Dong Y, Li Y, *et al.* Enhancing ligand-free Fe-catalyzed aminocarbonylation of alkynes by ZrF_4 [J]. *ChemCatChem*, 2019, **11** (21): 5236–5240.

Recent Advances on Regioselectivity of Carbonylation Reaction

HUANG Zi-jun, WU Shan-xuan, LI Yue-hui*

(*State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Suzhou Research Institute of LICP, Lanzhou Institute of Chemical Physics (LICP), Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

Abstract: Carbonylation reaction is the chemistry process of introducing the carbonyl group (C=O) into the substrates (such as unsaturated hydrocarbons, alkyl halides, alcohols, amines, etc.) in the presence of catalysts. Carbonylation is an important way to prepare carbonyl compounds, which can provide high added value and high purity carbonyl compounds. We summarize development of carbonylation reactions and gives reviews of hydroxycarbonylation, alkoxy carbonylation, aminocarbonylation and focuses on regioselectivity of carbonylation reactions. Last, promising directions and future trends on regioselectivity of carbonylation reaction.

Key words: carbonylation reaction; regioselectivity; method of regulation

欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物. 主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果. 辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目. 内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等. 工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎. 读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生. 欢迎相关专业人员投稿.

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大16开本,约16万字,每册定价30.00元.

本刊为国内外公开发行. 中国标准刊号: ISSN 1001-3555/CN 62-1039/06. 邮发代号: 54-69. E-mail 信箱: FZCH@licp.cas.cn 网址: www.jmcchina.org 通过兰州市邮局发行. 亦可向本刊编辑部直接函购.

本部地址: 甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部

邮政编码: 730000; 电话: (0931) 4968226; 传真: (0931) 8277088.

《分子催化》征稿启事

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物.主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果.辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目.内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等.工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎.读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生.欢迎相关专业人员投稿.

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大 16 开本,约 16 万字,每册定价 30.00 元.中国标准刊号:ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6.邮发代号:54-69. E-mail 信箱:FZCH@licp.cas.cn 网址:www.jmchina.org 通过兰州市邮局发行.亦可向本刊编辑部直接函购.

来稿注意事项

1. 自由投稿,文责自负,来稿请附作者单位推荐信(负责稿件的保密审查).请勿一稿两投,勿将稿件寄给个人.
 2. 来稿一式两份(微机打印稿).稿中外文字母应分清文种、大写、小写、上角、下角、正体、斜体,易混淆之处请注明.
 3. 稿件应主题突出,论点明确,论据可靠,文字简练通顺.文稿形式包括:
 - 研究论文:一般不超过 6000 字(含图、表、200 字的中文摘要和约 2000 印刷字符的英文摘要).
 - 研究简报:约 4000 字(含图、表及英文摘要).
 - 研究快报:中英文皆可,2500 字左右(占两页版面),中文需提供简短的英文摘要.
 4. 论文题目一般不超过 20 个字.应使用规范的缩略字、符号、代号,非常见的科技名词和化合物在第一次出现时应给出英文全称.并在正文前、英文摘要后,给出 3~5 个相对应的中、英文关键词.
 5. 图、表应尽量精简.同时给出中、英文图题、表题,图、表中的注释用英文表示.
 6. 参考文献的作者不超过 3 人时,全部列出;多于 3 人的一般只列主要 3 人,后加“等”或“et al”.本刊采用顺序编码制,格式如下:
 - 专著:作者.书名.版本(第 1 版不著录).出版地:出版者,出版年,起止页码
 - 期刊:作者.文题名.刊名,出版年,卷号(期号):起止页码
 - 论文集:作者.见:编者.论文集名.出版地:出版者,出版年,起止页码
 - 专利:专利申请者.题名.专利国别,专利号.年代
 - * 中文文献全部用英(中)文方式列出,举例(期刊)如下:
Zhong Shun-he(钟顺和), Kong Ling-li(孔令丽), Lei Ze(雷泽), et al. 文题名(注:一定要加文题名)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2002, 16(6):401-407.
 - 参考文献类型(文献类型标识):专著([M]) 论文集([C]) 报纸文章([N]) 期刊文章([J])
学位论文([D]) 报告([R]) 标准([S]) 专利([P])
7. 文稿中的计量单位请采用我国法定计量单位.
 8. 作者收到修改意见后,一般应在 2 个月内寄回修改稿,逾期请来信说明.
 9. 本刊文稿中的中、英文摘要将由编辑部提供给有关文摘检索刊物编辑部及《中国学术期刊》(光盘版).如作者不同意提供,请在投稿时声明.
 10. 来稿一经发表,即付稿酬,并赠送载有本文的期刊 2 本.
 11. 来稿请提供第一作者的个人信息:性别、出生年月、职称、学位.
 12. 请作者提供修改稿电子版文件(要求用以下编辑及排版软件:Word、华光书版、北大方正).
 - 来稿请寄:甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部
 - 邮政编码 730000;电话:(0931)-4968226;传真:(0931)8277088.