文章编号: 1001-3555(2020)03-0193-08

离子液中金鸡纳碱稳定的 Pt 纳米粒子催化 *α*-酮酸酯不对称加氢

蒋和雁^{1,*},成洪梅¹,陈诗佳¹,谭江伟¹,曾兴玲¹,贺洪会¹ (重庆工商大学环境与资源学院重庆高校催化理论与应用技术市级重点实验室 催化与环境新材料重庆市重点实验室,重庆400067)

摘要: 在金鸡纳生物碱稳定剂存在下,通过简便的 H₂还原 PtO₂可以高效的在咪唑鎓盐离子液体中制备铂纳米颗 粒(Pt NPs). TEM 表明获得了平均粒径约 1.78 nm 且分散良好的 Pt NPs. 在金鸡纳生物碱的修饰下, Pt NPs 催化剂 在 α -酮酸酯的不对称氢化中表现出优异的活性和对映选择性. 在辛可尼定稳定和修饰作用下,丙酮酸乙酯催化不 对称加氢 TOF 可达 4640 h⁻¹, α -酮酸酯的多相对映选择性氢化中 ee 值可达 70.0%~80.1%. 研究表明稳定剂和修饰 剂手性中心、立体构型及空间位阻等特性协同影响不对称催化诱导能力. BMIMPF₆与乙酸的溶剂组合也是实现高 活性及对映选择性的必要条件. 催化剂可以重复使用多次,且活性和对映选择性没有明显降低.

关键词: 铂纳米粒子; 金鸡纳碱; 不对称氢化; α-酮酸酯; 离子液

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A

在药品、香料和农药的生产中,光学纯结构单 元已成为基本结构要求^[1-2].许多手性配体金属配 合物可用作均相催化剂,催化合成具有高对映选择 性的手性化合物^[3-5].可循环使用的多相对映选择 性催化是合成手性化合物的一种有前途的方法^[6-9]. 然而,由于多相对映选择性催化过程的高底物特异 性及在理解和设计催化反应方面的困难,仅成功开 发出相当有限的多相对映选择性催化体系^[10-11].早 在 1979年,人们就探索了用于α-酮酸酯不对称加 氢的金鸡纳碱修饰的 Pt/Al₂O₃催化体系,因此金鸡 纳生物碱修饰的 Pt 催化剂上酮酯的多相对映选择 性加氢成为研究最多的多相对映选择性催化转 化^[12-15].近年来,Chacón 等^[16]报道了无支撑的自 组装铂纳米颗粒用于丙酮酸甲酯的多相对映选择性 加氢,获得高达 96%的对映选择性. Xue 等^[17]报道 了一种可热调节相分离的手性 Pt 纳米粒子催化剂, 用于催化 α-酮酯的对映选择性氢化时,表现出高催 化活性,高对映选择性和可回收性.

在离子液体中,高效合成的金属纳米颗粒是氢 化和其他应用的新型催化材料^[18-20].目前为止,离 子液体稳定的金属纳米颗粒主要用于烯烃或芳烃氢 化的催化剂^[18-21].我们之前曾使用功能化离子液体 稳定的钌纳米颗粒催化芳香酮和喹啉的化学选择性 可调的氢化^[22-25].最近,在金鸡纳生物碱的稳定和 修饰下,我们研究了铑纳米粒子在离子液体中催化 α -酮酸酯的多相对映选择性氢化.金鸡纳生物碱不 仅能够诱导良好的对映选择性,而且能加速催化反 应过程^[26].我们在咪唑鎓离子液体中通过简便的 H₂还原 PtO₂,制备出金鸡纳生物碱稳定的直径约 1.78 nm的 Pt 纳米颗粒(Pt NPs).金鸡纳生物碱修

收稿日期: 2020-04-03; 修回日期: 2020-04-12.

* 通讯联系人, E-mail: orgjiang@ 163.com.

基金项目: 重庆市自然科学基金项目(cstc2018jcyjAX0735, cstc2019jcyj-msxmX0641)、国家自然科学基金项目(No. 21201184)、重庆市教委 自然科学基金项目(No. KJQN201900811)、重庆工商大学自然科学基金项目(950119090)、催化与环境新材料重庆市重点实验室 (KFJJ2019082)资助(This work was financially supported by Natural Science Foundation Project of CQ (No. cstc2018jcyjAX0735, cstc2019jcyj-msxmX0641), National Natural Science Foundation of China (No. 21201184), Ministry of Education of Chongqing (No. KJQN201900811), Chongqing Technology and Business University (950119090) and Chongqing Key Laboratory of Catalysis and New Environmental Materials (KFJJ2019082).

作者简介: 蒋和雁(1981-), 男, 研究员, 主要从事绿色催化与合成研究(JIANG He-yan(1981-), Male, researcher, mainly engaged in research on green catalysis and synthesis).

饰和稳定的 Pt NPs 在 α-酮酸酯不对称氢化中表现 出优秀的活性和对映选择性,在 BMIMPF₆(BMIM = 1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓)和乙酸的混合溶剂中, 丙酮酸乙酯催化不对称加氢 TOF 可达 4640 h⁻¹,苯 甲酰基甲酸乙酯的多相对映选择性氢化中对映选择 性过量(ee 值)可达 80.1%.相比之前的 α-酮酸酯不 对称加氢文献,虽然所获得的 TOF 及 ee 值不算突 出,但离子液体中简便实现的 α-酮酸酯多相不对称 加氢探索对多相不对称催化发展提供了新的思路.

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

各种底物和试剂均为分析纯.氢纯度超过 99.99%.涉及空气敏感材料的所有操作均使用标准 Schlenk 技术并在氮气氛下进行.反应产物通过带有 FID 检测器和 Chrompack Chirasil-DEX 色谱柱 (25 m×0.25 mm)的气相色谱仪进行分析.产物通过 GC-MS和 NMR确认.TEM 分析在 JEOL JEM 2010 透射电子显微镜上进行,工作电压为 200 kV,分辨 率 0.25 nm.X射线光电子能谱(XPS)测量在 Thermo ESCALAB 250 光谱仪上进行.

1.2 Pt NPs 的合成

将 PtO₂(0.017 mmol)和辛可尼定(0.034 mmol) 充分分散在[BMIM] PF₆(1 mL)中,并将反应混合物 置于 20 mL 不锈钢高压反应釜内. 在室温氮气气氛下 搅拌混合物 30 min 后,将恒定压力的 H₂(g) (1 MPa)充入反应釜中,并将混合物在 75 ℃搅拌 1 h. 将反应器冷却至环境温度并小心排气,得深色 溶液. [BMIM]PF₆中的 Pt NPs 直接用于催化氢化研 究. 通过将深色混合物溶于丙酮(5 mL)中,离心 (5000 r/min, 10 min),丙酮充分洗涤(3×5 mL)并真 空干燥,可以分离出用于 TEM 和 XPS 分析的Pt NPs. 1.3 α-酮酸酯不对称氢化

在不锈钢高压釜中,向预先制备的 Pt(0) 催化 剂中加入合适的修饰剂,助溶剂和底物,然后将高 压釜密封并用纯氢气吹扫几次.将反应体系调整至 预定温度后,开始反应.反应完成并回复至环境温 度后,通过高速离心或液-液萃取分离产物并通过 气相色谱法分析.通过将反应混合物溶于丙酮 (5 mL)中,离心(5000 r/min, 10 min),用丙酮(3× 5 mL)充分洗涤并在真空下干燥,实现催化循环后 用于 TEM 分析的 Pt NPs 的分离.

2 结果与讨论

2.1 铂纳米粒子的合成与表征

在[BMIM] PF₆中, Pt NPs 深色悬浮液的合成 是在 0.0 或 2.0 当量的金鸡纳生物碱存在下通过 H₂ 还原 PtO₂来实现的. 进一步加入丙酮充分洗涤并离 心,可以从深色悬浮液中分离出黑色粉末. 通过透 射电子显微镜(TEM)和 X 射线光电子能谱(XPS) 分析分离的粉末. 此外, Pt NPs 也可以在其他离子 液体(BMIMOTf, BMIMBF₄, BMIMNTf₂和 BMIMAcO)中合成. 但是,在没有金鸡纳生物碱稳定剂存 在下,在 BMIMBF₄或 BMIMNTf₂溶剂中 Pt NPs 制备 过程中可观察到明显的金属聚集.

TEM 被用于确定 Pt NPs 的成功合成及其平均 粒径(图1). 在[BMIM]PF₆中制备的辛可尼定稳定 的 Pt NPs 呈现规则的球形和窄的尺寸分布, 平均 粒径为 1.78 nm(图 1a). 相比没有辛可尼定稳定的 Pt NPs(图 1b, 平均粒径 2.18 nm), 辛可尼定的稳 定作用明显有利于 Pt NPs 的分散. XPS 被进一步用 于阐明 [BMIM] PF₆ 中制备的辛可尼定稳定的 Pt NPs的特性. XPS 分析检测到 Pt, P, N 和 O 的存 在(图 2a), 表明 [BMIM] PF6 和辛可尼定对 Pt NPs 的稳定作用. [BMIM] PF₆的稳定作用主要通过静电 作用和空间胶体稳定作用实现[27]:辛可尼定的稳 定作用主要通过羟基与纳米金属的配位等途径实 现. 71.3 和 74.5 eV 的 Pt 结合能表明 Pt NPs 由 Pt (0)组成(图 2b)^[28]. 简而言之, TEM 和 XPS 结果 表明 PtO2 被完全还原为 Pt NPs, 这些 Pt NPs 被 [BMIM] PF₆和辛可尼定所稳定,而且这种稳定作 用没有使 Pt(0) 化合价态发生变化.

2.2 催化不对称加氢

在金鸡纳生物碱作为手性修饰剂时, Pt NPs 催 化剂在带有磁力搅拌的不锈钢高压釜中进行对映选 择性催化氢化.丙酮酸乙酯被选作模型底物以探索 在不同离子液体中制备的 Pt NPs 的催化性能(表 1).在多相对映选择性催化中,反应活性、化学选 择性及对映选择性对所用溶剂通常非常敏感^[27,29]. 当采用 BMIMPF₆作为溶剂时,丙酮酸乙酯不对称加 氢的转化率为 56.2%, ee 值仅为 7.2%(表 1,条目 1).有趣的是,在 BMIMNTf₂中团聚的 Pt 催化剂获 得了 94.0%的转化率和 36.0%的 ee 值(表 1,条目 4).当使用 BMIMBF₄和 BMIMAcO 作为溶剂时,转 化率和ee值都相当低.为了进一步提升催化活性和



图 1 a. [BMIM] PF₆中辛可尼定稳定的 Pt NPs 的 TEM 图像; b. 无辛可尼定稳定的 Pt NPs; a^{*}. 丙酮酸乙酯氢化 3 次循环后的 Pt NPs

0 nm

Fig.1 a. TEM images of cinchonidine stabilized Pt NPs in [BMIM] PF₆; b. Pt NPs without cinchonidine stabilizer; a^{*} and the spent Pt NPs after 3 recycles of ethyl pyruvate hydrogenation



图 2 辛可尼定稳定的 Pt NPs 的 XPS 全谱及 Pt 4f 谱图 Fig.2 Full XPS scan and Pt 4f of cinchonidine stabilized Pt NPs

对映选择性,我们尝试将助溶剂引入催化体系.引入醇共溶剂可显著提高催化反应活性,但 ee 值仍 然很低(表1,条目7-8).甲苯和 THF 的引入在活性或 ee 值上均没有明显提升(表1,条目6,9).甲酸共溶剂在不对称催化加氢时导致极低的催化活性及严重的金属 Pt 团聚(表1,条目11).乙酸共溶剂

与 BMIMPF₆的组合可最好地改善催化性能(表 1, 条目 10),进一步将水引入到 BMIMPF₆-乙酸混合 溶剂体系中, ee 值有所降低(表 1,条目 12).将乙 酸共溶剂引入到 BMIMOTf, BMIMBF₄, BMIMNTf₂或 BMIMAcO 中制备的 Pt 催化剂中时,也观察到催化 活性和ee 值的提升(表 1,条目 14-17).值得一提

表1丙酮酸乙酯对映选择性氢化反应条件优化"

Table 1 Optimization of reaction conditions for the enantioselective hydrogenation of ethyl pyruvate^a



a. Reaction was carried out at 30 °C for 2.5 h, P_{H_2} : 5.0 MPa, substrate: 0.90 mmol, no cinchona alkolid stabilizer during the Pt NPs preparation, substrate/Pt/modifier = 200 : 1 : 2, V ionic liquid: 1 mL, V ionic liquid : V co-solvent = 1 : 1. Products were analyzed by a GC instrument with an FID detector and β -DEX120 capillary column; b. Determined by sign of rotation; c. significant aggregation was observed during the Pt NPs preparation; d. significant aggregation was observed after the catalytic hydrogenation; e. Acetic acid : H₂O=1 : 1, Formic acid : H₂O=1 : 1

的是, 混合溶剂 BMIMOTf-乙酸中丙酮酸乙酯不对称加氢的 ee 值可达 60.6%. 手性稳定剂和修饰剂是大多数催化反应中对映选择性的来源^[30-31]. 在没有金鸡纳碱稳定剂的情况下, 表 1 中 Pt 催化剂在制备或催化氢化过程中偶尔会发生团聚.

如表 2 所示,不同金鸡纳碱稳定和修饰的 Pt NPs表现出明显不同的催化活性和对映选择性. 当辛可尼定既用作制备 Pt NPs 的稳定剂,又用作 催化不对称氢化的修饰剂时,催化氢化中的对映选 择性略有提高(表 2,条目 1).但辛可尼定稳定的 Pt NPs在其他金鸡纳碱修饰作用下不利于催化加氢 对映选择性(表 2,条目 2-4).金鸡纳碱改变过程 中手性诱导能力的变化表明催化体系手性环境的形 成受不同金鸡纳碱修饰剂手性中心、立体构型与空 间位阻等特性协同影响.考虑到稳定剂在催化反应 过程中某种程度上也起着修饰剂的作用.我们进一 步考察了使用相同的金鸡纳碱作为稳定剂和修饰剂 时的不对称氢化催化性能(表2,条目6-8).在辛 可尼定和奎尼丁的手性诱导作用下,丙酮酸乙酯可 被氢化成 R 构型的乳酸乙酯,ee 值可达 66.9% (表2,条目1,7).另一方面,辛可宁和奎宁可以 获得 S 构型的乳酸乙酯(表2,条目6,8).当稳定 剂与修饰剂结构相同时,不同金鸡纳碱引起的手性 诱导能力的差异表明不同金鸡纳碱的羟基与纳米金 属 Pt 配位形成的手性环境对丙酮酸乙酯底物在催 化活性中心上的定向活化及随后的不对称加氢中有 决定性作用.在丙酮酸乙酯加氢中,基于总的 Pt 原 子的 TOF 可达 4640 h⁻¹(表2,条目5).

表 2 不同修饰剂和稳定剂对丙酮酸乙酯的对映选择性氢化影响"

Table 2 Effect of different modifiers and stabilizers on enantioselective hydrogenation of ethyl pyruvate^a



Entry	Stabilizer	Modifier	Conversion/%	ee/%	Config.
1	cinchonidine	cinchonidine	100.0	66.9	R
2	cinchonidine	cinchonine	100.0	18.2	R
3	cinchonidine	quinidine	100.0	57.3	R
4	cinchonidine	quinine	100.0	54.7	R
5^{b}	cinchonidine	cinchonidine	58.0	66.3	R
6	cinchonine	cinchonine	100.0	40.0	S
7	quinidine	quinidine	100.0	12.0	R
8	quinine	quinine	100.0	32.0	S

a. The reaction conditions were the same as in Table 1 (mixture of BMIMPF₆ and acetic acid as solvent); b. substrate/Pt/modifier = 4000 : 1 : 5, reaction time 0.5 h, TOF 4640 h⁻¹

表 3 列出了由辛可尼定稳定和修饰的 Pt NPs 催化 α-酮酯不对称氢化的一些底物扩展.催化活性 和对映选择性受底物中取代基的影响,丙酮酸甲酯 A和丙酮酸乙酯B室温下的活性高于甲基苯甲酰基

表 3 Pt 纳米颗粒催化 α-酮酯的对映选择性氢化*

Table 3 Enantioselective hydrogenation of α -ketoesters catalyzed by Pt nanoparticles^a



	A	3 C	D	
Entry	Substrate	Conversion/%	ee/%	Config.
1 ^b	А	99.9	69.0	R
2	В	92.3	70.1	R
3°	С	86.5	70.2	R
4^{d}	D	40.5	72.2	R
5 ^e	А	99.0	70.0	R
6 ^e	В	94.6	72.0	R
$7^{\rm e}$	С	78.0	78.3	R
8 ^e	D	69.3	80.1	R

a. The reaction conditions were the same as in Table 2 (cinchonidine as the stabilizer and modifier, mixture of BMIMPF₆ and acetic acid as solvent), reaction time 1 h, entry 1–2 substrate/Pt/modifier = 4000 : 1 : 5, entry 3–4 substrate/Pt/modifier = 1000 : 1 : 5; b. TOF 3880 h⁻¹ based on 0.5 h conversion; c. TOF 1000 h⁻¹ based on 0.5 h conversion; d. TOF 405 h⁻¹ based on 1 h conversion; e. Reaction was carried out at 0 °C for 5 h, substrate/Pt/modifier = 4000 : 1 : 5

甲酸酯 C 和苯甲酰基甲酸乙酯 D, 但 C 的 ee 值 (70.2%)和 D 的 ee 值高于底物 A 和 B (表 3, 条目 1-4),这应解释为底物 C、D 结构有利于多相催化 对映选择性氢化手性环境的形成. 底物丙酮酸甲酯 A 的 TOF 可达 3880 h⁻¹. 进一步降低不对称氢化反 应温度,底物 B 的 ee 值可达 72%, C 的 ee 值可达 78.3%, D 的 ee 值可达 80.1%.

图 3 是辛可尼定稳定的 Pt NPs 在丙酮酸乙酯 的多相对映选择性加氢中的循环性能测试. 催化反 应后通过简单的液-液萃取将 Pt NPs 催化剂分离再 利用. 在 6 次催化循环中,催化活性和对映选择性 没有明显降低. 值得一提的是,在第 7 次循环中, 对映选择性催化反应 TOF 可达 2600 h⁻¹. 通过 ICP-AES 分析发现在连续催化循环中催化剂 Pt NPs 的 流失可忽略不计.





Fig.3 Recyclability of cinchonidine stabilized Pt NPs catalyst for enantioselective hydrogenation of ethyl pyruvate Reaction conditions are the same as in Table 2, 30 °C for 1 h, substrate/Pt/modifier=1000 : 1 : 5. # substrate/Pt/modifier=

4000 : 1 : 5, 30 $^\circ\!\mathrm{C}$ for 1 h, TOF 2600 h^{-1} based on 1 h conversion

3 结论

总之,通过在咪唑鎓离子液体中简单的 H_2 还 原 PtO_2 ,制备出金鸡纳碱稳定的 Pt NPs,在金鸡纳 碱修饰下的 BMIMPF₆和乙酸混合溶剂中,Pt NPs 在 α -酮酸酯的不对称加氢中表现出优秀的活性,对 映选择性和寿命.丙酮酸乙酯催化不对称加氢 TOF 可达 4640 h⁻¹,苯甲酰基甲酸乙酯的多相对映选择 性氢化中 ee 值可达 80.1%.离子液体中简便实现的 α-酮酸酯多相不对称加氢探索,对多相不对称催化 发展提供了新的思路.

参考文献:

- [1] Borie C, Ackermann L, Nechab M. Enantioselective syntheses of indanes: From organocatalysis to C-H functionalization[J]. Chem Soc Rev, 2016, 45 (5): 1368-1386.
- [2] Zhang Qin-sheng(张勤生), Li Hai-feng(李海峰), Wang Lai-lai(王来来). Advance of the catalyzed hydrogenation of Phenol and Derivatives for the synthesis of cyclohexanone and cyclohexanol(酚类衍生物催化加氢合 成酮和醇的研究进展[J]. J Mol Catal(China)(分子 催化), 2014, 28(6): 574-580.
- [3] Shende V S, Singh P, Bhanage B M. Recent trends in organocatalyzed asymmetric reduction of prochiral ketones
 [J]. Catal Sci Technol, 2018, 8(4): 955–969.
- [4] Wang D, Astruc D. The golden age of transfer hydrogenation [J]. Chem Rev, 2015, 115(13): 6621-6686.
- [5] Miao Xiao (苗晓), Wang Lai-lai (王来来). New progress of transition metal/phosphorous ligands catalyzed asymmetric hydrogenation(过渡金属/磷配体催化不对 称氢化反应研究进展)[J]. J Mol Catal(China)(分子 催化), 2014, 28(3): 282-293.
- [6] Zaera F. Chirality in adsorption on solid surfaces [J]. Chem Soc Rev, 2017, 46(23): 7374-7398.
- [7] Jiang H Y, Yang C F, Li C, et al. Heterogeneous enantioselective hydrogenation of aromatic ketones catalyzed by cinchona-and phosphine-modified iridium catalysts [J].
 Angew Chem Int Ed, 2008, 47(7): 9240–9244.
- [8] Jiang He-yan (蒋和雁), Chen Hua (陈华). Asymmetric hydrogenation of aromatic ketones catalyzed by cinchona-and PPh₃-modified Ru/γ-Al₂O₃(金鸡纳碱衍生物修 饰的负载钌催化剂催化芳香酮不对称加氢)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2013, 27(2):99-106.
- [9] Yang Chao-fen (杨朝芬), Yang Jun (杨 俊), Zhu Yan-qin (朱艳琴), et al. Asymmetic hydrogenation of acetophenone and its derivatives catalyzed by L-proline modified Ir /γ-Al₂O₃(L-脯氨酸修饰的铱催化苯乙酮及 其衍生物不对称加氢反应) [J]. J Mol Catal(China) (分子催化), 2013, 27(6): 507-514.
- [10] Zhan E S, Chen C H, Li Y, et al. Heterogeneous asymmetric hydrogenation over chiral molecule-modified metal particles [J]. Catal Sci Technol, 2015, 5(2): 650-659.
- [11] Meemken F, Baiker A. Recent progress in heterogeneous

asymmetric hydrogenation of C = O and C = C bonds on supported noble metal catalysts [J]. *Chem Rev*, 2017, **117**(17): 11522-11569.

- [12] Blaser H U, Pugin B, Spindler F, et al. From a chiral switch to a ligand portfolio for asymmetric catalysis [J]. Acc Chem Res, 2007, 40(12): 1240-1250.
- Liu L, Corma A. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: From single atoms to nanoclusters and nanoparticles
 [J]. Chem Rev, 2018, 118(10): 4981-5079.
- [14] Zhang Xue-qin (张学勤), He Nian-zhi (何年志), Xi-ao Mei-tian (肖美添), et al. Asymmetric hydrogenation of ethyl 2-oxo-4-phenylbutyrate on Pt-Ir/Al₂O₃ catalysts (Pt-Ir/Al₂O₃催化剂催化 2-氧-4-苯基丁酸乙酯不对称 加氢) [J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2013, 27(4): 342-348.
- [15] Zhang Xue-qin (张学勤), Li Qiang (李强), Xiao Mei-tian (肖美添), et al. Effects of impregnation solvents on asymmetric hydrogenation of ethyl 2-oxo-4phenylbutyrate on Pt / Alumina-carbon catalysts (浸渍溶 剂对 Pt/炭-氧化铝催化氢化 2-氧-4-苯基丁酸乙酯的 影响) [J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2014, 28(3): 234-241.
- [16] Chacón G, Dupont J. Arenehydrogenation by metal nanoparticles in ionic liquids [J]. Chem Catal Chem, 2019, 10(1): 333-341.
- [17] Xue X, Wang Y, Han F. A thermoregulated phase-separable chiral Pt nanocatalyst for recyclable asymmetric hydrogenation of α-ketoesters [J]. Chem Commun, 2017, 53(23): 3346-3349.
- [18] Amiens C, Ciuculescu-Pradines D, Philippot K. Controlled metal nanostructures: Fertile ground for coordination chemists [J]. Coord Chem Rev, 2016, 308(2): 409-432.
- [19] Luska K L, Migowski P, Leitner W. Ionic liquid-stabilized nanoparticles as catalysts for the conversion of biomass [J]. Green Chem, 2015, 17(6): 3195-3206.
- [20] Zhang xin (张 欣), Yang Cai-ling (杨彩玲), Song Wei-wei (宋伟伟), et al. IL-Based nanoparticles palladium: A highly efficient catalyst for double carbonylation reaction to the preparation of α-Keto amide (离子液体制 备纳米钯催化碘代芳烃双羰化反应合成 α-酮酰胺)
 [J]. J Mol Catal(China) (分子催化), 2014, 28(4): 107-114.
- [21] Rossi L M, Machado G, Fichtner P F P, et al. On the use of ruthenium dioxide in 1-n-butyl-3-methylimidazolium ionic liquids as catalyst precursor for hydrogenation reactions[J]. Catal Lett, 2004, 92(3/4): 149-155.

- [22] Jiang H Y, Zheng X X. Tuning the chemoselective hydrogenation of aromatic ketones, aromatic aldehydes and quinolines catalyzed by phosphine functionalized ionic liquid stabilized ruthenium nanoparticles [J]. Catal Sci Technol, 2015, 5(7): 3728-3734.
- [23] Jiang H Y, Zheng X X. Phosphine-functionalized ionic liquid-stabilized rhodium nanoparticles for selective hydrogenation of aromatic compounds [J]. Appl Catal A, 2015, 499: 118-123.
- [24] Jiang H Y, Xu J, Sun B. Selective hydrogenation of aromatic compounds using modified iridium nanoparticles
 [J]. Appl Org Chem, 2018, 32(4): e4260.
- [25] Jiang H Y, Zhang S S, Sun B. Highly selective hydrogenation with ionic liquid stabilized nickel nanoparticles
 [J]. Catal Lett, 2018, 148(5): 1336-1344.
- [26] Jiang H Y, Xu J, Sun B. Enantioselective hydrogenation of α-ketoesterscatalyzed by cinchonaalkaloid stabilized Rh nanoparticles in ionic liquid [J]. *Chirality*, 2019, **31** (10): 818–823.
- [27] Scholten J D, Leal B C, Dupont J. Transition metal nanoparticle catalysis in ionic liquids [J]. ACS Catal, 2012, 2(1): 184-200.
- [28] Scheeren C W, Domingos J B, Machado G, et al. Hydrogen reduction of Adams' catalyst in ionic liquids: Formation and stabilization of Pt (0) nanoparticles [J]. J Phys Chem C, 2008, 112(42): 16463–16469.
- [29] Ledingham E T, Stockton K P, Greatrex B W. Efficient synthesis of an indinavirprecursor from biomass-derived (-)-levoglucosenone [J]. Aust J Chem, 2017, 70(10): 1146-1150.
- [30] Li J, Liu R, Wang L, et al. Enantioseparation of chiral pharmaceuticals byvancomycin-bonded stationary phase and analysis of chiralrecognition mechanism [J]. Chirality, 2019, **31**(3): 236–247.
- [31] Jiang H Y, Sun B, Zheng X X, et al. Heterogeneous selective hydrogenation of trans-4-phenyl-3-butene-2-one to allylic alcohol over modified Ir/SiO₂ catalyst [J]. Appl Catal A, 2012, 421/422: 86–90.

Efficient Asymmetric Hydrogenation of α -Ketoesters Catalyzed by Cinchona Alkaloid and Ionic Liquid Co-stabilized Pt Nanoparticles

JIANG He-yan, CHENG Hong-mei, CHEN Shi-jia, TAN Jiang-wei,

ZENG Xing-ling, HE Hong-hui

(Key Laboratory of Catalysis Science and Technology of Chongqing Education Commission, Chongqing Key Laboratory of Catalysis and New Environmental Materials, College of Environmental and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: Platinum nanoparticles (Pt NPs) were easily prepared in imidazolium-based ionic liquids by simple H_2 reduction of PtO₂ in the presence of cinchona alkaloid stabilizers. TEM showed that well-dispersed Pt NPs of about 1.78 nm were obtained. With the modification of cinchona alkaloids, the Pt NPs catalysts exhibited excellent activity and enantioselectivity in the asymmetric hydrogenation of α -ketoesters. With the stabilization and modification of cinconidine, the ethyl pyruvate asymmetric hydrogenation could reach up to 4640 h⁻¹ TOF, and the ee value of α -ketoesters heterogeneous enantioselective hydrogenation could reach 70.0% ~ 80.1%. Studies showed that the characteristics of the chiral center, conformation as well as steric hindrance of the stabilizer and/or the modifier synergistically affected the asymmetric catalytic performance. The combination of BMIMPF₆ and acetic acid solvents was also necessary for achieving high activity and enantioselectivity.

Key words: platinum nanoparticle; cinchona alkaloid; asymmetric hydrogenation; α -ketoester; ionic liquid