

文章编号: 1001-3555(2022)04-0360-14

## 钯-膦-酸体系催化烯烃氢酯基化反应研究进展

鲁艳梅<sup>1,2</sup>, 兰永成<sup>1,2</sup>, 郎 栋<sup>1</sup>, 夏春谷<sup>1</sup>, 刘建华<sup>1\*</sup>

(1. 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, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 烯烃氢酯基化反应是羰基合成领域的重要分支之一, 长期以来一直备受关注. 目前已发展了钯基、铑基、钴基、钌基等众多催化体系, 其中钯-膦-酸催化体系因具有反应条件温和、底物普适性良好、催化性能优异等优点而得到最广泛、最深入的研究. 因此, 我们对均相、非均相的钯-膦-酸催化体系在烯烃氢酯基化反应中的研究应用进行了综述, 并对催化机理、催化剂组成和性能进行了讨论, 最后指出稳定性高、可回收性好的非均相钯-膦-酸催化体系将是该领域的研究重点.

**关键词:** 氢酯基化; 钯-膦-酸催化体系; 负载型催化剂; 两相体系

**中图分类号:** O643.32      **文献标志码:** A      **DOI:** 10.16084/j.issn1001-3555.2022.04.007

氢酯基化反应(又称烷氧羰基化反应)是指由不饱和烃(烯烃、炔烃等)、CO和醇一步合成羧酸酯及其衍生物的过程, 具有100%的原子经济性, 在化工原料利用<sup>[1-2]</sup>、酯类精细化学品<sup>[3-4]</sup>等领域具有广泛的应用. 已报道的催化剂主要是由VIII族过渡金属(钯、铑、钴、钌等)和相关配体配位形成的配合物, 其中钯-膦-酸体系由于具有反应条件温和、催化性能优异、底物普适性良好等优点而成为烯烃氢酯基化反应中研究最为广泛和深入的催化体系<sup>[5]</sup>. 均相钯-膦-酸体系中底物易于接近活性位点、可调控性强, 因而具有较高的催化活性, 新型膦配体的合成也为催化剂发展提供了不竭的动力. 但昂贵的钯金属价格和产品分离的要求使得催化剂的回收利用成了亟需解决的问题.

将活性钯金属固载化和构建两相体系是实现均相钯-膦-酸催化体系循环利用的两种主要策略. 固载化方面, 所用的载体包括蒙脱石、SiO<sub>2</sub>、聚合物等. 最近, 兼具载体和酸性促进剂双重作用的酸性树脂及新型多孔有机聚合物(POP)材料得到了人们的关注, 在氢酯基化领域的应用研究越来越多. 两相体系方面, 主要采用离子液体(ILs)和超临界CO<sub>2</sub>(scCO<sub>2</sub>)两相体系, 利用“均相反应、两相分离”的新方式解决均相钯-膦-酸催化体系难以分离回收的

问题. 而常见的水/有机两相体系在烯烃氢酯基化反应中应用较少, 这是由于酯产物在水存在下易水解或发生氢羧基化反应.

目前, 关于如何调控钯催化的氢酯基化反应选择性已有多篇很好的综述总结<sup>[6]</sup>, 但是缺乏对钯-膦-酸体系在均相、非均相<sup>[7]</sup>反应状态下的烯烃氢酯基化反应中应用进展的系统介绍. 我们围绕近年来钯-膦-酸体系催化的烯烃氢酯基化反应的研究现状, 总结了催化机理及不同类型催化剂(均相、负载型、两相体系)的研究进展, 对比分析了催化剂活性、选择性及循环使用性, 并对钯-膦-酸体系在烯烃氢酯基化反应中的应用前景进行了展望.

### 1 氢酯基化的反应机制

对于钯催化的烯烃氢酯基化反应, “Pd-H”机制和“Pd-COOR”机制(图1)是两种可能的反应机制<sup>[8]</sup>. “Pd-H”机制中, 首先烯烃配位到活性Pd-H物种(物种1\*), 并插入到Pd-H键中形成钯烷基中间体(物种3). 随后, CO配位到钯烷基中间体, 并迁移插入到Pd-C键中, 得到钯酰基化合物(物种5). 接着, 钯酰基化合物在醇的亲核进攻下, 得到酯产物, 并再生Pd-H物种(物种1\*), 进行下一次催化循环. “Pd-COOR”机制中, 首先烯烃插入到钯烷氧羰基化合物

收稿日期: 2022-03-19; 修回日期: 2022-04-15.

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 22072166; 21673260); 中国科学院“西部之光”——“西部青年学者”项目A类(The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22072166; 21673260); CAS "Light of West China" Program A)).

作者简介: 鲁艳梅, 女, 硕士研究生, 主要从事均相催化研究(Lu Yan-mei, Female, master degree, engaged in homogeneous catalysis).

\* 通信联系人, E-mail: jhliu@licp.cas.cn.



97%; 在 80 °C、3 MPa CO 的条件下, 2-辛烯的转化率为 95.6%, 直链酯的选择性为 97.1%<sup>[15]</sup>. 此外, L1 还被应用于催化偕二氟烯烃的氢酯基化反应, 支链酯的选择性高达 99%<sup>[16]</sup>.

尽管 L1 配体对末端烯烃及少部分内烯烃的氢酯基化具有优异的催化活性, 但其对大位阻或低活

性烯烃的催化活性和选择性不尽人意. 因此, 研究人员在 L1 配体结构的基础上, 通过引入吡啶结构、使用二茂铁骨架或脂肪族骨架等措施, 合成了配体 L2-L6. 图 2 展示了钯催化的烯烃氢酯基化反应中典型的膦配体结构(L1-L12).

$\text{Pd}(\text{acac})_2$ -L2-PTSA 体系能在室温下催化乙烯的

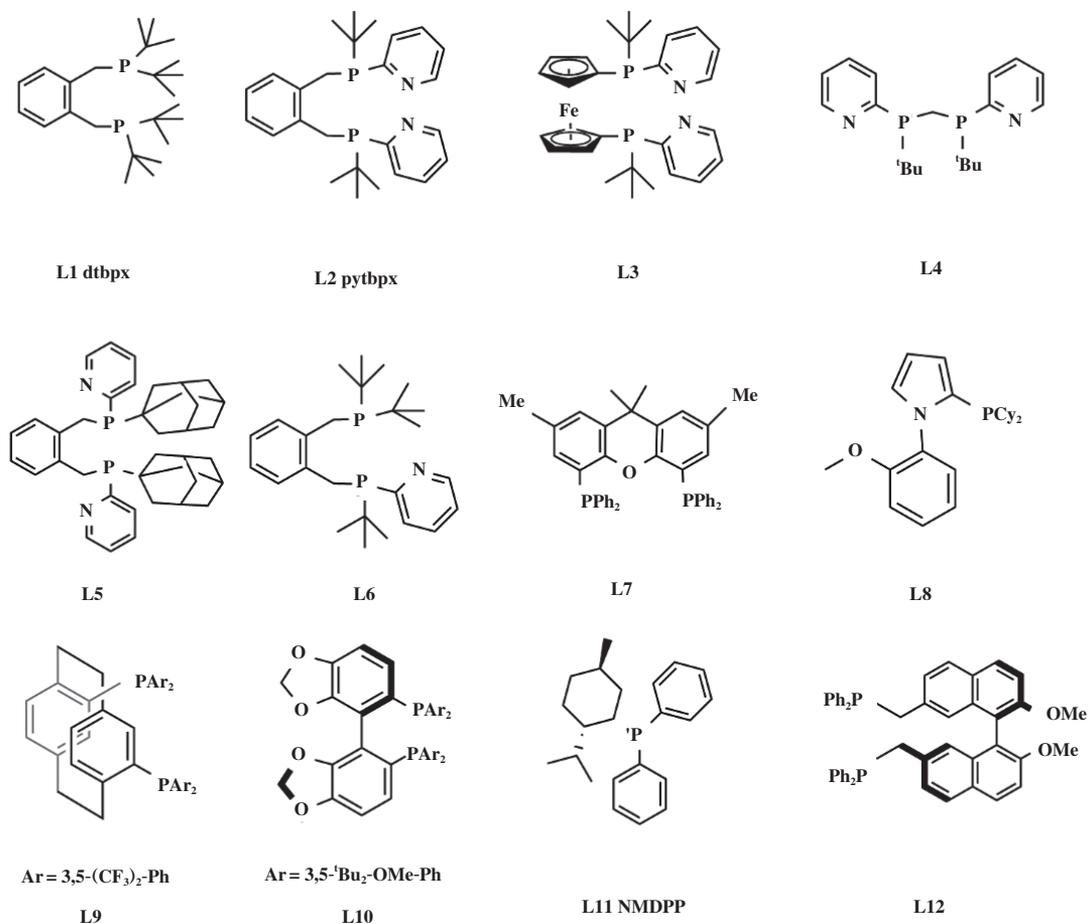


图 2 钯催化的烯烃氢酯基化反应中典型的膦配体

Fig.2 Typical phosphine ligands for Pd-catalyzed alkene hydroesterification

氢酯基化反应<sup>[4]</sup>, 在 120 °C 时 TON 可达 1 425 000, TOF 可达 44 000 h<sup>-1</sup>, 而且该体系能够高效催化四取代、三取代和 1,1-二取代烯烃等大位阻烯烃和天然产物、药物的氢酯基化反应, 产率比 L1 有了大幅度提升. 研究表明 L2 的吡啶结构能促进质子传输及醇对钯酰基化合物的进攻, 从而加快了反应速率. 此外, 含 L2 或 L5 的钯体系能同时催化 HCOOH 选择性分解成 CO、烯烃迅速异构化和区域选择性氢酯基化 3 个过程, 因此, 能利用 HCOOH 作碳基源, 实现多类烯烃的高活性、高选择性转化并生成直链酯<sup>[17]</sup>.

L3 配体以二茂铁为骨架, P 原子上同时连接空间位阻基团和两性基团.  $\text{PdCl}_2$ -L3 构成的催化体系<sup>[18]</sup>实现了乙烯在无酸条件下的高效转化, 在 80 °C、3 MPa CO 的条件下反应 1 h 后, 能定量生成丙酸甲酯. 另外,  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -L3-PTSA 体系<sup>[18]</sup>也能高效催化乙烯氢酯基化反应: 在 80 °C、3 MPa CO 的条件下, 反应 10 min 后的产率为 99%; 改变条件为 T=23 °C、t=3 h, 反应同样能定量完成, 优于 L1(9% 产率). 除乙烯、丙烯、丁烯外,  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -L3-PTSA 体系还以高活性和高选择性实现了大位阻烯烃、功能化烯烃的氢酯基化反应<sup>[19]</sup>. 其优异的催化性能主要来自两个方

面:(1)吡啶部分能传输质子,利于Pd-H活性物种形成和醇对钯酰基化合物的进攻,导致L3对应的表面自由能垒(42.7 kJ·mol<sup>-1</sup>)远小于L1(107.7 kJ·mol<sup>-1</sup>);(2)催化循环中N与Pd的半不稳定配位提高了催化剂耐久性.

在L2、L3配体优异催化活性的基础上,考虑到1,3-双二苯基膦丙烷(dppp)在催化领域的应用,Liu等<sup>[20]</sup>合成了脂肪族骨架的L4配体.Pd(acac)<sub>2</sub>-L4-PTSA在室温下催化乙烯氢酯基化时,乙烯在5 h内完全转化为丙酸甲酯;在120 °C、4 MPa CO的条件下催化三取代、四取代和1,1-二取代烯烃等空间位阻烯烃时,也能高产率、高选择性地生成目标的酯产物.

L1-L4配体是钯催化烯烃氢酯基化反应中最具代表性的膦配体,其中L1配体已经成功实现工业应用,L2-L4都含有吡啶结构且主要在过去十年内被合成、研究.2019年,Yang等<sup>[2]</sup>设计并合成了含吡啶结构的L6配体,Pd-L6-酸体系能够催化大宗工业原料1,3-丁二烯的氢酯基化反应直接生成己二酸二酯,当采用1,3-丁二烯、CO、丁醇为原料时,产物己二酸二丁酯的选择性达97%,TON > 60 000,该过程为制备工业上重要的己二酸衍生物提供了十分环

保、经济的途径.

值得一提的是,双齿膦配体的张角(Bite angle)对烯烃氢酯基化反应的活性和选择性具有至关重要的作用.在这方面,钯-膦-酸体系催化的乙烯氢酯基化反应及其竞争性反应(乙烯/CO共聚)的相关研究具有代表性<sup>[21]</sup>.2003年,Freixa等<sup>[21a]</sup>研究了钯催化乙烯、CO、甲醇发生反应生成酯或聚酮的机制,并从张角的立体效应、电子效应两方面分析了多种双齿膦配体的催化效果,他们认为双齿膦配体的空间位阻效应是主要决定因素,增大顺势(cis)双齿膦配体的立体位阻可以加快甲醇对钯酰基化合物的亲核进攻.

此外,其它类型的膦配体也被应用于钯催化的烯烃氢酯基化反应.如典型双齿膦配体Xantphos(L7)能催化苯乙烯在H<sub>2</sub>O存在下发生氢酯基化反应而不需要额外酸<sup>[22]</sup>.含N的单齿膦配体L8催化1-辛烯的氢酯基化反应的支链产物选择性为84%<sup>[23]</sup>.L9-L10应用于苯乙烯的氢酯基化反应时,得到了优异的支链产物选择性和ee值<sup>[24-25]</sup>.表1汇总了典型膦配体L1-L10应用于钯催化的烯烃氢酯基化的相关反应结果.

膦配体是发展高效钯-膦-酸催化体系的关键,

表1 代表性膦配体L1-L10在钯催化的烯烃氢酯基化反应中的应用

Table 1 Application of typical phosphine ligands L1-L10 in Pd-catalyzed alkene hydroesterification

Catalyst	Alkene	Alcohol	T/°C : P <sub>CO</sub> /MPa : t/h	S/C <sup>a</sup>	Yield /%	l/b <sup>b</sup>	Ref
[ Pd <sub>2</sub> (DBA) <sub>3</sub> ]/L1/MSA	1-Octene	MeOH	20 : 0.1 : 3	127.4	97.8	99	[ 15 ]
[ Pd <sub>2</sub> (DBA) <sub>3</sub> ]/L1/MSA	2-Octene	MeOH	80 : 3 : 3	127.4	95.6	97.1	[ 15 ]
[ Pd <sub>2</sub> (DBA) <sub>3</sub> ]/L1/MSA	3-Octene	MeOH	80 : 3 : 16	127.4	99.6	94	[ 15 ]
[ Pd <sub>2</sub> (DBA) <sub>3</sub> ]/L1/MSA	3-Methyl-1-pentene	MeOH	20 : 0.1 : 3	127.4	100	99.9	[ 15 ]
Pd(acac) <sub>2</sub> /L2/PTSA	Ethene	MeOH	120 : 3 : 18	836 000	94	-	[ 4 ]
Pd(acac) <sub>2</sub> /L2/PTSA	Tetramethylethylene	MeOH	120 : 4 : 20	1 000	98	-	[ 4 ]
Pd(acac) <sub>2</sub> /L3/PTSA	Ethene	MeOH	80 : 3 : 0.167	2 500	99	-	[ 18 ]
Pd(acac) <sub>2</sub> /L3/PTSA	Tetramethylethylene	MeOH	120 : 4 : 20	500	99	-	[ 19 ]
Pd(acac) <sub>2</sub> /L4/PTSA	Tetramethylethylene	MeOH	120 : 4 : 20	200	99	-	[ 20 ]
Pd(OAc) <sub>2</sub> /L5/PTSA	Tetramethylethylene	MeOH	100 : - : 20	100	97	-	[ 17 ]
[ Pd(TFA) <sub>2</sub> ]/L6/PTSA	Butadiene	<i>n</i> -BuOH	120 : 4 : 24	200	85	32.3 <sup>c</sup>	[ 2 ]
PdCl <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub> /L7/H <sub>2</sub> O	Styrene	MeOH	120 : 2 : 4	200	97	4.3	[ 22 ]
PdCl <sub>2</sub> /L8/H <sub>2</sub> O	1-Octene	MeOH	100 : 4 : 20	100	88	0.19	[ 23 ]
( [ PdCl <sub>2</sub> (PhCN) <sub>2</sub> ]+L9)/PTSA	Styrene <sup>d</sup>	MeOH	60 : 3 : 22	100	99	0.01	[ 25 ]
Pd(OAc) <sub>2</sub> /L10	Styrene <sup>e</sup>	-	50 : - : 24	20	92	0.071	[ 24 ]

a. S/C represents Substrate/ Catalyst(mmol·mmol<sup>-1</sup>);

b. l/b represents the ratio of linear ester products to branched ester products;

c. Selectivity represents the ratio of linear diester to all diesters;

d. ee=79%; e. HCOOPh was used ee=93%.

其结构的细微变化会直接影响反应路径(直链/支链、异构等),进而对氢酯基化反应的活性和选择性造成极大影响.因此,选择合适的膦配体至关重要.就目前的均相钯-膦-酸催化体系而言,所研究的膦配体普遍存在合成方法复杂、成本高的问题,限制了催化体系的工业化应用.因此,未来的工作应多关注竞争性反应路径的机理,开拓能简便合成、价格低的高选择性膦配体,以推动钯-膦-酸催化体系在烯烃氢酯基化反应中的应用进展.

### 3 非均相钯-膦-酸催化体系

均相钯-膦-酸催化体系具有较高的催化活性和选择性,但同时具有难分离、循环使用性差、成本较高等缺点.鉴于此,将钯基催化剂高效分离和回收的研究越来越吸引科研人员的兴趣.固载化和构建两相体系被认为是最有潜力的两种策略.前者是通过物理吸附或化学键合的方式将钯固载到固体

材料(如 $\text{SiO}_2$ 、POP、树脂)上,从而实现催化剂回收;后者是通过两相分离、含催化剂相的重复利用来回回收催化剂.

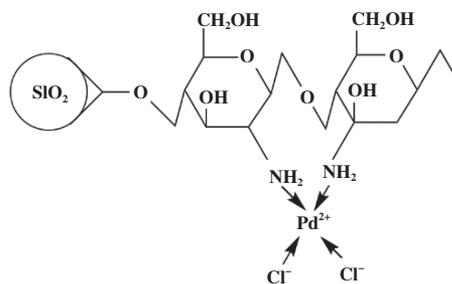
#### 3.1 负载型钯催化剂

##### 3.1.1 无机载体负载型

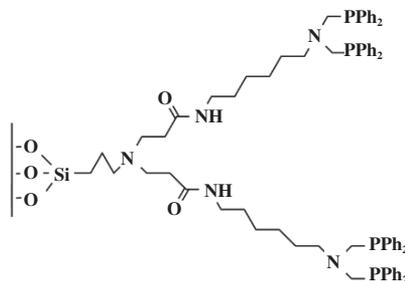
**$\text{SiO}_2$ 负载型:**共价键功能化 $\text{SiO}_2$ (无定形传统二氧化硅、介孔二氧化硅、硅酸盐共聚固体等)固载金属钯配合物在交叉偶联、羰基化/羧化、氧化还原等反应中得到了广泛的应用<sup>[26]</sup>. (3-氨丙基)三乙氧基硅烷(APTES)及其衍生物是最常用的 $\text{SiO}_2$ 表面修饰剂.近年来,化学工作者将这类 $\text{SiO}_2$ 负载型钯催化剂应用于烯烃氢酯基化反应,初步展现出多次循环利用的潜力.

中科院兰州化物所夏春谷等<sup>[27]</sup>将壳聚糖(CS)沉积在 $\text{SiO}_2$ 表面制备了 $\text{CS}/\text{SiO}_2$ ,并负载 $\text{PdCl}_2$ 得到催化剂 $\text{CS}-\text{PdCl}_2/\text{SiO}_2$ (图3(a)),用于催化芳香族烯烃的氢酯基化反应.在 $\text{PPh}_3$ 存在下,底物为6-甲氧

(a) The structure of  $\text{CS}-\text{PdCl}_2/\text{SiO}_2$  catalyst:



(b) Proposed structure of the phosphonated generation one G(1) PAMAM-silica dendrimer ligand:



(c) The immobilized palladium complexes 1-4:

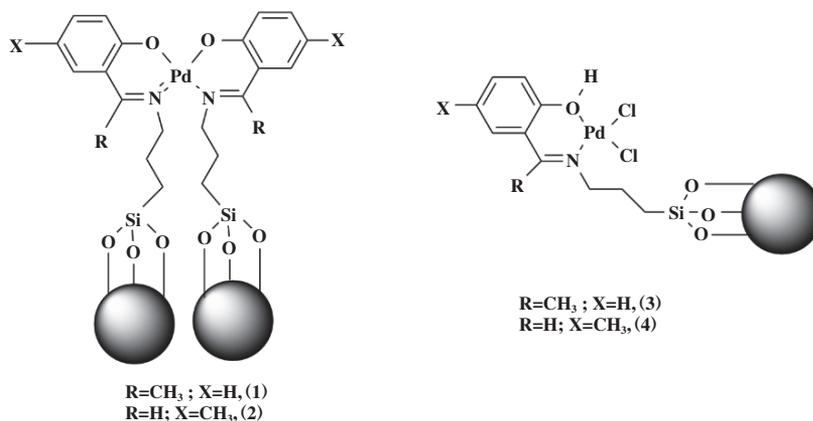


图3  $\text{SiO}_2$ 作载体:(a)  $\text{CS}-\text{PdCl}_2/\text{SiO}_2$ 催化剂的结构<sup>[27]</sup>;(b) G(1)代PAMAM- $\text{SiO}_2$ 树枝状磷化配体的结构<sup>[28]</sup>;

(c) 固载型Pd复合物1-4<sup>[29]</sup>

Fig.3  $\text{SiO}_2$  as support : (a)The structure of  $\text{CS}-\text{PdCl}_2/\text{SiO}_2$  catalyst<sup>[27]</sup>; (b) Proposed structure of the phosphonated generation one G(1) PAMAM-silica dendrimer ligand<sup>[28]</sup>; (c) The immobilized palladium complexes 1-4<sup>[29]</sup>

基-2-乙烯基萘时,支链酯选择性达95.3%。但催化剂二次使用时活性明显下降。研究表明,催化剂活性降低的主要原因可能是活性组分Pd(II)聚集成钯黑沉淀,而在反应体系中加入少量对苯醌,能明显改善催化剂的重复使用性能。

Reynhardt等<sup>[28]</sup>制备了磷酸化G(0)-G(4)polyamidoamine(PAMAM)-SiO<sub>2</sub>树枝状大分子,并负载钯得到Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-PAMAM-Silica催化剂(图3(b))。该催化剂催化长直链烯炔和苯乙烯的氢酯基化反应的TON高达1200,直链产物选择性良好。此外,催化剂能通过空气中简单过滤来回收,最多可以重复使用6次,但催化活性会逐渐下降。当底物为己烯时,催化剂重复使用5次后己烯转化率由87%降低到44%。

2019年,Akiri等<sup>[29]</sup>使用MCM-41固载4种苯氧基亚胺配体的钯复合物制备了4种催化剂(图3(c)),在正己烯的氢酯基化反应中表现出很好的催化活性和稳定性。在6 MPa CO、90 °C、t=24 h条件下,己烯的转化率最高为78%,催化剂重复使用4次后己烯转化率降低至72%。作者认为催化活性的轻微下降是由催化剂物理形态(主要指有序介孔结构)变化造成的。该催化剂的不足之处是区域选择性较差,直链产物和支链产物之比处在1.5~2的范围内。

**蒙脱土负载型:**蒙脱土具有规则的平行层结构、较好的膨胀性能及表面酸性位点,通过金属阳离子交换或引入有机配体并使其与金属配位的方式对其改性,可引入活性金属配合物。蒙脱土负载型钯催化剂在烯炔氢酯基化领域中的应用较少,且循环性能方面未得到突破。

1991年,Crocker等<sup>[30]</sup>首次报道了蒙脱土作为载体在Pd(II)催化的乙烯氢酯基化反应中的应用,发现反应活性与蒙脱土的酸性有关。1995年,Lee等<sup>[31]</sup>将Pd(OAc)<sub>2</sub>负载于蒙脱土上,在PPh<sub>3</sub>和HCl存在下催化苯乙烯的氢酯基化反应,在125 °C、4.14 MPa CO的反应条件下,支链酯的收率达94%。随后,他们<sup>[32]</sup>还将蒙脱土负载型钯催化剂应用于三甲基乙烯基硅烷的氢酯基化反应,获得了89%的酯收率。1998年,李文革等<sup>[33]</sup>以蒙脱土负载的Pd(II)为催化剂,研究了一些含氮烯炔的氢酯基化反应,同样得到了较好的区域选择性。然而,以上4个报道均未测试催化剂的循环性能。

1997年,Nozaki等<sup>[34]</sup>报道了蒙脱土-二苯基膦-钯(II)氯化物在HCl和L11配体存在下催化苯乙烯的氢酯基化,反应能定量生成支链酯。回收再利用

时,区域选择性得到保持,但催化活性大幅度降低。此外,对映选择性较差,ee值最高为12%(使用配体L12时取得)。L11与L12的结构见图2。

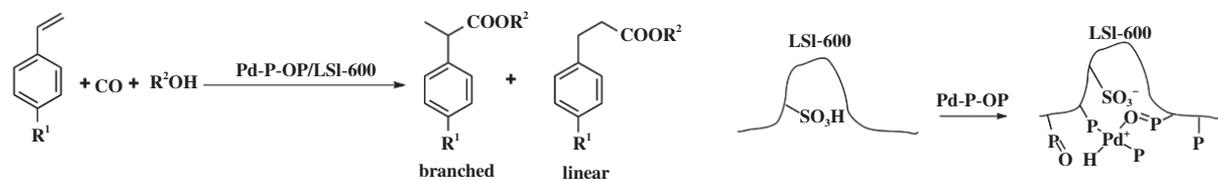
### 3.1.2 聚合物载体负载型

**树脂负载型:**离子交换树脂是含有离子交换功能基团、具有交联结构的高分子材料,在有机催化反应中得到了广泛的研究<sup>[35]</sup>。其按照骨架不同可分为苯乙烯系、丙烯酸(酯)系等;按照孔隙结构可分为凝胶型和大孔型两种;按照功能基团可分为强酸性、弱酸性、弱碱性、强碱性、酸碱两性、螯合性等类型。

钯催化的烯炔氢酯基化反应通常需要添加pKa ≤ 4的中强酸作为酸性促进剂。为减弱酸对反应容器的腐蚀,科研人员从使用酸性离子液体(见3.2.2)、聚合磺酸、酸性离子交换树脂等方面做出了一些有益的尝试。酸性离子交换树脂的酸性基团位于树脂内部,避免了酸对反应器壁的腐蚀,已经在醚化、酯化、烷基化、酰基化等反应中得到了商业应用<sup>[35c]</sup>,其应用于钯催化的烯炔氢酯基化时兼具载体和酸促进剂的双重作用,但国内外相关报道较少。

1991年,Crocker等<sup>[30]</sup>首次报道了Dowex和Nafion-H<sup>+</sup>树脂在钯催化的乙烯氢酯基化反应的应用,其中Nafion-H<sup>+</sup>作载体的催化剂表现出较高的催化活性(TOF=520 h<sup>-1</sup>)。2014年,He等<sup>[36]</sup>将Pd-TPPTS-OTPPTS配合物(TPPTS=三苯基膦三间磺酸钠盐,OTPPTS=三苯基膦三间磺酸钠盐的氧化物)负载于强酸离子交换树脂LSI-600上,制备了Pd-POP/LSI-600催化剂,用于催化苯乙烯及衍生物的氢酯基化反应。在温和条件下,获得了优良的产率和优异的支链产物选择性(见表2)。苯乙烯和甲醇作底物时,在80 °C、3 MPa CO的条件下,催化剂能重复使用4次,酯产率不低于90%,支链酯产物和直链酯产物之比不低于39。研究表明,OTPPTS配体与Pd位点存在弱配位作用,而OTPPTS配体易于解离,进而能有效保护Pd周围空的配位点,使底物更易于接近金属中心,提高了催化活性。

此外,Ooka等<sup>[37]</sup>开发了一种以低含量SO<sub>3</sub>H修饰的Wang树脂作酸性促进剂的钯-膦-酸催化体系,用于苯乙烯或醋酸乙烯酯的氢酯基化反应。在室温、0.6 MPa CO条件下,苯乙烯作底物时,获得了97%的酯产率和86%的支链产物选择性;在60 °C、0.6 MPa CO条件下,醋酸乙烯酯作底物时,反应1.5 h后可获得70.4%的酯产率。该催化剂具有很好的

表2 Pd-P-OP/LSI-60催化的不同底物的氢酯基化反应<sup>a</sup>Table 2 Hydroesterification of various substrates catalyzed by Pd-P-OP/LSI-600<sup>a</sup>


Entry	Olefin	Alcohol	GC yield /%			b/l <sup>c</sup>
			Branched	Linear	By-product <sup>b</sup>	
1	Styrene	EtOH	89.6	2.4	n.d.	37.3
2	Styrene	<i>n</i> -PrOH	84.3	2.7	1.7	31.2
3	Styrene	<i>i</i> -PrOH	71.1	4.6	1.5	15.4
4	Styrene	<i>n</i> -BuOH	79.3	2.9	1.5	27.3
5	$\alpha$ -Methylstyrene	MeOH	n.d.	9.2	9.8	–
6	4-Methylstyrene	MeOH	89.2	2.8	0.3	31.8
7	4- <i>tert</i> -Butylstyrene	MeOH	85.1	3.0	0.2	28.4
8	4-Bromostyrene	MeOH	52.1	2.8	0.8	18.6

a. Reaction conditions: substrate (5.0 mmol), substrate/Pd = 250 (molar ratio), Pd/P/OP = 1/10/10 (molar ratio), alcohols (49.5 mmol), toluene (4 mL), 80 °C, 3 MPa, 3.5 h;

b. The main by-product was ether;

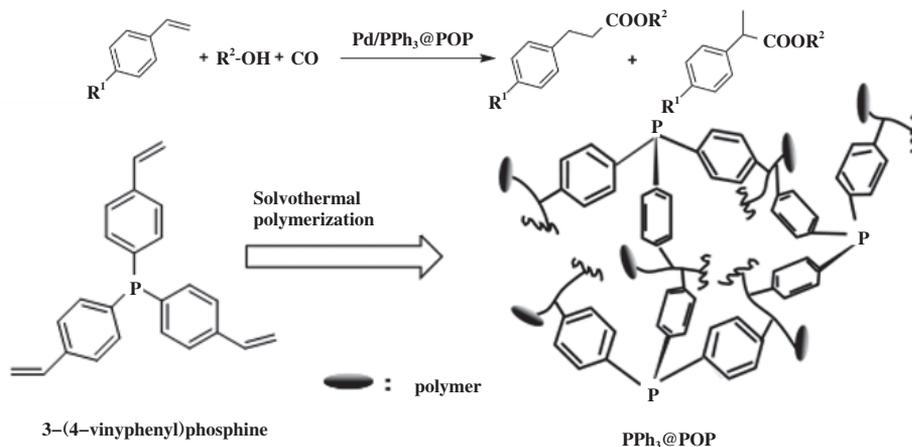
c. Molar ratio of branched ester to linear ester.

稳定性,重复使用4次后催化活性无明显下降。

**POPs负载型:**近年来,多孔有机聚合物(Porous Organic Polymers, POPs)作为一种新型的特殊多孔材料,吸引了研究人员的注意。POPs材料具有超高的比表面积、可控的孔径分布、较高的稳定性、灵活的合成策略,并且能在分子水平上调整其组成和性

能,这些优点使其成为极好的催化剂载体材料<sup>[38]</sup>。

2020年,Chen等<sup>[39]</sup>报道了Pd/PPh<sub>3</sub>@POP催化苯乙烯氢酯基化的研究(PPh<sub>3</sub>@POP制备方法见图4)。在90 °C、2 MPa CO条件下,该催化剂表现出与均相催化剂Pd-PPh<sub>3</sub>类似的催化效果,苯乙烯的转化率和酯产物的选择性分别为100%和96.6%,但

图4 Pd/PPh<sub>3</sub>@POP催化烯烃氢酯基化<sup>[39]</sup>Fig.4 Alkene hydroesterification catalyzed by Pd/PPh<sub>3</sub>@POP<sup>[39]</sup>

区域选择性较低,支链产物和直链产物之比仅为1.9.此外,该催化剂具有良好的底物适用性,且可以循环使用5次而无明显的活性下降.作者认为,Pd/PPh<sub>3</sub>@POP具备优异的催化性能,主要是由于:(1)Pd在载体材料中高度分散;(2)Pd与POP骨架暴露的膦配体之间存在强配位作用;(3)催化剂具有较大的比表面积(905 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>).

与钯催化的烯炔氢酯基化相比,含膦POP在钯催化的炔炔氢酯基化中有着更广泛的应用.2006年,Doherty等<sup>[40]</sup>报道了第一例以含2-pyPPh<sub>2</sub>结构的聚合物作载体的负载型钯催化剂,并将其应用于端炔氢酯基化反应.2016年,Chen等<sup>[41-42]</sup>报道了Pd/POL-2V-P,N和Pd-PyPPh<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H@POP在炔炔氢

酯基化中的应用.此外,含膦POP在钯催化的氢甲酰化反应得到了更充足的发展,甚至在工业生产中已有应用.这些工作充分证明了含膦POP载体在羰基化领域的巨大应用潜力.因此,含膦POP在钯催化的烯炔氢酯基化反应中还有许多发展空间.

**COFs负载型:**近年来兴起的共价有机框架材料(Covalent organic frameworks, COFs)具有易于调控的孔道结构,以及容易进行功能化的能力,成为固定金属配合物的优良载体材料.2022年,Yang等<sup>[43]</sup>使用一锅自组装的策略(见图5)将钯二膦配合物封装到亚胺连接的2D-COF中制备了[Pd]@COF催化剂,用于催化脂肪族、芳香族烯炔的氢酯基化,产率高达92.1%.当底物为苯乙烯时,[Pd]@

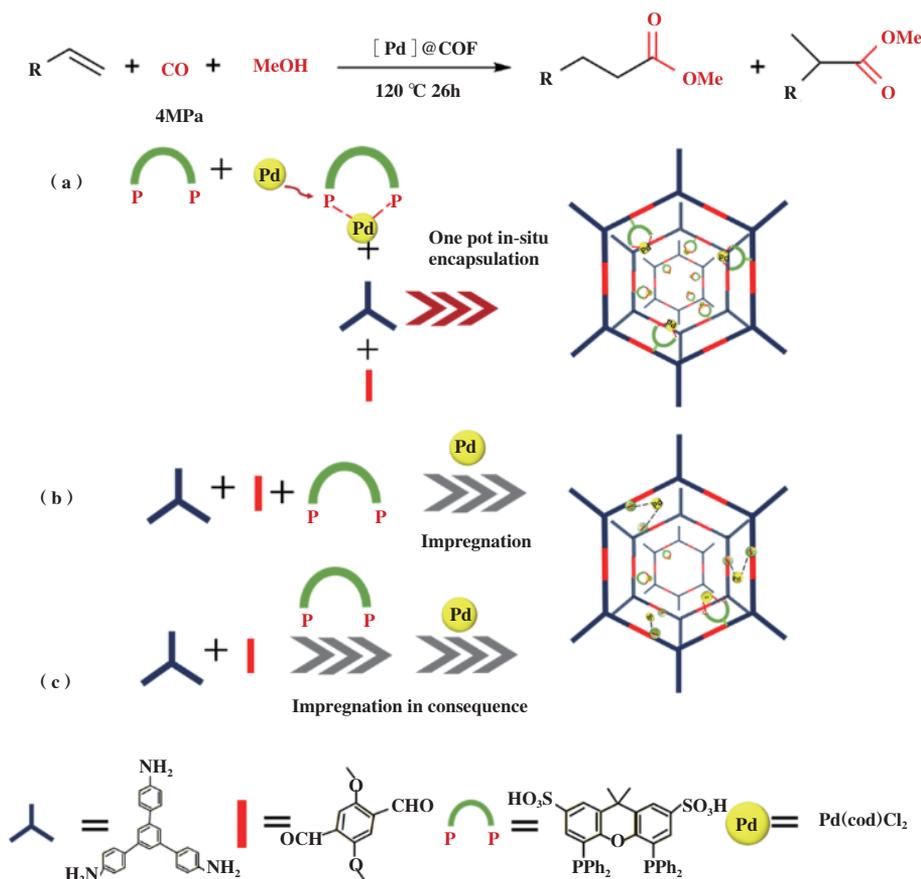


图5 [Pd]@COF 杂化物催化烯炔氢酯基化及 [Pd]@COF 制备过程示意图<sup>[43]</sup>

Fig.5 Alkene hydroesterification catalyzed by [Pd]@COF hybrids and schematic illustration of [Pd]@COF preparation process<sup>[43]</sup>

COF-A-0.25-0.5首次使用时苯乙烯几乎完全转化,重复使用5次后苯乙烯转化率还能维持在90%左右;但是催化剂重复使用时,酯产物的选择性明显下降.实验结果表明,催化剂重复使用5次后没有明显的钯流失,催化剂的电镜图像和红外光谱与新鲜催化剂没有明显差别.研究人员进一步推测活性物种氧

化或钯团聚可能是导致催化活性下降的原因.值得一提的是,该工作中使用的一锅自组装策略不仅避免了膦配体在分步浸渍过程中被氧化,而且抑制了COF上亚胺基团对二膦配体与Pd配位的不利影响,仅由最低剂量的Pd(cod)Cl<sub>2</sub>就能封装纯净的Pd-P,P复合物.

### 3.2 两相体系

两相催化体系既保持了均相催化的优势,又能通过相分离来回收、再利用催化剂. 烯炔氢酯基化反应的两相体系主要利用不互溶的第三溶剂(如离子液体或超临界CO<sub>2</sub>等)构建,较少采用有机相/水相、有机相/全氟烷烃相等,其原因主要在于:酯产物可能溶于由甲醇、乙醇等构成的极性有机相;酯易水解或发生氢羧基化反应.

#### 3.2.1 有机两相体系

烯炔氢酯基化反应的有机两相体系仅限于特殊的醇、烯炔底物. 2015年, Pruvost等<sup>[44]</sup>构建了多元醇/有机相双相体系,用于钯催化的烯炔与多元醇的氢酯基化,对单酯产物的选择性普遍大于85%. 其中,多元醇相用来固定催化剂,它与非极性的有机溶剂/有机产物相不混溶,使得催化剂易于分离并循环使用.

2017年, Schmidt等<sup>[45]</sup>构建了甲醇作极性相、1-十二烯和产物作非极性相的双相体系,用于钯催化的1-十二烯氢酯基化. 在使用双齿膦配体 SulfoXantPhos的条件下,以甲醇相固定催化剂. 催化剂可重复使用4次,活性、选择性没有明显降低. 随

后,该研究被成功应用到连续运行超100 h的 mini-plant<sup>[46]</sup>,反应体积扩大系数为19,酯产率和化学选择性分别为83.5%和91.2%,与实验室结果近似,且催化剂流失低于 $2.5 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

#### 3.2.2 利用ILs构建的两相体系

ILs作为绿色反应溶剂,在羰基化领域中具有广泛的应用<sup>[47]</sup>. Zim等<sup>[48]</sup>报道了Pd(II)在[BMIM][BF<sub>4</sub>]-异丙醇/环己烷两相体系中催化苯乙烯及衍生物的氢酯基化,以Pd(II)/(+)-NMDPP/TsOH为催化剂,在0.1 MPa CO、70 °C下,支链酯的选择性达99.5%. 但缺点在于催化剂不能重复使用.

Rangits等<sup>[49-50]</sup>研究了[BMIM][BF<sub>4</sub>],[acetonil-mim][PF<sub>6</sub>],[Benzyl-MIM][BF<sub>4</sub>]等ILs在钯催化的苯乙烯氢酯基化反应中的应用,主要关注了ILs结构、双齿膦配体等因素对区域选择性的影响,但对催化剂循环性能探究较少. 2005年, Klingshirn等<sup>[51]</sup>将一系列ILs(图6(a))用于(PH<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>-PdCl<sub>2</sub>催化的苯乙烯及其衍生物的氢酯基化反应,直链产物和支链产物之比处在5~7之间. 其中[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]/CAT相能重复使用5次,平均产率是68%.

Brønsted acidic ionic liquids(BAILs)具有溶剂

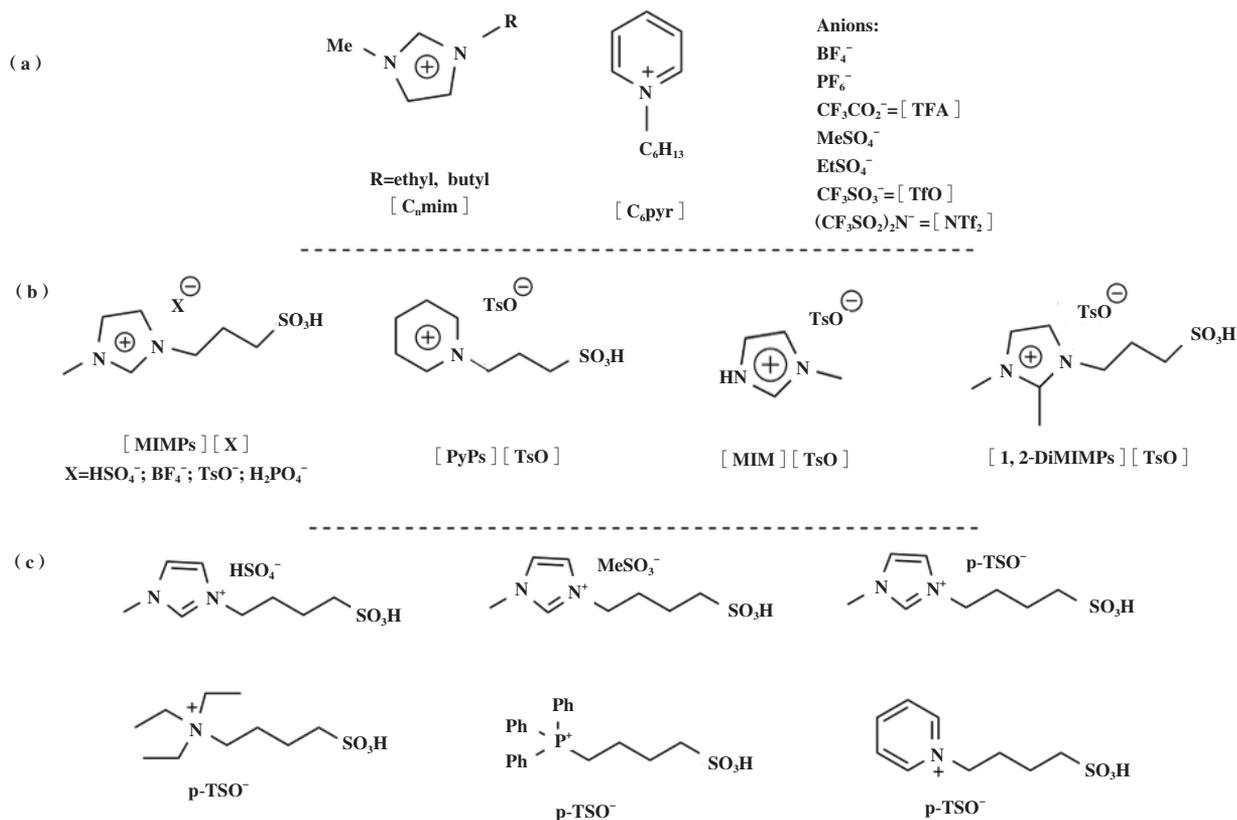


图6 Pd催化烯炔氢酯基化反应中典型ILs和BAILs的结构<sup>[51-53]</sup>

Fig.6 Structure of typical ILs and BAILs used in Pd-catalyzed alkene hydroesterification<sup>[51-53]</sup>

和酸性促进剂的双重作用,属于功能化离子液体.2010年,Yang等<sup>[52]</sup>将不同酸性的BAILs(图6(b))应用于Pd-PPh<sub>3</sub>催化的烯炔氢酯基化反应,获得了良好的转化率和优异的酯产物选择性(普遍大于95%).实验研究表明,催化效果受ILs影响较大.含[MIMPs][TsO]的催化体系在70℃、2MPa CO的条件下催化1-己烯氢酯基化反应时,可循环利用5~6次,没有明显的活性下降,但每次循环后必须补加PPh<sub>3</sub>.

2014年,García a-Suárez等<sup>[53]</sup>将6种BAILs(图6(c))用于Pd(OAc)<sub>2</sub>-L1催化的乙烯氢酯基化反应.在总压力为2.2MPa、T=80℃条件下,产率均高达98%.IL相与产物相形成双相体系,易于产物分离及催化系统再利用,催化剂可重复使用15次,而没有明显的活性降低.2015年,Boulangier等<sup>[54]</sup>报道了BAILs在1-辛烯与异山梨醇的氢酯基化反应中的应用.在含Pd(OAc)<sub>2</sub>-TPPPTS的[BSMI][p-TsO]体系中,烯炔和醇的转化率分别为69%和79%,异山梨酯二酯的选择性高达89%.催化剂能重复使用4次,没有明显的活性下降,且不需要补加膦配体.

这些研究证明了ILs(尤其是BAILs)可以用作烯炔氢酯基化催化剂的“液体载体”,便于产物分离和催化剂回收,大大简化了反应的后处理过程,减少了催化剂流失.此外,BAILs还避免了可溶性酸的使用,减弱了对设备的腐蚀,具有重要意义.

### 3.2.3 利用scCO<sub>2</sub>构建的两相体系

scCO<sub>2</sub>性质稳定、无毒无污染、价廉易得、可重复使用,而且在31.1℃和7.38MPa以上就能得到.它能溶解大量的CO、乙烯、H<sub>2</sub>、甲醇等,具有良好的传质特性和溶解性.其在过渡金属催化的有机反应中作为溶剂的应用吸引了人们的关注,但在钯催化的烯炔氢酯基化反应中的应用仅有两例报道.

1999年,Jia等<sup>[55]</sup>报道了scCO<sub>2</sub>在Pd(II)催化的降冰片烯氢酯基化反应中的应用.该反应中存在羰基化产物和氯化产物的竞争.在Et<sub>3</sub>N作碱、过量甲醇作共溶剂及CuCl<sub>2</sub>存在的条件下,当T=40℃、P(CO)=0.3MPa时,对顺式exo二酯的选择性可达97.8%.

2008年,Estorach等<sup>[56]</sup>将scCO<sub>2</sub>用于直链烯炔的氢酯基化反应.在90℃、3MPa CO条件下,[PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>]-P(3,5-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>催化1-己烯氢酯基化的最高转化率和酯选择性分别为67%和64%;催化1-辛烯氢酯基化时,直链产物和支链产物之比为86:14,

但转化率仅为25%.

此外,De Pater等<sup>[57]</sup>报道了scCO<sub>2</sub>在苯乙炔氢酯基化反应中的应用;李金恒等<sup>[58]</sup>将scCO<sub>2</sub>用于钯催化的末端炔烃双羰基化反应生成不饱和二酯;谢叶香等<sup>[59]</sup>将scCO<sub>2</sub>用于钯催化的苯乙炔羰基化反应生成苯丙炔酸甲酯.

## 4 结论与展望

钯-膦-酸体系是烯炔氢酯基化反应中最受关注的催化体系,在过去的30年间,取得了丰富的研究成果.目前,均相钯-膦-酸体系不仅实现了对末端烯炔、少部分内烯炔的高效转化,而且已经应用于工业生产丙酸甲酯的过程.但是,对大位阻或低活性烯炔的氢酯基化研究仍然较少,开发的膦配体也普遍存在制备过程复杂、价格昂贵的问题.最近,非均相钯-膦-酸催化体系因其可重复使用性得到了越来越多的关注,成为烯炔氢酯基化反应的重点研究方向,但已报道的体系存在一些明显的问题,如催化活性差、底物限于简单端烯炔、活性组分流失严重等,距离工业应用还有很大差距.此外,大量可溶性强酸的使用带来的设备腐蚀问题也需要被更多地关注.

针对上述问题,在催化剂改进方面应重点关注:(1)发展高性能、低成本的新型膦配体,通过各种影响因素的调变提升反应选择性,深入研究反应机理;(2)围绕大宗低活性内烯炔(如丁二烯、2-丁烯、混合碳八烯炔)开展深入研究,并拓展烯炔氢酯基化反应在精细化工等领域的应用;(3)进一步探究特殊载体材料(如POPs、COF等)在氢酯基化中的应用,构建载体的多级孔体系,减少传质阻力,提高催化活性;(4)探究新型固载化方式,进一步改善载体与金属中心的相互作用,提高负载型催化剂的稳定性;(5)减少酸用量、使用替代性的固体酸、构建“Pd-膦-酸”一体化的催化体系,以减轻设备腐蚀问题.

### 参考文献:

- [1] a. Darabi Mahboub M J, Dubois J L, Cavani F, *et al.* Catalysis for the synthesis of methacrylic acid and methyl methacrylate[J]. *Chem Soc Rev*, 2018, 47(20): 7703-7738.  
b. Liu Meng-li(刘梦力), Zeng Bo(曾波), Hu Bo(胡波), *et al.* Influence of electronic and steric factors of

- phosphine ligands upon palladium-catalyzed alkoxy-carbonylation(膦配体电子和空间效应对钯催化羰基化酯化反应的影响)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2022, **36**(3): 253–273.
- [ 2 ] a. Yang J, Liu J, Neumann H, *et al.* Direct synthesis of adipic acid esters via palladium-catalyzed carbonylation of 1,3-dienes[J]. *Science*, 2019, **366**(6472): 1514–1517.
- b. Liu Shu-juan(柳淑娟), Wang Hong-li(王红利), Yuan Hang-kong(袁航空), *et al.* Exploration of stable and phosphine ligand free heterogeneous catalyst for ethylene hydroformylation(高稳定性无膦配体乙烯氢甲酰化催化体系研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(4): 304–312.
- [ 3 ] Harkness G J, Clarke M L. A highly enantioselective alkene methoxycarbonylation enables a concise synthesis of (S)-flurbiprofen[J]. *Eur J Org Chem*, 2017, **2017**(32): 4859–4863.
- [ 4 ] Dong K, Fang X, Güllak S, *et al.* Highly active and efficient catalysts for alkoxy-carbonylation of alkenes[J]. *Nat Commun*, 2017, **8**(1): 14117.
- [ 5 ] Brennfürher A, Neumann H, Beller M. Palladium-Catalyzed carbonylation reactions of alkenes and alkynes[J]. *ChemCatChem*, 2009, **1**(1): 28–41.
- [ 6 ] a. Folster C P, Harkins R P, Lo S Y, *et al.* Development and applications of selective hydroesterification reactions[J]. *Trends Chem*, 2021, **3**(6): 469–484.
- b. Sang R, Hu Y, Razaq R, *et al.* State-of-the-art palladium-catalyzed alkoxy-carbonylations[J]. *Org Chem Front*, 2021, **8**(4): 799–811.
- c. Huang Zi-jun(黄子俊), Wu Shan-xuan(武善选), Li Yue-hui(李跃辉). Recent advances on regioselectivity of carbonylation reaction(区域选择性羰基化反应研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(6): 578–591.
- [ 7 ] De Pater J J M, Deelman B J, Elsevier C J, *et al.* Multiphase systems for the recycling of alkoxy-carbonylation catalysts[J]. *Adv Synth Catal*, 2006, **348**(12/13): 1447–1458.
- [ 8 ] Del Rio I, Claver C, Van Leeuwen Piet W N M. On the mechanism of the hydroxycarbonylation of styrene with palladium systems[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2001, **2001**(11): 2719–2738.
- [ 9 ] a. Clegg W, Eastham G R, Elsegood M R J, *et al.* Characterization and dynamics of [Pd(L-L)H(sol)]<sup>+</sup>, [Pd(L-L)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>, and [Pd(L-L)(C(O)Et)(THF)]<sup>+</sup> (L-L=1,2-(CH<sub>2</sub>PBu<sup>t</sup>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): Key intermediates in the catalytic methoxycarbonylation of ethene to methylpropanoate[J]. *Organometallics*, 2002, **21**(9): 1832–1840.
- b. Eastham G R, Tooze R P, Kilner M, *et al.* Deuterium labelling evidence for a hydride mechanism in the formation of methyl propanoate from carbon monoxide, ethene and methanol catalysed by a palladium complex[J]. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 2002, **2002**(8): 1613–1617.
- c. Eastham G R, Heaton B T, Iggo J A, *et al.* Synthesis and spectroscopic characterisation of all the intermediates in the Pd-catalysed methoxycarbonylation of ethene[J]. *Chem Commun*, 2000, **2000**(7): 609–610.
- d. Jameel F, Kohls E, Stein M. Mechanism and control of the palladium-catalyzed alkoxy-carbonylation of oleochemicals from sustainable sources[J]. *ChemCatChem*, 2019, **11**(19): 4894–4906.
- [ 10 ] Clegg W, Eastham G R, Elsegood M R J, *et al.* Synthesis and reactivity of palladium hydrido-solvento complexes, including a key intermediate in the catalytic methoxycarbonylation of ethene to methyl propanoate[J]. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 2002, **2002**(17): 3300–3308.
- [ 11 ] Gaide T, Behr A, Arns A, *et al.* Hydroesterification of methyl 10-undecenoate in thermomorphic multicomponent solvent systems-Process development for the synthesis of sustainable polymer precursors[J]. *Chem Eng Process*, 2016, **99**: 197–204.
- [ 12 ] a. Takeuchi R, Ishii N, Sugiura M, *et al.* The highly regioselective carbonylation of vinylsilanes[J]. *J Org Chem*, 1992, **57**(15): 4189–4194.
- b. Cavinato G, Toniolo L, Botteghi C. Metals in organic syntheses: Part XII. hydrocarboalkoxylation of ethyl 3-butenolate catalyzed by palladium complexes[J]. *J Mol Catal*, 1985, **32**(2): 211–218.
- c. Bittler K, Kutepov N V, Neubauer D, *et al.* Carbonylation of olefins under mild temperature conditions in the presence of palladium complexes[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1968, **7**(5): 329–335.
- d. Fuchikami T, Ohishi K, Ojima I. Regioselective hydroesterification and hydrocarboxylation of 3,3,3-trifluoropropene and pentafluorostyrene catalyzed by phosphine-palladium complex[J]. *J Org Chem*, 1983, **48**(21): 3803–3807.
- e. Zhou Hong-ying(周宏英), Wu Biao(吴彪), Lu Shi-jie(吕士杰), *et al.* Hydroesterification of alkenes catalyzed by a palladium-(diphenylphosphino) acetic acid-acid system(羧基膦-钯-酸体系催化烯烃氢酯基化反应)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 1996, **10**(1): 13–

- 18.
- f. Zhou Hong-ying(周宏英), Fu Hong-xiang(傅宏祥), Lu Shijie(吕士杰), *et al.* Alkenes hydroesterification catalyzed by a palladium-phosphine-acid system(钯-膦-酸体系催化烯烃氢酯基化反应)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 1991, **5**(8): 268–271.
- [ 13 ] Vondran J, Furst M R L, Eastham G R, *et al.* Magic of Alpha: The chemistry of a remarkable bidentate phosphine, 1,2-bis(di-tert-butylphosphinomethyl)benzene [J]. *Chem Rev*, 2021, **121**(11): 6610–6653.
- [ 14 ] Clegg W, Eastham G R, Elsegood M R J, *et al.* Highly active and selective catalysts for the production of methyl propanoate via the methoxycarbonylation of ethene [J]. *Chem Commun*, 1999, **1999**(18): 1877–1878.
- [ 15 ] Jimenez Rodriguez C, 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, **2004**(15): 1720–1721.
- [ 16 ] Liu J, Yang J, Ferretti F, *et al.* Pd-catalyzed selective carbonylation of gem-difluoroalkenes: A practical synthesis of difluoromethylated esters [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, **58**(14): 4690–4694.
- [ 17 ] Sang R, Kucmierczyk P, Dong K, *et al.* Palladium-catalyzed selective generation of CO from formic acid for carbonylation of alkenes [J]. *J Am Chem Soc*, 2018, **140**(15): 5217–5223.
- [ 18 ] Dong K, Sang R, Fang X, *et al.* Efficient palladium-catalyzed alkoxycarbonylation of bulk industrial olefins using ferrocenyl phosphine ligands [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, **56**(19): 5267–5271.
- [ 19 ] Dong K, Sang R, Wei Z, *et al.* Cooperative catalytic methoxycarbonylation of alkenes: Uncovering the role of palladium complexes with hemilabile ligands [J]. *Chem Sci*, 2018, **9**(9): 2510–2516.
- [ 20 ] Liu J, Dong K, Franke R, *et al.* Development of efficient palladium catalysts for alkoxycarbonylation of alkenes [J]. *Chem Commun*, 2018, **54**(86): 12238–12241.
- [ 21 ] a. Freixa Z, Van Leeuwen P W N M. Bite angle effects in diphosphine metal catalysts: Steric or electronic? [J]. *Dalton Trans*, 2003, **2003**(10): 1890–1901.  
b. Sen A, Lai T W. Novel palladium(II)-catalyzed copolymerization of carbon monoxide with olefins [J]. *J Am Chem Soc*, 1982, **104**(12): 3520–3522.  
c. Zuidema E, Bo C, Van Leeuwen P W N M. Ester versus polyketone formation in the palladium-diphosphine catalyzed carbonylation of ethene [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**(13): 3989–4000.
- [ 22 ] Liang W Y, Liu L, Zhou Q, *et al.* Pd-catalyzed alkoxycarbonylation of alkenes promoted by H<sub>2</sub>O free of auxiliary acid additive [J]. *Mol Catal*, 2020, **482**: 110221.
- [ 23 ] Li H, Dong K, Jiao H, *et al.* The scope and mechanism of palladium-catalysed Markovnikov alkoxycarbonylation of alkenes [J]. *Nat Chem*, 2016, **8**(12): 1159–1166.
- [ 24 ] Li J, Chang W, Ren W, *et al.* Palladium-catalyzed highly regio- and enantioselective hydroesterification of aryl olefins with phenyl formate [J]. *Org Lett*, 2016, **18**(21): 5456–5459.
- [ 25 ] Konrad T M, Durrani J T, Cobley C J, *et al.* Simultaneous control of regioselectivity and enantioselectivity in the hydroxycarbonylation and methoxycarbonylation of vinyl arenes [J]. *Chem Commun*, 2013, **49**(32): 3306–3308.
- [ 26 ] Opanasenko M, Štěpnička P, Čejka J. Heterogeneous Pd catalysts supported on silica matrices [J]. *RSC Adv*, 2014, **4**(110): 65137–65162.
- [ 27 ] a. Zhang Jun(张俊), Xia Chun-gu(夏春谷). Regioselective hydroesterification of styrene and its derivatives catalyzed by polymer supported bimetallic catalyst(高分子负载型双金属催化剂催化苯乙烯及其衍生物的氢酯基化反应) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2001, **15**(6): 427–430.  
b. Zhang Jun(张俊), Xia Chun-gu(夏春谷). Characterization of the natural biopolymer-supported catalyst and recycle using of catalyst for the hydroesterification of styrene (天然高分子负载型钯催化剂的表征及在催化苯乙烯氢酯基化反应中的重复使用) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2002, **16**(6): 460–464.  
c. Zhang J, Xia C G. Natural biopolymer-supported bimetallic catalyst system for the carbonylation to esters of Naproxen [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2003, **206**(1/2): 59–65.
- [ 28 ] Reynhardt J P, Alper H. Hydroesterification reactions with palladium-complexed PAMAM dendrimers immobilized on silica [J]. *J Org Chem*, 2003, **68**(22): 8353–8360.
- [ 29 ] Akiri S O, Ojwach S O. Synthesis of MCM-41 immobilized (phenoxy)imine palladium(II) complexes as recyclable catalysts in the methoxycarbonylation of 1-hexene [J]. *Catalysts*, 2019, **9**(2): 143.
- [ 30 ] Crocker M, Herold R H M. Carbomethoxylation of ethylene catalysed by Pd(II) complexes intercalated in smectite clay [J]. *J Mol Catal*, 1991, **70**(2): 209–216.
- [ 31 ] Lee C W, Alper H. Hydroesterification of olefins catalyzed by Pd(OAc)<sub>2</sub> immobilized on montmorillonite [J]. *J*

- Org Chem*, 1995, **60**(1): 250–252.
- [ 32 ] Lee B, Alper H. Regiospecific hydroesterification of vinylsilanes catalyzed by palladium-montmorillonite [ J ]. *J Mol Catal A: Chem*, 1996, **111**(1/2): L3–L6.
- [ 33 ] Li Wen-ge(李文革), Li Ji-sheng(李纪生), Ji Gai-jiao(吉改姣), *et al.* Hydroesterification of nitrogen-containing compounds catalyzed by palladium(II) immobilized on montmorillonite(蒙脱土负载钯催化的氢酯基化反应) [ J ]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 1998, **12**(2): 144–147.
- [ 34 ] Nozaki K, Kantam M L, Horiuchi T, *et al.* Hydroesterification of styrene catalyzed by montmorillonite-diphenylphosphinepalladium (II) chloride in the presence of chiral phosphines [ J ]. *J Mol Catal A: Chem*, 1997, **118**(2): 247–253.
- [ 35 ] a. Cai Hong(蔡红), Zhou Bin(周斌). Progress of ion exchange resins in organiccatalysis(离子交换树脂在有机催化反应中的应用进展) [ J ]. *Chem Ind Eng Prog(化工进展)*, 2007, **26**(3): 386–391.
- b. Li Ya-nan(李亚男), He Wen-jun(何文军), Yu Feng-ping(俞峰萍), *et al.* Progress on application of ion exchange resins in catalytic organic reaction(离子交换树脂在有机催化反应中的应用进展) [ J ]. *Chin J Appl Chem(应用化学)*, 2015, **32**(12): 1343–1357.
- c. Qi Xiu-ling(齐秀玲). Application and development trends of ion exchange resin catalyst(离子交换树脂催化剂的应用及发展趋势) [ J ]. *Fine Spec Chem(精细与专用化学品)*, 2012, **20**(7): 15–18.
- d. Gelbard G. Organic synthesis by catalysis with ion-exchange resins [ J ]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, **44**(23): 8468–8498.
- e. Liguori F, Moreno-Marrodan C, Barbaro P. Metal nanoparticles immobilized on ion-exchange resins: A versatile and effective catalyst platform for sustainable chemistry [ J ]. *Chin J Catal*, 2015, **36**(8): 1157–1169.
- [ 36 ] He Z, Hou Z, Luo Y, *et al.* Hydroesterification of styrene derivatives catalyzed by an acidic resin supporting palladium complexes [ J ]. *Catal Sci Technol*, 2014, **4**(4): 1092–1103.
- [ 37 ] Ooka H, Inoue T, Itsuno S, *et al.* Highly active and selective palladium catalyst for hydroesterification of styrene and vinyl acetate promoted by polymeric sulfonic acids [ J ]. *Chem Commun*, 2005, **2005**(9): 1173–1175.
- [ 38 ] a. Wu Miao-jiang(吴淼江), Sun Peng(孙鹏), Li Fu-wei(李福伟). Synthesis of phosphorus-containing porous organic polymers and their applications in heterogeneous catalysis(含磷多孔有机聚合物的合成及其在多相催化中的应用) [ J ]. *Chem Ind Eng Prog(化工进展)*, 2021, **40**(4): 1983–2004.
- b. Kumar P, Das A, Maji B. Phosphorus containing porous organic polymers: Synthetic techniques and applications in organic synthesis and catalysis [ J ]. *Org Biomol Chem*, 2021, **19**(19): 4174–4192.
- [ 39 ] Chen M, Mou X, Wang S, *et al.* Porous organic polymer-supported palladium catalyst for hydroesterification of olefins [ J ]. *Mol Catal*, 2020, **498**: 111239.
- [ 40 ] Doherty S, Knight J G, Betham M. The first insoluble polymer-bound palladium complexes of 2-pyridyldiphenylphosphine: Highly efficient catalysts for the alkoxycarbonylation of terminal alkynes [ J ]. *Chem Commun*, 2006, **2006**(1): 88–90.
- [ 41 ] Chen X, Zhu H, Wang T, *et al.* The 2V-P,N polymer supported palladium catalyst for methoxycarbonylation of acetylene [ J ]. *J Mol Catal A: Chem*, 2016, **414**: 37–46.
- [ 42 ] Chen X, Zhu H, Wang W, *et al.* Multifunctional single-site catalysts for alkoxycarbonylation of terminal alkynes [ J ]. *ChemSusChem*, 2016, **9**(17): 2451–2459.
- [ 43 ] Yang X, Du Y R, Guan P X, *et al.* The one-pot encapsulation of palladium complexes into covalent organic frameworks enables the alkoxycarbonylation of olefins [ J ]. *ChemCatChem*, 2022, **14**(4): e202101594.
- [ 44 ] Pruvost R, Boulanger J, Léger B, *et al.* Biphasic palladium-catalyzed hydroesterification in a polyol phase: Selective synthesis of derived monoesters [ J ]. *ChemSusChem*, 2015, **8**(12): 2133–2137.
- [ 45 ] Schmidt M, Pogrzeba T, Hohl L, *et al.* Palladium catalyzed methoxycarbonylation of 1-dodecene in biphasic systems - Optimization of catalyst recycling [ J ]. *Mol Catal*, 2017, **439**: 1–8.
- [ 46 ] Illner M, Schmidt M, Pogrzeba T, *et al.* Palladium-catalyzed methoxycarbonylation of 1-dodecene in a two-phase system: The path toward a continuous process [ J ]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, **57**(27): 8884–8894.
- [ 47 ] Song He-yuan(宋河远), Kang Mei-rong(康美荣), Jin Rong-hua(靳荣华), *et al.* Application of ionic liquids in carbonylation reactions(离子液体在羰基化反应中的应用) [ J ]. *Prog Chem(化学进展)*, 2016, **28**(9): 1313–1327.
- [ 48 ] Zim D, De Souza R F, Dupont J, *et al.* Regioselective synthesis of 2-arylpropionic esters by palladium-catalyzed hydroesterification of styrene derivatives in molten salt media [ J ]. *Tetrahedron Lett*, 1998, **39**(39): 7071–7074.
- [ 49 ] Rangits G, Kollár L. Palladium-catalysed hydroalkoxycarbonylation of styrene in [ BMIM ] [ BF<sub>4</sub> ] and [ BMIM ] [ PF<sub>6</sub> ] ionic liquids [ J ]. *J Mol Catal A: Chem*, 2005,

- 242(1/2): 156–160.
- [ 50 ] Rangits G, Kollár L. Palladium catalysed hydroethoxy-carbonylation in imidazolium-based ionic liquids [ J ]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, **246**(1/2): 59–64.
- [ 51 ] Klingshirn M A, Rogers R D, Shaughnessy K H. Palladium-catalyzed hydroesterification of styrene derivatives in the presence of ionic liquids [ J ]. *J Org Chem*, 2005, **690**(15): 3620–3626.
- [ 52 ] Yang J, Zhou H, Lu X, *et al.* Brønsted acidic ionic liquid as an efficient and recyclable promoter for hydroesterification of olefins catalyzed by a triphenylphosphine-palladium complex [ J ]. *Catal Commun*, 2010, **11**(15): 1200–1204.
- [ 53 ] García-Suárez E J, Khokarale S G, Van Buu O N, *et al.* Pd-catalyzed ethylene methoxycarbonylation with Brønsted acid ionic liquids as promoter and phase-separable reaction media [ J ]. *Green Chem*, 2014, **16**(1): 161–166.
- [ 54 ] Boulanger J, Seingeot A, Léger B, *et al.* Palladium-catalyzed hydroesterification of olefins with isosorbide in standard and Brønsted acidic ionic liquids [ J ]. *Catal Commun*, 2015, **69**: 143–146.
- [ 55 ] Jia L, Jiang H, Li J. Selective carbonylation of norbornene in scCO<sub>2</sub> [ J ]. *Green Chem*, 1999, **1**(2): 91–93.
- [ 56 ] Estorach C T, Masdeu-Bultó A M. Hydroesterification of 1-alkenes in Supercritical Carbon Dioxide [ J ]. *Catal Lett*, 2008, **122**(1): 76–79.
- [ 57 ] De Pater J J M, Maljaars C E P, De Wolf E, *et al.* Perfluoro alkylsilyl-substituted 2-[ bis (4-aryl) phosphino ] pyridines: Synthesis and comparison of their palladium complexes in methoxycarbonylation of phenylacetylene in regular solvents and supercritical CO<sub>2</sub> [ J ]. *Organometallics*, 2005, **24**(22): 5299–5310.
- [ 58 ] Li Jin-heng(李金恒), Yin Du-lin(尹笃林), Li Guo-ping(李国平), *et al.* Palladium-catalyzed dicarbonylation of terminal alkynes in Supercritical Carbon Dioxide(超临界二氧化碳介质中钯催化末端炔烃双羰基化反应的研究) [ J ]. *Chin J Org Chem(有机化学)*, 2002, **22**(11): 913–916.
- [ 59 ] Xie Ye-xiang(谢叶香), Li Jin-heng(李金恒), Yin Du-lin(尹笃林), *et al.* Palladium-catalyzed carbonylation of acetylenes in Supercritical Carbon Dioxide(超临界二氧化碳介质中钯催化炔烃羰基化反应) [ J ]. *Chin J Org Chem(有机化学)*, 2004, **24**(2): 169–172.

## Research Progress of Alkene Hydroesterification Catalyzed by Palladium-phosphine-acid System

LU Yan-mei<sup>1,2</sup>, LAN Yong-cheng<sup>1,2</sup>, YUN Dong<sup>1</sup>, XIA Chun-gu<sup>1</sup>, LIU Jian-hua<sup>1,\*</sup>

( 1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics ( LICP ), Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China )

**Abstract:** Alkene hydroesterification is an important branch of carbonyl synthesis, which has attracted much attention for a long time. At present, Pd based, Rh based, Co based, Ru based and other catalytic systems have been developed. Among them, palladium-phosphine-acid system has been the most widely and deeply studied because of its mild reaction conditions, good substrate universality and excellent catalytic performance. Therefore, the research and application of homogeneous and heterogeneous palladium-phosphine-acid catalytic system in alkene hydroesterification are briefly reviewed, and the catalytic mechanism, catalyst composition and performance are discussed. Finally, it is pointed out that the heterogeneous palladium-phosphine-acid catalytic system with high stability and good recoverability will be the research focus in this field.

**Key words:** hydroesterification; palladium-phosphine-acid catalytic system; supported catalyst; two-phase system