

## 钯催化 1,3-丁二烯羧酯化合成 3-戊烯酸甲酯

王连弟<sup>1</sup>, 吴小伟<sup>1,2</sup>, 赫巍<sup>1</sup>, 刘子双<sup>1</sup>, 余正坤<sup>1</sup><sup>1</sup>中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023<sup>2</sup>大连民族学院生命科学学院, 辽宁大连 116600

**摘要:** 以 1,3-丁二烯、CO 和甲醇为原料, 进行羧酯化反应合成 3-戊烯酸甲酯是 Altam 路线生产己内酰胺绿色工艺的关键步骤。将 Pd 与三齿 *N*-杂环配体或双膦配体组成的催化体系用于 1,3-丁二烯的羧酯化反应中, 其中乙酸钯/2,6-二(3,5-二甲基吡唑基)吡啶催化剂表现出中等的催化活性, 在 150 °C,  $p(\text{CO})=6.0\text{ MPa}$  的优化条件下反应 6 h, 1,3-丁二烯转化率为 78.8%, 3-戊烯酸甲酯选择性达 92.2% (TON=226); 而乙酸钯/2,2'-二(二苯基膦基)苯醚催化体系的活性更高, 在优化反应条件下, 1,3-丁二烯转化率达 90.4%, 3-戊烯酸甲酯选择性为 91.6% (TON=181)。在 200 °C 及类似的羧酯化反应条件下, 1,3-丁二烯发生二聚反应, 其转化率为 99% 以上, 二聚产物 4-乙烯基-1-环己烯选择性高于 96%。

**关键词:** 1,3-丁二烯; 钯; 三齿 *N*-杂环配体; 羧酯化; 3-戊烯酸甲酯; 己内酰胺; 双膦配体

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Palladium Catalyzed Carboxylation of 1,3-Butadiene to Methyl 3-Pentenoate

WANG Liandi<sup>1</sup>, WU Xiaowei<sup>1,2</sup>, HE Wei<sup>1</sup>, LIU Zishuang<sup>1</sup>, YU Zhengkun<sup>1,\*</sup><sup>1</sup>Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China<sup>2</sup>College of Life Science, Dalian Nationalities University, Dalian 116600, Liaoning, China

**Abstract:** Palladium salts with *N*-heterocyclic ligand or biphosphine ligand were used as the catalysts for the carboxylation of 1,3-butadiene with carbon monoxide in methanol to methyl 3-pentenoate, which is one of the key reactions in Altam process for production of  $\epsilon$ -caprolactam. The combination of Pd(OAc)<sub>2</sub> with 2,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)pyridine exhibited moderate catalytic activity under the optimized conditions (150 °C,  $p(\text{CO}) = 6.0\text{ MPa}$ , 6 h), reaching 78.8% conversion of 1,3-butadiene and 92.2% selectivity for the target product (TON = 226). Using Pd(OAc)<sub>2</sub>/(oxydi-2,1-phenylene)bis(diphenylphosphine) as the catalyst remarkably increased the reaction efficiency, achieving 90.4% conversion of 1,3-butadiene and 91.6% selectivity for the product (TON = 181). At temperature above 200 °C, 1,3-butadiene underwent dimerization to form 4-vinyl-1-cyclohexene in 96% yield.

**Key words:** 1,3-butadiene; palladium; *N*-heterocyclic ligand; carboxylation; methyl 3-pentenoate;  $\epsilon$ -caprolactam; biphosphine ligand

己内酰胺是重要的有机化工原料, 主要用于生产尼龙-6 工程塑料和纤维<sup>[1]</sup>。近年来 DSM, Shell, Du Pont 和 BASF 等各大公司以及台湾工业研究院等机构在完善己内酰胺已有生产技术的同时, 开展了以 1,3-丁二烯为起始原料生产己内酰胺的绿色新工艺研究, 在实验室规模取得了一定的进展。其中以 DSM 公司和 Shell 公司联合开发的 Altam 路线最具应用前景<sup>[1]</sup>。该路线的第一步是以 1,3-丁二烯、CO 和甲醇为原料进行羧酯化反应制备 3-戊烯酸甲

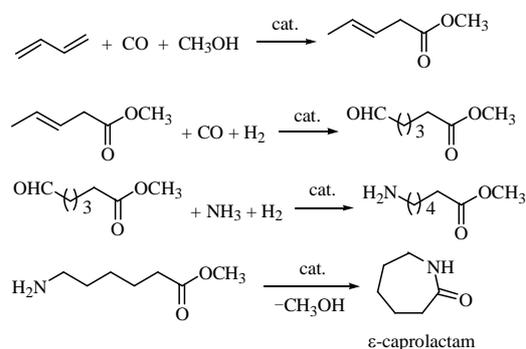
酯, 副产 2-戊烯酸甲酯 (见图式 1); 可后者异构化成 3-戊烯酸甲酯。因此, 实际上它们都是 Altam 路线后续氢甲酰化步骤的中间原料<sup>[2]</sup>, 研究利用 1,3-丁二烯经羧酯化反应来制备 3-戊烯酸甲酯具有重要的理论意义和应用前景。

1990 年以前, 用于 1,3-丁二烯羧酯化反应的催化剂主要是钴羰基化合物; 而之后主要采用 Pd 催化剂<sup>[3]</sup>, 以及 Rh, Ir 催化剂。Tsuji 研究组以 PdCl<sub>2</sub> 为催化剂, 1,3-丁二烯、CO 和乙醇为原料进行反应, 得

收稿日期: 2010-04-29.

联系人: 余正坤. Tel/Fax: (0411)84379227; E-mail: zkyu@dicp.ac.cn

基金来源: 中国科学院领域前沿创新基金 (DICP K2009D04); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2009CB825300).



图式 1 生产己内酰胺的 Altam 工艺路线

Scheme 1. Altam process for production of  $\epsilon$ -caprolactam.

到了 3-戊烯酸乙酯<sup>[4]</sup>. Knifton 等<sup>[5]</sup>系统研究了 Pd 催化的 1,3-丁二烯羧酯化反应, 尽管尝试了多种配体和溶剂, 但得到的始终是以调聚产物 3,8-壬二烯酯为主的混合产物. Pd 或 Rh 催化的 1,3-丁二烯羧基化反应一般在 140 °C 以上进行<sup>[6]</sup>. 在羧酸水溶液中, 使用 Ni 催化剂和 HI 或金属碘盐助剂, 1,3-丁二烯于 60~140 °C 即可发生反应<sup>[7]</sup>. 在含 Rh 催化剂和碘助剂的作用下, 1,3-丁二烯与 CO 及水发生氢羧化反应生成 3-戊烯酸<sup>[8]</sup>. 在  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  与吡啶配合物存在下, 1,3-丁二烯与 CO 及甲醇发生羧酯化反应生成 3-戊烯酸甲酯<sup>[9]</sup>. 以 Pd 为催化剂, 所得 3-戊烯酸甲酯收率较高, 同时还有少量的 4-戊烯酸甲酯和 2-戊烯酸甲酯等生成<sup>[3]</sup>; 但由于 Pd 化合物不利于后续的氢甲酰化过程, 所以催化剂必须回收循环使用. 台湾工业研究院采用乙酸钯和有机双膦配体催化体系, 在 150 °C 和  $p(\text{CO}) = 6.8 \text{ MPa}$  下进行反应, 1,3-丁二烯转化率达 94%, 3-戊烯酸甲酯选择性达 93%<sup>[10]</sup>. 二烯烃或烯炔羧基化反应催化剂主要是 Pd, Rh 或 Ni 等与有机膦配体组成的配合物, 大多仍需卤化物或羧酸作为助催化剂<sup>[11-14]</sup>. 1,3-丁二烯羧酯化反应中催化剂活性除与其中的过渡金属有关外, 还与有机膦配体密切相关. 通常情况下, 单齿膦配体不利于提高戊烯酸/酯选择性, 而多齿膦配体在羧酯化过程中可能会分解. 在醇存在下, 以羧酸作助催化剂时, 两者还会发生副反应生成非活性酯. 本文研究了 Pd 与三齿 *N*-杂环配体或双膦配体组成催化体系催化的 1,3-丁二烯的羧酯化反应.

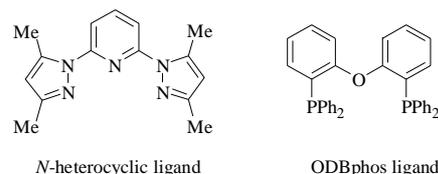
## 1 实验部分

### 1.1 实验方法

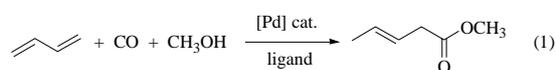
2,6-二甲氧基苯甲酸、对甲基苯甲酸、苯甲酸、乙酸钯、二苯醚、苯甲醚以及所用溶剂等均为分析纯, 其中溶剂干燥后使用; CO 为高纯气体 (> 99.9%). 产物分析在 Agilent 6890 型气相色谱仪上进行, 操作条件为: 进样器 280 °C, 检测器 280 °C; 柱温 50 °C 保持 8 min, 然后以 10 °C/min 进行程序升温, 至 240 °C 保持 20 min;  $\text{N}_2$  0.6 ml/min, 空气 400 ml/min,  $\text{H}_2$  40 ml/min, 分流比 25:1. 气质联用 (GC-MS) 测定在 Finnigan LCQDUO 型系统上进行. GC 操作条件同上; MS 操作条件为 EI (70 eV).  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  核磁共振 (NMR) 分析在 Bruker DRX-400 型核磁共振仪上进行 (四甲基硅烷为内标,  $\text{DMSO-d}_6$  或  $\text{CDCl}_3$  为氘代溶剂).

### 1.2 *N*-杂环配体的合成

*N*-杂环配体 2,6-二(3,5-二甲基吡唑基)吡啶 (见图式 2) 参照文献<sup>[15]</sup>合成.  $\text{N}_2$  气氛下, 在 25 ml Schlenk 反应瓶中依次加入 5% 乙酸钯、10% 三苯基膦、2,6-二溴吡啶 0.47 g (2.0 mmol), 3,5-二甲基吡唑 0.29 g (4.8 mmol),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (5.0 mmol) 和 10 ml 二噁烷, 加热搅拌回流 48 h 后, 冷至室温. 用 10 ml 乙酸乙酯稀释, 经 Celite 过滤、浓缩、硅胶柱层析分离 (冲洗剂: 石油醚: 乙酸乙酯为 10:1), 得到目标产物 2,6-二(3,5-二甲基吡唑基)吡啶 0.307 g, 收率 57.4%.

图式 2 *N*-杂环配体和 ODBphos 配体Scheme 2. *N*-Heterocyclic ligand and ODBphos ligand.

### 1.3 羧酯化反应

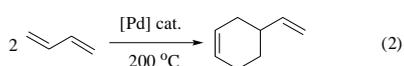


在 250 ml 高压釜中加入乙酸钯 0.27 g (1.2 mmol), 2,2'-二(二苯基膦基)苯醚 (ODBphos) 配体 0.70 g (1.3 mmol), 对甲基苯甲酸 0.65 g (4.8 mmol), 苯甲醚 50 ml, 内标正壬烷 0.590 g, 甲醇 9.92 g (310 mmol), 密封后用  $\text{N}_2$  置换 3 次. 将高压釜置于 -40 °C 冷阱中, 通过恒压量气管向高压釜中充入 6 050 ml (270 mmol) 常压 1,3-丁二烯气体; 然后充入 CO 至初始压力为 6.0 MPa. 将高压釜放入 150 °C 的油

浴中, 搅拌反应 6~7 h.

反应结束后, 将高压釜卸压, 反应混合物经过滤除掉不溶物. 常压下蒸去低沸点物质 (油浴温度为 120 °C). 然后换上 50 cm 长精馏柱, 油浴温度 180 °C, 精馏得到含溶剂苯甲醚的 3-戊烯酸甲酯 (3-MP) 粗产物. 合并 3~4 次反应所得上述粗产物, 重复常压精馏收集 142 °C 馏分得到无色液体. 其中目标产物 3-MP 经与标准样品的气相色谱保留时间对照, 以及气相色谱-质谱测定, 并通过核磁共振谱分析确认, 产物为含微量 2-戊烯酸甲酯 (2-MP) 的 3-MP.

#### 1.4 二聚反应



操作步骤与上类似. 在 250 ml 压力釜中加入 Pd(OAc)<sub>2</sub> (2.7 mmol), ODBphos (2.7 mmol), MeOH (310 mmol), 1,3-丁二烯 (270 mmol), 苯甲醚 (50 ml), 壬烷 (内标) (0.070 g), 苯甲酸 (10.8 mmol), 充入  $p(\text{CO}) = 6.0 \text{ MPa}$  于 200 °C 反应 15 h. 反应结束后卸压, 液相产物经过滤除掉不溶物. 常压蒸去低沸点物质 (油浴温度约 120 °C). 然后换上 50 cm 长精馏柱, 油浴温度 180 °C, 精馏得到含苯甲醚的 4-乙基-1-环己烯粗产物. 合并 3~4 次反应所得上述粗产物, 重复常压精馏收集 126~127 °C 馏分得到含量 >96% 的 4-乙基-1-环己烯. 产物经与标准样品气相色谱保留时间对照以及气相色谱-质谱测定, 并通过核磁共振谱分析确认, 产物为 4-乙基-1-环己烯.

## 2 结果与讨论

### 2.1 含 *N*-杂环有机配体-Pd 催化体系

含 *N*-杂环有机配体一般属于硬碱范畴, 而 Pd 化合物一般属于软酸范畴, 两者所形成的配合物在热力学上不太稳定, 其催化性能一般较差. 但含三齿 *N*-杂环配体的过渡金属配合物也可具有较高的热稳定性, 可用作一些重要反应的催化剂<sup>[16-18]</sup>. 我们合成了“pincer”型含 *N*-杂环配体 2,6-二(3,5-二甲基吡啶基)吡啶及其 Ru(II) 配合物催化剂, 首次用于酮氢转移反应, 表现出较高的催化活性<sup>[15]</sup>. 因此, 本文考察了 2,6-二(3,5-二甲基吡啶基)吡啶/乙酸钯体系催化 1,3-丁二烯的羧酯化反应性能.

#### 2.1.1 反应温度与压力的影响

以 0.17% Pd(OAc)<sub>2</sub> 为催化剂前体进行 1,3-丁二

烯羧酯化反应, 表 1 为温度和压力对反应性能的影响. 可以看出, 随着温度的升高, 1,3-丁二烯转化率逐渐升高, 3-MP 选择性变化不大, 而 2-MP 选择性明显升高. 这是因为 3-MP 可异构化生成热力学上更稳定的 2-MP. 当在 150 °C 反应时, 1,3-丁二烯转化率最高. 这同多数专利报道的结果一致. 进一步升高温度, 3-MP 收率急剧降低, 二聚副产物显著增加. 因此, 反应适宜温度为 150 °C. 另外, CO 初始压力对羧酯化反应性能的影响也很大. 当 CO 初压从 4.0 MPa 升至 5.0 MPa 时, 1,3-丁二烯转化率从 27.9% 升至 47.8%; 当 CO 初始压力超过 6.0 MPa 时, 1,3-丁二烯转化率随压力变化很小. 综合来看, CO 初始压力为 6.0 MPa 较为合适. 还可以看出, CO 初始压力为 6.0 MPa 较为合适. 还可以看出, 1,3-丁二烯转化率随反应时间的延长而有所升高, 但 3-MP 的选择性明显降低. 这可能是由于 1,3-丁二烯二聚及其与醇之间副反应加剧所致<sup>[19,20]</sup>. 因此, 反应时间为 6 h 时较适宜.

表 1 温度与压力对钯/*N*-杂环催化 1,3-丁二烯羧酯化反应的影响

Table 1 The effects of temperature and CO pressure on the carboxylation of 1,3-butadiene catalyzed by Pd/*N*-heterocyclic ligand

$\theta/^\circ\text{C}$	$p_0(\text{CO})/\text{MPa}$	$t/\text{h}$	Conversion (%)	Selectivity (%)		TON
				3-MP	2-MP	
130	6.0	6	30.6	89.1	4.0	176
140	6.0	6	49.0	89.4	8.0	282
150	6.0	6	54.4	88.6	8.3	313
150	4.0	6	27.9	89.7	9.0	160
150	5.0	6	47.8	92.6	3.4	275
150	7.0	6	54.5	84.4	8.1	313
150	6.0	5	47.1	90.5	8.4	271
150	6.0	7	59.2	84.3	8.5	340

Reaction conditions: Pd(OAc)<sub>2</sub> 0.1 mmol, 2,6-bis(3,5-dimethyl-pyridol-1-yl)pyridine 0.3 mmol, diphenylether 20 ml, 1,3-butadiene 57.5 mmol, CH<sub>3</sub>OH 86.3 mmol, *n*-nonane (internal standard) 0.099 g. MP—methyl pentenoate.

#### 2.1.2 催化剂浓度和配体/Pd 摩尔比的影响

表 2 为催化剂浓度和配体/Pd 摩尔比对 1,3-丁二烯羧酯化反应的影响. 由表可见, 当催化剂浓度为 0.001 mol/L 时, 1,3-丁二烯转化率只有 13.1%. 随着催化剂浓度的增加, 催化活性明显升高. 升至 0.010 mol/L 时, 1,3-丁二烯转化率为 78.8%, 3-MP 选择性达 92.2%. 还可以看出, 当配体/Pd 摩尔比为 6 (尤其为 1) 时, 1,3-丁二烯转化率较低. 因此, *N*-杂环配体/Pd 适宜的摩尔比为 3.

表 2 催化剂浓度和配体/Pd 摩尔比对 1,3-丁二烯羧酯化反应的影响

Table 2 The effects of catalyst concentration and ligand/Pd molar ratios on the carboxylation of 1,3-butadiene

Catalyst (mol/L)	Ligand/Pd molar ratio	Conversion (%)	Selectivity (%)		TON
			3-MP	2-MP	
0.001	3	13.1	93.7	4.3	377
0.005	3	54.4	88.6	8.3	313
0.010	3	78.8	92.2	5.7	226
0.005	1	40.1	98.1	0.2	230
0.005	6	53.4	90.2	5.8	307

Reaction conditions: Pd(OAc)<sub>2</sub> 0.02–0.2 mmol, diphenylether 20 ml, 1,3-butadiene 57.5 mmol, CH<sub>3</sub>OH 86.3 mmol, *n*-nonane 0.099 g, *p*<sub>0</sub>(CO) = 6.0 MPa, 150 °C, 6 h. Ligand—*N*-heterocyclic ligand.

## 2.2 含 2,2'-二(二苯基膦基)苯醚配体催化体系

综上所述, 含 *N*-杂环有机配体的 Pd 催化体系表现出中等的催化性能, 1,3-丁二烯转化率偏低. 这可能是由于以 *N*-杂环化合物为配体不合适, 且反应条件也未优化. 基于此, 本文选用一种双膦配体, 即 2,2'-二(二苯基膦基)苯醚 (ODBphos), 并优化反应条件, 同时将 1,3-丁二烯和 Pd(OAc)<sub>2</sub> 用量分别增至 240 mmol 和 0.5%, 反应结果列于表 3.

表 3 温度与压力对 Pd/ODBphos 催化 1,3-丁二烯羧酯化反应的影响

Table 3 The effects of temperature and CO pressure on the carboxylation of 1,3-butadiene catalyzed by Pd/ODBphos ligand

$\theta/^\circ\text{C}$	<i>p</i> <sub>0</sub> (CO)/ MPa	<i>t</i> /h	Conversion (%)	Selectivity (%)		TON
				3-MP	2-MP	
140	5.0	3	31.7	92.0	3.3	63
150	5.0	3	46.9	91.3	3.8	94
160	5.0	3	51.1	74.6	9.7	102
150	6.0	3	48.4	91.8	4.1	97
150	7.0	3	50.6	80.5	2.2	101
150	6.0	5	58.8	88.6	5.2	118
150	6.0	7	63.4	90.7	3.8	127
150	6.0	9	64.9	86.1	3.8	130

Reaction conditions: Pd(OAc)<sub>2</sub> 1.2 mmol, ODBphos 2.4 mmol, 2,6-dimethylbenzoic acid 8.4 mmol, anisole 50 ml, 1,3-butadiene 240 mmol, CH<sub>3</sub>OH 360 mmol, *n*-nonane 0.590 g.

### 2.2.1 反应温度与压力的影响

由表 3 可见, 反应温度对 1,3-丁二烯羧酯化反应的影响较大, 1,3-丁二烯转化率随温度升高而升高. 升至 160 °C 时, 3-MP 选择性显著下降, 这是由于生成了大量的二聚副产物; 而 2-MP 选择性的升高是由于其热力学上更稳定. 可见, 较佳的反应温度为 150 °C. 当 CO 初始压力大于 5.0 MPa 时, 催化反应受 CO 压力的影响较小; 当 CO 压力为 7.0

MPa 时, 3-MP 选择性下降, 这是由于二聚副产物的量增加的缘故. 综合考虑, CO 初压为 6.0 MPa 较为合适. 另外, 3-MP 的收率随反应时间的延长而升高得越来越慢. 当反应 7 h 时, TON 达最大值, 3-MP 选择性达 90.7%. 继续延长反应时间, 二聚副产物的量有所增加.

### 2.2.2 催化剂浓度与 ODBphos 配体/钯摩尔比的影响

表 4 为催化剂浓度和 ODBphos/Pd 摩尔比对 1,3-丁二烯羧酯化反应的影响. 可以看出, 当催化剂浓度为 0.010 mol/L 时, 1,3-丁二烯转化率达 72.2%. 当催化剂浓度降至 0.0025 或 0.005 mol/L 时, TON 值分别为 787 和 609, 但 1,3-丁二烯转化率低. 另外, 当 ODBphos/Pd 摩尔比大于 1 时, 1,3-丁二烯转化率升高的幅度不大, 同时考虑到配体价格较贵, ODBphos/Pd 摩尔比为 1.0 较为合适.

表 4 催化剂浓度与 ODBphos/Pd 摩尔比对 1,3-丁二烯羧酯化反应的影响

Table 4 The effects of catalyst concentration and ODBphos/Pd molar ratios on the carboxylation of 1,3-butadiene

Catalyst (mol/L)	Ligand/Pd molar ratio	Conversion (%)	Selectivity (%)		TON
			3-MP	2-MP	
0.0025	2	41.0	91.3	4.4	787
0.005	2	63.4	90.7	3.8	609
0.010	2	72.2	91.5	4.2	346
0.024	1	63.2	92.2	3.9	126
0.024	2	63.4	90.9	3.8	127
0.024	4	65.0	91.1	3.3	130

Reaction conditions: Pd(OAc)<sub>2</sub> 0.125–1.2 mmol, 2,6-dimethylbenzoic acid 8.4 mmol, anisole 50 ml, 1,3-butadiene 240 mmol, CH<sub>3</sub>OH 360 mmol, *n*-nonane 0.590 g, *p*<sub>0</sub>(CO) = 6.0 MPa, 150 °C, 7 h.

Ligand—ODBphos ligand.

### 2.2.3 酸助剂/Pd 摩尔比和甲醇用量的影响

表 5 为酸助剂/Pd 摩尔比和甲醇用量对 1,3-丁二烯羧酯化反应的影响. 由表可见, 以对甲基苯甲酸为酸助剂时, 1,3-丁二烯转化率明显升高. 一般空间位阻大的酸助剂有利于提高 1,3-丁二烯转化率, 同时可抑制它与甲醇的酯化反应. Beller 等<sup>[11]</sup>在研究 Pd 催化的 1,3-丁二烯羧酯化反应机理时发现, 在反应过程中形成了烯丙基 Pd 阳离子配合物, 而戊烯酸甲酯的收率很大程度上取决于反离子的类型和配体结构. 对甲基苯甲酸负离子在本催化体系中可能有利于形成催化活性物种. 还可以看出, 较优的酸助剂/Pd 摩尔比为 4. 另外, 当 MeOH/BDE 摩尔比

表 5 有机酸助剂和甲醇用量对 1,3-丁二烯羧酯化反应的影响

Table 5 The effects of acid additive and methanol amount on the carboxylation of 1,3-butadiene

Acid	Acid/Pd molar ratio	MeOH/BDE molar ratio	Conversion (%)	Selectivity (%)		TON
				3-MP	2-MP	
a	4	1.5	65.8	91.1	5.6	132
b	4	1.5	89.2	90.8	4.2	178
b	7	1.5	88.7	90.5	3.3	177
b	4	1.1	90.4	91.6	4.3	181
b	4	1.9	91.3	88.0	4.1	183

Reaction conditions: Pd(OAc)<sub>2</sub> 1.2 mmol, ODBphos 1.0 equiv, anisole 50 ml, CH<sub>3</sub>OH 360 mmol, *n*-nonane 0.590 g, *p*<sub>0</sub>(CO) = 6.0 MPa, 150 °C, 7 h. BDE—1,3-butadiene; a—2,6-dimethylbenzoic acid; b—*p*-methylbenzoic acid.

大于 1.1 时, 3-MP 选择性略有下降, 2-MP 选择性几乎不变. 因此, 综合考虑, 羧酯化反应中取甲醇/1,3-丁二烯摩尔比为 1.1.

### 2.2.4 优化条件下合成 3-戊烯酸甲酯

由上可见, 当酸/Pd 为 4, 甲醇/1,3-丁二烯为 1.1 时, 反应结果最优. 羧酯化反应 7 h 后, 转化率达 90.4%, 3-MP 选择性为 91.6%, TON 值为 181. 这与目前文献报道的最好结果相当<sup>[10]</sup>. 为了进一步提高 1,3-丁二烯转化率, 适当延长反应时间, 但可能生成更多热力学上更稳定的 2-MP. 当反应物料为 ODBphos 配体 1.43 g (2.7 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> 0.6 g (2.7 mmol), MeOH 10.0 g (310 mmol), 1,3-丁二烯 14.58 g (270 mmol), 苯甲醚 50 ml 和对甲基苯甲酸 1.47 g (10.8 mmol) 时, 在 CO 初压 6.0 MPa, 150 °C 反应 12 h 后, 1,3-丁二烯转化率 >99%, 3-MP 选择性 71%, 2-MP 选择性 27%, TON 为 99. 在实际应用中由于催化剂和未转化原料可以循环使用, 没有必要延长反应时间.

### 2.3 1,3-丁二烯二聚反应

在 1,3-丁二烯羧酯化反应中, 随着温度的升高, 3-MP 选择性逐渐升高, 尤其是 2-MP 选择性升高更甚, 这是因为 2-MP 在热力学上更稳定. 然而, 在类似反应条件下, 如果反应温度超过 150 °C, 则开始伴随有大量二聚产物生成, 因而 3-MP 选择性更低. 当在 200 °C 以上反应时, 1,3-丁二烯几乎完全转化, 二聚产物 4-乙烯基-1-环己烯选择性达 96% 以上. 后

者可脱氢转化为重要石化原料苯乙烯, 也可氧化转化为重要化工原料 4-乙烯基-1,2-环己烯环氧化物.

## 3 结论

由乙酸钯、双齿膦配体 2,2'-二(二苯基膦基)苯醚和有机酸助剂对甲基苯甲酸所构成的催化剂体系对 1,3-丁二烯羧酯化反应具有较高的催化活性, 与文献报道的最好的催化效率和活性相当. 适宜的反应条件为 150 °C, CO 初始压力 6.0 MPa, 反应 7 h. 低于 150 °C 时反应慢; 高于 150 °C 反应时, 容易生成 1,3-丁二烯的二聚产物, 在 200 °C 以上主要生成二聚产物 4-乙烯基-1-环己烯.

## 参 考 文 献

- 1 崔小明. 精细化工原料及中间体 (Cui X M. *Fine Chem Interm*), 2006, (11): 23
- 2 李显明, 丁云杰, 焦桂平, 李经纬, 严丽, 朱何俊. 催化学报 (Li X M, Ding Y J, Jiao G P, Li J W, Yan L, Zhu H J. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 1193
- 3 Eastham G R, Waugh M, Fanjul S T, Pringle P. WO 2010 001 174. 2010
- 4 Hosaka S, Tsuji J. *Tetrahedron*, 1971, **27**: 3821
- 5 Knifton J F. *J Catal*, 1979, **60**: 27
- 6 Agterberg F P W, Sielcken O E, D'amore M B, Bruner H S. US 5 672 732. 1997
- 7 伯克 P M (Burke P M). CN 1 259 510. 2000
- 8 Bruner H S. US 6 133 477. 2000
- 9 Patois C, Perron R. US 5 763 655. 1998
- 10 Tsai J C, Liu C B, Huang J H, Wang B P, Chang W S. US 6 010 975. 2000
- 11 Beller M, Krotz A, Baumann W. *Adv Synth Catal*, 2002, **344**: 517
- 12 Protzmann G, Luft G. *Appl Catal A*, 1998, **172**: 159
- 13 Jin J J, Knifton J F. *Catal Lett*, 1996, **37**: 199
- 14 Aguirre P A, Lagos C A, Moya S A, Zuniga C, Vera-Oyarce C, Sola E, Peris G, Bayon J C. *Dalton Trans*, 2007, **46**: 5419
- 15 Sun X J, Yu Z K, Wu S Z, Xiao W J. *Organometallics*, 2005, **24**: 2959
- 16 Parsons A T, Johnson J S. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**: 3122
- 17 Manuel T D, Rohde J U. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**: 15582
- 18 Guo Z Q, Chan M C W. *Chem Eur J*, 2009, **15**: 12585
- 19 Aouf C, El Abed D, Giorgi M, Santelli M. *Tetrahedron*, 2009, **65**: 5563
- 20 Bailey M, Check C E, Gilbert T M. *Organometallics*, 2009, **28**: 787