

新型双膦配体的合成及其在 2-丁烯氢甲酰化反应中的应用

张林, 李春, 付海燕, 袁茂林, 李瑞祥, 陈华

四川大学化学学院有机金属络合催化研究所绿色化学与技术教育部重点实验室, 四川成都 610064

摘要: 合成了以联苯为骨架, 以吲哚为取代基的双膦配体, 并研究了该配体与 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 原位生成的催化剂在 2-丁烯氢甲酰化反应中的催化性能. 考察了膦/铑比、反应温度、反应压力以及 2-丁烯与 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 摩尔比等因素对反应活性及区域选择性的影响. 结果表明, 在 60 °C 反应时, 醛的正异比高达 28.5; 当压力为 2.0 MPa 时, 反应 TOF 值可达 660 h^{-1} .

关键词: 氢甲酰化; 2-丁烯; 双膦配体; 铑; 吲哚

中图分类号: O643 文献标识码: A

Synthesis of a New Biphosphorus Ligand and Its Application in Hydroformylation of 2-Butene

ZHANG Lin, LI Chun, FU Haiyan, YUAN Maolin, LI Ruixiang, CHEN Hua*

Key Laboratory of Green Chemistry and Technology of Ministry of Education, Institute of Homogeneous Catalysis, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, Sichuan, China

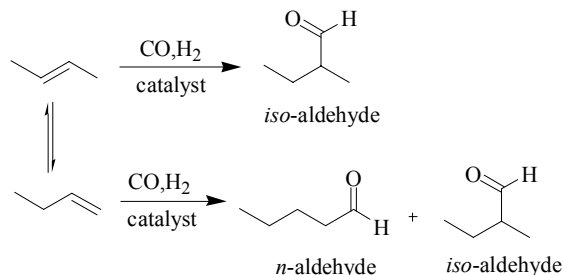
Abstract: A new biphosphorus ligand has been developed and applied in the rhodium-catalyzed regioselective hydroformylation of 2-butene. The effects of ligand/Rh ratio, reaction temperature, reaction pressure, and substrate/catalyst molar ratio were investigated. High activity and regioselectivity were achieved. The *n*-aldehyde/*iso*-aldehyde ratio of about 28.5 was obtained at 60 °C, and the TOF increased to 660 h^{-1} at the pressure of 2.0 MPa.

Key words: hydroformylation; 2-butene; biphosphorus ligand; rhodium; indole

烯炔氢甲酰化反应是指过渡金属配合物催化烯炔与合成气转化成醛的反应, 它是工业上合成醛的重要方法^[1]. 反应生成的醛可进一步加工成醇、羧酸及其酯等, 广泛用作增塑剂、表面活性剂、香料及有机合成的中间体. 各种烯炔, 如 α -烯炔、 β -烯炔、1, 5-戊二烯^[2]和不饱和脂肪酸^[3]等均可进行氢甲酰化反应生成相应的醛. 一种被称为“Raffinate-II”的原料, 备受人们青睐 (其主要成分为 1-丁烯 (50%~65%), 2-丁烯及丁烷). 以“Raffinate-II”为原料进行氢甲酰化反应生成戊醛, 再经缩合加氢氧化, 合成的醇^[4]和酸均是附加值较高的精细化学品及药物中间体. 因此, 以“Raffinate-II”为原料合成戊醛具有广阔前景. 但是, 由于 2-丁烯氢甲酰化反应的活性及区域选择性不高 (见图式 1), 使得“Raffinate-II”资源利用受

到限制. 同时, 中间烯炔的氢甲酰化反应也是该领域具有挑战性的课题. 所以深入研究 2-丁烯的氢甲酰化反应具有重要的理论意义和良好的应用前景.

要使正戊醛成为 2-丁烯氢甲酰化反应的主要产物, 2-丁烯必须先异构成 1-丁烯, 且要求烯炔异构速



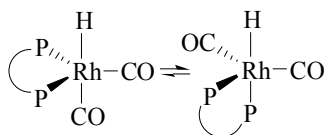
图式 1 2-丁烯的氢甲酰化反应

Scheme 1. Hydroformylation of 2-butene.

收稿日期: 2010-08-30. 接收日期: 2010-10-14.

联系人: 陈华. Tel/ Fax: (028)85412904; E-mail: scuhchen@163.com

率一定要快于其氢甲酰化反应速率, 端烯烃氢甲酰化反应速率也要快于内烯烃. 羰基 Co 催化剂对内烯烃和端烯烃具有相似的催化活性, 且反应条件苛刻. 目前, 研究最多的是用膦配体修饰的 Rh 催化剂, 它活性高, 更容易使端烯烃转化成直链醛. 不同类型的膦配体对 Rh 催化剂性能的影响也很大, 其中双膦配体中的两个 P 原子可同时或分别与中心 Rh 原子配位, 避免了使用大量的单膦配体以提高直链醛选择性^[5]. 另外, 双膦配体的自然咬角^[6](衡量配体的立体效应) 大小将影响 Rh 催化上烯烃氢甲酰化反应中正/异构醛的选择性. 咬角较大的双膦配体能和 Rh 形成具有稳定 ee 结构的活性中间体(见图式 2), 有利于直链醛的生成^[7].



图式 2 铑三角双锥配合物中 ee-ae 构型的平衡

Scheme 2. Equilibrium of ee-ae configurations in rhodium trigonal bipyramidal complexes.

van der Vlugt 等^[8]合成了一系列以氧杂蒽为骨架的磷氧双膦配体, 该配体咬角较大, 可与金属 Rh 形成具有 ee 构型的活性中间体. 在 2-丁烯氢甲酰化反应中, 表现出较高的烯烃异构化及氢甲酰化活性, 且直链醛选择性高于 62.0%. Jackstell 等^[9]合成了分别以苯、苯酚和吡咯为取代基团的单膦配体, 并用于 2-戊烯氢甲酰化反应. 结果表明, 较强的 π -电子接受能力有利于烯烃双键异构成 1-戊烯, 从而有利于提高直链醛选择性. Klein 等^[10]研究了一系列 F 原子取代的 NAPHOS 衍生物在 2-丁烯氢甲酰化反应中的催化性能. 发现 F 原子的存在降低了 P 原子的电子

密度, 从而增加了膦配体的 π -电子接受能力. Yan 等^[11]合成了以联苯酚为骨架, 以吡咯为取代基的双膦配体, 并将其用于 2-辛烯及 2-己烯的氢甲酰化反应中, 表现出较高的活性和直链醛选择性. 可见, 具有较大咬角和较强 π -电子接受能力的双膦配体可有效促进内烯烃的异构化, 提高内烯烃氢甲酰化反应的活性及区域选择性.

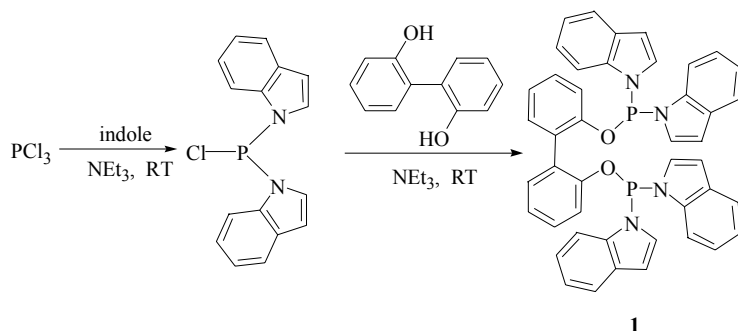
本文以联苯酚、吡咯和三氯化磷为原料, 采用一种简易方法合成了具有一定的咬角和 π -电子接受能力的双膦配体 **1** (见图式 3), 并考察它与 Rh(acac)-(CO)₂ 原位形成的催化剂在 2-丁烯氢甲酰化反应的催化性能, 系统研究了膦/铑比、反应温度、反应压力以及底物与催化剂摩尔比等对反应性能的影响.

1 实验部分

1.1 2,2'-二(二(1-吡咯基)膦氧)-1,1'-联苯配体的合成与表征

实验所涉及的操作均在水无氧条件下进行, 溶剂均经无水无氧处理.

在 N₂ 保护下, 于 100 ml 三口烧瓶中分别加入四氢呋喃 (THF, 10 ml) 和三氯化磷 (0.9 ml, 0.01 mol, 成都市科龙化工试剂厂, 重蒸), 于 0 °C 通过恒压滴液漏斗滴加吡咯 (2.34 g, 0.02 mol, 化学纯, 上海双香厂) 和三乙胺 (10 ml, 0.06 mol, 天津市博迪化工有限公司, 99.0%) 的 THF 溶液. 滴加完后, 缓慢升至室温, 继续搅拌 6 h. 然后冷至室温, 从恒压滴液漏斗中滴加 2,2'-二羟基-1,1'-联苯 (0.93 g, 5.0 mmol, Alfa Aesar, 99%) 溶于 20 ml 的 THF 配成的溶液. 在 0 °C 搅拌, 滴加完后缓慢升至室温, 继续搅拌 6 h. 停止反应, 抽滤除去沉淀. 母液浓缩后, 通过柱色谱分离得到产物配体 **1** (吸附剂: 硅胶 (300~400 目); 洗脱剂:



图式 3 配体 1 的合成路线

Scheme 3. Synthesis route of ligand 1.

石油醚:二氯甲烷 = 3:1), 产率 54%, 产物为白色粉末. 2,2'-二(二(1-吡啶基)膦氧)-1,1'-联苯配体的合成路线示于图式 3.

核磁共振谱 (^1H , ^{31}P , ^{13}C) 在 Bruker AVANCE-400 型核磁共振仪上测定, TMS 为内标. ^{31}P NMR (162.0MHz, CDCl_3): $\delta = 104.3$; ^1H NMR (400.1MHz, CDCl_3): $\delta = 6.47(\text{d}, J = 3.2\text{Hz}, 4\text{H}), 6.76(\text{d}, J = 8.0\text{Hz}, 2\text{H}), 6.98(\text{t}, J = 7.8\text{Hz}, 4\text{H}), 7.07\sim 7.01(\text{m}, 4\text{H}), 7.09(\text{t}, J = 4.2\text{Hz}, 2\text{H}), 7.11(\text{t}, J = 3.4\text{Hz}, 4\text{H}), 7.13(\text{d}, J = 3.2\text{Hz}, 2\text{H}), 7.24(\text{d}, J = 7.6\text{Hz}, 2\text{H}), 7.30(\text{d}, J = 8.4\text{Hz}, 4\text{H}), 7.54(\text{d}, J = 8.0\text{Hz}, 4\text{H})$; ^{13}C NMR(100.6MHz, CDCl_3): $\delta = 107.4, 111.8(\text{d}, J_{\text{PC}} = 13.1\text{Hz}), 119.3(\text{d}, J_{\text{PC}} = 13.1\text{Hz}), 120.9, 121.5, 122.9, 124.6, 126.4, 129.6, 130.0, 130.9, 131.6, 138.3(\text{d}, J_{\text{PC}} = 17.1\text{Hz}), 151.1(\text{d}, J_{\text{PC}} = 12.1\text{Hz})$. 高分辨质谱在 Bruker MS Bio TOF-Q 型高分辨质谱仪上测定, CH_3OH 作溶剂. ESI-HRMS m/z : 749.7963/749.1638 $[\text{M}+\text{K}]^+(\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{K})$.

1.2 2-丁烯氢甲酰化反应

依次将 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (参照文献[12,13]制备)、配体 1、内标癸烷和溶剂甲苯加入 60 ml 高压釜中, 用 Schlenk 管进行无水无氧置换. 抽真空后, 将高压釜冷至 $-20\text{ }^\circ\text{C}$, 在低温下收集 2-丁烯(山东环日集团有限公司). 将反应釜温度升至 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 充入合成气(50% H_2 (99.99%)-50% CO (99.9%)) 至所需压力, 快速升至反应温度并开始计时. 反应结束后, 将高压釜迅速冷却, 取出溶液, 在 GC-6890 型气相色谱仪上分析产物, EC-WAX 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm), FID 检测器, 分析结果按内标法计算.

2 结果与讨论

2.1 配体/Rh(L/Rh) 摩尔比的影响

表 1 为 L/Rh 摩尔比对 2-丁烯氢甲酰化反应活性和区域选择性的影响. 可以看出, 随着 L/Rh 比的增大, 直链醛选择性逐渐升高, 而 TOF 值先上升后下降. 当 L/Rh 比从 6 增大到 8 时, 直链醛与支链醛的摩尔比 (n/i) 由 1.7 增至 8.3. 较高的膦配体浓度增加 P 原子与金属 Rh 的配位机会, 形成双齿膦配位的具有一定咬角的活性中间体, 从而提高反应活性和正构醛选择性^[14]. 但当 L/Rh 比从 6 增至 8 时, TOF 值开始下降. 这可能是由于过高的膦配体浓度导致产生不具催化活性的配位饱和的 Rh 配合物. 同时, 因其稳定性增加, 使得配体难以解离, 而不能

表 1 L/Rh 摩尔比对 2-丁烯氢甲酰化反应的影响

Table 1 Effect of molar ratio of Ligand (L) to Rh on 2-butene hydroformylation

Entry	S/C	L/Rh	Aldehyde yield (%)	n/i	TOF (h^{-1})
1	3352	3	25.4	1.1	425.5
2	3816	5	28.3	1.7	540.0
3	4161	6	26.9	1.7	558.8
4	4096	8	21.0	8.3	430.4
5	4149	10	20.7	9.0	429.7

Reaction conditions: $100\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 3.0\text{ MPa}$, $n(\text{CO})/n(\text{H}_2) = 1$, $[\text{Rh}] = 4.5 \times 10^{-3}\text{ mmol}$, 2 h, toluene 1 ml; decane as the internal standard.

S/C—Molar ratio of substrate/catalyst; n/i —Molar ratio of linear to branched aldehyde; TOF—Turnover frequency defined as the moles of aldehyde produced per mole of Rh per hour.

为 2-丁烯提供配位空位, 因而氢甲酰化反应活性降低. 总体而言, 当 L/Rh 比为 8 时反应活性和直链醛的选择性较高. 因此, 下文催化剂 L/Rh 比均选为 8.

2.2 反应温度的影响

表 2 为反应温度对 2-丁烯氢甲酰化反应的影响. 由表可见, 当反应温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时, n/i 比高达 28.5; 但随着温度的升高, n/i 逐渐下降(至 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 时, n/i 比降至 3.8). 尽管在温度较低时 n/i 值较高, 但活性较低. 当温度由 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 反应 TOF 值由 142.7 h^{-1} 增至 611.5 h^{-1} ; 当继续升至 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 时, TOF 值反而下降. 这可能是由于温度较高使得配体与金属形成的配合物稳定性降低, 易分解失活, 从而导致催化剂活性降低^[14]. 综合考虑, 以下实验反应温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$.

表 2 反应温度对 2-丁烯氢甲酰化反应的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on 2-butene hydroformylation

Entry	S/C	Temperature ($^\circ\text{C}$)	Aldehyde yield (%)	n/i	TOF (h^{-1})
1	3806	60	7.5	28.5	142.7
2	3843	80	11.5	12.3	221.0
3	4096	100	21.0	8.3	430.4
4	4480	120	27.3	6.3	611.5
5	4063	140	19.3	3.8	392.0

The reaction conditions are the same as in Table 1 but L/Rh = 8.

2.3 反应压力的影响

表 3 为反应压力对 2-丁烯氢甲酰化反应的影响. 由表可见, 当合成气压力从 2.0 MPa 增至 5.0 MPa 时, 反应的 TOF 值从 660.0 h^{-1} 逐渐下降至 $378.3.2\text{ h}^{-1}$; n/i 值从 3.0 MPa 时的 8.3 降低到 5.0 MPa 时的 6.0. 一般地, 反应压力增加, 氢甲酰化反应速率加快, 而 n/i 值下降. 为此, 我们多次进行重

表 3 反应压力对 2-丁烯氢甲酰化反应的影响

Table 3 Effect of reaction pressure on 2-butene hydroformylation

Entry	S/C	p /(MPa)	Aldehyde yield (%)	n/i	TOF (h^{-1})
1	3961	2.0	33.3	6.4	660.0
2	4096	3.0	21.0	8.3	430.4
3	3903	4.0	20.4	7.7	398.1
4	4068	5.0	18.6	6.0	378.3

The reaction conditions are the same as in Table 1 but L/Rh = 8.

复实验,发现 TOF 值仍随压力的降低而降低.其具体原因有待进一步研究.

2.4 底物/催化剂摩尔比的影响

表 4 为 S/C 比对 2-丁烯氢甲酰化反应的影响.由表可见,随着 S/C 值的增大,TOF 值逐渐增大,但 n/i 值有所减小.由此可见,催化剂相对浓度的增大可提高反应区域选择性但反应速率下降.相对于催化剂而言,底物浓度低,生成的产物少,故 TOF 降低.另一方面,反应底物少,配位分子就少,因而在催化循环中烷基 Rh 配合物停留的时间较长,有利于支链烷基 Rh 配合物异构成直链烷基 Rh 配合物,因而 n/i 值升高.

表 4 S/C 比对 2-丁烯氢甲酰化反应的影响

Table 4 Effect of S/C on 2-butene hydroformylation

Entry	S/C	Time (h)	Rh (μmol)	n/i	TOF (h^{-1})
1	1762	2	13.5	8.5	258.3
2	4096	2	4.5	8.3	430.4
3	9540	2	4.5	7.5	610.5

The reaction conditions are the same as in Table 1 but L/Rh = 8.

3 结论

以三氯化磷、吡啶和联苯酚为原料,在三乙胺存在下合成了新型的双膦配体 2,2'-二(二(1-吡啶基)

膦氧)-1,1'-联苯,并以 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 为催化剂前体,用于 2-丁烯氢甲酰化反应.在 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 3.0 MPa 和 L/Rh = 8 的条件下,反应的 n/i 值高达 28.5; 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 2.0 MPa, 相同 L/Rh 比条件下,TOF 值可达 660.0 h^{-1} . 通过合成较大咬角及强 π -电子接受能力的双膦配体对提高 Rh 配合物催化 2-丁烯氢甲酰化反应的活性和区域选择性具有明显的作用.

参 考 文 献

- Cornils B, Herrmann W A. *J Catal*, 2003, **216**: 23
- Yu S C, Chi Y M, Zhang X W, Dai L Y, Zhang X M. *Tetrahedron Lett*, 2009, **50**: 5575
- Williams D B G, Ajam M, Ranwell A. *Organometallics*, 2007, **26**: 4692
- 蒋福宏, 韩非, 周玉成, 黎耀忠, 李贤均. 精细石油化工进展 (Jiang F H, Han F, Zhou Y Ch, Li Y Zh, Li X J. *Adv Fine Petrochem*), 2004, **5**: 35
- 刘雯静, 袁茂林, 付海燕, 李瑞祥, 陈华. 催化学报 (Liu W J, Yuan M L, Fu H Y, Li R X, Chen H. *Chin J Catal*), 2009, **6**: 577
- Casey C P, Petrovich L M. *J Am Chem Soc*, 1995, **117**: 6007
- van der Veen L A, Keeven P H, Schoemaker G C, Reek J N H, Kamer P C J, van Leeuwen P W N M, Lutz M, Spek A L. *Organometallics*, 2000, **19**: 872
- van der Vlugt J I, Sablong R, Magusin P C M M, Mills A M, Spek A L, Vogt D. *Organometallics*, 2004, **23**: 3177
- Jackstell R, Klein H, Beller M, Wiese K D, Röttger D. *Eur J Org Chem*, 2001: 3871
- Klein H, Jackstell R, Wiese K D, Borgmann C, Beller M. *Angew Chem, Int Ed*, 2001, **40**: 18
- Yan Y J, Zhang X W, Zhang X M. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**: 16058
- Mccleverty J A, Wilkinson G, Lipson L G, Maddox M L, Kaesz H D. *Inorg Synth*, 1966, **8**: 211
- Bonati F, Wilkinson G. *J Chem Soc*, 1964: 3156
- van Leeuwen P W N M, Claver C. *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*. Netherlands: Academic Press, 2000. 63