

膦配体修饰的 Rh/SiO₂ 用于 3-戊烯酸甲酯氢甲酰化反应

李显明^{1,3}, 丁云杰^{2,3}, 焦桂平^{1,3}, 李经纬^{1,3}, 严 丽¹, 朱何俊¹

(1 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023;

2 中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023;

3 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 制备了膦配体修饰的 Rh/SiO₂ 多相催化剂(L-Rh/SiO₂), 该催化剂在内烯烃氢甲酰化制备正构醛反应中表现出了高活性和高区域选择性, 而且在高压釜反应器中可以通过简单的过滤与产物分离. 通过使用不同的单齿和螯合双齿膦配体考察了配体的电子及空间效应对 L-Rh/SiO₂ 催化剂催化性能的影响.

关键词: 氢甲酰化; 多相催化剂; 内烯烃; 电子效应; 空间效应

中图分类号: O643

文献标识码: A

氢甲酰化反应是化工行业的重要反应之一^[1]. 正构醛因其较大的后续加工潜能而成为大多数氢甲酰化反应的目标产物, 近年来氢甲酰化反应研究的一个重要领域就是将内烯烃经选择性氢甲酰化反应生成正构醛^[2-4]. 这使我们可采用廉价的内烯烃作为原料, 且省去了异构化步骤^[5]. 例如在丁二烯制备己内酰胺的反应路线^[6,7]中包括由 3-戊烯酸甲酯(M3P)氢甲酰化制备 5-甲酰基戊酸甲酯(5FMP). 由内烯烃经氢甲酰化反应制备正构醛要求所用催化剂必须满足两个条件: 一是必须能将内烯烃快速地异构化为端位烯烃; 二是催化剂对端位烯烃的氢甲酰化活性要高于对内烯烃的活性^[5].

均相催化反应条件温和, 催化效率高, 但催化剂分离困难^[8]. 多相催化的催化剂分离容易, 但催化性能相对较差^[9,10]. 我们在前期研究中制备了一种三苯基膦(PPh₃)修饰的负载 Rh 多相催化剂, 该催化剂在端位烯烃的氢甲酰化反应中显示出了较高的催化活性且分离容易^[11,12].

本文将膦配体修饰的 Rh/SiO₂ 催化剂(L-Rh/SiO₂)应用于内烯烃氢甲酰化制备正构醛, 并考察了配体的电子和空间效应对催化剂性能的影响.

Rh/SiO₂ 催化剂根据文献^[12]制得, Rh 的担载量为 1%. 将 Rh/SiO₂ 催化剂加入到膦配体的甲苯溶液中, 振荡 2 h, 然后在室温下抽除甲苯, 即得

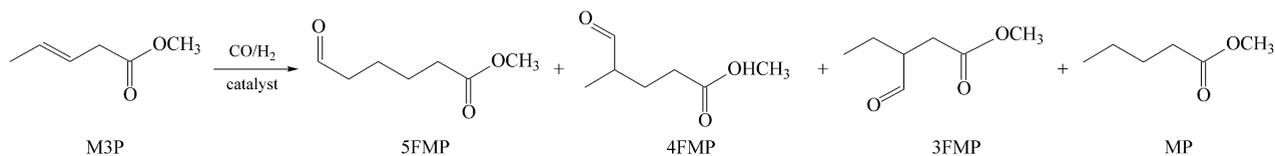
黑色 L-Rh/SiO₂ 催化剂(膦铑摩尔比为 10). HRh-(CO)I(P(OPh)₃)₃(P(OPh)₃ 代表三苯基亚磷酸酯)根据文献^[13]方法制得.

在氢气氛下将 0.3 g 催化剂、70 ml 甲苯和 5.0 ml M3P 小心加入到 300 ml 不锈钢搅拌高压釜中, 用合成气(H₂:CO=1:1)置换 5 次后升温到 393 K, 充入合成气至 2.0 MPa, 在转速 900 r/min 下搅拌反应 8 h. 反应产物经过滤与催化剂分离后, 用配有 HP-5 毛细管柱和 FID 检测器的 Agilent 4890D 型气相色谱仪分析.

从表 1 实验 1~3 可以看出, 在 M3P 的氢甲酰化反应中, 除了目标产物 5FMP 外, 还生成了 3-甲酰基戊酸甲酯(3FMP)、4-甲酰基戊酸甲酯(4FMP)和戊酸甲酯(MP). 正构产物 5FMP 可通过真空蒸馏从反应混合物中分离出来^[14]. 多相 Rh/SiO₂ 催化剂主要表现出了加氢性能, 并且产物中醛的正异比很低; 而均相催化剂表现出了高活性和高区域选择性. 值得一提的是, P(OPh)₃-Rh/SiO₂ 催化剂的性能也远高于 Rh/SiO₂ 催化剂, 与均相催化剂类似. 由于在前期研究^[12]中已经证实了 PPh₃-Rh/SiO₂ 催化剂上可以原位生成均相活性物种, 因此我们认为, 正是在 P(OPh)₃-Rh/SiO₂ 催化剂表面上由 P(OPh)₃ 与高分散的铑物种配位而原位生成的均相活性物种使其具有与均相催化剂类似的性能.

表 1 不同催化剂在 M3P 氢甲酰化反应中催化性能的比较

Table 1 Comparison of the catalytic hydroformylation of methyl-3-pentenoate (M3P) over different catalysts



Entry	Catalyst	Conversion (%)	TOF (h ⁻¹)	Selectivity (mol%)			<i>n</i> / <i>i</i> ^a	
				MP	3FMP	4FMP		5FMP
1	Rh/SiO ₂	0.7	1.2	54.9	3.6	37.7	3.9	0.09
2	HRh(CO)I(P(O)Ph) ₃ ^b	93.7	163.7	10.0	22.9	37.5	29.7	0.49
3	(P(O)Ph) ₃ -Rh/SiO ₂	85.6	149.5	6.88	23.9	39.7	29.5	0.46
4	PPh ₃ -Rh/SiO ₂	64.1	112.0	5.1	34.5	44.6	15.8	0.20
5	PCy ₃ -Rh/SiO ₂	0.5	0.9	35.0	0.0	65.0	0.0	0.00
6	L1-Rh/SiO ₂	10.0	17.5	14.5	13.8	36.9	34.8	0.69
7	L2-Rh/SiO ₂	12.4	21.7	5.3	14.7	22.6	57.4	1.54

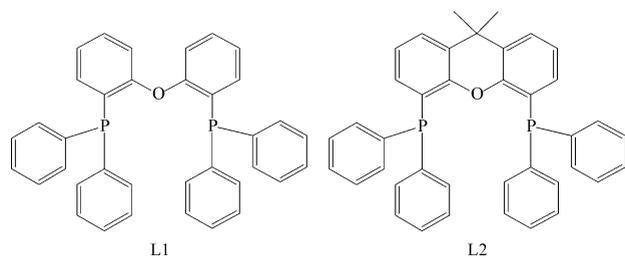
Reaction conditions: $p = 2.0$ MPa, $T = 393$ K, $t = 8$ h, $R = 900$ r/min, 0.3 g L-Rh/SiO₂, 70 ml toluene, 5 ml M3P.

^a n/i mol ratio = 5FMP/(3FMP + 4FMP). ^b The content of Rh in the homogeneous catalyst was 0.003 g.

L1: Bis-2,2'-(diphenyl-phosphino)phenyl ether; L2: 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethyl xantheno.

本文通过对 $(\text{P}(\text{O}Ph)_3)$, PPh_3 和三环己烷基膦 (PCy_3) 催化性能的比较研究了膦配体的电子效应对催化剂催化性能的影响, 结果见表 1 实验 3~5. 配体碱性由强至弱为 $\text{PCy}_3 > \text{PPh}_3 > (\text{P}(\text{O}Ph)_3)^{[15]}$. 可见, $(\text{P}(\text{O}Ph)_3)\text{-Rh/SiO}_2$ 催化剂反应活性最高, 这是因为与吸电子能力强的膦配体配位增强了铑的亲电性并加速了羰基从铑膦羰基氢化物上的解离, 进而有利于烯烃与铑络合生成铑膦烯烃氢化物. 另外, $(\text{P}(\text{O}Ph)_3)\text{-Rh/SiO}_2$ 催化剂的区域选择性也最高. 这可能是由于弱碱性的膦配体有利于 β -消除反应, 并且弱碱性的膦配体更容易生成空间位阻大的络合物, 从而有利于生成更多的正构醛.

相对于单齿膦配体, 含有螯合双齿膦配体的均相催化剂通常表现出较高的正构醛选择性, 特别是螯合角大于 100° 的双齿膦配体^[16-17]. 因此, 我们选用了如图式 1 所示的螯合双齿膦配体来修饰 Rh/SiO₂ 催化剂. 从表 1 实验 6 和 7 可以看出, 螯合配体显示出了比单齿配体更高的正构醛选择性, 但是



图式 1 M3P 氢甲酰化反应中使用的螯合双齿膦配体
Scheme 1 Chelating diphenylphosphorus ligands used in the hydroformylation of M3P

活性较低. 这是因为空间位阻较大的螯合配体增加了 M3P 与铑配位的难度, 降低了反应活性. 但是螯合配体也使得支链烃比直链烃更难与铑配位, 从而提高了区域选择性.

此外, L2-Rh/SiO₂ 表现出了比 L1-Rh/SiO₂ 更高的反应活性与正构醛选择性. 由于这两种螯合配体的电子性能类似 (^{31}P NMR $\delta(\text{L1}) = -16.4$, $\delta(\text{L2}) = -17.5$), 所以它们之间催化性能的差异很可能是由于它们不同的空间效应造成的 (螯合角 $\alpha(\text{L1}) = 102.2^\circ$, $\alpha(\text{L2}) = 111.7^\circ$)^[16]: 螯合角更大的 L2 能更有效地阻止支链烃与金属中心的配位, 从而使 L2-Rh/SiO₂ 表现出更高的区域选择性. 但也意味着 L2-Rh/SiO₂ 催化剂上 M3P 应当更难与铑配位, 然而 L2-Rh/SiO₂ 催化剂却表现出更高的活性, 这是因为 L2 更有利于反应中间体的形成. 在关于氢甲酰化反应机理的研究中报道了三角双锥结构中间体的存在^[18], 其中双齿膦配体占据三角双锥赤道面上两个同等的位置, 其理想配位角度是 120° . 因此, 螯合角更接近 120° 的 L2 更易形成三角双锥中间体, 从而使 L2-Rh/SiO₂ 活性更高.

$(\text{P}(\text{O}Ph)_3)\text{-Rh/SiO}_2$ 催化剂的稳定性测试结果见表 2. 催化剂活性在循环使用过程中不断下降, 这可能有三个原因: 催化剂在反应操作过程中因被氧化而失活; 催化剂的活性组分在反应过程中因溶于反应溶剂而发生流失; 高压釜内的高速搅拌将催化剂打碎成很小的颗粒, 在过滤步骤中被过滤掉了.

表 2 P(OPh)₃-Rh/SiO₂ 催化剂在 M3P 氢甲酰化反应中的循环使用
Table 2 Catalytic cycles of the hydroformylation of M3P over P(OPh)₃-Rh/SiO₂ catalyst

Entry	Conversion (%)	TOF (h ⁻¹)	Selectivity (mol%)				n/i
			MP	3FMP	4FMP	5FMP	
1	75.62	264.2	6.57	21.13	38.54	33.75	0.57
2	32.05	112.0	3.23	22.46	40.77	33.54	0.53
3	16.00	55.9	3.46	22.16	40.16	34.22	0.55

Reaction conditions: $p = 2.0$ MPa, $T = 393$ K, $t = 4$ h, $R = 900$ r/min, 0.3 g L-Rh/SiO₂, 70 ml toluene, 5 ml M3P.

The catalyst was filtered after each reaction and reused.

总之, L-Rh/SiO₂ 作为一种多相催化剂在内烯炔氢甲酰化制备正构醛反应中表现出与均相催化剂类似的催化性能. 弱碱性的膦配体能提高原料转化率及正构醛选择性. 另外, 拥有大螯合角双齿膦配体的催化剂能显著提高产物中正构醛的选择性. 但是 L-Rh/SiO₂ 催化剂活性在循环使用过程中不断下降, 这也许可通过使用固定床反应器而得到解决.

参 考 文 献

- Bohnen H-W, Cornils B. *Adv Catal*, 2002, **47**: 1
- Klein H, Jackstell R, Beller M. *Chem Commun*, 2005, (17): 2283
- Keim W, Vogt D, Waffenschmidt H, Wasserscheid P. *J Catal*, 1999, **186**(2): 481
- Beller M, Krauter J G E. *J Mol Catal A*, 1999, **143**(1-3): 31
- Seayad A, Ahmed M, Klein H, Jackstell R, Gross T, Beller M. *Science*, 2002, **297**(5587): 1676
- Sielcken O E, Agterberg F P W, Haasen N F. US 5 495 041. 1996
- Gelling O J, Borman P C, van Leeuwen P W N M. US 6 153 800. 2000
- Herrmann W A, Cornils B. *Angew Chem, Int Ed*, 1997, **36**(10): 1048
- Naito S, Tanimoto M. *Chem Commun*, 1989, (18): 1403
- Ichikawa M, Lang A J, Shriver D F, Sachtler W M H. *J Am Chem Soc*, 1985, **107**(24): 7216
- 严丽, 丁云杰, 朱何俊, 尹红梅, 焦桂平, 赵东元, 林励吾. 催化学报(Yan L, Ding Y J, Zhu H J, Yin H M, Jiao G P, Zhao D Y, Lin L W. *Chin J Catal*), 2006, **27**(1): 1
- Yan L, Ding Y J, Zhu H J, Xiong J M, Wang T, Pan Z D, Lin L W. *J Mol Catal A*, 2005, **234**(1-2): 1
- Evans D, Yagupsky G, Wilkinson G. *J Chem Soc A*, 1968, (11): 2660
- Gelling O J, Borman P C. US 6 521 752. 2003
- Tolman C A. *J Am Chem Soc*, 1970, **92**(10): 2953
- Kranenburg M, van der Burgt Y E M, Kamer P C J, van Leeuwen P W N M, Goubitz K, Fraanje J. *Organometallics*, 1995, **14**(6): 3081
- Dierkes P, van Leeuwen P W N M. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1999, (10): 1519
- van der Vlugt J I, Sablong R, Magusin P C M M, Mills A M, Spek A L, Vogt D. *Organometallics*, 2004, **23**(13): 3177

Phosphorus Ligand Modified Rh/SiO₂ Catalyst for Hydroformylation of Methyl-3-pentenoate

LI Xianming^{1,3}, DING Yunjie^{1,2*}, JIAO Guiping^{1,3}, LI Jingwei^{1,3}, YAN Li¹, ZHU Hejun¹

(¹ Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China;

² State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; ³ Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A phosphorus ligand-modified Rh/SiO₂ catalyst (L-Rh/SiO₂) has been developed for hydroformylation of internal olefins to linear aldehydes. This catalyst has high activity and regioselectivity and can be separated easily by filtration after reaction in an auto-clave. Moreover, the electronic and steric effects of phosphorus ligands on the catalytic performance of the L-Rh/SiO₂ catalyst have been investigated by using various monodentate and chelating diphosphorus ligands.

Key words: hydroformylation; heterogeneous catalyst; internal olefin; electronic effect; steric effect