

文章编号: 1001-8719(2010)05-0725-05

新型膦氮铑配合物的1-己烯氢甲酰化

彭庆蓉¹, 侯士聪¹, 袁友珠²

(1. 中国农业大学 理学院, 北京 100083; 2. 厦门大学 化学化工学院固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用还原胺化法合成了新型膦氮配体铑配合物, 并采用 FT-IR 和 NMR (¹H, ¹³C, ³¹P) 进行结构表征。考察了水含量对膦氮配体铑配合物催化 1-己烯氢甲酰化反应的影响, 以及各种酸处理对催化剂循环使用的效果。结果表明, 适量的水可提高膦氮配体铑配合物对 1-己烯氢甲酰化反应的催化活性和选择性。反应后的膦氮配体铑配合物催化剂用适当有机酸萃取进入水相与产物分离, 然后改变 pH 值使其从水相再进入新鲜有机溶剂中, 实现催化剂在催化高碳烯烃氢甲酰化反应中的循环使用。

关键词: 膦氮配体; 铑配合物; pH 值依赖性相分离; 1-己烯; 氢甲酰化

中图分类号: O643.32 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1001-8719.2010.05.011

HYDROFORMYLATION OF 1-HEXENE BY NOVEL IMINOPHOSPHINE RHODIUM COMPLEXES

PENG Qingrong¹, HOU Shicong¹, YUAN Youzhu²

(1. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Novel iminophosphine ligands (P-N ligands) were synthesized and characterized by IR and NMR (¹H, ¹³C, ³¹P). The effect of water content on 1-hexene hydroformylation catalyzed by P-N ligand-Rh complexes was investigated, at the same time, the recycling of the catalysts based on these iminophosphines was examined. The results revealed that the addition of certain amount of water into 1-hexene hydroformylation system, the catalytic activity and selectivity of P-N ligand-Rh complexes could be enhanced. After 1-hexene hydroformylation, the catalyst was extracted by organic acid into water and back extracted into fresh organic solvent by setting the pH of the aqueous phase to the point at which the complex was no longer water-soluble to realize its recycling.

Key words: iminophosphine ligand; Rhodium complexes; pH dependent phase separation; 1-hexene; hydroformylation

在催化反应中采用水-有机两亲配体配合物催化剂, 是改善和解决因水-有机两相界面传质局限造成的催化反应活性低下的有效手段和新进展之一。通过在配体分子结构中同时引入亲水性和亲油性基团, 使配体具备表面活性剂性能^[1-2], 或者通过改变 pH 值以实现调节和改变在水、有机相中的溶解性, 其

核心在于使配体分子结构中含有具可逆质子化的取代基^[3]。膦氮配体分子中, 由于既具有较“软”的碱性基团(膦基团)又具有较“硬”的碱性基团(胺基团), 因此有可能控制中心金属的电子密度, 以适应不同基元催化反应的需要。膦氮配体中的胺基具有可逆质子化的化学性质, 在体系中加入适当有机酸改变

收稿日期: 2009-09-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(20021002 和 20873108)资助

通讯联系人: 袁友珠, Tel: 0592-2184565; E-mail: yzyuan@xmu.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

体系的 pH 值, 就可以实现调节和改变配体在水-有机两相中的溶解性^[3-9]。由于膦氮配体在催化反应中实现了金属中心的稳定性, 受到了越来越多的关注。Magnus 等^[8]合成了在三苯基膦基本结构中膦原子对位含有 3 个氮原子的 N₃P, 并考察其与铑和铂组成的配合物对 1-己烯氢甲酰化反应的催化效果。结果发现, N₃P 金属配合物催化剂可以循环使用, 但其催化活性有待提高。

笔者设计合成了一类膦氮配体-铑配合物, 考察反应体系水含量对膦氮配体-铑配合物催化 1-己烯氢甲酰化反应的影响, 并考察以 pH 值来控制高碳烯氢甲酰化反应催化剂相分离的效果, 实现膦氮配体-铑配合物催化剂的循环使用。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

水合三氯化铑(RhCl₃·nH₂O), AR, 昆明贵金属研究院产品; 正丁胺(C₄H₉NH₂), 1, 1-氮甲基-甲胺(CH(NCH₃)₂NH₂), 邻二苯甲醛、Na(AcO)₃BH, 纯度均为 95%, Aldrich 产品; 甲苯和二氯甲烷, AR, 中医集团上海化学试剂公司产品; NaHCO₃, AR, 宁波市化学试剂厂产品; 无水乙醇、95%(质量分数)乙醇, AR, 上海振兴化工一厂产品。

1.2 催化剂表征

在 Varian FT Unity⁺ 500 核磁共振谱仪上进行样品的³¹P-NMR 测定, 于室温 200 MHz 处录谱, 以质量分数 85% 的磷酸水溶液作外标; 在同一仪器上完成¹³C-NMR 和¹H-NMR 的测定。在 Nicolet 740 红外光谱仪上测定样品的 FT-IR 谱图, 分辨率 4 cm⁻¹。

1.3 膦氮配体及其铑配合物的合成

1.3.1 膦氮配体 1 (σ(Ph₂P)-C₆H₄-CH₂NH-C₄H₉) 的合成

采用还原胺化法合成路线制备膦氮配体 1^[10], 如图 1 所示。

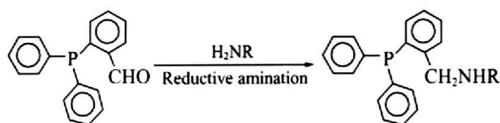


图 1 膦氮配体合成路线示意图

Fig. 1 Schematic for synthesis of iminophosphine ligand

1.3 mmol 邻二苯甲醛和 1.9 mmol C₄H₉-NH₂ 溶解在 35 mL CH₂Cl₂ 中, 加入 2.0 mmol Na(AcO)₃BH, 室温下搅拌数小时。反应完成后, 用质量分数 5% 的 NaHCO₃ 水溶液分解剩余的 Na(AcO)₃BH。有机层用水洗涤 2 次后除去有机溶剂, 用 95% 质量分数乙醇重结晶, 得到膦氮配体 1。收率 55%。

FT-IR(KBr, cm⁻¹): ν(C-H) = 2922, 2850; ν(Ph-H) = 3053; ν(N-H) = 3426。

³¹P-NMR(CDCl₃): -15.8。

¹H-NMR(CDCl₃): 0.92(-CH₃); 3.19(-NH-); 4.04(PhCH₂N-); 7.16~7.56(C₆H₅ and C₆H₄)。

¹³C-NMR(CDCl₃): 14.1(-CH₃); 51.8(PhCH₂N-); 127~136(C₆H₅ and C₆H₄)。

1.3.2 配体 2 (σ(Ph₂P)-C₆H₄-CH₂NH-CH(N(CH₃)₂)₂) 的合成

1.3 × 10⁻³ mol 邻二苯甲醛和 1.9 × 10⁻³ mol CH(NCH₃)₂-NH₂ 溶解在 35 mL CH₂Cl₂ 中, 加入 2.0 × 10⁻³ mol Na(AcO)₃BH, 室温下搅拌数小时。反应完成后, 剩余 Na(AcO)₃BH 用质量分数 5% 的 NaHCO₃ 水溶液分解, 有机层用水洗涤 2 次后除去有机溶剂, 用质量分数 95% 乙醇重结晶。收率 40%。

FT-IR(KBr, cm⁻¹): ν(C-H) = 2987, 2939, 2825; ν(Ph-H) = 3057; ν(N-H) = 3405。

³¹P-NMR(CDCl₃): -16.2。

¹H-NMR(CDCl₃): 3.15(-CH(N(CH₃)₂)₂); 2.92(HNC-); 4.58(PhCH₂N); 4.82(-CH(N(CH₃)₂)₂); 7.16~7.56(C₆H₅ and C₆H₄)。

¹³C-NMR(CDCl₃): 18.3(-CH₃); 53.4(PhCH₂N-); 101(-CH(N(CH₃)₂)₂); 127~136(C₆H₅ and C₆H₄)。

1.3.3 配体 1 铑配合物(RhCl(CO)(1)₂) 的合成

称量 0.03 g (1.14 × 10⁻⁴ mol) RhCl₃·nH₂O 溶于 6 mL 无水乙醇中, 在 CO 气氛、搅拌下加热回流数小时。将 0.5 mL 溶有 2.28 × 10⁻⁴ mol 配体 1 的甲苯溶液加入上述回流溶液中, 继续搅拌回流 2 h。冷却后过滤得到所需的淡黄色产品。收率约 60%。

FT-IR(KBr, cm⁻¹): ν(C-H) = 2924, 2852; ν(Ph-H) = 3057; ν(N-H) = 3459; ν(CO) = 1971。

³¹P-NMR(CDCl₃): 14.4; J_{PRh} = 115 Hz。

¹H-NMR(CDCl₃): 0.88(-CH₃); 2.28(-NH-); 3.88(PhCH₂N-); 7.15~7.56(C₆H₅ and C₆H₄)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 31.9 ($-\text{CH}_3$); 51.8 ($\text{PhCH}_2\text{N}-$); 8~138 (C_6H_5 and C_6H_4); 206(CO)。

1.3.4 配体 2-铑配合物($\text{RhCl}(\text{CO})(2)_2$)的合成

用类似 $\text{RhCl}(\text{CO})(1)_2$ 的合成方法制备了配合物 $\text{RhCl}(\text{CO})(2)_2$, 收率 50%。

FT-IR(KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}-\text{H}) = 2966, 2911$; $\nu(\text{Ph}-\text{H}) = 3060$; $\nu(\text{N}-\text{H}) = 3460$; $\nu(\text{CO}) = 1977, 2079$ 。

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): 14.3, $J_{\text{P-Rh}} = 103$ Hz; 16.1, $J_{\text{P-Rh}} = 101$ Hz。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.58($-\text{CH}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$); 3.50($\text{HNC}-$); 4.80($-\text{CH}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$); 3.75(PhCH_2N); 7.10~7.46(C_6H_5 and C_6H_4)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 18.3($-\text{CH}_3$); 60.2($\text{PhCH}_2\text{N}-$); 101($-\text{CH}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$); 127~136(C_6H_5 and C_6H_4); 206(CO)。

1.4 催化反应及产物分析

采用 60 mL 不锈钢高压釜, 在温度 373 K、 $p(\text{CO}/\text{H}_2) = 1.5$ MPa、 $V(\text{CO})/V(\text{H}_2) = 1$ 、 $V(1\text{-Hexene}) = 2$ mL、 $V(\text{Toluene}) = 5$ mL、 $n(1\text{-Hexene})/n(\text{Rh}) = 2500$ 、电磁搅拌的条件下, 进行 1-己烯氢甲酰化催化反应, 反应时间 20 min。采用上海分析仪器厂 GC122A 气相色谱仪分析产物组成, FID 检测器, SE-30 毛细色谱柱 ($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$), CDMG-21 色谱工作站。用修正面积归一化法计算选择性 s (即产物中正、异构庚醛的比例), 见式(1); 按式(2)和(3)分别计算反应活性 TOF (h^{-1}) 和时空产率 STY ($\text{mmol}/(\text{h} \cdot \text{g})$)。

$$s = \frac{A_1 \times f_1}{A_2 \times f_2} \quad (1)$$

$$\text{TOF} = \frac{n_1}{n_2 \times t} \quad (2)$$

$$\text{STY} = \frac{n_1}{t \times m} \quad (3)$$

式(1)、(2)和(3)中, A_1 和 A_2 分别为产物正构庚醛和异构庚醛的色谱峰面积; f_1 和 f_2 分别为正构庚醛和异构庚醛的色谱峰校正因子; n_1 和 n_2 分别为产物中庚醛和铑的物质的量, mmol; t 为反应时间, h; m 为催化剂中铑的质量, g。

1.5 催化剂的循环使用

催化剂循环使用示意图如图 2 所示^[8]。催化反应结束后, 冷却至 0°C , 释压, 将反应液转移到 Schlenk 烧瓶中, 低温 Ar 气氛下用 pH 值为 1 的有

机酸萃取, 合并水相用 KOH 中和至 pH 值为强碱性之后用甲苯萃取, 将甲苯萃取液浓缩至所需的体积, 进行第二次催化反应。

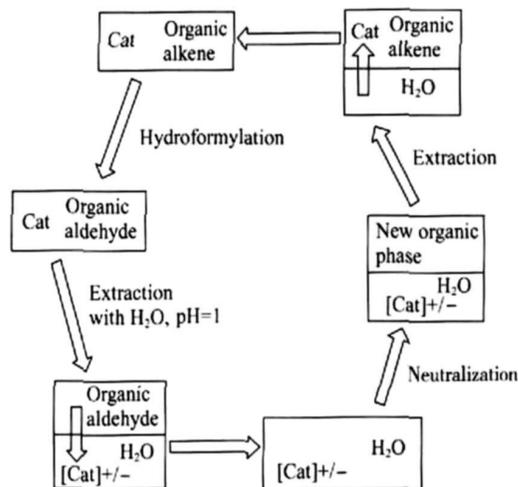


图 2 膦氮配体-铑配合物催化剂在 1-己烯氢甲酰化反应中循环使用的示意图

Fig. 2 Schematic of iminophosphine rhodium complex recycling in 1-hexene hydroformylation

2 结果与讨论

2.1 反应体系水含量对膦氮配体铑配合物催化 1-己烯氢甲酰化反应的影响

反应体系水含量以体系中的水占整个溶剂的质量分数计, 含水质量分数为 0, 体系为油溶均相体系; 含水质量分数为 100%, 体系为均相水体系。笔者考察反应体系水含量对配体 1、2 的铑配合物和三苯基膦铑配合物催化 1-己烯氢甲酰化反应的影响, 结果如表 1、图 3 和图 4 所示。由表 1 和图 3 可知, 配体 1 和 2 的铑配合物反应体系中, 随着水含量的增加, 1-己烯氢甲酰化反应活性和选择性逐渐增加, 达到一最佳值; 继续增加水含量, TOF 和 s 都降低。含水质量分数分别为 40% 和 75% 时, 配体 1 和 2 的铑配合物催化 1-己烯氢甲酰化反应的活性和选择性最好。由图 4 可知, 三苯基膦铑配合物催化 1-己烯氢甲酰化的反应活性和选择性随着体系中水含量增加呈下降趋势。以上说明, 适当的水含量可以增加膦氮配体铑配合物催化 1-己烯氢甲酰化反应的活性和选择性, 而对三苯基膦铑配合物催化反应则没有促进作用。

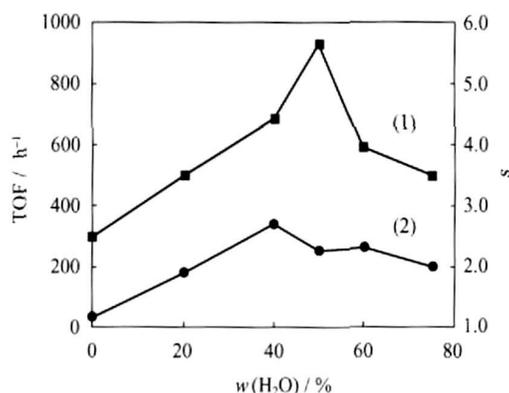


图 3 水含量($w(\text{H}_2\text{O})$)对膦氮配体 1-铑配合物催化 1-己烯氢甲酰化影响

Fig. 3 Effect of water content($w(\text{H}_2\text{O})$) on 1-hexene hydroformylation catalyzed by iminophosphine 1-rhodium
 $n(\text{L})/n(\text{Rh})=3$ (L—Ligand); $n(1\text{-Hexene})/n(\text{Rh})=2500$;
 $V(\text{CO})/V(\text{H}_2)=1$; $T=373\text{ K}$; $p(\text{CO}/\text{H}_2)=1.5\text{ MPa}$;
 $V(1\text{-Hexene})=2\text{ mL}$; $V(\text{Toluene})=5\text{ mL}$; $t=20\text{ min}$
 (1) TOF vs $w(\text{H}_2\text{O})$; (2) s vs $w(\text{H}_2\text{O})$

$w(\text{H}_2\text{O})$ was the mass fraction of the solvent in reaction system.

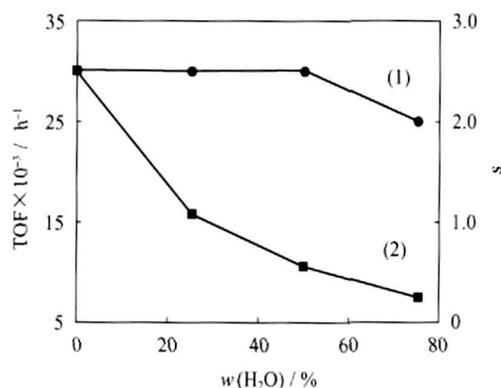


图 4 水含量($w(\text{H}_2\text{O})$)对三苯基膦铑配合物催化 1-己烯氢甲酰化影响

Fig. 4 Effect of water content($w(\text{H}_2\text{O})$) on 1-hexene hydroformylation catalyzed by Ph_3P -rhodium

Same reaction conditions as those in Fig. 3

(1) s vs $w(\text{H}_2\text{O})$; (2) TOF vs $w(\text{H}_2\text{O})$

2.2 催化剂的循环使用

膦氮配体分子结构中胺基上氮原子的孤对电子表现为碱性, 利用均相反应高活性的优点, 反应结束后, 用适当的酸 ($\text{pH}=1$) 可将溶于有机相中的膦氮配体铑配合物萃取到水相, 实现催化剂与反应有机相的分离, 而水相中的膦氮配体铑配合物用 KOH 中和至强碱性 ($\text{pH}=11$) 后, 可循环使用。表 2 列出了不同酸对膦氮配体 2-铑配合物处理后催

化 1-己烯氢甲酰化反应的循环使用效果。从表 2 看到, 使用 CF_3COOH 萃取处理第一次催化 1-己烯氢甲酰化反应后的膦氮配体 2-铑配合物催化剂, 再进行第二次催化 1-己烯氢甲酰化反应, 得到的转化率、选择性、活性和时空产率均最高, 说明催化剂循环使用的效果最好; 采用 CH_3COOH 和 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 萃取处理的催化剂循环使用的效果次之; 而采用无机酸 H_2SO_4 、 HCl 萃取处理的催化剂不能再进行催化 1-己烯氢甲酰化反应, 说明使用无机酸无法实现催化剂的循环使用。膦氮配体虽可质子化具有水溶性, 但是由于所含憎水性基团较大, 憎水性较强, 所以需用有机酸将其溶解才能质子化。膦氮配体、酸性化合物等对分离效果影响很大。

表 1 水含量($w(\text{H}_2\text{O})$)对膦氮配体 2-铑配合物催化 1-己烯氢甲酰化影响

Table 1 Effect of water content($w(\text{H}_2\text{O})$) on 1-hexene hydroformylation catalyzed by iminophosphine ligand 2 rhodium

$w(\text{H}_2\text{O}) / \%$	$x / \%$	TOF/h ⁻¹	s
0	45.7	3434	1.6
10	43.1	3235	1.8
25	49.5	3712	1.8
40	49.2	3688	1.8
50	57.5	4318	1.8
65	62.2	4670	2.0
75	69.2	5191	2.9
90	79.3	5954	2.1
100	22.5	1687	1.8

Same reaction conditions as those in Fig. 3

表 2 不同酸对膦氮配体 2-铑配合物催化剂处理后在 1-己烯氢甲酰化反应中的循环使用效果

Table 2 Recycling of iminophosphine ligand 2-rhodium catalyst treated with different acids in 1-hexene hydroformylation

Acid	$x / \%$	s	TOF/h ⁻¹	STY/(mmol·h ⁻¹ ·g ⁻¹)
CF_3COOH	62.6	1.4	783	7605
CH_3COOH	22.2	1.2	277	2692
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	28.5	1.4	356	3464
HCl	0	0	0	0
H_2SO_4	0	0	0	0

Same reaction conditions as those in Fig. 3

3 结 论

(1) 膦氮配体分子结构中氮原子上的取代基链越短, 其铑配合物对烯烃氢甲酰化催化活性越高, 配体中磷原子邻位上的氮原子在烯烃氢甲酰化反应中具有与铑配位的功能。

(2) 1-己烯氢甲酰化反应体系中加入适量的水可提高膦氮配体铑配合物的催化活性和选择性。

(3) 膦氮配体铑配合物结构中含有可质子化的氮原子, 当配体中有多个氮原子时, 可在一定程度上实现催化剂的循环使用。

参 考 文 献

[1] GOEDHEIJT M S, HANSON B E, REEK J N H, et al. Accelerated biphasic hydroformylation by vesicle formation of amphiphilic biphosphines[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 1650-1657.

[2] PENG Q R, YANG Y, YUAN Y Z. Aqueous biphasic hydroformylation of higher olefins catalyzed by rhodium complexes with amphiphilic ligands of sulfonated triphenylphosphine analog[J]. *Catal Lett*, 2003, 88 (3/4): 219-225.

[3] HANSON B E. New directions in water soluble homogeneous catalysis [J]. *Coord Chem Rev*, 1999, 185/186: 795-807.

[4] BUHLING A, KAMER P C J, VAN LEEUWEN P W N M, et al. Novel amphiphilic diphosphines: Synthesis,

X-Ray structure, rhodium complexes, use in hydroformylation, and rhodium recycling [J]. *Organometallics*, 1997, 16: 3027-3037.

- [5] BUHLING A, KAMER P C J, VAN LEEUWEN P W N M. Rhodium catalyzed hydroformylation of higher alkenes using amphiphilic ligands[J]. *J Mol Catal A: Chemical*, 1995, 98: 69-80.
- [6] BUHLING A, NKRUMAH S, ELGERSMA J W, et al. Novel amphiphilic diphosphines: Synthesis, rhodium complexes, use in hydroformylation and rhodium recycling[J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1996: 2143-2154.
- [7] BUHLING A, KAMER P C J, VAN LEEUWEN P W N M, et al. Rhodium catalyzed hydroformylation of higher alkenes using amphiphilic ligands Part 2[J]. *J Mol Catal A: Chemical*, 1997, 116: 297-308.
- [8] MAGNUS K, MARIA J, CARLAXEI A. Synthesis, characterisation and ligand properties of a new amphiphilic triphenylphosphine analogue [J]. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1999: 4187-4192.
- [9] KARLSSON M, ANDERSSON C. A simple protocol to enhance the recycling properties of amphiphilic rhodium hydroformylation catalysts [J]. *Catal Commun*, 2002, (3): 1-5.
- [10] HOOTS J E, RAUCHFUSS T B, WROBLESKI D A. Substituted triaryl phosphine [J]. *Inorg Synth*, 1982, 21: 175.

作者简介:

彭庆蓉, 女, 讲师, 博士, 从事物理化学和农药制剂的研究;

侯士聪, 男, 副教授, 博士, 从事液相色谱手性固定相的制备及手性农药的研究;

袁友珠, 男, 教授, 博士, 从事金属有机催化的研究。