

多齿双亚胺双膦配位的钌络合物的制备和氢化性能

高景星* 万惠霖

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要 等摩尔的 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 和 N,N' -双-[邻-(二苯基膦)苯亚甲基]乙二胺(简称 P_2N_2) 在回流的二氯甲烷或甲苯中反应, 分别生成两个新型四齿胺膦配位的钌络合物 $\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和反式- $\text{RuCl}_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。对两个络合物进行了元素分析、IR 和 NMR 表征。在氢压 1.0 至 8.0 MPa 和反应温度 30 至 150°C 的范围内, 研究了它们催化 α 、 β -不饱和酸的氢化性能。结果表明, 上述两个络合物是温和条件下氢化丙烯酸为丙酸的有效催化剂。

关键词 多齿胺膦配位基, 钌络合物, 丙烯酸加氢, 丙酸

长期以来, 膦配位的钌络合物在氢化反应中的应用一直受到人们的注意。最近, 双膦、三膦钌络合物已被合成^[1,2]。尤其是, 手性双膦螯合钌络合物也已出现, 并用于不对称氢化, 得到了满意的结果^[3,4]。利用多齿膦配体, 可以比较方便地控制络合物的配位数和空间构型、增加中心金属原子的碱性和降低分子间的交换过程^[5]。

$\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 易与某些有机配体发生取代反应^[6]。用它作反应物, 已合成了许多膦配位的钌络合物。但多数是含单齿膦的络合物。 P_2N_2 是一个含双亚胺双膦的四齿配体(图1)。过去的研究表明, 根据反应条件, 该多齿配体可分别作为双齿、三齿或四齿的胺膦配体与金属配位^[7-9]。本研究利用 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 和 P_2N_2 的反应, 合成了两个新型亚胺膦钌络合物, 并在温和条件下考察了它们催化丙烯酸的氢化性能。

实验部分

1 钌络合物的制备 所有的合成实验均在氮气氛下进行。溶剂二氯甲烷和甲苯按标准的程序纯化。用分析纯的二氯甲烷、甲醇或丙酮作为硅胶分离柱的洗提液, 使用前未经纯化。 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 和 P_2N_2 分别依照文献方法合成^[6,9]。元素分析数据由中国科学院上海有机化学研究所提供。红外光谱用 Hitachi 270-30 或 Digilab FTS 45 红外光谱仪测得。用 JEOL FX 90Q 或 JEOL EX 270 核磁共振仪, 分别以四甲基硅烷或 85% 的 H_3PO_4 为内标, 测定 ^1H 和 ^{31}P NMR 谱。

1.1 $\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成 将 15 ml 二氯甲烷加到 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ (0.372 g, 0.50 mmol) 和 P_2N_2 (0.303 g, 0.50 mmol) 的混合物中, 加热回流 12 h 后, 得红色反应

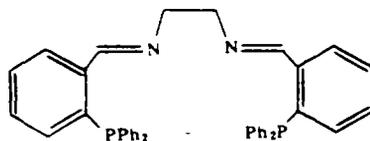


图1 N,N' -双[邻-(二苯基膦)苯亚甲基]乙二胺
Fig. 1 N,N' -bis[σ -(diphenylphosphino)-benzylidene] ethylenediamine
(P_2N_2 for short)

1994年3月15日收到。

* 通讯联系人。

液. 经硅胶柱分离(80~200目, 2×15 cm), 用甲醇作洗提液, 收集红色的溶液. 减压除溶剂后, 得到 0.26 g 红色的钌络合物 $\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 产率约 63%. 熔点 $216 \sim 219^\circ\text{C}$ (分解). 元素分析 $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{P}_2\text{N}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 实验值: C, 61.3; H, 4.8; N, 3.1%. 计算值: C, 61.5; H, 5.1; N, 3.3%. IR (KBr, cm^{-1}): 3400 s, 3048 w, 1608 s, 1582 vs, 1562 vs, 1478 w, 1430 s, 1380 s, 1326 w, 1264 w, 1182 w, 1138 w, 1090 m, 1020 w, 740 m, 684 m, 508 m, 458 m. ^{31}P NMR (CDCl_3): δ 48.6 (s) ppm; ^1H NMR (CDCl_3): $-\text{CH}=\text{}$, δ 8.97 (2H, m); C_6H_5- , δ 6.80~7.53 (28H, m); $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$, δ 4.59 (4H, s); H_2O , δ 1.69 (4H, s); $\text{CH}_3\text{COO}-$, δ 1.07 (6H, s) ppm.

1.2 $\text{RuCl}_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成 反应程序和药品用量与上述类似, 仅用 10 ml 甲苯代替二氯甲烷作反应溶剂, 用二氯甲烷/丙酮(1:1)为硅胶分离柱的洗提液, 可得暗红色的产物. 减压除溶剂后, 将该固体粉末溶于三氯甲烷, 加入少量的正己烷, 放置于冰箱中(约 -5°C), 数天后得到暗红色的晶体, $\text{RuCl}_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.36 g), 产率约 92%. 熔点: $168 \sim 171^\circ\text{C}$ (分解). 元素分析 $\text{RuCl}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{P}_2\text{N}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 实验值: C, 59.3; H, 4.5; N, 3.3; Cl 9.0%. 计算值: C, 59.1; H, 4.7; N, 3.4; Cl, 8.7%. IR (KBr, cm^{-1}): 3476 br, 3044 m, 2916 w, 1628 m, 1478 m, 1428 s, 1344 w, 1298 m, 1264 m, 1216 w, 1186 w, 1156 w, 1134 w, 1088 m, 740 s, 686 vs, 476 m. ^{31}P NMR (CDCl_3): δ 46.1 ppm; ^1H NMR (CDCl_3): $-\text{CH}=\text{}$, δ 8.99 (2H, m); C_6H_5- , δ 6.80~7.60 (28H, m); $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$, δ 4.35 (4H, s); H_2O , δ 1.53 (4H, s) ppm.

2 催化实验 催化反应在一个容量为 200 ml, 带有玻璃内衬管的高压釜中进行. 高压釜配备转速调节和自动控温装置, 温度精确至 $\pm 1^\circ\text{C}$. 在室温下, 将所用的溶剂、催化剂及丙烯酸加入玻璃内衬管内, 迅速摇匀后放入釜中, 闭釜后, 用氢气洗釜三次, 引入氢气至所需的压力, 迅速加热至所需的温度后, 开始搅拌. 反应后产物经气相色谱定量(丁二酸乙二醇聚酯, 柱长 2 m).

结果与讨论

1 钌络合物

当 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 和 P_2N_2 在二氯甲烷中回流反应后, 从产物的 IR 谱在 1562 和 1380 cm^{-1} 处出现两个强吸收峰和 ^1H NMR 谱的化学位移 1.06 ppm 的证据, 表明反应起始物 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 的两个羧酸根并没有离解, 只有两个三苯基膦配体被 P_2N_2 取代. 产物中的两个磷原子, 其 ^{31}P NMR 仅在 δ 48.6 ppm 出现, 暗示了两个磷原子等价地与中心钌原子配位. 两个羧酸根的络合方式可能具有如图 2 所示的顺式和反式两种构型. 由 $\text{RuCl}_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构分析表明, 其两个氯原子相互以反式与钌原子配位, 因此, 可认为 $\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{P}_2\text{N}_2$ 中两个羧酸根相互以反式的形式与中心钌原子配位的可能性大.

当在甲苯中回流进行上述反应后, 生成了一个红色的络合物. 试图从二氯甲烷/乙醚中重结晶提纯这个产物, 但没有成功. 然而, 将该红色络合物溶解在三氯甲烷后, 加入正己烷, 数天后得到在空气中稳定的暗红色晶体. 元素分析、谱学表征和结构测定表明, 两个氯原子以反式与钌原子配位, P_2N_2 作为四齿配体与中心钌原子络合. 该络合物含有的

两摩尔的结晶水,可能来自硅胶分离柱的洗提液二氯甲烷或丙酮,因它们在使用前未经纯化脱水. 络合物中两个氯原子的由来,可能经历了如下的历程:

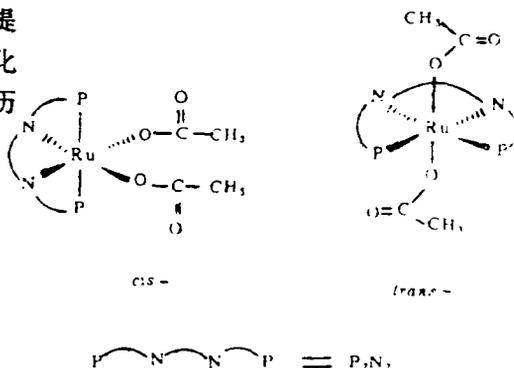
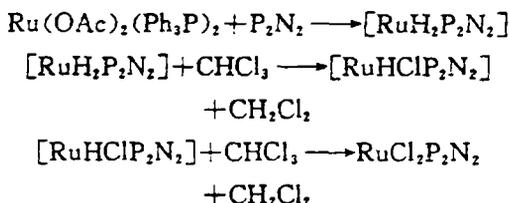


图 2 $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{P}_2\text{N}_2$ 的顺式和反式异构体

Fig. 2 *cis*- and *trans*-isomer of $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{P}_2\text{N}_2$

提出上述看法的根据是基于以下的实验事实:许多制备氢化物的反应,氢来自溶剂而无需外界引入氢源^[10]. 进而,许多金属氢化物可与作为溶剂的卤代烃反应,生成相应的金属卤化物,且其反应能力随卤代烃分子中卤素原子数目的增加而增加: $\text{CH}_3\text{Cl} < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CHCl}_3 < \text{CCl}_4$ ^[11].

2 丙烯酸的氢化

2.1 溶剂的效应 用七种不同的溶剂,考察了 $\text{RuCl}_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 催化丙烯酸的氢化性能,其结果如表 1 所示. 由表 1 可知,甲醇是最佳的反应溶剂. 在氢压为 3.0 MPa, 反应温度为 60℃ 的条件下,反应 1.5 h 后,丙烯酸则全部转化为丙酸. 但在三氯甲烷溶剂中,催化剂几乎没有活性. 可能的原因是三氯甲烷与催化活性中间物—钌氢化物反应,使催化剂中毒而失去活性.

表 1 溶剂对氢化活性的影响

Table 1 Effect of solvents on activity for hydrogenation of acrylic acid

Run	Solvent	Conversion of acrylic acid (%)
1	acetone	24.5
2	tetrahydrofuran	9.6
3	toluene	21.9
4	ethanol	45.1
5	methanol	100.0
6	dichloromethane	79.8
7	chloroform	1.6

Reaction conditions: catalyst $\text{RuCl}_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.05 mmol; acrylic acid 15 mmol; catalyst : olefin (molar ratio) = 1 : 300; P_{H_2} = 3.0 MPa (initial pressure at room temperature), 60℃; 1.5 h

表 2 不同钌络合物的氢化活性

Table 2 Hydrogenation of acrylic acid by various ruthenium complexes¹⁾

Run	Catalyst	Catalyst: olefin molar ratio	Reaction temp (°C)	Conversion of acrylic acid (%)
1	$\text{RuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1 : 100		<1
2	$\text{RuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{P}_2\text{N}_2$ ²⁾	1 : 1000	120	8.6
3	$\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$	1 : 1000	100	41.2
4	$\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 : 1000	100	47.0
5	$\text{RuCl}_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 : 1000	80	70.7
6	$\text{RuCl}_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 : 300	60	100.0
7	$\text{RuCl}_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 : 50060	80	85.6

1) Reaction conditions: catalyst 0.05 mmol; solvent, CH_3OH 30 ml, P_{H_2} = 3.0 MPa (initial pressure at room temperature); 1.5 h. 2) $\text{RuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : \text{P}_2\text{N}_2 = 1 : 1$ (molar ratio)

2.2 不同钌络合物的氢化活性 表2列举了几种不同的钌络合物催化丙烯酸氢化的结果。从表2可知, $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 和 $\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的活性相近, 而 $\text{RuCl}_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的活性最高。除了羧酸根和氯原子对中心钌原子的电子效应不同外, 另一个可能的原因是前二者含有两个羧酸根, 由于较大的空间位阻, 致使活性较低。后者的空间位阻小, 有利于对丙烯酸的络合活化。从表2还可看出, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的活性几乎等于零。有趣的是, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 P_2N_2 组成的体系也显示氢化活性。该体系在反应后, 生成了红色溶液, 暗示着在氢化反应的条件下, 大概 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 P_2N_2 生成了催化活性物种。

2.3 底物浓度对氢化活性的影响 表3归纳了底物浓度与氢化活性的关系。改变底物丙烯酸的浓度, 其转化率也随之变化。提高丙烯酸与催化剂的摩尔比, 丙烯酸的转化率下降。由表3可知, 在氢压 3.0 MPa 和温度 30℃ 下, $\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 也显示了中等程度的活性(Run 1; 2)。提高丙烯酸与催化剂的比率, 通过延长反应时间, 仍然有可能使丙烯酸全部转化为丙酸(Run 6)。

表3 底物浓度对氢化活性的影响

Table 3 Effect of substrate concentration on hydrogenation of acrylic acid

Run	Catalyst	Catalyst: olefin (molar ratio)	Reaction temp (°C)	Reaction time (h)	Conversion of acrylic acid (%)
1	$\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 : 300	30	5	43.3
2	$\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 : 800	30	5	27.3
3	$\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 : 1000	100	1.5	47.0
4	$\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 : 1500	100	1.5	35.5
5	$\text{RuCl}_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 : 300	60	1.5	100.0
6	$\text{RuCl}_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 : 1000	80	5	98.0

Reaction conditions, catalyst 0.05 mmol; solvent, CH_3OH 30 ml; $P_{\text{H}_2} = 3.0$ MPa

2.4 氢压对活性的影响 氢压对加氢反应的影响如图3所示: 提高氢压, 丙烯酸的转化率显著提高。室温下, 当催化剂与丙烯酸的摩尔比为 1 : 300 时, 提高氢压至 8.0 MPa, 丙烯酸氢化的转化率可达 100%。但在此反应条件下, 反应后的溶液已出现少量黑色的颗粒, 暗示了催化剂已不太稳定, 二价的钌原子部分被还原成零价的金属钌。

2.5 反应温度对活性的影响 固定氢压为 3.0 MPa, 反应温度从 30℃ 提高到 140℃, 用 $\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作催化剂的氢化结果如图4所示。在此温度范围内, 氢化活性随反应温度的提高而显著提高。但当反应温度高于 100℃ 时, 反应后的溶液也开始出现一些黑色的细小颗粒。与氢压大于 8.0 MPa 的情况类似, 在此条件下, 部分催化剂已被还原。

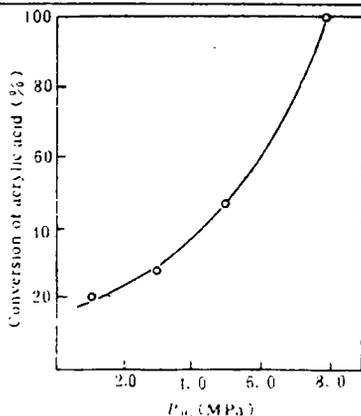


图 3 氢压对丙烯酸氢化活性的影响

Fig. 3 Influence of hydrogen pressure on hydrogenation of acrylic acid

Reaction conditions: catalyst $RuCl_2P_2N_2 \cdot 2H_2O$ 0.05 mmol; catalyst: olefin = 1 : 300 (molar ratio); solvent, CH_3OH 30 ml; $30^\circ C$; 1.5 h

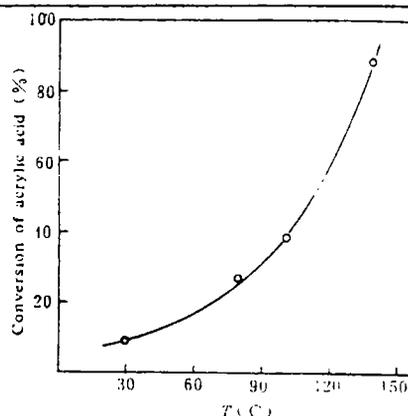


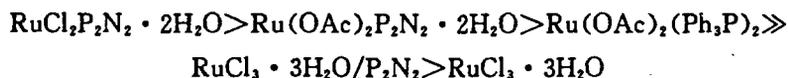
图 4 反应温度对丙烯酸氢化活性的影响

Fig. 4 Influence of reaction temperature on hydrogenation of acrylic acid

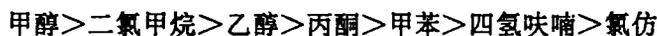
Reaction conditions: catalyst $Ru(OAc)_2P_2N_2 \cdot 2H_2O$ 0.05 mmol; acrylic acid 75 mmol; solvent, CH_3OH 30 ml; $P_{H_2} = 3.0$ MPa; 1.5 h

结 论

1 在氢压为 3.0 MPa, 反应温度在 $30 \sim 100^\circ C$ 的范围内, $Ru(OAc)_2(Ph_3P)_2$, $Ru(OAc)_2P_2N_2 \cdot 2H_2O$ 和 $RuCl_2P_2N_2 \cdot 2H_2O$ 是丙烯酸氢化为丙酸的有效催化剂, 其活性顺序如下:



2 不同溶剂显著影响氢化活性. 在 3.0 MPa, $60^\circ C$ 的条件下, 用 $RuCl_2P_2N_2 \cdot 2H_2O$ 作催化剂, 在不同溶剂中的氢化活性如下所示:



3 在氢压为 1.0~8.0 MPa, 反应温度在 $30 \sim 120^\circ C$ 的范围内, 氢化活性随氢压及反应温度的提高而明显提高. 但在氢压大于 8.0 MPa 和反应温度高于 $100^\circ C$ 时, 催化剂本身开始被还原. 最佳的反应条件是在氢压 2.0~4.0 MPa, 反应温度 $60 \sim 80^\circ C$ 之间.

参 考 文 献

- 1 Boyar E B, Harding P A, Robinson S D. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1986, 1771
- 2 Jia G, Rheingold A L, Haggerty B S, Meek D W. *Inorg Chem*, 1992, 31: 900
- 3 Takaya H, Ohta T, Sayo N, Kumobayashi H, Akutagawa S, Inoue S, Kasahara I, Noyori R. *J Amer Chem Soc*, 1987, 109: 1596
- 4 Noyori R, Takaya H. *Accts Chem Res*, 1990, 23: 345
- 5 Meek D W. In: Pignolet L H ed. *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*, New York: Plenum Press. 1983, Chapter 8
- 6 Mitchell R W, Spencer A, Wilkinson G. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1973, 846
- 7 Wong, Wai Kwok, Gao Jing-xing, Zhou Z-Y, Mak T C W. *Polyhedron*, 1992, 11: 2965

- 8 Wong Wai Kwok, Gao Jing-xing, Wong W T. *Polyhedron*, 1993, 12: 1047
 9 Jeffrey J C, Rauchfuss T B, Tucker P A. *Inorg Chem*, 1980, 19: 3306
 10 Vaska L, Diluzio J W. *J Amer Chem Soc*, 1962, 84: 4989
 11 Geoffroy G L, Lehman J R. in: Emeleus H L, Sharpe A G eds. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. New York: Academic Press, 1977. 20: 19

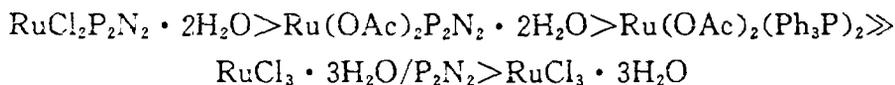
SYNTHESIS AND HYDROGENATION PROPERTIES OF POLYDENTATE DIIMINODIPHOSPHINE RUTHENIUM(I) COMPLEXES

Gao, Jing-xing and Wan, Hui-lin

(Department of Chemistry & State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface,
Xiamen University, Xiamen 361005)

ABSTRACT

The reaction of $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ with one equivalent of N,N' -bis [*o*-(diphenylphosphino) benzylidene] ethylenediamine [P_2N_2] in refluxing dichloromethane or toluene gives $\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ or $\text{RuCl}_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, respectively. The two compounds have been fully characterized by analytical and spectroscopic methods. The complexes $\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{RuCl}_2\text{P}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as catalyst for homogeneous hydrogenation of acrylic acid have been investigated. The results indicate that in the range of reaction temperature $30\sim 120^\circ\text{C}$ and hydrogen pressure of $1.0\sim 8.0$ MPa, the hydrogenation rate is proportional to reaction temperature and hydrogen pressure. A significant high activity was observed in catalytic experiment carried out in methanol as solvent. The various ruthenium precursors give different activities in the following sequence:



Key words polydentate iminophosphine ligand, ruthenium complex, acrylic acid hydrogenation, propionic acid