文章编号：1001-3555(2007)01-0019-07

一种新型双膦亚磷酸酯配体的合成及在 1-己烯氢甲酰化反应中的应用

夏娅娜[1,2]，宋河远[1]，陈　静[1*]，童　进[1]，刘建华[1]
（1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室，兰州 730000，
2. 中国科学院研究生院，北京 100039）

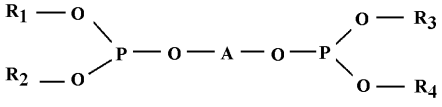
摘　要：以 4,4′-二羟基二苯丙烷和 2,4-二叔丁基苯酚为原料合成了一种新型双膦亚磷酸酯配体，并用此配体和 $Rh(acac)(CO)_2$ 原位形成的催化体系催化 1-己烯的氢甲酰化反应. 系统考察了反应温度、压力、P/Rh 和溶剂四种反应参数对催化体系的催化性能影响. 选择了最佳的反应条件，在铑浓度为 0.75×10^{-3} mol/L、P/Rh 比为 10、温度 100 ℃、压力($H_2/CO=1$)2.0 MPa 的条件下反应 1.0 h，在溶剂甲苯中 1-己烯的转化率可达到 100%，醛选择性为 98.7%，TOF 为 3 498.6 h^{-1}. 在相同的条件下与以三苯基膦和单膦亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯为配体的铑催化剂相比较，以新型双膦亚磷酸酯为配体的铑催化剂的催化活性是 PPh_3 的 1.6 倍，而与亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯的催化活性相当.

关　键　词：双膦亚磷酸酯；氢甲酰化反应；烯烃；咬角；螯合物
中图分类号：O643.32　　**文献标识码：**A

氢甲酰化反应最早是 Roelen[1] 于 1938 年在德国鲁尔化学公司从事费托 Fischer-Tropsch 合成中发现的，主要产物醛是生产多种有机化合物的重要中间体，绝大部分用于进一步加工成醇、羧酸及其酯[2]. 由于具有极高的学术及工业应用价值，氢甲酰化反应引起研究者的普遍关注，目前仍然是 C1 化学领域的研究热点，研究重点体现在催化剂体系的选择上.

20 世纪 70 年代，铑-膦配合物催化体系在烯烃氢甲酰化反应中占据了支配性的地位，此后，人们不断探索和研究新的铑-膦催化体系. 其中各种结构膦配体的成功合成，为发展新的高活性和高选择性铑-膦配合物催化剂提供了有利条件[3,4]. 目前，典型的改性膦配体有烷基膦、芳基膦、亚磷酸酯、杂环膦以及结构更复杂的膦配体[5,6,7].

在膦配体的改进过程中，人们发现一般膦配体易被氧化失去配合能力，必须严格控制操作条件与实验方法. 而亚磷酸酯对氧气并不敏感且易于合成，同时，亚磷酸酯是弱的 σ-电子给予体，强的 π-电子接受体，以其为配体，在氢甲酰化反应中可望获得较好的催化活性. Rooy 等[8]研究证明，空间位阻大的单膦亚磷酸酯配体改性的铑催化剂能较大地提高氢甲酰化反应的活性，但反应的区域选择性一般，而以空间位阻大的双膦亚磷酸酯为配体的铑配合物则是选择性很好的氢甲酰化反应催化剂[9]. 这是由双膦亚磷酸酯特殊的“桥连”结构决定的，结构如图 1 所示：



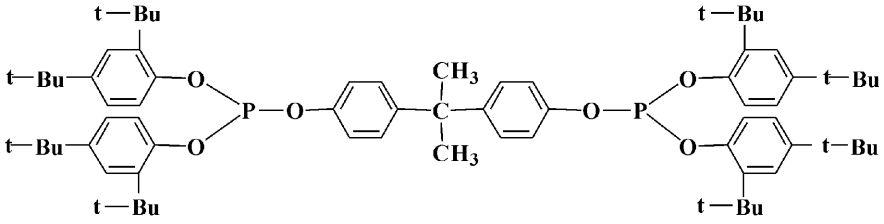
图示 1 双膦亚磷酸酯配体的一般结构
Scheme 1 The general formula of bisphosphite ligands

配体中“桥连”结构连接的两个膦原子可分别或同时与中心原子铑配位，形成至少含有两个膦原子配位的活性中间体，结果使得催化体系在活性、选择性和稳定性等方面得到了改善，避免了使用大量的单膦配体来提高正构醛的选择性[10,11]. 配体中的基团 R_1、R_2、R_3、R_4 和 A 代表烷基、脂环基或芳基，端基基团还可以互相连接，这决定了双膦亚磷酸酯配体结构的多样性.

Rooy 等[12]考察了一系列双膦亚磷酸酯配体改性的铑催化剂在 1-辛烯氢甲酰化反应中的催化性

收稿日期：2006-02-28；**修回日期：**2006-04-21.
作者简介：夏娅娜(1980-)，女，硕士生，Tel：0931-4968870，E-mail：xiayana_8008@163.com.
*通讯联系人，陈 静：Tel：0931-4968068，E-mail：chenj@lzb.ac.cn.

能，实验发现，只有刚性较强的双膦配体才能提高正构醛的选择性，柔性配体与 PPh_3 相比没有什么优势. 受其启发，本文选择合成了一种新型双膦亚磷酸酯配体，结构如图 2 所示. 同时探讨了此配体与 Rh(acac)$(CO)_2$ 组成的催化体系对 1-己烯氢甲酰化反应的催化作用，考察了温度、压力、P/Rh 和溶剂四种反应参数对反应的影响，选择了最佳的反应条件. 同时比较了新型配体、PPh_3 和亚磷酸三(2，4-二叔丁基苯基)酯三种配体与 Rh(acac)$(CO)_2$ 组成的催化体系在上述最佳反应条件下的催化性能.



图示 2 新型双膦亚磷酸酯配体的结构

Scheme 2 The formula of new bisphosphite ligand

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Rh(acac)$(CO)_2$ 参照有关文献[13]方法制备；CO：纯度 99.7%，H_2：纯度 99.5%，合成气($CO+H_2$)按所需比例混合于钢瓶中；1-己烯购自 Sigma-Aldrich，纯度 ≥96%，使用前蒸馏；三乙胺通过 CaH_2 蒸馏；三氯化磷在使用前蒸馏；甲苯：分析纯，使用前通过金属钠和二苯基甲酮蒸馏；4,4′-二羟基二苯丙烷和 2,4-二叔丁基苯酚使用前用甲苯蒸馏三次. 亚磷酸酯配体的合成使用干燥的玻璃仪器在氮气保护下进行. 仪器：PHMK 05 显微熔点仪；Vario El 元素分析仪；INOVA-400 型超导核磁共振仪($CDCl_3$ 为溶剂，^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 以 TMS 为内标，^{31}P-NMR 以 85% H_3PO_4 为外标)；Agilent 1100 LC-MSD-Trap(VL)质谱仪；Perkinelmer TGA/DSC-PE7 热重分析仪；GC-7890F 气相色谱仪；Agilent 6890N/5973N GC-MS 色质联用仪.

1.2 配体的合成

在文献的基础上经过改进[10]，选择了下面的配体合成方法.

(ⅰ)中间体二(2,4-二叔丁基苯基)一氯化磷的合成：

在一个干燥的 250 mL 圆底烧瓶中，加入 2,4-二叔丁基苯酚(24.76 g，0.12 mol)，用甲苯(50 mL)共沸脱水 3 次，然后溶解在 50 mL 甲苯中，并加入催化剂四乙基氯化铵(0.37 g). 然后向烧瓶中室温滴加三氯化磷(8.24 g，0.06 mol)的甲苯溶液 50 mL，30 min 内滴加完毕，而后升温到 80 ℃回流 24 h. 在真空下除去溶剂和未反应的三氯化磷，然后再加入甲苯 50 mL，真空快速蒸掉甲苯，重复这一程序三次，以除掉任何残余的三氯化磷，得到无色粘稠状中间体. 最后将中间体溶解在 50 mL 甲苯溶液中，用于下一步反应.

(ⅱ)合成双膦亚磷酸酯配体：

在一个干燥的 250 mL 圆底烧瓶中，加入双酚 A(6.85 g，0.03 mol)、三乙胺(24.29 g，0.24 mol)和甲苯(50 mL)，室温搅拌，在 30 min 内向这一烧瓶中滴加(ⅰ)中得到的二(2,4-二叔丁基苯基)一氯化磷的甲苯溶液，然后升温到 40 ℃，继续搅拌 24 h. 将反应混合物减压过滤以除去三乙胺盐，再在分液漏斗中用水洗涤滤液两次，进一步除去三乙胺盐，然后用无水硫酸镁干燥，蒸馏得到白色粉末状固体. 用硅胶柱层析纯化(己烷：甲苯 = 12：1)，再用乙腈-甲苯混合溶液进行重结晶，得到白色晶体. 产率 35.7%. m.p. 117.0 ℃ ~117.5 ℃；^{31}P-NMR，δ：129.93；^{1}H-NMR，δ：1.30(s，36H)，1.35(s，36H)，1.59(s，6H)，6.96(d，J = 8.4Hz，4H)，7.05(d，J = 8.8Hz，4H)，7.13(q，J = 6.4Hz，4H)，7.28(m，J = 24.0Hz，4H)，7.36(d，2.0Hz，4H)；^{13}C-NMR，δ：30.04，30.94，31.51，34.45，34.94，42.13，118.83，120.35，123.50，124.40，127.83，138.93，145.55，146.34，149.00，149.55；元素分析，$C_{71}H_{98}O_6P_2$，实验值(理论值)%：C 76.54(76.86)，H 8.62(8.90)；APCI-MS：M^+ = 1109.9；热重分析：热分解温度 268.67℃.

1.3 烯烃氢甲酰化反应

将 Rh(acac)$(CO)_2$、膦配体、1-己烯和溶剂甲

苯加入 30 mL 高压釜中，密闭反应器，用一定压力的合成气($H_2/CO=1$)将反应器置换三次. 加热搅拌，在 1 h 内升温至预定温度，然后充合成气至所需压力，开始反应计时，反应过程中保持压力恒定. 反应结束后，取出反应釜置于冷水中快速冷却停止反应. 反应产物用色质联用仪定性分析，气相色谱仪定量分析，采用校正归一法定量.

催化反应活性评价主要考察烯烃的转化率(Convn)、产物醛的正异构比(n/i)，转化率计算公式如下：

$$\text{Convn}=\frac{A_{\text{i-hept}}\times F_{\text{i-hept}}+A_{\text{n-hept}}\times F_{\text{n-hept}}+A_{\text{i-hexe}}\times F_{\text{i-hexe}}+A_{\text{hexa}}\times F_{\text{hexa}}}{A_{\text{i-hept}}\times F_{\text{i-hept}}+A_{\text{n-hept}}\times F_{\text{n-hept}}+A_{\text{i-hexe}}\times F_{\text{i-hexe}}+A_{\text{hexa}}\times F_{\text{hexa}}+A_{\text{i-hexe}}\times F_{\text{i-hexe}}}\times 100\%$$

$$\text{n/i}=\frac{A_{\text{n-hept}}\times F_{\text{n-hept}}}{A_{\text{i-hept}}\times F_{\text{i-hept}}}$$

$$\text{TOF(Turn of frequency, mol/mol}\cdot\text{h)}=\frac{(M_{\text{hept}},\text{mol})}{M_{\text{rhodium,}}\text{mol})\times(\text{reaction time,h})}$$

其中 A 为峰面积，F 为校正因子，hept 为庚醛，hexe 为己烯，hexa 为己烷.

1.4 双膦亚磷酸酯配体和乙酰丙酮羰基铑配合物的合成

将配体 0.04294 g(0.0387 mmol)的二氯甲烷溶液 5 mL 滴加到 0.01 g(0.0387 mmol)乙酰丙酮羰基铑的 5 mL 二氯甲烷溶液中，室温搅拌 4 h，反应过程中有一氧化碳产生. 反应后真空蒸馏溶剂，得浅黄色固体. 用正己烷洗涤两次，真空干燥，进行红外和核磁表征. 上述操作采用 standard Schlenk technics. IR：ν(CO) 2009.50 cm^{-1}，^{31}P-NMR：δ P_1 120.093($J_{Rh\text{-}P1}$303.6 Hz)，δ $P_2$119.026($J_{Rh\text{-}P2}$291.6 Hz，$J_{P\text{-}P}$10.0 Hz)，这说明了双膦亚磷酸酯配体和乙酰丙酮羰基铑进行了配位，形成铑膦配合物，并没有形成铑双膦螯合配合物.

2 结果与讨论

新型双膦亚磷酸酯配体-铑催化体系的反应历程与三苯基膦-铑催化体系的反应历程相似[14]. 氢甲酰化反应条件下，首先是乙酰丙酮羰基铑的一个羰基被双膦亚磷酸酯配体中的一个磷原子取代形成铑膦配合物，随着一氧化碳和双膦亚磷酸酯配体浓度的不同，乙酰丙酮基脱落，会形成一组配合物 HRh(CO)x(L)y (X + Y = 4，L 代表双膦亚磷酸酯配体)，配合物之间存在着平衡如图 3 所示：

$$\mathbf{HRh(CO)_2(L)_2}\overset{\mathbf{CO}}{\underset{\mathbf{L}}{\rightleftharpoons}}\mathbf{HRh(CO)_3L}\overset{\mathbf{CO}}{\underset{\mathbf{L}}{\rightleftharpoons}}\mathbf{HRh(CO)_4}$$

图示 3 反应体系中催化活性物种之间的平衡

Scheme 3 The equilibria between catalytic active species

其中起催化作用的主要形式是 $HRh(CO)_2(L)_2$，并存在两个催化循环：解离催化循环及缔合催化循环. 在解离催化循环中，基础中间物 $HRh(CO)_2(L)_2$ 解离一个膦配体，得到催化活性物种 $HRh(CO)_2L$ 与烯烃配位. 在缔合催化循环中，铑与至少两个膦配体配位，由于空间效应有利于线性产物的形成. 新型双膦亚磷酸酯配体与三苯基膦相比，是弱的 σ- 电子给予体，强的 π- 电子接受体，而且有着较大的空间体积，使得反应倾向于按解离机理进行. 烯烃在活性物种的催化下发生氢甲酰化反应，生成直链和支链醛[见式(1)]，在某些情况下还有异构烯烃和烷烃产生，未检测到醛的加氢产物醇.

$$\mathbf{RCH=CH_2+CO+H_2}\xrightarrow{\mathbf{catalyst}}\underset{\mathbf{n-aldehyde}}{\mathbf{RCH_2CH_2CHO}}+\underset{\mathbf{iso-aldehyde}}{\mathbf{RCH(CHO)CH_3}}\qquad(1)$$

2.1 氢甲酰化最佳反应条件的优化

2.1.1 最佳反应温度的筛选　　从表 1 可以看出：随着温度升高，成醛转化率先迅速升高然后下降，100 ℃达到最大，这是因为恒压下温度的升高，一方面使催化剂和反应物分子的反应活性提高，加快反应速度，使转化率增加；另一方面使合成气在液相中的溶解度降低，造成反应速度下降. 这两方面因素相互作用的结果表现为温度较低时，前一因素占优势，转化率随温度升高而增加；温度超过 100 ℃时，后一因素占优势，表现出催化活性的降低，而且温度过高，催化反应的活性中间体容易分解，所以 100 ℃是最佳的反应温度.

同时，生成正构醛和异构醛所需活化能之间的差别随温度的变化发生了改变，从而也改变了生成醛的正/异构比. 由于生成异构醛的活化能较高[15]，所以随温度的上升，使得生成正构醛和异构醛的速率常数比 k_a/k_b 减小，由表 1 可见，即温度小于 100 ℃时，温度越高，正构醛的选择性越差. 当温度高于 100 ℃时，催化活性中间体可能发生了分解，导致了醛的正/异构比又有所升高.

实验过程中发现，反应的活化诱导期比较短，充气后 2 min 内压力就开始下降，可见双膦亚磷酸

酯配体具有较强的配位能力，氢甲酰化反应条件下能在较短的时间内与 Rh（acac）$(CO)_2$形成催化活性物种. 表 1 还反映出，上述反应条件下，催化剂基本上无加氢活性，只在 100 ℃时有少量烷烃产生；而温度过高或过低时，烯烃的异构活性都有所增加，降低了醛的选择性.

表 1 温度对反应的影响

Table 1 Effects of temperature on hydroformylation of 1-hexene

T (℃)	convn (%)	product distribution(%)			n/i	TOF(h^{-1})
		isom	hexa	hept		
60	77.74	25.08	0	74.92	1.83	2049.3
80	100	6.72	0	93.28	0.78	3349.3
100	100	0	1.29	98.71	0.50	3498.6
120	12.97	0	0	100	1.02	413.7
140	24.56	91.56	0	8.44	1.03	65.5

Reaction conditions: Rh(acac)$(CO)_2$ 6×10^{-6}mol, 1-hexene 3ml, solvent toluene 5ml, P(H_2/CO = 1) 2MPa, P/Rh 10, reaction time 1h.

2.1.2 反应压力对催化性能的影响　一定压力范围内，合成气传质速率对反应速度影响很大. 当合成气总压升高时，合成气在溶液中的浓度增大，与底物烯烃分子发生的有效碰撞几率就会增大，使反应速度加快，因而使得醛的时空收率上升，具体结果见表 2. 但是当压力大于 2 MPa 时，随着压力的升高，催化活性仅有小幅度的提高. 因为当 CO 在溶液中达到一定浓度后，此浓度不会再随压力的升高发生很大改变，所以不会对反应速率产生很大影响；同时 CO 与 Rh 配合的能力因浓度增加而增强，削弱了膦配体及己烯与催化活性中心结合的能力. 而且随着压力的升高，图 3 平衡右移，易形成弱催化活性物种 $HRh(CO)_4$，所以当压力大于 4 MPa 时，催化活性和选择性反而下降.

从表 2 中还可以看出，压力小于 4MPa 时，醛的正/异构比受压力影响不大. 可能是由于在此压力范围内体系中的催化活性物种一直是 $HRh(CO)_2$L，活性中心周围的配位环境没有发生很大变化，从而导致了醛的正/异构比受压力影响不大. 表 1 和表 2 都反映出低温有利于烯烃的异构化，异构烯烃的氢甲酰化反应速度又低于 1-己烯，所以产物中异构烯烃的选择性较高，降低了产物醛的收率. 综合实验数据和操作条件，最佳反应压力选择为 2 MPa.

表 2 压力对反应的影响

Table 2 Effects of pressure on hydroformylation of 1-hexene

P(MPa)	convn (%)	product distribution(%)			n/i	TOF(h^{-1})
		isom	hexa	hept		
1	37.44	17.60	0	82.40	1.79	986.3
2	77.74	25.08	0	74.92	1.83	2049.3
3	87.83	20.33	0	79.67	1.81	2365.4
4	89.87	18.62	0.82	80.56	1.76	2495.5
5	55.31	2.34	0.90	96.76	0.73	1869.5

Reaction conditions: T 60℃, the others are the same as in Table 1

2.1.3 膦铑比对催化性能的影响　从表 3 中可以看出，随着 P/Rh 的增加，1-己烯成醛的转化率先升高后下降，在 P/Rh 比为 10 时醛的时空收率达到最大. 这是由于体系中 P/Rh 比较低时，乙酰丙酮羰基铑还没有完全转化为催化活性物种 $HRh(CO)_2$L，催化活性较低. 随着 P/Rh 比的增加，体系中催化活性物种的浓度增大，物种的稳定性也增加，从而使催化活性提高，同时也延长了催化剂的使用寿命. 但当 P/Rh 比增加到一定程度时，铑周围配体数目增多，在图 3 所示的平衡中，配合物 HRh

$(CO)_3L$ 的浓度减小，$HRh(CO)_2L_2$的浓度增大. 而体系中高的配体浓度不利于配合物 $HRh(CO)_2L_2$解离膦配体形成催化活性物种 $HRh(CO)_2L$，而是解离羰基形成催化活性物种 $HRh(CO)L_2$，使得反应微环境空间位阻增大，反应底物难于与催化活性中心铑接触，造成活性中心“中毒”，催化活性下降，反应速率也下降；而且双膦亚磷酸酯配体大的空间体积和强的 π 酸性使得活性物种 $HRh(CO)\ L_2$比较不稳定，体系中存在最多的活性物种仍然是 $HRh(CO)_2L$.

在活性物种 $HRh(CO)_2L$ 中只有一个磷原子与中心铑配位，使得其空间位阻较小，即使空间体积较大的烯烃也可以很容易的与 $HRh(CO)_2L$ 配位，所以导致了烯烃较高的反应速率，低的产物醛正/异构比. 由于反应体系中催化活性物种 $HRh(CO)_2L$ 一直占主导地位，使得反应微环境空间位阻没有发生很大变化，所以产物醛的正/异构比基本上保持不变，不随 P/Rh 比的改变而改变.

表 3 膦铑比对反应的影响

Table 3 Effects of molar ratio of phosphine to rhodium on hydroformylation of 1-hexene

P/Rh	convn (%)	product distribution(%)			n/i	TOF(h^{-1})
		isom	hexa	hept		
4	97.16	0	0	100	0.45	3375.07
8	98.11	0	0.80	99.20	0.49	3445.93
10	100	0	1.29	98.71	0.50	3498.60
14	100	0	1.34	98.66	0.53	3429.95
18	68.50	0	0	100	0.66	2489.40
20	55.86	0	1.64	98.36	0.64	2006.81

Reaction conditions: T 100 ℃, the others are the same as in Table 1

2.1.4 溶剂对铑膦配合物催化性能的影响　为了考察溶剂对反应的影响，选择了六种不同极性和酸碱性的溶剂：甲苯、二氯甲烷、四氢呋喃、甲醇、冰醋酸和三乙胺，反应结果见表 4. 从表 4 中的数据可以看出：溶剂的极性不仅影响到反应活性而且还影响正构醛的选择性. 随着溶剂甲苯、二氯甲烷、四氢呋喃和甲醇极性的增大，反应活性降低，在甲醇中 TOF 仅为 225.4 h^{-1}. 这与配体在溶剂中的溶解度有关，配体在溶剂中的溶解度随溶剂极性的增大而减小，从而导致反应活性随溶剂极性的增大而减小. 但是，当反应在极性很强的冰醋酸和三乙胺溶剂中进行时，催化剂却违背上述规律表现出很强的催化活性. 这可能与溶剂的酸碱性有关，即酸性和碱性环境都有利于反应的进行；同时证明了溶剂的酸碱效应超过了溶剂的极性对反应造成的影响.

产物醛的正/异构比则随溶剂极性的增大而增大，在甲苯中为 0.5，而在四氢呋喃和甲醇中，分别为 1.35，3.19. 这可能是溶剂四氢呋喃和甲醇与中心金属的弱配位作用有利于催化活性物种的稳定，在反应中发挥了重要的作用[16]. 综合考虑溶剂极性、酸碱性和配位能力对催化活性和选择性的影响，选择甲苯是最佳的溶剂.

表 4 溶剂对反应的影响

Table 4 Effects of different solvents on hydroformylation of 1-hexene

Solvent	convn (%)	product distribution(%)			n/i	TOF(h^{-1})
		isom	hexa	hept		
Toluene	100	0	1.29	98.71	0.50	3498.60
CH_2Cl_2	61.27	17.04	0	82.96	0.78	1819.70
THF	100	84.65	0	15.35	1.35	441.20
MeOH	14.19	4.32	0	95.68	3.19	225.4
Et_3N	100	56.37	0	43.63	0.67	1751.73
HOAc	74.80	0	0	100	0.75	2616.00

Reaction conditions: T 100℃, the others are the same as in Table 1

2.2 配体对催化性能的影响

为了比较新型双膦亚磷酸酯配体，三苯基膦，亚磷酸三苯酯，亚磷酸三(2，4-二叔丁基苯基)酯四种配体的催化性能，考察了它们与乙酰丙酮羰基铑形成的催化体系对1-己烯氢甲酰化反应的催化活性，评价结果列于表5中.

表5 配体对反应的影响

Table 5 Effects of different ligands on hydroformylation of 1-hexene

Ligands	convn (%)	product distribution(%)			n/i	TOF(h^{-1})
		isom	hexa	hept		
bisphosphite	100	0	1.29	98.71	0.50	3498.6
PPh_3	93.80	31.14	0	63.86	2.80	2191.2
$P(OPh)_3$	100	54.89	0	45.11	1.50	1909.3
$P(OAr^a)_3$	100	1.63	0	98.37	0.50	3484.6

Reaction conditions: T 100℃, the others are the same as in Table 1

[a]Ar: 2,4-di-tert-butyl-phenyl

从表5中的数据可以看出：双膦亚磷酸酯配体的催化活性是三苯基膦配体的1.6倍，但是却表现出与单膦亚磷酸三(2，4-二叔丁基苯基)酯相当的催化活性，相同的正异构比. Casey[17]曾提出“咬角(bite angle)”的概念来解释双膦配体的结构对反应区域选择性的影响，他认为双膦配体在氢甲酰化反应中可形成两种立体结构不同的中间体，ee构型和ae构型，如图4所示. “咬角”大的双膦配体易形成ee构型的中间体，此中间体所具有的立体结构更有利于正构醛的形成[18]；Leeuwen等[19]也发现随着双膦配体“咬角”的增大，生成醛的正/异构比增加. 本文中合成的双膦亚磷酸酯配体，从结构上分析可以形成很大的“咬角”，应该更有利于正构醛的生成，但实验结果表明醛的正/异构比较小. 这可能是由于配体的“咬角”过大，配体难以与金属铑形成稳定的螯合配合物，或者是该配体中参与配位的两个磷原子相距较远，不利于与铑形成螯合物，在反应中只相当于一个单膦亚磷酸酯配体[20, 21, 22]，所以它的表现与亚磷酸三(2，4-二叔丁基苯基)酯配体有一定的相似之处.

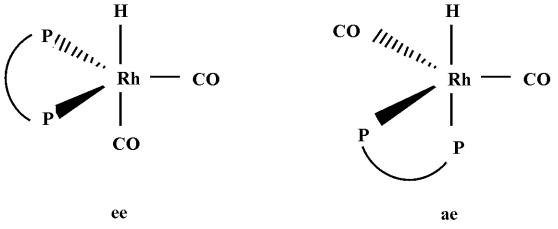


图4 中间体的ee和ae构型

Scheme 4 equatorial-equatorial and equatorial apical of intermediate

3 结 论

3.1 新型双膦亚磷酸酯配体和$Rh(acac)(CO)_2$组成的催化体系，在温度100 ℃、压力2 MPa、铑浓度为0.75×10^{-3}mol/L、反应时间为1 h、P/Rh = 10的反应条件下，在甲苯溶剂中对1-己烯的氢甲酰化反应表现出较高的催化活性，烯烃转化率100%，醛的选择性98.7%，TOF为3498.6h^{-1}.

3.2 在相同的条件下与以三苯基膦和单膦亚磷酸三(2，4-二叔丁基苯基)酯为配体的铑催化剂相比较，以新型双膦亚磷酸酯为配体的铑催化剂的催化活性是PPh_3的1.6倍，而与亚磷酸三(2，4-二叔丁基苯基)酯的催化活性相当.

3.3 从催化活性上评价，对于1-己烯的氢甲酰化反应，新型双膦亚膦酸酯配体是一种具有开发前景的铑膦催化剂新配体，但是此配体的优势在产物醛的正/异构比上未体现出来，有待于进一步改进双膦亚磷酸酯配体的结构，以提高反应的区域选择性.

参考文献：

[1] Rolene D. DE [P], 84584, 1938

[2] Botteghi C, Paganelli S, Moratti F, *et al. J. Mol. Catal. A: chem.* [J], 2003, **200**: 147

[3] Brown C K, Wilkinson G J. *J. Chem. Soc. A.* [J], 1970, 2 753

[4] Chen Hua(陈华), Li Yao-zhong(黎耀忠), Cheng Fu-ming(程溥明), *et al. J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 1999, **13**(2): 151 ~ 158

[5] Del Z A, Costella L, Mezzetti A, *et al. J. Organomet.*

Chem. [J], 1991, **414**: 109
[6] Trzeciak A, Ziolkowski J J. *J. Organomet. Chem.* [J], 1991, **420**: 353
[7] Alper H, Zhou J Q. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* [J], 1993, 317
[8] Van R A, Orij E N, Kamer P C, *et al. Organometallics.* [J], 1995, **14**:: 34
[9] Cuny G D, Buchwald S L. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1992, **115**: 2 066 ~ 2 068
[10] Tokyo K S, Yokohama Y K, Tokyo M T. *US* [P], 5235113
[11] Urata H, Itagaki H, Takahashi E. *US* [P], 5910600
[12] Van R A, Kamer P C J, Van L P, *et al. Organometallics.* [J], 1996, **15**: 835
[13] Yuan Gang(袁刚), Wang Yun-lin(王蕴林), Li Wen-tong(李文通), *et al. Petro. Technol.* (石油化工) [J], 1982, **11**(8): 526 ~ 534
[14] Evans D, Osborn J A, Wilkson G. *J. Chem. Soc. A.* [J], 1970, 1 392
[15] Gao Guo-hua(高国华), Te Mu-le(特木勒), YinYuan-qi(i 殷元骐). *J. Mol. Catal.* (*China*)(分子催化) [J], 1990, **4**(3): 200 ~ 207
[16] Yuan mao-lin(袁茂林). *Doctoral dissertion of sicham univce* (四川大学博士论文). 2004
[17] Casey C P, Whiteker G T, Israel. *J. Chem.* [J], 1990, **30**: 299
[18] Casey C P, Whiter G T, Melville M G, *et al. J. Am. Chem. Soc.* [J], 1995, **114**: 5 535
[19] Kranenburg M, Yuri E M, Van D R, *et al. Organometallics.* [J], 1995, **14**: 3 081
[20] Van L P, Kamer P C J, Reek J N, *et al. Chem. Rev.* [J], 2000, **100**: 2 741
[21] Van D, Veen L A, Keeven P H, *et al. Organometallics.* [J], 2000, **19**: 872
[22] Van R A, Kamer P C J, Van L P. *J. Organomet. Chem.* [J], 1997, **535**: 201

Synthesis of a New Bisphosphite Ligand and its Application in the Hydroformylation of 1-Hexene

XIA Ya-na[1,2], SONG He-yuan[1], CHEN Jing[1*], TONG Jin[1], LIU Jian-hua[1]
(1. *State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidative*, *Lanzhou Institute of Chemical Physics*, *Chinese Academy of Science*, *Lanzhou* 730000, *China*
2. *Graduate School of Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100039, *China*)

Abstract: A new bisphosphite ligand has been prepared from 2,2′-Di (4-hydroxyphenyl) propane and 2,4-Di-tert-butylphenol in two steps. Catalytic system composed by Rh(acac)$(CO)_2$ and the new ligand in situ was used as homogeneous catalyst for hydroformylation of 1-hexene. The effects of reaction temperature, pressure, P/Rh and solvent on 1-hexene hydroformylation have been studied. Under the best reaction conditions of [Rh] 0.75×10^{-3} mol/L、P/Rh = 10、100 ℃、2.0 MPa and 1.0 h., the conversion of 1-hexene is 100%, the selectivity of aldehyde is 98.7%, TOF is 3498.6 h^{-1}. Compared with the Triphenylphosphine and Tri(2,4-Di-tert-butylphenyl) phosphite under the same conditions, the activity is 1.6 times of PPh_3, and is similar to Tri(2,4-Di-tert-butylphenyl) phosphite.

Key word: bisphosphite; hydroformylation; Olefin; bite angle; complex