

水溶性钯膦络合物催化1-辛烯的氢羧基化反应

何珍红^{1,2}, 侯震山^{1,3*}, 王永奎^{1,2}, 刘远凤^{1,2}, 刘红来^{1,2}, 吾满江·艾力^{1*}

(1. 中国科学院新疆理化技术研究所 应用催化重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830011;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049;

3. 华东理工大学 化学与分子工程学院, 上海 200237)

摘要: 利用水溶性配体 TPPTS 与 Pd(OAc)₂ 在水相中催化 1-辛烯的氢羧基化反应, 能实现有机相产物与水相催化剂的清洁分离和催化剂的循环利用. 分别考察了钯浓度、表面活性剂 (CTAB)、酸助剂、反应时间、CO 压力以及温度对该反应的影响. 在 H₂O = 16 mL, c(Pd) = 2.0 mmol/L, c(TPPTS)/c(Pd) = 25, c(*p*-TsOH) = 33.8 mmol/L, c(CTAB) = 79.4 mmol/L, 反应时间 5.5 h, CO 压力为 4 MPa, 反应温度 150 °C 时, 烯烃转化率可达到 90.8%, 生成壬酸的选择性为 76.8%, 正异构壬酸的摩尔比为 3.96, 催化剂循环 3 次都保持较高的催化活性. 最后, 通过对钯膦络合物的 ³¹P NMR 分析, 推测出反应过程中可能的反应机理.

关键词: 1-辛烯; 两相催化体系; 氢羧基化反应; 钯膦络合物; ³¹P NMR

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

C₇-C₉ 羧酸在精细化工中具有重要价值, 如作高级润滑油添加剂、汽油凝固成胶剂、有色金属浮选剂等^[1]. 采用传统油酸氧化法制壬酸时生成等摩尔量的壬二酸, 但目前壬二酸用量有限, 导致壬酸和壬二酸需求不平衡, 因此通过辛烯氢羧基化反应制壬酸具有广阔的应用前景.

烯烃氢羧基化反应是烯烃在催化剂作用下, 与 CO 和水反应生成羧酸的反应, 符合绿色化学与原子经济性理念, 其催化剂可为 Pd, Rh^[2], Ni^[3] 等的配合物, 由于 Pd 配合物催化活性较高而备受关注, 如 Pd/PPh₃^[1,4,5], Pd/P(4-C₆H₄CF₃)₃^[6] 等. 但 PPh₃ 和 P(4-C₆H₄CF₃)₃ 是油溶性配体, 不利于催化剂与产物分离. 为克服此难题, 人们采用多种方法对 Pd 络合催化剂进行改性修饰, 如利用离子液体^[7], 两亲膦配体^[8,9], 分子筛及聚合物负载^[10,11], 设计水溶性配体^[12] 等实现了催化剂的分离及再利用. 三苯基膦-间-三磺酸钠 [P(m-C₆H₄SO₃Na)₃, 简称 TPPTS] 以其优良的配位性与水溶性常用作贵金属配体, 并已在工业中用于丙烯的氢甲酰化反应^[13,14,15]. 在烯烃氢羧基化反应中, Pd/TPPTS 催化剂具有较高的催化活性, 且易分离, 可实现催化剂回收与再利用^[16,17,18].

我们深入研究了 Pd/TPPTS 催化 1-辛烯氢羧基化反应, 考察了催化剂浓度、表面活性剂、酸助剂、反应时间、压力及温度对反应的影响. 通过对反应过程中配合物的 ³¹P NMR 表征及对实验结果分析, 推测出该反应可能的机理.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

Pd(OAc)₂, (AR, 上海国药集团化学试剂有限公司); 1-辛烯, Alfa Aesar 产品 (纯度 ≥ 97%); TPPTS, 金坛市高得化工有限公司 (纯度 90%), 使用前经过重结晶纯化; CO, 北京龙辉京华气体有限公司 (纯度 99.95%); 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 对甲基苯磺酸 (*p*-TsOH), 分析纯, 上海山浦化工有限公司产品; 正癸烷, 化学纯, 上海试剂一厂; 其它试剂均为市售分析纯, 去离子水以及所用溶剂经脱氧处理. OTTPPTS 是由 TPPTS 溶于水后经 H₂O₂ 氧化制得, 经 ³¹P NMR 表征其纯度 ≥ 93%.

产物通过 Turbomass-Autosystem XL 型气相色谱质谱联用仪 (GC-MS) 分析; 烯烃转化率用 SP-2100A 型气相色谱仪分析, 采用 HP-5 柱 (50 m ×

收稿日期: 2011-06-25; 修回日期: 2011-08-20.

作者简介: 何珍红, 男, 生于 1985 年, 硕士生.

* 通讯联系人, E-mail: wumj@ms.xjb.ac.cn; houzhenshan@ecust.edu.cn.

0.32 mm × 0.52 μm), 氢火焰离子化检测器(FID), 载气为氮气, 内标法定量, 以正癸烷为内标; Pd 流失量用 VISTA-PRO 全谱直读等离子发射光谱仪(ICP-OES)测定; ^{31}P NMR 用 Varian VNMRs 600 NMR 表征(85% H_3PO_4 做外标, D_2O 为溶剂).

1.2 烯炔氢羧基化反应

烯炔氢羧基化反应在 100 mL 高压反应釜中的玻璃衬套(高 7 cm, 内径为 3.2 cm)中进行, 依次向玻璃衬套中加入经过脱氧的蒸馏水、酸助剂、表面活性剂、醋酸钯、TPPTS 以及底物烯炔, 闭釜后在冰浴下用 CO 置换釜内空气 5 次后, 室温配位反应 1 h. 将 CO 压力升至设定值, 升温至反应温度后开始计时, 反应结束后用冰水冷却反应釜至室温, 缓慢排出 CO 气体, 用乙酸乙酯萃取釜内有机相, 上层有机相经除水后进行 GC 和 GC-MS 分析, 下层水相催化剂经除乙酸乙酯后进行循环实验. 以正癸烷为内标, 通过 GC 分析可直接得到烯炔的转化率; 反应生成的正异构壬酸以及 2-乙基庚酸经过甲酯衍生化反应后, 再通过 GC-MS 以及 GC 分析得到酸选择性, GC-MS 分析表明除了未反应完全的烯炔, 异构化产物以及生成的羧酸之外, 没有其它副产物生成.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

催化剂制备是以 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 为催化剂前体, TPPTS 为配体, 在反应过程中通过原位络合法直接制备, 即将计量的 H_2O 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、TPPTS、*p*-TsOH 等化合物加入到 100 mL 高压釜内的玻璃衬套中, 低温下用 CO 置换釜内空气 5 次, 室温搅拌下配位 1 h, 得到的亮黄色水相催化剂体系.

通过对此钯膦络合物催化体系进行 ^{31}P NMR 分

析, 可以检测在催化剂制备过程中不同活性物种的变化关系, 从而对反应过程中催化剂活性物种的循环做出合理推测. 图 1 中(a)(b)(c)所示的是

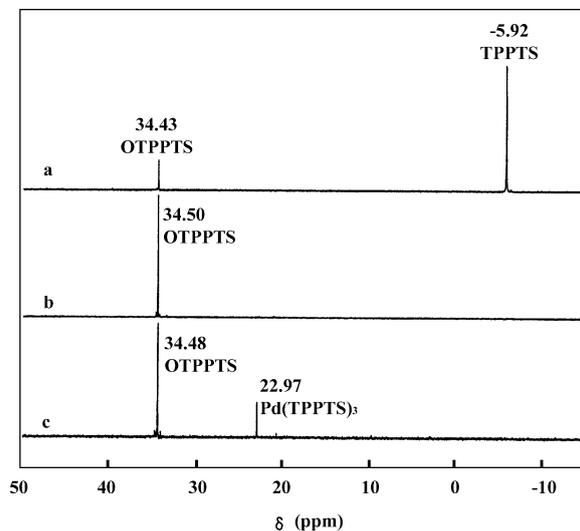


图 1 钯膦络合物的 ^{31}P NMR 谱(D_2O 为溶剂)

Fig. 1 ^{31}P NMR of palladium complex in D_2O

(a) TPPTS; (b) OTPPTS; (c) $\text{Pd}(0)(\text{TPPTS})_3$ complex. TPPTS 以及 OTPPTS 在不同配位环境中的 ^{31}P NMR 谱图. 图 1(a) 为 TPPTS 在配位前的 ^{31}P NMR 谱图, $\delta = -5.92$ 处为 TPPTS 的特征峰, $\delta = 34.43$ 处为 TPPTS 氧化后(OTPPTS)的特征峰, 与图 1(b) 中 OTPPTS 的特征峰相符合^[19].

图 1(c) 为 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 与 TPPTS 配位后生成的 $\text{Pd}(0)(\text{TPPTS})_3$ 的 ^{31}P NMR 谱图, 与图 1(a) 相比, 在 $\delta = -5.92$ 处 TPPTS 峰消失, 而在 $\delta = 22.97$ 处出现 $\text{Pd}(0)(\text{TPPTS})_3$ 的特征峰^[20, 21]. $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 与 TPPTS 在水相中配位后, 部分 Pd(II) 易被还原为 Pd(0), 同时一部分 TPPTS 被氧化为 OTPPTS, 其反应如图式 1 所示.



图式 1 Pd(II) 化合物被配体还原的过程

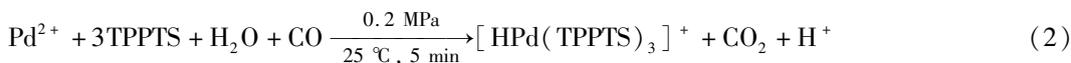
Scheme 1 Reduction of the Pd(II) compound by TPPTS ligand

由于 Brönsted 酸在烯炔氢羧基化反应中起着非常重要的作用^[22], 因此我们又对含酸催化剂体系做了磷谱的表征. 图 2(a) 中 ^{31}P NMR 谱图显示了在氮气气氛中加入 *p*-TsOH 对 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 与 TPPTS 配位的影响, 与图 1(c) 相比, 加酸后出现几个新的峰, 其可能是由于 TPPTS 与非零价钯膦络合物以及零价钯膦络合物交换的结果^[20]. 对于图 2(a) 可以

给出如下归属: $\delta = 30.63$ (P-*cis*-OAc) 及 $\delta = 33.90$ (P-*trans*-OAc) 可归属为 $\text{Pd}(\text{OAc})(\text{TPPTS})_3^+$ 产生的化学位移, $\delta = 22.89$ 处是 $\text{Pd}(0)(\text{TPPTS})_3$ 产生的峰, 而 $\delta = 22.33$ (H-*trans*-P), $\delta = 24.08$ (H-*cis*-P) 可能为 $\text{Pd}(\text{H})(\text{TPPTS})_3^+$ 产生的化学位移^[21, 23].

CO 分子在配位过程中也起着非常重要的作用,

Papadogianakis 等^[21] 研究表明, CO 能够促进 Pd(II)(TPPTS)₃ 还原成 Pd(0)(TPPTS)₃, 无 CO 存在时, Pd(II)(TPPTS)₃ 的还原需要 8 d, 而在 CO 气氛(0.2 MPa)中室温只需 5 min. 但对于此反应来



图式 2 钯络合物与 CO 的配位反应

Scheme 2 The coordinate of Pd complexes with CO

图 2(b) 中表示的是 Pd(OAc)₂、TPPTS、*p*-TsOH 在

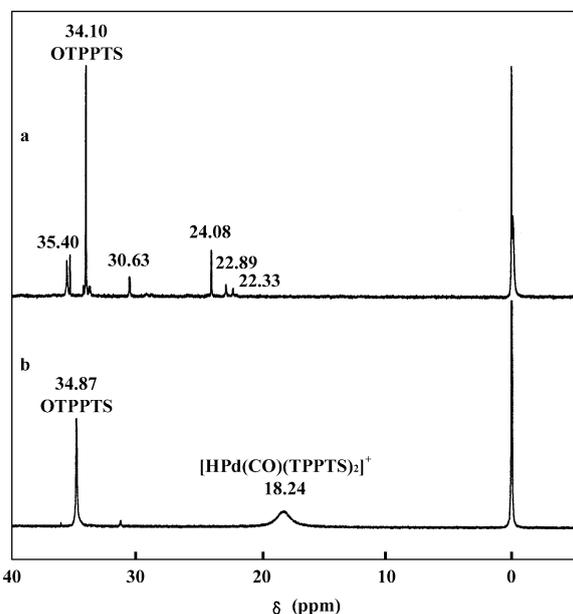


图 2 在 N₂ 保护下条件下钯膦络合物磷谱(D₂O 为溶剂)

Fig. 2 ³¹P NMR of TPPTS with Palladium complex in D₂O with H₃PO₄ as external reference

- (a) Pd-TPPTS complex in the presence of *p*-TsOH under N₂;
(b) *p*-TsOH-Pd-TPPTS-CO complex

说, CO 气体的压力通常都高于 0.2 MPa, 此时 CO 不仅作为还原剂, 同时也是一种配体, 如图式 2 表示.

CO 气氛(0.5 MPa)下配位后的³¹P NMR 谱图, 在 δ = 22.33、22.89、24.08、35.50 等处的峰消失, 而 δ = 18.24 处出现一个较宽的峰, 其可归属为 [HPd(CO)(TPPTS)₂]⁺, 这与 [Pd(Et)(CO)(TPPTS)₂]⁺ 相似(δ = 18.9 ppm)^[23]. 这表明 CO 也参与了配位, 由于 CO 的配位, 使得 TPPTS 中磷配体上电子密度相对增加, 导致化学位移移向高场. 对于此峰的宽化, 由于在谱图中未见游离的 TPPTS 特征峰, 因此不是由于已配位的 TPPTS 与游离的 TPPTS 交换所致, 而可能是由于该催化剂体系进行阴离子化形成 [HPd(CO)(TPPTS)₂]⁺ OTs⁻ 所致^[21]. 以上谱图中, OTPPTS 占有较大的峰面积, 这一方面是由于由于 D₂O 中存在的微量氧将 TPPTS 氧化成 OTPPTS; 另一方面, TPPTS 与 Pd(II) 配位的过程中本身被氧化(图式 1).

2.2 催化水相体系的活性

2.2.1 钯浓度对催化活性的影响 催化剂浓度 *c*(Pd) 对正辛烯氢羧基化反应的影响见表 1. 从表 1 中看出, 随着催化剂浓度的升高, 1-辛烯转化率增大, 生成壬酸与异壬酸的摩尔比(*n*/*i*)减小, 而生成壬酸的选择性基本保持不变. 这可能是因为在反

表 1 钯催化剂浓度的影响

Table 1 Influence of different Pd catalyst concentration

<i>c</i> (Pd) (mmol/L)	Conversion of 1-octene (%)	Selectivity (%)					<i>n</i> / <i>i</i> ^d	
		Nonanoic acids ^a	Other acids ^b			Isomer ^c		
			1	2	3			4
1.0	75.3	75.3	2.1	3.1	6.5	8.7	4.3	3.71
1.5	79.9	76.0	2.2	3.3	6.2	8.2	4.1	3.72
2.0	90.3	72.6	2.4	3.5	7.2	9.6	4.7	3.39
2.5	89.2	75.6	2.5	3.8	6.0	8.1	4.0	3.19
3.0	92.7	77.8	2.3	3.5	5.5	7.3	3.6	3.02

Reaction conditions: *c*(TPPTS) = 50.6 mmol/L; *c*(*p*-TsOH) = 33.8 mmol/L; *n*(1-octene) = 8.93 mmol;

c(CTAB) = 47.6 mmol/L; H₂O 16 ml; 150 °C; 4 MPa; 5.5 h; a. containing *n*-nonoic acid and iso-nonoic acid;

b. 1 was 2, 2-dimethylheptanoic acid and 2 was 2-ethylheptanoic acid; c. 2-methyl-2-heptene (3), 3-octene (4), and 2-octene (5) were produced as by-products; d. molar ratio of *n*-nonoic acid to iso-nonoic acid

应体系中随着催化剂浓度的增加,催化活性中心数量也增加,故烯烃转化率逐渐提高;由于钯浓度增加,体系中的配位环境改变,导致 n/i 比值减小,但总体变幅不大.当钯浓度超过 2.0 mmol/L 后,再增加钯浓度对烯烃转化率影响不大,因此,考虑到适宜的催化活性和成本,最佳的钯浓度控制为 2.0 mmol/L.

2.2.2 表面活性剂(CTAB)对催化性能影响

表2 十六烷基三甲基溴化铵浓度的影响

Table 2 Effect of CTAB on hydrocarboxylation of 1-octene

$c(\text{CTAB})$ (mmol/L)	Conversion of 1-octene (%)	Selectivity (%)					n/i^d	
		Nonanoic acids ^a	Other acids ^b			Isomer ^c		
			1	2	3			4
0.0	30.4	61.0	3.9	5.8	9.8	13.0	6.5	1.97
47.6	90.3	72.6	2.4	3.5	7.2	9.5	4.8	3.39
79.4	90.8	76.8	2.4	3.6	5.7	7.6	3.9	3.96
95.3	92.5	79.5	1.6	2.5	5.5	7.3	3.6	4.17
111.2	93.5	81.9	1.8	2.6	4.6	6.1	3.0	4.09

Reaction conditions: $c(\text{Pd}) = 2.0 \text{ mmol/L}$; $c(\text{TPPTS}) = 50.6 \text{ mmol/L}$; $c(p\text{-TsOH}) = 33.8 \text{ mmol/L}$;

$n(1\text{-octene}) = 8.93 \text{ mmol}$; $\text{H}_2\text{O} 16 \text{ ml}$; $150 \text{ }^\circ\text{C}$; 4 MPa ; 5.5 h

a, b, c, d. The same as Table 1.

看出随着 CTAB 量的增加,烯烃转化率也逐渐升高.但在实验过程中发现,当 CTAB 量超过 79.4 mmol/L 后,1-辛烯转化率虽有提高,但水油两相互溶性增加,在反应结束后萃取有机产物时出现中间乳化层,不利于催化剂水相与有机产物相的分离^[26].故最佳的 CTAB 浓度为 79.4 mmol/L.另外,从表 2 中也可以看出,随着 CTAB 浓度的增加,生成产物中 n/i 比逐渐增加,生成壬酸的选择性也逐渐升高,而异构化产物内烯烃选择性依次减小,这可能是由于 1-辛烯增溶到 CTAB 形成的胶束中后,有利于在末端双键参与配位而引入羰基,使壬酸的选择性增加. Verspui 等^[18]研究了 Pd/TPPTS 体系催化辛烯的氢羧基化反应,发现通过添加表面活性剂或相转移试剂(例如十二烷基磺酸钠、2,6-二-O-甲基- β -环糊精、十六烷基三甲基氯化胺等)来增强其传质作用以提高反应活性却未取得预期结果,这主要是由于其在较低的温度($90 \text{ }^\circ\text{C}$)下进行,而此温度下催化活性很低,温度是影响反应活性的主要因素(见下文 2.2.6).我们在优化反应温度之后,通过添加表面活性剂 CTAB 来提高传质作用,达到

于水油两相氢羧基化反应,长链烯烃因其较差的水溶性而反应活性较差,仅通过机械搅拌不能使其活性增加^[24].因此,通常利用表面活性剂形成的胶束作用来增加烯烃的水溶性,提高烯烃与催化剂金属活性中心的接触机率,从而提高反应活性.表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)在长链烯烃羧基化反应中具有较好的增溶作用^[25],其浓度对 1-辛烯氢羧基化反应活性的影响见表 2.从表中可以

表2 十六烷基三甲基溴化铵浓度的影响

Table 2 Effect of CTAB on hydrocarboxylation of 1-octene

$c(\text{CTAB})$ (mmol/L)	Conversion of 1-octene (%)	Selectivity (%)					n/i^d	
		Nonanoic acids ^a	Other acids ^b			Isomer ^c		
			1	2	3			4
0.0	30.4	61.0	3.9	5.8	9.8	13.0	6.5	1.97
47.6	90.3	72.6	2.4	3.5	7.2	9.5	4.8	3.39
79.4	90.8	76.8	2.4	3.6	5.7	7.6	3.9	3.96
95.3	92.5	79.5	1.6	2.5	5.5	7.3	3.6	4.17
111.2	93.5	81.9	1.8	2.6	4.6	6.1	3.0	4.09

Reaction conditions: $c(\text{Pd}) = 2.0 \text{ mmol/L}$; $c(\text{TPPTS}) = 50.6 \text{ mmol/L}$; $c(p\text{-TsOH}) = 33.8 \text{ mmol/L}$;

$n(1\text{-octene}) = 8.93 \text{ mmol}$; $\text{H}_2\text{O} 16 \text{ ml}$; $150 \text{ }^\circ\text{C}$; 4 MPa ; 5.5 h

a, b, c, d. The same as Table 1.

了很好的效果.

2.2.3 酸助剂($p\text{-TsOH}$)对催化活性的影响 对于烯烃氢羧基化反应,添加适量的酸助剂是非常重要的^[22],对甲基苯磺酸不仅能够提供足量的活泼 H^+ 以形成 $[\text{HPd}(\text{TPPTS})_2]^+$ ^[27] 进而形成具有催化活性的 $[\text{HPd}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2]^+$, 而且其阴离子对催化剂中心金属的配位作用较小,因此其在烯烃氢羧基化反应时常被用作酸助剂^[23, 27, 28].

表 3 考察了不同用量的对甲苯磺酸对 1-辛烯氢羧基化反应的影响,从表中可以看出,对甲苯磺酸对此催化体系具有较好的促进作用,当不添加任何酸助剂时,由于在配位的过程中有微量 H^+ 形成(见前图式 1),也可以形成少量 $[\text{HPd}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2]^+$,以至 1-辛烯转化率不到 15%,而当加入 $p\text{-TsOH}$ 的浓度为 33.8 mmol/L 时,其转化率迅速提高,继续增加酸浓度时,1-辛烯转化率达到最大值并变化不大,同时, $p\text{-TsOH}$ 对反应的选择性以及 n/i 比值的影响不大,这可能与 OTs^- 较弱的配位作用有关^[27].综合以上因素,故此反应可以选择的对甲苯磺酸的量为 33.8 mmol/L.

表3 对甲基苯磺酸浓度对1-辛烯氢羧基化反应的影响

Table 3 Effect of *p*-TsOH on hydrocarboxylation of 1-octene

<i>c</i> (<i>p</i> -TsOH) (mmol/L)	Conversion of 1-octene (%)	Selectivity (%)					<i>n</i> / <i>i</i> ^d	
		Nonanoic acids ^a	Other acids ^b			Isomer ^c		
			1	2	3			4
0.00	13.0	42.9	1.9	2.9	17.4	23.2	11.7	2.83
17.0	35.6	74.3	1.3	2.0	7.5	10.0	4.9	3.32
33.8	90.8	76.8	2.4	3.6	5.7	7.7	3.8	3.96
67.6	88.2	80.4	3.0	4.4	4.1	5.4	2.7	3.28
101.4	91.9	78.8	2.8	4.3	4.7	6.3	3.1	3.54

Reaction conditions: *c*(Pd) = 2.0 mmol/L; *c*(TPPTS) = 50.6 mmol/L; *c*(CTAB) = 79.4 mmol/L;

n(1-octene) = 8.93 mmol; H₂O 16 ml; 150 °C; 4 MPa; 5.5 h

a, b, c, d. the same as Table 1.

2.2.4 反应时间对催化性能的影响 表4 列出了 反应时间对1-辛烯氢羧基化反应的影响, 从表中可

表4 反应时间的影响

Table 4 Influence of reaction time on hydrocarboxylation of 1-octene

Time (h)	Conversion of 1-octene (%)	Selectivity (%)					<i>n</i> / <i>i</i> ^d	
		Nonanoic acids ^a	Other acids ^b			Isomer ^c		
			1	2	3			4
2.5	65.1	69.5	2.6	4.0	8.0	10.6	5.3	3.66
4.0	86.6	70.2	3.2	4.8	7.3	9.7	4.8	3.41
5.5	90.3	72.6	2.4	3.5	7.2	9.5	4.8	3.39
7.0	89.3	73.1	3.2	4.7	6.3	8.4	4.3	3.36
8.5	89.0	72.5	3.1	4.6	6.6	8.8	4.4	3.33

Reaction conditions: *c*(Pd) = 2.0 mmol/L; *c*(TPPTS) = 50.6 mmol/L; *c*(CTAB) = 47.6 mmol/L;

c(*p*-TsOH) = 33.8 mmol/L; *n*(1-octene) = 8.93 mmol; H₂O 16 ml; 150 °C; 4 MPa

a, b, c, d. The same as Table 1.

以看出, 随着反应时间的延长, 1-辛烯的转化率先升高而后稍微降低, 并且 *n*/*i* 值和 1-辛烯异构化选择性随着反应时间的延长而依次下降, 这一方面是由于延长反应时间有利于异构化的辛烯进行氢羧基化反应生成异构的壬酸^[29], 使得 1-辛烯转化率和生成酸的选择性有所增加; 另一方面是随着反应时间进一步延长, 可能使得逆反应增加, 会使转化率稍有降低. 因此, 选用 5.5 h 作为此反应的最佳反应时间.

2.2.5 CO 压力对催化性能的影响 从理论上说, 烯炔氢羧基化反应是熵减少的反应, 反应压力越大, 越有利于反应平衡向生成产物方向移动. 表5 列出了 CO 压力对正辛烯氢羧基化反应的影响, 随着 CO 压力的增加, 烯炔转化率也依次增加, 生成

壬酸的选择性也单调增加, 同时生成内烯炔的选择性依次减小. 这可能是由于随着 CO 压力的增加, 溶解于液相中的 CO 分子也逐渐增加, 使得 CO 分子与钯催化剂更易发生配位作用生成羰基络合物, 因而 1-辛烯的转化率和生成酸的选择性都升高. 当 CO 压力为 1 MPa 以及 2 MPa 时, 虽然烯炔转化率也较高, 但生成壬酸选择性较低, 而当压力为 3~5 MPa 时, 生成壬酸选择性有所提高, 所以对于此反应体系, 适宜的 CO 压力为 3~5 MPa.

2.2.6 反应温度对催化性能的影响 反应温度对正辛烯氢羧基化反应的影响列于表6中, 从表6中可以看出, 随着反应温度的增加, 烯炔转化率逐渐增加, 而生成壬酸的选择性以及正辛比都逐渐降低. 这说明反应物分子活化需要一定的温度, 而 *n*/*i*

逐渐减小可能是由于反应温度升高, 异构化的烯烃生成相应羧酸的增加^[30], 使得生成产物中异构羧酸

表5 压力对1-辛烯氢羧基化反应的影响

Table 5 Effect of CO pressure on hydrocarboxylation of 1-octene

p(CO) (MPa)	Conversion of 1-octene (%)	Selectivity (%)					n/i ^d	
		Nonanoic acids ^a	Other acids ^b		Isomer ^c			
			1	2	3	4		5
1	76.5	63.4	3.4	5.1	9.4	12.5	6.2	3.23
2	86.6	71.1	3.3	5.0	6.9	9.1	4.6	3.19
3	87.3	75.5	2.3	3.4	6.3	8.3	4.2	4.23
4	90.8	76.8	2.4	3.6	5.8	7.6	3.8	3.96
5	94.1	80.3	2.5	3.8	4.5	5.9	3.0	3.81

Reaction conditions: $c(\text{Pd}) = 2.0 \text{ mmol/L}$; $c(\text{TPPTS}) = 50.6 \text{ mmol/L}$; $c(\text{CTAB}) = 79.4 \text{ mmol/L}$;

$c(p\text{-TsOH}) = 33.8 \text{ mmol/L}$; $n(1\text{-octene}) = 8.93 \text{ mmol}$; H_2O 16 ml; 150 °C; 5.5 h

a, b, c, d. the same as Table 1.

表6 温度对正辛烯氢羧基化反应的影响

Table 6 Effect of temperature on the hydrocarboxylation of 1-octene

Temperature (°C)	Conversion of 1-octene (%)	Selectivity (%)					n/i ^d	
		Nonanoic acids ^a	Other acids ^b		Isomer ^c			
			1	2	3	4		5
95	17.7	89.9	2.0	3.0	1.7	2.3	1.1	5.93
110	23.9	80.4	1.6	2.5	5.2	6.8	3.5	5.49
135	69.2	79.2	2.1	3.2	5.2	7.0	3.3	4.52
150	90.8	76.8	2.6	3.6	5.7	7.5	3.8	3.96
165	92.7	74.9	3.5	5.3	5.4	7.2	3.7	2.99

Reaction conditions: $c(\text{Pd}) = 2.0 \text{ mmol/L}$; $c(\text{TPPTS}) = 50.6 \text{ mmol/L}$; $c(\text{CTAB}) = 79.4 \text{ mmol/L}$;

$c(p\text{-TsOH}) = 33.8 \text{ mmol/L}$; $n(1\text{-octene}) = 8.93 \text{ mmol}$; H_2O 16 ml; 4 MPa; 5.5 h

a, b, c, d. The same as Table 1.

比例增加, 另外, 升高温度使得烯烃异构化产物增加, 导致总壬酸的选择性降低. 当温度高于 150 °C 时, 继续升高温度对烯烃转化率影响不大, 同时高温不利于催化剂体系的稳定, 因此选定 150 °C 为此反应体系的最佳反应温度.

通过 ICP 检测发现: 一次反应完成后, 流失进入有机萃取相 (20 mL 乙酸乙酯) 中的钯为 0.28 mg/L (0.28 ppm), 证明钯流失量对反应循环影响不大. 表 7 列出这种钯-膦配合物催化剂的循环使用情况, 从表 7 中可以得出, 催化剂在循环使用 3 次过程中, 烯烃转化率基本保持在较高的水平, 而且生成产物酸中 n/i 值比较稳定, 都保持在 4 左右, 并且在实验过程中水相催化剂颜色都呈浅黄色. 到第 4 次循环时, 烯烃转化率有所下降, 并且在反应

过程中发现水相催化剂变成浅绿色, 可能是由于每次反应后萃取时催化剂水相都要接触空气, 使得部分 TPPTS 配体被氧化成 OTPPTS 所致. 为验证此推测, 表 7 中列出了在保持 $c(\text{TPPTS} + \text{OTPPTS})/c(\text{Pd}) = 25$ 的条件下, $c(\text{TPPTS})/c(\text{OTPPTS})$ 分别为 3/1、1/1、1/3 以及完全是 OTPPTS 时的反应结果, 从结果中可以看出, 随着 OTPPTS 的增加, 1-辛烯转化率逐渐减小, 当完全由 OTPPTS 作为配体时, 反应基本上不发生. 这进一步证明了上述的推测.

2.2.7 反应机理探讨 通过以上讨论可以发现钯浓度, 表面活性剂量, 酸量以及一氧化碳压力都会影响反应活性, 根据先前磷谱表征和反应结果, 推测烯烃氢羧基化的反应机理如下: Pd^{2+} 在 CO 氛围

表7 水相催化剂的循环情况考察

Table 7 The recyclability of the catalyst aqueous phase

Recycles	Conversion of 1-octene (%)	Selectivity (%)						n/i^d
		Nonanoic acids ^a	Other acids ^b			Isomer ^c		
			1	2	3	4	5	
1	90.8	76.8	2.4	3.6	5.8	7.6	3.8	3.96
2	90.8	73.8	2.6	3.9	6.6	8.7	4.4	3.92
3	84.2	75.5	2.1	3.2	6.4	8.5	4.3	4.05
4	60.5	83.9	3.5	5.3	2.5	3.2	1.6	3.12
1 ^e	60.8	70.1	3.8	5.7	6.8	9.1	4.5	3.47
1 ^f	40.9	68.3	2.2	3.2	8.8	11.7	5.8	3.01
1 ^g	19.8	69.2	2.1	3.2	8.5	11.3	5.7	2.85
1 ^h	trace	--	--	--	--	--	--	--

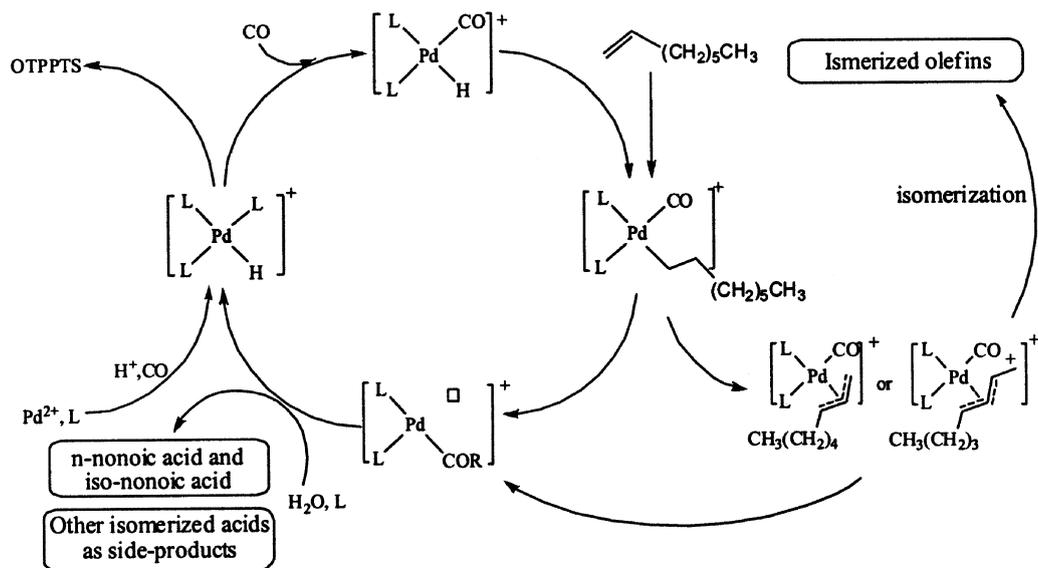
Reaction conditions; $c(\text{Pd}) = 2.0 \text{ mmol/L}$; $c(\text{TPPTS} + \text{OTPPTS}) = 50.6 \text{ mmol/L}$; $c(\text{CTAB}) = 79.4 \text{ mmol/L}$; $c(p\text{-TsOH}) = 33.8 \text{ mmol/L}$; $n(1\text{-octene}) = 8.93 \text{ mmol}$; $\text{H}_2\text{O} 16 \text{ ml}$; 4 MPa ; 5.5 h ; $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

a, b, c, d. The same as Table 1. e. TPPTS/OTPPTS(molar ratio) = 3/1; f. TPPTS/OTPPTS(molar ratio) = 1/1;

g. TPPTS/OTPPTS(molar ratio) = 1/3; h. Only OTPPTS

下与质子酸, TPPTS 配位, 形成活性物种 $[\text{HPd}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2]^+$, 烯烃双键插入到 $[\text{HPd}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2]^+$ 中 Pd—H 键中, 然后 CO 插入到 Pd—

C 键中, 随后 H_2O 对钯中心进行亲核进攻, 最后中间物种进行解离而形成羧酸(图式 3). 然而在催化循环中, 1-辛烯的双键发生异构生成内烯烃, 进而



图式3 钯膦络合物催化剂催化烯烃氢羧基化反应可能的催化机理

Scheme 3 The possible mechanism of hydrocarboxylation of olefins

与 CO 作用可能生成各种异构的酸。

3 结 论

主要报道了水相中催化的 1-辛烯氢羧基化反应, 研究了钯-水溶性膦配体催化体系中各种因素

对催化活性的影响. 研究结果表明: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 与水溶性膦配体 TPPTS 络合催化体系在催化 1-辛烯氢羧基化反应中具有较好的催化活性, 且酸助剂和表面活性剂能够显著提高辛烯氢羧基化反应的催化活性. 在适宜的反应条件下 ($\text{H}_2\text{O} = 16 \text{ mL}$, $c(\text{Pd})$

= 2.0 mmol/L, $c(\text{TPPTS})/c(\text{Pd}) = 25$, $c(p\text{-TsOH}) = 33.8 \text{ mmol/L}$, $c(\text{CTAB}) = 79.4 \text{ mmol/L}$, 反应时间 5.5 h, CO 压力为 4 MPa, 反应温度 150 °C 时), 1-辛烯的转化率能够达到 90.8%, 壬酸的选择性接近 80%, 生成壬酸中 n/i 比为 4 左右. 反应后水相催化剂能够与有机相产物很好地分离且循环 3 次都保持较高的催化活性. 通过对一系列的催化剂进行 ^{31}P NMR 表征, 并据此分析推测了反应过程中催化剂作用机理.

参考文献:

- [1] Zhou Hong-ying(周宏英), Chen Jing(陈静), Xu Xiao-hong(徐小红), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 1998, **12**(6): 453–457
- [2] Gascón G, Ortega M C, Suárez J D, *et al. J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2008, **291**: 49–56
- [3] Elman A R, Batov A E. *Kinetics and Catalysis.* [J], 2008, **49**: 386–390
- [4] Seayad A, Jayasree S, Chaudhari R V. *Org. Lett.* [J], 1999, **1**: 459–461
- [5] Yoon J Y, Jang E J, Lee K H, *et al. J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 1997, **118**: 181–187
- [6] Tortosa-Estorach C, Ruiz N, Masdeu-Bultó A M. *Chem. Commun.* [J], 2006, 2 789–2 791
- [7] Lapidus A L, Eliseev O L, Stepin N N, *et al. Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* [J], 2004, **53**: 2 564–2 567
- [8] Karlsson M, Ionescu A, Andersson C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2006, **259**: 231–237
- [9] Ionescu A, Laurenczy G, Wendt O F. *Dalton Trans.* [J], 2006, 3 934–3 940
- [10] Mukhopadhyay K, Sarkar B R, Chaudhari R V. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2002, **124**: 9 692–9 693
- [11] Li F W, Xu L W, Xia C G. *Appl. Catal. A.* [J], 2003, **253**: 509–514
- [12] Aghmiz A, Giménez-Pedros M, Masdeu-Bultó A M, *et al. Catal. Lett.* [J], 2005, **103**: 3–4
- [13] Gulyás H, Szöllösy A, Szabó P, *et al. Eur. J. Org. Chem.* [J], 2003, 2 775–2 781
- [14] Zhang Jing-chang(张敬畅), Cao Wei-liang(曹维良), Chen Xi-rong(陈锡荣), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2000, **14**(3): 223–226
- [15] Cornils B. *Organic Process Research & Development* [J], 1998, **2**: 121–127
- [16] Xie B, Kou Y, Ying Y. *J. Mol. Catal. (China)* [J], 1997, **11**: 81–82
- [17] Papadogianakis G, Verspui G, Maat L, *et al. J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 1997, **47**: 43–46
- [18] Verspui G, Feiken J, Papadogianakis G, *et al. J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 1999, **146**: 299–307
- [19] Bartik T, Bartik B, Hanson B E, *et al. Inorg. Chem.* [J], 1992, **31**: 2 670–2 672
- [20] Kuntz E G, Vittori O M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 1998, **129**: 159–171
- [21] Papadogianakis G, Peters J A, Maat L, *et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun.* [J], 1995, 1 105–1 106
- [22] Tang C M, Zeng Y, Yang X G, *et al. J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2009, **314**: 15–20
- [23] Verspui G, Moiseev I I, Sheldon R A. *J. Organomet. Chem.* [J], 1999, **586**: 196–199
- [24] Zhao Ming(赵明), Yuan Gang(袁刚). *Fine Chemicals(精细化工)* [J], 1996, **13**: 32–34
- [25] Chen Hua(陈华), Liu Hai-chao(刘海超), Li Yao-zhong(黎耀忠), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 1995, **9**: 145–151
- [26] Wang Yi-ming(王忆铭), Le Chuan-jun(乐传俊), He Ren(何任). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2004, **18**: 385–387
- [27] Seayad A, Kelkar A A, Toniolo L, *et al. J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2000, **151**: 47–59
- [28] Chepaikin E G, Bezruchenko A P, Suerbaev Kh A, *et al. Petroleum Chemistry* [J], 2006, **46**(2): 117–121
- [29] Zhao Ji-quan(赵继全), Jiao Yong-jie(焦永杰), He Le-qin(何乐芹). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2006, **20**(2): 102–108
- [30] Li Cheng(李诚), Fu Hai-yan(付海燕), Zhang Rui-min(张瑞敏), *et al. Chinese Journal of Catalysis(催化学报)* [J], 2008, **29**(9): 895–900

Hydrocarboxylation of 1-Octene in Water-Soluble Palladium Phosphine Complexes Catalyst System

HE Zhen-hong^{1,2}, HOU Zhen-shan^{1,3*}, WANG Yong-lei^{1,2}, LIU Yuan-feng^{1,2},
LIU Hong-lai^{1,2}, Wumanjiang · Eli^{1*}

(1. *Key Laboratory of Applied Catalysis, Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi, Xinjiang 830011, China;*

2. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*

3. *School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)*

Abstract: Hydrocarboxylation of 1-octene with carbon monoxide has been carried out using a catalytic aqueous phase consisting of $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, TPPTS[$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-m-SO}_3\text{Na})_3$], surfactant and acid. The organic products and the catalyst aqueous phase could be easily separated by extraction. The effects of concentrations of palladium, CTAB (cetyltrimethylammonium bromide), acid promoter, as well as the reaction temperature and the CO pressure on the conversion of olefin were investigated. Under the conditions of H_2O 16 mL, $c(\text{Pd}) = 2.0$ mmol/L, $c(\text{TPPTS})/c(\text{Pd}(\text{OAc})_2) = 25$, $c(p\text{-TsOH})$ (p -toluenesulfonic acid) = 33.8 mmol/L, $c(\text{CTAB}) = 79.4$ mmol/L, reaction time 5.5 h, CO pressure 4 MPa and reaction temperature 150 °C, the conversion of 1-octene reached 90.8% and the selectivity towards nonanoic acid was found to be 76.8% and n/i (molar ratio) 3.96. The catalyst system was reused 3 times without obvious loss of activity. ^{31}P NMR was also used to investigate the active species arisen from the coordination of $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ with TPPTS under reaction conditions.

Key words: 1-octene; hydrocarboxylation; Pd-P complex; biphasic catalysis system; ^{31}P NMR