

Co₂(CO)₈ 催化苯乙烯氢酯基化制 α -苯基丙酸酯研究

王志会, 于晓琳, 吕志果¹⁾, 郭振美

(青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 以 Co₂(CO)₈ 为催化剂, 对苯乙烯与 CO 及甲醇氢酯基化反应制 α -苯基丙酸甲酯的反应进行了研究, 并根据实验结果提出了可能的催化反应机理. 考察了催化剂用量、配体、溶剂、CO 压力及反应温度等因素对氢酯基化反应的影响. 结果表明: 以甲苯为溶剂, 在 $n(\text{Co}_2(\text{CO})_8)/n(\text{苯乙烯}) = 0.06$, 吡啶为配体且 $n(\text{吡啶})/n(\text{Co}) = 2$, CO 压力 6.0 MPa、反应温度 95 °C 的较佳条件下反应 12 h, 苯乙烯的转化率接近 100 %, α -苯基丙酸甲酯的收率达到 89.07 %, 异正比 24.35.

关键词: 八羰基钴; 苯乙烯; 氢酯基化; α -苯基丙酸甲酯

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

羧酸酯是一种重要的精细化工产品, 在有机合成、食品、香料、化妆品等行业有着广泛的应用^[1]. 酯类的传统制法是用羧酸、羧酸酐或酰氯与醇反应生成, 但由于某些酸较缺乏, 酰氯价格也较高, 限制了该方法在酯类生产中的广泛应用. 利用烯烃氢酯基化反应制备羧酸酯是一个原子经济性 100% 的绿色合成反应, 已颇受重视, 具有广泛的应用前景^[2-6]. 烯烃氢酯基化反应是以烯烃为底物, 与 CO 和醇在催化剂作用下生成相应的羧酸酯, 产物为正构和异构的两种酯, 在有机合成上一直是重要的原料或中间体, 也是合成某些药物和香料等不可缺少的中间体. 当底物为芳香烯烃时, 其产物可以用来制备药用价值极高的 α -芳基丙酸类化合物^[7], 如布洛芬、萘普生, 它们都是高效的消炎解热镇痛药物. 此类反应主要的催化剂体系为 Ni、Co 及 Pd 系, 其中钯催化体系因其反应条件温和、立体选择性高、副产物少等特点得到广泛应用, 但贵金属钯价格昂贵, 是钴的 2000 多倍.

羰基钴化合物是一种十分重要的均相络合催化剂, 在石油化工、有机合成中广泛应用, 许多重要的有机酸、醛、酯和醇类化合物都可以在羰基钴的催化作用下, 经羰基化等反应制备^[8-10]. 常见的单核羰基钴主要有三种形态: Co₂(CO)₈, HCo(CO)₄

和 NaCo(CO)₄. 近年来, 不断有利用羰基钴催化烯烃氢酯基化反应的报道, 羰基钴的应用受到越来越广泛的关注. Mastuda 等人^[11-12]首次用吡啶或喹啉修饰的羰基钴催化剂体系催化丙烯和丁二烯的羰基酯基化反应. Schaefer^[13]以辛烯为底物, 较为详细地研究了钴/吡啶催化剂体系对烯烃氢酯基化反应的作用, 以及不同吡啶/钴摩尔比对产物分布的影响. 中国科学院兰州化学物理研究所的陈静、付宏祥等人^[14]以 Co₂(CO)₈/3-羟基吡啶为催化剂, 加入盐助剂醋酸钠作助催化剂, 研究了环氧丙烷与 CO 和甲醇的羰基氢酯基化反应生成 β -羟基丁酸酯; 同时, 在 Co₂(CO)₈/吡啶催化体系的作用下, 以工业副产二异丁烯为原料, 进行羰基化反应一步合成异壬酸甲酯^[15]; 并以催化庚烯的氢酯基化反应为基础, 研究了不同结构含氮杂环化合物对钴催化剂催化活性的影响^[16].

人们对 Co₂(CO)₈ 催化烯烃氢酯基化反应的研究主要集中在制备直链的脂肪酸酯. 我们以 Co₂(CO)₈/吡啶催化体系, 对苯乙烯氢酯基化立体选择性生成 α -苯基丙酸甲酯的反应进行了研究. 在详细考察了催化剂用量、配体、溶剂及 CO 压力、反应温度等因素对反应的影响后, 得到了较佳的反应条件, 并根据实验结果提出了可能的催化反应

收稿日期: 2011-07-27; 修回日期: 2011-09-10.

基金项目: 山东省教育厅基金和青岛科技大学引进人才启动基金.

作者简介: 王志会, 女, 生于 1985 年, 硕士生.

1) 通讯联系人, Tel/Fax: (0532)84022719; E-mail: lvzhiguo@qust.edu.cn.

机理.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

苯乙烯(分析纯),天津市广成化学试剂有限公司; $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (Stabilized with 1% ~ 5% hexane), STREM CHEMICALS NEW BURYPORT USA; 吡啶(分析纯),天津市广成化学试剂有限公司; CO(工业品, 99.9%), 青岛合利气体有限公司; 甲醇(分析纯), 莱阳经济技术开发区精细化工厂; 甲苯(分析纯), 烟台三和化学试剂有限公司; 其他试剂均为市售分析纯或化学纯的试剂. DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器; MP2002 电子天平; SP6800-A 型气相色谱仪; 安捷伦 6890-5973 气相色谱-质谱联用仪; 75 mL 不锈钢高压反应釜.

1.2 氢酯基化反应

苯乙烯的氢酯基化反应在 75 mL 不锈钢反应釜中进行. 将一定量的溶剂(4 mL)、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、配

体、苯乙烯(1 mL, 0.0087 mol)、甲醇(0.35 mL)依次加入反应釜中, 密闭反应器. 在室温下用 CO 气体将反应体系置换三次, 通 CO 至所需压力并加热, 升至预定温度后开始搅拌计时. 反应结束后将反应釜放入冰水中, 冷却至室温后记录压降, 放空剩余气体, 取出反应液进行分析.

1.3 产物分析

反应产物用 GC 和 GC-MS 进行定量和定性分析. GC 分析使用 SP6800-A 型气相色谱仪, 氢火焰离子检测器, OV-17 毛细管色谱柱. 载气为高纯 N_2 , 流速为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 助燃气: 空气, 流速为 $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 燃烧气: H_2 , 流速为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 初始柱温 60°C , 停留 1 min, 升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 终止柱温 260°C , 停留 1 min, 气化室温度 280°C , 检测室温度 280°C . 结果采用面积归一法计算, 苯乙烯的转化率和 α -酯的选择性用以下公式计算.

$$\text{Conversion of styrene (\%)} = \frac{\text{Input amount of styrene (mol)} - \text{Residual amount of styrene (mol)}}{\text{Input amount of styrene (mol)}} \times 100\%$$

$$\text{Selectivity of } \alpha\text{-ester (\%)} = \frac{\text{Obtain amount of } \alpha\text{-ester (mol)}}{\text{Input amount of styrene (mol)} - \text{Residual amount of styrene (mol)}} \times 100\%$$

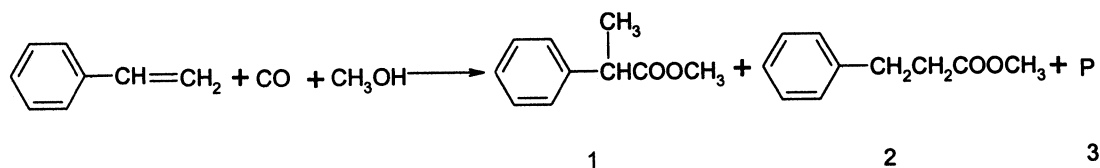
GC-MS: Agilent Technologies 7890A GC system, Agilent Technologies 5975C 质谱仪, 柱子: HP-5MS $30 \text{ m} \times 250 \mu\text{m} \times 0.25 \mu\text{m}$, 进样口温度: 280°C , 分流比: 50: 1, 柱载气流速: $1.0 \text{ mL}/\text{min}$, 柱温: 60°C , 保持 3 min, 以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 260°C ,

保持 5 min.

2 结果与讨论

2.1 氢酯基化反应产物分析

苯乙烯氢酯基化反应方程式如图示 1. 通过 GC



图示 1 苯乙烯氢酯基化反应方程式

Scheme 1 The reaction equation of the hydroesterification of styrene

和 GC-MS 谱图综合分析, 确定其主要生成: 支链酯(1, α -苯基丙酸甲酯)和直链酯(2)异构体以及烯、醚等^[17]少量副产物(3), (1)和(2)两种酯的摩尔比即为异正比(i/n).

2.2 催化剂用量对反应的影响

以甲苯为溶剂, 吡啶为配体, 在 95°C 、6.0

MPa 的条件下反应 12 h, 考察了催化剂用量对反应的影响. 结果如图 1 所示, 随着催化剂用量的增加, 苯乙烯的转化率和 α -苯基丙酸甲酯的选择性都增加, 这是因为催化剂用量增加, 反应体系中活性物种的数量也在增加, 增大了其与反应底物碰撞的几率, 反应较为剧烈. 当 $n(\text{Co}_2(\text{CO})_8)/n(\text{苯乙烯}) =$

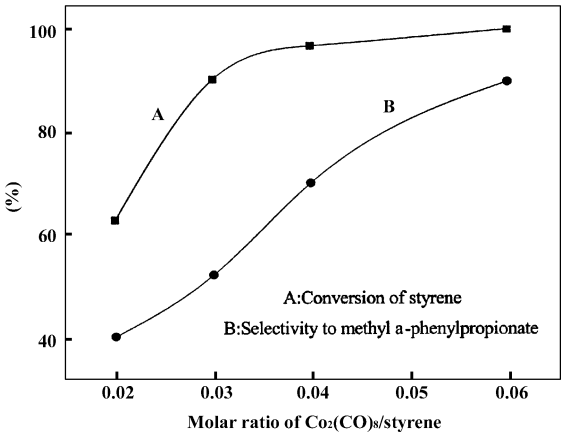


图1 催化剂用量对苯乙烯氢酯基化反应的影响

Fig. 1 Effect of the dosage of catalyst on the hydroesterification of styrene

表1 配体对苯乙烯氢酯基化反应的影响

Table 1 Effect of the promoter for the hydroesterification of styrene

Promoter	Conversion of styrene (%)	Selectivity (%)		<i>i</i> / <i>n</i>
		<i>i</i>	<i>n</i>	
None	64.79	3.60	33.65	0.107
Imidazole	90.23	3.15	41.02	0.077
Triphenylphosphine	13.81	1.94	16.68	0.116
Pyridine	99.60	89.43	3.67	24.352

Reaction conditions: $n(\text{Co}_2(\text{CO})_8)/n(\text{styrene}) = 0.06$, toluene as solvent, 95 °C, 6.0 MPa CO, 12 h

吡啶是一种有机碱，苯乙烯具有亲核性，碱性环境有利于其氢酯基化反应的进行，而且以钴催化剂体系进行氢酯基化反应必须在有机碱的存在下才能发生^[18]，所以碱性配体吡啶的加入不仅极大的提高了催化活性，而且具有较高的区域选择性，有利于异构酯的生成。

2.4 不同吡啶用量对反应的影响

改变吡啶/Co 摩尔比，考察了配体吡啶对苯乙烯氢酯基化反应的影响，结果如下图所示。由图2可知：当不使用配体时， $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 的催化活性很低，产物为少量的直链酯；苯乙烯的转化率和 α -苯基丙酸甲酯的选择性随吡啶量的增加而增大，在 $n(\text{吡啶})/n(\text{Co}) = 2$ 时达到最大值，继续增加，支链酯的选择性反而下降，表明在 $n(\text{吡啶})/n(\text{Co}) = 2$ 时目的产物的收率最高。可见同一种配体的不同加入量，不仅影响苯乙烯氢酯基化催化反应活性，对产物的异/正比也有较大的影响。

0.06 时，苯乙烯的转化率接近 100%， α -酯的选择性也达到 89.43%。

2.3 不同配体对反应的影响

催化体系中加入适当的配体，不仅可以提高催化剂的稳定性，更重要的是改善反应产物的异正比，提高催化剂的区域选择性。选用不同的含氮、磷的杂环化合物对苯乙烯的氢酯基化反应进行了考察，结果列于下表。由表1可知，相同的反应条件下，加入吡啶配体的催化效果最好，苯乙烯的转化率和异构产物的收率都很高；以咪唑为配体时，苯乙烯的转化率比用吡啶时略低，且产物以直链酯为主；而三苯基磷等含磷配体的加入使催化剂几乎丧失催化活性。

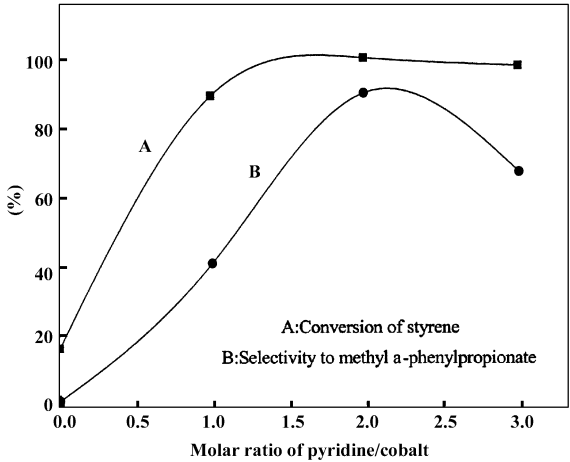


图2 吡啶/Co 摩尔比对苯乙烯氢酯基化反应的影响

Fig. 2 Effect of the molar ratio of pyridine /cobalt on the hydroesterification of styrene

2.5 溶剂对反应的影响

表2 考察了在 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ /吡啶催化体系下使用

表 2 溶剂对苯乙烯氢酯基化反应的影响
Table 2 Effect of the solvent for the hydroesterification of styrene

Solvent	Conversion of styrene (%)	Selectivity (%)		i/n
		i	n	
Methanol	57.60	45.58	17.38	2.623
Tetrahydrofuran	~ 100	51.62	19.94	2.588
1, 2-dimethoxyethane	64.18	39.38	16.38	2.404
Toluene	99.60	89.43	3.67	24.352
1, 4-dioxane	~ 100	70.11	12.88	5.442

Reaction conditions: $n(\text{Co}_2(\text{CO})_8)/n(\text{styrene})=0.06$; $n(\text{pyridine})/n(\text{Co})=2$; 95 ℃, 6.0 MPa CO; 12 h

不同溶剂对苯乙烯氢酯基化反应的催化活性的影响. 用甲醇作溶剂时, 苯乙烯转化率很低, 酯的选择性和异正比都不高; 选用 1, 4-二氧六环与四氢呋喃作为溶剂时, 转化率很高, 相应酯的收率有所提高, 但异正比不高; 而用甲苯为溶剂时, α -苯基丙酸甲酯的收率达到 89.07 %. 由此可知不宜采用极性大的溶剂.

2.6 压力对反应的影响

以甲苯为溶剂, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ /吡啶催化剂体系对苯乙烯进行氢酯基化反应, 压力对反应的影响如图 3 所示. 由图可知, 压力过高或过低都不利于目的

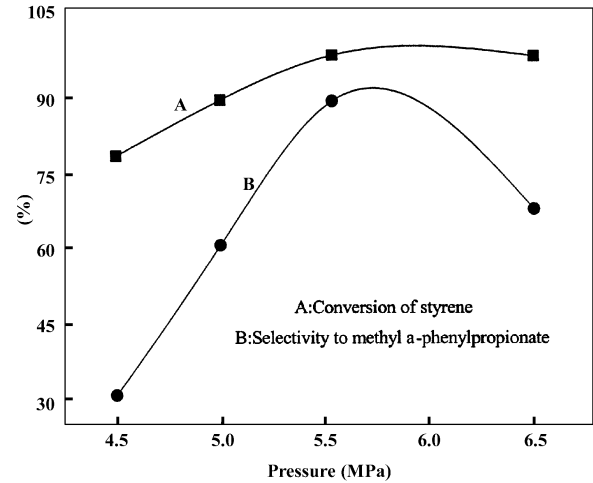


图 3 压力对苯乙烯氢酯基化反应的影响
Fig. 3 Effect of the pressure on the hydroesterification of styrene

产物的生成, 当反应压力从 4.5 MPa 升至 5.5 MPa 时, 苯乙烯的转化率和 α -酯的选择性都随之增加; 6.0 MPa 以后压力继续增加, 转化率变化不大; 但副产物增多, 导致酯的选择性下降, 所以最适宜的

压力为 6.0 MPa.
2.7 温度对反应的影响
当其他反应条件不变, $t=75\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 不同温度对苯乙烯氢酯基化反应的影响如图 4 所示.

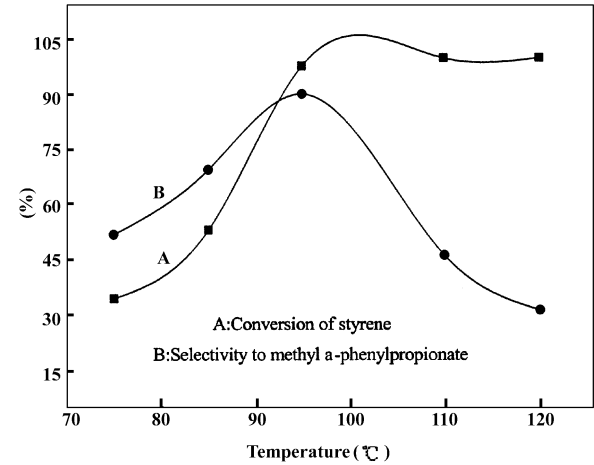


图 4 反应温度对苯乙烯氢酯基化反应的影响
Fig. 4 Effect of the temperature on the hydroesterification of styrene

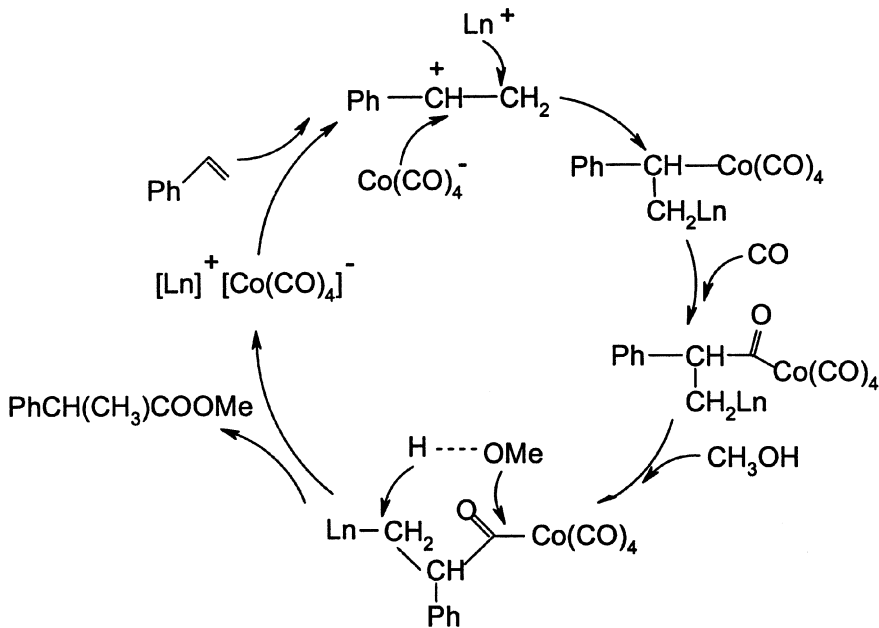
由图 4 可知, 在 75 ℃ ~ 95 ℃ 范围内, 苯乙烯的转化率和 α -酯的选择性都随温度升高而增加; 温度继续升高, 转化率变化不大, α -酯的选择性下降, 副产物增多, 可能是因为高温下烯烃聚合成高聚物, 从而降低酯的选择性. 产物酯的异正比随温度的升高而逐渐下降, 说明升高温度不利于异构产物的生成. 因此, 反应温度 95 ℃ 最适宜.

2.8 反应机理探讨

结合 Mahadevan 等人的研究, 我们认为在苯乙烯的氢酯基化反应中 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 催化剂真正的活性

物种是羰基钴阴离子. 在该反应中, 当 Lewis base (L) 作为配体引入反应时, 能够使 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 中的 $\text{Co}-\text{Co}$ 发生断裂, 生成活性物种 $[\text{L}_n]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 配合物. L_n^+ 攻击烯烃使双键打开, 并加到含氢较多的双键碳原子上, 其插入位置决定了催

化剂的区域选择性. $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 攻击碳原子促进 CO 的插入, 得到一个酰基复合物^[19-26]. 接下来与含活性 H 的亲核试剂甲醇反应得到产物, 同时羰基钴催化剂得以再生. 反应机理如图示 2.



图式 2 苯乙烯氢酯基化反应机理

Scheme 2 Mechanism of the hydroesterification of styrene

3 结 论

- 3.1 以 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ /吡啶为催化剂体系, 催化苯乙烯的氢酯基化反应, 产物 α -苯基丙酸甲酯的收率达到 89.07%, 选择性 89.43%, 异正比 24.35.
- 3.2 反应的最佳温度为 95 $^{\circ}\text{C}$, 反应压力为 6.0 Mpa, 反应时间 12 h, 最佳溶剂为甲苯.
- 3.3 在 $n(\text{Co}_2\text{CO}_8)/n(\text{苯乙烯}) = 0.06$, $n(\text{吡啶})/n(\text{Co}) = 2$ 的条件下, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ /吡啶催化剂体系对苯乙烯的氢酯基化反应具有较高的反应活性和区域选择性.

参考文献:

[1] Lv Shi-jie(吕士杰), Liu Quan-jie(刘全杰), Wang Lai-lai(王来来), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 1998, **12**(5): 392-400

[2] Drent E, European Patent[P], 106379, 1984

[3] Drent E, European Patent[P], 235864, 1987

[4] Bassam E A, Howard A. *J. Org Chem.* [J], 1993, **58**: 3 595

[5] Thomas C, Isabelle C, Jean J, *et al. J. Mol. Catal.* [J], 1993, **78**: 351

[6] Jenner G, Bitsi G. *J. Mol, Catal.* [J], 1987, **40**: 71

[7] Xie Bao-han(谢宝汉), Zhang Yu-hua(张玉华). *J. Chem. Prog.* (化学进展) [J], 2001, **13**(1): 43-47

[8] Mortreux A, Petit F. *Industrial. Applications of Homogeneous Catalysis* [M]. Dordrecht: D. Reidel Pub. Co., 1988, 1-1

[9] Lu Zhi-guo(吕志果), Li Juan(李娟), Chen Yan(陈燕), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2009, **23**(3): 248-251

[10] Lu Zhi-guo(吕志果), Wang Heng-sheng(王恒生), Guo Zhen-mei(郭振美), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2010, **24**(5): 417-421

[11] Matsuda A, Uchida H. *J. Bull. Chem. Soc. Jap.* [J], 1965, **38**: 5 710

[12] Matsuda A. *J. Bull. Chem. Soc. Jap.* [J], 1973, **46**: 2 524

[13] Hofmann P, Kosswig K, Schaefer W. *J. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* [J], 1980, **19**: 3 330

[14] Chen Jing(陈静), Fu Hong-xiang(付宏祥), Tong

- Jin(童 进). *J. Chem. Bull.* (化学通报)[J], 2001, **64**: 1 – 4
- [15] Chen Jing(陈 静), Fu Hong-xiang(付宏祥), Tong Jin(童 进). *J. Fine. Chem.* (精细化工)[J], 2001, **18**(2): 109 – 111
- [16] Chen Jing(陈 静), Fu Hong-xiang(付宏祥), Tong Jin(童 进). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2001, **15**(2): 146 – 148
- [17] Zhang Jun(张 俊), Xia Chun-gu(夏春谷). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2001, **15**(6): 427 – 430
- [18] Falbe J. *Carbon Monoxide in Organic Synthesis*, Springer-Verlag[M], 1980. 275 – 284
- [19] Heck R F, Breslow D S. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1961, **83**: 4 023 – 4 027
- [20] Bath S S, Vasaka L. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1963, **85**: 3 500 – 3 501
- [21] Liu Jin-yao(刘金尧), Zhu Qi-ming(朱起明). *J. Chem. Prog.* (化学进展)[J], 1996, **8**(3): 251 – 256
- [22] Liu Jian-hua(刘建华), Chen Jing(陈 静). *J. Chem. Prog.* (化学进展)[J], 2004, **16**(6): 989 – 999
- [23] Xia Jiu-yun(夏九云), Yang Ding-qiao(杨定乔), Long Yu-hua(龙玉华). *J. Org. Chem.* (有机化学)[J], 2011, **31**(5): 593 – 602
- [24] Seayad A, Kelkar A A, Chaudhari R V. *J. Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 1998, **37**: 2 180 – 2 187
- [25] Chul W L, Howard A. *J. Org. Chem.* [J], 1995, **60**: 250 – 252
- [26] Gabor K. *J. Chem. Rev.* [J], 2001, **101**: 3 435 – 3 456

Study on the Preparation of α -phenylpropionate by Hydroesterification of Styrene Catalyzed by Cobalt Carbonyl

WANG Zhi-hui, YU Xiao-lin, LU Zhi-guo¹⁾, GUO Zhen-mei

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Using $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ as a catalyst, the synthesis of methyl α -phenylpropionate by hydroesterification of styrene with CO and methanol was studied, and a possible reaction mechanism has also been proposed. The dosage of catalyst, promoter, solvent and reaction conditions e. g. CO pressure, reaction temperature were investigated. The optimum conditions were obtained as follows: $n(\text{Co}_2(\text{CO})_8)/n(\text{styrene}) = 0.06$, toluene as solvent, pyridine as promoter and $n(\text{pyridine})/n(\text{Co}) = 2$, CO pressure 6.0 MPa, reaction temperature 95 °C for 12 h. Under this conditions, the conversion of styrene approached 100% and the yield of methyl α -phenylpropionate reached 89.07%, meanwhile $i/n = 24.35$.

Key words: cobalt carbonyl; styrene; hydroesterification; methyl 2-phenylpropionate