

Pt-Ir/ Al_2O_3 催化剂催化 2-氧-4-苯基丁酸乙酯不对称加氢

张学勤, 何年志, 肖美添, 刘勇军, 叶 静

(华侨大学 化工学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 用浸渍法制备了一系列 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的 Pt、Ir 单金属及不同 Pt/Ir 比例的双金属催化剂, 在辛可尼定修饰下用于对 2-氧-4-苯基丁酸乙酯不对称加氢合成 (*R*)-2-羟基-4-苯基丁酸乙酯反应. 运用 XRD、TEM、TPR、XPS、UV-Vis 等表征手段, 对催化剂的物化性质进行了研究, 并对 Pt、Ir 金属表面辛可尼定手性诱导机理进行了初步探讨. 结果表明, 金属组分在催化剂上分散均匀, 无团聚现象, 平均粒径为 3 ~ 4 nm; Pt-Ir/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上 Pt、Ir 组分以单质形式存在; Ir 作为低活性物种, 在 Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂掺杂 Ir 组分遮盖和稀释了催化剂表面总体 Pt 活性位点数目, 降低了 Pt-Ir/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂加氢性能. 辛可尼定在 Pt、Ir 表面的不同吸附行为 (吸附方式、吸附强度、吸附构象) 影响 EOPB 不对称加氢活性和对映选择性.

关键词: 2-氧-4-苯基丁酸乙酯; 辛可尼定; 铂; 铱; 双金属催化剂

中图分类号: O643

文献标志码: A

光学活性仲醇是一种重要的有机合成子, 广泛应用于医药、农药、香精香料和染料等一些高附加值精细化学品合成. 近年来, 开发对潜手性酮不对称加氢合成手性仲醇的高活性和高选择性的催化剂备受关注. 均相催化体系对潜手性酮催化加氢可达到高的对映选择性^[1-2], 然而却存在难分离和重复利用, 贵金属与有机配体的流失易造成产品污染等缺陷. 多相催化剂能够很好的克服和解决上述难题, 因此更具广阔的工业化应用前景^[3-4]. 目前, 对潜手性酮多相不对称加氢, 主要采用贵金属铂为活性组分, 以 Al_2O_3 、 SiO_2 等传统载体、新型介孔材料、碳纳米管材料为载体负载的 Pt 催化剂, 其对映选择性较高, 在辛可尼定修饰下对丙酮酸乙酯不对称加氢均可获得超过 90% e. e.^[5-7]. 但铂价格昂贵, 因而开发具有高活性、较低成本的其它金属或 Pt 基双金属催化剂具有一定的研究意义.

在铂基催化剂上引入第二金属 (如 Ni, Co 等过渡金属), 因金属组分间的电子效应和几何效应, 导致催化剂表面铂的电子密度、粒径大小和分散度发生改变, 金属间产生的协同作用使得双金属催化剂在对 α 、 β -不饱和醛、苯环等多相加氢中表现出更高的催化性能^[8-9]. Xie 等^[1]报道的手性螺环氨基膦配体铱均相催化剂对简单芳基烷基酮不对称加氢获得的 e. e. 值高达 97%. Jiang 等^[10]制备了三苯

基膦 (PPh_3) 稳定的 Ir/ SiO_2 催化剂, 用金鸡纳生物碱衍生物作为修饰剂催化芳香酮多相不对称加氢, 对于苯乙酮对映选择性达 96%. 然而对 α -酮酯不对称加氢反应辛可尼定修饰的负载型铱催化剂^[11-12]、铱纳米胶体催化剂^[13]所获得的对映选择性最高 e. e. 值不超过 40%. 由于催化体系的复杂性, 至今关于辛可尼定修饰的铱催化潜手性酮加氢性能低的原因尚未清楚. 综上所述, 我们选择铱作为第二金属, 用浸渍法制备了一系列 Pt-Ir/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 双金属催化剂, 以辛可尼定为修饰剂, 改变反应溶剂和反应温度研究了其对 2-氧-4-苯基丁酸乙酯 (EOPB) 不对称催化合成 (*R*)-2-羟基-4-苯基丁酸乙酯 ((*R*)-EHPB) 的加氢性能, 并对 α -酮酯在 Pt-Ir 催化剂上不对称加氢机理进行初步的探讨.

1 实验部分

1.1 实验原料

EOPB (新蒸馏, 96%, 上海卓锐化工公司); 辛可尼定 (99%, Alfa Aesar); 氯铂酸 ($\geq 37\%$, 上海国药试剂公司); 氯铱酸 ($\geq 38\%$, 上海国药试剂公司); $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (研磨筛取颗粒为粒径 0.180 ~ 0.154 mm, AR, 中海油天津化工研究院); 甲苯, 乙醇, 甲酸钠, 乙酸等试剂均购于上海国药试剂公司, 分析纯.

收稿日期: 2013-05-20; 修回日期: 2013-06-16.

基金项目: 福建省自然科学基金 (2012J05026)、福建省泉州市科技计划重点项目 (2011N1).

作者简介: 张学勤, 女, 博士, 硕士生导师. E-mail: xqzhang2009@hqu.edu.cn.

1.2 催化剂的制备

取 1.7 mL H₂PtCl₆ 和 1.7 mL H₂IrCl₆ 水溶液 (其中含铂、铱各为 0.06 mmol) 于 25 mL 圆底烧瓶中, 加入 0.5 g γ -Al₂O₃ 搅拌浸渍 6 h 后于旋转蒸发器上缓慢蒸干多余水份, 在 120 °C 下干燥后, 将其放入马弗炉 400 °C 焙烧 2 h, 然后用 20 mL 甲酸钠水溶液 (0.26 mol/L) 在 90 °C 下湿法还原 1 h, 还原后于 120 °C 干燥, 即制得 2.5% Pt-2.5% Ir/ γ -Al₂O₃ 催化剂. 催化剂使用前均在 30 mL/min 氢气流中于 400 °C 下还原 2 h.

1.3 不对称加氢反应及产物分析

催化剂对 EOPB 不对称加氢反应式见图 1. 不

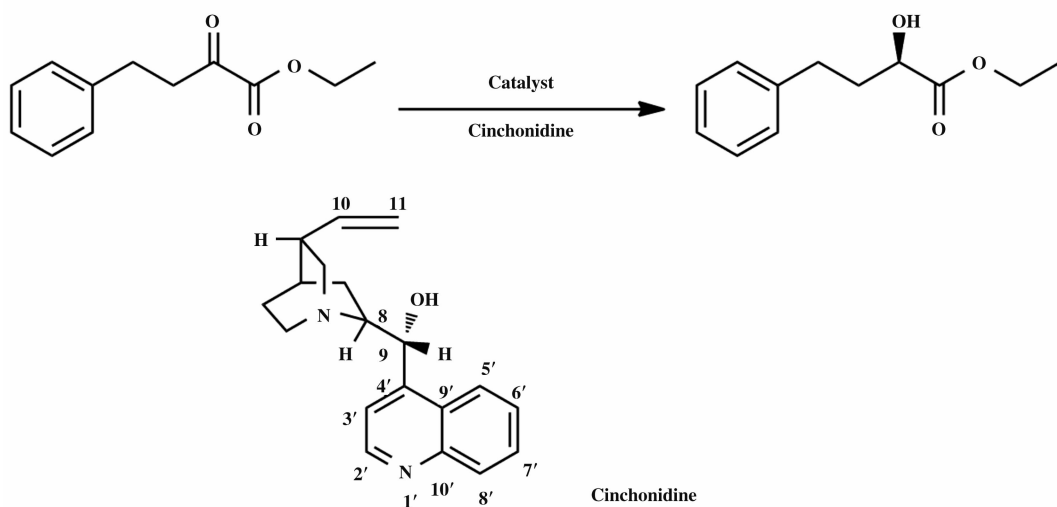


图 1 辛可尼定修饰的催化剂对 EOPB 不对称加氢反应

Fig. 1 Enantioselective hydrogenation of EOPB on the cinchonidine-modified catalyst

1.4 催化剂的表征

XRD 测试在日本 Rigaku 公司 SmartLab 型衍射仪上进行, 辐射源为 Cu K α , 扫描范围 2θ 为 30° ~ 85°; TEM 测试在日立公司 Hitachi-7650 透射电子显微镜上进行, 加速电压为 100 kV; XPS 测试在 Physical Electronics 公司 Quantum 2000 能谱仪上进行, 仪器激发源为单色器, Al K α 能量为 1 486.6 eV, 所有谱图均以碳污染物 C1s 结合能 284.8 eV 进行荷电校正; H₂ 程序升温还原测试在浙江泛泰仪器公司 FINESORB-3010F 型化学吸附仪上进行, 称取 50 mg 样品先在 N₂ 中 200 °C 预处理 2 h, 然后降至室温, 然后切换成 15% H₂-85% N₂ 混合气作为还原气 (流量为 30 mL/min), 吹扫至基线平稳后以 10 °C/min 的升温速率升至 700 °C, 用 TCD 检测器检测.

对称加氢反应在 100 mL 高压釜中进行, 实验条件为 50 mg 催化剂, 5 mg 辛可尼定, 1 mL EOPB, 25 mL 溶剂, 将其加入反应釜中, 闭釜后用高纯氢气置换釜内空气 3 次, 加氢至压力为 5 MPa, 在所需温度下恒速搅拌 (700 r/min), 反应一定时间后, 卸压, 将催化剂离心分离, 取上清液过短硅胶柱后进行 GC 分析.

反应的转化率和对映选择性在 FID-GC (Agilent 6890) 上进行检测, 手性毛细管色谱柱 (CP-Chirasil-DEX CB, 25 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m, Chrompack), 柱温 145 °C. 对映体过量值 (e. e. 值): e. e. % = 100([R]-[S])/([R]+[S]).

辛可尼定喹啉环氢化速率在 UV-1800 紫外-可见吸收光谱仪上测定, 扫描波长范围为 260 ~ 340 nm, 乙酸为空白液. 喹啉环加氢反应条件为: 50 mg 催化剂, 25 mL 乙酸溶液, 辛可尼定浓度为 0.07 mmol/L, 氢压 0.1 MPa. 每次液体取样后将催化剂离心分离, 澄清液均用乙酸稀释 5 倍后用于 UV-Vis 测定.

2 结果与讨论

2.1 催化剂物化性能表征

图 2 为 5% Pt/ γ -Al₂O₃、2.5% Pt-2.5% Ir/ γ -Al₂O₃ 催化剂及载体的 XRD 表征图谱. 由图可看出, 5% Pt/ γ -Al₂O₃ 和 2.5% Pt-2.5% Ir/ γ -Al₂O₃ 催化剂除去 $2\theta = 39.8^\circ$, 46.2° , 67.5° 处与载体衍射峰重叠外, 其它衍射角并未检测到铂物种衍射峰, 这表明催

化剂表面铂高度分散且粒径尺寸小. 对于 2.5% Pt-2.5% Ir/ γ - Al_2O_3 催化剂在 $2\theta=40.7^\circ$, 47.3° , 69.1° , 83.4° , 88.1° 处出现了铱衍射峰, 分别对应 Ir(111), Ir(200), Ir(220), Ir(311), Ir(222) 晶面, 根据 Ir(311) 晶面峰由 Scherrer 公式 $d=0.89\lambda/B\cos\theta$ 计算得铱晶粒平均尺寸大小为 6.8 nm.

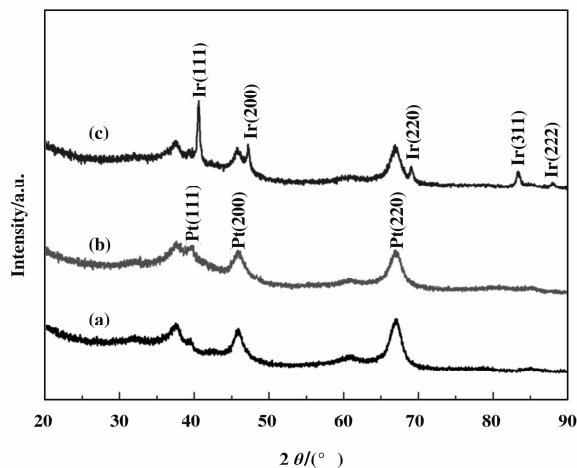


图 2 Pt/ γ - Al_2O_3 和 Pt-Ir/ γ - Al_2O_3 催化剂 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of Pt/ γ - Al_2O_3 and Pt-Ir/ γ - Al_2O_3 catalysts
(a) γ - Al_2O_3 ; (b) 5% Pt/ γ - Al_2O_3 ; (c) 2.5% Pt-2.5% Ir/ γ - Al_2O_3

图 3 为 5% Pt/ γ - Al_2O_3 和 2.5% Pt-2.5% Ir/ γ - Al_2O_3 催化剂的 TEM 图. 由图可知金属粒子分散均匀, 无团聚现象, 经统计, 两者金属原子平均粒径分别为 3.1 nm, 3.4 nm, 铱的加入对催化剂粒径大小无明显影响, 但 2.5% Pt-2.5% Ir/ γ - Al_2O_3 催化剂粒径分布变宽, 在 7~9 nm 范围内还有一定粒子分布, 这与 XRD 结果一致.

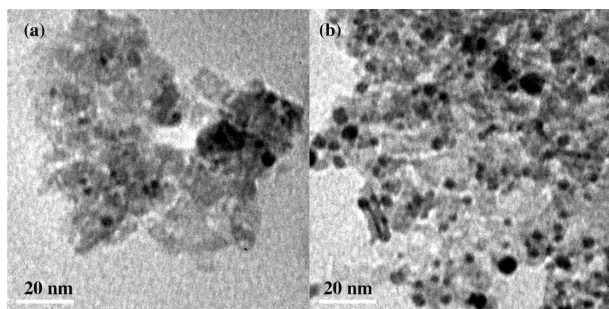


图 3 催化剂 TEM 图

Fig. 3 TEM images of catalysts

(a) 5% Pt/ γ - Al_2O_3 ; (b) 2.5% Pt-2.5% Ir/ γ - Al_2O_3

图 4 为不同金属组分经浸渍、焙烧后新鲜催化剂的 TPR 图谱. 由图可以看出, 5% Pt/ γ - Al_2O_3 催

化剂出现两类还原峰, 即低温还原峰(低于 300°C) 和高温还原峰(高于 300°C). 载体 Al_2O_3 表面存在强弱不同的正电吸附中心, 在催化剂制备过程中, 前驱体 H_2PtCl_6 在水溶液中以负电荷 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 形式吸附在 γ - Al_2O_3 上, 吸附在强中心的形成高温还原峰, 吸附在弱中心的形成低温还原峰. 还原峰在 218°C 附近为吸附在弱正电中心的 $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]_s$ 或 $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_x\text{Cl}_y]_s$ 还原^[14], 还原峰在 378°C 附近归属为铂与载体强相互作用的高分散 PtO_x 的还原^[14]. 加入第二金属铱后, 铂高温还原峰几乎消失, 低温峰还原温度有降低的趋势, 这表明加入铱有利于非零价铂的还原.

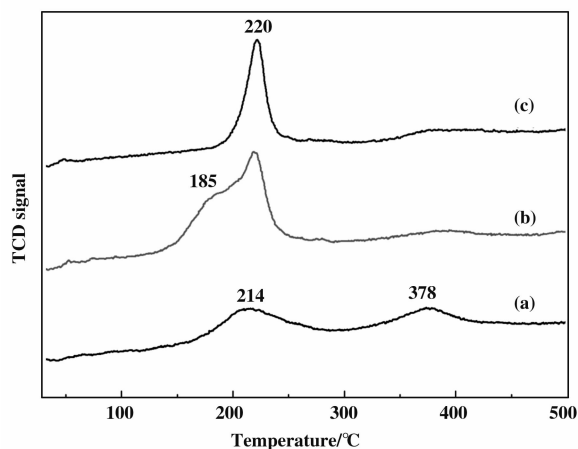


图 4 催化剂 TPR 图

Fig. 4 H_2 -TPR profiles of catalysts

(a) 5% Pt/ γ - Al_2O_3 ; (b) 2.5% Pt-2.5% Ir/ γ - Al_2O_3 ;
(c) 5% Ir/ γ - Al_2O_3

图 5 为 2.5% Pt-2.5% Ir/ γ - Al_2O_3 催化剂 Pt 4d 和 Ir 4f 的 XPS 图. Pt 4f 的光电子能谱常用来对 Pt 进行价态分析, 然而 Pt 4f 和 Al 2p 结合能均位于 70~75 eV 之间, 这导致为 Pt 峰进行分析带来困难, 因此常用 Pt 4d_{5/2} 峰来分析含 Al 催化剂上 Pt 的价态. 由图可以看出, 催化剂表面 Pt 4d_{5/2} 结合能是 314.0 eV, 与文献报道的单质 Pt 4d_{5/2} 结合能 (314.2 eV) 很相近, 而与 PtO 的 Pt 4d_{5/2} 的结合能 (315.5 eV) 和 PtO₂ 的 Pt 4d_{5/2} 的结合能 (317.3 eV) 相差较大^[15]. Ir 4f 的 XPS 图包括一对双峰, 结合能分别为 60.0 eV 和 62.8 eV, 与文献报道的单质 Ir 的 Ir 4f_{7/2} (60.1 eV) 和 Ir 4f_{5/2} (63.0 eV) 几乎一致^[16]. 上述表明 2.5% Pt-2.5% Ir/ γ - Al_2O_3 催化剂表面的 Pt、Ir 物种以单质 Pt⁰、Ir⁰ 的形式存在.

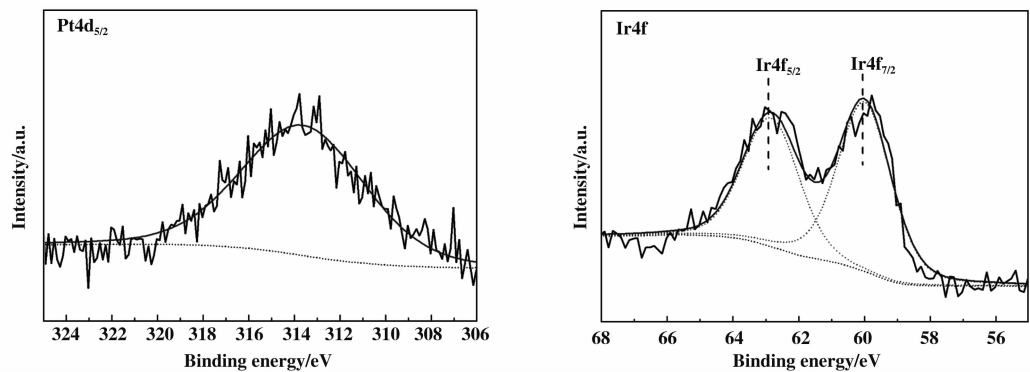


图 5 2.5% Pt-2.5% Ir/ γ -Al₂O₃ 催化剂 Pt 4d_{5/2} 和 Ir 4f 图谱
Fig 5 XPS Pt 4d_{5/2} and Ir 4f spectra of 2.5% Pt-2.5% Ir/ γ -Al₂O₃ catalyst

2.2 催化剂不对称加氢反应性能

2.2.1 Pt 与 Ir 的比例对催化剂性能的影响 Pt 与 Ir 的比例对 EOPB 不对称加氢反应的活性和对映选择性的影响如表 1 所示. 由表可知, 催化剂随着 Ir 含量的增加, EOPB 转化率和产物对映选择性随之降低. 相比单金属 Pt 催化剂, 即使延长反应时间, Pt-Ir/ γ -Al₂O₃ 双金属催化剂催化结果也未得到改善, 总体上少量 Ir(0.5%) 便使产物对映选择性降低 10% ~ 20% .

表 1 催化剂中 Pt 与 Ir 比例对 EOPB 不对称加氢的影响
Table 1 Performance of different catalysts for enantioselective hydrogenation of EOPB

Catalyst	Time /h	Conversion /%	e. e. /%
5% Pt/Al ₂ O ₃	1	97.9	69.8
2.5% Pt/Al ₂ O ₃	2	87.3	63.7
4.5% Pt-0.5% Ir/Al ₂ O ₃	2	97.2	53.3
2.5% Pt-2.5% Ir/Al ₂ O ₃	2	83.2	49.7
0.5% Pt-4.5% Ir/Al ₂ O ₃	2	12.7	15.7
2.5% Ir/Al ₂ O ₃	2	5.8	42.9
5% Ir/Al ₂ O ₃	2	4.0	12.0

Reaction conditions: toluene 25 mL; temperature 25 ℃

已有研究表明, 修饰剂辛可尼定在氢键作用下与底物形成络合物, 并通过喹啉环 π 键平行吸附在金属表面活性位点上, 平均每个络合物分子需占据 20 ~ 30 个金属原子的空间^[17], 由于几何效应金属

纳米颗粒太小(2 nm 以下)时会造成络合物竞争吸附而拥挤, 不利于不对称催化加氢. TEM 结果显示催化剂金属粒径在 3 nm 左右, 这完全足够提供容纳吸附的络合物的空间, 说明 Ir 催化剂加氢性能低与金属颗粒几何效应之间并无直接相关性.

2.2.2 溶剂和温度对反应的影响 反应溶剂和温度对催化体系加氢结果影响显著, 一般来说, 它们可以改变 H₂ 和底物的溶解性, 促使反应混合物的质量传递和热量传递, 影响修饰剂在铂上的吸附状态^[19]. 为了更全面地考察双金属催化剂的催化性能, 改变了催化剂对 EOPB 不对称加氢反应的溶剂和温度, 结果见表 2 所示. 可以看出, 无论是单金属催化剂还是双金属催化剂(序号 1 ~ 6, 10, 11), 反应均以在乙酸中进行时, 催化剂表现出最好的催化活性和对映选择性. 以乙醇为反应溶剂时, 底物的转化率和产物对映选择性为最低. 另外, 从表可知, 转化率和对映选择性随反应温度的变化趋势相反(序号 4, 7, 8, 9). 当反应体系温度从室温升高至 60 ℃ 时, 加氢反应速率加快, 但另一方面对映选择性下降. 从加氢结果来看, 即使改变反应溶剂和温度, 在铂基催化剂上掺杂第二金属铱, Pt、Ir 金属组分间并未对 EOPB 加氢反应产生协同作用, 相反, 低活性的铱降低了催化剂催化性能.

2.3 辛可尼定修饰 Pt、Ir 催化剂上手性诱导机理

铂/金鸡纳生物碱催化体系手性识别归功于底物与修饰剂形成过渡的 1 : 1 配合物中间体, 因修饰剂分子结构上 C8-C9 存在手性中心而在铂位点周围形成三维手性空间(手性袋). 辛可尼定分子利用以下两个结构部分与底物、金属表面原子相互作用^[18-20]. (a) 喹啉环部分以平行方式(C2'-C10',

表 2 反应溶剂和温度对 EOPB 不对称加氢反应的影响

Table 2 Effect of solvent and temperature on the enantioselective hydrogenation of EOPB

Entry	Catalyst	Time/h	Solvent	Conversion /%	e. e. /%
1	5% Pt/Al ₂ O ₃	1	Toluene	97.9	69.8
2	5% Pt/Al ₂ O ₃	1	Acetic acid	98.0	74.2
3	5% Pt/Al ₂ O ₃	1	Ethanol	92.3	59.4
4	4.5% Pt-0.5% Ir/Al ₂ O ₃	2	Toluene	97.2	53.3
5	4.5% Pt-0.5% Ir/Al ₂ O ₃	1	Acetic acid	97.7	52.3
6	4.5% Pt-0.5% Ir/Al ₂ O ₃	1	Ethanol	92.4	31.0
7 ^a	4.5% Pt-0.5% Ir/Al ₂ O ₃	2	Toluene	97.3	38.1
8	0.5% Pt-4.5% Ir/Al ₂ O ₃	2	Toluene	12.7	15.7
9 ^a	0.5% Pt-4.5% Ir/Al ₂ O ₃	2	Toluene	18.1	13.4
10	5% Ir/Al ₂ O ₃	2	Toluene	4.0	12.0
11	5% Ir/Al ₂ O ₃	2	Acetic acid	27.3	27.2

Reaction conditions; solvent 25 mL; temperature 25 °C; ^a reaction temperature; 60 °C

π 电子)或倾斜方式(N1′, 孤对电子)吸附在金属表面; (b)奎宁环 C8-N(质子化)和 C9-OH 以氢键与金属原子、底物 C=O 基团相互作用。

UV-Vis 光谱下, 辛可尼定喹啉环(CD, 305 nm 和 315 nm 附近)及其加氢副产物 5′, 6′, 7′, 8′, 10, 11-六氢辛可尼定(* CDH₆, 270 nm 附近)和 1′, 2′, 3′, 4′, 10, 11-六氢辛可尼定(* * CDH₆, 295 nm 附近)分别于不同波长下出现特征峰^[21]。因此, 在反应体系不存在底物的情况下, 可通过 UV-Vis 谱峰变化间接分析 Pt、Ir 对辛可尼定喹啉环加氢速率和吸附强度。图 6 为辛可尼定喹啉环在

Pt、Ir 催化体系中氢化速率 UV-Vis 图谱。由图可知, Pt/Al₂O₃ 催化剂上 CD 很快被加氢, 15 min 后喹啉环特征峰几乎消失, * CDH₆ 特征峰强度明显增强, 这是由于辛可尼定以喹啉环 π 键形式吸附在铂表面, 其被加氢后吸附能力减弱而从金属表面脱落, 溶液中未被加氢修饰剂重新吸附、加氢和脱附, 直至 CD 全部被加氢。而 Ir/Al₂O₃ 体系在 35 min 后, 溶液中的辛可尼定浓度跟初始时浓度几乎无变化。以上表明 Pt、Ir 对修饰剂的作用存在明显差异。

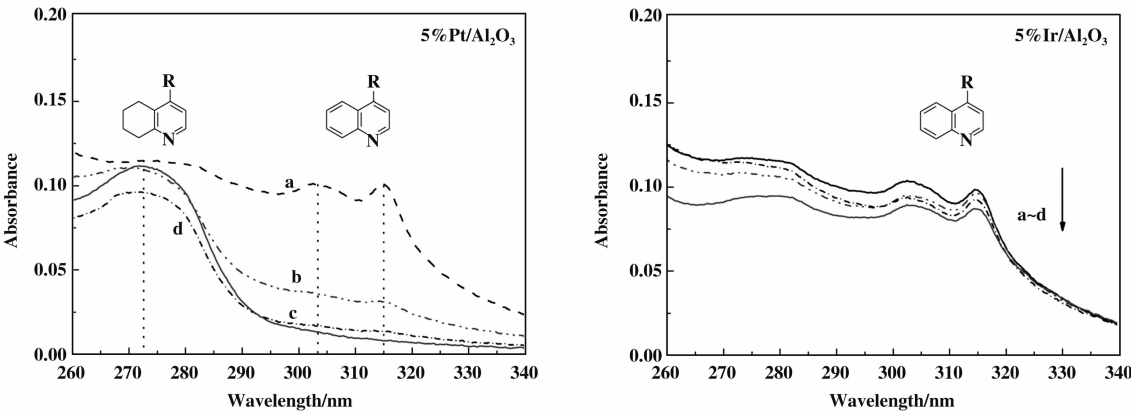


图 6 辛可尼定在 Pt、Ir 催化剂上氢化程度 UV-Vis 图

Fig. 6 Hydrogenation of CD analysed by UV-Vis on Pt、Ir catalysts. Curve (a) was obtained after adsorption on the catalyst for 5 min under nitrogen; Curve (b), (c) and (d) were obtained after hydrogenation for 5, 15 and 35 min, respectively

Schmidt 等^[22] 用原位衰减全反射红外光谱 (ATR-IR) 研究了辛可尼定在 Rh 表面的吸附方式, 结果表明喹啉部分以 π 键平行方式吸附比以 N 孤对电子倾斜方式吸附更容易被加氢, 且前者的吸附强度大于后者. 由此结合 UV-Vis 光谱结果可以推断, 辛可尼定喹啉环在 Pt 表面可能主要以平行方式吸附, 而在 Ir 表面喹啉环则主要以倾斜方式吸附. 大 π 键平行吸附形式相比倾斜吸附更有利于生成单一对映体产物^[23]. 以上推断与 Pt、Ir 催化剂催化加氢结果相一致.

最近, 基于密度泛函理论计算 (DFT) 发现辛可尼定以多种分子构象吸附在金属表面, 它们的区别在于奎宁环 C8、C9 与修饰铂位点间 τ_1 和 τ_2 二面角大小, 辛可尼定 C9-OH 与 Pt 间的氢键作用, 一定程度上影响 τ_1 和 τ_2 扭转角大小及修饰剂吸附构象^[20, 24]. Pt、Ir 对 EOPB 催化加氢性能不同, 是否因 C9-OH 与 Pt、Ir 金属间作用力差异, 导致 τ_1 和 τ_2 扭转角和修饰剂三维手性空间形状不同而引起, 这还需经理论计算和原位光谱表征作进一步论证.

另外, 从 UV-Vis 结果看, 在相同时间内, 在铂上对辛可尼定喹啉环加氢程度明显高于铱. 结合 Pt、Ir 催化剂对 EOPB 加氢数据, 可认为辛可尼定修饰的铂对 C=O、C=C 不饱和基团的催化活性大于铱. 因此, 铂基催化剂上掺杂铱组分, 一方面, 作为低活性物种的铱遮盖和稀释了催化剂表面总体铂活性位点数目, 降低了催化剂的活性; 另一方面, 铱的加入影响了辛可尼定与金属表面的吸附形式和强度, 导致 Pt-Ir 双金属催化剂对映选择性的下降.

3 结 论

用浸渍法制备了一系列 γ -Al₂O₃ 负载的 Pt、Ir 单金属及不同 Pt/Ir 比例的双金属催化剂, 用于对 EOPB 的不对称加氢反应. 结果表明, 金属组分在催化剂上分散均匀, 无团聚现象, 平均粒径为 3 ~ 4 nm; Pt-Ir/ γ -Al₂O₃ 上 Pt、Ir 组分以单质形式存在; 掺杂铱组分降低了 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂催化 EOPB 的加氢性能. 辛可尼定在 Pt、Ir 表面的不同吸附行为 (吸附方式、强度和构象) 影响 EOPB 不对称加氢活性和对映选择性.

参考文献:

[1] Xie J B, Xie J H, Liu X Y, *et al.* Chiral iridium spiro

aminophosphine complexes: asymmetric hydrogenation of simple ketones, structure, and plausible mechanism[J]. *Chem Asian J*, 2011, **6**(3): 899-908.

- [2] Hashiguchi S, Fujii A, Takehara J, *et al.* Asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones catalyzed by chiral ruthenium (II) complexes[J]. *J Am Chem Soc*, 1995, **117**(28): 7562-7563.
- [3] Wang Lai-lai (王来来), Liu Quan-jie (刘全杰), Xia Chun-gu (夏春谷), *et al.* 负载型手性钌催化剂的制备和在苯乙酮不对称加氢反应中的应用[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2000, **14**(1): 25-28.
- [4] Wang Lai-lai (王来来), Lu Shi-jie (吕士杰), Xia Chun-gu (夏春谷). 负载(S)-脯氨酸手性固相催化剂制备和在不对称加氢反应中的应用[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2000, **14**(5): 345-348.
- [5] Török B, Balázsik K, Török M, *et al.* Asymmetric sonochemical reactions enantioselective hydrogenation of α -ketoesters over platinum catalysts[J]. *Ultrason Sonochem*, 2000, **7**(4): 151-155.
- [6] Chen Z J, Guan Z H, Li M R, *et al.* Enhancement of the performance of a platinum nanocatalyst confined within carbon nanotubes for asymmetric hydrogenation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, **50**(21): 4913-4917.
- [7] Wang Hai-hong (王海红), Wang Hong-na (王红娜), Li Xiao-hong (李晓红), *et al.* Asymmetric hydrogenation of ethyl pyruvate on chirally modified Pt catalysts supported on Al₂O₃@ FDU-14 mesoporous composites [J]. *Chines J Catal* (催化学报), 2011, **32**(11): 1677-1684.
- [8] Li Y, Zhu P F, Zhou R X. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol with carbon nanotubes supported Pt-Co catalysts[J]. *Appl Surf Sci*, 2008, **254**(9): 2609-2614.
- [9] Abu Bakar N H H, Bettahar M M, Abu Bakar M, *et al.* Low temperature activation of Pt/Ni supported MCM-41 catalysts for hydrogenation of benzene[J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2010, **333**(1/2): 11-19.
- [10] Jiang H Y, Yang C F, Li C, *et al.* Heterogeneous enantioselective hydrogenation of aromatic ketones catalyzed by cinchona- and phosphine-modified iridium catalysts [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, **47**(48): 9240-9244.
- [11] Dongil A B, Bachiller Baeza B, Rodríguez Ramos I, *et al.* Structural properties of alumina- and silica-supported iridium catalysts and their behavior in the enantioselective hydrogenation of ethyl pyruvate[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2012, **451**(31): 14-20.
- [12] Simons K E, Ibbotson A, Johnston P. Enantioselective hydrogenation: III. methyl pyruvate hydrogenation cata-

- lyzed by alkaloid-modified iridium[J]. *J Catal*, 1994, **150**(2): 321–328.
- [13] Zuo X B, Liu H F, Chen Y. Enantioselective hydrogenation of methyl pyruvate over polymer-stabilized and supported iridium clusters[J]. *J Mol Catal A-Chem*, 1999, **147**(1/2): 63–72.
- [14] Yao H C, Sieg M, Plummer Jr H K. Surface interactions in the Pt/ γ -Al₂O₃ system[J]. *J Catal*, 1979, **59**(3): 365–374.
- [15] Kaushik V. Identification of mixed platinum states and electronic effects of support on platinum in supported catalysts[J]. *Z Phys Chem*, 1991, **173**(1): 105–113.
- [16] Escard J, Pontvianne B. Etude par spectroscopie de photoelectrons des interactions metal-support dans des catalyseurs a l'iridium depose sur des oxydes metalliques[J]. *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 1975, **6**(1): 17–26.
- [17] Bürgi T, Baiker A. Heterogeneous enantioselective hydrogenation over cinchona alkaloid modified platinum; mechanistic insights into a complex reaction [J]. *Acc Chem Res*, 2004, **37**(11): 909–917.
- [18] Ferri D, Bürgi T. An in situ attenuated total reflection infrared study of a chiral catalytic solid-liquid interface; cinchonidine adsorption on Pt [J]. *J Am Chem Soc*, 2001, **123**(48): 12074–12084.
- [19] Lavoie S, Mahieu G, McBreen P H. Chemisorption-induced double hydrogen bonding, self-assembly, and stereoselection [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, **45**(44): 7404–7407.
- [20] Schmidt E, Bucher C, Santarossa G, *et al.* Fundamental insights into the enantioselectivity of hydrogenations on cinchona-modified platinum and palladium[J]. *J Catal*, 2012, **289**: 238–248.
- [21] Huck W R, Bürgi T, Mallat T, *et al.* Asymmetric hydrogenation on platinum; nonlinear effect of coadsorbed cinchona alkaloids on enantiodifferentiation [J]. *J Catal*, 2003, **216**(1/2): 276–287.
- [22] Schmidt E, Ferri D, Baiker A. Surface processes occurring on Rh/alumina during chiral modification by cinchonidine: An ATR-IR spectroscopy study [J]. *Langmuir*, 2007, **23**(15): 8087–8093.
- [23] Bürgi T, Baiker A. Heterogeneous enantioselective hydrogenation over cinchona alkaloid modified platinum; mechanistic insights into a complex reaction [J]. *Acc Chem Res*, 2004, **37**(11): 909–917.
- [24] Vargas A, Santarossa G, Iannuzzi M, *et al.* Chiral recognition on catalytic surfaces; theoretical insight in a biomimetic heterogeneous catalytic system [J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(27): 10200–10208.

Asymmetric Hydrogenation of Ethyl 2-Oxo-4-Phenylbutyrate on Pt-Ir/Al₂O₃ Catalysts

ZHANG Xue-qin, HE Nian-zhi, XIAO Mei-tian, LIU Yong-jun, YE Jing
(College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: A series of Pt/ γ -Al₂O₃, Ir/ γ -Al₂O₃ and Pt-Ir/ γ -Al₂O₃ catalysts with different ratios of Pt and Ir were prepared by impregnation methods. The catalytic performance for asymmetric hydrogenation of ethyl 2-oxo-4-phenylbutyrate to ethyl (*R*)-2-hydroxy-4-phenylbutyrate was tested. The mechanism of chiral induction on cinchona-modified platinum and iridium catalysts and their physical and chemical properties were investigated by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), H₂-temperature programmed reduction (H₂-TPR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis). The average metal particles size for Pt/ γ -Al₂O₃ and Pt-Ir/ γ -Al₂O₃ catalysts were 3–4 nm; Pt and Ir existed as Pt(0) and Ir(0) for Pt-Ir/ γ -Al₂O₃; Ir acted as an inactive species, covering and diluting the Pt active site in the surface. The results showed that a small amount of Ir obviously suppressed the hydrogenation activity and selectivity of Pt/ γ -Al₂O₃. The notable differences in reaction rate and enantioselectivity of platinum and iridium attributed to different behaviour adsorption (adsorption strength, mode and conformation) of chiral modifier on the metal surface.

Key words: ethyl 2-oxo-4-phenylbutyrate; cinchonidine; platinum; iridium; bimetallic catalyst