

多齿胺膦钌配合物催化苯乙酮的氢转移氢化*

许翩翩 高景星 郑荣辉 彭蔚萍 黄培强 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、物理化学研究所, 厦门, 361005)

王文国 开宁 陈守正

(福建师范大学化学系, 福州, 350007)

摘要 利用 C_2 -对称的双胺双膦钌(II)配合物 $RuCl_2(P_2N_2H_4)$ 为催化剂, 研究了苯乙酮的氢转移还原反应. 在苯乙酮、钌配合物和异丙氧基钾的摩尔比为 200: 1: 12 的条件下, 于 $65^\circ C$ 反应 2 h 后, 苯乙酮的转化率高达 99%. 讨论了苯乙酮的氢转移氢化机理.

关键词 胺膦钌配合物, 苯乙酮, 氢化

分类号 O643.11

光学活性的仲醇是合成许多生理活性药物的重要中间体. 因此, 芳香酮催化氢化生成仲醇已成为催化工作者感兴趣的研究课题^[1]. 一般而言, 酮比醛或烯烃更难氢化^[2]. 手性催化剂 $L-DIO P-Rh(I)$ 和 $BINAP-Ru(II)$ 能有效地催化带功能团酮类化合物的不对称氢化, 但对简单芳香酮的氢化仍难以实现^[3]. 我们曾用整合双膦或多齿胺膦钌(II)配合物在温和条件下有效地催化了几种功能团烯烃的加氢^[4-7]. 但即便在 $100^\circ C$ 、 $p_H = 5.0 MPa$ 条件下对苯乙酮的氢化几乎无催化活性.

本文设计了新的催化体系四齿胺膦钌(II)配合物 $RuCl_2(P_2N_2)$ 或 $RuCl_2(P_2N_2H_4)$, 在异丙氧基钾/异丙醇 ($iso-PrOK / iso-PrOH$) 溶液中, 以异丙醇作氢源, 在 $40-65^\circ C$ 范围内顺利地实现了苯乙酮的氢转移氢化反应.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

钌配合物 $RuCl_2(P_2N_2)$ 和 $RuCl_2(P_2N_2H_4)$ 分别按前文^[4,7]方法合成; 异丙醇经氢化钙回流除水; 二氯甲烷经无水 Na_2SO_4 干燥后直接使用. 利用金属钾与异丙醇反应制备异丙氧基钾溶液, 其浓度经化学分析标定.

钌配合物在使用前分别经 PE-Spectroy 2000 红外光谱仪和 Varian Unity-500 核磁共振仪测定其 IR 和 NMR 谱.

1.2 氢化实验

氢化反应在 100 mL 玻璃反应管中进行. 将催化剂放入管中, 密闭后抽空补氮 3 次. 在氮气氛下加入 5.0 mL CH_2Cl_2 , 摇匀, 待催化剂溶解后再加入 20.0 mL $iso-PrOH$, 最后分别加入所需量的苯乙酮和 0.10 mol/L $iso-PrOK / iso-PrOH$ 碱溶液.

反应产物经气相色谱分析(色谱柱: 10% XE-60/Chromosorb W-HP, 2 m), 根据有效碳

收稿日期: 1996-12-10. 联系人: 高景星. 第一作者: 许翩翩, 女, 57岁, 副教授.

* 国家自然科学基金及中国石油化学工业总公司石油化工科学院资助课题.

数法计算相对摩尔响应值进行定量.

2 结果与讨论

2.1 不同钌配合物催化苯乙酮的氢转移氢化

在常压、65℃及苯乙酮 $\text{RuCl}_2(\text{P}_2\text{N}_2\text{H}_4)$ 和 $i\text{-PrOK}$ 摩尔比为 200: 1: 8~ 12条件下, 几种钌配合物催化苯乙酮的氢转移氢化活性见表 1.

Table 1 Hydrogenation of acetophenone catalyzed by various ruthenium complexes*

Catalyst	Substrate/cat- <i>i</i> -PrOK (molar ratio)	<i>t</i> /h	Conversion (%)	Catalyst	Substrate/cat- <i>i</i> -PrOK (molar ratio)	<i>t</i> /h	Conversion (%)
$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	200: 1: 8	8.0	< 1	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	200: 1: 12	7.5	5.7
$\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$	200: 1: 12	9.0	< 1	$\text{RuCl}_2(\text{P}_2\text{N}_2)$	200: 1: 12	1.5	89.2
$\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{dppm})_2$	200: 1: 12	7.5	3.5		2.0	93.5	
$\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{dppe})_2$	200: 1: 12	8.0	2.0	$\text{RuCl}_2(\text{P}_2\text{N}_2\text{H}_4)$	200: 1: 12	1.5	98.8
$\text{RuCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_3$	200: 1: 12	6.5	4.1		2.0	> 99.0	

* Catalyst 0.01 mmol, substrate 2.0 mmol, temperature 65℃, solvent 5.0 mL CH_2Cl_2 + 20.0 mL *i*-PrOH.

从表 1可见, 用含三苯基膦或螯合双膦配体的钌配合物 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{dppm})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{dppe})_3$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_3$ 或三核钌簇合物 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 为催化剂, 其催化活性很低, 而四齿胺膦配合物 $\text{RuCl}_2(\text{P}_2\text{N}_2)$ 和 $\text{RuCl}_2(\text{P}_2\text{N}_2\text{H}_4)$ 则表现出很高的活性, 在 1.5~ 2.0 h内其转化率可高达 99%.

2.2 碱浓度对氢化活性的影响

碱溶液 (*i*-PrOK)浓度的变化对氢化活性的影响见图 1. 由图 1可知, 未添加碱溶液时无氢转移氢化活性, 而提高碱溶液的浓度后活性明显提高. 当催化剂与 *i*-PrOK的摩尔比为 1: 1时, 反应 1.5~ 2 h后, 苯乙酮的转化率已达 99%. 在不同碱浓度下, 氢转移的氢化活性随反应时间的变化规律很相似. 反应初期活性随时间的变化曲线都很陡峭, 延长反应时间, 活性曲线趋于平稳, 表明反应达到平衡状态.

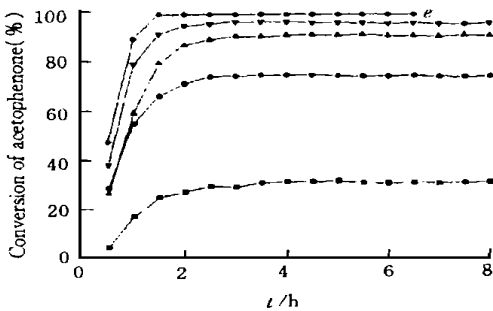


Fig. 1 Effect of *i*-PrOK concentration on the catalytic activity

$\text{RuCl}_2(\text{P}_2\text{N}_2\text{H}_4)$ 0.01 mmol, acetophenone 2.0 mmol, 65℃. Molar ratio of catalyst/*i*-PrOK
a. 1: 4; b. 1: 6; c. 1: 8; d. 1: 10; e. 1: 12

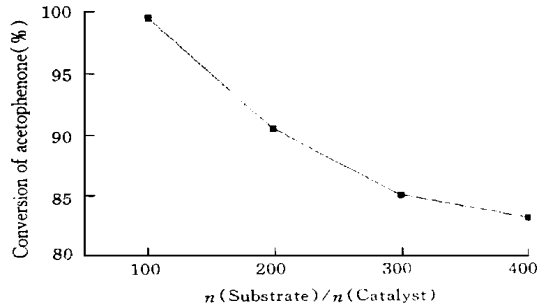


Fig. 2 Effect of substrate concentration on the catalytic activity

$\text{RuCl}_2(\text{P}_2\text{N}_2\text{H}_4)$ 0.01 mmol, 65℃, 2.0 h, Molar ratio of catalyst/*i*-PrOK 1: 8.

2.3 底物浓度和反应温度对氢转移活性的影响

改变底物浓度对活性影响如图 2所示. 当苯乙酮与催化剂的摩尔比从 100: 1提高到 400: 1时, 虽然苯乙酮生成苯乙醇的转化率从 98.1%下降到 83.2%, 但该实验结果表明本

催化剂仍可适用于更高底物浓度的催化体系。

在苯乙酮、 $\text{RuCl}_2(\text{P}_2\text{N}_2\text{H}_4)$ 和 iso-PrOK 的摩尔比为 200: 1: 10的条件下, 催化剂的活性随反应温度的升高而提高. 在温度为 65°C 、反应 3 h后, 苯乙酮的转化率已高达 95.8%, 而在 40°C 下, 即使延长反应时间至 8 h, 转化率也仅为 23.4%.

2.4 添加剂的效应

添加剂对催化活性的影响见表 2. 实验发现, 添加 AgNO_3 对反应无促进作用, 且反应液中立即可有黑色微粒析出, 暗示 Ag^+ 被催化体系还原成零价的银颗粒; 添加 NH_4PF_6 或 Et_3N 可提高催化活性, 且以添加 Et_3N 的效果较为明显. 前者促进了催化剂中氯配体的离解, 生成配位不饱和的钌活性物种^[7]; 后者则提高了碱溶液的浓度, 有利于活性物种 Ru-H 的生成.

Table 2 Effect of different additives on conversion of acetophenone*

Additives	Catalyst / Additives (molar ratio)	Conversion (%)	Additives	Catalyst / Additives (molar ratio)	Conversion (%)
No additives		55.4	NH_4PF_6	1: 1	79.9
AgNO_3	1: 0.5	55.5	Et_3N	1: 1	85.4
NH_4PF_6	1: 0.5	75.2			

* $\text{RuCl}_2(\text{P}_2\text{N}_2\text{H}_4)$ 0.02 mmol, 50°C , 6 h. Acetophenone/catalyst/ iso-PrOK = 200: 1: 10.

2.5 反应机理

一般认为, 氢转移氢化反应可通过氢化物路线和直接氢转移两种途径实现^[8], 后者包含了氢给予体和被氢化的底物同时被络合在催化活性中心的过程. 本文所用催化剂 $\text{RuCl}_2(\text{P}_2\text{N}_2\text{H}_4)$ 具有八面体六配位的配位饱和构型, 因而难以采取直接氢转移途径. 实验结果表明, 催化体系若无碱溶液 iso-PrOK 存在, 则无氢转移活性; 提高碱溶液的浓度, 活性随之上升. 由此推测可能的反应机理为: 异丙氧基钾的可能作用是促进钌-氯化物的生成, 而 iso-PrO^- 进攻钌中心和促进 Cl^- 配体的离解, 生成异丙氧基钌中间物, 然后异丙氧基上的活泼氢转移到钌中心生成活性物种 Ru-H , 进而发生分子内氢转移, 生成苯乙醇; 反应产物释出后, 异丙氧基又与钌活性中心配位, 重新生成异丙氧基钌中间物. 如此反复循环(图 3), 实现氢转移氢化反应. 反应机理的确定尚需用现场 FT-IR和 UV-Vis手段检测中间体的存在.

第一代的氢转移氢化催化剂 $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_3$ 含有单膦配体, 但要求较高的反应温度. 目前, 已报道^[9]的氢转移氢化催化剂多半含有胺配体而不含膦. 本文所用催化的配体兼具双胺、双膦功能团, 因而可以比较方便地控制配合物的配位数和立体构型, 增加中心金属原子的碱性和配合物的稳定性. 这些特征是单齿胺或膦配体所不具备的, 因而配合物 $\text{RuCl}_2(\text{P}_2\text{N}_2\text{H}_4)$ 显示了较好的催化性能.

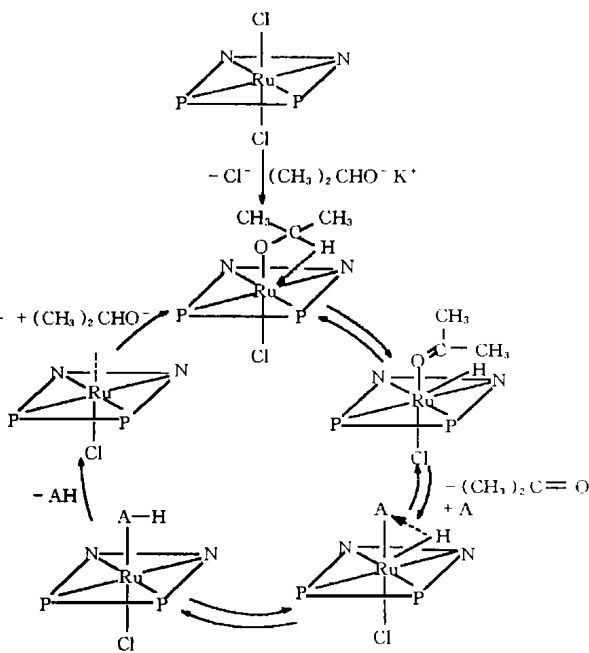


Fig 3 Mechanism of the hydrogen transfer hydrogenation of acetophenone catalyzed by $\text{RuCl}_2(\text{P}_2\text{N}_2\text{H}_4)$

A Acetophenone AH 2-Phenylethanol.

参 考 文 献

- 1 Noyori R. *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, New York: Wiley-Interscience, John Wiley & Sons Inc., 1994 56
- 2 Kitamura M., Ohkuma T., Inoue S. *et al.*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**(2): 629
- 3 Patrick G., Fabienne F., Pierre M. *et al.*. *Tetrahedron Letters*, 1993, **34**(43): 6897
- 4 GAO Jing-Xing(高景星), WAN Hui-Lin(万惠霖). *Chinese J. Catal* (催化学报), 1995, **16**(1): 55
- 5 GAO Jing-Xing(高景星), WAN Hui-Lin(万惠霖), WANG Yong-Jin(王永进) *et al.*. *Journal of Xiamen University, Natural Science*(厦门大学学报, 自然科学版), 1995, **34**(2): 221
- 6 GAO Jing-Xing(高景星), CHEN Zhong(陈 忠), WAN Hui-Lin(万惠霖) *et al.*. *Natural Gas Chemistry*(天然气化工), 1995, **20**(4): 1
- 7 Gao Jing-Xing, Wan Hui-Lin, Wong Wai-Kwok *et al.*. *Polyhedron*, 1996, **15**(8): 1241
- 8 Suarez T., Fontal B., Garcia D. *J. Mol. Catal.*, 1986, **34** 163
- 9 Zassinovich G., Mestroni G., Gladiali S. *Chem. Rev.*, 1992, **92** 1051

Hydrogen Transfer Hydrogenation of Acetophenone by Ruthenium Complexes Containing Polydentate Aminophosphine Ligand

XU Pian-Pian, GAO Jing-Xing^{*}, ZHENG Rong-Hui, PENG Wei-Ping,
HU AN G Pei-Qiang, WAN Hui-Lin

*(Department of Chemistry, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface,
Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)*

W AN G Wen-Guo, D IN G Kai-Ning, CHEN G Shou-Zheng
(Department of Chemistry, Fujian Normal University, Fuzhou, 350007)

Abstract The catalytic hydrogen transfer hydrogenation of acetophenone using C₂-symmetric diamine/diphosphine ruthenium(II) complex has been studied. Complex RuCl₂(P₂N₂H₄) shows an excellent catalytic activity in hydrogen transfer hydrogenation of acetophenone in a molar ratio of substrate/Ru *iso*-PrOK 200: 1: 12, leading to 2-phenylethanol in 99% yield after 2 h. A hydrogen transfer mechanism is also discussed.

Keywords Aminophosphine ruthenium complex, Acetophenone, Hydrogenation

(Ed.: Y, A)