

双膦配合物 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})(\text{dppe})$ 和 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{dppe})_2$ 的设计合成、表征和氢化性能^①

高景星^② 万惠霖 王永进 林种玉

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 和 1 或 2 摩尔的双-(二苯基膦)乙烷(dppe)在回流的甲苯中反应, 分别生成双膦配位的 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})(\text{dppe})$ 和 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{dppe})_2$, 并进行了元素分析、IR、NMR 等谱学表征. 在温度 -50 至 40℃ 的范围内, 测定了 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})(\text{dppe})$ 的 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR 谱, 讨论了配合物中膦配体的配位状态. 在反应温度 30 至 90℃、氢压 1.0 至 5.0 MPa 的条件下, 考察了两个配合物均相催化丙烯酸和苯乙烯的氢化性能. 结果表明, 题示的两个配合物是催化丙烯酸和苯乙烯氢化的有效催化剂.

关键词 双膦钌配合物, 丙烯酸, 苯乙烯, 氢化.

1. 前言

有机膦配体无论在配位化学或催化化学中都起着重要的作用. 早期合成的膦配合物, 多半含有单齿膦或含取代基的三苯基膦. 继单齿膦配合物之后, 由于多膦配体的应用, 使得许多低氧化态的金属配合物得以稳定和分离^[1,2]. 鉴于它们在不对称合成中的重要应用和极大经济效益, 双膦、手性双膦配合物的研究十分活跃^[3,4]. 与单齿膦比较, 利用螯合多膦配体可以比较方便地控制配位数和配合物的立体构型、增加中心金属原子的碱性和配合物的稳定性^[5].

近年来, 一些双膦钌、三膦钌配合物已被合成^[2,8], 并用于烯丙醇和二酮的氢化^[6,7]. Noyori 等用 $\text{Ru}(\text{R}-\text{binap})$ 研究了烯丙醇的不对称氢化, 其对映体过量百分数 e.e. 高达 97-100%^[9]. Kawano 等用 $\text{RuCl}_4[(\text{R})-\text{binap}]_2(\text{NEt}_3)$ 催化二酮的氢化, 其转化率高达 98%^[10]. 本文报道双膦配合物 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})(\text{dppe})$ 和 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{dppe})_2$ [dppe=双-(二苯基膦)乙烷]的设计合成、表征和氢化性能.

2. 实验部分

2.1 药品和仪器

合成实验在氮气下进行. 反应用的溶剂甲苯经钠回流脱水, 使用前经蒸馏处理. 其余溶

1994年6月10日收到初稿, 1993年9月26日收到修改稿.

①国家教育委员会留学回国人员资助项目.

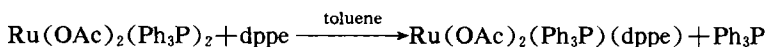
②通讯联系人.

剂均用分析纯试剂,使用前未经纯化. $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 参照文献报道的方法合成^[11]. dppe 为 Strem 化学品公司产品. 元素分析数据由中国科学院上海有机化学研究所提供. 红外光谱用 Nicolet 740-FT 红外谱仪测得. 用 JEOL FX 90Q 或 JEOL EX 270 核磁共振仪,分别以四甲基硅烷或 85% H_3PO_4 为内标,测定 ^1H 和 ^{31}P NMR 谱. 熔点测定未经校正.

2.2 加氢反应

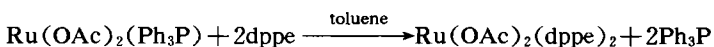
加氢反应在一个容量为 250 ml、带有玻璃内衬管的高压釜中进行. 高压釜装配有转速调节和自动控温装置. 温度精确至 $\pm 1^\circ\text{C}$. 转速为 500 run/min. 按常规的加压下催化氢化的实验程序进行操作. 产物经气相色谱定量(用丁二酸乙二醇聚酯或 1,2,3,4-四氰乙氧基丁烷色谱柱,柱度 2 m).

2.3 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})(\text{dppe})$ 的合成



氮气氛下,将甲苯(30 ml)加入到 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ (0.37 g, 0.50 mmol)和 dppe(0.20 g, 0.50 mmol)的混合物中. 回流搅拌 12 h 后,得桔黄色溶液. 减压除去甲苯,用正己烷洗涤三次后,残渣用无水乙醚(3×10 ml)萃取. 在减压下浓缩萃取液至约 15 ml,置于冰箱(约 -5°C)中过夜,得桔黄色晶体. 从氯仿/正己烷重结晶后,称重 0.30 g,产率 61%. 熔点 $182-185^\circ\text{C}$ (分解). 元素分析:分子式 $\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{O}_4\text{P}_3\text{Ru} \cdot \text{CHCl}_3$, 计算值 C, 58.90%; H, 4.61%; 实测值 C, 59.46%; H, 4.72%. 红外光谱(KBr): $\nu_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$, 1607 s, 1524 m cm^{-1} ; $\nu_{(\text{dppe}+\text{Ph}_3\text{P})}$, 3052 m, 2920 m, 1476 s, 1430 vs, 1370 s, 1317 m, 1189 m, 1092 s, 746 s, 695 vs, 527 s cm^{-1} . ^{31}P NMR(CDCl_3): dppe, δ 71.90 br, s(2); Ph_3P , δ 51.13 t(1) ppm, $J_{\text{p-p}} = 36.6$ Hz; ^1H NMR(CDCl_3): $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, δ 1.26 br, m(1), δ 1.80 br, m(2), δ 2.33 br, m(1); CH_3COO^- , δ 1.90 br, s(6); C_6H_5^- , δ 6.88-7.60 m(35), ppm.

2.4 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{dppe})_2$ 的合成



氮气氛下,将甲苯(30 ml)加到 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ (0.37 g, 0.50 mmol)和 dppe(0.44 g, 1.1 mmol)的混合物中,加热回流 14 至 16 h 后,得浅黄色溶液和一些黄色的沉淀. 减压除去溶剂,用正己烷和乙醚洗后,得黄色的固体粉末. 从二氯甲烷/乙醚重结晶后,得黄色晶体. 晶体在空气中稳定. 称重 0.33 g,产率 65%. 熔点 $220-223^\circ\text{C}$. 元素分析:分子式 $\text{C}_{56}\text{H}_{54}\text{O}_4\text{P}_4\text{Ru}$, 计算值 C, 66.21%; H, 5.32%; 实测值 C, 66.11%; H, 5.21%. IR(KBr): $\nu_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$, 1621 m, 1580 m cm^{-1} ; $\nu_{(\text{dppe})}$, 3052 m, 2918 m, 1476 m, 1430 s, 1367 m, 1317 w, 1187 m, 1094 s, 743 s, 695 vs, 528 s cm^{-1} , ^{31}P NMR(CDCl_3): dppe, δ 58.15 t(2) ppm, $J_{\text{p-p}} = 18.8$ Hz; δ 56.53 t(2) ppm, $J_{\text{p-p}} = 18.8$ Hz; ^1H NMR(CDCl_3): $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, δ 1.50 br, m(2), δ 2.00 br, m(2), δ 2.25 br, m(2); δ 2.95 br, m(2); $\text{CH}_3\text{COO}-$, δ 2.02 s(3); $\eta^2-\text{CH}_3\text{COO}-$, δ 0.52 s(3); C_6H_5- , δ 6.92-7.82 m(36), δ 5.83 m(4) ppm.

3. 结果和讨论

3.1 配合物的制备

$\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 易与多膦配体发生取代反应. 当它与等当量的 dppe 在甲苯中回流反应

12 h 后, 生成桔黄色的配合物 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})(\text{dppe})$. 其 ^1H NMR 的化学位移 δ 1.90 ppm, 暗示了该配合物分子中含有羧酸根. 红外光谱在 $1607(\text{s})$ 和 $1524(\text{m})\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰, 表明了两个羧酸根分别作为单齿和双齿配体与钌原子配位. ^{31}P NMR 谱分别在 δ 71.90 和 δ 51.13 ppm 处出现一个宽的单峰和一个三重峰, 其强度比为 2 : 1, 揭示了配合物含有一个 dppe 和一个 Ph_3P 配体. 综合上述谱学证据, 揣测该配合物具有图 1 所示的异构体 [A] 或 [B].

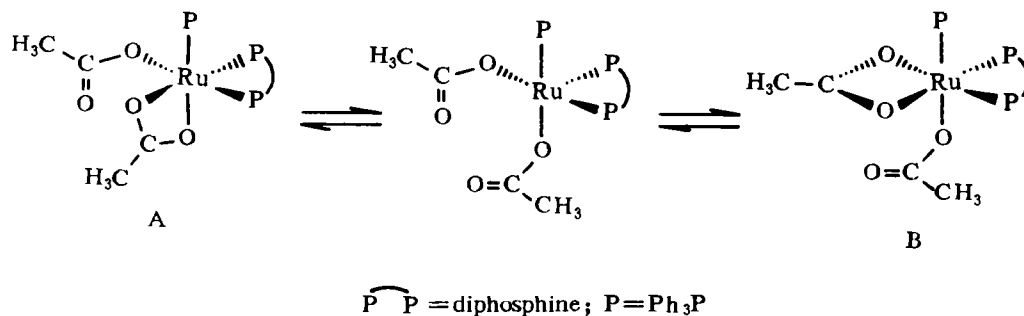


图 1 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})(\text{dppe})$ 的两种可能的异构体 [A] 和 [B]
 Fig. 1 Possible isomers [A] and [B] of $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})(\text{dppe})$

为了弄清该配合物的确切构型, 在 -50°C 至 40°C 的范围内, 测定了配合物的 ^{31}P NMR 谱. 其结果如图 2 所示, 在室温下 ^{31}P NMR 显示了一个宽的单谱峰 (δ 71.90 ppm) 和一个三重峰 (δ 51.13 ppm), 其强度为 2 : 1. 前者由 dppe 的两个磷原子所产生, 后者隶属于 Ph_3P 的磷. 当温度从 40°C 下降至 -50°C 时, Ph_3P 的三重峰始终不变, 而 dppe 显示的单峰则分裂成两个强度相等的单峰 (δ 81.00 和 62.80 ppm). 这个事实暗示了 dppe 的两个磷原子是非等价的. 基于上述实验结果, 推断配合物 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})(\text{dppe})$ 具有图 1 所示的构型 [A].

当 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 与 2 摩尔的 dppe 在甲苯中回流 14 h 后, 生成了黄色配合物. 其红外光谱在 1580cm^{-1} 处的吸收峰, 表明 $\text{CH}_3\text{COO}-$ 作为双齿配体中心钌原子配位. 从 ^1H NMR 谱的化学位移 δ 2.02 和 δ 0.52 ppm, 其强度比为 1 : 1, 暗示了两个 $\text{CH}_3\text{COO}-$ 的配位状态是不同的. 谱峰 δ 0.52 ppm 与 $[\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{dppe})_2][\text{BPh}_4]^{[1]}$ 中 $\eta^2\text{-CH}_3\text{COO}$ 的化学位移 δ 0.50 ppm 非常接近, 暗示了配合物 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{dppe})_2$ 的一个羧酸根采取 η^2 -型配位. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR 谱显示了二个三重峰 (δ 58.15 和 56.53 ppm), 隶属于二个 dppe 配体. 基于上述谱学数据, 可揣测该配合物具有离子型分子式 $[\text{Ru}(\eta^2\text{-OAc})(\text{dppe})_2][\text{OAc}]$ (图 3). 在 CH_2Cl_2 中, 它的浓度为 $2.74 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 时, 用 DDS-12 型数字电导仪测得其电导率为 14.70us/cm (溶剂 CH_2Cl_2 的电导率为 0.26us/cm), 这个事实支持了配合物 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{dppe})_2$ 具有离子型结构的判断.

3.2 氢化

设计合成新型双膦配合物的目的之一, 在于期望开拓一类性能优秀的催化剂. 本研究在不同的反应条件下, 考察了题示物催化 α, β -不饱和酸和苯乙烯的氢化性能.

3.2.1 不同钌配合物催化丙烯酸的氢化 几个钌配合物催化丙烯酸的加氢反应, 其结果如表 1 所示. 氢化的产物为丙酸. 直接用 RuCl_3 作催化剂, 几乎没有活性 (Run 1). 添加膦配体 dppe 或 Ph_3P , 活性有一定提高 (Run 2, 7). 在反应的条件, 膦配体可能与钌形成配合物. 题示配合物显示了较高的活性 (Run 3, 5). 添加 NH_4PF_6 , 活性下降 (Run 4, 6). 含双膦配体

(dppe)比单膦配体(Ph_3P)具有较高的氢化活性(Run 3,8,9).

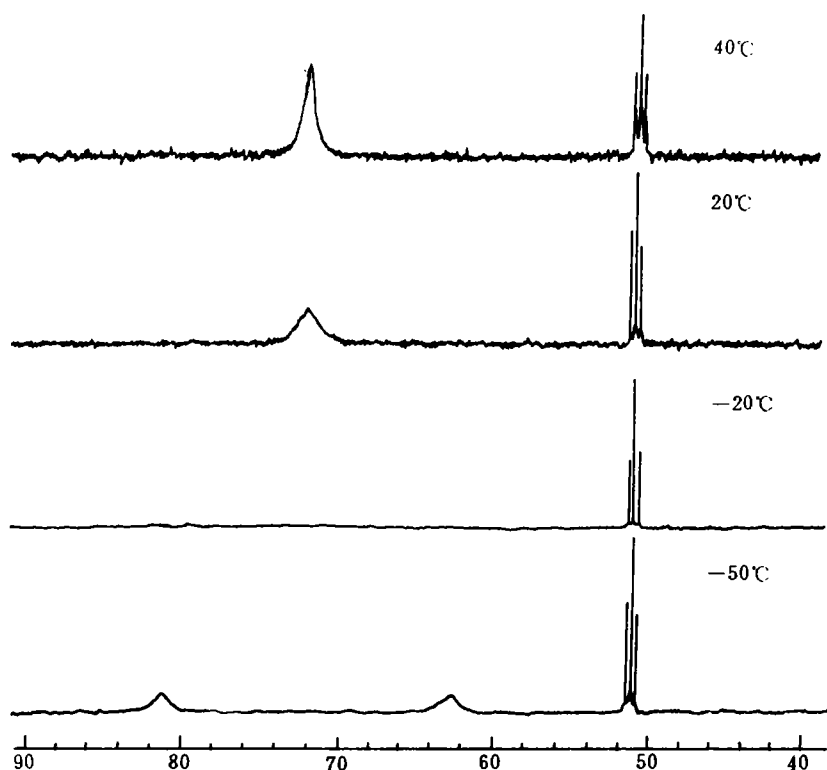


图 2 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})(\text{dppe})$ 在不同温度下的 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR 谱

Fig. 2 Variable temperature $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})(\text{dppe})$

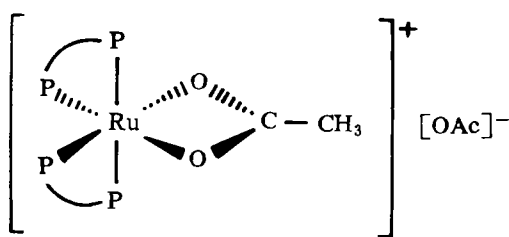


图 3 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{dppe})_2$ 的结构

Fig. 3 Structure of $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{dppe})_2$

固定反应温度为 30°C , 用 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})(\text{dppe})$ 作催化剂, 考察了改变氢压对丙烯酸氢化活性的影响, 其结果如图 5 所示. 提高氢压, 氢化活性也随之提高, 在氢压 2.0 至 4.0 MPa 的范围内, 活性随氢压提高而明显提高.

3.2.3 苯乙烯的氢化 用题示的两个配合物作催化剂, 考察了它们均相催化苯乙烯的加氢反应. 其结果如表 2 所示. 由表 2 可知, 无论用 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{dppe})_2$ 或 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})(\text{dppe})$ 为催化剂, 反应温度从 30°C 提高到 40°C , 其氢化活性提高一倍(Run 1,2 和 Run 5,6). 用极性的溶剂乙醇比非极性溶剂环己烷更有利加氢反应(Run 2,4 和 Run 6,8). 添加 NH_4PF_6 可提

3.2.2 温度对丙烯酸氢化的影响 用 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{dppe})_2$ 作催化剂, 考察了改变温度对丙烯酸氢化活性的影响. 其结果如图 4 所示. 在温度 30 至 70°C 的范围内, 氢化活性随温度的提高而明显提高. 但温度超过 70°C 时, 氢化活性反而随温度的提高而下降. 因在较高的温度下, 催化剂已不稳定, 从反应后的溶液可观察到部分 $\text{Ru}(\text{II})$ 被还原成零价钌的黑色小颗粒. 催化剂渐渐失效.

表 1 不同钌配合物催化丙烯酸的氢化

Table 1 Hydrogenation of acrylic by various ruthenium complexes

Run	Catalytic system	Acrylic acid : Catalyst (molar ratio)	Temp. ($^{\circ}C$)	Time (h)	Conversion of acrylic acid (%)
1	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$	100 : 1	60	1.5	<1
2	$RuCl_3 \cdot 3H_2O/dppe^{(a)}$	400 : 1	120	1.5	39.0
3	$Ru(OAc)_2(Ph_3P)(dppe)$	1000 : 1	30	1.5	87.0
4	$Ru(OAc)_2(Ph_3P)(dppe)/NH_4PF_6^{(b)}$	1000 : 1	30	1.5	45.4
5	$Ru(OAc)_2(dppe)_2$	1000 : 1	30	1.5	55.6
6	$Ru(OAc)_2(dppe)_2/NH_4PF_6^{(b)}$	1000 : 1	30	1.5	31.5
7	$RuCl_3 \cdot 3H_2O/Ph_3P^{(a)}$	400 : 1	80	2.0	33.0
8	$Ru(OAc)_2(Ph_3P)_2$	1000 : 1	100	1.5	41.2
9	$RuCl_2(Ph_3P)_3$	1000 : 1	80	1.5	45.4

Reaction conditions: Catalyst, 0.05 mmol; H_2 , 3.0 MPa; Solvent, CH_3OH , 35 ml.

(a) $RuCl_3 \cdot 3H_2O/dppe$ or $Ph_3P=1:1$ in molar ratio; (b) Catalyst/ $NH_4PF_6=1.5$ in molar ratio.

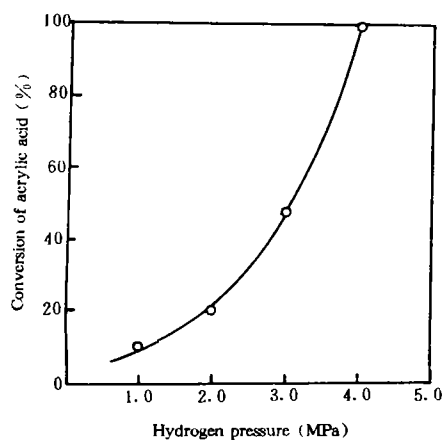


图 4 反应温度对丙烯酸氢化活性的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on hydrogenation of acrylic acid

Reaction conditions: Catalyst, $Ru(OAc)_2(dppe)_2$, 0.05 mmol; Acrylic acid, 100 mmol; Solvent, CH_3OH 35 ml; $P_{H_2}=3.0$ MPa

(initial pressure at room temperature); 1.0 h.

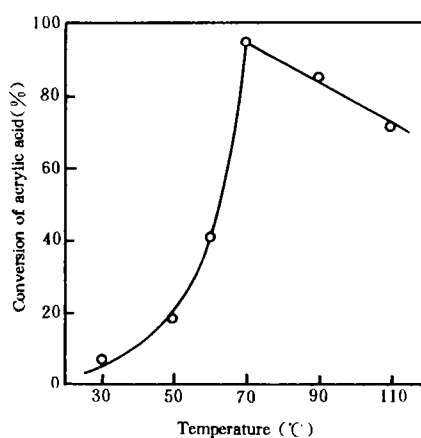


图 5 氢压对丙烯酸氢化活性的影响

Fig. 5 Effect of hydrogen pressure on hydrogenation of acrylic acid

Reaction conditions: Catalyst, $Ru(OAc)_2(Ph_3P)(dppe)$, 0.05 mmol Acrylic acid, 50 mmol; Solvent, CH_3OH , 35 ml; $30^{\circ}C$, 1.0 h.

高活性(Run 3,7). Suarez 等^[12]曾用双膦配合物 $RuCl_2(Ph_2P(CH_2)_nPPH_2)_2$ ($n=1,2,3$) 研究了己烯-1 的氢化反应. 发现了在含配体 $dppe$ ($n=2$) 和 $dppp$ ($n=3$) 的情况下, 不添加 NH_4PF_6 则无氢化活性. 且其活性随 NH_4PF_6 添加量的增加而提高. 因而, 他们推测, 添加 NH_4^+ 可以除去配合物中的 Cl^- , 生成钌阳离子活性物种. 在本研究中, 当以苯乙烯为反应底物时, 不添加

表2 不同钌配合物催化苯乙烯的氢化

Table 2 Hydrogenation of styrene by various ruthenium complexes

Run	Catalytic system	Solvent	Temp. (°C)	Hydrogen pressure (MPa)	Conversion of styrene (%)
1	$\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{dppe})_2$	ethanol	30	3.0	35.3
2	$\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{dppe})_2$	ethanol	40	3.0	71.8
3	$\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{dppe})_2/\text{NH}_4\text{PF}_6^{(a)}$	ethanol	40	3.0	91.4
4	$\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{dppe})_2$	cyclohexane	50	2.0	40.8
5	$\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})(\text{dppe})$	ethanol	30	3.0	43.0
6	$\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})(\text{dppe})$	ethanol	40	3.0	82.7
7	$\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})(\text{dppe})/\text{NH}_4\text{PF}_6^{(a)}$	ethanol	40	3.0	99.0
8	$\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})(\text{dppe})$	cyclohexane	50	2.0	47.4

Reaction conditions: Catalyst, 0.025 mmol; Styrene, 12.5 mmol; Solvent, 35 ml; time, 2 h.

(a) Catalyst : $\text{NH}_4\text{PF}_6 = 1 : 5$ (in molar ratio).

NH_4^+ , 仍然显示了苯乙烯的氢化活性. 这个事实暗示了在反应条件下, 即便无 NH_4^+ , 也可能发生配体 CH_3COO^- 或 dppe 的开环反应, 生成配位不饱和的钌催化活性中心. 添加 NH_4^+ , 有可能促进 CH_3COO^- 的开环反应或除去 CH_3COO^- , 生成钌阳离子活性物种, 因而适度地提高了活性. 但当用丙烯酸为反应底物时, 添加 NH_4PF_6 反而降低了氢化活性(表 1, Run 3—6). 一个可能的原因, 是由于溶剂中存在大量的底物丙烯酸, 添加物 NH_4PF_6 可能与过量的丙烯酸发生交换反应. 因此, 添加 NH_4^+ 并不能起着除去配体 CH_3COO^- 的作用. 相反地, 过量丙烯酸铵的存在, 可能抑制了配体 CH_3COO^- 的离解和不利于催化活性物种的生成, 因而氢化活性下降.

4. 结 论

$\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 和 1 或 2 摩尔的 dppe 反应, 分别生成了空气中稳定的双膦配合物 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})(\text{dppe})$ 和 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{dppe})_2$. 在反应温度 30 至 70°C 和氢压 1.0 至 5.0 MPa 的范围内, 发现了它们是均相催化丙烯酸和苯乙烯氢化的较好催化剂. $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})(\text{dppe})$ 的氢化活性高于 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{dppe})_2$, 但后者比前者稳定. 在上述反应条件下, 氢化活性随反应温度和氢压的提高而提高. 但反应温度高于 70°C 时, 催化剂已不稳定, 导致氢化活性下降. 添加 NH_4PF_6 对题示物催化苯乙烯的氢化有促进作用, 但抑制丙烯酸的氢化.

参考文献

- 1 Boyar E B, Harding P A, Robinson S D. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1986, 1771
- 2 齐藤太郎. 化学工业, 1975, 160
- 3 Marko L, Bakos J. In "Aspects of Homogeneous Catalysis", Vol. 4, Ugo R (Ed); Reidel Pub., Dordrecht, 1981, 145
- 4 Merrill R E. *Chemtech*, 1981, 11: 118
- 5 Meek D W. "Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes", Pignolet L (Ed), Plenum Press, New York, 1983, Chapter 8
- 6 Noyori R. *Chem Soc Rev*, 1989, 18: 187
- 7 Noyori R, Takaya H. *Acc Chem Res*, 1990, 23: 345
- 8 Jia G, Rheingold A L, Haggerty B S et al. *Inorg Chem*, 1992, 31: 900
- 9 Takaya H, Obta T et al. *J Am Chem Soc*, 1987, 109: 1596
- 10 Kawano H, Ishii Y et al. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1988, 87
- 11 Mitchell R W, Spencer A et al. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1973, 846
- 12 Suarez T, Fontal B et al. *J Mol Catal*, 1986, 34: 163

Synthesis, Characterization and Hydrogenation Properties of $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})(\text{dppe})$ and $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{dppe})_2$

Gao Jingxing, Wan Huilin, Wan Yongjin, Lin Zhongyu
(Department of Chemistry & State Key Laboratory for Physical Chemistry of
Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract

The interaction of $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ with one and two equivalents of bis-(diphenylphosphino) ethane [dppe] in refluxing toluene gives $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})(\text{dppe})$ and $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{dppe})_2$, respectively. These two compounds have been fully characterized by elemental analysis, IR and NMR spectra. The solution dynamics of $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})(\text{dppe})$ has been studied by variable temperature ^{31}P NMR spectroscopy at the temperature range of -50 to 40°C . The results reveal that the phosphine ligands of the complex adopt a fac-configuration. Under the hydrogen pressure of 1.0 to 5.0 MPa and reaction temperature 30 to 90°C , these two complexes as catalysts for homogeneous hydrogenation of acrylic acid and styrene have been investigated. The results indicate the title compounds are effective catalyst for hydrogenation of acrylic acid and styrene.

Key words Diphosphine—ruthenium complex, Acrylic acid, Styrene, Hydrogenation.