

聚钛氨烷-铑络合物催化环己烯的醛化反应*

袁有学 黄美玉 江英彦

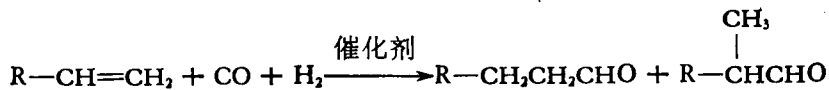
(中国科学院化学研究所,北京)

摘 要

用聚钛氨烷-铑络合物催化环己烯的醛化,以很高的收率得到了环己基甲醛。

关键词 聚钛氨烷-铑络合物、环己烯、醛化反应

烯烃与一氧化碳、氢气反应可以生成相应的醛,这种反应称为醛化反应。



一些有机膦羰基铑络合物,如 $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ^[1] 和 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})_2\text{Rh}]_2$ ^[2] 可以作为均相的醛化反应催化剂。当把这些均相催化剂固定在高分子上后,它们显示出很多优点,如提高了选择性,增加了稳定性而且容易回收重复使用^[3,4]。这种高分子化的醛化催化剂,最近几年出现很多。但是几乎所有的以高分子为载体的过渡金属络合物醛化催化剂都含有有机配位基团,在高温、高压或含氧的反应条件,高分子配位体本身容易被破坏而使催化活性降低,同时这些催化剂多用于直链烯烃的醛化反应,其他类型的烯烃醛化反应研究的较少。

最近,本文根据一些无机高分子的文献^[5] 制备了一种新型的含有有机基团的无机高分子金属络合物,二氧化硅为载体的聚钛氨烷-二氯四羰基二铑络合物(简称为 Ti-N-Rh)。其制备方法如下:

将 20 克烟雾状二氧化硅 (370m²/g) 加到 1000ml 装有电动搅拌的三口瓶中,再加入 500ml 石油醚作为溶剂,搅拌均匀后加入 40 克无水四氯化钛,在水浴冷却下通入 NH₃ 气,反应 4 小时后,用 pH 试纸检验反应混合液的 pH 值至碱性,停止反应,过滤,抽干。在 420—450℃ 下使 NH₄Cl 升华至产物呈白色后,冷却,得到 Ti-N 白色粉末状固体。

将 4 克 Ti-N 和 30ml 甲苯以及 0.156 克二氯四羰基二铑加入到一个 100ml 三角烧瓶中,回流搅拌 2 小时,过滤,抽干,在 100℃ 下烘干 2 小时,冷却后得到淡黄色的 Ti-N-Rh 固体粉末(测定, Rh% = 1.44%, 计算, Ti:N:Rh = 19:12:1)。

用 Ti-N-Rh 催化环己烯醛化反应的结果如图 1 所示。从图 1 可见,8 小时左右,环己基甲醛的收率达 95%。这表明, Ti-N-Rh 对环己烯的醛化反应有较高的催化活性。一般来讲,环烯的醛化反应比直链端烯要困难一些^[6],也有一些用于环烯醛化反应的催化剂,如二氧化硅为载体的聚-γ-巯丙基-二氯四羰基二铑(三叔丁基膦)络合物^[7],在 120℃, 40atm H₂, 40 atmCO, 20 小时的条件下,可使环己烯转化为环己基甲醛,但产率

* 1987 年 4 月 6 日收到。

只有 85%; $\text{CO}_2(\text{CO})_8 + \text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ($\text{Ru}:\text{CO} = 9.9$)^[6] 在 110°C , 40atm H_2 , 40atm CO , 4 小时的反应条件下, 可使环己烯转化为环己基甲醛, 产率达 100%, 但其转化数(反应物摩尔数/催化剂金属摩尔数)只有 160. 与这两种催化剂相比, Ti-N-Rh 具有更高的催化活性. 在不同溶剂中用 Ti-N-Rh 催化环己烯醛化反应的结果如表 1. 从表 1 可以看出, 不用任何溶剂时, 环己基甲醛的收率只有 50%, 而用有一定配位能力的四氢呋喃作溶剂时, 其收率也不高, 只有 58%; 用配位能力很低的环己烷、正己烷、甲苯作溶剂时, 产物的收率较高, 达 80% 以上, 其中以甲苯为最好, 可达 88%.

不同反应温度下环己烯醛化反应的结果如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 当反应温度为 120°C 时, 环己基甲醛的产率最高, 达 95%, 而反应温度过高或过低都对反应不利.

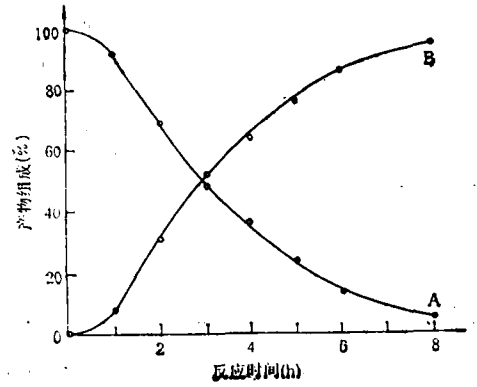


图 1 用 Ti-N-Rh 催化环己烯醛化反应时产物组成与反应时间的关系

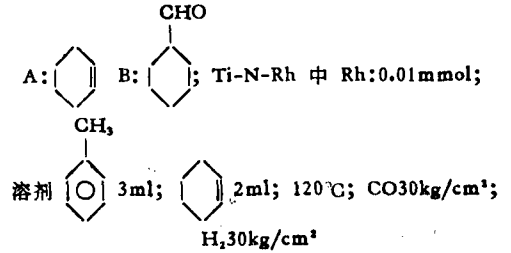


表 1 溶剂对环己烯醛化反应的影响

溶 剂 (ml)	环己烯	四氢呋喃	环己烷	正己烷	甲苯
	2	3	3	3	3
环己基甲醛收率(%)	50	58	82	83	88

条件: 110°C ; 8 小时; 其他同图 1.

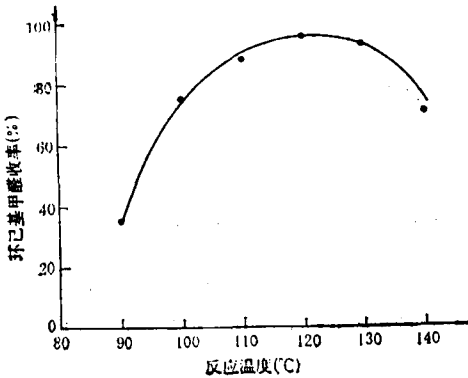


图 2 反应温度与环己基甲醛产率的关系
条件: 8 小时, 其他条件同图 1

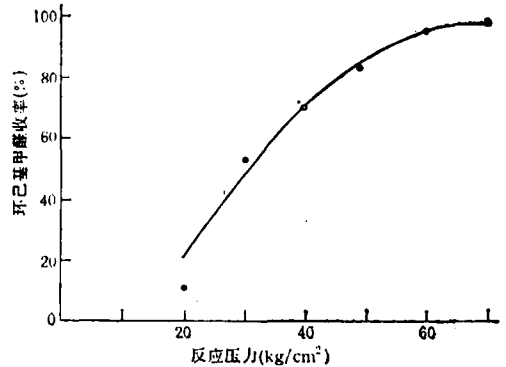


图 3 不同反应压力与环己基甲醛产率的关系
条件: $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$, 8 小时, 其他同图 1.



不同反应压力下环己烯醛化反应的结果如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 反应压力增

加,环己基甲醛的产率也随之相应的增加。当压力大于 50 大气压时,继续增加压力,产率的提高逐渐变小。选择 50—60kg/cm² 的压力条件为宜。

Ti-N-Rh 的催化稳定性的结果如表 2 所示。从表 2 可看出,催化剂使用两次后再继

表 2 催化剂使用次数与转化数的关系

催化剂使用次数	1*	2	3	4	5
每次转化数	6,300	4,300	4,000	4,000	3,900
总转化数	6,300	10,600	14,600	18,600	22,500

* : 4ml; Rh0.005m mol; : 3ml; 22h; 110°C; 其他同图 1

续使用时,其活性基本保持恒定,即 Ti-N-Rh 的稳定性是相当好的,总的转化数达 2 万以上。

参 考 文 献

- [1] Brown, C. K. & Wilkinson, G., *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, 2753.
- [2] Booth, B. L. et al., *J. Organometal. Chem.*, 1971, 27, 119.
- [3] 江英彦, 自然杂志, 1983, 6, 691.
- [4] Pittman, Jr., C. U. & Hanes, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 5402.
- [5] Hunter, D. N., "Inorganic Polymers", BLACKWELL SCIENTIFIC PUBLICATIONS, 47.
- [6] Van Leeuwen, P. W. N. M. & Roobeek, C. F., *J. Organometal. Chem.*, 1983, 258, 343.
- [7] Eisen, M. & Blum, J., *J. Mol. Catal.*, 1985, 31, 317.
- [8] Hidai, M., Fukuoka, A., Koyasu, Y. & Uchida, Y., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 516.

HYDROFORMYLATION OF CYCLOHEXENE CATALYZED BY POLYTITAZANE-RHODIUM COMPLEX

YUAN Youxue, HUANG Meiyu, JIANG Yingyan

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

A new inorganic polymer catalyst, rhodium complex of silica-supported polytitazane (abbreviated as Ti-N-Rh) has been prepared. It has been found that Ti-N-Rh could catalyze the hydroformylation of cyclohexene at 120°C and under 60 atm. (CO/H₂=1), the yield of cyclohexyl formaldehyde amounted to 95%. The stability of Ti-N-Rh is very good for the reaction, and the total turnover numbers amounted to over 20,000.

Key words Polytitazane-rhodium Complex, Cyclohexene, Hydroformylation