

文章编号:1004-1656(2005)02-0183-03

水-有机两相体系中钌络合物催化肉桂醛选择性加氢反应研究

郑宏杰,李敏,徐斌,杨敏,陈华,李贤均*

(绿色化学与技术教育部重点实验室,四川大学化学学院金属有机络合催化研究所,四川成都 610064)

摘要:对 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 和 TPPTS [$\text{P}(\text{m}r\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$] 原位合成的水溶性钌-膦络合物在水-有机两相体系中对肉桂醛的选择性加氢反应,考察了反应温度、时间、膦配体浓度、搅拌速度、底物和催化剂之比等条件对反应活性和选择性的影响。对比了单长链阳离子表面活性剂 CTAB 和双长链阳离子表面活性剂 DCMAB (dicetyl dimethylammonium bromide) 的助催化作用,发现 DCMAB 的助催化作用明显优于 CTAB,在 DCMAB 助催化作用下,转化率 98.3%,选择性 96.9%。

关键词:肉桂醛;选择性加氢;水溶性钌-膦络合物;阳离子表面活性剂

中图分类号:O625.41 文献标识码:A

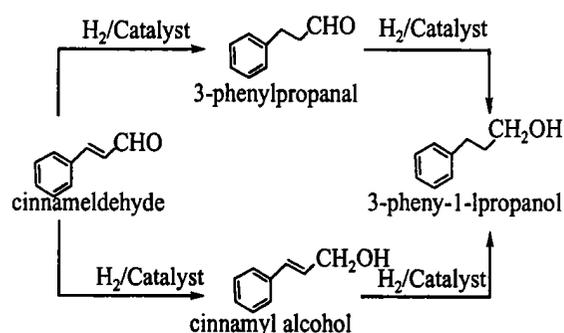
选择性还原, - 不饱和醛中的碳-碳双键或羰基生成相应的饱和醛和不饱和醇 (Scheme 1) 在精细化学品医药、香料、食品添加剂中有重要的用途^[1]。采用硼氢化合物或氢化铝锂可选择性的还原羰基,消耗大量金属氢化物,并产生大量的废物,采用均相或多相催化反应也有不足^[2,3],而水-有机两相反应体系由于催化剂和产物易于分离、有利于环保、经济等优点倍受人们关注^[4]。在水-有机两相反应中,由于有机物在水中的溶解性较小,难于和处于水相中的催化剂接触,因而,反应通常是在两相界面发生的,表面活性剂的使用极大地加快了反应^[5,6]。本文研究双长链阳离子表面活性剂对肉桂醛的选择性加氢的促进作用,获得了高的转化率和生成肉桂醇的化学选择性。

1 实验部分

1.1 试剂

水溶性膦配体 TPPTS 按文献^[1]方法制备,肉桂醛使用前经过重新蒸馏, $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (昆明贵金属研究所,含量不少于 37%), H_2 (> 99.99%), 甲苯 (分析纯), 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, 分析纯), 双十六烷基二甲基溴化铵 (简称 DCMAB, 由一定比例的溴代正十六烷和 N,N -二甲基十六胺在无水乙醇中回流 48h, 再经过乙醇/石油醚重结晶三次得到; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): 0.87 (6H, 2 \times 1CH_3), 1.26-1.82 (56H, 2 \times 14CH_2), 3.43 (6H, 2 \times

$1\text{CH}_3\text{N}^+$), 3.49-3.55 (4H, 2 \times $1\text{CH}_2\text{N}^+$)。



1.2 催化反应:

将 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 配制成一定浓度的水溶液待用。称取所需量的 TPPTS 加入到带磁力搅拌器及温控器的 60mL 高压反应釜中,再依次加入肉桂醛、甲苯、三氯化钌水溶液,抽去釜中空气,用氢气置换三次,再充氢气到所需的压力,加热到预定温度时开始计时和搅拌,到达反应时间后,用水快速冷却。产物用 GC HP-1890 色谱 (SE-30 \times 0.25mm 30m 毛细管柱 FID 检测器) 分析,面积归一化法处理。

2 结果和讨论

2.1 温度对催化活性的影响

在 CTAB 的存在下,不同温度下转化率和选择性的变化见图 1。由图 1 可知随温度的升高,肉桂醛的转化率逐渐增大,但选择性依次降低。这可能

收稿日期:2004-02-11;修回日期:2004-06-02

联系人简介:李贤均(1938-)男,教授(博导),主要从事有机金属络合催化研究。Email: scuulixj@mial.sc.cninfo.net

1) 陈华,四川大学博士论文,1999.

是升高温度有利于催化活性物种的生成,同时催化活性物种的加氢活性增加,因而转化率增大;但另一方面,温度升高后,催化活性物种对碳-碳双键的加氢活性也增加,生成饱和醇含量增多。

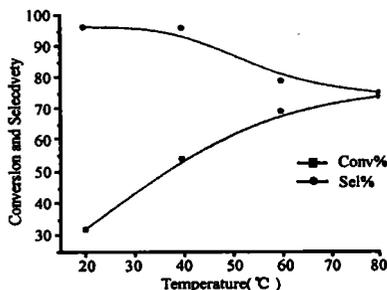


图 1 CTAB 存在下肉桂醛转化率和生成肉桂醇的选择性随温度的变化

Fig. 1 Influence of temperature on the conversion and selectivity

Reaction condition: $[CTAB] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[Ru] = 4.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $P/Ru = 5$, $CNA = 5 \text{ mmol}$, $P_{H_2} = 5.0 \text{ MPa}$,

$V_{H_2O}/V_{toluene} = 8 \text{ mL}/1.25 \text{ mL}$, $t = 6 \text{ h}$, stirring rate = 800 rpm

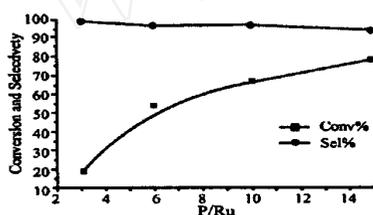


图 2 肉桂醛加氢的转化率和生成肉桂醇的选择性随 TPPTS 浓度的变化

Fig. 2 Influence of TPPTS concentration on the conversion and selectivity

Reaction condition: $t = 40$, the others are same as in fig. 1

2.2 TPPTS 浓度对催化活性的影响

TPPTS 对反应的影响可从图 2 中看出,随着 TPPTS 浓度的增加,催化剂的活性显著增加,肉桂醛加氢反应的转化率逐渐升高,选择性也有所提高。当磷钨比增加到 10 时,既达到了高的转化率又保持了很高的选择性。我们曾报道^[6],在反应中,首先是 TPPTS 和 Ru 发生氧化-还原反应,Ru 被还原为 Ru,部分 TPPTS 被氧化为 OTPPTS $[O = P(nrC_6H_4SO_3Na)]$,然后,TPPTS 和 Ru 生成活性络合物。当 TPPTS 浓度较低时,一部分被氧化生成 OTPPTS 后,剩余的 TPPTS 浓度较小,不利于催化活性物种的生成和稳定,因而转化率较低,当 TPPTS 浓度达到一定值后,生成的催化活性物种浓度高,转化率也显著升高。

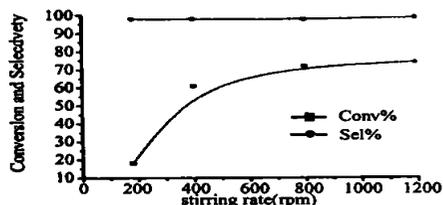


图 3 搅拌速度对肉桂醛加氢转化率和生成肉桂醇选择性的影响

Fig. 3 Influence of stirring rate on the conversion and selectivity Reaction condition: $P/Ru = 8$, $t = 40$, $t = 3 \text{ h}$, no surfactant, the others are same as in fig. 1

2.3 搅拌速度的影响

增加搅拌速度能促进两相间的物质传递,使反应加快,达到提高转化率的目的。从图 3 可看出在不加阳离子表面活性剂时,增加搅拌速度而保持其它条件不变的情况下,转化率逐渐增加,达到 800 rpm 时,搅拌速度再增加,对转化率已没有明显影响。图 3 还表明,搅拌速度增加,催化剂仍保持了很高的生成肉桂醇的选择性。

2.4 表面活性剂对反应的影响

表面活性剂在水-有机两相反应中能改善反应的微环境,增加底物在水相中的溶解性能,从而起到加速反应、提高转化率的效果。在本实验中,考察了单长链阳离子表面活性剂 CTAB 及双长链阳离子表面活性剂 DCMAB 对肉桂醛加氢反应的影响,发现随表面活性剂浓度增加,转化率增加,而 DCMAB 表现出比 CTAB 更好的助催化活性。

表 1: 表面活性剂对肉桂醛选择性加氢的影响

Table 1: Influence of surfactant on the conversion and selectivity

Reaction Time (h)	concentration of CTAB (10^{-3} M)	Concentration of DCMAB (10^{-3} M)	Conversion (%)	Selectivity (%)
3	0	1.0	77.5	98.2
	0	2.0	82.6	96.6
	0	8.0	88.4	97.9
	4.0	0	64.0	97.9
	10.0	0	73.1	97.9
6	0	4.0	97.4	95.5
	10.0	0	90.2	95.7

reaction condition: $P/Ru = 8$, $T = 40$ other are same as in Fig. 1

2.5 反应时间的影响

肉桂醛加氢反应的转化率和生成肉桂醇的选择性随反应时间的变化示于图 4(a)。可见,在所选定的条件下,随时间的增加,转化率逐渐增加,选择性略有下降,但仍然保持了较高的选择性,选择性下降的原因是反应时间增长使产物中饱和醇的含量稍有增加。

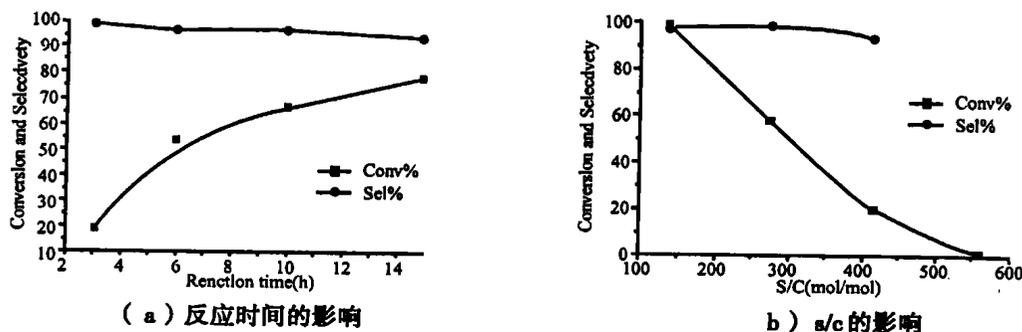


图 4 肉桂醛加氢转化率及生成肉桂醇选择性

Fig. 4 Change of the conversion of cinnamaldehyde and the selectivity for cinnamyl alcohol

2.6 底物和催化剂之比(S/C)的影响

在双长链阳离子表面活性剂 DCMAB 的存在下,在 S/C 较低时肉桂醛加氢反应的活性和选择性都很高,随着底物的量的逐渐增加肉桂醛的转化率显著地下降,但保持了高的生成肉桂醇的选择性。从图 4(b)可知,当 S/C 为 139 时,在 3h 内

已有 98.3% 的肉桂醛转化,并获得了 96.9% 的生成肉桂醇的选择性;当 S/C 达到 556 时在所考察的反应时间内肉桂醛已基本没有发生转化。这可能是底物浓度加大后催化活性物种中心原子原本和氢分子配合的位置也被肉桂醛所占据,使氢分子不能再和中心原子配位,反应难于进行,肉桂醛转化率急剧下降。

参考文献:

- [1] Bauer K, Garde D. *Ullman Encyclopaedia*, 3rd Ed, vol All (VCH, New York 1988).
- [2] (a) Hotta K. *J. Mol. Catal* 1985, 29:105.
(b) Farnetti E, Kasper J, Spogliarich R, et al. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 746.
- [3] (a) Graham R, Cairns R, Cross J, et al. *J. Catal* 1997, 166:89 - 97.
(b) Mahmoud S, Hammoudeh A, Gharaibeh S, et al. *J. Mol. Catal :A* 2002, 178:161 - 167.
(c) Hammoudeh A, Mahmoud S. *J. Mol. Catal :A* 2003, 203: 231 - 239.
- [4] (a) Kanr-Chung Tin, Ning-Bew Wong, Rui-Xiang Li, et al. *J. Mol. Catal :A* 1999, 137:121 - 125.
(b) Roberto A, Sanchez-Delgado, Miriam Medina, et al. *J. Mol. Catal :A* 1997, 116:167 - 177.
- [5] (a) Chen Hua, Li YaoZhong, Chen Junru, Cheng Puming, He Yire, Li XianJun, *J. Mol. Catal :A* 1999, 149:1 - 6.
(b) Li Min, Li YaoZhong, Cheng Hua, et al. *J. Mol. Catal :A* 2003, 194:13 - 17.
- [6] 王祥智, 陈华, 黎耀忠, 等. 分子催化, 1995, 9:207 - 213.

Selective hydrogenation of cinnamaldehyde with water-soluble ruthenium-phosphine complex in the biphasic catalytic system

Zheng Hong-jie, Li Min, Xu Bin, Yang Min, Cheng Hua, Li Xianjun*

(Key Lab of Green Chemistry and Technology, Ministry of Education, Institute of Homogeneous Catalysis, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: The chemoselective hydrogenation of CAN (cinnamaldehyde) using water-soluble Ruthenium-phosphine complex formed in situ by $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ and $\text{TPPTS}[\text{P}(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3]$ was studied. The influences of temperature, reaction time, stirring rate, molar ratio of substrate to Ruthenium and concentration of phosphine on the catalytic activity and selectivity were investigated. The promotive effect of mono chain cationic surfactant CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) and double chain cationic surfactant DCMAB (dicetyl dimethylammonium bromide) was compared, the results showed that DCMAB was more effective ones, the best result (conversion 98.3%, selectivity 96.9%) was obtained by using DCMAB within three hours under mild conditions.

Key words: cinnamaldehyde; selective hydrogenation; water-soluble Ru-phosphine complex; double chain cationic surfactant

(责任编辑 李 瑛)