

负载型铑催化剂催化苯乙酮的多相不对称氢化反应的研究

熊伟, 刘德蓉

(西昌学院, 四川 西昌 615022)

【摘要】: 研究了苯乙酮在负载型铑催化剂催化下的多相不对称氢化反应, 结果表明在以1% Rh- γ -Al₂O₃-2TPPTS和1% Rh-SiO₂-2TPPTS为催化剂(1S, 2S)-二苯基乙二胺(DPEN)为手性修饰剂和一定量的KOH用于苯乙酮的不对称加氢反应, 在反应条件为40°C, 5MPa H₂下, 显示出好的催化活性, 苯乙酮加氢产物的对映选择性分别达到了22.5%和25.4%。

【关键词】: 苯乙酮; 催化剂; 不对称加氢; 对映选择性

【中图分类号】 O614.82*2 **【文献标识码】** B **【文章编号】** 1008-6307(2004)04-0035-03

Studies on the Heterogeneous Asymmetric Hydrogenation of Acetophenone Catalyzed by Supported Rhodium

XIONG Wei, LIU De-rong

(Xichang College, Xichang 615022, Sichuan)

Abstract: The enantioselective hydrogenation of acetophenone in the presence of γ -Al₂O₃ or SiO₂ Supported Rhodium/TPPTS ρ chiral modifier (1S, 2S)-DPEN was investigated. The effects of different support, temperature, hydrogenation pressure on the asymmetric hydrogenation of acetophenone have been studied. Under the reaction conditions of 40°C, 5.0MPa H₂ in 2.0ml KOH/*i*-PrOH (0.045mol/L) solution for 3h, the conversion of acetophenone and the e.e. value of product are 100% and 25.4% respectively. It was observed that (1S, 2S)-DPEN not only played a key role in the chiral inducement, but also accelerate the reaction.

Key words: acetophenone; catalyst; enantioselective hydrogenation; asymmetric hydrogenation

由于潜手性酮的不对称氢化还原是合成若干手性醇的一个重要手段, 从这类化合物出发可以合成很多不同用途的有机化合物如手性药物、农药、化妆品和香料等。因此, 最近三十年来, 芳香酮的不对称氢化已成为最受人瞩目的研究领域之一。其中Ru-BINAP催化剂用于简单芳香酮的均相不对称加氢反应显示了优越的对映选择性^[1-3]。特别是1995年Noyori发现包含手性二胺的三元催化体系Ru(II)-BINAP-diamine-KOH对简单芳基烷基酮的催化氢化达到了很高的对映选择性以来。这一领域的研究显得十分的活跃; 虽然均相催化具有高活性和高对映选择性的优点, 但产物和催化剂难以分离, 致使昂贵的手性催化剂无法回收重复利用。由于多相催化

反应具有催化剂与产物易于分离, 催化剂循环使用方便, 反应容易控制以及价格便宜等优点^[4], 因此多相不对称催化领域的研究十分活跃。但到目前为止, 苯乙酮的多相不对称催化氢化还没有高对映选择性的催化剂。文献^[5]报道的Pd/C, Pt/C和(S)-proline等催化剂催化苯乙酮加氢的对映选择性仅为20-22%, 制备过程复杂的高分子负载树枝状Ru催化剂催化苯乙酮加氢的对映选择性虽然达到了80%^[6-7], 但制备过程相当复杂, 条件极为苛刻, 在该文中, 我们研究了容易制备的铑催化剂^[8-9]1% Rh- γ -Al₂O₃-2TPPTS, 1% Rh-SiO₂-2TPPTS, 1% Rh/ γ -Al₂O₃-10PVP, 以手性二胺(1S, 2S)-二苯基乙二胺(DPEN)为修饰剂, 在异丙醇的碱溶液中催化苯乙酮

收稿日期: 2004-10-16

作者简介: 熊伟(1968-)男, 副教授, 四川大学在读博士生, 主要从事不对称合成和不对称氢化反应研究。

的不对称加氢反应,反应在S/C(底物与催化剂的比)=444/1、40℃、5MPa H₂的压力下,3小时转化率都达到了100%,苯乙酮加氢反应的对映选择性最好达到了25.4%。

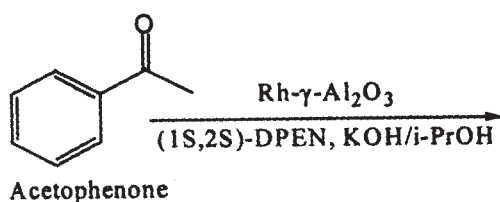
1 实验部分

1.1 试剂和原料

RhCl₃·3H₂O(Rh质量分数>38%,昆明贵金属研究所),苯乙酮(实验室自制,≥99%),高纯氢气(≥99%),聚乙烯基吡咯烷酮(PVP, Mw=10000)(Acros,平均分子量10000),三苯基膦的三磺酸钠盐(TPPTS,实验室自制)(1S,2S)-二苯基乙二胺(DPEN, >99% e.e.),γ-Al₂O₃比表面积:154m²/g, SiO₂比表面积:168m²/g,其它试剂均为分析纯。

1.2 催化剂的合成

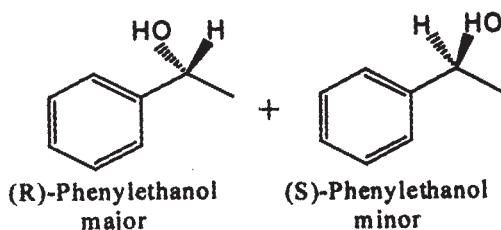
将1.4ml RhCl₃水溶液(含为铑0.1mmol)和与铑



物质的量成一定比率的量的TPPTS或PVP溶解在50ml除去氧气的*i*-C₃H₇OH中,在N₂保护下室温搅拌1h,加热至110℃回流5小时,反应后旋转蒸发至10ml左右,加入除去氧气的乙醇/水(1:1)溶液30ml,1gγ-Al₂O₃或1gSiO₂,搅拌过夜。过滤,真空烘干,即得到负载型铑催化剂。此催化剂通过等离子发射光谱(ICP)测定知铑含量为1%,记为Rh-γ-Al₂O₃-2TPPTS, Rh-SiO₂-2TPPTS和Rh-γ-Al₂O₃-10PVP。

1.3 苯乙酮不对称加氢反应

将20mg催化剂Rh-γ-Al₂O₃-2TPPTS、Rh-SiO₂-2TPPTS或Rh-γ-Al₂O₃-10PVP,0.02ml(1S,2S)-DPEN/*i*-PrOH(0.2mol/L),KOH 5mg,2.0ml溶剂放置于30ml带磁力搅拌和玻璃内衬的高压反应釜中,加入0.1ml苯乙酮后充氢气置换数次,再充高纯氢气到预定压力后,在设定温度下搅拌反应一定时间,过滤分离催化剂即得产品和溶剂。苯乙酮加氢反应式见Scheme. 1



图式1 Rh-γ-Al₂O₃催化苯乙酮不对称加氢反应

Scheme 1 The enantioselective hydrogenation of acetophenone catalyzed by Rh-γ-Al₂O₃.

1.4 产物分析

底物转化率和产物的对映异构体过剩量用GC-960气相色谱仪分析,手性毛细管色谱柱为β-CDTM(30m×0.25mm×0.15μm,美国Supelco公司),色谱柱温为110℃,氢火焰离子化检测器。

产物的e.e.%值按下式计算:e.e.%=(R-S)×100%/(R+S)

2 结果与讨论

2.1 不同保护剂对反应的影响

表1 不同载体和保护剂对反应的影响

不同催化剂	Conv.(%)	e.e.(%)	R/S
1%Rh-γ-Al ₂ O ₃ -10 PVP	8.5	8.2	R
1%Rh-γ-Al ₂ O ₃ -2TPPTS	100	22.5	R

反应条件:温度 40℃,氢气压力 5MPa,异丙醇 2.0ml, KOH 5mg,反应时间 3h。

为了研究在催化剂制备过程中加入不同保护对

苯乙酮加氢反应的影响,我们选用了三苯基膦的三磺酸钠盐(TPPTS)和聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)作为保护剂,从表1可以看出,用TPPTS作为保护剂制得的催化剂(1%Rh-γ-Al₂O₃-2TPPTS)在该反应中的催化活性比用PVP作保护剂时的制得的催化剂的催化活性要高得多,前者在3h完全转化,且e.e.值达到22.5%;而后者3h仅转化8.5%,e.e.值只有8.2%。其原因可能是由于TPPTS有配位能力较强的磷,在加入手性二胺DPEN后,能与铑形成络合物,而高聚物PVP和铑难于配位,在加入DPEN后,不易形成铑络合物,从而影响到反应的活性和对映选择性。

2.2 不同载体对反应的影响

表2 不同载体对反应的影响

不同催化剂	Conv.(%)	e.e.(%)	R/S
1%Rh-γ-Al ₂ O ₃ -2TPPTS	100	22.5	R
1%Rh-SiO ₂ -2TPPTS	100	25.4	R

反应条件同表1。

考察了不同载体对苯乙酮加氢反应的影响,从表1可以看出,不管用 γ - Al_2O_3 还是用 SiO_2 作载体,该反应的催化活性都较高,3h苯乙酮100%的转化为 α -苯乙醇,产物的e.e.值分别为22.5%和25.4%。但用 SiO_2 作载体时反应的对映选择性较 γ - Al_2O_3 要高,其原因可能是 SiO_2 的比表面较 γ - Al_2O_3 大,更有利于铑的稳定和分散,防止铑的团聚,从而更有利于反应活性的提高和影响到反应的对映选择性,其具体原因还在进一步研究中。

2.3 温度对反应的影响

表3 温度对反应的影响

温度(K)	Conv.(%)	e.e.(%)	R/S
293	52.8	24.3	R
303	78.8	24.0	R
313	100	22.5	R
323	100	20.5	R
333	100	18.1	R

反应条件除温度外同表1。

考察了催化剂1%Rh- γ - Al_2O_3 -2TPPTS对苯乙酮氢化反应随温度变化的影响。由表3可以看出,随着温度的升高,反应的转化率随之升高,三个小时之内,20℃时苯乙酮的转化率为52.8%,温度升高到40℃,转化率升高到100%,随后转化率随温度升高

保持不变。而产物的对映选择性随温度升高逐步降低,20℃时反应的e.e.值可以达到24.3%,而60℃时反应的e.e.值下降到了18.1%。这可能是因为低温条件下,反应过程中两种对映异构体过渡态能级差增大,从而使产物的对映选择性增加。但温度较低时,催化剂活性要差一些。

2.4 压力对反应的影响

表4 压力对反应的影响

压力(Mpa)	Conv.(%)	e.e.(%)	R/S
2	40.6	16.2	R
3	62.6	18.1	R
4	89.2	20.5	R
5	100	22.5	R
6	100	22.3	R

反应条件除压力外同表1。

考察了催化剂1%Rh- γ - Al_2O_3 -2TPPTS对苯乙酮氢化反应随压力变化的影响。由表4可以看出,随氢气压力的升高,吸附在催化剂表面的氢增多,从而使该反应的催化活性随压力的增加而增大,但反应的对映选择性随压力的升高开始逐渐升高,到5MPa时,产物的e.e.值达到22.5%,继续增大压力对映选择性有一定下降,这可能是由于氢气压力达到5MPa后,氢气在催化剂表面的吸附可能达到平衡的缘故。

注释及参考文献:

- [1]野依良治.化学通报,2002(6):363
- [2]郭红超,王敏.有机化学,2000,20(4):486
- [3]乔振,王敏.有机化学,2001,21(5):325
- [4]左晓斌,刘汉范.分子催化,1997,11(4):309
- [5]A. Tungler, T. Tarnai, T. Mathe, J. Mol. Catal., 67(1991):277
- [6]Q. Fan, C. Ren, C. Yeung, J. Am. Chem. Soc. 1999(121):7407
- [7]D. J. Bayston, J. L. Fraser, M. R. Ashton, J. Org. Chem. 1998(63):3173
- [8]熊伟,马红霞,陈华,黄艳轶,李贤均.高等学校化学学报,2002,23(9):1758
- [9]H. Ma, H. Chen, Q. Zhang, et al. J. Mol. Catal. A: Chem 2003(196):131