

双亚磷酸酯和双膦混合配体在丁烯氢甲酰化反应中的应用研究

廖本仁, 范曼曼, 龚磊, 揭元萍, 赖春波*

(上海华谊集团技术研究院, 上海 200241)

摘要: 考察了双亚磷酸酯配体 Bisphosphite 1、Bisphosphite 2 及双膦配体 DPPE、DPPP、DPPB、BISBI 在丁烯氢甲酰化反应中的反应活性和选择性, 并对双亚磷酸酯配体和双膦配体进行混合, 应用到丁烯氢甲酰化反应当中, 对混合配体进行筛选发现 Bisphosphite 1 与 DPPB 混合配体的反应效果最佳, 明显提高了 1-丁烯氢甲酰化产物醛的正异构比, 并通过³¹P NMR 等方法推测了混合配体与铑配位的关键配合物中间体. 通过正交实验优选了铑催化剂浓度、Bisphosphite 1 浓度与 DPPB 浓度, 其优化的催化剂配方对 1-丁烯氢甲酰化的正异构比达到 76.3, 平均 TOF 1 821 h⁻¹.

关键词: 氢甲酰化; 丁烯; 双亚磷酸酯配体; 双膦配体; 混合配体

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

丁烯氢甲酰化反应制戊醛是 C₄ 资源综合利用的有效途径之一, 其反应产物正戊醛可用于进一步合成正戊醇、正戊酸、正戊胺、2-丙基庚醇(2-PH)等精细化学品和药物中间体. 2-PH 可进一步合成环境友好的新型增塑剂邻苯二甲酸二(2-丙基庚)酯(DPHP)^[1]. 烯炔氢甲酰化反应所使用的催化剂主要为 Rh、Co 配合物, 其中 Rh 配合物在氢甲酰化反应中表现出更高的反应活性和稳定性^[2]. 工业上采用加入配体的方法来提高反应的活性和产物的选择性, 配体的空间效应和电子效应对氢甲酰化反应的速率和产物的选择性都会产生很大的影响^[3]. 在过去的几十年, 双亚磷酸酯配体已经成功的应用在铑催化的烯炔氢甲酰化反应中^[4-18, 26-27], 且在丁烯氢甲酰化应用中也取得了较好的反应效果^[19]. 上海有机所与上海焦化有限公司合作开发了以三苯基膦和双亚磷酸酯混合配体为特征的丙烯氢甲酰化技术^[20], 在此基础上研究发现向双亚磷酸酯配体催化的丁烯氢甲酰化反应体系中加入单膦配体有助于提高反应体系的稳定性和产物的选择性^[21], 但反应活性有一定下降. 虽然对双亚磷酸酯和双膦配体的研究较多, 也有单膦配体和双膦配体进行混合应

用的报道研究, 但是未见双膦配体和双亚磷酸酯配体进行混合应用的相关研究. 由于双膦配体含有两个 P 原子, 可避免使用大量的单膦配体来提高戊醛的选择性^[22-25], 且相对双亚磷酸酯配体更加稳定, 因而通过对典型的双亚磷酸酯配体如 Bisphosphite 1、Bisphosphite 2 与双膦配体分别考察的基础上, 进行混合配体的筛选和研究, 为丁烯氢甲酰化提供了一种潜在的具有工业应用前景的催化体系.

1 实验部分

1.1 反应原料

原料 1-丁烯和 H₂、CO 合成气均来自于上海神开气体技术有限公司, Z/E-2 丁烯来自于 Korea Noble Gas Co. 催化剂前驱体为二羰基乙酰丙酮铑来自于浙江省冶金研究院有限公司, 筛选的配体有三苯基膦(TPP)来自于上海凌峰化学试剂有限公司、1, 2-双(二苯基膦)乙烷(DPPE)来自于安耐吉化学、1,3-双(二苯基膦)丙烷(DPPP)来自于安耐吉化学、1,4-双(二苯基膦)丁烷(DPPB)来自于 J&K CHEMICAL、2,2'-双((二苯基膦)甲基)联苯(BIS-BI)来自于成都欣华源科技有限公司; 双亚磷酸酯

收稿日期: 2014-10-20; 修回日期: 2014-12-30.

基金项目: 上海市优秀技术带头人计划(13XD1421500).

作者简介: 廖本仁(1972-), 男, 博士, 教授级高工, liaobenren@shhuayi.com.

* 通讯联系人, 赖春波, Tel:021-64346700-8305, E-mail: liaochunbo@shhuayi.com.

配体为 Bisphosphite 1: 6,6'-[(3,3'-Di-tert-butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl) bis (oxy)] bis (dibenzo[d, f][1,3,2] dioxaphosphepine) 和 Bisphosphite 2: 6,6'-[(3,3',5,5'-tetra-tert-butylbiphenyl-2,2'-diyl) bis(oxy)] didibenzo[d, f][1,3,2] dioxaphosph-

phepine, 按文献方法^[20]制备, 结构如图 1 所示, 核磁共振谱 (^1H NMR, ^{31}P NMR, ^{13}C NMR) 在 Bruker AVANCE - 400 型核磁共振仪上测定, ^1H NMR 与 ^{13}C NMR 以 TMS 为内标, ^{31}P NMR 以磷酸为内标.

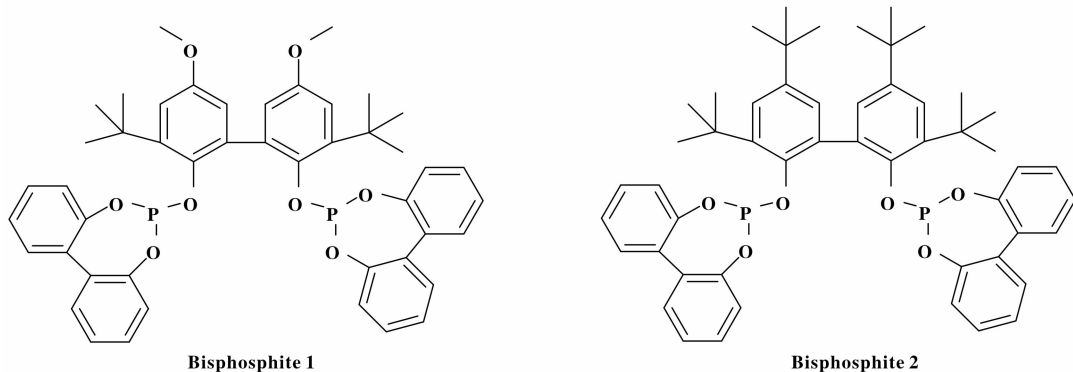


图 1 Bisphosphite 1 和 Bisphosphite 2 的结构式

Fig.1 The structure of Bisphosphite 1 and Bisphosphite 2

Bisphosphite 1: ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz): δ 145.8; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 1.32 (s, 18H), 3.82 (s, 6H), 6.74 ~ 7.30 (m, 20H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 28.52 (6C), 33.59 (2C), 53.88 (2C), 113.17 (2C), 113.58 (2C), 120.40 (2C), 121.24 (2C), 122.93 (2C), 123.07 (2C), 126.85 (2C), 126.97 (2C), 127.55 (2C), 127.71 (2C), 129.32 (2C), 129.52 (2C), 130.00 (2C), 141.44 (2C), 142.33 (2C), 147.26 (2C), 147.85 (2C), 152.80 (2C).

Bisphosphite 2: ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz): δ 145.1; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 1.37 (s, 36H), 6.69 ~ 7.57 (m, 20H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 30.53 (6C), 31.55 (6C), 34.57 (2C), 35.49 (2C), 122.36 (2C), 123.41 (2C), 124.70 (2C), 124.74 (2C), 124.88 (2C), 128.39 (2C), 128.69 (2C), 129.26 (2C), 129.50 (2C), 129.68 (2C), 130.87 (2C), 131.23 (2C), 131.29 (2C), 140.49 (2C), 145.14 (2C), 148.01 (2C), 148.95 (2C), 149.86 (2C).

1.2 实验方法

反应在 200 mL 高压釜中进行. 称取一定量的 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 、甲苯、配体加入反应釜中, 用合成气置换 3 次, 向釜内充入一定量 1-丁烯, 再充入

少量合成气, 搅拌、升温至设定温度, 充合成气至反应所需压力, 一定时间后, 停止反应将反应釜迅速冷却至室温.

1.3 产物分析

产物经 GC-MS 定性后, 用 Agilent 7890 气相色谱仪采用外标法进行定量分析, 色谱柱为 HP-5 毛细管柱 (30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm), 柱温: 初始 40 $^\circ\text{C}$ 停留 3 min, 然后以 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 110 $^\circ\text{C}$ 停留 5 min, 再以 25 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 300 $^\circ\text{C}$ 停留 2 min, 进样口温度 250 $^\circ\text{C}$, 检测器温度 300 $^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 双亚磷酸酯配体修饰的铑催化丁烯氢甲酰化

催化剂的催化活性与产物的选择性会受到配体的空间结构和电子效应的影响. 双亚磷酸酯配体较大的空间位阻可以提高产物的选择性, 同时其具有弱的 σ 电子给予能力和较强的 π -电子接受能力, 能获得较好的催化活性. 在一定的条件下单独考察 Bisphosphite 1 与 Bisphosphite 2 对铑催化 1-丁烯和顺, 反 2-丁烯氢甲酰化反应结果如表 1 所示.

由表 1 可以看出 Bisphosphite 1 配体对 1-丁烯和 2-丁烯均有较好的催化作用, 但对 1-丁烯的反应活性好于 2-丁烯. Bisphosphite 2 对反 2-丁烯的催化活性优于 Bisphosphite 1 配体, 但对正戊醛的选择

表 1 双亚磷酸酯配体修饰铑催化丁烯氢甲酰化的反应结果
Table 1 The results of diphosphite modified rhodium catalyzed hydroformylation of butenes

Ligands	butenes	Aldehyde yield/% ^a	TOF/(h ⁻¹)	<i>n</i> : <i>i</i>
Bisphosphite 1	1-butene ^b	64.4	1 370.5	22.9
Bisphosphite 1	Z-2-butene	58.7	1 153.6	21.8
Bisphosphite 1	E-2-butene	62.7	1 232.3	21.8
Bisphosphite 2	E-2-butene	69.3	1 325.9	13.9

Reaction conditions: solvent toluene, [Rh] = 1.9 mmol/L, [L/Rh] = 4 : 1, Ligands = 7.6 mmol/L, P_{H₂} = P_{CO} = 1.0 MPa, [S/C] = 2 000, 110 °C. a. reaction after 1 h; b. [S/C] = 2 130.

性低于 Bisphosphite 1 配体. 要使正戊醛成为 2-丁烯氢甲酰化反应的主要产物, 2-丁烯必须先异构成 1-丁烯, 且要求烯烃异构速率一定要快于其氢甲酰化速率, 端烯烃氢甲酰化反应速率也要快于内烯烃. 具有较大咬角和较强 π -电子接受能力的双膦配体可有效促进内烯烃的异构化, 提高内烯烃氢甲酰化反应的活性及区域选择性^[28]. Bisphosphite 1 配体相比其他以 P—C 键为特征的双膦配体, 具有更

大咬角和较强 π -电子接受能力, 故在 Bisphosphite 1 反应体系中 2-丁烯表现出较好的催化效果.

2.2 双膦配体修饰的铑催化丁烯氢甲酰化反应效果

与含 P—O 键双亚磷酸酯相比, 含 P—C 键的双膦配体结构上更稳定, 考察了 DPPE、DPPP、DPPB、BISBI 4 种双膦配体对丁烯氢甲酰化反应活性和产物选择性的影响, 结果见表 2.

表 2 双膦配体修饰铑催化丁烯氢甲酰化的反应结果
Table 2 The results of diphosphine modified rhodium catalyzed hydroformylation of butenes

Ligands	Butenes	Aldehyde yield / % ^a	TOF/(h ⁻¹)	<i>n</i> : <i>i</i>
DPPE	1-butene	63.5	1 247.1	1.1
DPPP	1-butene	78.0	1 532.9	1.1
DPPB	1-butene	97.3	1 912.7	2.8
DPPB	E-2-butene	2.4	47.2	1.3
BISBI	1-butene	22.4	419.3	19.8
BISBI	E-2-butene	4.1	80.6	6.9

Reaction conditions: solvent toluene, [Rh] = 1.9mmol/L, [L/Rh] = 4 : 1, P_{H₂} = P_{CO} = 1.0 MPa, [S/C] = 2 000, 110 °C. a. Reaction after 1 h.

以上双膦配体对 1-丁烯氢甲酰化产物正异构比的选择性低于 Bisphosphite 1 配体. 在 1-丁烯催化体系中可以看出使用 DPPB 配体反应的活性最好, 但产物醛的正异构比值很低只有 2.8, BISBI 配体对产物醛的正异构比值较高可达 19.8, 但反应活性很低. 而含 P—C 键的双膦配体 DPPB、BISBI 对反式 2-丁烯催化反应效果很差, 反应 1 h 醛的生成收率低于 5%.

2.3 混合配体修饰的铑催化丁烯氢甲酰化的对比

文献[20-21]提到了单膦配体与 Bisphosphite 1 配体混合可以提高丙烯氢甲酰化反应的选择性和催化剂的稳定性, 但对反应的活性有一定影响. 在相同条件下选用 TPP、DPPE、DPPP、DPPB、BISBI 这 5 种配体分别与 Bisphosphite 1 配体进行混合, 考察丁烯氢甲酰化的反应活性和选择性, 结果见表 3, 可以看出与 Rh/Bisphosphite 1 催化剂体系对比, 除

表 3 混合配体修饰铑催化丁烯氢甲酰化的反应结果
Table 3 The results of mixed ligands modified rhodium catalyzed hydroformylation of butenes

Ligand A	Ligand B	Butenes	Aldehyde yield /% ^a	TOF/(h ⁻¹)	<i>n</i> : <i>i</i>
TPP	Bisphosphite 1	1-butene	43.6	856.3	38.3
DPPE	Bisphosphite 1	1-butene	18.7	366.9	75.7
DPPP	Bisphosphite 1	1-butene	56.8	1 115.4	50.2
DPPB	Bisphosphite 1	1-butene	51.8	1 018.1	82.2
DPPB	Bisphosphite 2	1-butene	58.3	1 122.4	50.7
DPPB	Bisphosphite 1	E-2-butene	3.9	76.7	7.4
BISBI	Bisphosphite 1	1-butene	64.8	1 272.7	22.3
DPPB ^b	Bisphosphite 1	E-2-butene	33.5	657.9	24.4

Reaction conditions: solvent toluene, [Rh] = 1.9 mmol/L, [Ligand A/Ligand B/Rh] = 4 : 4 : 1, P_{H₂} = P_{CO} = 1.0 MPa, [S/C] = 2 000, 110 °C. a. reaction after 1 h; b. [Bisphosphite 1/DPPB/Rh] = 4 : 0.5 : 1.

BISBI 与 Bisphosphite 1 混合配体外, 其他混合配体对 1-丁烯氢甲酰化的产物醛的选择性均有不同程度的提升, 尤其是 DPPB 与 Bisphosphite 1 的混合配体对产物的正异构比值由 22.9 提高到 82.2, 明显提高了产物醛的选择性, 虽然反应的 TOF 值比 Rh/Bisphosphite 1 催化体系略有下降, 但活性和选择性均优于 Bisphosphite 1 与单膦配体 TPP 的混合. DPPE 与 Bisphosphite 1 混合配体也较大程度的提高了产物的正异构比, 由原来的 22.9 提高到 75.7, 但是反应速率很慢. DPPP 与 Bisphosphite 1 混合对反应活性的保持较好, 产物的正异构比达到 50.2. 当 DPPB 与 Bisphosphite 2 混合时, 反应的活性优于 DPPB 与 Bisphosphite 1 混合, 而其反应的选择性低于 DPPB 与 Bisphosphite 1 混合. DPPB 对 Bisphosphite 1 配体催化反 2-丁烯的体系影响很大, 当 DPPB、Bisphosphite 1 与铑的摩尔比为 4 : 4 : 1 时, 反应的活性和选择性都低, 当摩尔比降为 0.5 : 4 : 1 时, 对反式 2-丁烯的 TOF 值达到 658 h⁻¹, 正异比 24.4.

为了推测 DPPB 与 Bisphosphite 1 混合配体与铑配合的分子结构, 并说明提高 1-丁烯氢甲酰化反应正构醛的可能机理, 设计了如下实验. 在高压釜中添加 DPPB、Bisphosphite 1、乙酰丙酮羰基铑, 摩尔比 2 : 2 : 1, 溶解在甲苯溶液中, 通 CO : H₂ 为 1 : 1 的合成气, P_{H₂} = P_{CO} = 1.0 MPa, 反应 1 h. 反应液进行³¹P NMR 分析, 见图 2, 观察到在δ145.9

ppm 出峰的 Bisphosphite 1 与铑配位后出现两个新峰, 分别为δ177.4 (dd, ¹J_{RhP} = 246 Hz, ²J_{PP} = 147 Hz), δ180.2 (dd, ¹J_{RhP} = 249 Hz, ²J_{PP} = 173 Hz), 而δ-16.8 ppm 出峰的 DPPB 的一端与铑配合后出现一个新峰δ24.7 (ddd, ¹J_{RhP} = 139 Hz, ²J_{PP} = 147, ²J_{PP} = 173 Hz), DPPB 的另外一端出现在δ-15.7 (s). 从 J_{RhP} 和 J_{PP} 裂分数据可以确定, Bisphosphite 1 的两个 P 与铑配合, DPPB 的一个 P 与铑配合, 且形成的配合物中, 配体 DPPB 的一个磷与配体 Bisphosphite 1 的两个磷之间分别存在相互作用²J_{PP} = 147, ²J_{PP} = 173 Hz. 此外通过¹H NMR 捕获到与铑相连的 H, δ-10.95 (dd, ¹J_{RhH} = 8 Hz, ²J_{PH} = 20 Hz), 而红外谱图观察到 ν(CO) 2 072 (w), 2 032 (vs), 1 946 (m). 通过核磁和红外分析, 推测混合配体 Bisphosphite 1 和 DPPB, 在 CO 和氢气的氛围下与乙酰丙酮羰基铑作用形成配合物 A, 由于 3 个大位阻磷原子与铑进行配位, 空间位阻更大, 有利于 1-丁烯形成正构产物.

由于 DPPB 与 Bisphosphite 1 混合配体催化体系对 1-丁烯氢甲酰化反应的效果最佳, 故选择 DPPB 与 Bisphosphite 1 混合为最佳混合配体进行进一步的考察.

2.4 DPPB 与 Bisphosphite 1 修饰 1-丁烯的优化

在 1-丁烯氢甲酰化反应体系中为了寻找出最优的催化剂组成包括铑浓度、DPPB 配体浓度、Bisphosphite 1 配体浓度, 设计一个 3 水平的试验,

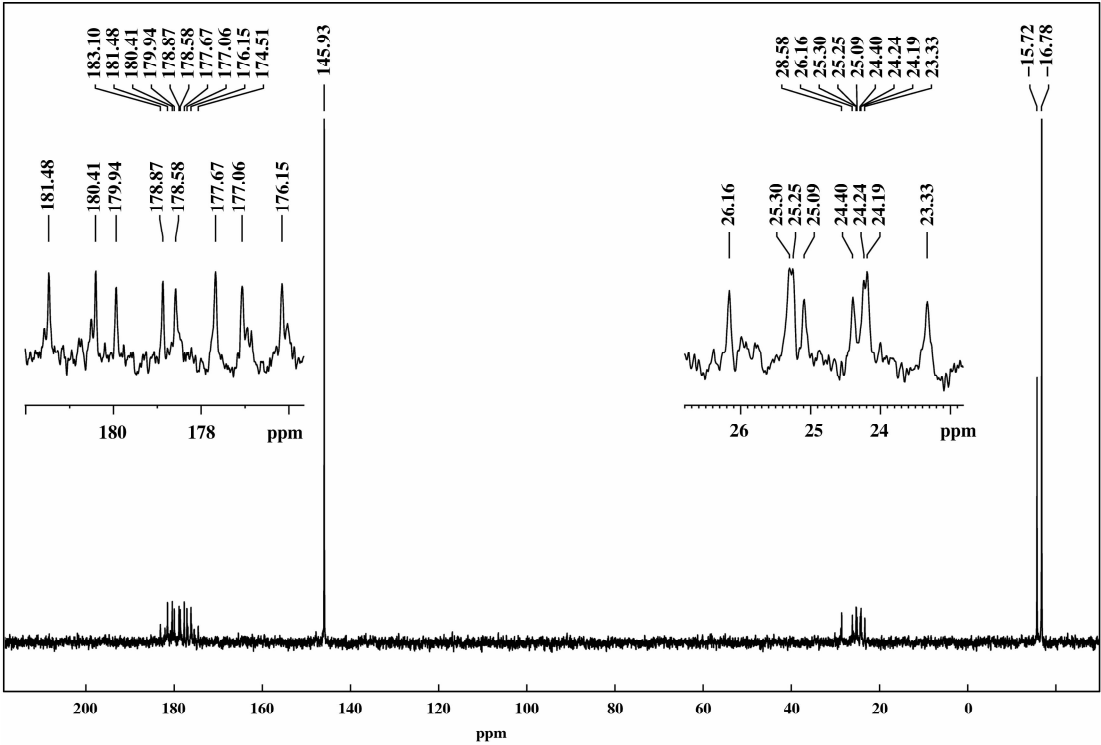


图 2 混合配体与铑配合后反应液的³¹P NMR 谱图

Fig.2 ³¹P NMR spectra of reaction mixtures after mixed ligands coordinating with rhodium

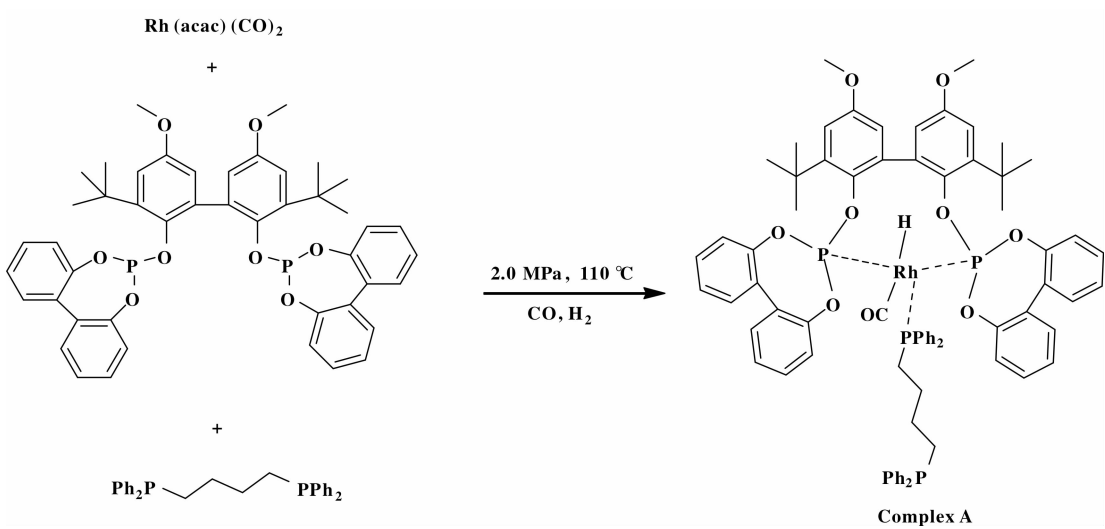


图 3 推测混合配体与铑配合形成配合物 A

Fig.3 Mixed ligands coordinate with rhodium to form proposed complex A

选用满足条件 $m \geq 3$ 最小的 $L_9(3^4)$ 型正交表安排试验, 本实验有 3 个因素即 A 为铑浓度、B 为 DPPB 配体浓度、C 为 Bisphosphite 1 配体浓度, 不考虑因素间的交互作用, 最后 1 列作为空白列也称误差列. 主要考察醛的收率、TOF 值和正异构比 3 个指

标. 具体的实验结果如表 4 所示.

通过极差和方差分析, 综合各因素, 确定催化剂最优配方为铑浓度为 1.4 mmol/L, DPPB 浓度、Bisphosphite 1 浓度都为 7.6 mmol/L, 此时产物正异构比达到 76.3, TOF 值高达 1 821 h⁻¹.

表 4 正交试验结果
Table 4 The results of orthogonal test

Numbers	A /(mmol · L ⁻¹)	B /(mmol · L ⁻¹)	C /(mmol · L ⁻¹)	Blank	Aldehyde yield ^a /%	TOF /(h ⁻¹)	n : i
1	1.4	3.8	3.8		44.4	1746.1	54.7
2	1.4	7.6	7.6		46.3	1821.0	76.3
3	1.4	11.4	15.2		31.2	1225.4	75.6
4	1.9	3.8	7.6		44.8	1320.3	73.0
5	1.9	7.6	15.2		33.4	984.6	78.8
6	1.9	11.4	3.8		45.0	1326.5	63.5
7	2.4	3.8	15.2		29.4	692.6	78.6
8	2.4	7.6	3.8		43.4	1021.8	89.2
9	2.4	11.4	7.6		43.7	1029.2	69.4

Reaction conditions: A=the concentration of rhodium、B=the concentration of bisphosphite 1、C=the concentration of DPPB、
P_{H₂}=P_{CO}=1.0 MPa、[S/C]=2 000、110 ℃. a. after reaction for 40 min.

3 结论

在双亚磷酸酯配体与双膦配体分别考察的基础上,进行混合配体的筛选和研究,研究结果表明双亚磷酸酯 Bisphosphite 1 与双膦配体 DPPB 的混合配体修饰的铑催化 1-丁烯氢甲酰化其产物醛正异构比的选择性明显优于双亚磷酸酯 Bisphosphite 1 或双膦配体 DPPB 单独使用的选择性,其正异构比选择性和活性也优于以亚磷酸酯 Bisphosphite 1 和单膦配体 TPP 混合的铑催化体系,为丁烯氢甲酰化提供了一种潜在的具有工业应用前景的催化体系。

致谢:感谢林伟信博士对本文在³¹P NMR 测试上的帮助,感谢杨旭石博士对本实验工作的帮助。

参考文献:

[1] Yu Chao-ying (于超英), Zhao Pei-qing (赵培庆), Chen Ge-xin (陈革新), *et al.* Hydroformylation of butene with rhodium complexes catalysts (铑配合物催化丁烯氢甲酰化性能的研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2007, **21**(1): 8-12.

[2] a. Beller M, Cornils B, Frohning C D, *et al.* Progress in hydroformylation and carbonylaiton [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 1995, **104**(1): 17-85.

b. Li Ze-long, Liu Jian-hua, Li Jin-lei, *et al.* Direct hydrogenation of nitroaromatics and one-pot amidation using

formic acid over heterogeneous palladium catalysts[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 393-399.

[3] a. Mo Min, Yi Tao, Zheng Cong-ye, *et al.* Highly regioselective and active rhodium/bisphosphite catalytic system for isomerization-hydroformylation of 2-butene [J]. *Catal Lett*, 2012, **142**(2): 238-242.

b. Miao Xiao, Li Hai-feng, Pang Zeng-bo, *et al.* Chiral diphosphiteligands derived from D-mannitol: synthesis and their application in the Rh-catalyzed enantioselective hydrogenation of α-dehydroamino acid esters[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(5): 393-399.

[4] Casey C P, Whiteker G T, Melville M G, *et al.* Diphosphines with natural bite angles near 120. degree. increase selectivity for n-aldehyde formation in rhodium-catalyzed hydroformylation[J]. *J Am Chem Soc*, 1992, **114**(14): 5535-5543.

[5] Herrmann W A, Schmid R, Kohlpaintner C W, *et al.* Structure and metal coordination of the diphosphine 2, 2'-bis((diphenylphosphino)methyl)-1, 1'-binaphthyl (NAPHOS) [J]. *Organometallics*, 1995, **14**(4): 1961-1968.

[6] Van Rooy A, Kamer P C J. Coubitz K, *et al.* Bulky diphosphite-modified rhodium catalysts: hydroformylation and characterization [J]. *Organometallics*, 1996, **15**(2): 835-847.

[7] Casey C P, Paulsen E L, Beuttenmueller E W, *et al.* Electron withdrawing substituents on equatorial and apical

- phosphines have opposite effects on the regioselectivity of rhodium catalyzed hydroformylation[J]. *J Am Chem Soc*, 1997, **119** (49): 11817-11825.
- [8] Beller M, Zimmermann B, Geissler H. Dual catalytic systems for consecutive isomerization-hydroformylation reactions[J]. *Chem Eur J*, 1999, **5**(4): 1301-1305.
- [9] Slagt V F, Reek J N H, Kamer P C J, *et al.* Assembly of encapsulated transition metal catalysts[J]. *Angew Chem*, 2001, **113**(22): 4401-4404.
- [10] Breit B, Seiche W. Hydrogen bonding as a construction element for bidentate donor ligands in homogeneous catalysis: regioselective hydroformylation of terminal alkenes[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, **125**(22): 6608-6609.
- [11] Slagt V F, Kamer P C J, Reek J N H, *et al.* Encapsulation of transition metal catalysts by ligand-template directed assembly [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, **126** (5): 1526-1536.
- [12] Klein H, Jackstell R, Beller M. Synthesis of linear aldehydes from internal olefins in water[J]. *Chem Commun*, 2005, (17): 2283-2285.
- [13] Kuil M, Soltner T, Reek J N H, *et al.* High-precision catalysts: regioselective hydroformylation of internal alkenes by encapsulated rhodium complexes [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**(35): 11344-11345.
- [14] Zou ya-ping, Yan yong-jun, Zhang xu-mu. New diphosphite ligands for enantioselective asymmetric hydroformylation[J]. *Tetrahedron Lett*, 2007, **48** (27): 4781-4784.
- [15] Chen Hua(陈华), Liu wen-jing(刘雯静), Yuan mao-lin(袁茂林), *et al.* Progress of rhodium/diphosphine-catalyzed homogeneous hydroformylation of internal olefins(铑/双膦配体催化均相内烯烃氢甲酰化反应的研究进展)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2009, **30**(6): 577-586.
- [16] Piras I, Jennerjahn R, Jackstell R, *et al.* Synthesis of novel rhodium phosphite catalysts for efficient and selective isomerization-hydroformylation reactions[J]. *J Org Chem*, 2010, **695**(4): 479-486.
- [17] Selent D, Franke R, Kubis C, *et al.* A new diphosphite promoting highly regioselective rhodium-catalyzed hydroformylation [J]. *Organometallics*, 2011, **30** (17): 4509-4514.
- [18] Jia xiao-fei, Xia Chun-gu, Ding kui-ling. Spiroketal-based phosphorus ligands for highly regioselective hydroformylation of terminal and internal olefins[J]. *Chem Eur J*, 2012, **18**(48): 15288-15295.
- [19] Hess D, Röttger D, Selent D, Börner A. EP[P] 10 996 78. 2001.
- [20] Ding Kui-ling(丁奎岭). Hou Xue-long(侯雪龙) Li Xin(李欣). *et al.* CN[P](中国专利) 200610147735.2. 2006.
- [21] Pan Yuan-jia(潘元佳). Lai Chun-bo(赖春波). *et al.* CN[P](中国专利) 101332437 A, 2008.
- [22] Xia ya-na(夏娅娜), Li Feng(李峰), Wu Biao(吴彪). Recent progress of rhodium catalysts in homogeneous hydroformylation(均相烯烃氢甲酰化铑催化剂的最新研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2007, **21**(5): 472-482.
- [23] Robert F, Detler S, Armin B. Applied hydroformylation [J]. *Chem Rev*, 2012, **112**(11): 5675-5732.
- [24] Piet W N M, van Leeuwen, Claver C, *et al.* Rhodium catalyzed hydroformylation [M]. *Netherlands: Kluwer Academic Publishers*, 2000.
- [25] Zhou Li-mei(周丽梅), Jiang Xiao-hui(蒋晓慧), Chen Hua(陈华), *et al.* Preparation of Rh-TPPTS/CTAB-MMT catalysts and their catalytic performance of long chain olefin hydroformylation (Rh-TPPTS/CTAB-MMT 催化剂的制备及其催化长链烯烃氢甲酰化反应性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2012, **26** (5): 399-405.
- [26] Xia ya-na(夏娅娜), Song He-yuan(宋河远), Chen Jing(陈静), *et al.* Synthesis of a new bisphosphite ligand and its application in the hydroformylation of 1-hexene(一种新型双膦亚磷酸酯配体的合成及在1-己烯氢甲酰化反应中的应用)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2007, **21**(1): 147-153.
- [27] Miao Xiao(苗晓), Wang Lai-lai(王来来). New progress of transition metal/phosphorous ligands catalyzed asymmetric hydrogenation(过渡金属/磷配体催化不对称氢化反应研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(3): 282-293.
- [28] Zhang Lin(张林), Li Chun(李春), Chen Hua(陈华), *et al.* Synthesis of a new biphosphorus ligand and its application in hydroformylation of 2-butene(新型双膦配体的合成及其在2-丁烯氢甲酰化反应中的应用)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2011, **32**(2): 299-302.

Study on Hydroformylation of Butene with Diphosphite and Diphosphine Mixed-Ligands Modified Catalysts

LIAO Ben-ren, FAN Man-man, GONG Lei, JIE Yuan-ping, LAI Chun-bo *

(*Technology Research Institute of Shanghai Huayi Group, Shanghai 200241, China*)

Abstract: The reaction activity and selectivity for hydroformylation of butene was investigated by using the diphosphite ligand such as bisphosphite 1、bisphosphite 2 and diphosphine ligands such as DPPE、DPPP、DPPB、BIS-BI. In addition, diphosphite and diphosphine ligands were mixed and the n-aldehyde/iso-aldehyde ration was improved by bisphosphite 1 and DPPB mixed ligands modified rhodium catalyzed hydroformylation of 1-butene. The mixed ligands coordinate with rhodium to form proposed key complex by ^{31}P NMR method. The optimum catalyst composition such as rhodium concentration, bisphosphite 1 concentration and DPPB concentration was screened by using the orthogonal experimental design. The n-aldehyde/iso-aldehyde ration for 1-butene hydroformylation was increased to 76.3 and the average TOF was $1\,821\text{ h}^{-1}$ in the optimum catalyst composition.

Key words: hydroformylation; butene; diphosphite ligand; diphosphine ligand; mixed ligand

《分子催化》简介

《分子催化》是由中国科学院兰州化学物理研究所主办、中国科学院主管、科学出版社出版的向国内外公开发行的学术性刊物。主要报道有关分子催化方面最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及综合述评等栏目。内容侧重于配位催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中的均相催化剂、固载化学的均相催化剂、固载化的酶催化剂等活化、失活和再生；用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的内容，本刊亦有报道。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系的师生。

《分子催化》已被 EI、美国化学文摘(CA)、俄罗斯化学文摘、中国科学引文数据库、中国化学文献数据库、中国学术期刊文摘、中国化工文摘等国内外文献数据库收录。《分子催化》现为《中文核心期刊要目总览》的中国核心期刊和中国科技核心期刊。曾荣获中科院和甘肃省科委“优秀期刊三等奖”和“优秀科技期刊”奖。

《分子催化》为双月刊，每逢双月末出版，大 16 开本，约 16 万字，每册定价 30.00 元。中国标准刊号：ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6。

欢迎订阅，欢迎来稿。