

文章编号: 1001-3555(2007)01-0067-04

# 水溶性钌-氢配合物催化 1-己烯双键异构化反应研究

周辉, 何仁<sup>1)</sup>, 乐传俊, 冯秀娟

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 116012, 辽宁 大连)

**摘要:** 研究了水溶性钌-氢配合物  $\text{RuHCl}(\text{TPPTS})_3$  在水/有机两相体系中催化 1-己烯双键异构化反应. 考察了反应温度、时间、膦配体浓度、相转移催化剂 CTAB 浓度以及底物与催化剂摩尔比等对转化率和产物选择性的影响. 在最佳条件下 1-己烯转化率达到 82.4%, 2-己烯选择性 21.2%, 3-己烯 61.2%, 没有发现骨架异构化. 催化剂可重复使用 5 次.

**关键词:** 1-己烯; 水溶性钌-氢配合物; 双键异构化

**中图分类号:** O643.32 **文献标识码:** A

烯烃双键异构化在石油化工、有机合成, 如香料方面都是重要的, 一直备受人们关注<sup>[1, 2]</sup>. 传统的异构化反应采用浓硫酸、磷酸等无机酸或  $\text{AlCl}_3$  等路易斯酸催化剂, 腐蚀性强, 环境污染严重, 且再生困难. 采用 Y-型分子筛催化  $\alpha$ -蒎烯异构化反应, 反应速度很快, 但是反应选择性差, 时常伴随着骨架异构化, 聚合、裂解等副反应<sup>[3]</sup>.

配位催化的活性高、选择性好、反应条件温和. 钱延龙等报道用茂钛配合物<sup>[4]</sup>. 虽催化活性高但存在稳定性差、催化剂用量大、异构化深度不够、催化剂与产品分离困难, 无法重复使用等问题. 本组曾报道水溶性  $[\text{RuCl}_2(\text{TPPTS})]_2$  催化 1-己烯、高碳  $\alpha$ -烯烃双键异构化反应, 虽使用水做溶剂、催化剂可重复使用, 但也存在反应温度高、异构化深度不够等问题<sup>[5]</sup>.

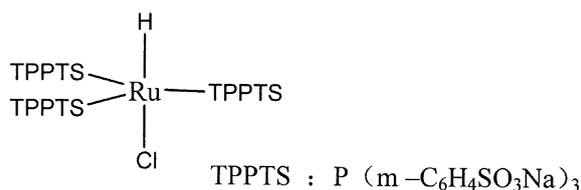
在烯烃双键异构化的氢化物机理的启发下, 我们合成了水溶性的 Ru-H 配合物,  $\text{RuHCl}(\text{TPPTS})_3$ , 希望它能在水/有机两相中使用, 催化剂容易与原料、产物分离并重复使用. 当然也希望它有较高的催化活性和选择性.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

水溶性配体 TPPTS 从四川大学购得. 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, 纯度  $\geq 99.0\%$ ) 上海化学试剂

公司产品. 1-己烯 (纯度  $\geq 99.0\%$ ) Acros 产品, 使用前重新蒸馏. 其它试剂如甲醇, 乙醇, 四氢呋喃等均为市售分析纯, 经除水、除氧后使用.



### 1.2 催化剂的制备

$\text{RuHCl}(\text{TPPTS})_3$  按文献<sup>[6]</sup>合成.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400 MHz),  $\delta = 17.6$  ppm (1H, Ru-H).  $^{31}\text{P}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400 MHz),  $\delta = 57$  ppm.

### 1.3 催化反应

1-己烯异构化反应在带电磁搅拌的高压釜中, 按标准的 Schlenk 操作进行. 将一定量的 CTAB、TPPTS 和催化剂  $\text{RuHCl}(\text{TPPTS})_3$  加入 Schlenk 瓶中, 用 5 mL 脱氧去离子水溶解, 移入高压釜中. 再加入 2 mL 1-己烯及内标, 封釜, 升温至设定温度后开始计时.

### 1.4 分析方法

产物用美国 SRI8610C 气相色谱分析, Peaksimple 工作站, OV-1 石英毛细管柱 (60 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.8  $\mu\text{m}$ ); 氢火焰离子化检测器; 内标法定量.

收稿日期: 2006-01-24; 修回日期: 2006-04-07.

作者简介: 周辉, 男, 生于 1979 年, 硕士生.

1) 通讯联系人, .

## 2 结果和讨论

### 2.1 温度对反应的影响

异构化反应的温度对反应影响较大, 结果见

表 1 温度对异构化反应的影响

Table 1 Effect of temperature on isomerization reaction

Temperature (°C)	2-Hexene selectivity (%)	3-Hexene selectivity (%)	Conversion (%)
60	1.6	3.9	5.5
120	15.2	18.9	34.1
160	21.7	42.5	64.2
180	22.8	43.5	66.3
200	19.1	50.2	69.3

Reaction conditions: 1-Hexene / RuHCl(TPPTS)<sub>3</sub> = 1 000 (mol), RuHCl(TPPTS)<sub>3</sub> = 3.2 mmol/L, CTAB = 7 mmol/L, 4 h, 0.9 MPa(160 °C)

率达 64.2%。温度继续升高, 转化率、选择性的变化都不大, 说明反应已接近平衡。与过去用 [RuCl<sub>2</sub>(TPPTS)<sub>2</sub>] 做催化剂时, 160 °C 转化率 27.2%, 2-己烯的选择性达 6.7%, 3-己烯的选择性只有 20.5% 相比, 活性与选择性都有很大改善<sup>[5]</sup>。其原因仅是将 Ru-Cl 换成了 Ru-H, 其他配位体是相同的。这也间接证明反应是按金属-氢化合物机理进行的。金属-氢化合物与烯烃加成、β-氢消除反应较容易, 即活化能不高, 所以反应很快达到平衡。看

表-1. 由表-1 可以看出, 反应温度低于 160 °C 时, 转化率随着温度的增加而显著提高, 继续升高温度, 转化率仅稍有增长。160 °C 时, 2-己烯的选择性达 21.7%, 3-己烯的选择性达 42.5%, 1-己烯转化

来由 [RuCl<sub>2</sub>(TPPTS)<sub>2</sub>] 转变成金属-氢化合物并不容易, 按氢迁移机理进行异化的活化能应高些。

此外, 从色谱上只找到 1-己烯、2-己烯和 3-己烯峰, 没有发现聚合、骨架异构化等副反应产物。

### 2.2 反应时间影响

反应时间对反应的影响见表 2。6 h 之前, 延长反应时间, 转化率和 2-己烯、3-己烯选择性都增长。6 h 反应已基本达到平衡, 再延长时间转化率已无明显的变化, 从 6 ~ 12 h 间的 6 h 内只有约 6% 的 2-

表 2 时间对反应的影响

Table 2 Effect of Time on isomerization reaction

Time (h)	2-Hexene selectivity (%)	3-Hexene selectivity (%)	Conversion (%)
2	19.7	29.8	49.5
4	21.8	42.5	64.3
6	27.4	47.1	74.5
8	26.6	47.6	74.2
12	20.5	52.5	73.0

Reaction conditions: 1-Hexene / RuHCl(TPPTS)<sub>3</sub> = 1 000 (mol), RuHCl(TPPTS)<sub>3</sub> = 3.2 mmol/L, CTAB = 7 mmol/L, 160 °C, 0.9 MPa

己烯向 3-己烯异构化。

### 2.3 底物和催化剂之比

由表 3 可以看出, 随着催化剂量的增加, 转化

率也呈现增加的趋势, 当底物与催化剂摩尔比 1 000: 1 时转化率达到 74.5%。催化剂量再增加, 转化率没有明显变化。

表 3 底物和催化剂之比对反应的影响

Table 3 Effect of molar ratio of substrate to RuHCl(TPPTS)<sub>3</sub> on isomerization reaction

Ratio of substrate/ RuHCl(TPPTS) <sub>3</sub>	2-Hexene selectivity (%)	3-Hexene selectivity (%)	Conversion (%)
2 000: 1	19.1	35.0	54.1
1 000: 1	27.4	47.1	74.5
725: 1	22.5	54.1	76.6
500: 1	20.8	56.6	77.4

Reaction conditions: RuHCl(TPPTS)<sub>3</sub> = 3.2 mmol/L, CTAB = 7 mmol/L, 160 °C, 6 h, 0.9 MPa

## 2.4 相转移催化剂 CTAB 对反应的影响

在水/有机两相反应中, 加入相转移剂可改善

1-己烯和催化剂的接触机会提高催化效率, 结果见

表 4. 由于 1-己烯分子量不大, 在水中有一定溶解

表 4 CTAB 浓度对反应的影响

Table 4 Effect of CTAB concentration on isomerization reaction

CTAB concentration (mmol/L)	2-Hexene selectivity (%)	3-Hexene selectivity (%)	Conversion (%)
0	15.3	27.3	42.6
7	27.4	47.1	74.5
14	23.5	44.5	68.0
21	22.8	43.5	66.3

Reaction conditions: 1-Hexene / RuHCl(TPPTS)<sub>3</sub> = 1 000(mol), RuHCl(TPPTS)<sub>3</sub> = 3.2 mmol/L, 160 °C, 6 h, 0.9 MPa

度, 不加 CTAB 异构化反应也可以进行, 但转化率只是加了 CTAB 7 mmol/L 时的 57%, 2-己烯选择性只是 56%, 3-己烯选择性是 58%, 这主要是传质问题, 受搅拌状况影响. 加入 CTAB 7 mmol/L 的结果最好. 但过多地加入 CTAB 也是不利的, 使得形成的胶束结构紧密, 反而会阻碍催化活性物种与原料配位, 不利于异构化反应的进行.

## 2.5 TPPTS 浓度对反应的影响

RuHCl(TPPTS)<sub>3</sub> 能溶于水相, 但在水相中 TPPTS 的配位能力较弱, 易从配合物中离解下来, 影响催化剂的稳定性. 显然, 适量加入 TPPTS 可抑制离解, 提高它的稳定性. 但是, 加入过多的膦配体则使催化剂配位饱和, 妨碍 1-己烯配位, 1-己烯转化率也会降低, 见表 5. TPPTS 最佳浓度是 0.032

表 5 [TPPTS]/浓度对反应的影响

Table 3 Effect of [TPPTS] concentration on isomerization reaction

[TPPTS] concentration (mmol/L)	2-Hexene selectivity (%)	3-Hexene selectivity (%)	Conversion (%)
0	27.4	47.1	74.5
3.2	21.2	61.2	82.4
32	21.3	56.9	78.2
160	11.1	24.1	35.2

Reaction conditions: 1-Hexene / RuHCl(TPPTS)<sub>3</sub> = 1 000(mol), RuHCl(TPPTS)<sub>3</sub> = 3.2 mmol/L,

CTAB = 7 mmol/L, 160 °C, 6 h, 0.9 MPa

mol/L.

## 2.6 催化剂循环使用

以水为溶剂, 除了对环境友好外, 在水/有机两相中进行配位催化反应的催化剂和产物易于分离并可循环使用. 表 6 是催化剂循环使用的结果, 催

表 6 催化剂循环使用考察

Table 6 Recycle experiments of the catalyst

Recycle times	Conversion (%)
1	82.4
2	78.0
3	76.6
4	74.2
5	69.5

Reaction conditions: 1-Hexene / RuHCl(TPPTS)<sub>3</sub> =

1 000 (mol), RuHCl(TPPTS)<sub>3</sub> = 3.2 mmol/L,

TPPTS = 3.2 mmol/L, CTAB = 7 mmol/L,

160 °C, t = 6 h 0.9 MPa

化剂循环使用五次, 转化率下降了近 13%. 原因是

多方面的: (1) 加入相转移剂形成胶束对进行反应有利, 却增加了催化剂在有机相的含量. 虽然, 已用水洗过有机层并将洗涤液返回催化剂溶液使用, 但也很难将有机层中所含催化剂洗净. 用 ICP 测试了有机层中的钌含量, 算出催化剂损失为加入量的 0.2%, 说明流失到有机相中的钌并不严重减少. (2) 在产物与催化剂分离操作中部分膦配体氧化而失去配位能力, 造成部分催化剂失活. (3) 反应规模太小, 操作中的机械损失相对较大.

## 参考文献:

- [1] Brown H C, Bhatt M V. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1960, **82**(8): 2 074 ~ 2 075
- [2] Brown H C. *Tetrahedron* [J], 1961, **12**: 117 ~ 138
- [3] Snha A K, Sainkar S, Sivasanker S. *Microporous Mater* [J], 1999, **31**(3): 321 ~ 331
- [4] Qian Yan-long, Li Gui-sheng, Zhang Xiao-fan, Huang Yaozeng. *J. Mol. Catal.* [J], 1993, **78**: L31 ~ L35

- [5] Wang Yiming(王忆铭), Yue Chuanjun(乐传俊), He Ren(何仁). *J. Mol. Catal. (China)* [j], 2004, **18** (5): 385 ~ 387
- [6] Fache E, Santini C, Senocq F, Basset J M. *J. Mol. Catal. [J]*, 1992, **72**: 331 ~ 336

## A Study of Double Bond Isomerization of 1-Hexene Catalyzed by Water-soluble Ru-H Complex

ZHOU Hui, HE Ren , YUE Chuan-jun, FENG Xiu-juan

(*State key laboratory of fine chemicals, Dalian university of technology, Dalian 116012, China*)

**Abstract:** The double bond isomerization reaction of 1-hexene catalyzed by  $\text{RuHCl}(\text{TPPTS})_3$  was studied. The effects of reaction temperature, concentrations of CTAB, TPPTS, molar ratio of 1-hexene to  $\text{RuHCl}(\text{TPPTS})_3$  on the conversion and selectivity of 2-hexene and 3-hexene were investigated. The conversion of 1-hexene attained 82.4% and the selectivity of 2-hexene and 3-hexene were 21.2% and 61.2% respectively under optimum conditions without skeletal isomerization. The catalyst could use for 5 time repeatedly.

**Key words:** 1-Hexene; Water-soluble Ru-H complex; Double bond isomerization