

铑膦配合物的加压原位核磁氢谱研究

夏春谷* 李达刚 杨薇曼 孙衍文 杨天香

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州)

在近似工业反应条件下($H_2/CO=1:1$, 1.0 MPa, 70°C), 应用加温加压原位核磁共振技术, 考察了铑膦配合物催化剂 $HRh(CO)(PPh_3)_3-PPh_3$ 体系的烯烃醛化反应。结果表明, 在烯烃醛化反应条件下, 反应液中存在羰基氢化铑中间配合物, 并在 1H NMR 获得了该配合物中 $Rh-H$ 键的质子讯号。

铑膦配合物催化剂具有反应条件温和、活性与选择性较高等特点, 是羰基合成工业中普遍使用的催化剂。Wilkinson 等^[1,2]较系统地研究过该催化剂的反应机理, 提出羰基氢化铑是该反应的活性物种。限于当时的条件, 他们未能获得在反应条件下的直接表征。随着原位红外光谱技术的发展, Wilkinson 研究小组的 Brown^[3,4]和 Morris^[5]等利用原位红外光谱法考察了 $HRh(CO)(PPh_3)_3-PPh_3$ 体系的烯烃醛化反应。由于红外光谱的 $M-H$ 键振动区间常有 $C=O$ 振动和溶剂吸收峰的干扰, 使得他们未能在丙烯醛化反应条件下观测到活性物种 $HRh(CO)_2(PPh_3)_2$ 的 $Rh-H$ 键红外光谱谱带。

核磁共振技术对于鉴定有机化合物的氢原子结构是一种有效的工具。由于活性物种羰基氢化铑极不稳定, 在常规核磁共振仪的测试条件下将很快分解而无法观测到该配合物的氢谱。Wilkinson 等^[1,6]曾采用低温核磁技术观测到活性物种 $Rh-H$ 键氢谱, 但这脱离了烯烃醛化反应条件, 因而至今尚未有在醛化反应条件下 $Rh-H$ 键存在的直接证据。

本文应用我们研制的加温加压原位核磁测试装置, 考察了铑膦配合物 $HRh(CO)(PPh_3)_3-PPh_3$ 体系的烯烃醛化反应氢谱。该装置既是一个小型高压釜, 又是一个核磁测试样品管, 能够在接近烯烃醛化的工业反应条件下, 观测反应液的氢谱变化。通过改变反应气体及结合 IR, GC 等表征手段, 得到了在醛化反应条件下 $Rh-H$ 键存在的直接证明, 验证了 Wilkinson 结论的正确性。

实 验

1H NMR 谱测试用 Varian FT-80A 型核磁共振仪, TMS 内标。IR 谱测试用 Specord IR-75 型红外仪。GC 谱测试用岛津 GC-9A 型气相色谱仪。

加温加压原位核磁共振实验装置主要由两部分组成: 风动式加温加压原位核磁测试管和气体净化、置换及充气系统。可在压力 0.1—5.0 MPa、温度 0—150°C 范围内, 在具有 10 mm 插件的 CW 或 PFT 型常规核磁共振仪上进行原位核磁测试, 其信噪比和灵敏度性能达到常规核磁测试水平。

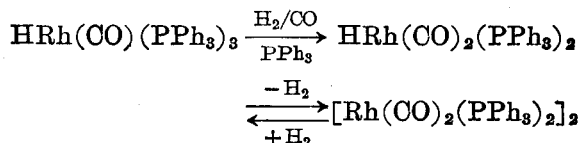
催化剂母体 $HRh(CO)(PPh_3)_3$ 按文献[1]方法制备。所制得配合物在 IR 谱(溶剂 C_6H_6)中有 2000 和 1920 cm^{-1} 强吸收峰, 在 1H NMR 谱中有(溶剂 C_6D_6)—9.9 ppm 的 $Rh-H$ 键

* 1988 年 11 月 28 日收到。

中的质子讯号, 这些都与文献值相吻合. 反应条件: 催化剂浓度 50 mM, P/Rh=6(mol 比), 1-己烯 0.5 mL; 溶剂 C_6D_6 1 mL; 反应气体分别为合成气 $H_2/CO=1:1$ (mol 比), 纯 H_2 、纯 CO; 反应压力 0.5—1.0 MPa, 温度 25—150°C.

结果与讨论

醛化反应条件下的原位核磁氢谱 将 $HRh(CO)(PPh_3)_3-PPh_3$ 的 1 mL C_6D_6 溶液置于加温加压原位核磁测试样品管中, 充入净化后的合成气 $H_2/CO=1:1$ (mol 比), 1.0 MPa 进行反应. 该体系在合成气压力下, Rh—H 键随温度变化的 1H NMR 谱如图 1 所示. 由图 1 可见, 当充入合成气后, 催化剂母体 $HRh(CO)(PPh_3)_3$ 的 Rh—H 键中的质子讯号 -9.9 ppm 即消失, 随之出现 -9.6 ppm 的质子讯号, 并随温度的升高而增大. 根据化合物中氢原子周围配位基团对其产生的屏蔽效应将产生化学位移, 我们认为 -9.6 ppm 可能为 $HRh(CO)_2(PPh_3)_2$ 的 Rh—H 键中的质子讯号. 同时当温度从 25°C 逐渐升高到 70°C 时, 溶液由黄色逐渐转变为桔黄色. 因此在溶液中可能有以下平衡:



当温度超过 70°C 之后, Rh—H 键的质子讯号逐渐消失. 在 150°C 时, 溶液的 IR 谱图中有 2005 和 1965 cm^{-1} 两个吸收谱带, 这可能表明此时溶液中主要为二聚物 $[Rh(CO)_2(PPh_3)_2]_2$ 和 $[Rh(CO)(PPh_3)_2]_2$ ^[2, 4].

若在合成气 $H_2/CO=1:1$ (mol 比), 1.0 MPa 条件下加入反应烯烃(1-己烯), 然后将温度升至 70°C 进行烯烃醛化反应, 可能是由于烯烃与铑氢化合物迅速配位, 而使溶液中的 Rh—H 键质子讯号消失. 反应烯烃的烯氢键($C=CH$)质子讯号 5.0 ppm 随着反应进行而减小, 同时出现了生成物醛的(HCO)质子讯号 9.2 ppm^[7]. 并在反应液中观测到生成物醛的红外光谱吸收谱带(1720 cm^{-1})和 GC 峰.

在纯 CO 和纯 H_2 气体条件下的原位核磁氢谱 为了进一步验证醛化反应的活性物种, 分别在纯 CO 气体和纯 H_2 气体条件下, 考察催化剂 $HRh(CO)(PPh_3)_3-PPh_3$ 体系的原位 1H NMR 谱(见图 2).

由图 2a 可见, 在纯 CO 气体 1.0 MPa, 25°C 条件下, 催化剂的 Rh—H 键质子讯号增宽. 当温度升至 50°C 时, 讯号变窄, 并位移至 -9.6 ppm, 此时溶液呈现浅桔黄色, 即表明溶液中存在 $HRh(CO)_2(PPh_3)_2$ 和少量二聚物. 温度从 50°C 升至 80°C 时, 溶液中的 Rh—H 键质子讯号逐渐消失, 同时溶液颜色也逐渐转变为深桔红色, 即此时溶液中主要为二聚物. 在纯 CO 气体 1.0 MPa, 70°C 条件下, 根据原位 1H NMR 谱的观测及对反应液的 IR 和 GC 测试结果表明, 在该条件下不发生烯烃醛化反应, 即无 Rh—H 配合物存在时, 无醛生成.

在纯 H_2 气体 0.5 MPa 条件下, 温度从 25°C 升至 100°C 时, 催化剂母体 Rh—H 键的质子讯号 -9.9 ppm 未发生位移(如图 2b 所示). 此时溶液也基本呈现催化剂母体的黄色, 这表

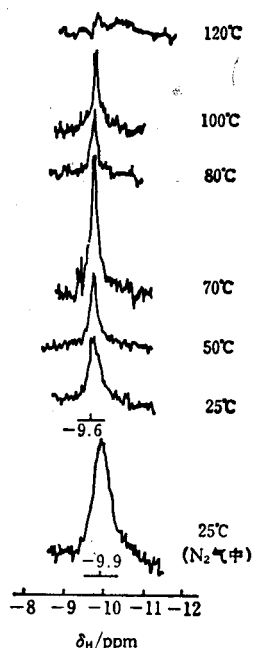


图 1 $HRh(CO)(PPh_3)_3-PPh_3$ 中 Rh—H 随温度变化的 1H NMR 谱 $H_2/CO=1:1$, 1.0 MPa

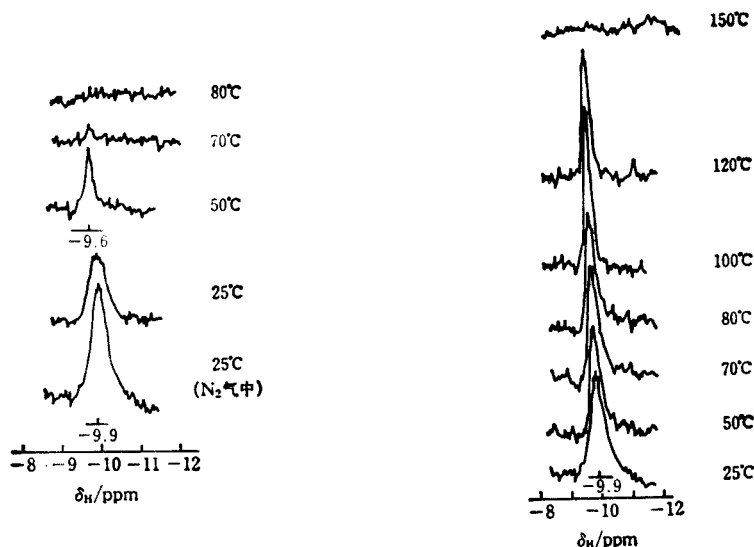


图2 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3\text{-PPh}_3$ 体系在不同气体条件下 Rh-H 键随温度变化的 ^1H NMR 谱
(a) 纯 CO 气体 1.0 MPa. (b) 纯 H_2 气体 0.5 MPa.

明溶液中仍主要为催化剂母体 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$. 当温度超过 100°C 之后, Rh-H 键的质子讯号逐渐消失, 表明催化剂被分解破坏. 然后对加入烯烃后在纯 H_2 气体 0.5 MPa, 70°C 条件下的原位 ^1H NMR 谱进行了考察, 并对反应液进行了 IR 和 GC 测试. 结果表明: 在该条件下同样不发生烯烃醛化反应.

综上所述, 应用加温加压原位核磁共振方法, 考察了铑膦配合物催化剂 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3\text{-PPh}_3$ 体系的 ^1H NMR 谱. 实验结果表明, 该催化剂体系的烯烃醛化反应液中存在铑的氢化物, 获得了在烯烃醛化反应条件下羰基氢化铑存在的直接表征.

参 考 文 献

- [1] Evans, D.; Yagupsky, G.; Wilkinson, G., *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 2660.
- [2] Evans, D.; Osborn, A. J.; Wilkinson, G., *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 3133.
- [3] Yagupsky, M.; Brown, K. C.; Yagupsky, G.; Wilkinson, G., *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 937.
- [4] Brown, K. C.; Wilkinson, G., *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 2753.
- [5] Morris, E.; Burnham, T. H., *Chemtech*, **1972**, 2, 554.
- [6] Brown, M. J.; Canning, R. L.; Kent, G. A.; Sidebottom, J. P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 721.
- [7] 赵天增, “核磁共振氢谱”, 北京大学出版社, 北京, **1983**, 第 317 页.

^1H NMR Study of Rhodium Phosphine Complex under Pressure

Xia, Chun-Gu* Li, Da-Gang Yang, Wei-Man

Sun, Yan-Wen Yang, Tian-Xiang

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Lanzhou)

Abstract

Under the industrial reaction conditions ($\text{H}_2/\text{CO}=1:1$, 1.0 MPa, 70°C), the hydroformylation of olefin with rhodium-phosphine complex catalyst $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ is studied by using *in situ* NMR technique. The results show that the intermediate is hydride-rhodium carbonyl complex and the proton signal with a Rh—H bond in ^1H NMR has been observed.