双功能配体修饰的 Ir 催化剂在“氢甲酰化-缩醛化” 串联反应中的共催化作用

杨妲^a 张龙力^{*,a} 刘欢^{*,a} 杨朝合^b

(^a 中国石油大学(华东)理学院 青岛 266580)

(^b 中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室 青岛 266580)

摘要 通过对双齿膦配体的单 P 原子定向甲基化, 合成了两种离子型“叔膦-季磷鎓 Lewis 酸”双功能配体 **L2** 和 **L3**, 该类双功能配体分子结构中既含有与过渡金属配位的叔膦基团, 又含有具 Lewis 酸的季磷鎓基团。研究表明, 在合成气的体积比(CO/H₂)为 4 : 1 时, 双功能配体 **L2** 修饰的 [Ir(COD)Cl]₂ 催化剂高效催化烯烃的“氢甲酰化-缩醛化”串联反应, 1-辛烯的转化率为 98%, 缩醛的选择性高达 86%, 其催化活性好于同等条件下的 Rh 催化剂。双功能配体 **L2** 与 [Ir(COD)Cl]₂ 原位构建的共催化体系的催化效果远优于 Ir(I)配合物和季磷鎓 Lewis 酸的物理混合; 同时还表现出较好的底物普适性。此外, 由于双功能配体 **L2** 的高极性, 其修饰的 Ir 催化剂可以顺利实现与正己烷溶液的分离, 从而实现催化剂的回收循环使用。

关键词 氢甲酰化; 缩醛化; 串联反应; 双功能配体; 铱催化剂

Co-catalysis over Bi-functional Ligand Based Ir-catalyst for Tandem Hydroformylation-acetalization Reaction

Da Yang^a Longli Zhang^{*,a} Huan Liu^{*,a} Chaohe Yang^b

(^a College of Science, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

(^b State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

Abstract The ionic bi-functional ligands of **L2** and **L3** in combination of a phosphine with a Lewis acidic phosphonium were synthesized through selective quaternized by MeI at the one P-position of the bi-dentate ligands. Due to the separation by the rigid ring, the incorporated -PPh₂ and the Lewis acidic phosphonium were well retained without quenching problem. In the bi-functional ligands, the phosphine group could coordinate with transition metals, the phosphonium group could present Lewis acidic. The Ir(I)-complex modified by the “phosphino-phosphonium” bi-functional ligand (**L2**) was used to catalyze the tandem hydroformylation-acetalization of olefins. Under the optimized conditions ([Ir(COD)Cl]₂ 0.025 mmol, **L2** 0.025 mmol, 1-octene 5.0 mmol, methanol 5.0 mL, *N*-methyl pyrrolidone 2.0 mL, *V*_{CO}/*V*_{H₂}=4 : 1 4.0 MPa, temperature 120 °C, reaction time 8 h), the conversion of 1-octene was 97% with the selectivity of acetals up to 86%, which was analyzed by GC and GC-MS. In this system, the activity of Ir catalyst was better than that of Rh catalyst at same conditions. It was found that **L2**-modified [Ir(COD)Cl]₂ could also efficiently accelerate this tandem reaction, which proved more effective than the ligands lacking phosphonium or the mechanical mixtures of the individual functional groups independently. It was believed that, in **L2**, the phosphonium not only acted as a Lewis acid organocatalyst to drive the sequential acetalization of aldehydes, but also contributed to the synergetic catalysis for the preceding hydroformylation through stabilizing the Ir-acyl intermediate with the phosphine cooperatively. The **L2**-[Ir(COD)Cl]₂ system is also generally applied to the tandem hydroformylation-acetalization reaction of a wide range of olefins in different alcohols, give the yields of products in the range of 45%~87%. Advantageously, as an ionic ligand with high polarity, **L2**-based Ir(I)-catalyst could be precipitated by *n*-hexane upon completion to fulfil the recovery and recycling uses of transition metal catalysts.

Keywords hydroformylation; acetalization; tandem reaction; bi-functional ligand; Ir-catalyst

1 引言

以烯烃和合成气(CO/H₂)为原料的氢甲酰化反应已成为工业上构建羰基化合物的重要途径^[1-2]。通常情况

下, 氢甲酰化的产物醛不是最终产物, 需进一步转化成醇、缩醛、酸、以及酮类等化合物^[3-4], 氢甲酰化串联反应是“一锅法”合成上述高附加值产物的有效途径, 可

* E-mail: llzhang@upc.edu.cn; hliu@upc.edu.cn

Received January 8, 2021; published February 23, 2021.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the China Postdoctoral Science Foundation (No. 2019M662460) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 20CX06033A).

项目受中国博士后科学基金(No. 2019M662460)和自主创新科研计划项目(No. 20CX06033A)资助。

有效避免醛中间体分离纯化的复杂步骤,更符合绿色化学原子经济性和低能耗原则.例如,“氢甲酰化-缩醛化”串联反应^[5-6],“氢甲酰化-还原胺化”串联反应(氢氨基化反应)^[7-10],“氢甲酰化-羟醛缩合”串联反应^[11-12]和“氢甲酰化-加氢”串联反应^[13-15]等.其中,“氢甲酰化-缩醛化”串联反应是指在催化剂作用下,烯烃、合成气和醇通过“一锅法”制备缩醛的反应.缩醛不仅是保护醛基的中间体,还是制备溶剂、香料以及染料添加剂的原料.因此,通过“一锅法”“氢甲酰化-缩醛化”串联反应制备缩醛具有重要的研究意义.

在“一锅法”“氢甲酰化-缩醛化”串联反应中,膦配体修饰的过渡金属配合物催化下实现氢甲酰化反应, Lewis 酸或 Brønsted 酸催化后续的缩醛化反应.在上述串联反应中,两种催化剂通常采用物理机械混合的方式使用^[16-19],具有操作简单,易于合成的优点.但碱性膦配体修饰的金属催化剂和酸催化在氢甲酰化条件下自由度较高,可能造成一定程度上的“酸碱对”的淬灭,从而影响串联反应进程.而在同分子共催化体系中,通过化学键将过渡金属催化剂和有机酸催化剂相连^[20-21],构建双功能催化体系,不仅将两种功能基团有效阻隔,实现分子内协同催化作用,还利于催化剂回收循环使用.研究表明,季磷鎓[P(V)]⁺是典型的 Lewis 酸催化剂,通过对羰基化合物的氧原子亲电活化,有效促进多种类型反应:如酮的硅腈化反应^[22]、羟醛缩合反应(Aldol reaction)^[23]和 Baylis-Hillman 反应^[24]等.

本工作通过对双齿膦配体的单 P 原子选择性甲基化,使 P(III)转化为具有 Lewis 酸性的[P(V)]⁺,合成了两种离子型“叔膦-季磷鎓 Lewis 酸”双功能配体 **L2** 和 **L3**: 该类双功能配体分子结构中既含有与过渡金属配位的叔膦基团,又含有具 Lewis 酸的季磷鎓基团,其修饰的 Ir 催化剂可高效实现“氢甲酰化-缩醛化”串联反应(图式 1),从而替代传统过渡金属 Rh 催化剂.在此基础上,本工作考察了“叔膦-季磷鎓 Lewis 酸”双功能配体和相应单功能配体在[Ir(COD)Cl]₂ 催化体系中对“氢甲酰化-缩醛化”串联反应的影响;同时对反应的底物普适性进行了考察.此外,由于双功能配体 **L2** 的高极性,其修饰的 Ir 催化剂顺利实现与正己烷溶液的分层,从而实现催化剂的回收循环使用.

2 结果与讨论

本工作选取 **L2** 与[Ir(COD)Cl]₂ 物理混合方式构建同分子双功能共催化体系,选取 1-辛烯、合成气和甲醇作为原料,从而实现“一锅法”“氢甲酰化-缩醛化”串联反应.首先,对上述共催化体系的反应条件进行优化(Entries 1~12, Table 1),为了抑制烯烃加氢异构副反应的发生,有利于烯烃氢甲酰化反应的进行^[25],本工作选用 *N*-甲基吡咯烷酮和甲醇作为混合溶剂,反应的最佳条件如下: [Ir(COD)Cl]₂ 0.025 mmol, **L2** 0.025 mmol, 1-

辛烯 5.0 mmol, 甲醇 5.0 mL, *N*-甲基吡咯烷酮(NMP) 2.0 mL, *V*_{CO}/*V*_{H₂}=4:1 4.0 MPa, 反应温度 120 °C, 反应时间 8 h (Entry 8).

图式 1 配体 **L1**~**L4** 在 Ir(I)催化氢甲酰化-缩醛化串联反应中的应用
Scheme 1 The ligands of **L1**~**L4** applied in Ir(I)-catalyzed tandem hydroformylation-acetalization reaction.

为了验证双功能配体中叔膦基团和季磷鎓 Lewis 酸基团对“氢甲酰化-缩醛化”串联反应的影响,本工作考察了不同类型配体(**L1**~**L4**)在[Ir(COD)Cl]₂ 催化“氢甲酰化-缩醛化”串联反应中的作用(Table 2). 反应数据表明,“叔膦-季磷鎓 Lewis 酸”双功能配体 **L2** 和 **L3** 修饰的 Ir 催化剂可高效催化烯烃的“氢甲酰化-缩醛化”串联反应(Entries 4, 5). 其中, **L2** 修饰的 Ir 催化体系催化活性最高: 1-辛烯的转化率为 98%, 缩醛的选择性高达 86%, 直链型缩醛/支链型缩醛(L/B)为 3.9 (Entry 4). 当向反应体系中加入缺少 Lewis 酸活性位点的 PPh₃时,几乎没有缩醛生成(Entry 1); 相似地, **L1** 参与的 Ir 催化体系也无法进行缩醛化反应(Entry 2). 当向 Ir-**L1** 催化体系加入具有 Lewis 酸性的季磷鎓 **L4**时, 1-辛烯的转化率提高到 91%, 缩醛的选择性为 73% (Entry 3). 而双功能配体构建的共催化体系的催化性能优于催化功能基团的物理加和, 同分子内两种催化剂的协同催化作用可达到 1+1>2 的效果(Entry 4 vs. 3). 此外, 在同等条件下, 以 [Rh(COD)Cl]₂ 为催化剂时, 1-辛烯的转化率为 89%, 缩醛的产率为 77% (Entry 9). 通过对比发现, Rh 催化体系催化氢甲酰化反应的总产率(醛+缩醛: 84%)低于 Ir 催化体系(88%) (Entry 4 vs. 6), 这是由于反应体系中的溶剂(NMP)是较硬的碱性 N 配体, 易与较硬的酸性 Rh 配位, 从而导致 Rh 催化的氢甲酰化反应活性下降^[26-27]. 以上实验结果表明, 所构建的“叔膦-季磷鎓 Lewis 酸”

表1 不同反应条件下的 $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2\text{-L2}$ 催化1-辛烯氢甲酰化-缩醛化串联反应^aTable 1 $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2\text{-L2}$ catalyzed hydroformylation-acetalization of 1-octene under different conditions^a

Entry	CO/H ₂	P/Ir	MeOH (mL)	NMP (mL)	Conv. ^b /%	Sel. ^b /%				Yield ^b /%	L/B ^c
						Aldehyde	Acetal	Octane	Isomer		
1	4 : 1	1 : 1	2	2	99	13	68	13	6	68	5.4
2	3 : 1	1 : 1	2	2	99	9	61	22	8	61	4.8
3	5 : 1	1 : 1	2	2	92	21	62	11	6	57	5.2
4	4 : 1	2 : 1	2	2	98	19	60	13	8	60	6.0
5	4 : 1	1 : 2	2	2	99	19	71	7	3	71	4.2
6	4 : 1	1 : 2	3	2	98	10	80	8	3	78	4.2
7	4 : 1	1 : 2	4	2	97	8	81	7	4	79	4.5
8	4 : 1	1 : 2	5	2	98	4	86	7	3	84	3.9
9	4 : 1	1 : 2	6	2	98	4	86	7	3	84	3.8
10	4 : 1	1 : 2	5	—	97	6	58	7	29	56	3.2
11 ^d	4 : 1	1 : 2	5	2	98	4	82	9	6	80	3.4
12 ^e	4 : 1	1 : 2	5	2	65	12	71	11	6	46	3.6

^a $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 0.025 mmol, **L2** 0.025~0.010 mmol, 1-octene 5.0 mmol, methanol 2~6 mL, *N*-methyl pyrrolidone (NMP) 2 mL, CO/H₂ 4.0 MPa, temperature 120 °C, reaction time 8 h; ^b determined by GC and GC-MS; ^c L/B, the ratio of linear products to branched products; ^d $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 0.0125 mmol; ^e $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 0.005 mmol.

表2 配体在Ir(I)催化1-辛烯“氢甲酰化-缩醛化”串联反应中影响^a
Table 2 The influence of ligands in Ir(I)-catalyzed hydroformylation-acetalization of 1-octene^a

Entry	Metal	Ligand	Conv. ^b /%	Sel. ^b /%		Yield ^b /%	L/B ^b
				Aldehyde	Acetal		
1	$[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	PPh_3	36	46	—	—	2.7
2	$[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	L1	75	72	—	—	4.4
3	$[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	L1+L4	91	10	73	66	3.2
4	$[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	L2	98	4	86	84	3.9
5	$[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	L3	98	4	78	76	3.5
6	$[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	L2	89	8	86	77	1.1

^a $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 0.025 mmol (Ir/P=2 molar ratio), $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 0.025 mmol (Rh/P=2 molar ratio), 1-octene 5.0 mmol, methanol 5.0 mL, *N*-methyl pyrrolidone (NMP) 2.0 mL, $V_{\text{CO}}/V_{\text{H}_2}$ =4 : 1 4.0 MPa, temperature 120 °C; ^b determined by GC and GC-MS, L/B the ratio of linear products to branched products.

双功能配体修饰的Ir催化剂可高效实现烯烃的“氢甲酰化-缩醛化”串联反应。其中，Ir-P基团催化烯烃氢甲酰化反应生成醛；具有Lewis酸性的季磷鎓 $[\text{P}(\text{V})^+]$ 基团促进醛与醇的缩醛化反应。缩醛化反应的进行可动态消耗醛中间体，从而拉动反应平衡。

为了进一步确定季磷鎓Lewis酸以及Ir催化剂对缩醛化反应的促进作用，分别以双功能配体**L2**和 $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2\text{-L2}$ 为催化剂，以壬醛为原料直接进行缩醛化反应(Table 3)。结果表明，无论是合成气氛(4.0 MPa)还是氮气氛围(0.1 MPa)，双功能配体**L2**均可实现壬醛的缩醛化反应(Entry 1, Yield 94%; Entry 3, Yield 92%)，其催化效果与 $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2\text{-L2}$ 的催化效果相当(Entry 2, Yield 91%; Entry 4, Yield 92%)，而在缺少金属Ir和配体**L2**的情况下，缩醛生成量很少(Entry 5)。这表

明，Ir催化剂对缩醛化反应没有明显的促进效果，而含有季磷鎓Lewis酸基团的双功能配体**L2**可推动缩醛化反应。

表3 **L2**中季磷鎓Lewis酸基团对壬醛缩醛化反应的影响Table 3 The influence of Lewis acidic **L2** on acetalization of nonanal with methanol^a

Entry	Metal	Ligand	Conv. ^d /%	Yield ^e /%
1 ^b	—	L2	95	94
2 ^b	$[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	L2	93	91
3 ^c	—	L2	94	92
4 ^c	$[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	L2	93	92
5 ^c	—	—	18	18

^a Nonanal 5.0 mmol, $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 0.025 mmol, **L2** 0.025 mmol, methanol 5.0 mL, 120 °C, reaction time 1 h; ^b $V_{\text{CO}}/V_{\text{H}_2}$ =4 : 1 4.0 MPa; ^c atmospheric N₂; ^d conversion determined by GC analysis using *n*-dodecane as the internal standard; ^e selectivity determined by GC analysis using normalization method.

在此基础上，为进一步了解“氢甲酰化-缩醛化”串联反应的反应历程，在最优条件下考察了Ir-**L2**催化体系中反应物和产物的动态变化关系(Figure 1)。随着反应的进行，1-辛烯的转化率以及缩醛的产率均逐步升高。而在反应的整个过程中，中间产物醛的产率一直维持在低于4%的状态。以上实验现象表明，在双功能配体参与的Ir(I)催化体系中，醛的形成相比缩醛的形成更慢。

在所建立的最优反应条件下，我们对该串联反应的底物普适性进行了考察(Table 4)。结果表明，脂肪族端位烯烃随着碳链的增长，产物收率变化不大(73%~87%, Entries 1~5)。当以2-辛烯为底物时，缩醛的产率

图 1 Ir-L2 催化体系中, 1-辛烯转化率和产物产率随反应时间的演变曲线图([Ir(COD)Cl]₂ 0.025 mmol, L2 0.025 mmol, 1-辛烯 5.0 mmol, 甲醇 5.0 mL, NMP 2.0 mL, $V_{CO}/V_{H_2}=4:1$ 4.0 MPa, 反应温度 120 °C)
Figure 1 The evolution profiles of 1-octene conversion and product yield vs. reaction time catalyzed by L2-based Ir-catalyst ([Ir(COD)Cl]₂ 0.025 mmol, L2 0.025 mmol, 1-octene 5.0 mmol, MeOH 5.0 mL, NMP 2.0 mL, $V_{CO}/V_{H_2}=4:1$, 4.0 MPa, temperature 120 °C).

为 81%, 产物则以支链缩醛为主(Entry 6). 当底物为较大位阻的环辛烯时, 缩醛的产率较低, 仅为 54% (Entry 7). 以芳香族烯烃为底物时, 在优化反应条件下(催化剂浓度 Ir 1 mol%, Ir/P=1, 反应时间为 12 h), 也可以得到较高收率(73%~81%)的缩醛(Entries 8~13). 带有吸电性的氟、氯、溴等取代基使产率有所降低(Entries 11~13). 以乙二醇作为底物时, 可形成具有热力学稳定的五元环缩醛产物, 相应的产物产率较高(75%) (Entry 14). 而对于空间位阻较大的异丙醇而言, 其对应的缩醛产率较低(Entry 15).

此外, 由于离子型膦配体具有良好的稳定性和较强的极性^[28-30], 其修饰的 Ir 催化剂可顺利实现与正己烷溶液的分离, 从而实现催化剂的回收和循环使用. 基于以上, 我们通过循环实验考察发现, 离子型膦配体 L2 修饰的 Ir(I)催化剂可以实现催化剂循环 5 次使用(Figure 2), 且循环过程未见 Ir 黑出现. 经 ICP 检测, 未发现 Ir 的流失(低于最低检测浓度 0.1 μg/g). 而 1-辛烯转化率的降低是由于催化剂在转移过程中的物理损耗所致.

3 结论

本工作通过将双齿膦配体中的单磷原子选择性甲基化, 合成了具有“叔膦-季磷鎓 Lewis 酸”的双功能膦配体 L2 和 L3. 实验结果表明, 在合成气(CO/H₂)的体积比为 4:1 时, 双功能配体 L2 修饰的[Ir(COD)Cl]₂ 催化剂可高效催化烯烃的“氢甲酰化-缩醛化”串联反应, 1-辛烯的转化率为 98%, 缩醛的选择性高达 86%, 辛烷的选择性仅为 7%. 通过考察不同配体的对比实验, 同分子共催化体系中 Ir-P 基团催化烯烃氢甲酰化反应生成醛, 而具有 Lewis 酸性的季磷鎓[P(V)⁺]基团促进醛与醇的缩醛化反应, 上述同分子共催化体系的催化效果远优于两种催化剂的物理混合. 通过对串联反应历程考察发现, 双功能共催化体系下该串联反应中醛的形成相比缩

醛的形成更慢. 同时上述催化体系具有良好的底物普适性, 还可实现催化剂的回收和循环使用.

表 4 [Ir(COD)Cl]₂-L2 催化体系在氢甲酰化-缩醛化串联反应中的底物普适性考察^a

Table 4 Generality of [Ir(COD)Cl]₂-L2 for hydroformylation-acetalization^a

Entry	Alkene	Alcohol	Major product	Yield ^b /%	L/B ^b
1		MeOH		73	3.8
2		MeOH		82	3.7
3		MeOH		84	3.9
4		MeOH		86	2.1
5		MeOH		87	2.8
6		MeOH		81	0.2
7		MeOH		54	—
8 ^c		MeOH		80	0.45
9 ^c		MeOH		81	0.49
10 ^c		MeOH		81	0.47
11 ^c		MeOH		79	0.45
12 ^c		MeOH		76	0.25
13 ^c		MeOH		73	0.2
14		Glycol		75	3.0
15		isopropanol		45	3.2

^a [Ir(COD)Cl]₂ 0.025 mmol, ligand L2 0.025 mmol, 1-octene 5.0 mmol, methanol 5.0 mL, *N*-methyl pyrrolidone (NMP) 2.0 mL, $V_{CO}/V_{H_2}=4:1$ 4.0 MPa, temperature 120 °C, 8 h; ^b determined by GC and GC-MS, L/B the ratio of linear aldehydes and acetals to branched aldehydes and acetals; ^c Ir/P=1 molar ratio, 12 h.

图2 $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2\text{-L2}$ 催化体系在以 NMP 为溶剂, 1-辛烯为底物的“氢甲酰化-缩醛化”串联反应中的循环实验($[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 0.025 mmol, **L2** 0.025 mmol, 1-辛烯 5.0 mmol, 甲醇 5.0 mL, *N*-甲基吡咯烷酮(NMP) 2.0 mL, $V_{\text{CO}}/V_{\text{H}_2}=4:1$ 4.0 MPa, 反应温度 120 °C, 反应时间 8 h; GC 标定反应产率; L/B 表示直链缩醛与支链缩醛的比值)

Figure 2 The recycling uses of the $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2\text{-L2}$ catalytic system in NMP for hydroformylation-acetalization of 1-octene ($[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 0.025 mmol, **L2** 0.025 mmol, 1-octene 5.0 mmol, methanol 5.0 mL, *N*-methyl pyrrolidone (NMP) 2.0 mL, $V_{\text{CO}}/V_{\text{H}_2}=4:1$ 4.0 MPa, temperature 120 °C, 8 h; determined by GC; L/B the ratio of linear acetals to branched acetals).

4 实验部分

配体 **L1**, **L2** 和 **L4** 的合成方法如前文献^[19]所述, 配体 **L3** 的合成方法见支持信息. ^1H NMR (500 MHz, CD_3CN) δ : 8.50 (s, 1H, H_{Py}), 8.15 (t, $J=10$ Hz, 1H, H_{imi}), 7.94 (d, $J=10$ Hz, 1H, H_{imi}), 7.36~7.80 (m, 22H, $\text{H}_{\text{ph+imi}}$), 7.15 (s, 1H, H_{Py}), 6.91 (s, 1H, H_{Py}); ^{31}P NMR (202 MHz, CD_3CN) δ : 17.59 (s, MePPh_2), -26.65 (s, PPh_2).

烯烃“氢甲酰化-缩醛化”串联反应的实验步骤: 向 50 mL 聚四氟乙烯内衬中依次加入 $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.025 mmol)、膦配体(0.025 mmol)、烯烃(5.0 mmol)、醇(5.0 mL)、*N*-甲基吡咯烷酮(2.0 mL), 然后放入高压反应釜中, 用 0.3 MPa 的 H_2 洗脱反应釜中的空气后加压至 0.6 MPa, 最后再冲入 3.4 MPa 的 CO. 将反应釜放入恒温油浴反应一段时间, 反应结束后, 将反应釜冷却至室温缓慢泄压. 用适量的正己烷清洗反应釜和内衬, 通过气相色谱(GC)分析确定底物的转化率(正十二烷为内标)和产物的选择性(归一化法), 通过气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对产物结构进行分析确定.

烯烃“氢甲酰化-缩醛化”串联反应的循环实验步骤: 向 50 mL 聚四氟乙烯内衬中依次加入 $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.025 mmol)、膦配体(0.025 mmol)、1-辛烯(5.0 mmol)、*N*-甲基吡咯烷酮(2.0 mL)以及醇(5.0 mL). 然后放入高压反应釜中, 用 0.3 MPa 的 H_2 洗脱反应釜中的空气后加压至 0.6 MPa, 最后再冲入 3.4 MPa 的 CO. 将反应釜放入 120 °C 的恒温油浴中, 反应 8 h 后降至室温泄压. 用

适量的正己烷清洗反应釜和内衬, 将溶液混合均匀静置 3 h, 溶液分为两层, 上层为正己烷相, 下层为 NMP 相. 取上层正己烷相, 通过气相色谱(GC)分析确定底物的转化率(正十二烷为内标)和产物的选择性(归一化法), 通过电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES)检测金属 Ir 的流失量.

致谢

感谢审稿人的建设性意见.

References

- [1] Liu, S.; Dai, X.; Wang, H.; Wang, X.; Shi, F. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 139.
- [2] Li, S.; Li, Z.; You, C.; Lv, H.; Zhang, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 1568 (in Chinese). (李帅龙, 李庄星, 由才, 吕辉, 张绪穆, 有机化学, **2019**, *39*, 1568.)
- [3] Kubis, C.; Selent, D.; Sawall, M.; Ludwig, R.; Neymeyr, K.; Baumann, W.; Franke, R.; Börner, A. *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 8780.
- [4] Franke, R.; Selent, D.; Börner, A. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5675.
- [5] El Ali, B.; Tijani, J.; Fettouhi, M. *Appl. Catal. Gen.* **2006**, *303*, 213.
- [6] Vieira, C. G.; da Silva, J. G.; Penna, C. A. A.; dos Santos, E. N.; Gusevskaya, E. V. *Appl. Catal. Gen.* **2010**, *380*, 125.
- [7] Kalck, P.; Urrutigoity, M. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 3833.
- [8] Chen, C.; Jin, S.; Zhang, Z.; Wei, B.; Wang, H.; Zhang, K.; Lv, H.; Dong, X.-Q.; Zhang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9017.
- [9] Breit, B. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5163.
- [10] Wu, L.; Fleischer, I.; Jackstell, R.; Beller, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3989.
- [11] Li, Y.-Q.; Zhou, Q.; Wang, D.-L.; Wang, P.; Lu, Y.; Liu, Y. *Mol. Catal.* **2017**, *439*, 25.
- [12] Wang, P.; Wang, D.-L.; Liu, H.; Zhao, X.-L.; Lu, Y.; Liu, Y. *Organometallics* **2017**, *36*, 2404.
- [13] Fleischer, I.; Dyballa, K. M.; Jennerjahn, R.; Jackstell, R.; Franke, R.; Spannenberg, A.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2949.
- [14] Solsona, A.; Suades, J.; Mathieu, R. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *669*, 172.
- [15] Wu, L.; Fleischer, I.; Jackstell, R.; Profir, I.; Franke, R.; Beller, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14306.
- [16] Jin, X.; Zhao, K.; Cui, F.; Kong, F.; Liu, Q. *Green Chem.* **2013**, *15*, 3236.
- [17] Soulantica, K.; Sirol, S.; Koïnis, S.; Pneumatikakis, G.; Kalck, P. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, C10.
- [18] Fernández, E.; Castellón, S. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2361.
- [19] Norinder, J.; Rodrigues, C.; Börner, A. *J. Mol. Catal. Chem.* **2014**, *391*, 139.
- [20] Wang, P.; Liu, H.; Li, Y.-Q.; Zhao, X.-L.; Lu, Y.; Liu, Y. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 3854.
- [21] Li, Y.-Q.; Wang, P.; Liu, H.; Lu, Y.; Zhao, X.-L.; Liu, Y. *Green Chem.* **2016**, *18*, 1798.
- [22] Wang, X.; Tian, S.-K. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6010.
- [23] Mukaiyama, T.; Matsui, S.; Kashiwagi, K. *Chem. Lett.* **1989**, 993.
- [24] Johnson, C. L.; Donkor, R. E.; Nawaz, W.; Karodia, N. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7359.
- [25] Piras, I.; Jennerjahn, R.; Jackstell, R.; Spannenberg, A.; Franke, R.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 280.
- [26] Kohl, G.; Rudolph, R.; Pritzkow, H.; Enders, M. *Organometallics* **2005**, *24*, 4774.
- [27] Wang, L.; Sowa, J. R.; Wang, C.; Lu, R. S.; Gassman, P. G.; Flood, T. C. *Organometallics* **1996**, *15*, 4240.
- [28] Yang, D.; Liu, H.; Wang, D.-L.; Luo, Z.; Lu, Y.; Xia, F.; Liu, Y. *Green Chem.* **2018**, *20*, 2588.
- [29] Yang, D.; Liu, H.; Liu, L.; Guo, W.-D.; Lu, Y.; Liu, Y. *Green Chem.* **2019**, *21*, 5336.
- [30] Chi, X.; Cen, W.; Queenan, J. A.; Long, L.; Lynch, V. M.; Khashab, N. M.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6468.

(Cheng, B.)