

均相催化丙二酸二甲酯加氢制 1,3-丙二醇的研究

方霄龙^{*,a,b} 李斌^b 金杰^a 段宁^a^(a) 安徽建筑大学化学与材料工程学院 功能分子设计与界面过程重点实验室 合肥 230601^(b) 厦门大学化学化工学院 固体表面物理化学国家重点实验室 醇醚酯清洁生产国家工程实验室 福建厦门 361005

摘要 将系列 *o*-二苯基膦苯胺配体构成的 Ru(II)配合物[(PPh₃)(*o*-PPh₂C₆H₄NH₂)RuCl₂]₂ (**1**)、(*o*-PPh₂C₆H₄NHR)₂RuCl₂ (R=H, **2**; Me, **3**; Et, **4**; CH₂Ph, **5**)和(*o*-PPh₂C₆H₄NH₂)[(CH₂NHR)₂]RuCl₂ (R=H, **6**; Me, **7**; Et, **8**; ⁱPr, **9**)应用于催化丙二酸二甲酯加氢制 3-羟基丙酸甲酯或 1,3-丙二醇。围绕催化加氢性能,系统探究了配合物结构、助剂种类及用量以及溶剂等反应条件对底物转化率和目标产物收率的影响。研究发现,配合物 **8** 性能最优。同时,配合物 **8** 在催化丙二酸二乙酯等二酯类分子加氢制醇反应中也表现出一定的催化活性。

关键词 钌; *o*-二苯基膦苯胺; 丙二酸二甲酯; 1,3-丙二醇

Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Dimethyl Malonate into 1,3-Propanediol

Fang, Xiaolong^{*,a,b} Li, Bin^b Jin, Jie^a Duan, Ning^a^(a) Key Laboratory of Functional Molecule Design and Interface Process, College of Materials and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601^(b) National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005

Abstract Ruthenium complexes [(PPh₃)(*o*-PPh₂C₆H₄NH₂)RuCl₂]₂ (**1**), (*o*-PPh₂C₆H₄NHR)₂RuCl₂ (R=H, **2**; Me, **3**; Et, **4**; CH₂Ph, **5**) and (*o*-PPh₂C₆H₄NH₂)[(CH₂NHR)₂]RuCl₂ (R=H, **6**; Me, **7**; Et, **8**; ⁱPr, **9**) were applied to the catalytic hydrogenation of dimethyl malonate into methyl 3-hydroxypropanoate or 1,3-propanediol. Targeting on the objective of the catalytic hydrogenation efficiency, the influence factors on the dimethyl malonate conversion and methyl 3-hydroxypropanoate or 1,3-propanediol selectivity, such as the structure of the ruthenium complex, the type and amount of the catalyst assistant and solvent, were well investigated. The results revealed that complex **8** resulted in the best catalytic results. Meanwhile, complex **8** could also catalyze the hydrogenation of diesters such as diethyl malonate.

Keywords ruthenium; *o*-(diphenylphosphino)aniline; dimethyl malonate; 1,3-propanediol

聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)是继聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)之后开发的新型有机高分子芳香族热塑性聚酯产品。作为 21 世纪最有前途的新型聚酯材料之一, PTT 具有更加优良的物理化学性能^[1]。然而,原料 1,3-丙二醇(1,3-PDO)大规模制备的困难在很大程度上制约了 PTT 产业的进一步发展。目前,1,3-PDO 主要通过环氧乙烷羰基化法^[2]和丙烯醛水合氢化法^[3]等石化路径制备,但均受到生产效率

以及 1,3-PDO 选择性偏低等问题的限制。此外,研究人员也发展了甘油氢解法^[4]以及微生物发酵法^[5]等制备 1,3-PDO 的方法,但仍处于实验室研发阶段。考虑到我国的能源结构,发展基于合成气或生物质的丙二酸二甲酯(DMM)路线制备 1,3-PDO 的工艺更符合我国的国情,具有更好的发展前景^[6]。催化丙二酸二甲酯加氢制 1,3-PDO 的反应路径如 Scheme 1 所示。DMM 首先部分加氢得到 3-羟基丙酸甲酯(3-HPM), 3-HPM 进一步加

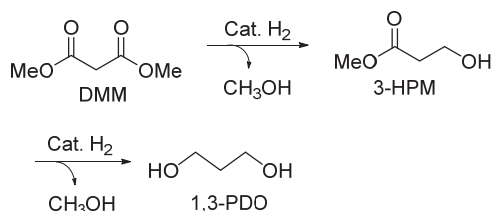
* Corresponding author. E-mail: xlfang@stu.xmu.edu.cn

Received February 25, 2022; revised April 7, 2022; published online April 22, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation for Young Scientists of China (No. 21802010) and the Starting Grants of Anhui Jianzhu University (No. 2020QDZ03).

国家自然科学基金(No. 21802010)及安徽建筑大学科研启动基金(No. 2020QDZ03)资助项目。

氢得到目标产物 1,3-PDO. 然而, DMM 易在高温条件下脱羧生成乙酸甲酯, 同时部分加氢产物 3-HPM 易在酸性条件下脱水生成丙烯酸甲酯, 进而加氢生成丙酸甲酯 (MP) 等副产物. 因此, 催化 DMM 加氢反应在实现底物完全转化的同时, 取得较好的 1,3-PDO 选择性有一定难度.



图式 1 催化丙二酸二甲酯加氢制 1,3-丙二醇

Scheme 1 Catalytic hydrogenation of dimethyl malonate into 1,3-PDO

目前, 文献报道用于 DMM 催化加氢的多为负载型 Cu/SiO₂ 催化剂, 反应条件苛刻 (190~210 °C, 5 MPa H₂)^[7]. 此外, SiO₂ 载体上的酸性位点也易导致副反应发生, 致使 3-HPM 或 1,3-PDO 选择性较低. 众所周知, 均相催化剂具有明确表征的结构, 通常在温和条件下即可展现出优异的催化活性^[8]. 在均相催化加氢领域, 自 20 世纪 90 年代 Noyori 等^[9]报道金属-配体协同催化以来, 膦胺配体 (或膦配体+胺配体) 构成的 Ru(II)、Ir(II) 配合物催化剂研究取得了极大的进展^[10]. 这些催化剂可有效催化酯、醛和酮等羰基衍生物分子加氢制醇. 但我们注意到, 鲜有文献报道此类催化剂用于丙二酸酯催化加氢的研究. 近年来, 我们实验室成功将乙酰丙酮钌和 *o*-PPh₂C₆H₄NH₂ 配体组成的催化剂体系应用于 DMM 部分加氢制 3-HPM 反应研究中^[11]. 基于以上工作基础, 我们在本工作中进一步考察了系列膦胺-Ru(II) 配合物 (图 1, 1~12) 催化 DMM 加氢的反应性能.

1 结果与讨论

1.1 催化剂的筛选

近年来, 我们实验室围绕刚性 *o*-PPh₂C₆H₄NHR (R=H, Me, Et, CH₂Ph) 配体, 合成了一系列具有不同结构特征的钌配合物 (如 1~9 等, 图 1), 并成功将其应用于催化草酸酯、内酯以及脂肪酸酯等羰基衍生物分子加氢^[12]. 在本研究中, 首先以 2-甲基四氢呋喃 (2-MeTHF) 为溶剂, 在 100 °C, 起始 H₂ 压力 5 MPa, 钌配合物以及叔丁醇钾用量分别为 1 mol% 和 20 mol% 条件下反应 16 h, 考察了 1~9 催化 DMM 加氢反应性能 (表 1). 如 Entries 1, 2 所示, 配合物 2 催化性能相比于 1 有显著提升, 取得了 94% 的 DMM 转化率, 3-HPM 和 1,3-PDO 收率分别为 58% 和 26% (表 1). 这一结果表明 Ru 金属中心配位的 *o*-PPh₂C₆H₄NH₂ 配体个数对配合物催化性能有显著影响. 在前期研究中, 我们发现 1 和 2 在催化草酸二甲酯加氢反应中表现出基本相同的催化活性^[12a]. 由于草酸二甲酯结构中相邻酯基的相互活化作用, 普遍认为催化草酸二甲酯加氢难度较低^[13]. 因此, 我们认为 1 和 2 在催化 DMM 加氢反应中所表现出的活性差异直观表明催化 DMM 加氢难度较高.

仲胺基配体 *o*-PPh₂C₆H₄NHR (R=Me, Et, CH₂Ph) 与 Ru(II) 配位所构成的 3~5 与 2 骨架结构相同, 但催化 DMM 加氢反应性能均较差. 如 Entries 3~5 所示, 3~5 仅取得了 19%~33% 的 DMM 转化率, 3-HPM 收率为 7%~25%, 没有 1,3-PDO 生成 (表 1). 由乙二胺基配体 (CH₂NHR)₂ (R=H, Me, Et, *i*-Pr) 与 1 反应可制备得到配合物 6~9^[12c]. 6~9 在催化 DMM 加氢反应中, 随着乙二胺配体结构中 R 取代基体积的增大, 呈现出先增加后降低的活性变化趋势, 其中以 8 性能最优, 取得了 98% 的 DMM 转化率, 3-HPM 和 1,3-PDO 收率分别为 54% 和 37% (表 1, Entries 6~9).

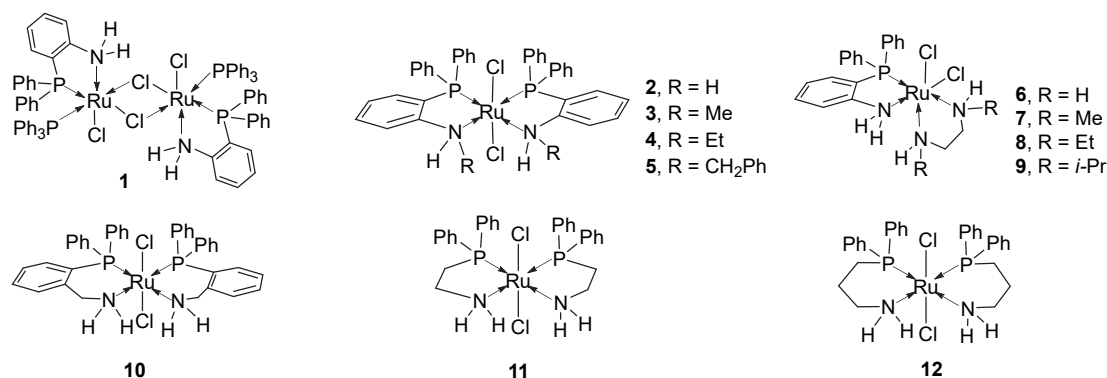
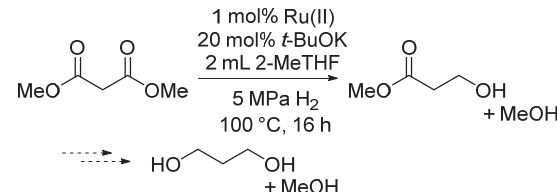


图 1 钌配合物 1~12 的分子结构

Figure 1 Molecular structures of ruthenium complexes 1~12

表 1 钌配合物 1~12 催化 DMM 加氢反应结果^a

Table 1 Catalytic performance of ruthenium complexes 1~12 for hydrogenation of DMM



Entry	Ru complex	Conv. ^b /%	Yield ^b /%			
			3-HPM	1,3-PDO	MP	Others ^c
1	1	59	42	2	4	11
2	2	94	58	26	2	8
3	3	33	25	0	2	6
4	4	19	7	0	5	7
5	5	22	9	0	4	9
6	6	21	6	0	2	13
7	7	73	50	18	0	5
8	8	98	54	37	0	7
9	9	42	36	0	0	6
10	10	76	59	5	2	10
11	11	49	29	0	3	17
12	12	44	22	0	6	16
13	(PPh ₃) ₃ RuCl ₂	8	4	0	1	3
14	(PPh ₃) ₃ RuHCl	5	2	0	0	3
15	(PPh ₃) ₃ RuHCl(CO)	6	3	0	0	3

^a Reaction conditions: 1.0 mmol of DMM, 1 mol% ruthenium complex, 20 mol% *t*-BuOK, 2 mL of 2-MeTHF, 5 MPa of H₂, 100 °C, 16 h. ^b Analyzed by GC. ^c Mainly containing methyl acetate and methyl acrylate.

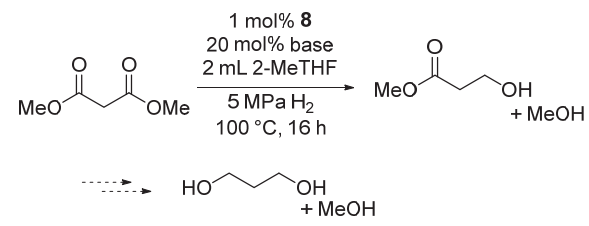
在前期研究中,发现相比于伯胺基催化剂 **2**(或 **6**),仲胺基催化剂 **3~5**(或 **7~9**)在位阻效应允许的范围内催化草酸二甲酯加氢反应活性均有不同程度的提升^[12c].这主要得益于 Me 等烷基取代基相比于 H 原子有较强的供电子性,增加了胺基供给电子的能力,致使钌金属中心以及在反应过程中原位生成的 Ru—H 电子云密度增加,增强了 Ru—H 亲核进攻的能力,进而提升了催化活性.由于 *o*-PPh₂C₆H₄NH₂ 配体刚性较大,配合物 **2** 在参与催化反应过程中,金属中心周围存在较大的空间位阻. **2** 难以有效催化芳香酸酯加氢的实验结果证实了这一结论^[12a].由于仲胺官能团的存在, **3~5** 金属中心空间位阻较 **2** 进一步增大.鉴于 DMM 分子体积大于草酸二甲酯,推测催化剂与底物分子间较大的排斥作用是 **3~5** 难以有效催化 DMM 加氢的重要原因之一.得益于柔性乙二胺配体的使用,金属中心周围空间位阻较小,因此配合物 **6~8** 在催化 DMM 加氢反应过程中,随着乙二胺配体结构中 R 取代基体积的增大催化活性逐渐增加(表 1, Entries 6~8).由于异丙基取代基体积过大,配合物 **9** 催化 DMM 加氢活性较低(表 1, Entry 9).配合物 **6~**

9 催化 DMM 加氢的活性变化趋势与催化草酸二甲酯加氢活性变化趋势基本相同^[12c].

与配合物 **2** 相比,结构相似但由柔性膦胺配体构成的 **10~12**(图 2)催化 DMM 加氢活性较低,呈现出 **2** > **10** > **11** > **12** 的变化趋势(表 1, Entries 10~12).这一趋势与乙酰丙酮钌和配体 *o*-PPh₂C₆H₄NH₂、*o*-PPh₂C₆H₄CH₂NH₂、Ph₂PCH₂CH₂NH₂ 以及 Ph₂P(CH₂)₃NH₂ 分别所构成的催化剂体系催化 DMM 加氢所呈现出的活性变化趋势一致^[11].有趣的是, **2** 以及 **10~12** 在催化草酸二甲酯加氢反应中也呈现出相似的活性变化趋势^[12a].形成鲜明对比的是, **10~12** 在催化多种不同类型脂肪酸酯及芳香酸酯等羰基衍生物分子加氢反应中均表现出良好的催化加氢活性^[14].上述结果进一步展示了 *o*-PPh₂C₆H₄NH₂-Ru(II) 催化剂体系用于二酯类分子催化加氢的优势.在相同反应条件下,钌配合物 (PPh₃)₃RuCl₂、(PPh₃)₃RuHCl 和 (PPh₃)₃RuHCl(CO) 均难以催化 DMM 加氢(表 1, Entries 13~15).综合表 1 结果可以看出,配合物 **8** 催化 DMM 加氢性能最优.

1.2 反应条件的优化

以性能最优的配合物 **8** 为例,对反应条件进行了系统的优化.首先在 **8** 用量为 1 mol%、助剂“碱”用量为 20 mol% 等反应条件下考察了碱对配合物催化性能的影响.如表 2 所示,碱金属醇盐 NaOMe、NaOEt、*t*-BuOK 等均可以有效促进 **8** 催化 DMM 加氢,其中以 *t*-BuOK

表 2 碱对 **8** 催化 DMM 加氢反应性能的影响^aTable 2 Influence of base on the catalytic hydrogenation of DMM by **8**


Entry	Base	Conv. ^b /%	Yield ^b /%			
			3-HPM	1,3-PDO	MP	Others ^c
1	NaOMe	94	66	21	2	5
2	KOMe	93	65	21	1	6
3	NaOEt	97	57	29	3	8
4	KOEt	97	51	26	5	15
5	<i>t</i> -BuONa	90	67	17	1	5
6	<i>t</i> -BuOK	98	54	37	0	7
7 ^d	<i>t</i> -BuOK	82	64	11	1	6
8 ^e	<i>t</i> -BuOK	57	45	0	5	7
9	K ₂ CO ₃	13	8	0	3	1
10	(COOK) ₂	4	0	0	2	2

^a Reaction conditions: 1.0 mmol of DMM, 1 mol% **8**, 20 mol% base, 2 mL of 2-MeTHF, 5 MPa of H₂, 100 °C, 16 h. ^b Analyzed by GC. ^c Mainly containing methyl acetate and methyl acrylate. ^d 10 mol% base. ^e 30 mol% base.

最优(Entries 1~6). 降低或提高 *t*-BuOK 用量至 10 mol% 或 30 mol%, 配合物催化活性均有明显减弱(表 2, Entries 7, 8). 在相同反应条件下, 采用弱碱 K_2CO_3 或 $(COOK)_2$ 作为助剂, **8** 均难以有效催化 DMM 加氢(表 2, Entries 9, 10). 因此, 在当前反应体系中选用 *t*-BuOK 作为助剂且控制其用量为 20 mol% 较为合适.

在确定助剂种类及用量后, 进一步考察了反应温度和溶剂对 **8** 催化 DMM 加氢反应性能的影响, 结果如表 3 所示. 当反应温度为 80 °C 时, 催化体系活性较低, DMM 转化率仅为 13%(表 3, Entry 1). 提高反应温度至 120 °C, DMM 转化率达到 60%, 但 3-HPM 收率低至 27%, 无 1,3-PDO 生成(表 3, Entry 3). 对比 Entries 1~3 数据可以看出, 100 °C 是较为合适的反应温度. 在高温条件下, 由于 DMM 和一步加氢产物 3-HPM 稳定性较差, 易脱羧、脱水生成乙酸甲酯和丙酸甲酯等副产物, 较多副产物的生成可导致催化剂中毒失活, 以上因素可能是导致催化体系在 120 °C 条件下性能较差的重要原因之一.

表 3 反应温度和溶剂对 **8** 催化 DMM 加氢反应性能的影响^a
Table 3 Influence of reaction temperature and solvent on the catalytic hydrogenation of DMM by **8**

Entry	Temp./°C	Solvent	Conv. ^b /%	Yield ^b /%			
				3-HPM	1,3-PDO	MP	Others ^c
1	80	2-MeTHF	13	9	0	0	4
2	100	2-MeTHF	98	54	37	0	7
3	120	2-MeTHF	60	27	0	18	15
4	100	THF	96	64	21	4	7
5	100	1,4-Dioxane	76	59	5	4	8
6	100	MeOH	52	3	0	7	42
7	100	<i>i</i> -PrOH	100	79	0	2	19 ^d
8	100	[Bmim]PF ₆	30	17	0	3	10

^a Reaction conditions: 1.0 mmol of DMM, 1 mol% **8**, 20 mol% *t*-BuOK, 2 mL of solvent, 5 MPa H₂, 16 h. ^b Analyzed by GC. ^c Mainly containing methyl acetate and methyl acrylate. ^d Mainly containing transesterification product.

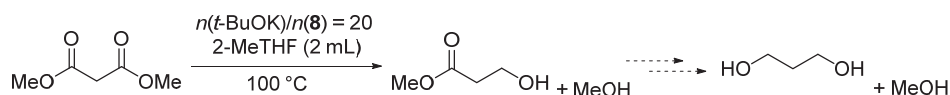
如 Entry 4 所示, 配合物 **8** 在四氢呋喃(THF)溶剂中也表现出优异的催化活性, DMM 转化率达到 96%, 3-HPM 和 1,3-PDO 收率分别达到 64%和 21%(表 3). 以 1,4-二氧六环(1,4-dioxane)作为溶剂, 反应体系催化活性相比于以 2-MeTHF 或 THF 作为溶剂略有降低(表 3,

Entry 5). 如 Entry 6 所示, 催化体系在甲醇溶剂中性能较差, 主要生成乙酸甲酯等副产物(表 3). 在异丙醇溶剂中, 除生成加氢产物外, 有一定量转酯化副产物生成(表 3, Entry 7). 吕志果等^[15]曾以离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim]PF₆)作为反应介质, 应用于四羰基钴钾催化 3-HPM 加氢制 1,3-PDO 反应研究中. 活性测试结果表明, 相比于 THF 及甲醇等有机溶剂, 离子液体介质中催化体系取得了更高的底物转化率和目标产物选择性. 尝试以[Bmim]PF₆ 作为反应溶剂, 活性测试结果显示, 在反应条件下催化体系活性较差, DMM 转化率仅为 30%, 目标产物收率较低, 有较多副产物生成(表 3, Entry 8). 表 3 结果说明 100 °C 和 2-MeTHF 分别是配合物 **8** 催化 DMM 加氢较为合适的反应温度和溶剂.

在上述工作基础上, 进一步考察了催化剂用量及 H₂ 压力等对催化体系加氢性能的影响(表 4). 提高配合物 **8** 用量至 2 mol%, 反应 16 h 可实现 DMM 完全转化, 3-HPM 和 1,3-PDO 收率分别为 37%和 57%(表 4, Entry 1); 进一步延长反应时间至 24 h, 1,3-PDO 收率达到 92%, 分离产率为 84%(表 4, Entry 2). 值得一提的是, 虽然 *o*-PPh₂C₆H₄NH₂-Ru(acac)₃ 催化剂体系难以有效催化 3-HPM 加氢^[1], 但是在催化剂用量为 1 mol%等反应条件下, **8** 可以催化 3-HPM 加氢并取得 95%的 1,3-PDO 收率(表 4, Entry 3), 催化效果有明显提升. 在 2 MPa H₂ 压力条件下, 催化体系也可以有效催化 DMM 加氢, 反应 24 h, DMM 转化率达到 85%, 3-HPM 和 1,3-PDO 收率分别为 74%和 4%(表 4, Entry 4). 在相同反应条件下, 提高 H₂ 压力至 5 MPa, 反应 24 h 后 DMM 完全转化, 3-HPM 和 1,3-PDO 收率分别达到 40%和 52%(表 4, Entry 5). 催化体系在 **8** 用量低至 4 mol%条件下也表现出良好的加氢活性, 24 h 后 DMM 转化率达到 88%, 3-HPM 和 1,3-PDO 收率分别为 72%和 8%(表 4, Entry 6). 综合以上结果可以看出, 配合物 **8** 可以在较为温和条件下有效催化 DMM 加氢制 3-HPM 和/或 1,3-PDO.

1.3 底物的拓展

考察了 **8** 催化与 DMM 具有相似结构底物分子加氢的反应性能(表 5). 配合物 **8** 催化丙二酸二乙酯加氢反应活性略低于催化 DMM 加氢, 取得了 94%的底物转化率, 3-羟基丙酸乙酯和 1,3-PDO 收率分别为 76%和 17%(表 5, Entry 1). 然而, **8** 催化丙二酸二异丙基酯加氢反应性能较差, 仅取得了 43%的底物转化率, 3-羟基丙酸异丙基酯和 1,3-PDO 收率分别为 37%和 1%(表 5, Entry 2), 推测这可能是由于异丙基体积过大, 导致催化剂与底物分子间位阻效应过大所致. 在相同反应条件下, **8** 催化 DMM 分子结构中 α -H 被甲基或正丙基部分取代所得底

表 4 催化剂用量和 H₂ 压力对 **8** 催化 DMM 加氢反应性能的影响^aTable 4 Influence of catalyst amount and hydrogen pressure on the catalytic hydrogenation of DMM by **8**

Entry	Ru/mol%	<i>p</i> (H ₂)/MPa	Time/h	Conv. ^b /%	Yield ^b /%			
					3-HPM	1,3-PDO	MP	Others ^c
1	2	5	16	100	37	57	2	4
2	2	5	24	100	0	92 (84) ^d	2	6
3 ^e	1	5	16	100	—	95	2	3
4	1	2	24	85	74	4	4	3
5	1	5	24	100	40	52	1	7
6	0.4	5	24	88	72	8	2	6

^a Reaction conditions: 1.0 mmol of DMM, *n*(*t*-BuOK)/*n*(**8**)=20, 2 mL of 2-MeTHF, 100 °C. ^b Analyzed by GC. ^c Mainly containing methyl acetate and methyl acrylate. ^d Isolated yield in parenthesis. ^e 1.0 mmol of 3-HPM was used as the substrate.

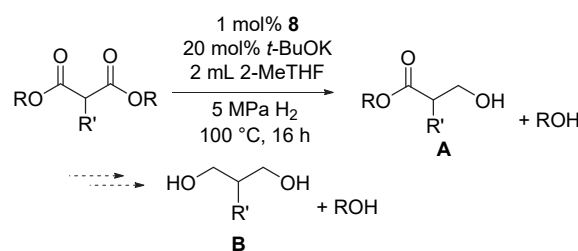
物分子加氢活性低于催化 DMM 加氢, 分别取得了 72% 和 52% 的底物转化率(表 5, Entries 3, 4). 这一现象一方面可能是由于烷基取代基的供电子诱导效应导致羰基活性降低, 另一方面也有可能是由于烷基的引入, 位阻效应影响增大所致. 当 DMM 结构中 α -H 被吸电性氟原子部分取代时, 配合物 **8** 表现出一定的催化活性, 底物转化率达到 90%, 一步加氢产物和第二步加氢产物收率分别为 74% 和 14%(表 5, Entry 5). 与 Entries 3, 4 结果相似, DMM 结构中 α -H 被吸电性甲氧基部分取代时, 由于底物分子与催化剂之间的位阻增大, 催化活性相比于催化氟丙二酸二甲酯加氢有所降低, 底物转化率为 72%(表 5, Entry 6). 综合表 5 结果可知, 位阻效应对配合物催化剂催化活性有显著影响.

1.4 推测的反应机理

结合文献报道和我们实验室在均相催化加氢领域的工作基础^[12a-12b,16], 推测了 **8** 催化 DMM 加氢制 1,3-PDO 的反应机理. 如 Scheme 2 所示, **8** 首先在 *t*-BuOK 和 H₂ 共同作用下原位形成含有 Ru—H 的活性物种. 紧接着, 活性物种通过 Ru—H 和 *o*-PPh₂C₆H₄NH₂ 配体 N—H 与 DMM 结构中羰基作用形成六元环过渡态, 进而将 Ru—H 和 N—H 转移到羰基上并进一步转化生成 3-羟基丙醛和甲醇. 3-羟基丙醛与催化活性物种通过相似的作用过程转化生成中间产物 3-HPM, 并最终生成目标产物 1,3-PDO. 在整个反应过程中, 催化活性物种和催化剂中间体通过结构中 Ru←N 和 Ru—N 之间的转变实现催化加氢和 H₂ 分子的活化.

2 结论

首次将系列膦胺-Ru(II)配合物 **1**~**12** 应用于 DMM 催化加氢制 3-HPM 或 1,3-PDO, 系统考察了配合物结

表 5 **8** 催化丙二酸二乙酯和相关底物分子加氢^aTable 5 Hydrogenation of diethyl malonate and related compounds by **8**

Entry	R	R'	Conv. ^b /%	Yield ^b /%	
				A	B
1	Et	H	94	76	17
2	<i>i</i> -Pr	H	43	37	1
3	Me	Me	72	59	8
4	Me	<i>n</i> -Pr	52	46	1
5	Me	F	90	74	14
6	Me	OMe	72	69	2

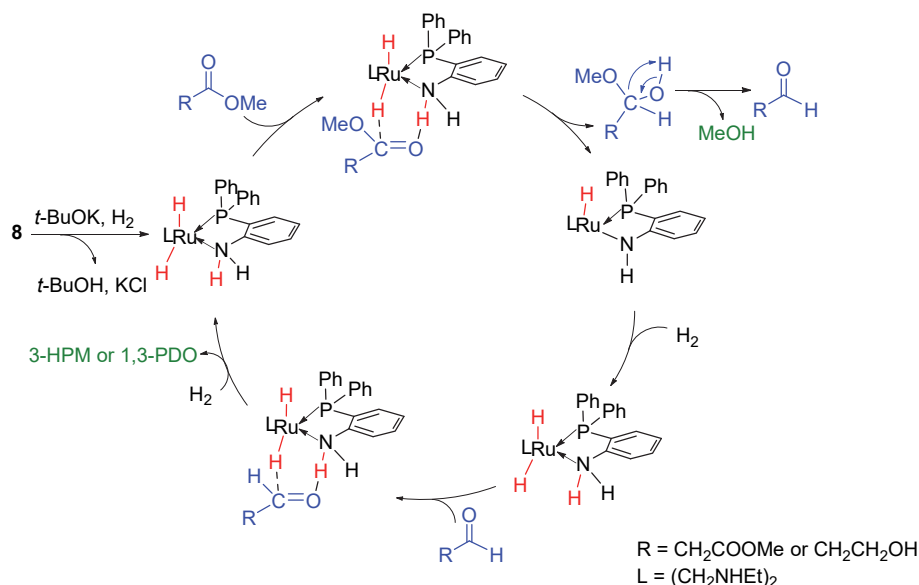
^a Reaction conditions: 1.0 mmol of substrate, 1 mol% **8**, 20 mol% *t*-BuOK, 2 mL of 2-MeTHF, 5 MPa of H₂, 100 °C, 16 h. ^b Analyzed by GC.

构、助剂种类及用量以及溶剂等反应条件对催化性能的影响. 研究发现, 刚性配体 *o*-PPh₂C₆H₄NH₂ 所构成的 Ru(II)配合物可以有效催化 DMM 加氢, 其中以配合物 **8** 性能最优. 在优化的反应条件下, 1,3-PDO 收率可达 92%. 配合物 **8** 在催化丙二酸二乙酯等二酯类分子加氢反应中也表现出一定的催化活性. 该工作可为开发高效的非均相催化剂提供科学基础.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

2-MeTHF、THF、二氧六环及甲醇等有机溶剂购买自国药集团上海试剂公司; (CH₂NHR)₂ (R=H, Me, Et,



图式 2 8 催化 DMM 加氢制 1,3-PDO 可能的反应机理图

Scheme 2 Proposed reaction mechanism for the hydrogenation of DMM into 1,3-PDO by 8

'Pr)配体、*t*-BuOK 等有机碱、[Bmim]PF₆、DMM 等酯类化合物以及相应的标样购买自 Aldrich、Alfa Aesar、百灵威以及阿拉丁等化学试剂公司。文中所用膦胺配体及配合物 **1**~**12** 参考文献方法合成^[12a,12c,14a,14c,17]。

催化剂活性评价采用科幕仪器 NSZ25-P4-T3-SS1-SV 型高压反应釜(25 mL)。反应液采用配备有氢焰离子化检测器(FID)和 KB-Wax 色谱柱(30 m×0.32 mm×0.33 μm)的福立 GC-9790 型气相色谱仪分析。

3.2 实验方法

实验中涉及无氧无水的操作均采用标准 Schlenk 技术或在 Etelux 手套箱(O₂ 和 H₂O 体积分数低于 10⁻⁶)中进行。有机溶剂 THF、2-MeTHF 等用钠丝预处理后,氮气气氛下用钠钾合金回流后,储存在手套箱中备用。甲醇和异丙醇在氮气气氛下用镁带回流后取用。*t*-BuOK 等有机碱在手套箱过渡舱抽真空过夜后置于手套箱中备用。DMM 等酯类用氢化钙或无水硫酸镁室温搅拌 2 d 后氮气气氛下蒸馏,置于手套箱中备用。

催化活性评价(以配合物 **8** 催化 DMM 加氢为例):在氩气氛手套箱中,准确称取 5.0 mg 配合物 **8**, 19.5 mg *t*-BuOK, 116.8 mg DMM 以及 2 mL 2-MeTHF 于反应釜内衬中,组装好反应釜并转移出手套箱;用冰水将釜体冷却至约 5 °C 后,置换釜内气氛为 H₂ 并充 H₂ 压力至 5 MPa。将釜体置于带有磁力搅拌的加热装置中,加热至 100 °C 并维持 16 h 后,快速冷却釜体并排去釜内剩余的 H₂。在反应液中加入 50 μL 对二甲苯,搅拌均匀并用硅胶短柱过滤后用气相色谱进行检测分析。气相色谱分析参数如下: N₂ 为载气(25 mL/min); 气化室和 FID 检测器

温度均为 230 °C; 程序升温过程为在 50 °C 维持 5 min 后以 10 °C/min 升高温度至 200 °C, 维持 10 min。根据谱图中各峰面积进行转化率和收率的计算。

辅助材料(Supporting Information) 转化率和产率计算公式及反应液色谱图。这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>) 上下载。

References

- [1] Kraus, G. A. *Clean* **2008**, 36, 648.
- [2] (a) Slaugh, L. H.; Weider, P. R. *US* 5256827, **1993**.
(b) Powell, J. B.; Mullin, S. B.; Weider, P. R.; Eubanks, D. C.; Arhancet, J. P. *US* 5770776, **1998**.
- [3] Arntz, D.; Wiegand, N. *US* 5015789, **1991**.
- [4] (a) Wang, Y.; Zhou, J.; Guo, X. *RSC Adv.* **2015**, 5, 74611.
(b) Sun, D.; Yamada, Y.; Sato, S.; Ueda, W. *Appl. Catal. B: Environ.* **2016**, 193, 75.
(c) Tong, Q.; Zong, A.; Gong, W.; Yu, L.; Fan, Y. *RSC Adv.* **2016**, 6, 86663.
(d) Tong, Q.; Gao, Q.; Xu, B. L.; Yu, L.; Fan, Y. N. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, 37, 753 (in Chinese).
(全庆, 高强, 许波连, 俞磊, 范以宁, 有机化学, **2017**, 37, 753.)
- [5] (a) Kaur, G.; Srivastava, A. K.; Chand, S. *Biochem. Eng. J.* **2012**, 64, 106.
(b) Lee, C. S.; Aroua, M. K.; Daud, W. M. A. W.; Cognet, P.; Pérès-Lucchese, Y.; Fabre, P. L.; Reynes, O.; Latapie, L. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2015**, 42, 963.
- [6] He, L.; Gong, X.; Ye, L.; Duan, X.; Yuan, Y. *J. Energy Chem.* **2016**, 25, 1038.
- [7] (a) Ding, T.; Tian, H.; Liu, J.; Wu, W.; Zhao, B. *Catal. Commun.* **2016**, 74, 10.
(b) Ding, T.; Tian, H.; Liu, J.; Wu, W.; Yu, J. *Chin. J. Catal.* **2016**, 37, 484.
(c) Zheng, S.; Zhu, K.; Li, W.; Ji, Y. *New J. Chem.* **2017**, 41, 5752.
(d) Yu, J.; Cao, J.; Du, L.; Wei, Y.; Wang, T.; Tian, H. *Appl. Catal. A: Gen.* **2018**, 555, 161.
(e) Li, J.; Wan, T.; Zhang, J. J.; Fu, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, 39,

- 3258 (in Chinese).
(李江, 万童, 张俊杰, 傅尧, 有机化学, **2019**, 39, 3258.)
- [8] (a) Ziebart, C.; Jackstell, R.; Beller, M. *ChemCatChem* **2013**, 5, 3228.
(b) Li, W.; Xie, J. H.; Yuan, M. L.; Zhou, Q. L. *Green Chem.* **2014**, 46, 4081.
(c) Wang, Y.; Wu, Z.; Li, Q.; Zhu, B.; Yu, L. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7, 3747.
(d) Zhang, D.; Deng, X.; Zhang, Q.; Han, J.; Yu, L. *Mater. Lett.* **2019**, 234, 216.
(e) Chen, C.; Cao, Y.; Wu, X.; Cai, Y.; Liu, J.; Xu, L.; Ding, K.; Yu, L. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, 31, 1078.
- [9] Ohkuma, T.; Ooka, H.; Hashiguchi, S.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2675.
- [10] (a) Zhao, B.; Han, Z.; Ding, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 4744.
(b) Werkmeister, S.; Junge, K.; Beller, M. *Org. Process Res. Dev.* **2014**, 18, 289.
(c) Pritchard, J.; Filonenko, G. A.; van Putten, R.; Hensen, E. J. M.; Pidko, E. A. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 3808.
(d) Zhou, Y.; Khan, R.; Fan, B.; Xu, L. *Synthesis* **2019**, 51, 2491.
(e) Gu, G. X.; Hu, Y.; Liu, S. D.; Dong, X. Q.; Zhang, X. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, 40, 997 (in Chinese).
(古国贤, 胡杨, 刘绍东, 董秀琴, 张绪穆, 有机化学, **2020**, 40, 997.)
(f) Huang, W. B.; Qiu, L. Q.; Ren, F. Y.; He, L. N. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, 41, 3914 (in Chinese).
(黄文斌, 邱丽琪, 任方煜, 何良年, 有机化学, **2021**, 41, 3914.)
- [11] Fang, X. L.; Duan, N.; Zhang, M.; Zhang, C. Y.; Liu, R.; Zhu, H. P. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, 39, 1450 (in Chinese).
(方霄龙, 段宁, 章敏, 张春燕, 刘睿, 朱红平, 有机化学, **2019**, 39, 1450.)
- [12] (a) Fang, X.; Zhang, C.; Chen, J.; Zhu, H.; Yuan, Y. *RSC Adv.* **2016**, 6, 45512.
(b) Fang, X.; Sun, M.; Zheng, J.; Li, B.; Ye, L.; Wang, X.; Cao, Z.; Zhu, H.; Yuan, Y. *Sci. Rep.* **2017**, 7, 3961.
(c) Fang, X.; Li, B.; Zheng, J.; Wang, X.; Zhu, H.; Yuan, Y. *Dalton Trans.* **2019**, 48, 2290.
(d) Fang, X. L.; Duan, N.; Zhang, M.; Li, B. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, 40, 2692 (in Chinese).
(方霄龙, 段宁, 章敏, 李斌, 有机化学, **2020**, 40, 2692.)
- [13] (a) Grey, R. A.; Pez, G. P.; Wallo, A. J. *Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7536.
(b) Balaraman, E.; Fogler, E.; Milstein, D. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 1111.
- [14] (a) Abdur-Rashid, K.; Guo, R.; Lough, A. J.; Morris, R. H.; Song, D. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 571.
(b) Saudan, L. A.; Saudan, C. M.; Debieux, C.; Wyss, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 7473.
(c) Jia, W.; Chen, X.; Guo, R.; Sui-Seng, C.; Amoroso, D.; Lough, A. J.; Abdur-Rashid, K. *Dalton Trans.* **2009**, 8301.
- [15] Lv, Z. G.; Wang, H. S.; Guo, Z. M.; Ge, X. P. *J. Mol. Catal.* **2010**, 32, 417 (in Chinese).
(吕志果, 王恒生, 郭振美, 葛晓萍, 分子催化, **2010**, 32, 417.)
- [16] (a) Han, Z.; Rong, L.; Wu, J.; Zhang, L.; Wang, Z.; Ding, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 13041.
(b) Tan, X.; Wang, Y.; Liu, Y.; Wang, F.; Shi, L.; Lee, K.-H.; Lin, Z.; Lv, H.; Zhang, X. *Org. Lett.* **2015**, 17, 454.
- [17] (a) Herd, O.; Heßler, A.; Hingst, M.; Tepper, M.; Stelzer, O. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 522, 69.
(b) Gao, J. X.; Wan, H. L.; Kwok, W. W.; Tse, M. C.; Wong, W. T. *Polyhedron* **1996**, 15, 1241.
(c) Hingst, M.; Tepper, M.; Stelzer, O. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1998, 73.
(d) Habtemariam, A.; Watchman, B.; Potter, B. S.; Palmer, R.; Parsons, S.; Parkin, A.; Sadler, P. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1306.
(e) Ossola, F.; Tisato, F.; Refosco, F. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 330, 17.
(f) Wang, H. Y.; Jin, G. X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005, 1665.
(g) Wang, D.; Li, S.; Liu, X.; Gao, W.; Cui, D. *Organometallics* **2008**, 27, 6531.

(Zhao, C.)