

氢甲酰化反应过渡金属络合催化剂有机膦配体调变效应的理论研究

雷 鸣 冯文林 李顺来 徐振峰

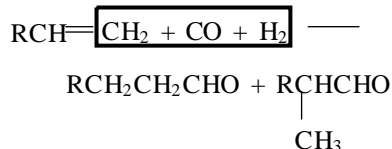
(北京化工大学应用化学系, 北京 100029)

摘 要: 应用量子化学半经验 PM3 计算方法, 对十几种不同结构的有机膦配体结构做了计算, 研究了有机膦配体的磷原子的电荷, 分析了有机膦配体对中心金属原子的作用原理, 提出了一种用于各种改性膦配体对金属有机催化剂催化活性与选择性影响大小的估算方法。计算结果表明, (1) 有机膦配体上用于配位的磷原子电子电荷越大, 配体的授电子能力越弱, 与中心金属原子形成的配位化合物对氢甲酰化反应活性越高; (2) 有机膦配体的三个取代基所形成的截面面积是在氢甲酰化催化反应中影响同一类催化剂选择性的一个重要因素, 有机膦配体三个取代基所形成的截面面积 S 越大, 反应的选择性就越好; (3) 结合氢甲酰化催化反应速率常数 k 值和线性率 n 值, 对磷原子电荷 Q 值和 S 面积作了回归分析, 由回归方程可知, 有机膦配体并不是单独地以电子效应或立体效应来影响有机金属络合物的活性和选择性的, 两者是协同作用的。

关键词: 有机膦配体; 氢甲酰化; PM3 方法

中图分类号: O 643. 3

氢甲酰化反应是一重要的均相催化反应, 它是烯烃与 H_2 -CO 合成气在过渡金属配合物催化剂作用下生成醛的均相催化反应过程:



在石油化工均相催化体系中占有相当重要的地位。60 年代初, Slaugh 和 Mullineaux 在壳牌石油公司加州实验室发现了用叔膦配体修饰的羰基钴催化剂, 其稳定性、反应选择性都有较大的提高, 这是对沿用了二三十年的未修饰的羰基钴催化体系的一次重大突破^[1,2]。1975 年, 联碳公司与动力煤气公司及约翰-戴维公司合作, 使用 Wilkinson 催化剂^[3] $RhCl(PPh_3)_3$ 为活性组分前体, $HRh(CO)(PPh_3)_3$ 为活性物, 由于催化剂前体及活性物在常温常压下均是稳定的, 活性又比钴催化剂高 102 ~ 103 倍, 创造了氢甲酰化反应的低压操作 (1.8 MPa) 过程, 开发了新的氢甲酰化历程。在工业均相氢甲酰化反应中, 一共经历了三代过渡金属配合物均相催化剂的开发历程: 以 $Co_2(CO)_8$ 为活性组分前体的羰基钴催化

剂^[4]; 以带叔膦配位体的 $Co_2(CO)_6(PR_3)_2$ 为活性组分前体的改性羰基钴催化剂^[1,2]; 以 Wilkinson 催化剂 $RhCl(PPh_3)_3$ 等为活性组分前体的铑膦催化剂^[3]。随着这三代催化剂的开发应用, 氢甲酰化反应的操作参数 (温度、压力) 有了明显的降低, 而催化性能则有很大的提高。虽然有机膦配体对氢甲酰化反应有抑制作用, 却提高了反应产物的选择性。在有机膦配体改性的羰基钴 $Co_2(CO)_6(PR_3)_2$ 和铑膦催化剂 $RhCl(CO)(PR_3)_3$ 的研究发现, 不同的有机膦配体组成的催化剂具有不同的氢甲酰化活性和选择性。本文用量子化学半经验 PM3 计算方法计算了十几种膦配体上的磷原子的电荷, 讨论电子效应与改性催化剂的催化活性的关系; 同时用一种新的立体效应模型讨论立体效应对选择性的影响; 提出了一种用于估算各种改性膦配体对金属有机催化剂活性与选择性影响大小的方法。

1 计算方法

本文用 Gaussian 94 程序^[5], 在 LANL2DZ 基组^[6]下分别优化氢甲酰化羰基钴催化活性中间体 $HCo(CO)_3$ 和改性羰基钴催化活性中间体 $HCo(PH_3)(CO)_2$ 的稳定结构, 研究了有机膦配体对过渡金属络合物催化剂电子效应的影响。采用

收稿日期: 1999-10-20

第一作者: 男, 1972 年生, 博士生

PM3^[7]半经验计算方法,优化得到了十几种有机膦的稳定几何构型,得到了膦配体中磷原子的电荷。

2 结果与讨论

本文在 LANL2DZ 基组下分别优化氢甲酰化羰基钴催化活性中间体 $\text{HCo}(\text{CO})_3$ 和改性羰基钴催化活性中间体 $\text{HCo}(\text{PH}_3)(\text{CO})_2$ 的稳定结构,得到: $\text{HCo}(\text{CO})_3$ 的 $\text{Co}-\text{H}$ 键级为 0.403 7, $\text{Co}-\text{CO}$ 键级为 0.137 1; $\text{HCo}(\text{PH}_3)(\text{CO})_2$ 的 $\text{Co}-\text{H}$ 键级为 0.384 5, $\text{Co}-\text{CO}$ 键级为 0.153 4,即 $\text{Co}-\text{H}$ 键较前者减弱了,而 $\text{Co}-\text{CO}$ 键有所增强。与羰基配体相比,叔膦配体是较强的 电子授体,弱的 电子受体。有机膦配体的配位大大增强了中心金属原子的电子密度,并通过 $\text{d}-\pi^*$ 键反馈给其它的羰基配体,加强了金属原子对羰基的络合能力,使整个分子的稳定性增加了;中心金属原子增加的电子传递给了与之配位的氢, $\text{M}-\text{H}$ 键减弱了。这与对有机膦配体对过渡金属络合物催化剂的电子效应的影响的解释,结果是一致的。

2.1 磷原子 Q 值与氢甲酰化反应活性的关系

在 Reau 等实验工作的基础上^[8],本文用 PM3

半经验计算方法对十几种有机膦配体进行了理论计算,优化了它们的稳定构型,得到了膦配体上的磷原子的电荷 Q 值(如表 1 所示),并以此作为有机膦配体的电子效应大小的量度。为了表示有机膦配体电子效应的影响程度, Tolman^[9]发现,在过渡金属上的羰基的红外振动频率 f (Tolman 电子参数) 值,随着配合物中其它配体的性质和数量的改变而改变。配位物 $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ (L 为有机膦配体) 在红外光谱中有非常尖锐的谱带 A1,且 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 和 L 作用生成 $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ 非常迅速。所以 Tolman 选用 A1 谱带频率作为三价叔膦的电子授受性的强弱。Tucci^[10]分析了它与改性羰基钴催化氢甲酰化反应活性的关系,发现 Tolman f 值与反应速率有一定的正比关系。本文用计算方法研究膦配体上的磷原子的 Q 值,与膦配体的碱性 PK_a 值以及其相应的 Tolman 电子参数 f 值呈一定的顺变关系: Q 值越大, PK_a 值越小(如图 1(a)), Tolman 电子参数值越大(如图 1(b))。也可看出,磷原子的 Q 值与氢甲酰化反应活性相关:磷原子的电子 Q 值越大,氢甲酰化转化速率常数 k 值越大(图 1(c))。

表 1 PR_3 性质,计算结果及 $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PR}_3)_2$ 为催化剂前体的 1-己烯氢甲酰化反应速率

Table 1 Some PR_3 properties, rate constants and calculation results for hydrofomylation catalyzed by $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PR}_3)_2$

膦配体	Q/C	$S \times 10^{20}/\text{m}^2$	pK_a 值 ^[9]	f/Hz	$^{[9]}/(^{\circ})$	实验值		计算值	
						$k_1 \times 10^{-3}/\text{min}^{-1}$	$n^{[8]}/\%$	$k_2 \times 10^{-3}/\text{min}^{-1}$	$n/\%$
$(i-\text{Pr})_3\text{P}$	0.451 07	4.113 1	9.4	2 059.2	160	2.8	85	2.794	85.24
Et_3P	0.519 27	3.679 4	8.7	2 061.7	132	2.7	89.6	2.920	91.42
$(n-\text{Pr})_3\text{P}$	0.527 28	3.681 6	8.6	2 060.9	132	3.1	89.5	3.059	90.41
$(n-\text{Bu})_3\text{P}$	0.527 6	3.682 4	8.4	2 060.3	132	3.3	89.6	3.066	90.35
$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}$	0.534 2	3.682 4	-	-	-	-	-	3.179	89.60
Et_2PPh	0.646 34	3.667 5	6.3	2 063.7	136	5.5	84.6	5.462	79.41
EtPPh_2	0.785 09	3.663 2	4.9	2 066.7	140	8.8	71.7	9.54	69.89
Me_2PPh	0.711 12	3.604 9	6.5	2 065.3	-	-	-	6.796	76.43
MePPh_2	0.801 66	3.628 8	4.57	2 067.0	-	-	-	9.828	69.89
PPh_3	0.893 27	3.623 7	2.73	2 068.9	145	14.1	62.4	13.388	65.27
$\text{P}(\text{OPh})_3$	1.310 78	2.945 4	-2.0	2 086.1	-	-	-	20.676	68.46

$t = 160$, $p = 7.0 \text{ MPa}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 1.2/1$

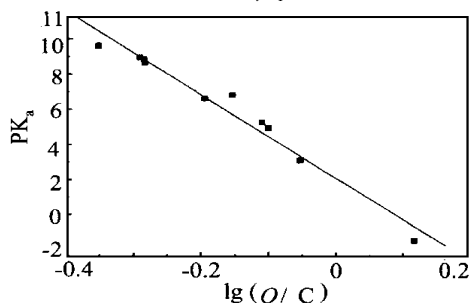
2.2 取代基所形成的截面面积 S 与氢甲酰化催化反应选择性的关系

有机膦配体的三个取代基所形成的 S (如图 2) 是烯烃氢甲酰化催化反应中影响催化剂选择性的一个重要的因素,在同一类催化剂催化反应中直接影响反应产物正异构结构的是与磷原子成键的三个原

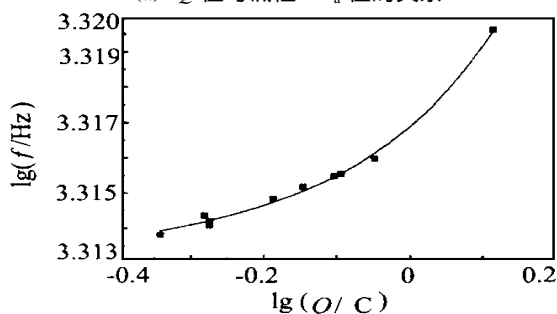
子形成的 S ,图 2 中 S 为配位后的面积。由表 1 可见, S 值越大,选择性就越高(图 3)。有机膦配体是不等性 sp^3 杂化四面体构型,比直线构型羰基配体大,产生的立体效应提高了反应的选择性。Tolman^[9]用不同膦配体与中心金属原子 M 形成的锥角 来表示其对催化反应立体效应的大小(图 2),

角的计算公式如下 ($\frac{i}{2}$ 为单个有机磷配体与 M—P 配位键的夹角):

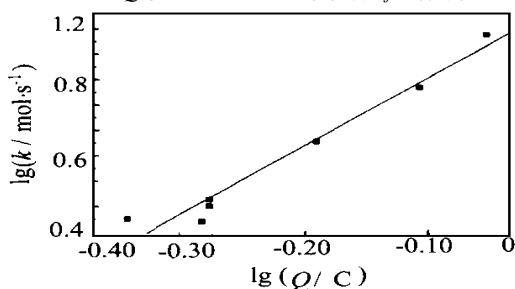
$$= \frac{2}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{i}{2}$$



(a) Q 值与碱性 PK_a 值的关系



(b) Q 值与 Tolman 电子参数 f 的关系



(c) Q 值与氢甲酰化反应 k 的关系

图 1 Q 值与碱性 PK_a 值、Tolman 电子参数 f 值和氢甲酰化反应 k 的关系

Fig. 1 The relationship between P atom charge (Q) and factors such as Tolman electronic parameters (f), basicity (pK_a), and rate constants (k)

角越大,有机磷配体的立体效应越显著。由于在催化反应过程中,与金属中心原子成键的有机磷配体与反应分子发生有效作用的是与磷原子键连的三个取代基的立体效应,所以本文提出用与磷原子成键的三个原子形成的 S (由优化的有机磷稳定几何构型中得到) 用于估算各种磷配体改性对金属有机催化剂选择性的影响大小。

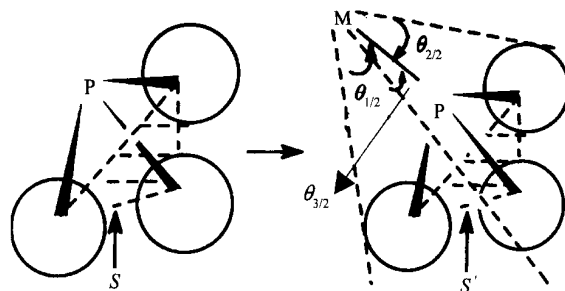


图 2 磷配体 S 和圆锥角

Fig. 2 The cone angles (θ) and the area (S) of three substituents bonding with P atom in phosphorus ligands

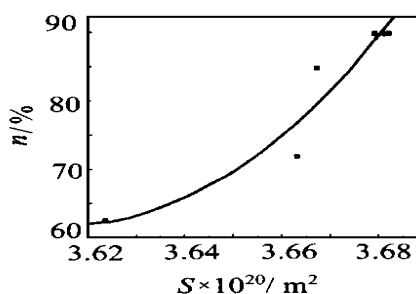


图 3 S 与催化剂选择性的关系

Fig. 3 The selectivity (n) versus the area (S) of three substituents bonding with P atom in phosphorus ligands

2.3 回归分析

本文用磷原子 Q 值和三取代基 S , 进一步探讨了有机磷配体的电子效应与立体效应的协同作用, 结合表 1 中的 k 和 n , 对磷原子 Q 值和三取代基截面面积 S 作了回归分析, 结果如表 1 计算值所示。

$$\ln k = -1.2844 + 2.8988 \ln Q + 3.2667 \ln S \quad (1)$$

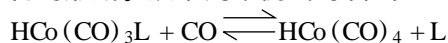
$$R = 0.996, \text{ 偏差 } s = 0.0240$$

$$\ln n = 5.9927 - 0.6652 \ln Q - 1.4686 \ln S \quad (2)$$

$$R = 0.968, s = 0.0211$$

在方程(1)中, $\ln Q$ 和 $\ln S$ 对 $\ln k$ 的偏相关系数都是 0.999, 复相关系数 R 是 0.996; 在方程(2)中 $\ln Q$ 和 $\ln S$ 对 $\ln n$ 的偏相关系数是 0.996 和 0.999, 复相关系数 R 是 0.968。有机磷配体产生的电子效应和立体效应是影响均相改性催化剂的两个重要方面, 关于有机磷配体的电子效应和立体效应对催化反应的影响, Reau 等^[8]认为磷配体的碱性 (PK_a 值) 即电子效应与改性催化剂催化活性 (反应速率的对数) 成正比, 而与合成产物的正异构比无关。大多数研究者认为正构产物的选择性主要是由于磷配体的电子效应与立体效应共同作用的结果, 因为大的立体位阻和 Co—H 键的极化都有利于正

构产物的形成。从下列平衡式可看出:



如果配体的碱性弱,则平衡右移,产物的正异构比变化不大;但随磷配体碱性的增加,平衡左移,产物的正异构比即立体效应的影响也相应增加。也就是说,电子效应与立体效应是协同作用的。

由上述(1)(2)两个构效方程可知,有机磷配体并不是单独地以电子效应和立体效应来影响有机金属络合物的活性和选择性的,两者是协同作用的。另一方面,在考虑同一类型有机磷配体(具有类似结构特征)改性催化剂的活性和选择性时,也可将有机磷配体的电子效应和立体效应分开来研究(图4),筛选理想的有机磷配体。

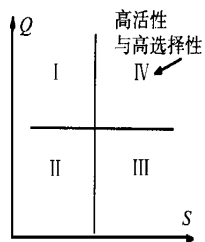


图 4 磷配体电子效应和立体效应的综合考虑示意图

Fig. 4 A coordinated analysis on electronic effect and steric effect of phosphorus ligands

致谢:北京化工大学应用化学系曹维良教授、张敬畅教授给予了有益的帮助,致以诚挚谢意。

参 考 文 献

- [1] Slaugh C H, Mullineaus R D. Hydroformylation of olefins, U S Patent 3 239 569. 1966
- [2] Slaugh C H, Mullineaus R D. Novel hydroformylation catalysts. J Organomet Chem, 1968, 13:469
- [3] Kirk O. Encyclopedia of chemical technology. 3th ed. New York: John Wiley & Sons, 1981
- [4] Roelen O. Organic carbonyl compounds such as aliphatic aldehydes: German patent 849548(193). U S Patent 2 327 066. 1968
- [5] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 94. Pittsburgh PA: Gaussian Inc, 1995
- [6] Jeffrey P, Wadt W R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations: Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. J Chem Phys, 1995, 82: 270 ~ 283
- [7] Stewart James J P, Optimization of parameters for semiempirical methods. J Comp Chem, 1989, 10(2): 209
- [8] Reau R, Muller F J. Phospholes as ligands for rhodium systems in homogeneously-catalysed hydroformylation reactions. J Mol Catal, 1989, 53:219
- [9] Tolman C A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysts. Chem Rev, 1977, 77: 313
- [10] Tucci E R. Hydroformylating terminal olefins: Influence of organophosphine ligands. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1970, 9: 516

A theoretical study on electronic and steric effects of phosphorus ligands in homogeneous catalysts

LEI Ming FENG Wen-Lin LI Shun-lai XU Zhen-Feng

(Department of Applied Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A semi-empirical molecular orbital calculation, PM3 method has been employed to study the relation between the charge of P atom in phosphorus ligands and the activity of homogeneous catalysts related to hydroformylation, and also to study the relation between the area *S* of three substituents bonding with P atom in phosphorus ligands and the selectivity of catalysts related to hydroformylation. The results indicate that, for the catalysts modified by phosphorus ligands which have similar structural characters, the P atom charge *Q* and the area *S* have a good linear relationship with the activity and selectivity of homogeneous catalysts related to hydroformylation, respectively. Here a reasonable method to predict the activity and selectivity of homogeneous catalysts modified by phosphorus ligands by means of quantum chemistry calculation is provided.

Key words: phosphorus ligand; hydroformylation; PM3