

# 三间磺酸钠三苯基膦乙酰丙酮羰基铑的合成及其催化性能研究

冯 中<sup>1,3</sup>, 王润泽<sup>1,4</sup>, 孟凡强<sup>1,2,3\*</sup>, 许明明<sup>1</sup>, 朱 江<sup>1</sup>, 李 建<sup>1,2,3</sup>, 刘桂华<sup>1</sup>, 戴云生<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 贵研化学材料(云南)有限公司, 云南 昆明 650503; 2. 云南贵金属实验室有限公司, 云南 昆明 650106;  
3. 昆明贵金属研究所稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南 昆明 650106;  
4. 云南大学化学科学与工程学院, 云南 昆明 650091)

**摘要:**采用乙酰丙酮二羰基铑作为金属前体,三间磺酸钠三苯基膦为配体合成了三间磺酸钠三苯基膦乙酰丙酮羰基铑。通过优化反应溶剂以及重结晶用溶剂,单批次合成产物 148.70 g,收率 93%。利用 FT-IR、NMR 和元素分析等表征手段对产物进行表征,表明产品纯度符合要求。优化的合成方法在提升产物收率及纯度的同时减少了溶剂的使用量,适用于大规模合成生产。经催化丙烯氢甲酰化测试表明,所合成的产品与常用工业催化剂三(三间磺酸钠三苯基膦)羰基氢化铑活性近似,适合作为催化剂应用于氢甲酰化第四代催化工艺。

**关键词:**三间磺酸钠三苯基膦;乙酰丙酮二羰基铑;三间磺酸钠三苯基膦乙酰丙酮羰基铑;氢甲酰化  
**中图分类号:**TH3 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-4320(2025)S1-0157-04  
**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.029

## Synthesis of Rh(acac)(CO)(TPPTS) and study of its catalytic performance

FENG Zhong<sup>1,3</sup>, WANG Run-ze<sup>1,4</sup>, MENG Fan-qiang<sup>1,2,3\*</sup>, XU Ming-ming<sup>1</sup>,  
ZHU Jiang<sup>1</sup>, LI Jian<sup>1,2,3</sup>, LIU Gui-hua<sup>1</sup>, DAI Yun-sheng<sup>1,2,3\*</sup>

(1.Sino-Platinum Metals Chemical (Yunnan) Co., Ltd., Kunming 650503, China; 2.Yunnan Precious Metals Laboratory Co., Ltd., Kunming 650106, China; 3.State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Rare and Precious Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China; 4.School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China)

**Abstract:** Rh(acac)(CO)(TPPTS) is synthesized via using (acetylacetonato) dicarbonylrhodium as the metal precursor and sodium 3,3',3"-phosphanetriyltribenzenesulfonate (TPPTS) as the ligand. Through optimizing the solvents for reaction and recrystallization, 148.70 g of product is prepared in one batch, with a yield of 93%. The prepared product is characterized by means of FT-IR, NMR and elemental analysis, showing that the purity of the product meets the requirement. The synthesis method optimized in this study improves the yield and purity of the product while reduces the usage of solvent, which is suitable for large-scale production. The prepared Rh(acac)(CO)(TPPTS) is served for propylene hydroformylation, exhibiting a comparable catalytic activity to that of HRh(CO)(TPPTS)<sub>3</sub>, a commonly used industrial catalyst, suggesting Rh(acac)(CO)(TPPTS) a suitable catalyst for two-phase hydroformylation.

**Key words:** sodium 3,3',3"-phosphanetriyltribenzenesulfonate; (acetylacetonato) dicarbonylrhodium; carbonyl (acetylacetonato) (trisodium tris(3-sulfophenyl) phosphine) rhodium; hydroformylation

在氢甲酰化反应中,水溶性铑催化剂利用水溶性配体的配位作用,可将金属固定在水相中,反应后产物通过简单的相分离实现与催化体系分离。该催化剂是氢甲酰化工业上的第四代催化剂,由 Ruhrchemie 和 Rhone-Poulenc 公司于 20 世纪 80 年代开发并实现工业化<sup>[1-4]</sup>。水溶性铑催化剂催化氢甲酰化的工艺亦称为 Ruhrchemie/Rhone-Poulenc 工艺,主要适用于乙烯、丙烯和丁烯等低碳烯烃的氢甲酰化。与传统的氢甲酰化催化剂相比,水溶性铑催

化剂采用水-油两相催化反应,具有工艺能耗低、产物与催化剂分离简单和线性高选择性等优点<sup>[5-11]</sup>。目前工业上应用最广泛的水溶性氢甲酰化催化剂是三(三间磺酸钠三苯基膦)羰基氢化铑[HRh(CO)(TPPTS)<sub>3</sub>],但该催化剂存在合成步骤复杂、在空气中不稳定等问题<sup>[12-13]</sup>。

相较于 HRh(CO)(TPPTS)<sub>3</sub>,三间磺酸钠三苯基膦乙酰丙酮羰基铑[Rh(acac)(CO)(TPPTS)]有更好的稳定性以及更短的合成路线。该配合物一

收稿日期:2024-05-13;修回日期:2024-11-18

基金项目:云南贵金属实验室科技计划项目(YPML-2023050221, YPML-2023050220)

作者简介:冯中(1999-),男,硕士生,研究方向为工业催化,3250632589@qq.com;孟凡强(1990-),男,博士,助理研究员,研究方向为贵金属材料化学,通讯联系人,mf1306@163.com;戴云生(1981-),男,博士,研究员,研究方向为贵金属化学与催化,通讯联系人,daiys@ipm.com.cn。

般使用等摩尔量的金属前体乙酰丙酮二羧基铑  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$  和配体 TPPTS 在甲醇中反应合成,并通过加入乙醚重结晶分离获得。但在以往的合成方法中,存在需要使用大量溶剂(每合成 1 g 产品消耗 35 mL 甲醇)、收率低(76%)等问题,并不适合大规模合成<sup>[14]</sup>。此外,该催化剂的催化氢甲酰化相关活性未见诸报道,其能否替代  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ ,有待评估。

本研究对  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{TPPTS})$  合成反应进行了优化,旨在减少溶剂使用量的同时,缩短反应周期,使新的合成方法具备大规模生产的潜力。通过 FT-IR、NMR 和元素分析等手段鉴定了产品纯度。最后通过对该产品催化丙烯的氢甲酰化活性进行考察,评估了  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{TPPTS})$  替代  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$  应用于氢甲酰化生产的可能性。

## 1 原料与仪器

### 1.1 实验原料

$\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  [99%, 贵研化学材料(云南)有限公司]; 三间磺酸钠三苯基膦 (TPPTS, HPLC, 云南苏理生物医药科技有限公司); 去离子水; 乙醇 (EtOH)、甲醇 (MeOH), AR, 云南景锐科技有限公司; 乙醚  $[\text{Et}_2\text{O}]$ , AR, 重庆川东化工(集团)有限公司; 四氢呋喃 (THF, HPLC, 国药集团化学试剂有限公司); 丙烯标准三元气体 ( $\text{C}_3\text{H}_6:\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1:1$ , 99.9%, 昆明鹏翼达气体有限公司)。  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$  的合成参考文献<sup>[13]</sup>。

### 1.2 实验仪器

力辰集热式磁力搅拌器; 博迅 BX-1 旋转式真空泵; Bruker AVANCE III 500 MHz 核磁共振波谱仪(以氘代甲醇为溶剂); Thermo Fisher Scientific Nicolet iS20 傅里叶变换红外光谱仪(以 KBr 压片法进行); 福立 GC9790plus 气相色谱仪; METTLER-TOLEDO PL303 电子天平; 莱北仪器 BE100 高温高压反应釜。  $^1\text{H}$ NMR、 $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR 以及元素分析均委托第三方中科院昆明植物研究所进行检测。

## 2 实验方法

### 2.1 合成路线

三间磺酸钠三苯基膦乙酰丙酮羧基铑的合成路线如下:



### 2.2 合成过程

氮气条件下将等摩尔量的  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  和

TPPTS 置于烧瓶中,加入乙醇和水搅拌,待反应完全向溶液中加入无水乙醚和四氢呋喃搅拌静置后,氮气下进行过滤。经真空干燥后最终得到黄色目标产物。

### 2.3 催化剂评价

催化剂评价在 500 mL 高压反应釜中进行。首先称量一定量的催化剂、TPPTS 置于反应釜中,用丙烯标准三元气体置换 3 次。随后加入一定量的水和内标,充入一定压力的丙烯标准三元气体。设定加热温度和时间,加热、搅拌。反应结束后使用冰水浴对反应釜降温,随后取样分析。

### 2.4 反应液分析

利用福立 GC9790plus 色谱仪和标准样品对各关键组分进行定性和定量分析测试。色谱柱 ( $\phi$  0.53 mm×30 m), 检测器为 FID, 进样口温度为 210℃, 检测器温度为 250℃, 分流比为 30:1, 程序升温范围 40~250℃, 升温速率 15℃/min, 检测温度 250℃, 保持 3 min。

## 3 结果与讨论

### 3.1 合成反应条件筛选

合成反应条件的筛选采用  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  (0.516 g, 2.000 mmol) 和 TPPTS (1.137 g, 2.000 mmol) 在溶剂中反应 45 min 为标准条件,并在反应后采用乙醚 (20 mL) 进行重结晶,筛选结果见表 1。为了减少溶剂使用、提高合成效率,研究首先考察了溶剂对产品收率的影响,分别测试了用甲醇/水、乙醇/水、四氢呋喃/水、水作为溶剂时的反应收率。其中,采用乙醇和水的组合表现最好(收率为 80%)。对乙醇和水的用量和比例进一步优化,发现在上述底物条件下 16 mL 乙醇和 4 mL 水的溶剂组合最佳,  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{TPPTS})$  收率达到 85%。进一步对

表 1 溶剂对合成反应的影响

序号	溶剂/mL	H <sub>2</sub> O/mL	收率/%
1	MeOH/48	4	77
2	EtOH/48	4	80
3	THF/48	4	37
4	—	4	31
5	EtOH/48	2	79
6	EtOH/48	6	78
7	EtOH/32	4	81
8	EtOH/16	4	85
9	EtOH/8	4	69
10 <sup>①</sup>	EtOH/16	4	84
11 <sup>②</sup>	EtOH/16	4	85

注:①反应时间 30 min;②反应时间 120 min。

反应时间进行了考察,发现缩短反应时间会造成收率以及产品纯度的下降,当延长反应时间至 120 min 时收率不变,因此确定该条件下的一般反应时间为 45 min。

### 3.2 分离溶剂对收率的影响

考察后处理过程中分离所用溶剂对收率的影响。在前述实验条件下单纯使用乙醚对产品进行重结晶时收率不超过 85%,因此本研究通过引入四氢呋喃与乙醚共同组成重结晶的非极性相以提高产品收率,实验结果如表 2 所示。研究发现,增加四氢呋喃用量时,收率上升,并在加入乙醚 20 mL、四氢呋喃 15 mL 时 Rh(acac)(CO)(TPPTS) 收率达到最大(93%)。进一步提升四氢呋喃的比例,产品收率降低。减少乙醚用量会导致收率大幅下降。因此,在前述底物条件下,优选乙醚 20 mL、四氢呋喃 15 mL 作为分离溶剂。

表 2 不同四氢呋喃和无水乙醚用量对收率的影响

乙醚/mL	四氢呋喃/mL	收率/%
20	0	84
20	5	86
20	15	93
20	20	90
10	15	78
0	15	26

基于以上筛选研究,确定在投入金属前体 Rh(CO)<sub>2</sub>(acac)(0.516 g, 2.000 mmol) 和配体 TPPTS(1.137 g, 2.000 mmol) 的规模下,以初始溶剂乙醇 16 mL、水 4 mL,反应时间 45 min,使用乙醚 20 mL、四氢呋喃 15 mL 进行重结晶为最佳条件,Rh(acac)(CO)(TPPTS) 收率为 93%。在前述优化条件下将底物放大 100 倍,即使用 Rh(CO)<sub>2</sub>(acac) 51.611 g(200.000 mmol)、TPPTS 113.679 g(200.000 mmol) 在乙醇 1.6 L、水 0.4 L 中反应 45 min,并在反应后加入 2.0 L 乙醚、1.5 L 四氢呋喃进行重结晶,经过滤、干燥后得到产物 Rh(acac)(CO)(TPPTS) 148.702 g,收率 93%。以上结果展示出本研究在放大生产 Rh(acac)(CO)(TPPTS) 时的潜力。

### 3.3 结构表征和纯度分析

#### 3.3.1 IR 和 NMR 表征

产品的红外光谱见图 1。Rh(acac)(CO)(TPPTS) 特征峰  $\nu_{(C=O)} = 1980 \text{ cm}^{-1}$ ,与文献报道的  $1980 \text{ cm}^{-1}$  符合<sup>[14]</sup>。

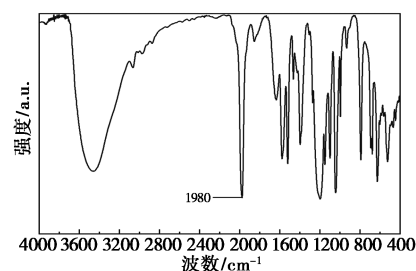


图 1 Rh(acac)(CO)(TPPTS) 红外谱图

Rh(acac)(CO)(TPPTS) 的 <sup>1</sup>H NMR 如图 2 所示。理论上配合物应该包含 7 组氢,其中 TPPTS 配体中包含 4 组氢,对应 8.37(3H)、7.96(3H)、7.64(3H)、7.51(3H);乙酰丙酮上包含 3 组氢,对应 5.49(1H)、2.04(3H)、1.67(3H)。同时,样品中还有两处峰(3.74、1.89)可归属为四氢呋喃,这应当是纯化产品时残留了四氢呋喃。经积分计算可知产品真实分子式为 Rh(acac)(CO)(TPPTS)·0.18THF。与红外光谱不同,在 Rh(acac)(CO)(TPPTS) 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图中 8.25 及 8.28 等多处有杂峰,可归属为配体 TPPTS 的氧化物(TPPTS=O),经积分对比其含量约为 1.8%(摩尔分数)。这是由于 Rh(acac)(CO)(TPPTS) 在溶液中不稳定,在测试过程中被氧化所致。

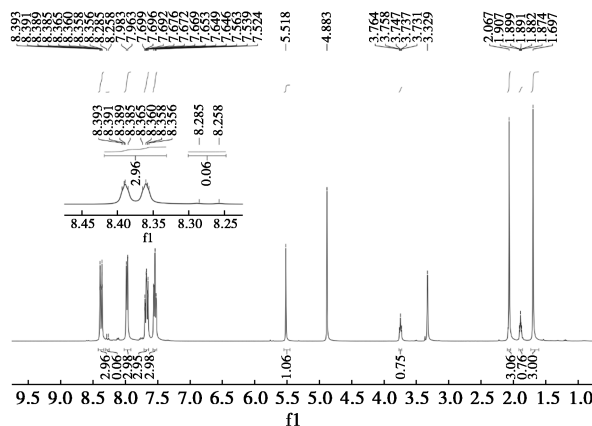


图 2 Rh(acac)(CO)(TPPTS) 的 <sup>1</sup>H NMR 图

Rh(acac)(CO)(TPPTS) 的 <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR 如图 3 所示。51.19、50.09 的双峰归属为 Rh(acac)(CO)(TPPTS) 的膦配体,与文献报道<sup>[14]</sup>(51.5, d) 符合。

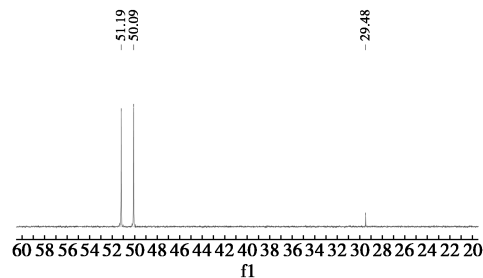


图 3 Rh(acac)(CO)(TPPTS) 的 <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR 图

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  NMR 谱图亦含有 TPPTS=O (29.5) 的吸收峰,与  $^1\text{H}$  NMR 谱图一致。

### 3.3.2 元素分析

为了进一步分析所得产物的纯度,对 4 个批次的产品样品进行了铑元素质量分数的测试分析。根据  $^1\text{H}$  NMR 分析,产品的分子式为  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{TPPTS})\cdot 0.18\text{THF}$ ,铑元素质量分数的理论值为 12.68%。4 批次分析测试得出结果分别为 12.80%、12.55%、12.81%、12.52% (表 3),与理论值最大误差不得超过 0.20%,符合产品的一般生产要求。

表 3 配合物中铑的质量分数

样品	1	2	3	4
铑质量分数/%	12.80	12.55	12.81	12.52

### 3.3.3 催化活性测试

本研究将合成的  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{TPPTS})$  作为催化剂应用到丙烯的氢甲酰化实验中,考察其对烯炔氢甲酰化反应的催化活性,数据列于表 4。与常用第四代催化剂  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$  相比,  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{TPPTS})$  催化丙烯氢甲酰化的初始 TOF 近似,并具有相近的线性选择性。进一步优化催化反应条件,该催化剂催化生成的丁醛线性比提高至 97:3,转化率达到 93%。此外采用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 对催化反应中分离出的有机相进行检测发现,有机相中铑的残存量低于 0.2%。以上结果与已知工业上的催化数据相近<sup>[1,15]</sup>,表明  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{TPPTS})$  可以作为催化剂应用于 Ruhrchemie/Rhone-Poulenc 工艺。

表 4  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{TPPTS})$  催化丙烯氢甲酰化

序号	催化剂	转化率/%	l/b	TOF/h <sup>-1</sup>
1	$\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{TPPTS})$	50	93:7	933
2	$\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$	51	94:6	960
3 <sup>①</sup>	$\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{TPPTS})$	93	97:3	566

注:水 4.0 g,  $T=120^\circ\text{C}$ ,  $P=2.0\text{ MPa}$  ( $\text{C}_3\text{H}_6/\text{CO}/\text{H}_2=1:1:1$ ),  $[\text{Rh}]=0.0018\text{ mol/L}$ ,  $P/\text{Rh}=5$ , 1 h; ①  $P/\text{Rh}=60$ , 3 h。

## 4 结论

优化了  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{TPPTS})$  的合成方法。新方法使用乙醇和水作为溶剂,并使用乙醚和四氢呋喃作为分离溶剂,使产品收率高达 93%。经 IR、核磁以及元素分析表明产品纯度良好。新方法每合成 1 g 产品仅消耗溶剂约 15 mL,较前人报道方案大幅减少了溶剂使用量,并提升了产品收率。依照新方案实现了  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{TPPTS})$  的百克级合

成,提升了产品合成方法的工业化潜力。

考察了  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{TPPTS})$  催化丙烯氢甲酰化的活性。 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{TPPTS})$  在催化实验中表现出与  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$  一致的催化效率和线性选择性。通过对催化产品的分析确定单次催化反应的铑金属损失小于 0.2%。表明  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{TPPTS})$  可以在 Ruhrchemie/Rhone-Poulenc 工艺中替代  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$  催化丙烯氢甲酰化。

## 参考文献

- [1] Cornils B, Kuntz E G. Introducing TPPTS and related ligands for industrial biphasic processes [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1995, 502(1/2): 177-186.
- [2] Bohnen H W, Cornils B. Hydroformylation of alkenes: An industrial view of the status and importance [J]. *Advances in Catalysis*, 2002, 47: 1-64.
- [3] Franke R, Selent D, Börner A. Applied hydroformylation [J]. *Chem Rev*, 2012, 112(11): 5675-5732.
- [4] Alsalahi W, Trzeciak A M. Rhodium-catalyzed hydroformylation under green conditions: Aqueous/organic biphasic, "on water", solventless and Rh nanoparticle based systems [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 430: 213732.
- [5] Kalck P, Monteil F. Use of water-soluble ligands in homogeneous catalysis [J]. *Advances in Organometallic Chemistry*, 1992, 34: 219-284.
- [6] 陈华, 刘海超, 黎耀忠, 等. 水溶性铑-膦配合物的结构及性能表征 [J]. *分子催化*, 1994, (2): 124-130.
- [7] Suss-Fink G, Meister A, Meister G. Clusters and water: Build-up of multinuclear organometallic compounds in aqueous solution [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 1995, 143: 97-111.
- [8] Joó F, Kathó Á. Recent developments in aqueous organometallic chemistry and catalysis [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1997, 116(1/2): 3-26.
- [9] Dabbawala A A, Bajaj H C, Bricout H, et al. Biphasic hydroformylation of 1-octene catalyzed by cobalt complex of trisulfonated tris (biphenyl) phosphine [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 413: 273-279.
- [10] Dong K, Sun Q, Tang Y, et al. Bio-inspired creation of heterogeneous reaction vessels via polymerization of supramolecular ion pair [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 3059.
- [11] Zhang B, Peña F D, Börner A. Hydroformylation [J]. *ChemTexts*, 2022, 8: 1-26.
- [12] Herrmann W A, Kulpe J A, Konkol W, et al. Wasserlösliche metallkomplexe und katalysatoren II. Verfahren zur reindarstellung von tris (natrium-m-sulfonatophenyl) phosphan (TPPTS) und katalyserelevanter rhodium-komplexe [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1990, 389(1): 85-101.
- [13] 李贤均, 陈华, 黎耀忠, 等. 三[三(间-磺酸盐苯基)膦]-羰基氯化铑的制备方法: CN1046533C [P]. 1998-05-27.
- [14] Pruchnik F P, Smoleński P, Wajda-Hermanowicz K. Rhodium (I) ace-tylacetato complexes with functionalized phosphines [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1998, 570(1): 63-69.
- [15] Goedheijt M S, Kamer P, Leeuwen P V. A water-soluble diphosphine ligand with a large natural bite angle for two-phase hydroformylation of alkenes [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1998, 134(1/2/3): 243-249. ■