

2-甲基-3-丁烯腈异构化催化剂研究进展

许 凯*, 李振虎, 杨 璐, 潘 蓉, 李 超, 琚裕波

(华阳集团碳基合成材料研发中心, 太原 030027)

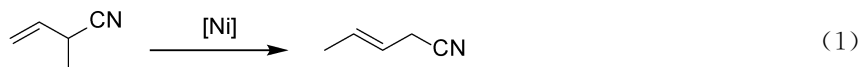
摘要:己二腈是一种重要的基础有机化工原料, 长期以来国内的己二腈合成技术受发达国家的技术垄断限制, 几乎完全依赖进口, 极大阻碍了国内尼龙 66 产业的发展。丁二烯氢氰化法是目前世界上最主要的己二腈生产工艺, 其中 2-甲基-3-丁烯腈异构化反应直接影响整个过程的经济性。本综述总结了 2-甲基-3-丁烯腈异构化配体及催化剂的研究进展, 并对催化机理、反应工艺及路易斯酸的影响进行了介绍。文末对目前催化剂存在的问题进行了阐述, 并指出了未来可能的研究思路及挑战, 希望能给国内己二腈合成产业中催化剂的技术发展提供思路。

关键词: 2-甲基-3-丁烯腈; 异构化; 磷配体; 络合物; 催化剂

己二腈是一种重要的基础有机化工品, 主要用于尼龙 66 盐的合成。目前成熟的己二腈生产工艺被少数几个发达国家所垄断, 我国的己二腈几乎完全依赖进口, 极大地限制了国内尼龙 66 产业的发展^[1]。己二腈合成工艺路线主要有: 丁二烯氢氰化法^[2]、丙烯腈电解二聚法^[3,4]、己二酸催化氨化法^[5,6]、己内酰胺降解水解法等。杜邦己二腈工艺是目前世界上最主要的己二腈生产工艺, 也是目前仅有的实现了烯烃氢氰化和均相催化的大规模工业化生产案例, 具有流程短、能耗低、产量高、经济性高的优点。该工艺通过丁二烯与氰化氢在镍磷催化剂的存在下发生加成反应生成己二腈, 一般分为三步: 一级氢氰化、异构化、二级氢氰化。其中在第一阶段丁二烯的氢氰化反应中, 会生成线性烯腈 3-戊烯腈(3PN)和含支链烯腈 2-甲基-3-丁烯腈(2M3BN), 两种产物的比例大概为 2 : 1(热力学比例为 9 : 1)。含支链烯腈无法通过后续与 HCN 的加成生产己二腈(ADN), 因此为提高整个过程的工艺经济性, 需要将副产的 2M3BN 异构化为 3PN, 这一过程需要镍催化剂的参与^[7,8]。二级氢氰化阶段中 3PN 在镍磷催化剂及路易斯酸助剂作用下先异构化为 4-戊烯腈(4PN), 随后与 HCN 反马氏加成选择性生成主产物己二腈及其他二腈产品。

1 异构化机理

异构化反应式如(1)所示。



在 2M3BN 的异构化中, 有两种普遍接受的机制(图 1): (a) 脱氢氰化和再氢氰化机制: 使用氰化 2M3BN 的实验产生氰代 3-戊烯腈(3PN-d), 在 C-2 和 C-5 处具有统计学上的氰化, 并且与脱氢氰化途径一致^[9]。(b) 通过甲基烯丙基中间机制的重排包括以下步骤: (i) 2M3BN 与镍原子通过其 C=C 键的配位, (ii) C—CN 键断裂并形成 σ -烯丙基物种(氧化加成), (iii) 异构化为 π -烯丙基物种和 σ -烯丙基形成(重排), (iv) C—CN 键耦合到 3PN 配位(还原消除)^[10]。此外, 密度泛函理论(DFT)计算也支持这种异构化始于 C—CN 键断裂(氧化加成), 然后是甲基烯丙基旋转和 C—CN 键重整(还原消除), 将 2M3BN 异构化为 3PN。

2 催化剂进展

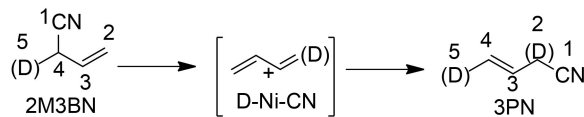
2008 年 BerttD 等^[11]以[(dippe)NiH]₂为催化剂探究了反应溶剂和温度对 2M3BN 异构化反应的影响。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.12.005

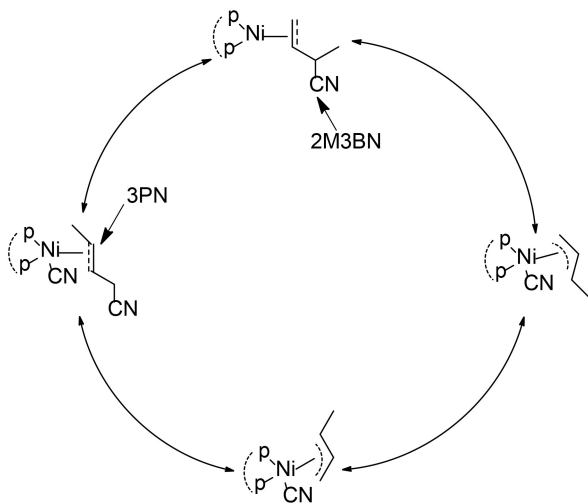
收稿: 2021-10-21; 修回: 2022-01-11;

基金项目: 山西省煤基重点科技攻关项目(MH2014-07);

* 通讯联系人: 许凯(1993-), 男, 山西运城人, 工程师, 硕士。Tel: 13777899926, E-mail: kayhsu164@163.com.



(a) 脱氢氰化和再氢氰化机制



(b) 甲基烯丙基重排机制

图 1 异构化历程图

Figure 1 Diagram of the isomerization process

响,进一步揭示了异构化反应的机理细节,实现了在异构化反应中可控的直链/支链比。实验中在不同的溶剂条件下进行异构化反应,通过气相色谱仪对反应结束后的溶液进行分析,发现当使用非极性溶剂时,反应倾向于优先生成线性的 C—CN 活化产物 3PN 和 2PN;而与之形成鲜明对比的是当使用极性溶剂时,反应倾向于优先生成带支链的 C—H 活化产物 E,Z-2M3BN。推测可能的原因是随着溶剂极性的增加,C—H 活化过渡态相对于 C—CN 过渡态更好的溶剂化,或者是由于两个反应的基态相同,反应是通过质子化途径发生。同时探究了以癸烷、DMF 为溶剂,不同温度下 2M3BN 的异构化反应,结果表明不管是极性还是非极性溶剂,温度升高均有利于线性烯腈的生成。这与先前报道^[12]的在 π -烯丙基氰化物系统中,随着温度的升高,C—C 裂解与 C—H 裂解相比在动力学上更具竞争性的规律基本一致。

Vogt 等^[13]通过对不同底物的氢氰化反应进行研究,比较清楚地认识到具有刚性骨架的含磷配体可以有效提升反应的选择性。具有强配位的 π 受体配体易形成催化惰性的 Ni-双螯合物,不适合作为异构化反应的催化配体。而具有大的空间位阻的配体可以有效抑制惰性 Ni-双螯合物副反应的发生。考虑到这一点,他们合成了一系列基于刚性氧杂蒽衍生骨架的新型双齿亚膦酸酯(图 2 所示),这类配体兼有刚性骨架、大咬合角及有限数量的可能配位模式的特点,并且骨架中的氧与金属中心可能存在有利的相互作用。随后测试了这批配体在 2M3BN 异构化至 3PN 中的催化效果,并与 4,5-双(二苯基膦基)-9,9-二甲基氧杂蒽系列配体作对比。合成的 8 种配体如下所示:

以 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 为镍源,甲苯为溶剂,90 °C 下反应 1 h,以合成的一系列双齿亚膦酸酯为配体在不同的实验条件下对合成的催化剂进行异构化催化评价(表 1),结果显示 **L2** 和 **L4** 均可实现较优的 2M3BN 转化率(97%以上),最高 3PN 收率为 72%,增加催化剂的预成型时间可以提升 2M3BN 反应转化率和 3PN 的选择性。与 Xantphos 系列双膦为配体的催化剂催化效果相比,该系列中优选的催化剂转化率及选择性均处于领先的水平。

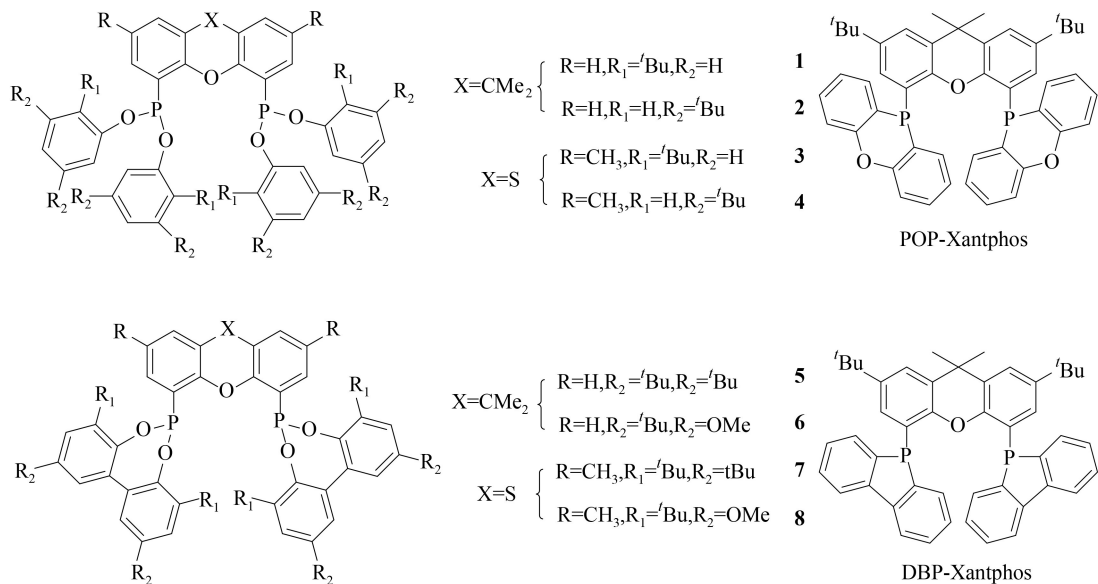


图 2 Dieter Vogt 等合成的双齿配体^[13]

Figure 2 Bidentate ligands synthesized by Dieter Vogt *et al.* ^[13]

表 1 不同配体及预成型时间对催化效果的影响

Table 1 The influence of different ligands and preforming time on the catalytic performance

Ligand	Preformation time (min)	Conversion (%)	Yield of 3PN (%)	Selectivity for 3PN (%)
1	60	15	14	92
2	60	97	72	74
2	15	97	59	61
4	60	98	55	57
4	15	98	50	51
5	15	10	9	82
5	60	36	29	79
6	15	9	8	89
6	60	34	29	85
DBP-Xantphos	0	30.6	9.9	32.5
POP-Xantphos	0	89	63.5	71.4
Xantphos	0	97.9	63.3	64.7
Xantphos	10	97.5	73.1	75

Bini 等^[14]将用于烯烃氢甲酰化的一种刚性和大咬合角的配体(图 3)用于催化丁二烯的氢氰化反应,结果显示反应 5 h 该催化剂即可实现丁二烯的完全转化,且 3PN 选择性可达到 98%,表明该络合物同时也是一种高效的异构化催化剂,于是通过异构化实验进行了验证。实验中以二噁烷为溶剂,Ni(COD)₂为金属源,控制反应条件为底物 Ni : L : S=1 : 1 : 100(摩尔比),反应温度 90 ℃,对几种不同的含磷配体进行异构化催化评价(图 4)。结果表明该络合物 L-Ni(COD)在 30 min 实现 3PN 97%的选择性,DPPF 在 60 min 后也基本实现 97%的 3PN 选择性,而另外的双齿亚磷酸酯和二磷配体合成的催化剂催化效果一般,反应 100 min 后 3PN 选择性仍低于 60%。

许多起初用于高效催化氢甲酰化的铑镍络合物催化剂配体被证明在镍催化的氢氰化反应中同样高

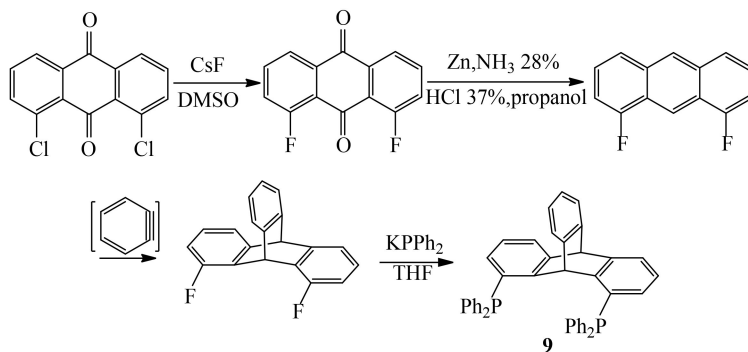


图 3 三苯基二膦配体的合成

Figure 3 Synthesis of triphenyl diphosphine ligand

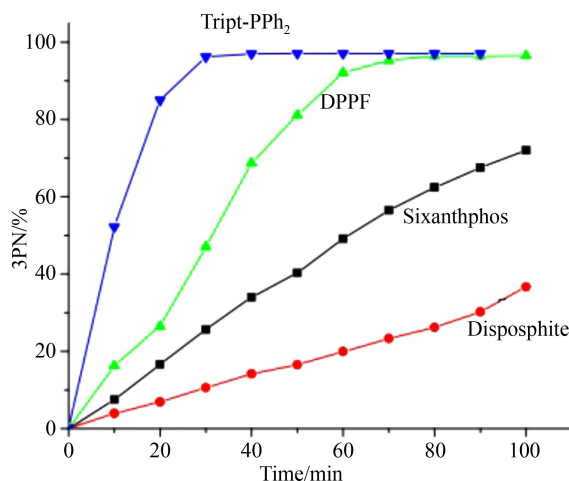
图 4 四种不同含磷配体的催化效果^[14] (2007 American Chemical Society 版权许可)

Figure 4 Catalytic performance of four different phosphorus-containing ligands (Reprinted with permission from Ref. [14]; Copyright 2007 American Chemical Society)

效^[15~20]。Hofmann 等^[21]基于 Xantphos 型配体,合成了一系列空间电子效应微调的双齿膦配体(TTP 系列,图 5),通过在 9,10-二氢蒽(类似于黄嘌呤)骨架的 9 和 10 位上引入两碳桥接合成一系列含磷配体,并将其用于 2M3BN 的异构化。该系列配体保留了 Xantphos 及其同类物的主要特征,同时可以抑制骨架反转和游离苯基基团的旋转,减少催化剂可能的构象异构体的数量,同时也有望大大简化机理分析。

研究发现以甲苯为溶剂,通过对不同的配体、催化剂用量、反应温度及反应时间进行了考察(表 2),发现最佳反应条件为温度 100 °C,在 0.2 mol% 催化剂负载量下反应 1.5 h。催化剂用量及催化活性低时,需延长异构化反应时间。通过对不同配体的催化效果进行研究,探究配体骨架结构对催化活性的影响。反应结果表明催化剂活性的下降是骨架柔性增加造成的,骨架相对刚性的三萘配体合成的催化剂具有最高的催化活性。同时在 2M3BN 异构化中 α , β -不饱和键的形成如 2-戊烯腈(2PN)或 E/Z-2-甲基-2-丁烯腈(E/Z-2M2BN)等副产物是一个棘手的问题,不仅会影响收率,并且能充当催化剂抑制剂。文献中^[22]已合成的几种其他螯合膦配体在异构化催化反应中会生成大量的副产物,例如 DBP-Xantphos (59.6% 2PN), tBu-Xantphos (27.6% 2PN), POP-Xantphos (25.1% 2PN)和 Xantphos (50.1% 2PN)。而 TTP 系列则具有较高的选择性,没有生成类似的 α , β -不饱和键异构体。因此,在与 Xantphos 相关的 9,10-二氢蒽骨架中引入桥基,极大地提高了对 3PN 的选择性,同时显著降低了所需的催化剂量(Xantphos:2.5% 催化剂)。

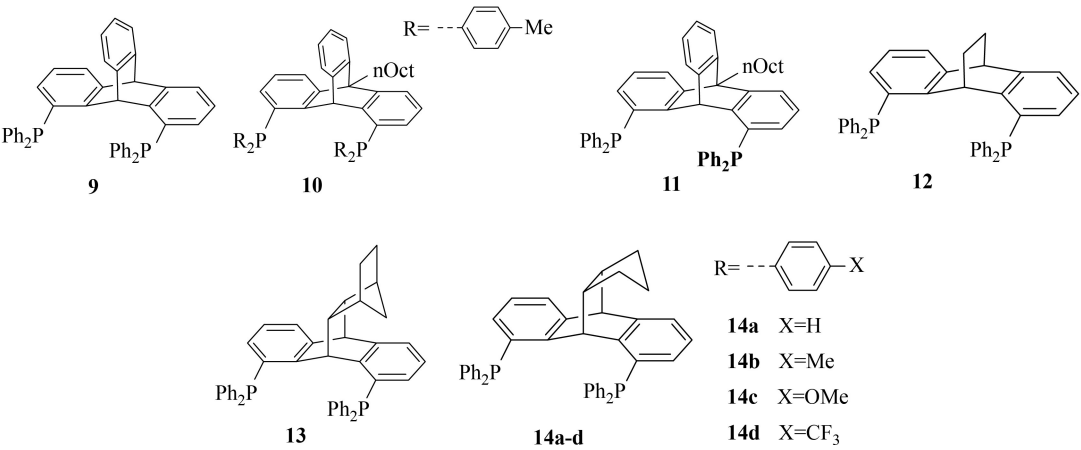


图 5 Peter Hofmann 等合成的 TTP 系列配体^[21]

Figure 5 TTP series ligands synthesized by Peter Hofmann *et al.*^[21]

表 2 Triptyphos 系列代表配体的催化效果

Table 2 The catalytic effects of Triptyphos series representative ligands

Entry	Ligand	Ni (mol%)	T (℃)	t (h)	Conv. (%)	2M3BN (%)	t3PN ^[a] (%)	c3PN ^[b] (%)
1	11	0.20	120	1.5	96.1	3.9	85.6	8.2
2	11	0.20	100	1.5	96.7	3.3	93.5	1.5
3	11	0.20	80	1.5	79.2	20.8	77.6	0.9
4	11	0.20	60	1.5	16.7	83.4	14.9	0
5	11	0.10	120	1.5	96	4	89.1	5.3
6	11	0.05	120	1.5	96	4	92.6	2.2
7	11	0.026	120	1.5	95.6	4.4	92	2.2
8	11	0.011	120	1.5	46.5	53.5	45.5	0.4
9	11	0.011	120	3.0	82.3	17.7	80.7	1
10	11	0.011	120	20	96.1	3.9	87.2	8
11	10	0.010	120	1.5	47.6	52.4	46.3	1.3
12	10	0.010	120	3.0	80	20	78.2	1.8
13	10	0.010	120	20	95.6	4.4	87.3	8.3
14	13	0.20	100	1.5	72.1	28	69	0.9
15	12	0.20	100	1.5	71.2	28.8	69.1	0.4
16	14a	0.20	100	1.5	55.6	44.4	52	1.3
17	14b	0.20	100	1.5	68	32	65.5	0.9
18	14c	0.20	100	1.5	71.7	28.3	68.9	0.6
19	14d	0.20	100	1.5	17.4	82.3	15.6	0

[a]: *trans*-3-pentenitrile; [b]: *cis*-3-pentenitrile.

此外 Hofmann 等^[23]继续开发一种以环烷烃为配体骨架的模块化系统,合成了一系列具有桥联二氢蒎骨架的新型螯合双膦酸酯配体(L15、L16,图 6)。以 Ni(COD)₂ 为镍源,合成催化剂对 2M3BN 异构化进行催化活性评价,结果显示活性较差。这可能是因为该螯合亚膦酸酯配体与镍(0)形成非常稳定的催化惰性的四面体双螯合物。防止双螯合物形成的一种有效策略是在配体结构中引入空间上需要的取代

基,从而破坏双螯合物的形成。通过对形成的络合物的详细分析发现,其 4-和 8-最适合取代的是二氧杂磷酰基基团的两个位置,因为在这些位置上的两个取代基应始终直接指向另一个配体的二氧杂磷酰基基团,从而使双螯合物的结构不稳定,在这个基础上根据骨架结构进行优化合成二代衍生物(**L17**、**L18**)。同样以 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 为镍源合成催化剂时发现以 **17** 为配体合成的络合物几乎没有活性,这可能是叔丁基基团空间位阻极大,导致单螯合物和双螯合物都非常不稳定。通过优化引入 $-\text{OCH}_3$ 取代叔丁基来减少二氧杂磷酰吡啶基 4,8-取代基的空间位阻,同时根据在膦配体合成中的经验,预计具有三交叉的亚磷酸酯骨架具有八个甲氧基,也几乎是不溶的,因此使用 9,10-环戊烷桥联的配体骨架来代替三萜骨架,并在配体的二氧杂磷酰基基团的 2 位和 10 位上引入甲基,以确保足够的溶解度,从而合成了配体 **18**。对配体 **18** 的催化效果评价实验显示该配体在异构化反应中具有较高的反应活性及选择性,在 0.2 mol% 催化剂用量,100 °C 下反应 1.5 h, *t*-3PN 占比达到 80%,反应 3 h 后, *t*-3PN 占比升至 91%。

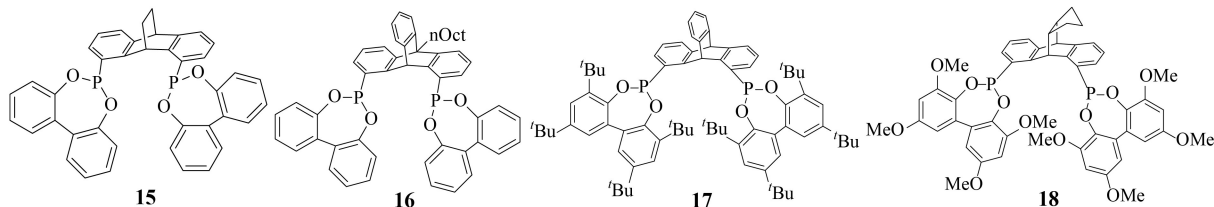


图 6 Peter Hofmann 合成的螯合双膦酸酯配体^[23]

Figure 6 Chelated bisphosphonate ligands synthesized by Peter Hofmann^[23]

Liu 等^[24]认为在 NiL_4 (**L19**, 图 7) 催化的 2M3BN 的异构化反应中,不可避免地会产生 2PN 及 2M2BN 等副产物,针对这些副产物对催化剂的催化活性及选择性的影响进行了研究。实验中通过向 90% 浓度的 2M3BN 中加入不同量的 2M2BN 及 2PN,配置了不同的 2M2BN 及 2PN 浓度梯度,设置各物料摩尔比为 $\text{NiL}_4 : \text{L} : \text{ZnCl}_2 : 2\text{M3BN} = 1 : 1 : 5 : 30$,反应温度 $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$,反应 4 h,每 1 h 取样考察 NiL_4 存在条件下 2M3BN 的转化率。结果发现 2M2BN 和 2PN 在 2M3BN 异构化反应中对 NiL_4 催化剂具有抑制作用,并且随着 2M2BN 和 2PN 浓度的提升,催化活性不断下降。因此在异构化反应中,2M2BN 和 2PN 的形成不仅降低了 3PN 的收率,而且还降低了 NiL_4 催化剂在 2M3BN 异构化中的活性,影响了该过程的反应经济性。通过实验研究和 DFT 计算发现末端中间体(2PN) NiL_2 和(2M2BN) NiL_2 的产生使镍原子脱离了异构化过程中的催化循环,降低了催化活性。研究发现可通过向 NiL_4 催化体系中添加 dppp5 (**L20**)来提高催化中间体的空间效应以防止 2PN 和 2M2BN 与催化剂结合,与单纯的 NiL_4 催化体系相比,可改善 2M3BN 的转化率(75.4% 升至 93.4%),并具有出色的 3PN 的选择性(90% 升至 98%)。

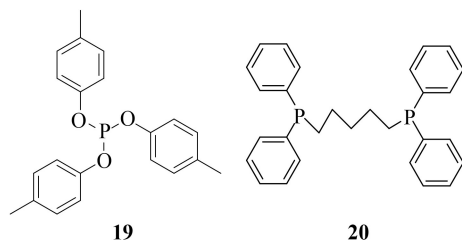


图 7 Liu 等实验所用配体^[24]

Figure 7 Ligands used in the experiment of Liu *et al.*^[24]

Liu 等^[25~27]合成了一系列二膦配体(图 8)用于 2M3BN 的异构化催化反应,以 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 为镍源,反应温度 100 °C,反应 1 h 后气相分析产物组成。结果发现使用 **L23** 获得最佳实验结果,反应 1 h 后 2M3BN 的转化率达到 93.4%,3PN 的选择性可达到 99%。**L22** 和 **L20** 在 2M3BN 异构化中的活性较低(分别为 67.5% 和 35.8% 的转化率),**L21** 和 **L24** 几乎没有催化活性。可见二膦的空间体积对异构化的

反应性和选择性具有极大的影响。这可能是由于空间效应,只有与活性镍原子结合的 **L23** 才是最有效的催化剂。

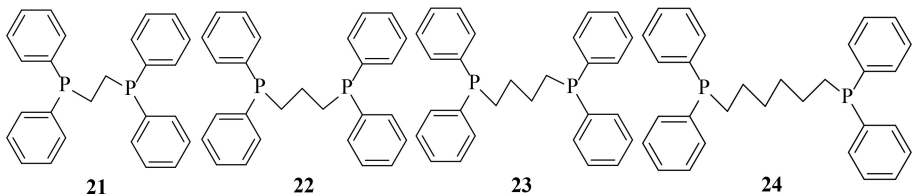


图 8 Liu 等合成的一系列二膦配体^[25~27]

Figure 8 A series of diphosphine ligands synthesized by Liu *et al.* ^[25~27]

Acosta-Ramírez 等^[28]用 Ni(COD)_2 为金属源,与一系列双-二膦基二茂铁配体(图 9)组成催化剂,对 2M3BN 进行催化异构化。其中金属 : 配体 : 底物摩尔比为 1 : 1 : 110,反应温度为 100 °C,其余条件如表 3 所示。结果表明,配体 dppf 具有最好的催化活性及 3PN 选择性,当磷原子的电子特性从 dppf (中等活性的 σ -供体/ π -受体配体)到更强的 σ -捐赠者(例如 tBuppf),系统催化活性下降。而当其中每个 P 供体原子上存在两个烷基取代基如 dipf 的情况下,失活效果甚至更加显著。一般而言,当配体上存在 σ 供体取代基时,系统的选择性也会导致 3PN 的收率降低。然而值得注意的是,在磷上含有烷基和芳基取代基的 tBuppf 配体的情况下,与 dppf 相比,线性产物的收率和选择性受到的影响均很小。

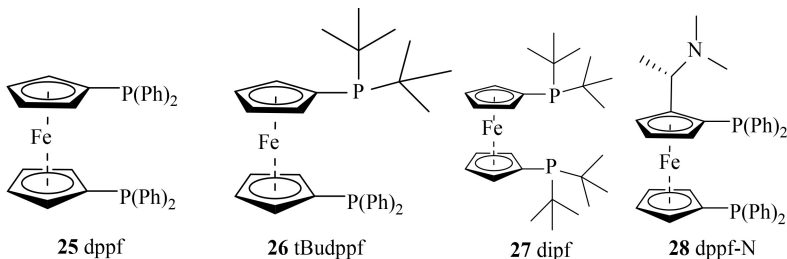


图 9 双-二膦基二茂铁配体系列

Figure 9 Bis-diphosphinoferrocene ligand series

表 3 双-二膦基二茂铁配体对催化活性的影响

Table 3 Effect of bis-diphosphinoferrocene ligands on catalytic activity

Entry	Metal source	Ligand	<i>t</i> (h)	Conversion (%)	Yield of 3PN (%)	Other nitriles (%)
1	Ni(COD) ₂	25	2.5	100	83	16
2	Ni(COD) ₂	26	2.5	7	6	1
3	Ni(COD) ₂	26	15	98	76	22
4	Ni(COD) ₂	27	2.5	0	—	—
5	Ni(COD) ₂	27	120	39	8	31
6	Ni(COD) ₂	28	2.5	0	—	—
7	Ni(COD) ₂	28	36	95	70	25

3 助催化剂进展

异构化反应中有时会加入路易斯酸作为助催化剂,Mckinney 等^[29]使用亚磷酸酯作为配体的情况下,添加路易斯酸(例如 ZnCl_2)可以加快异构化反应的进行。工业上基于亚磷酸酯配体催化的 2M3BN 异构化也通常需要路易斯酸作为助催化剂。但是,一些以二膦镍配合物作为催化剂的实验研究表明,添加路易斯酸实际上降低了催化速率。例如在 dppf/Ni 催化剂的情况下,添加 ZnCl_2 或 BEt_3 会显著降低 2M3BN 异构化反应的活性^[30]。在 Hofmann 的异构化实验研究中(表 4),设定 100 °C 下反应 1.5 h,发现

在 ZnCl_2 存在的条件下,在甲苯或二噁烷中 Ni/L11 催化的 2M3BN 转化率均处于较低的水平,保持在 10% 以下。相反以 BPh_3 为助催化剂条件下,催化活性则不受影响,可能是 BPh_3 在空间上要求过高或路易斯酸酸性不足以与 2M3BN 异构化中涉及的活性配合物充分相互作用。当使用 1,4-二噁烷代替甲苯作为溶剂时,**L12** 的催化转化率从 71.2% 增加到 96.2%。

表 4 溶剂和路易斯酸对催化活性的影响
Table 4 Effect of solvent and Lewis acid on catalytic activity

Entry	Metal source	Ligand	Additive	Solvent	Conversion (%)
1	Ni(COD)_2	11	—	toluene	95
2	Ni(COD)_2	11	0.4% BPh_3	toluene	95
3	Ni(COD)_2	11	0.4% ZnCl_2	toluene	8
4	Ni(COD)_2	11	0.4% ZnCl_2	1,4-dioxane	4.3
5	Ni(COD)_2	12	—	toluene	71.2
6	Ni(COD)_2	12	—	1,4-dioxane	96.2
7	Ni(COD)_2	12	10% Z-2M2BN	1,4-dioxane	40

Liu 等^[26] 在该实验中也对路易斯酸在异构化反应中所起的作用进行了探究。结果表明, ZnCl_2 确实降低了所有基本步骤的势垒。但是, ZnCl_2 的加入会形成一种非常稳定的 $\text{Ni}(\pi\text{-烯丙基})(\text{CN-ZnCl}_2)$ 中间体,导致异构化的有效动力学势垒从 23.7 kcal/mol (无 ZnCl_2) 增加到 24.0 kcal/mol,反应速率下降。

Alberto 等^[28] 考察了两种路易斯酸对异构化反应的影响(表 5)。实验中反应条件为底物 : 金属源 : 配体 : 路易斯酸 = 110 : 1 : 1 : 1 (摩尔比),反应温度为 100 °C,当 ZnCl_2 用作助催化剂时,与表 3 对比可以看出,这些催化体系的活性受到影响。同样,如上所述,在磷原子上带有烷基取代基的配体性能较低 (tBuppf 和 dipf),在 144 h 才能达到完全转化。dppf-N 系统催化活性有所提升,但主要产生 E-2M2BN 异构体 (3PN 收率仅有 9%)。在达到平衡时, Ni-tBuppf/ZnCl_2 系统对 3PN 的选择性优于 Ni-dppf/ZnCl_2 系统,使用 tBuppf 可获得 70% 的 3PN 收率,而仅使用 dppf 获得 54% 的 3PN 收率。

表 5 ZnCl_2 与 BEt_3 对催化活性的影响
Table 5 The influence of ZnCl_2 and BEt_3 on catalytic activity

Entry	Ligand	Additive	<i>t</i> (h)	Conversion (%)	Z-2M2BN content (%)	E-2M2BN content (%)	c-2PN content (%)	3PN content (%)	4PN content (%)
1	25	ZnCl_2	5	100	34	2	10	54	0
2	25	BEt_3	15	0	—	—	—	—	—
3	25	BEt_3	120	10	0	3	0	7	0
4	26	ZnCl_2	15	8	2	2	1	3	0
5	26	ZnCl_2	144	100	19	10	1	70	0
6	26	BEt_3	15	26	3	1	0	22	0
7	26	BEt_3	36	95	10	3	2	80	0
8	27	ZnCl_2	15	18	8	11	0	0	0
9	27	ZnCl_2	144	98	33	62	0	3	0
10	27	BEt_3	15	15	8	5	0	2	0
11	27	BEt_3	40	100	45	50	0	5	0
12	28	ZnCl_2	15	100	25	66	0	9	0
13	28	BEt_3	15	91	9	8	3	71	0
14	28	BEt_3	20	97	16	7	2	72	0

与路易斯酸 ZnCl_2 相比,使用 BEt_3 作为助催化剂通常可以提升催化系统的活性。这些系列中活性最高的是 Ni-dppf-N/BEt_3 组合,它与 Ni-dppf-N/ZnCl_2 系统催化活性相似,但是 3PN 收率大大提升。对于包含 P-供体原子(σ -供体和 σ -供体/ π -受体配体)上的两种类型的电子特性的 tBuppf 配体,使用 BEt_3 作为助催化剂可以提高其反应活性,并且 3PN 的收率可增至 80%。同样,当磷原子上仅存在烷基取代基时,有利于 E-2M2BN 的形成,并且仅获得 5% 的线性产物。

4 总结

异构化反应是影响整个丁二烯氢氰化制己二腈过程经济性的重要一步,筛选出高活性和选择性的催化剂是该反应的关键,同时该步反应不涉及剧毒的 HCN , 2M3BN 的异构化被认为是催化剂评价和机理研究的模型反应。大量的研究表明具有刚性骨架和大咬合角的 Triptyphos 系列配体具有优异的反应活性及选择性,可以实现丁二烯制 3PN“一步法”转化,有效缩短反应步骤,简化分离流程,这也是一级氰化催化剂未来的发展方向。此外对不同溶剂和路易斯酸的加入对异构化反应的影响做了探究,对于亚膦酸酯配体类催化剂,路易斯酸的加入可以加快反应速率;而对于二膦镍络合物等催化剂则具有抑制作用。总的来说,不同于剧毒的氢氰化反应,异构化反应相关研究较多,对反应机理也取得了一定的进展。但是在催化剂的合成过程中,目前使用的金属源 Ni(COD)_2 昂贵难得,针对于此可尝试使用商购高活性镍粉,其来源简单相对廉价且易于放大,对于己二腈产业化来讲可显著降低催化剂合成成本。此外,反应体系的革新、减少可能的配体水解、一级氰化“一步法”催化剂的开发及提升催化剂回收率等也是未来的一大挑战。

参考文献:

- [1] 石广雷,王文强,段继海,张自生. 化工进展, 2016, (9): 2861~2868.
- [2] 童明全, 潘蓉, 琚裕波李健, 李超, 李振虎, 李昊燃, 杨璐, 张伟, 许凯, 郭旭青, 李伟斌, 冯志武. 中国, CN111892514A. 2020-08-13.
- [3] 罗忠林. 丙烯酸酯电解二聚合成己二腈的工艺研究. 杭州: 浙江工业大学, 2015.
- [4] 王晓睿, 江晓鹏, 赵靖, 崔鹏, 施慧明, 张健. 中国, CN212152453U. 2020-03-25.
- [5] 陈恩之, 赵风轩, 张银杏, 杨建新, 王焕哲, 姜曦, 徐淑媛, 周晓燕, 李全, 刘新安, 陈发挥. 中国, CN108409606B. 2019-03-29.
- [6] 陈恩之, 赵风轩, 姜曦, 徐淑媛, 王焕哲, 张楠, 李全, 周晓燕, 孟启贵, 刘新安, 陈发挥. 中国, CN 108821997A. 2018-11-16.
- [7] 刘文, 庄大为, 杨琦武, 张媛. 中国, CN 107159308A. 2017-09-15.
- [8] 李欢, 左宜赞, 吕金昆, 王聪, 刘新伟, 杨克俭. 中国, CN110563554A. 2019-09-25.
- [9] Tolman C, Seidel W, Druliner J, Domaille P. Organometallics, 1984, 3(1): 33~38.
- [10] Chaumonnot A, Lamy F, Sabo-Eltienne S, Donnadieu B, Galland J. Organometallics, 2004, 23(14): 3363~3365.
- [11] Swartz B, Reinartz N, Brennessel W J, Garcia J, Jones J. J Am Chem Soc, 2008, 130(26): 8548~8554.
- [12] Brunkan N, Brestensky D, Jones W. J Am Chem Soc, 2004, 126(11): 3627~3641.
- [13] Vandervlugt J, Hewat A, Neto S, Sablong R M, Mills M, Lutz M, L. Spek A, Muller C, Vogt D. Adv Synth Catal, 2004, 346(8): 993~1003.
- [14] Bini L, Müller C, Wilting J, Chrzanowski L, Spek A, Vogt D. J Am Chem Soc, 2007, 129(42): 12622~12623.
- [15] Liu B, Huang N, Wang Y, Lan X, Wang T. ACS Catal, 2021, 11(3): 1787~1796.
- [16] Wang Z, Yang Y. RSC Adv, 2020, 10: 29263~29267.
- [17] Gamede N, Kapfunde T, Ocansey E, Ngumbu D, Makhubela B. Transit Met Chem, 2020, 45(1): 1~8.
- [18] Tay D, Nobbs J, Romain C, White A, Aitipamula S, Meurs M, Britovsek G. ACS Catal, 2019, 10(1): 663~671.
- [19] Tewari T, Kumar R, Chandanshive A, Chikkali D. Chem Rec, 2021, 21: 1~18.
- [20] Shin T, Kim H, Kim S, Lee A, Seo M, Choi J, Kim H, Kim H. Org Lett, 2019, 21(15): 5789~5792.
- [21] Tauchert M, Warth D, Braun S, Grubbe I, Ziesak A, Rominger F, Hofmann P. Organometallics, 2011, 30(10): 2790~2809.
- [22] Vlugt J, Hewat A, Neto S, Sablong R, Mills A, Lutz M, Spek A, Muller C, Vogt D. Adv Synth Catal, 2004, 346(8): 993~1003.
- [23] Tauchert M, Kaiser T, Göthlich A, Rominger F, Warth D, Hofmann P. ChemCatChem, 2010, 2(6): 674~682.
- [24] Liu K, Wang T, Han M. Mol Catal, 2020, 498: 111259.

- [25] Liu K, Xin H, Han M. J Catal, 2019, 377:13~19.
- [26] Liu K, Liu K, Cheng M, Han M. J Organomet Chem, 2016, 822:29~38.
- [27] Liu K, Zhang S, Han M. Catalysts, 2020, 10(8): 818.
- [28] Acosta-Ramírez A, MunOz-Hernández M, Jones W, Garcia J. Organometallics, 2007, 26(24):5766~5769.
- [29] Mckinney R, Nugent W. Organometallics, 1989, 8(12):2871~2875.
- [30] Acosta-Ramírez A, MunOz-Hernández M, Jones W, Garcia J. J Organomet Chem, 2006, 691(18):3895~3901.

Research Progress of 2-Methyl-3-butenenitrile Isomerization Catalyst

XU Kai^{*}, LI Zhen-hu, YANG Lu, PAN Rong, LI Chao, JU Yu-bo

(Research and Development Center of Carbon Based Synthetic Materials of Huayang Group, Taiyuan 030027, China)

Abstract: Adiponitrile is an important basic organic chemical raw material. For a long time, the domestic adiponitrile synthesis technology has been restricted by the technological monopoly of developed countries and almost completely relied on imports, which greatly hindered the development of the domestic nylon 66 industry. The butadiene hydrocyanation process is currently the most important adiponitrile production process in the world, and the isomerization reaction of 2-methyl-3 butenenitrile directly affects the economics of the entire process. This review summarizes the research progress of 2-methyl-3butenenitrile isomerization ligands and catalysts, and introduces the catalytic mechanism, reaction technology and the influence of Lewis acid. At the end of the article, the current problems of catalysts are explained, and possible future research ideas and challenges are pointed out, hoping to provide ideas for the technical development of catalysts in the domestic adiponitrile synthesis industry.

Key words: 2-Methyl-3-butenenitrile; Isomerization; Phosphorus ligand; Complex; Catalyst