

丙烯酸甲酯/乙烯基吡啶共聚物铑配合物的配体空间 结构对甲醇羰基化反应催化性能的影响*

石秀丽¹ 余鼎声¹ 钱庆利² 邹瑾² 潘平来² 袁国卿^{2**} 邵守言³ 凌晨³

(¹ 北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029) (² 中国科学院化学研究所 北京 100080)

(³ 江苏索普(集团)有限公司 镇江 212006)

摘 要 针对共聚物配体聚合的随机性及其共聚结构单元的复杂性,运用 XPS 及红外光谱等分析手段,探讨了共聚物铑配合物微观结构对催化性能的影响;研究了丙烯酸甲酯/2-乙烯基吡啶和丙烯酸甲酯/4-乙烯基吡啶两种共聚物与铑的不同配比的配合物的活性,考察了相同配比的共聚物配合物结构单元、温度等因素对催化活性的影响,为催化剂结构的合理设计提供了理论参考。

关键词 甲醇羰基化, 乙烯吡啶, PMV 和 PMV', 高分子铑配合物, 配合物单元结构

CO 气氛下均相铑催化甲醇羰基化低压法合成乙酸是目前国际上发展最快速、技术最成熟的合成路线^[1], 但该反应体系仍存在催化剂不稳定、反应介质腐蚀设备等缺点. 为此人们深入研究了催化剂结构及催化循环机理, 发现分子结构及空间构型对催化循环控制步骤——碘甲烷氧化加成及循环最后的还原消去步骤均有着重要影响^[2~5]. 80 年代中期以来, 针对上述反应体系存在的缺点, 我们设计并开发了一系列功能高分子铑催化剂, 同时研究了共聚物配体结构与其催化活性、稳定性之间的关系。

本文在前期工作基础上, 运用 XPS 及红外光谱等分析手段, 针对单体聚合的随机性和聚合物结构单元的复杂性, 探讨了共聚物单元结构对甲醇羰基化反应催化性能的影响. 在比较两种不同配比共聚物配合物催化活性的同时, 考察了相同配比的共聚物配合物原子排列及空间结构对催化循环的影响, 以期对催化剂结构的合理设计提供有益的理论参考。

1 实验部分

1.1 共聚物配体采用溶液聚合法制备

丙烯酸甲酯(M)分别与不同配比的 2-乙烯基吡啶(V)、4-乙烯基吡啶(V') 在偶氮二异丁腈引发剂存在下于苯中进行溶液共聚合. 产物用乙醚沉淀后经丙酮反复溶解沉淀 3 次后, 减压干燥至恒重, 制得了一系列不同配比的 PMV 及 PMV' 共聚物。

1.2 配合物的制备与表征

上述两种共聚物在甲醇中分别与计量的四羰基二氯二铑反应 10 min, 加入定量四苯硼钠析出固体. 沉淀用甲醇洗涤, 真空干燥至恒重, 即得空气中稳定存在的 PMVRh 及 PMV'Rh. 配合物的 IR 数据在 VR-10 型红外光谱仪上测定, XPS 数据由 Kratos AEIES-300 光电子能谱仪测定, 激发源为 AlK α kV $\times$ 20 mA.

1.3 配合物的催化性能评价

催化反应在 FX-100 型高压釜中进行. 反应产物用 103 型气相色谱仪鉴定. 固定相 GDX-203, 柱长 2 m, 柱温 150℃, 热导池检测器, 载气为氢气, 流速为 40 mL/min.

2 结果与讨论

2.1 共聚物及其配合物的组成、表征和结构

表 1 为 PMV(丙烯酸甲酯/2-乙烯基吡啶)及 PMV'(丙烯酸甲酯/4-乙烯基吡啶)物的组成及它们分别与铑形成配合物前后的 XPS 数据. 由表 1 可见, 共聚物 PMV、PMV' 分别与四羰基二氯二铑形成配合物 PMVRh 和 PMV'Rh 的过程具有以下共同特点, N 1s 结合能上升, 丙烯酸甲酯中 O 1s 结合能也上升. 已经证实^[6], 在配合物形成过程中四羰基二氯二铑中羰基氧的结合能通常不会变化. 由于在配合物形成过程中伴随着 N 原子和 O 原子上的电荷转移, 使得 N 原子和 O 原子均显正电性, 而 Rh 3d_{5/2} 的结合能均比相应的 [Rh-(CO)₂Cl₂] 的结合能低, 表明铑原子在配合物形成

过程中作为受体接受了来自 N 原子和 O 原子转移的电子,形成了相应的 N→Rh 和 O→Rh 配键,

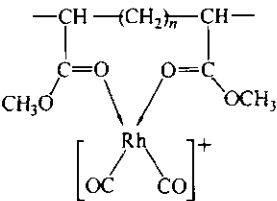
这与小分子顺二羰基铑(I)阳离子配合物形成过程相同^[7].

Table 1 Compositions of PMV and PMV' as well as their XPS data in Rh complexes

Samples	Ligands		V/M (mol/mol)	N1s (eV)	O1s (eV)	Rh 3d5/2 (eV)	Cl 2p (eV)	complexes		
	M (mol)	ovr (mol)						N 1s (eV)	O 1s (eV)	Rh 3d5/2 (eV)
PMV-1	0.83	0.15	0.18	398.3	532.3			399.4	532.9	308.8
PMV'-1	0.80	0.15	0.19	398.7	532.4			399.6	533.9	309.9
PMV-2	0.74	0.25	0.34	398.2	532.2			399.3	532.8	308.9
PMV'-2	0.73	0.25	0.34	398.7	532.3			399.8	533.6	309.9
PMV-3	0.65	0.35	0.50	398.1	532.3			399.1	532.7	308.9
PMV'-3	0.64	0.35	0.50	398.7	532.2			399.6	533.0	309.8
PMV-4	0.50	0.50	1.0	398.2	532.2			399.2	532.5	308.8
PMV'-4	0.50	0.50	1.0	398.6	532.4			399.2	533.6	309.6
[Rh(CO) ₂ Cl] ₂					532.4	310.0	199.5			

红外光谱表明,在 PMV 铑中的 1990、2030、2070、2100 cm⁻¹ 处有两组铑末端羰基的吸收峰,在 PMV' Rh 中 2000、2015、2070、2100 cm⁻¹ 处也有两组铑末端羰基的吸收峰,说明在这两种配合物中铑都是以顺二羰基铑的形态存在.

一般而言,共聚物可能的序列结构有—VMVM—,—VVV—及—MMM—,但根据我们的实验结果,共聚物中—MMM—单元由于 O→Rh 配位键较弱,不能与铑形成如下的稳定配合物.



致使铑容易脱落,使催化剂失活^[6].因此—VMVM—和—VVV—序列的共聚物只能与 Rh 形成如图 1 所示的 4 种结构的配合物(a,a'和 b,b').

2.2 不同配比的配合物及其结构对催化活性的影响

在甲醇羰基化反应过程中发现,当共聚物中只有 2-乙烯吡啶或 4-乙烯吡啶时,它与四羰基二氯二铑配位只存在 b 或 b' 结构,该类共聚配合物具有很高的稳定性但活性却很低;而在一定的范围内,随共聚物配体中丙烯酸甲酯含量的增加即结构 a 或 a' 的含量增多,催化剂的活性也相应提高,说明该系列配合物催化活性的提高应归因于结构 a 或 a' 的贡献.在结构 a 或 a' 中,中介碱的吡啶与软酸的铑离子可形成稳定的 N→Rh 键,在催化过程中它不易离解,而硬碱羰基与铑离子形成的 O→Rh 配键相对不稳定,因此它在催化过程

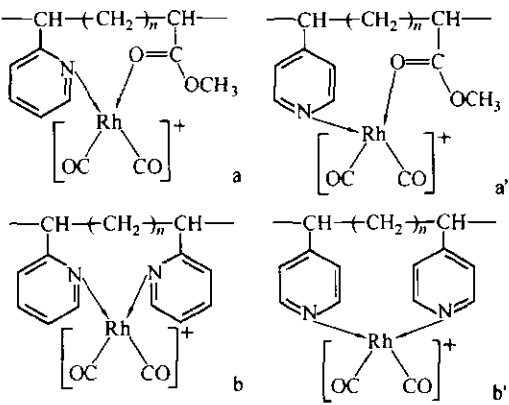


Fig. 1 The different catalytic structures of Rh complexes

中容易离解,使铑离子处于配位不饱和状态,有利于碘甲烷的氧化加成而引发催化反应,从而完成整个催化循环.因此,结构 a 或 a' 中 O→Rh 配键的存在是该系列配合物催化活性提高的关键.

如图 2 所示,在 V/M 与 V'/M 摩尔比相同的情况下,随着丙烯酸甲酯含量的增加,两种配合物的催化活性均相应增加,PMVRh 具有比 PMV' Rh 有更高的催化活性.这进一步证实了 a 或 a' 为催化活性结构.

2.3 催化活性与温度及反应时间的关系

比较图 3 中的曲线,在反应起始阶段 PMVRh 催化体系中,乙酸甲酯的生成速度要比 PMV' Rh 快,在反应后期转化也更完全,甲醇转化率和乙酸产率均高于 PMV' Rh,100 min PMVRh 催化体系的甲醇转化率已达到 100%.究其原因,可能是由于 PMVRh 中丙烯酸甲酯的 O 1s 结合能平均升高 0.5 eV,而 PMV' Rh 中的 O 1s 结合能平均升高 1 eV(见表 1 结合能数据),使 PMVRh 中丙烯酸甲酯的 O

→Rh 键相对 PMV'Rh 的 O→Rh 键更易断开,从而更利于反应的进行。

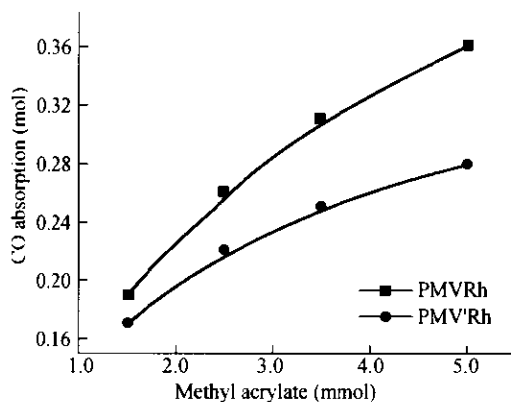


Fig. 2 Relation between activities of catalysts versus same M content in copolymers of PMV and PMV'

Condition: $\text{CH}_3\text{OH} = 0.49 \text{ mol}$; $\text{CH}_3\text{I} = 0.06 \text{ mol}$; $\text{Rh} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol}$; $P_{\text{CO}} = 3.0 \text{ MPa}$; $T = 140^\circ\text{C}$; Time = 3 h

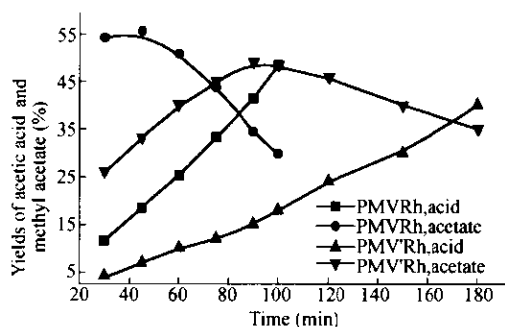


Fig. 3 Yields of acetic acid and methyl acetate versus time by using PMV and PMV'

Condition: $\text{CH}_3\text{OH} = 0.49 \text{ mol}$; $\text{CH}_3\text{I} = 0.06 \text{ mol}$; $\text{Rh} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol}$; $P_{\text{CO}} = 3.0 \text{ MPa}$; $T = 130^\circ\text{C}$

从图 4 可以看出,随着反应温度的升高,甲醇羰基化转化率迅速提高,到 190°C 催化活性仍未下降,说明该反应不仅具有很好的催化活性还有很好的热稳定性,在相同的反应条件下,PMVRh 的催化活性始终高于 PMV'Rh。

2.4 配合物结构差异对催化反应的影响

在 PMVRh 及 PMV'Rh 中, a、a' 分别为甲醇羰基化反应的催化活性结构,这两种结构的差异仅在于与 Rh 配位的 N 原子环境有所不同,催化活性的不同可能是由以下因素引起的。

对配合物 a 而言,主链烃处于吡啶环中 N 原子的邻位,而配合物 a' 则是在对位,烃基对 N 的给电子能力(超共轭效应)是对位高于邻位^[8],因此相对 a 来说,a'N 上的电子云密度较高,当它跟

Rh 络合时,能把较多的电子转移到 Rh 上.这种电子转移的后果是增强了 Rh 反馈 π 键的给电子能力,从而提高了 O→Rh 键的结合能力,这与它在 XPS 谱中具有更高 O 1s 结合能的结果相一致. O→Rh 键结合能的提高增大了 a' 的稳定性,也不利于酯基的还原消去,并最终抑制了催化循环的不断进行,所以反映在催化活性上 a' 较 a 低. 催化循环见图 5。

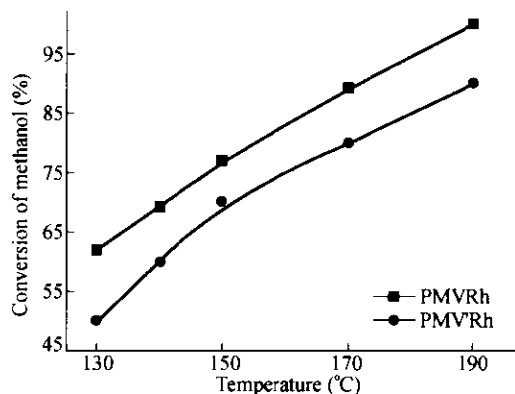


Fig. 4 Conversion of methanol under different temperature

Condition: $\text{CH}_3\text{OH} = 0.49 \text{ mol}$; $\text{CH}_3\text{I} = 0.08 \text{ mol}$; $\text{Rh} = 6 \times 10^{-5} \text{ mol}$; $P_{\text{CO}} = 3.0 \text{ MPa}$; Time = 2 h

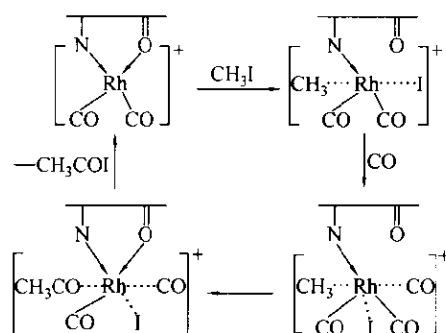
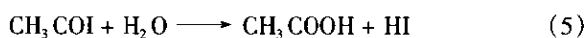
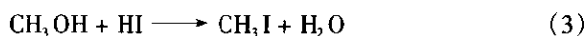
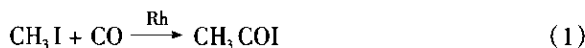


Fig. 5 Sketch map of action of catalysts PMVRh and PMV'Rh

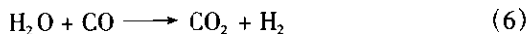
可将催化反应过程简写为:



反应初期主要按式(1)~(3)进行,其中式(1)为速度控制步骤,甲醇先以较快的速度转化成 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$,当乙酸甲酯达到一定浓度后,反应随后按式(4)进行生成乙酸,比较图 3 醋酸甲酯的变化曲线,发现较低活性的 PMV'Rh 体系中

$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 生成得较慢, 反应 100 min 后生成的 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 才开始缓慢下降, 经反应(4)转化为醋酸, 而 PMVRh 体系很快产生大量的 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, 随着反应时间的延长, $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 下降较快, 乙酸的生成速度大幅度提高, 并且当 PMVRh 与 PMV' Rh 体系达到相同的产率时, PMVRh 所需的时间仅为 PMV' Rh 的一半。(3) 式生成的水在(5)式中消耗, 并生成了乙酸, 使体系的含水量保持在较低的范围内, 这一点在气相分析中也得到了证实。通常甲醇羰基化反应中伴随水煤气副反应的发生, 消耗大量 CO 的同时产生

CO_2 及 H_2 , 给反应带来不利影响。



而在分析结果中, 产物中只有乙酸和乙酸甲酯, H_2 及 CO_2 气体的含量均为零, 说明该反应的选择性极佳, 同时避免了氢对设备造成的氢脆腐蚀及体系氢累积而导致的一氧化碳分压降低, 使得该系列配合物催化的甲醇羰基化反应高效进行。

综上所述, 共聚物中供电子 N 原子的环境不同导致了配位结构稳定性的差异, 进而影响了催化活性。

REFERENCES

- 1 Noriyuki Y, Santoru K, Makoto Y, Peter P, Steve W. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 221: 253 ~ 263
- 2 Lei M, Feng W L, Hao M R, Ji Y Q, Xu Z F. *Sci China Ser B*, 2001, 44 (5): 465 ~ 472
- 3 Kinnunen T, Laasonen K. *J Mol Struc Theochem*, 2001, 542: 273 ~ 288
- 4 Kinnunen T, Laasonen K. *J Mol Struc Theochem*, 2001, 540: 91 ~ 100
- 5 Kinnunen T, Laasonen K. *J Organomet Chem*, 2001, 628 (2): 222 ~ 232
- 6 Chen Yuying(陈予英), Yuan Guoqing(袁国卿), Wang Dianxun(王殿勋), Chen Rongyao(陈荣耀). *J Mol Catal China* (分子催化), 1988, 2(3): 147 ~ 152
- 7 Wang Danghan(王当慈), Liu Shihong(刘世宏), Yuan Guoqing(袁国卿), Chen Rongyao(陈荣耀). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 1984, 42: 747 ~ 752
- 8 Thomas H L, Kathleen S R. *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 2nd edition. New York: Harper & Row, Publishers Inc, 1981. 570 ~ 579

STUDIES ON THE CHARACTERISTICS OF THE COORDINATED UNITS OF METHYL ACRYLATE AND VINYL PYRIDINE COPOLYMER RHODIUM COMPLEXES AND THEIR INFLUENCE ON CATALYTIC PROPERTIES

SHI Xiuli¹, YU Dingsheng¹, QIAN Qingli², ZOU Jin²,
PAN Pinglai², YUAN Guoqing², SHAO Shouyan³, LING Chen³

(¹ School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(² Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080) (³ Jiangsu Suopo Group Co. Ltd., Zhenjiang 212006)

Abstract By using X-ray photoelectron spectroscopy and IR spectroscopy, a series of coordination units of methyl acrylate (M) and 2-vinyl pyridine (V) copolymer rhodium complexes were studied in comparison with those of methyl acrylate (M) and 4-vinyl pyridine (V') copolymer rhodium complexes. The influence of the microstructures of their active centers and reaction temperature on their catalytic activity for methanol carbonylation was investigated by well-directed experiments. It has been found that the complexes containing methyl acrylate (M) and 2-vinyl pyridine (V) copolymer ligands exhibit much higher catalytic activity than those of methyl acrylate (M) and 4-vinyl pyridine (V') copolymer rhodium complexes on carbonylation of methanol. It is suggested that the 2-substituted vinyl pyridine possesses the favored catalytic microstructure for such reactions. These experimental observations provided theoretical and practical incentive to further investigation.

Key words Methanol carbonylation, Vinyl pyridine, PMV and PMV', Copolymer rhodium complexes, Coordination units