

共聚物铑配合物催化甲醇羰基化 速控步骤的理论研究*

李 蕾 王作新**

王晓筠 袁国卿

(北京化工大学应用化学系 北京 100029) (中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 采用以原子重叠及电子离域的分子轨道理论 ASED-MO(含原子对排斥的 EHMO 法)为基础的结构自动优化法,对共聚物铑配合物催化甲醇羰基化制乙酸反应速率控制步骤-氧化加成进行了理论研究.计算了不同共聚物配体形成的铑催化剂与碘甲烷的氧化加成反应途径,并得到反应活化能,分析了氧化加成反应过程中的电子转移和空间因素对活化能的影响,计算结果与实验结果是相符的,并从理论上解释了 2-乙炔基吡啶形成的共聚物铑配合物催化活性高于 4-乙炔基吡啶形成的共聚物铑配合物催化活性的原因.

关键词 共聚物铑配合物, ASED-MO 理论, 氧化加成

在生产乙酸的工艺中,以小分子羰基铑配合物做催化剂的甲醇羰基化均相催化法是目前公认最好的技术,然而该工艺存在价格昂贵的金属铑流失、设备腐蚀严重等问题.针对这些缺点,我国从八十年代初在国际上首先研究并开发出以共聚物做配体的高分子铑

配合物做甲醇羰基化制乙酸的催化剂体系,可成功地在温和条件下,以高速率和高选择性催化甲醇羰基化制乙酸和乙醚^[1-3].目前认为共聚物配位羰基铑的催化反应循环与低分子羰基铑的相似.反应过程如图 1^[4],认为 CH_3I 在配位中心 Rh 原子上的氧化加成是整个催化循环的控制步骤.实际上, CH_3I 氧化加成的结果使 Rh 原子由四配位变成六配位,引导催化循环.由于吡啶环上的共轭 N 与 Rh 的强配位作用,使得 $\text{N} \rightarrow \text{Rh}$ 配键处于稳定状态,保持活性中心 Rh 原

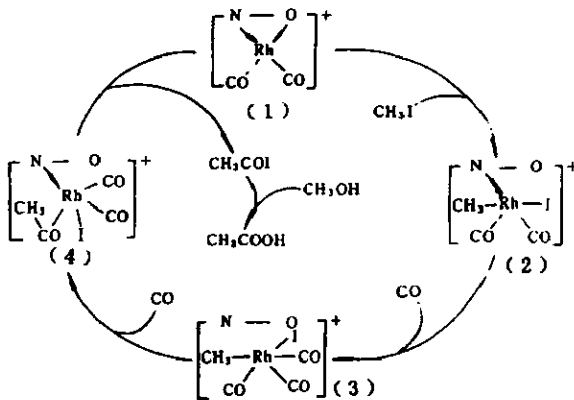


Fig. 1 Reaction process of methanol carbonylation catalyzed by PVMRh

子与共聚物配体的整体性,而相对较弱的 $\text{O} \rightarrow \text{Rh}$ 配键则易于离解,循环开始时,首先 $\text{O} \rightarrow \text{Rh}$ 配位键断开,留出一个空位,为 CO 进行配位,再进行下一步的羰基插入反应.为了改善和进一步发展此类催化剂,研究了 CH_3I 在金属中心上氧化加成的电荷条件和空间条

* 1997-11-05 收稿, 1997-12-20 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29574186); ** 通讯联系人

件,并考察了不同共聚物配体对活化能的影响.

1 计算方法

采用量子化学的 ASED(Atom Superposition and Electron Delocalization)-MO(含原子对排斥的 EHMO 法)^[5]为基础的结构自动优化的 EHTOPT 法进行理论研究.

本文选择单体 A 为 2-乙烯基吡啶及 4-乙烯基吡啶, B 分别为丙烯酸甲酯、丙烯酸、丙烯醛、丁烯酮、丙烯腈、醋酸乙烯酯,以它们的二聚物做共聚物的模型,用 EHTOPT 优化催化活性物种前身结构,即四配位结构,用 ASRP 计算 CH_3I 在 Rh 上加成生成六配位结构的反应途径和过渡态,求出活化能,比较活化能的大小,分析氧化加成反应过程中的电子转移的空间阻碍的情况,考察它们对活化能的影响大小.

2 结果与讨论

2.1 单体 A 为 2-乙烯基吡啶的一系列共聚物做配体的催化剂与 CH_3I 的氧化加成反应

以单体 A 为 2-乙烯基吡啶, B 分别为丙烯酸甲酯、丙烯酸、丙烯醛、丁烯酮、丙烯腈、醋酸乙烯酯的二元共聚物为配体的羰基铑配合物分别与 CH_3I 氧化加成,得到各体系氧化加成过程的活化能(表 1).

Table 1 Energy barrier in different systems

System	Methyl acrylate	Acrylic acid	Acrylaldehyde	Butenylone	Acrylonitrile	Vinyl acetate
Energy barrier(eV)	0.4702	0.4821	0.4746	0.4856	0.5299	0.4731

文献[6]中报道了 2-乙烯基吡啶-醛酸乙烯酯形成的共聚物作配体的铑催化剂体系实验所得反应活化能为 $13.1\text{J/g}(0.5681\text{eV})$,考虑到实验中存在 $\pm 2\%$ 的误差,因此认为理论计算值(0.4731eV)与实验值(0.5681eV)是接近的.表 1 可以看出不同的单体 B 形成的共聚物配体对氧化加成活化能的影响不大,最大相差约 1.5J/g ,通过对它们氧化加成过程中有关原子上电荷分布的变化情况的分析(表 2 仅列出了 Rh 原子净电荷随反应坐标的变化, CH_3I 中的 C 和 I 的电荷分布随反应坐标的变化与 Rh 类似)得到如下解释.

由前期工作可知^[7],各体系中 $\text{N} \rightarrow \text{Rh}$ 成键相当,在氧化加成中保持不变,单体 B 的改变尽管影响其羰基 O 的电荷分布,但由于单体 B 中羰基 O 与 Rh 配位很弱,在氧化加成过程中易断开留出空位,从 Rh(CH_3I 中的 C 和 I 类似)的电荷分布随反应坐标的变化可知,不同的单体 B 对距其较远的 Rh、C、I 的电荷分布几乎无任何影响,因此对 $\text{Rh}-\text{CH}_3$ 和 $\text{Rh}-\text{I}$ 的成键效果不产生影响.即不同的单体 B 对活化能影响不大.

不同的单体 B 对速率控制步骤—氧化加成反应的活化能影响不大,即它们的氧化加成反应的活化能相差不多,然而实验表明 2-乙烯基吡啶与不同的单体 B 形成的共聚物配体的铑催化剂的催化活性并不相同,其原因可以从各体系中催化中心数不同来解释,即与共聚物链中起催化中心作用的两种单体 AB 交替成分有关^[1~3],现以文献[6]中报道的两种体系的实验结果与理论计算进行比较,表 3 列出了实验值及理论值.

表 3 中列出的实验值 $k_1 M + k_2 D$ 给出甲醇转化反应的速率常数,显然实验结果是

Table 2 The change of net charge of Rh atom along reaction coordinate in different systems

Reaction coordinate	Methyl acrylate	Acrylic acid	Acrylaldehyde	Butenylone	Acrylonitrile	Vinyl acetate
1	0.9673	0.9675	0.9673	0.9674	0.9691	0.9676
2	0.9667	0.9669	0.9666	0.9668	0.9677	0.9669
3	0.7497	0.7499	0.7496	0.7498	0.7507	0.7499
4	0.7474	0.7476	0.7473	0.7476	0.7484	0.7477
5	0.7636	0.7638	0.7635	0.7637	0.7656	0.7639
6	0.8862	0.8864	0.8861	0.8863	0.8872	0.8865
7	1.8182	1.8184	1.8180	1.8184	1.8192	1.8184
8	2.4531	2.4533	2.4530	2.4532	2.4551	2.4534
9	2.6258	2.6259	2.6256	2.6259	2.6268	2.6261
10	2.7066	2.7068	2.7064	2.7068	2.7076	2.7068

Table 3 A comparison of results between calculated and experimental values

System	Calculated values			Experimental values
	$E(\text{eV})$	$C_{AA}^{[8]}$	$C_{AB}^{[8]}$	$k_1M + k_2D^{[6]}$
Methyl acrylate	0.4702	0.2126	0.5421	1.40
Vinyl acetate	0.4731	0.9147	0.0764	0.503

Note: A is 2-vinylpyridine. C_{AA} (or C_{AB}) represents the ratio of AA(or AB) segment in the copolymer molecular chains

2-乙基吡啶-丙烯酸甲酯形成的催化剂体系活性高于 2-乙基吡啶-醋酸乙烯酯的催化活性,理论计算表明速率控制步骤—氧化加成反应的活化能相当,然而催化中心点 C_{AB} 却是 2-乙基吡啶-丙烯酸甲酯的远远大于 2-乙基吡啶-醋酸乙烯酯的,所以催化活性是前者应大于后者,与实验结果是一致的.因此为了提高 Rh 的利用率,提高催化活性,共聚物结构中 AB 交替结构越多则越有利.此外,利用 C_{AA} 值还可以解释下列实验现象,文献[9]中报道了乙酐产率与共聚物中 Rh 含量的关系曲线如图 2.

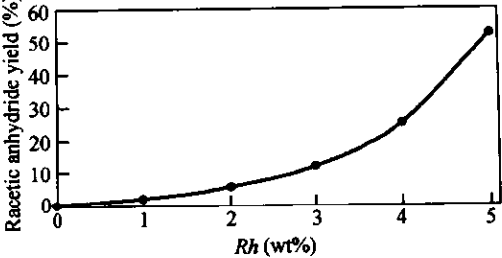


Fig.2 Relation between content of Rh in copolymer and acetic anhydride yield

曲线之所以呈现这种形状,是因为加入 Rh 时,由于 Rh 易与吡啶环 N 首先配位,所以 Rh 首先与共聚物链上 AA 部分配位,当接近饱和时,随着 Rh 含量增加, Rh 与 AB 交替部分配位点增多,即催化活性中心点增多,所以乙酐产率也随之增加.

2.2 单体 A 为 4-乙基吡啶的一系列共聚物做配体的催化剂与 CH₃I 的氧化加成反应

改换单体 A 为 4-乙基吡啶,单体 B 仍分别为丙烯酸甲酯、丙烯酸、丙烯醛、丁烯酮、丙烯腈、醋酸乙烯酯,作了同样的计算,得到各体系氧化加成过程的活化能(表 4).

Table 4 Energy barrier in different systems

System	Methy lacrylate	Acrylic acid	Acrylaldehyde	Butenylone	Acrylonitrile	Vinyl acetate
Energy barrier(eV)	0.4950	0.4918	0.4924	0.4922	0.4955	0.4965

表 4 可知,不同的单体 B 对体系的氧化加成活化能的影响也不大.在前期工作^[8]中已经得知对 A 为 4-乙烯基吡啶的一系列体系与 Rh 只是单齿配位,且以吡啶环上 N 与 Rh 配位键 $N \rightarrow Rh$ 为主,而它们的 $N \rightarrow Rh$ 成键状况相当,在氧化加成中保持不变,不同的单体 B 尽管使它们的羰基氧上电荷分布不同,可 B 上的羰基 O 不参与与 Rh 配位,因此不可能对 Rh、CH₃I 中的 C 和 I 这些原子的电荷分布产生影响,因此单体 B 的改换对氧化加成反应活化能不产生影响.

实际上在相同的 A 为 4-乙烯基吡啶下与不同的单体 B 形成的共聚物作配体的铑催化剂催化活性可能相近,也可能不同,由于 A 为 4-乙烯基吡啶的一系列体系与 Rh 只是单齿配位,所以可以用共聚物链中含 C_A 成分来解释其催化活性,表 5 列出了理论值与实验值.

Table 5 A comparison of results between calculated and experimental values

System	Calculated values		Experimental values ^[6]
	E (eV)	C _A ^[8]	$k_1 M + k_2 D$
Methylacrylate	0.4950	0.3598	1.012
Butenylone	0.4922	0.2036	0.831

Note: A is 4-vinylpyridine. C_A represents the ratio of unit A in the copolymer molecular chains.

实验表明两种体系活性相近,理论计算也说明除了速率控制步骤活化能相近外,催化中心点 C_A 也相近.因此为了提高催化活性,共聚物结构中含 A 的成分越多则越有利.

2.3 改换单体 A 对催化活性的影响

由表 1 和表 4 对比,显然,单体 A 为 2-乙烯基吡啶的催化剂体系之活化能均低于 A 为 4-乙烯基吡啶的催化剂体系.以 B 为丙烯酸甲酯 A 分别为 2-乙烯基吡啶和 4-乙烯基吡啶的体系进行分析,在前期部分工作^[8]中得知 2-乙烯基吡啶的体系 $N \rightarrow Rh$ 键强于 4-乙烯基吡啶的体系 $N \rightarrow Rh$ 键, Rh 中心原子的电荷分布分别是 0.9262 和 0.9745,显然,前者金属中心上的电子密度高于后者,因此前者有利于氧化加成,活化能低;此外,通过对两种体系的能量随反应坐标变化情况画在一张图上分析(图 3)也可以看出,一方面,起始阶段和终态 2-乙烯基吡啶的体系的能量均比 4-乙烯基

Table 6 Reduced overlap population of Rh—CH₃ in two system(B is Methyl acrylate)

Reaction coordinate	2-vinylpyridine	4-vinylpyridine
1	-0.0026	-0.0083
2	-0.0051	-0.0079
3	0.0154	0.0218
4	0.0253	0.0273
5	0.0326	0.0358
6	0.0357	0.0395
7	0.0466	0.0519
8	0.0493	0.0527
9	0.0496	0.0529
10	0.0508	0.0531

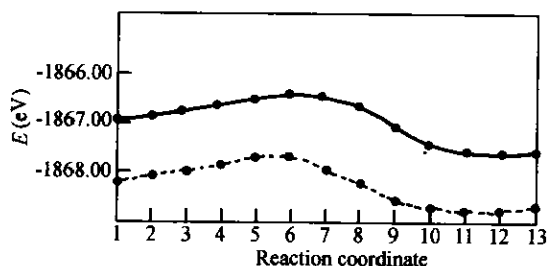


Fig. 3 Energy curves

Line of dashes: for 4-vinylpyridine; Solid line: for 2-vinylpyridine

吡啶的体系能量高,另一方面,从原子约化重叠布局看(表 6),2-乙烯基吡啶的体系在反应途径上各步的 $\text{Rh}-\text{CH}_3$ 重叠程度小,这相当于键强度低,即 2-乙烯基吡啶的体系 $\text{Rh}-\text{CH}_3$ 键被活化,这与终态能量高是一致的,有利于下一步的 $\text{Rh}-\text{CH}_3$ 键断裂,进行羰基插入.因此,2-乙烯基吡啶的体系催化活性高,活化能低,与实验结果相吻合.

REFERENCES

- 1 Chen Rongyao(陈荣耀), Yuan Guoqing(袁国卿), Chen Yuying(陈予英). CN 1005750B. 1989-11-08
- 2 Chen Yuying(陈予英), Yuan Guoqing(袁国卿), Wang Dianxun(王殿勋), et al. Journal of Molecular Catalysis(分子催化), 1988, 2(3):147~151
- 3 Liu Zhongyang(柳忠阳), Pan Pinglai(潘平来), Huang Maokai(黄茂开), et al. Chemistry(化学通报), 1994, (11):33~37
- 4 Pan Pinglai(潘平来), Liu Zhongyang(柳忠阳), Wang Xiaoyun(王晓筠), et al. Chemistry(化学通报), 1996, 5:33~35
- 5 Guo Hongyou(郭洪猷), Xue Shilei(薛石雷), Cao Weiliang(曹维良), et al. J. Mol. Sci(China), 1990, 6:28~34
- 6 Wang Xiaoyun(王晓筠), Liu Zhongyang(柳忠阳), Pan Pinglai(潘平来), et al. ACTA Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, (2):206~211
- 7 Li Lei(李 蕾), Yu Chen(俞 晨), Wang Zuoxin(王作新). Journal of Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学学报), 1997, 3:66~70
- 8 Li Lei(李 蕾), Wang Zuoxin(王作新), Yuan Wei(袁 伟). Journal of Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学学报), 1996, 4:65~70
- 9 Wang Xiaoyun(王晓筠), Liu Zhongyang(柳忠阳), Pan Pinglai(潘平来), et al. Advanced Technology Report(高技术通讯), 1997, 3(2):89~95

THEORETICAL STUDY OF THE REACTION RATE CONTROL STEP ON THE CARBONYLATION OF METHANOL TO ACETIC ACID CATALYZED BY COPOLYMERCOORDINATED RHODIUM

LI Lei, WANG Zuoxin

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

WANG Xiaojun, YUAN Guoqing

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100080)

Abstract A theoretical study of the reaction rate control step on the carbonylation of methanol to acetic acid catalyzed by copolymercoordinated rhodium has been investigated in terms of the ASED-MO method(including atomic repellent energy). The energy barriers of oxidative addition reactions for different systems were calculated. The way of electron transfer and space factor influencing the activation energies during oxidative addition were studied. It showed that the calculating results were basically in agreement with the experimental results. The differences of catalysis activity between 2-vinylpyridine system and 4-vinylpyridine system were explained theoretically.

Key words copolymer-Rh complex, ASED-MO method, oxidative addition