

乙二胺四乙酸铑配合物的结构及催化性能研究

张抒峰 邹瑾[#] 潘平来[#] 袁国卿^{**}

(宁夏大学化学科学与工程系 银川 750021 [#]中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘要 本文采用含有 N、O 两种配位原子的乙二胺四乙酸为配体, 与四羰基二氯二铑形成具有 O 空配位授体原子的顺二羰基铑 (I) 螯合型阳离子配合物。研究证明, 由于该配合物羰基与反应介质有良好的亲合性, 其分子内强、弱配键的相互取代反应对配合物活性物种起保护作用。在使用该配合物催化甲醇羰基化反应的过程中, 不仅显示出优异的催化活性并兼具良好的稳定性。

关键词 铑配合物 分子内取代 甲醇羰基化 乙酸

Study on the Structure of Ethylenediamine Tetraacetic Acid Rhodium Complex and the Catalytic Property

ZHANG Shufeng, ZOU Jin[#], PAN Pinglai[#], YUAN Guoqing^{**}

(Ningxia University, Yinchuan 750021 [#]Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract A new kind of *cis*-dicarbonyl rhodium complex, which contained O atoms as uncoordinated donors, has been synthesized. The results of IR and XPS showed that the weak O→Rh coordination bonds can replace the strong Rh-C π back donation bond at the elevation of temperature and without the protection of CO. The rhodium complexes with high catalytic activity as well as excellent stability, which was used as catalyst for carbonylation of methanol to acetic acid, is reported.

Keywords Rhodium complex, Intramolecular substitution, Methanol carbonylation, Acetic acid

在甲醇羰基化反应制乙酸的诸多铑催化剂中, 与 N-授体配位的一系列中性铑配合物是迄今最广泛地被研究的一类催化剂, 并在反应之后鉴定出具有一个含有末端羰基的铑配合物 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^+$ 为活性物种^[1-3]。其铑原子上的额外电子密度使它成为活泼的亲核剂^[4]。

在以往的甲醇羰基化为乙酸的反应中, 不论加入何种铑配合物, 在反应条件下, 其活性物种均变为 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^+$, 这种负离子型活性物种很不稳定, 易转化为 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_4]^-$ 而失去催化活性, 特别是在有利于反应进行的高温下更是如此。因此在实际生产中, 除了保持一氧化碳的一定分压外, 还须加入过量的氢碘酸以保持催化剂活性物种的稳定, 以及大量的水增加催化剂在反应介质中的溶解度。制备具有与铑强配位的 N-授体的阳离子型铑配合物, 使其在反应中不致离解, 达到催化剂在反应过程中的良好稳定性^[5], 与反应介质良好的互溶性, 通过考察其在催化反应中的性能与结构的关系, 用于指导这类催化剂的改进是有重要意义的。

本文采用含有 N、O 两种配位原子的乙二胺四乙酸为配体, 与四羰基二氯二铑形成螯合型配合物, 在对该配合物结构表征的基础上, 通过甲醇羰基化制乙酸反应对其催化性能进行了评价。

1 实验部分

1.1 配合物的制备

将一定量的乙二胺四乙酸 (EDTA) 溶于甲醇中 (加几滴氨水), 在搅拌下加入适量的

*联系人 国家自然科学基金资助项目 (29974035) 和宁夏自然科学基金 (QT99001) 资助项目。

2000-09-29 收稿, 2001-04-06 修回

$\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ 的甲醇溶液, 搅拌 10min, 加入适量的 NaBPh_4 , 搅拌 5min, 再加入无水乙醚, 沉淀析出。过滤后用无水乙醚多次洗涤, 真空干燥即得黄褐色羰基铑配合物。

1.2 配合物的表征

配合物的 XPS 数据由 VG 公司 (英) ESCALAB220I-XLX 射线光电子能谱仪测定, 激发源: $\text{Al K } \alpha$ 15KV \times 20mA。配合物的 IR 数据在 VR-10 型红外光谱仪上测定。

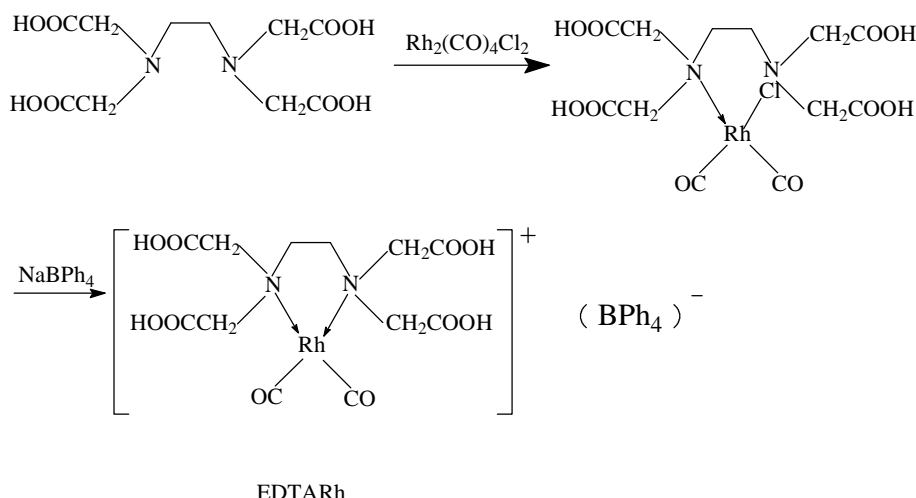
1.3 配合物的催化性能评价

催化反应在 FX-100 型高压釜中进行。反应产物用 GC-8810 型气相色谱仪鉴定。固定相 GDX-203 (改性), 柱长 2m, 柱温 150 $^{\circ}\text{C}$, 热导池检测器, 载气为氢气。

2 结果与讨论

2.1 配合物的形成

当配体与 $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ 反应时, $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ 的氯桥断开, 选择配体中配位能力较强的 N 形成单齿配合物, 加入 Na^+ 后, 氯与钠作用而脱去, 铑与配体中的另一个 N 配位, 形成双齿 N 配位的正方平面阳离子配合物。其反应过程如下:

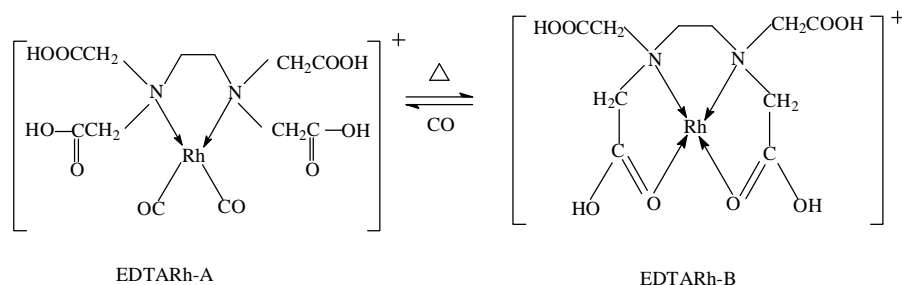


在配合物中氮原子将 σ 孤对电子填入铑的空 d 轨道结合成 σ 键。铑的末端羰基通过碳原子的孤对电子与铑原子的 dsp^2 空轨道相互作用形成 σ 键, 同时, 铑原子 d 轨道的未成键电子与羰基的碳原子的反键 π 轨道发生重叠形成反馈 π 键^[6]。

2.2 配合物的分子内取代反应

研究证明, 螯合型配合物在与助催化剂碘甲烷发生加成反应后, 随着 CO 的插入, 配合物的其中一个配键断裂, 形成六配位的过渡状态^[7]。当其脱掉 CH_3COI 活性物种后, 铑原子处于瞬间配位不饱和状态, 如可供配体的授体原子由于分子运动, 脱离铑的重新配位的势能范围, 即造成其活性中心的分离而失去催化能力。EDTARh 配合物的授体 N 的两端均含有未配位的授体 O, 其不仅可与铑形成具有良好活性的 $\text{N} \rightarrow \text{Rh}$ 配位结构^[8], 而且, 在遇热的条件下, 其未配位授体 O 亦可取代易分解的铑的末端羰基形成 $\text{O} \rightarrow \text{Rh}$, 起到保护铑正一价活性状态的目的。当配合物 EDTARh 在空气中 100 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 30min, 由于铑的末端羰基脱落, 使中心铑原子处于配位不饱和状态, 配体中两个未配位的 O 授体原子, 可取代铑的末端羰基而发生与铑的配位, 形

成新的四配位结构, 即弱的 $O \rightarrow Rh$ 键取代强的 $Rh-C \pi$ 反馈键。另一方面, 这一反应是可逆的, 即在一氧化碳气氛下, 其配合物又可回复到初始结构, 即配合物的顺二羧基的活性状态。这一特征无疑在其应用中尤其在改善催化剂在分离时一氧化碳分压变化造成的催化剂分离现象具有重要的意义。反应过程如下:



2.3 配合物的红外光谱及 X-光电子能谱研究

对所得到的 3 个配合物作红外光谱和 XPS 分析, 结果如表 1。

表 1 配合物的 IR 和 XPS 数据

配合物	ν/cm^{-1}	E_b/eV		
		N_{1s}	O_{1s}	$Rh_{3d5/2}$
配体 EDTA		400.4	530.0	
EDTARh-A	1950	402.8	530.1	310.2
	1890			
EDTARh-B	1950	402.2	533.1, 530.1	309.8
经 CO 处理后	1890	402.8	530.1	310.2

从表 1 配合物的红外光谱特征峰数据可看出, 配合物 A 中, 铑的末端羧基吸收峰在 1890, 1950 cm^{-1} 附近各有一个。将配合物在空气中于 100℃加热一段时间后, 上述两个吸收峰逐渐减弱并消失, 得到配合物 B。当 EDTARh-B 在 100℃通入 CO 时, 其结构回复到 EDTARh-A, 上述的两个初始吸收峰重新出现。

配合物的 XPS 数据同样证实了上述反应。从表 1 中的 XPS 数据可以看出, 形成配合物 A 结构后, N_{1s} 结合能由配体的 400.4 eV 变为 402.8 eV, 升高 2.4 eV, 说明在配合物形成过程中 N 原子给出电子参与了与铑的配位。在配合物由 A 结构变为 B 结构, 再经 CO 处理后回复到 A 结构的变化中, 由于 N 原子的配位状态未起变化, 其 N_{1s} 结合能亦无变化。

配合物中 O_{1s} 结合能的变化如表 1 所示, 当配合物 A 结构形成后, 由于配体中 O 未参与配位, 其 O_{1s} 结合能基本未变, 当配合物变成 B 结构时, 由于配体中部分 O 参与与铑的配位, 其 O_{1s} 结合能有两个, 一个为 533.1 eV, 比配合物 A 提高 3 eV, 证明配体中有 O 与铑配位。另一结合能仍为 530.1 eV, 与配合物 A 中 O_{1s} 结合能一致, 说明配合物 B 中有部分 O 未参与配位。当配合物由 B 结构经 CO 处理后回复到 A 结构时, 其配合物中部分配位的 O 的 O_{1s} 结合能相应降低。

$Rh_{3d5/2}$ 的结合能随配合物的结构变化而呈规律性变化: 与 $Rh_2(CO)_4Cl_2$ 的 $Rh_{3d5/2}$ (311.2 eV) 相比, 配合物 A 中的 $Rh_{3d5/2}$ 结合能下降 1 eV。配合物由 A 结构变为 B 结构后, $Rh_{3d5/2}$ 的结合能

下降 0.4 eV,其变化较小的原因是 O→Rh 配位键的结合能的强度弱于 N→Rh 配位键,因而 Rh 原子从 O 原子上接受的转移电荷较少所致。

2.4 配合物的催化性能

配合物 EDTARh 催化甲醇羰基化制备乙酸反应的结果,如图 1 所示。由图可见,使用 EDTARh 作催化剂,在无需外加氢碘酸和相对温和的条件下,甲醇即可高速度和高选择性地转化为乙酸甲酯和乙酸。

图 2 是配合物 EDTARh 催化甲醇羰基化反应的速度与温度的关系。随着反应温度的提高,甲醇转化速度加快,说明该配合物在反应过程中具有良好的热稳定性。

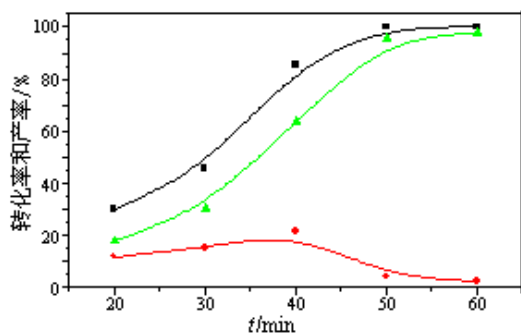


图 1 甲醇羰基化与反应时间的关系

■CH₃OH ▲CH₃COOH ●CH₃COOCH₃

反应条件: CH₃OH 1.98 mol, CH₃I 0.32mol, EDTARh 配合物
4 × 10⁻⁴mol, p_{CO}=3.8MPa, T=190℃

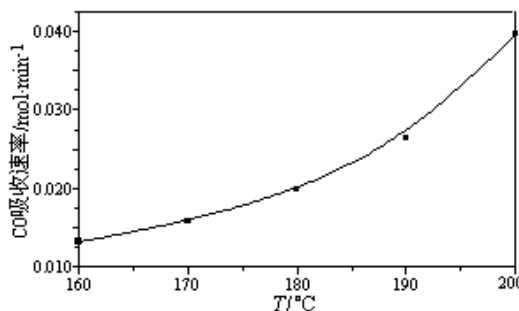


图 2 甲醇羰基化与反应温度的关系

反应条件: CH₃OH 1.98 mol, CH₃I 0.32mol, EDTARh 配合物
4 × 10⁻⁴mol, p_{CO}=3.8MPa, T=190℃

综上所述,乙二胺四乙酸与铑配合的催化剂,具有它的独特性,其中两个 N 原子与 Rh 形成主要催化活性点,而分子内还存在着 O 空配位授体原子。配合物在遇热、遇氧或脱离一氧化碳气氛的情况下,能够通过分子内羰基取代反应即配体中的未配位原子 O 取代铑原子的两个末端羰基,形成稳定的四配位配合物,在一氧化碳气氛下,它又能及时地回复到顺二羰基的结构,有效地保护中心铑原子的活性价态,因而避免了由于铑的末端羰基脱落而导致配合物的分解,从而有效的提高了该配和物的稳定性。同时由于 EDTARh 配合物中两个强的 N→Rh 键及多个 O 空配位授体原子的特殊结构,使其在甲醇羰基化制乙酸反应中表现出高活性及高选择性。

参 考 文 献

- [1] Brodzki D, Leclerc C, Denise B et al. Bull Soc Chim France, 1976, Janvier/Fevrier:61~65.
- [2] Haynes A, Mann B E, Gulliver D J et al. J Am Chem Soc, 1991,113:8567~8569.
- [3] Webber K M, Gates B C, Drenth W. J Catal, 1977,47:269~271.
- [4] Forster D. J Am Chem Soc, 1976,98(3):846~848.
- [5] Yuan G Q, Liu Z Y, Zhu C C et al. Science in China (Series B), 1997,40(1):92~97.
- [6] Yuan G Q, Chen Y Y, Chen R Y. Chinese J Polym. Sci., 1989,3: 219~224.
- [7] 潘平来, 柳忠阳, 王晓筠等. 催化学报, 1996,17(1):45~49.
- [8] Jiang H, Pan P L, Yuan G Q et al. Science in China (Series B),1999,42(3):1~5.