甲醇羰基化制乙酸反应的理论研究*

雷 鸣** 冯文林 郝茂荣 冀永强 徐振锋
(北京化工大学理学院化学系, 北京 100029)

摘要 采用有效核势能近似(ECP)从头算方法, 在 LANL2DZ 基组下研究了铑碘络合物催化剂催化甲醇羰基化制乙酸的反应机理. 优化得到了反应基态势能面的反应物、过渡态和产物的几何构型. 理论计算结果说明, 该催化反应循环中 CH_3I 氧化加成、羰基插入和 CH_3COI 还原消除基元反应步骤的活化位垒分别为 216.03, 128.10 和 126.56 kJ/mol, CH_3I 氧化加成是整个反应的决速步骤.

关键词 铑碘络合物催化剂 甲醇羰基化 从头算 赝式法(ECP)

低压甲醇羰基化制乙酸[1]是20世纪60年代末开发出来的乙酸制备工艺上最先进的工业方法, 采用此工艺制乙酸已占全世界乙酸生产总量的64%以上.

$$CH_3OH + CO \xrightarrow[175\sim200℃,\ 6.8\ MPa\ 以下]{催化剂} CH_3COOH$$

研究羰基化反应催化剂中的过渡金属中心原子与配体的相互作用, 以此来提高其催化活性、选择性和稳定性[2,3], 一直是科研工作者改性催化剂的重要研究内容. 可溶性羰基铑碘络合物是低压法甲醇制乙酸所采用的催化剂, 反应条件温和, 具有很高的催化活性和选择性. 所以, 科研工作者对液相羰基铑-碘化合物均相催化甲醇羰基化的反应机理和动力学方面的研究较多[3]. Forster 在对反应中间体红外光谱分析的基础上[4,5], 提出了如图 1 甲醇在羰基铑-碘化合物催化下制乙酸的反应机理: (1) 在 CO 和碘负离子(I^-)存在的条件下, Rh(I)化合物都转化为有催化活性的$[Rh(CO)_2I_2]^-$, 它是整个催化反应循环的活性组分; (2) $[Rh(CO)_2I_2]^-$与 CH_3I 发生氧化加成反应, 生成不稳定的六配位中间体(Ⅱ); (3) Ⅱ发生羰基插入反应, 形成乙酰基中间体(Ⅲ); (4) Ⅲ与 CO 配体反应转化为六配位中间体(Ⅳ); (5) Ⅳ经还原消除重新转化为Ⅰ生成产物和$[Rh(CO)_2I_2]^-$活性中间体. 动力学研究结果表明 CH_3I 氧化加成是整个反应循环的决速步骤[6]. 随着计算机和计算技术的高速发展, 研究者对过渡金属有机催化反应机理进行理论研究成为可能. 本文采用有效核势能近似(ECP)从头算方法[7], 在 LANL2DZ 基组下对反式活性物$[Rh(CO)_2I_2]^-$为整个催化反应的活性中间体的甲醇羰基化反应制乙酸的催化机理进行了理论研究, 计算了整个催化反应的基态势能面, 旨在揭示甲醇羰基化反应的内在催化反应历程.

2000-10-16 收稿, 2001-05-24 收修改稿
* 北京化工大学青年教师基金资助项目(批准号: QN0018)
** E-mail: leim@buct.edu.cn

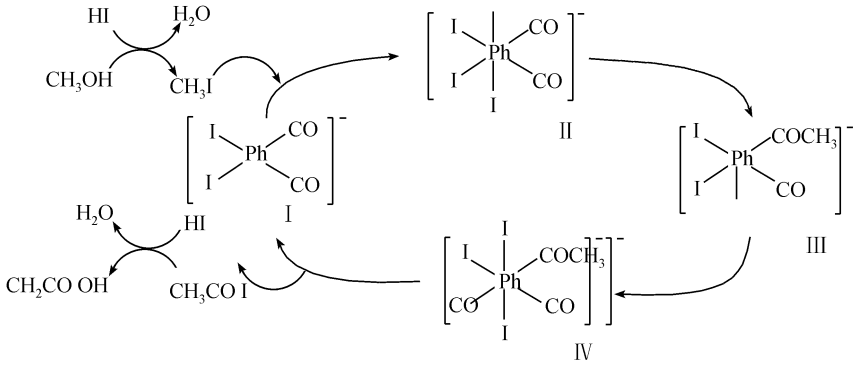

图 1　甲醇羰基化生成乙酸的反应机理

1　计算方法

本文采用有效核势能近似(ECP)[7]从头算方法, 在 HF/LANL2DZ 水平下用 Berny 优化法优化得到了铑碘络合物催化甲醇羰基化反应各基元反应(包括 CH_3I 氧化加成、羰基插入、羰基配位和 CH_3COI 还原消除四步基元反应步骤)的中间体、过渡态和产物的几何构型. 同时, 对每一个驻点作了零点能(zero-point energy, ZPE)校正, 计算了反应活化位垒. 所有计算工作在微机上用 Gaussian 94 程序[8]完成.

2　结果与讨论

在 Forster 提出的甲醇羰基化反应[4,5]中, 包括了 4 个基元反应(如图 1). 本文以反式活性物 $[Rh(CO)_2I_2]^-$为整个催化反应的活性中间体, 讨论了$[Rh(CO)_2I_2]^-$催化氢甲酰化反应中各个基元反应步骤, 即 CH_3I 氧化加成、羰基插入、CO 配位和 CH_3COI 还原消除基元反应的机理. 图 2

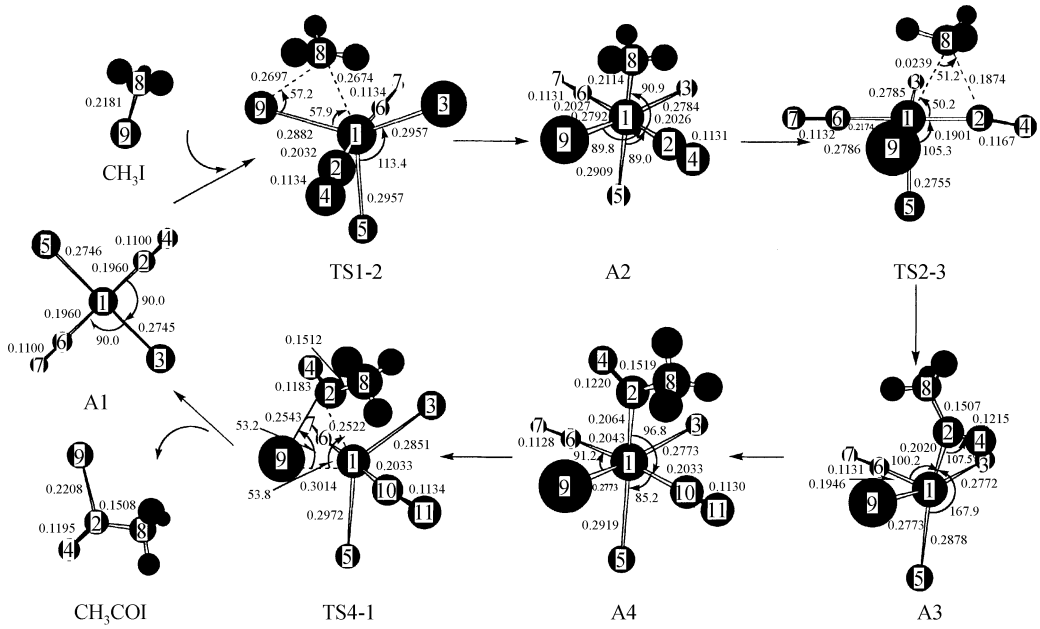

图 2　甲醇碳基化反应催化循环反应物、中间体、过渡态和产物的几何构型

单位: 键长: nm, 键角: (°); 原子编号: 1——Ph; 2, 6, 8, 10 ——C; 4, 7, 11——O; 3, 5, 9——I

给出了反应物、各中间体和过渡态、产物的主要结构参数. 以活性物反式$[Rh(CO)_2I_2]^-$ (A1)能量为零点, 中间体 A2, A3, A4, 过渡态 TS1-2, TS3-4, TS4-1 和产物 P($CH_3COOH+[Rh(CO)_2I_2]^-$)的相对能量如图 3 所示(HF/LANL2DZ + ZPE). 各驻点主要原子间成键的重叠布居数列于表 1. 各驻点主要原子的电荷密度列于表 2. 表 3 列出了主要驻点的红外振动频率值, 表 4 列出了各驻点的相对能量值.

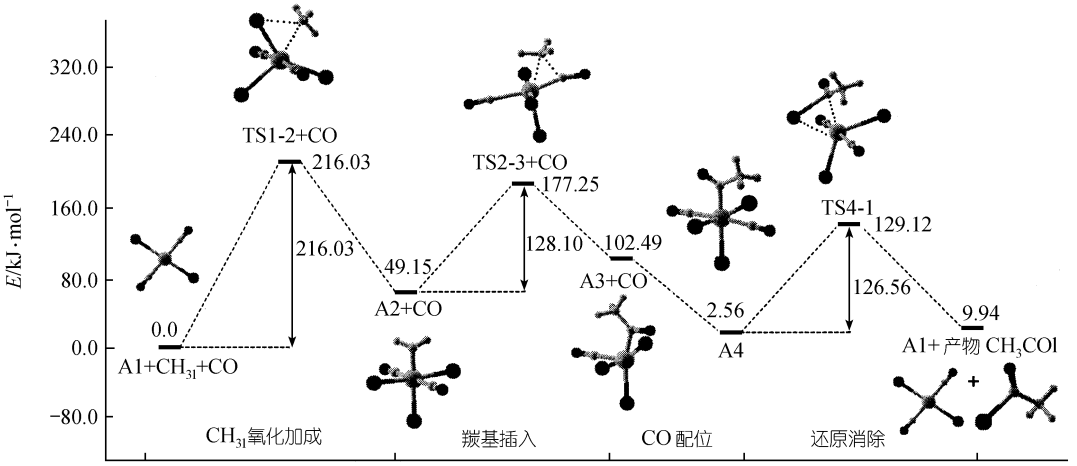

图 3 铑碘络合物催化甲醇羰基化反应中各基元反应的势能面
在 HF/LANL2DZ + ZPE 计算级别上

表 1 各驻点主要原子间成键的重叠布居数

	A1	TS1-2	A2	TS2-3	A3	A4	TS4-1	$P_{(CH_3COI)}$
Rh(1)-C(2)	0.0552	0.0394	0.0101	0.0600	0.1519	0.1488	0.0396	–
Rh(1)-I(3)	0.2586	0.2381	0.3145	0.3107	0.3009	0.3270	0.2584	–
Rh(1)-I(5)	0.2585	0.2243	0.2735	0.2836	0.2798	0.2596	0.2316	–
Rh(1)-C(6)	0.0551	0.0393	0.0101	–0.0076	0.0962	0.0212	–0.0378	–
Rh(1)-C(8)	–	0.0485	0.1660	0.0438	–0.1020	–0.0063	–0.0525	–
Rh(1)-I(9)	–	0.1016	0.3119	0.3107	0.3008	0.3271	0.0624	–
Rh(1)-C(10)	–	–	–	–	–	0.0166	0.2584	–
C(2)-O(4)	0.6383	0.6395	0.6452	0.5484	0.4767	0.5274	0.5057	0.5158
C(2)-C(8)	–	–	0.0036	0.0628	0.1711	0.1845	0.1323	0.0964
C(2)-C(9)	–	–	–	0.0025	–0.0056	–0.0229	0.2556	0.3060
C(6)-O(7)	–	0.6395	0.6452	0.6383	0.6386	0.6545	0.6454	–
C(8)-I(9)	–	0.1246	–0.0294	–0.0232	–0.0067	–0.0063	–0.0812	–
C(10)-O(11)	–	–	–	–	–	–0.6417	0.6371	–

表 2 各驻点主要原子的电荷密度

	A1	TS1-2	A2	TS2-3	A3	A4	TS4-1	$P_{(CH_3COI)}$
Rh(1)	–0.0855	–0.1379	–0.2887	–0.3170	–0.2245	–0.3843	–0.1096	–
C(2)	0.2714	0.2917	0.3255	0.2908	0.3133	0.3427	0.1771	0.0572
I(3)	–0.4911	–0.5302	–0.2464	–0.2643	–0.2307	–0.2064	–0.4328	–
O(4)	–0.2371	–0.2241	–0.2052	–0.3002	–0.3804	0.4000	–0.2537	–0.2597
I(5)	–0.4916	–0.5338	–0.4143	–0.2320	–0.4259	–0.4225	–0.5412	–
C(6)	0.2712	0.2915	0.3256	0.2904	0.3388	0.3563	0.3049	–
O(7)	–0.2372	–0.2241	–0.2052	–0.2047	–0.1828	–0.1917	–0.2136	–
C(8)	–	0.2123	–0.0309	0.0019	0.0230	–0.0204	0.1539	0.1362
I(9)	–	–0.1454	–0.2602	–0.2648	–0.2307	–0.2063	–0.1545	0.0663
C(10)	–	–	–	–	–	0.3293	0.2916	–
O(11)	–	–	–	–	–	–0.1967	–0.2222	–

表 3　计算的各中间体的羰基红外振动频率与实验值的比较

中间体	实验值/cm^{-1}[2]	计算值/cm^{-1}
A1	1989, 2064	2244, 2278
A2	2062	2317, 2329
A3	1711	2319
A4	2084, 2141	2327, 2353

表 4　反应物、过渡态和产物的能量 a)及相对能量 b)

	HF/LANL2DZ	零点能校准 ZPE	HF/LANL2DZ+ZPE
A1	−356.5958967+CH_3I+CO−407.349882−520.0349523 (0.0)	0.018403	−519.9712963 (0.0)
TS1-2	−407.2680611+CO−519.9531314 (214.6154) $\Delta E^{c)}$ = 214.6154	0.059029	−519.8889364 (216.0291) $\Delta E^{c)}$ = 216.0291
A2	−407.3333592+CO−520.0184294(43.3395)	0.060704	−519.9525594 (49.1468)
TS2-3	−407.283409998+CO−519.9684802(174.3557) $\Delta E^{c)}$ = 131.0162	0.059592	−519.9037222 (177.2462) $\Delta E^{c)}$ = 128.0994
A3	−407.3146154+CO−519.9996857(92.5038)	0.062297	−519.9322227 (102.4898)
A4	−520.0417340(−17.7884)	0.071415	−519.970319 (2.5636)
TS4-1	−519.9920319 (112.5799) $\Delta E^{c)}$ = 130.3683	0.069961	−519.9220709 (129.1177) $\Delta E^{c)}$ = 126.5541
CH_3COI+A1	520.0376181 (−6.9923)		−519.9675071 (9.9392)
CO	−112.6850703	0.005166	−112.6799043
CH_3I	−50.7539853	0.040087	−50.7138983
CH_3COI	−163.4417214	0.051708	−163.3900134

a) 能量单位: (a.u.), b) 括弧内为相对能量, 单位: kJ/mol, c) ΔE 为在相应计算级别基元反应的活化位垒, 单位: kJ/mol

2.1　基元反应步骤

2.1.1　CH_3I 氧化加成基元反应　　从图 2 可以看到, CH_3I 与反式$[Rh(CO)_2I_2]^-$的氧化加成是经过一个不对称三中心过渡态进行的. CH_3I 沿着 CO-Rh-CO 键垂直的平面方向向金属中心 Rh 原子靠近, 四方平面结构的活性中间体$[Rh(CO)_2I_2]^-$, A1 逐渐变成了蝴蝶状, 与 CH_3I 一起形成近似于四角双锥的结构. CH_3I 中 C—I 键由原来的 0.2181 nm 拉长了 0.0516 nm, 与金属中心 Rh 形成一个三元环过渡态 TS1-2(Rh(1)-C(8)间距为 0.2674 nm, Rh(1)-C(9)间距为 0.2882 nm, C(8)-I(9)间距为 0.2697 nm, ∠C(8)Rh(1)I(9) = 57.9°). 如表 1 所示, 从 A1→TS1-2 中, C(8)-I(9)键逐渐减弱, C(8)-I(9)间重叠布居数逐渐减小, 从 CH_3I 中的 0.2400 变化到 TS1-2 的 0.1246. 从 TS1-2→A2, C(8)-I(9)间距由 0.2697 nm 增大到 0.3472 nm, C(8)-I(9)间重叠布居数继续逐渐减小, 从 TS1-2 中的 0.1246 变化到 A2 的−0.0294, 可以看出, C(8)-I(9)键逐渐减弱; Rh(1)-C(8)间距由 0.2674 nm 减小到 0.2114 nm, Rh(1)-C(8)间重叠布居数逐渐增强, 从 TS1-2 中的 0.0485 变化到 A2 的 0.1660, 可以看出, Rh(1)-C(8)键逐渐形成; 同时, Rh(1)-I(9)间距由 0.2882 nm 减小到 0.2792 nm, Rh(1)-I(9)间重叠布居数逐渐增强, 从 TS1-2 中的 0.1016 变化到 A2 的 0.3119, Rh(1)-I(9)键逐渐形成. 随着 Rh(1)-C(8)键及 Rh(1)-I(9)键的逐渐形成, C(8)-I(9)键的逐渐断裂, 最后形成三角双锥结构(TBP)的反应中间体$[(CH_3)Rh(CO)_2I_3]^-$, A2.

2.1.2　羰基插入基元反应　　$[(CH_3)Rh(CO)_2I_3]^-$, A2 在形成反应酰基中间体 A3($[(CH_3CO)-Rh(CO)I_3]^-$)的过程中, 随着甲基向羰基的逐渐靠近, 首先形成一个三元环过渡态 TS2-3. 如图 2 所示, 在 A2→TS2-3 的构型变化过程中, 甲基和羰基互相接近, ∠C(2)Rh(1)C(8)由 A2 的 90.9° 减小到过渡态的 50.2° ; Rh(1)-C(8)间距由 0.2114 nm 拉长到 0.2390 nm, Rh(1)-C(8)键逐渐减弱, Rh(1)-C(8)间重叠布居数逐渐减小, 从 A2 中的 0.1660 变化到 TS2-3 中的 0.0438; Rh(1)-C(2)间距由 0.2026 nm 减小到 0.1901 nm, Rh(1)-C(2)键增强, Rh(1)-C(2)间重叠布居数继续逐渐增强, 从 A2 中的 0.0101 增大到 TS1-2 的 0.0600; C(2)-C(8)间距由 0.2952 nm 减小到 0.1874 nm,

C(2)-C(8)间重叠布居数逐渐增强, 从 A2 中的 0.0036 变化到 TS2-3 的 0.0628, 可以看出, C(2)-C(8)键逐渐形成; 与此同时, C(2)-O(4)约拉长 0.0036 nm, C(2)-O(4)间重叠布居数减小, 从 A2 中的 0.4477 减小到 TS2-3 中的 0.4182. Rh(1), C(2)和 C(8)形成了一个三元环的过渡态(Rh(1)-C(2)间距为 0.1901 nm, Rh(1)-C(8)间距为 0.1901 nm, C(2)-C(8) 距离为 0.1874 nm, ∠C(2)Rh(1)C(8) = 50.2°).

从 TS2-3→A3, Rh(1)-C(8)间距由 0.2390 nm 拉长到 0.3178 nm, Rh(1)-C(8)键逐渐断裂, Rh(1)-C(8)间重叠布居数继续逐渐减小, 从TS2-3中的0.0438变化到A3中的– 0.1020; Rh(1)-C(2)间距又由 0.1901 nm 变化到 0.2020 nm; C(2)-C(8)间距由 0.1874 nm 减小到 0.1507 nm, C(2)-C(8)间重叠布居数逐渐增强, 从 TS2-3 中的 0.0628 变化到 A3 的 0.1711, 可以看出, C(2)-C(8)键基本形成. 随着 Rh(1)-C(8)键的断裂, C(2)-C(8)键的形成, 与 Rh 直接相键连的 6 个配体进行相应的构型调整而完成羰基的迁移, 最终形成了四角单锥结构的稳定产物 A3([$(CH_3CO)Rh(CO)I_3$]$^-$).

2.1.3 CO 配位基元反应 CO 本身是不饱和化合物, 反应活性不高. 当和过渡金属配位后, 接收了来自金属的电子反馈, O 原子电荷密度增加, 而碳原子呈缺电子状态. CO 活性提高了. CO 与 A3 配位后, A3 从四角单锥构型变成了四角双锥 A4, [$(CH_3CO)Rh(CO)_2I_3$]$^-$.

2.1.4 还原消除基元反应 还原消除基元反应中, A4, [$(CH_3CO)Rh(CO)_2I_3$]$^-$的 I(9)向乙酰基中的 C(2)靠近, Rh(1)-C(2)键减弱拉长了 0.0458 nm, Rh(1)-C(2)间重叠布居数逐渐减小, 从 A4 中的 0.2773 减小到 TS4-1 中 0.0396; Rh(1)-I(9)键也同时拉长了 0.0241 nm, Rh(1)-I(9)间重叠布居数逐渐减小, 从 A4 中的 0.3271 减小到 TS4-1 中 0.0674; C(2)-I(9)间重叠布居数逐渐增大, 从 A4 中的-0.0229 增大到 TS4-1 中 0.2556, 间距从 A4 中的 0.3330 nm 减小到 TS4-1 中的 0.2543 nm. 可见 C(2)-I(9)键在逐渐形成. Rh(1), C(2)和 I(9)形成了一个三元环过渡态 TS4-1(Rh(1)-C(2)间距为 0.2522 nm, Rh(1)-I(9)间距为 0.3014 nm, C(2)-I(9)间距为 0.2543 nm, ∠C(2)Rh(1)I(9) = 53.8°). 随着 Rh(1)-C(2)键以及 Rh(1)-I(9)键的断裂, C(2)-I(9)键的形成, I(9)原子最终从 Rh(1)迁移到 C(2)上, 形成了产物乙酰碘 CH_3COI 和活性物中间体[$Rh(CO)_2I_2$]$^-$.

2.2 红外分析结果

实验红外光谱研究结果[2]是: 在液相中, [$RhI_2(CO)_2$]$^-$配合物中羰基的伸缩振动频率位于 2064 和 1989 cm^{-1} 处; 用 CH_3I 处理该化合物, 红外吸收则出现在 2062 和 1711 cm^{-1}, 后者被指认为酰基络合态; 将 CO 加入到配合物中产生一个新物种, 其羰基伸缩振动频率红外谱带位于 2141, 2084 cm^{-1}, 该物种缓慢分解为[$RhI_2(CO)_2$]$^-$, 故指认为[$RhI_3(COCH_3)(CO)_2$]$^-$.

本文在 HF/LANL2DZ 水平上计算了各驻点反应中间体中羰基的伸缩振动频率: A2(2317 和 2329 cm^{-1}); A3(2319 cm^{-1}); A4(2327 和 2353 cm^{-1}).

在不同物理状态下, 化合物的一些极性基团伸缩振动频率依气体、溶液、固体的顺序逐渐下降. 由于本文没有考虑溶剂化效应的影响, 讨论的是气体分子的羰基的伸缩振动频率的情况, 所以得到的羰基的伸缩振动频率偏大, 与在溶液中得到的实验值有一定的差距. 但相对应的关系是一致的.

2.3 催化反应势能剖面

在 HF/LANL2DZ 水平上对各驻点进行计算后, 对每一个驻点作了零点能校正(ZPE), 计算了各基元的反应活化位垒(如表 4), 图 3 给出了铑碘络合物催化甲醇羰基化反应中的各基元反

应步骤的位能剖面图(HF/LANL2DZ + ZPE). 计算的反应途径中 CH_3I 氧化加成、羰基插入、脱 CH_3COI 还原的基元反应步骤的活化位垒分别为 216.03, 128.10 和 126.56 kJ/mol. 同时, 对过渡态 TS1-2, TS2-3 和 TS4-1 进行了振动分析确认, 得到了诸本征值中有且只有一个负本征值的力常数矩阵(虚振动频率分别为 274.2824i, 363.5032i, 156.3528i cm^{-1}), 表明过渡态是真实的.

3　结论

本文采用有效核势能近似(ECP)从头算方法, 在 HF/LANL2DZ 水平下研究了铑碘络合物催化的甲醇羰基化反应催化反应机理, 包括 CH_3I 氧化加成、羰基插入、羰基配位和 CH_3COI 还原消除四步基元反应步骤. 优化得到了反应基态势能面的反应物、过渡态和产物的几何构型, 计算了反应活化位垒. 理论计算结果说明:

(ⅰ) 对于羰基插入反应, 本文的电荷重叠布居数分析和电荷密度分析表明 Rh-CO 键在反应过程中一直没有断裂, 也就是说, 羰基插入反应实际上是经历了甲基迁移的历程. 羰基插入反应途径是经过金属原子 Rh 与甲基之间的键(Rh(1)-C(8)键)的断裂来实现的. Rh(1)-C(2)键的难于断裂, 主要是因为羰基是一个好的π^*受体, 易形成 d-π^*反馈键. 在以前工作的基础上[9], 本文认为对于甲醇羰基化制乙酸反应中的羰基插入反应, 发生迁移的烷基(包括甲基)中 C(8)原子(与羰基中碳原子、金属中心原子形成三中心过渡态)的吸电子能力越强(正电性越弱), 羰基插入反应速度就越快.

(ⅱ) 本文在 HF/LANL2DZ 水平上计算了各驻点反应中间体中羰基的伸缩振动频率, 由于本文没有考虑溶剂化效应的影响, 讨论的是气体分子的羰基的伸缩振动频率的情况, 所以得到的羰基的伸缩振动频率偏大, 与在溶液中得到的实验值有一定的差距, 但呈一定的顺变关系.

(ⅲ) 本文在 HF/LANL2DZ + ZPE 水平下计算了整个催化反应的反应活化位垒. 整个反应几乎是热中性的, 该催化反应中 CH_3I 氧化加成、羰基插入和 CH_3COI 还原消除基元反应步骤的活化位垒分别为 216.03, 128.10 和 126.56 kJ/mol, CH_3I 氧化加成是整个反应的决速步骤, 这一结论与实验[6]一致.

参　考　文　献

1 Paulik F E, Roth J F. Catalysts for the low-pressure carbonylation of menthanol to acetic acid. Chem Commun, 1968, 24: 1578~1581

2 Jiang H, Diao K S, Pan P L, et al. A new class of rhodium complexes containing free donor atoms and their intramolecular substitution reaction. Chin J Chem, 2000, 18: 752~755

3 殷元祺. 羰基合成化学. 北京: 化学工业出版社, 1996

4 Adamson G W, Daly J J, Forster D. Reduction of Iolocarbonyl Rhodium ions with methyl iodide, structure of the Rhodium acetyl complex: $[Me_3PhN^+]$, $[Rh_2I_6\text{-}(Me(O)_2(CO)_2)]^{2-}$. J Organomet Chem, 1974, 71: C17~C19

5 Forster D. On the mechanism of a Rhodium-complex-catalyzed carbonylation of methanol to acetic acid. J Am Chem Soc, 1976, 98: 846~847

6 Hjortkjaer J, Jensen O R. Rhodium complexes catalyzed methanol carbonylation. Ind Eng Chem Prod Dev, 1976, 15: 46~49

7 Jeffrey P, Wadt W R. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. J Chem Phys, 1995, 82: 270~283

8 Frisch M J, Trunks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 94. Pittsburgh: Gaussian Inc, 1995

9 雷　鸣, 冯文林, 徐振峰. 改性羰基钴催化氢甲酰化反应循环系列基元反应的理论研究. 高校学校化学学报, 2001, 22: 455~459