

文章编号: 1000-4556(2009)01-0037-07

Rh 基催化剂上氢甲酰化反应过程的原位高压 NMR 研究

兰喜杰^{1,3}, 张维萍¹, 严 丽², 丁云杰², 韩秀文¹,
林励吾¹, 包信和^{1*}

[1. 催化基础国家重点实验室(中国科学院 大连化学物理研究所), 辽宁 大连 116023;

2. 应用催化研究室(中国科学院 大连化学物理研究所), 辽宁 大连 116023;

3. 中国科学院 研究生院, 北京 100049]

摘 要: 制备了用于丙烯氢甲酰化反应的 Rh/SBA-15 和 PPh₃ 修饰的 PPh₃-Rh/SBA-15 催化剂. 应用原位变温高压核磁共振技术, 对比研究了丙烯在 Rh/SBA-15 和 PPh₃ 修饰的多相催化剂 PPh₃-Rh/SBA-15 上的氢甲酰化反应, 实现了高压条件下催化反应的原位固体核磁共振表征. ¹³C MAS NMR 研究结果表明: 在 1.0 MPa 的反应压力下, 随着反应温度升高丙烯与合成气在 Rh/SBA-15 催化剂上可转化生成丁醛, 而 PPh₃ 配体修饰的 PPh₃-Rh/SBA-15 催化剂上丁醛产物的正异比显著提高.

关键词: 核磁共振(NMR); 氢甲酰化反应; 原位高压固体核磁共振; Rh/SBA-15 催化剂; 反应过程

中图分类号: O482.53 文献标识码: A

引言

烯烃氢甲酰化反应是烯烃与合成气在催化剂作用下生成比原料烯烃多一个碳的醛的反应, 因其产品是合成化学中很有用的中间体, 因此, 多年来烯烃氢甲酰化反应一直是催化研究的重要领域之一^[1]. 工业上采用均相膦铑配合物 HRh(CO)(PPh₃)₃ 作为催化剂, 它具有活性高、选择性高和反应条件温和等特点, 但是催化剂和产物的分离使生产

收稿日期: 2008-09-08; 收修改稿日期: 2008-09-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20673111).

作者简介: 兰喜杰(1975-), 男, 黑龙江人, 博士研究生, 物理化学专业. * 通讯联系人: 包信和, 电话: 0411-84686637, 传真: 0411-84691570, E-mail: xhbao@dicp.ac.cn.

成本大大提高^[2]. 为解决这一问题, 主要提出了两种改进的催化体系. 一种是采用两相催化剂, 即将催化剂溶于与反应物及产物不相溶的另一种溶剂进行催化反应^[3]. 另一种是通过键合的方法把配体键合到载体之上, 制备负载化的多相催化剂^[4]. 采用三苯基膦(PPh_3)修饰的多相 Rh/SBA-15 催化剂, 不但具有与均相反应相当的活性和选择性, 而且产物可直接从体系中分离, 同时解决了铑物种的流失问题, 使催化剂的稳定性更高^[5].

固体多核 MAS NMR 方法能直接地获得催化剂活性中心的结构信息以及有效地表征催化剂的微观结构与催化反应性能的关系^[6]. 原位 MAS NMR 技术在研究低碳烃的催化反应中显示出独特的优越性. 通过使用同位素标记的反应物, 原位和定量跟踪具有标记原子的反应物在催化反应中的行为, 能获得原位 IR 和 Raman 等方法无法得到的信息, 是一种在分子水平上研究催化反应机理、反应动力学以及表征催化剂的有力工具^[7-9]. 本文利用原位变温固体核磁共振技术, 在实际反应的高压条件下, 原位研究了丙烯在 Rh/SBA-15 和 PPh_3 修饰的多相催化剂 PPh_3 -Rh/SBA-15 上的氢甲酰化反应过程, 探讨了 PPh_3 配体的存在对产物丁醛正异比的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用浸渍法制备 Rh/SBA-15 催化剂^[5], 载体 SBA-15(孔径为 6 nm, 购于长春吉大高科技股份有限公司)的粒径为 20~40 目. 所用的浸渍液为自己配制的 RhCl_3 (购于上海九山化工有限公司)水溶液, 贵金属 Rh 的负载量为 1% 和 5%. 具体操作步骤如下: 首先在 SBA-15 上等体积浸渍定量的 RhCl_3 , 室温下阴干, 得到棕红色样品, 然后在 393 K 下烘干, 673 K 下焙烧 4 h, 得到灰褐色 RhCl_3 /SBA-15 样品, 最后在 673 K 下用氢气流还原 4 h, 便得到了灰黑色的 Rh/SBA-15 催化剂样品, 在 He 气保护下将催化剂转移至 Schleck 瓶中保存. 在无水无氧的条件下, 将 PPh_3 (购于中国医药集团上海化学试剂公司)溶于甲苯溶剂中, 再将定量的 Rh/SBA-15 加入到 PPh_3 的甲苯溶剂之中, 振动条件下等体积浸渍 0.5 h 后, 真空下抽取溶剂, 即得到了 PPh_3 -Rh/SBA-15 催化剂($\text{PPh}_3/\text{Rh}=3$). 所得样品保存于 He 气氛中备用.

1.2 固体核磁共振实验

在手套箱中称取适量的催化剂, 装入原位样品处理装置^[10], 在 120 °C 用氢气还原 2 h 后原位转移到自制的外径为 6.8 mm 的玻璃管中抽真空(<0.02 Pa), 然后在液氮温度下把反应气 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2/\text{H}_2/^{13}\text{CO}$ (比例为 1:1:1, Cambridge Isotope Laboratories, Inc.; ^{13}CO 的富集度是 50%)充入样品管内, 在液氮中将样品管上端仔细熔融密封, 得到高度对称的封闭样品管^[11, 12]. 管中气体压力在常温下为 1.0 MPa, 测试前保存于液氮中.

催化剂的固体核磁共振研究是在 VARIAN Infinityplus-400 核磁共振谱仪上完成的. MAS NMR 谱的测量使用 7.5 mm 魔角旋转探头, ZrO_2 转子, ^{13}C 共振频率为 100.5 MHz, 转速为 4 kHz, 在确保样品完全弛豫的前提下, 使用脉冲宽度 2.2 μs ($\pi/4$), 弛豫延迟 4 s, 累加 200 次. ^{13}C MAS NMR 的化学位移参考采用四甲基硅烷 (TMS) 为外标.

2 结果与讨论

2.1 丙烯在 Rh/SBA-15 催化剂上氢甲酰化反应的原位变温高压¹³C 和¹H MAS NMR

图 1 为 Rh/SBA-15 催化剂上丙烯氢甲酰化反应的原位变温高压¹³C MAS NMR 谱图. 谱图中 δ 17.0, 114.0 和 133.5 处的谱峰分别归属为丙烯上甲基(-CH₃)、亚甲基(=CH₂)和次甲基(-CH=)的共振吸收峰.¹³C 同位素富集的 CO 的共振峰出现在 δ 183.4 处^[13]. 随着反应温度由 25 °C 升高到 100 °C, 各谱峰的强度发生变化: 从 40 °C 开始, 在 δ 208.4 和 210.1 出现了新的共振峰, 分别为反应中生成的产物正丁醛(CH₃CH₂CH₂¹³CHO)和异丁(CH₃CH(CH₃)¹³CHO)的醛基¹³C 共振峰. 随着反应温度的提高, δ 183.4 处的¹³CO 共振峰逐渐减弱, 而 δ 208.4 和 210.1 处丁醛的谱峰逐渐增强, 表明有更多的¹³CO 在催化剂上与丙烯发生氢甲酰化反应生成了丁醛. 对 100 °C 时的谱图进行分峰拟合后, 计算出产物的正异比, 发现在此条件下, 反应生成了等量的正构产物和异构产物($n/i=1.1$).

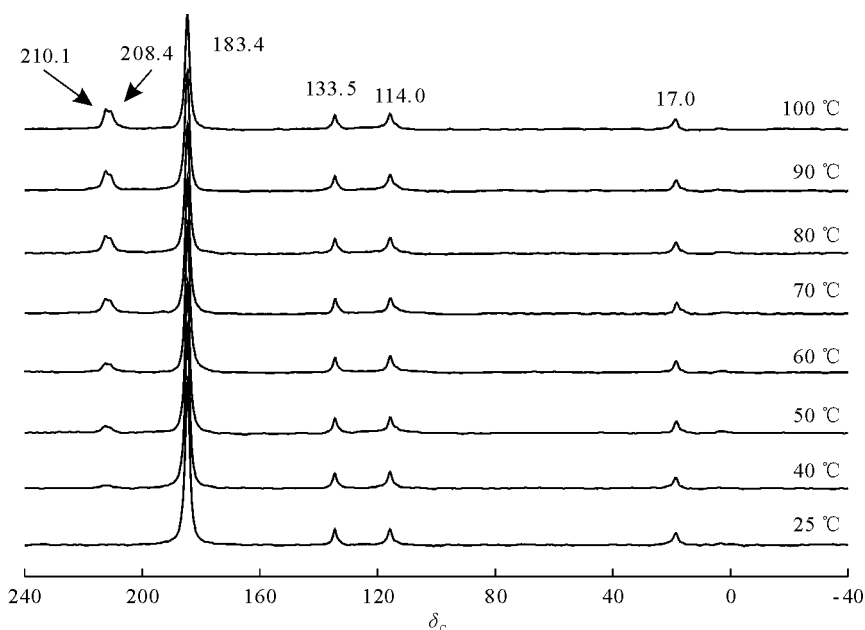


图 1 CH₃CH=CH₂/H₂/¹³CO 在 Rh/SBA-15 催化剂上氢甲酰化反应的原位变温高压¹³C MAS NMR 谱图

Fig. 1 *In situ* VT-HP ¹³C MAS NMR spectra of CH₃CH=CH₂/H₂/¹³CO hydroformylation on Rh/SBA-15 catalyst

Rh/SBA-15 催化剂上丙烯氢甲酰化反应的原位变温高压¹H MAS NMR 谱图显示于图 2. 谱图中 δ 5.6, 4.7 和 1.4 处的谱峰分别归属为丙烯上次甲基、亚甲基和甲基的共振吸收峰; δ 4.0 处有一弱小共振峰, 归属为载体 SBA-15 上面氢物种^[14], 随着反应的进行, 此共振峰强度降低, 表明该物种参与了反应的进行. 当反应温度达到 60 °C 时, 在 δ 9.1 和 9.6 处观察到两个较宽的共振峰(见图 2 中左侧的放大图), 分别归属为产物正丁醛和异丁醛上醛基上¹H 的共振峰, 随着反应温度的升高, 谱峰强度逐渐增强, 醛的生成量逐渐增大. 原位变温高压¹H 和¹³C MAS NMR 的实验结果一致, 均在 Rh/SBA-15 催

化剂上原位观察到了丙烯氢甲酰化反应的过程,只是在 ^1H MAS NMR 实验中观察到生成产物的稳定滞后了 $20\text{ }^\circ\text{C}$,这主要是因为原位检测时,样品的转速较低(4 kHz),不能有效的消除化学位移的各向异性和氢核之间的偶极-偶极相互作用,导致了 ^1H NMR 谱线的宽化所致.

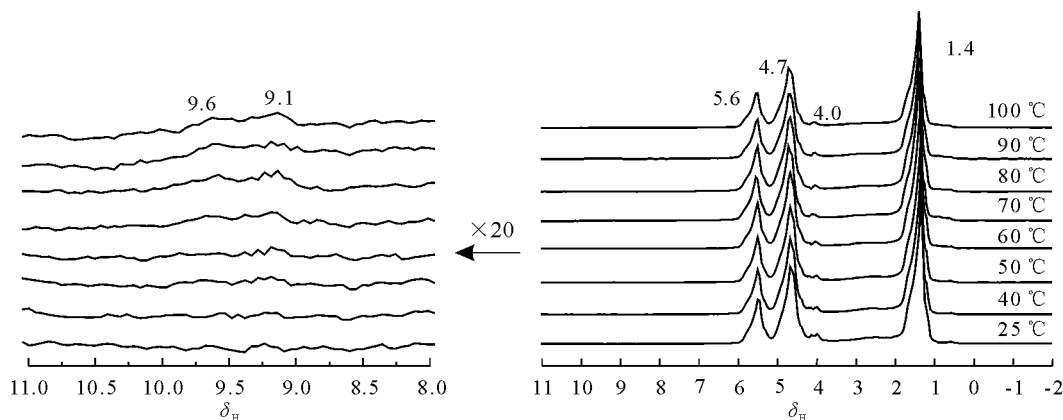


图 2 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2/\text{H}_2/^{13}\text{CO}$ 在 Rh/SBA-15 催化剂上氢甲酰化反应的原位变温高压 ^1H MAS NMR 谱图

Fig. 2 *In situ* VT-HP ^1H MAS NMR spectra of $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2/\text{H}_2/^{13}\text{CO}$ hydroformylation on Rh/SBA-15 catalyst

2.2 丙烯在 PPh_3 -Rh/SBA-15 催化剂上氢甲酰化反应的原位变温高压 ^{13}C MAS NMR

为了研究配体 PPh_3 对丙烯氢甲酰化反应活性和选择性的影响,用原位变温高压 ^{13}C MAS NMR 技术研究在 1% 和 5% 的 Rh 负载量的 PPh_3 -Rh/SBA-15 催化剂上的丙烯氢甲酰化反应(图 3). 图 3(a)为 1% 的 Rh 负载量的 PPh_3 -Rh/SBA-15 (PPh_3 -1Rh/SBA-15) 催化剂上的丙烯氢甲酰化反应的原位 ^{13}C MAS NMR 谱,谱图中 δ 129.8 和 137.9 处的共振峰为配体 PPh_3 中苯环上碳的共振峰. 从谱中谱峰的强度变化可以看出,在 Rh/SBA-15 催化剂上加入配体 PPh_3 后,降低了丙烯氢甲酰化反应的初始反应速率,当温度升到 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时,反应才开始发生;到 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时,可以看到有更多的 ^{13}CO 与丙烯反应生成了丁醛,同时还发现,所生成的正丁醛的共振峰面积明显大于异丁醛的共振峰面积. 对 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的谱图进行分峰拟合,可计算出反应生成的正构产物和异构产物的比例为 8.5 ($n/i=8.5$). 图 3(b)为 5% 的 Rh 负载量的 PPh_3 -Rh/SBA-15 (PPh_3 -5Rh/SBA-15) 催化剂上的丙烯氢甲酰化反应的原位 ^{13}C MAS NMR 谱. 从谱中可以看出,从 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 开始才观察到产物的生成,但是在反应的产物中只观察到了正丁醛. 表明当体系中存在大量的 PPh_3 配体使反应的初始活性降低,但是产物全部为正丁醛. 这是由于,体系中加入体积较大的配体 PPh_3 后与 Rh 生成 PPh_3 -Rh 配合物,使丙烯与 Rh 物种反应生的空阻增大,有利于丙烯端位插入反应的发生,因此提高了产物的正异比^[15].

3 结论

应用原位变温高压 MAS NMR 技术,对比研究了丙烯在 Rh/SBA-15 和 PPh_3 修饰

的 $\text{PPh}_3\text{-Rh/SBA-15}$ 多相催化剂上的氢甲酰化反应, 原位观测到了反应过程中反应物和产物的变化, 实现了高压条件下催化反应的原位固体核磁共振表征. 研究表明, 在 1 MPa 的反应压力下, 在催化体系中加入配体 PPh_3 的 $\text{PPh}_3\text{-Rh/SBA-15}$ 催化剂大大提高了产物丁醛的正异比.

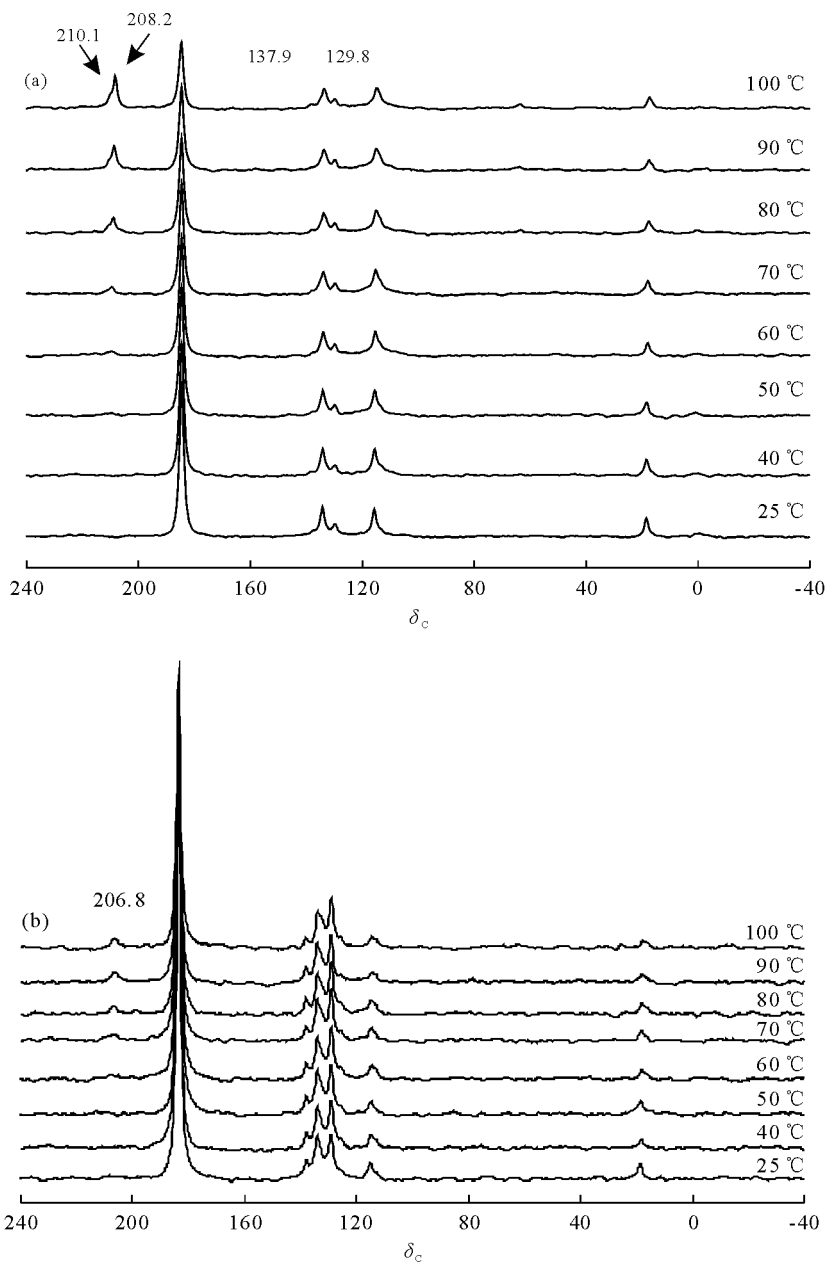


图 3 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2/\text{H}_2/^{13}\text{C}$ O 在 $\text{PPh}_3\text{-1Rh/SBA-15}$ (a) 和 $\text{PPh}_3\text{-5Rh/SBA-15}$ (b) 催化剂上氢甲酰化反应的原位变温高压 ^{13}C MAS NMR 谱图

Fig. 3 *In situ* VT-HP ^{13}C MAS NMR spectra of $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2/\text{H}_2/^{13}\text{C}$ O hydroformylation on $\text{PPh}_3\text{-1Rh/SBA-15}$ (a) and $\text{PPh}_3\text{-5Rh/SBA-15}$ (b) catalysts

参考文献:

- [1] van Leeuwen P W N M, Claver C. (Eds.) Rhodium Catalyzed Hydroformylation [M]. Dordrecht: Kluwer Academic, 2000.
- [2] Herrmann W A, Cornils B. Organometallic homogeneous catalysis-quo vadis? [J]. *Angew Chem Int Edit*, 1997, 36 (10): 1 049—1 067.
- [3] Herrmann W A, Kohlpainter C W. Water-soluble ligands, metal-complexes, and catalysts; synergism of homogeneous and heterogeneous catalysis [J]. *Angew Chem Int Edit*, 1993, 32(11): 1 524—1 544.
- [4] Mukhopadhyay K, Chaudhari R V. Heterogenized HRh(CO)(PPh₃)₃ on zeolite Y using phosphotungstic acid as tethering agent; a novel hydroformylation catalyst [J]. *J Catal*, 2003, 213(1): 73—77.
- [5] Yan L, Ding Y J, Zhu H J, *et al.* Ligand modified real heterogeneous catalysts for fixed-bed hydroformylation of propylene [J]. *J Mol Catal A*, 2005, 234: 1—7.
- [6] Klinowski J. Solid-state NMR studies of molecular sieve catalysts [J]. *Chem Rev*, 1991, 91: 1 459—1 479.
- [7] Haw J F, Nicholas J B, Xu T, *et al.* Physical organic chemistry of solid acids; Lessons from in situ NMR and theoretical chemistry [J]. *Accounts Chem Res*, 1996, 29: 259—267.
- [8] Han X W, Yan Z M, Zhang W P, *et al.* Applications of in situ NMR in catalytic process of organic reactions [J]. *Curr Org Chem*, 2001, 5: 1 017—1 037.
- [9] Hunger M, Wang W. Characterization of solid catalysts in the functioning state by nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Adv Catal*, 2006, 50: 149—225.
- [10] Zhang W P, Ma D, Liu X C, *et al.* Perfluorotributylamine as a probe molecule for distinguishing internal and external acidic sites in zeolites by high-resolution ¹H MAS NMR spectroscopy [J]. *Chem Commun*, 1999, 1 091—1 092.
- [11] Carpenter T A, Klinowski J, Teennakoon D T B. Sealed capsules for convenient acquisition of variable-temperature controlled-atmosphere magic-angle-spinning NMR spectra of solids [J]. *J Magn Reson*, 1986, 68(3): 561—563.
- [12] Haw J F, Richardson B R, Oshiro I S, *et al.* Reactions of propene on zeolite HY catalyst studied by in situ variable temperature solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *J Am Chem Soc*, 1989, 111(6): 2 052—2 058.
- [13] Zscherpel D, Brunner E, Koch M, *et al.* Variable-temperature ¹³C magic-angle spinning nuclear magnetic resonance investigations on the interaction between Lewis acid sites and carbon monoxide in H-ZSM-5 zeolites [J]. *Micropor Mater*, 1995, 4: 141—147.
- [14] Belzunegui J P, Sanz J. Metal particles coverage evidenced by ¹H NMR spectroscopy in high surface Rh/CeO₂ catalysts [J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 11 705—11 708.
- [15] Evans D, Yagupsky G, Wilkinson G. The reaction of hydridocarbonyltris (triphenylphosphine)rhodium with carbon monoxide, and of the reaction products, hydridodicarbonbis(triphenylphosphine)rhodium and dimeric species, with hydrogen [J]. *J Chem Soc (A)*, 1968, 2 660—2 665.

The Reaction Process of Propene Hydroformylation on PPh₃-Rh/SBA-15 Catalyst Studied by *In Situ* High-pressure MAS NMR Spectroscopy

LAN Xi-jie^{1,3}, ZHANG Wei-ping¹, YAN Li², DING Yun-jie²,
HAN Xiu-wen¹, LIN Li-wu¹, BAO Xin-he^{1*}

[1. State Key Laboratory of Catalysis (Dalian Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences), Dalian 116023, China;

2. Natural Gas Utilization and Applied Catalysis Laboratory (Dalian Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences), Dalian 116023, China;

3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China]

Abstract: Rh/SBA-15 and ligand (triphenyl phosphine PPh₃) modified heterogeneous PPh₃-Rh/SBA-15 catalysts for the reaction of propene hydroformylation were prepared. The reaction process of propene hydroformylation on the Rh/SBA-15 and PPh₃-Rh/SBA-15 catalysts was studied by *in situ* high-pressure(HP)MAS NMR techniques under the batch-like conditions. ¹³C MAS NMR spectra indicated that, with increasing temperature, propene and syngas could be converted into butyraldehyde on Rh/SBA-15 catalyst while the PPh₃ modified heterogeneous PPh₃-Rh/SBA-15 catalyst exhibited higher *n/i* ratio of butyraldehyde at 1.0 MPa.

Key words: NMR, hydroformylation, *in situ* high-pressure MAS NMR, Rh/SBA-15 catalyst, reaction process