

含希土乙酰基丙酮配合物的均相 催化体系催化丙烯齐聚反应的研究

I. 不同希土催化性能的比较和反应条件的影响

吕俊民 张纪梅

(大连工学院应用有机化学教研室)

研究了十个希土元素(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy、Ho、Er、Yb)的乙酰基丙酮配合物与三苯基膦、倍半氯乙基铝组成的均相体系对丙烯齐聚反应的催化性能,齐聚反应以二聚为主,二聚选择性一般在90%左右,二聚物的线性率均在32%左右。这三元体系的催化活性受 PPh_3 或 $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 用量的影响很大,在最佳P/RE或 Al_2 /RE时,活性出现峰值。还考察了不同反应温度 and 不同反应时间下齐聚反应的结果。比较不同希土的乙酰基丙酮配合物,催化活性随希土元素的原子序数呈周期性的变化,前后两个周期的活性最高点分别出现在Pr和Dy处,最低点在Sm和Ho处。当反应条件为60℃, 1.5h, Pr/RE = 30, Dy/RE = 25, P/RE = 3.7时, Pr和Dy的二聚活性分别为1004和1261 mol丙烯/(mol RE·h)。

关键词: 希土配合物 倍半氯乙基铝 三苯基铝 均相催化 齐聚 丙烯

应用含希土的均相催化体系进行 α -烯烃齐聚反应的研究,目前报道得还很少。Yoo与Koncos在专利^[1]中报道了应用 $\text{Ce}(\text{acac})_3$ - $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ - PPh_3 复合催化剂进行丙烯齐聚,表明此催化剂体系的催化活性和二聚选择性都很高。Stapp的专利^[2]也报道了用 CeCl_3 - LiAlH_4 可催化烯烃二聚。Watson^[3]用 $\text{Lu}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\cdot\text{CH}_3\cdot\text{OEt}_2$ 单组份催化剂催化丙烯齐聚,并且根据实验事实提出了反应机理,但文中没有催化剂活性和齐聚产品分布等数据。对于不同希土均相催化剂性能的比较,更缺乏系统的研究。为了进一步了解希土元素均相体系的催化性能和规律性,开发利用我国丰富的希土资源,我们对希土乙酰基丙酮配合物-倍半氯乙基铝-三苯基膦体系催化丙烯齐聚的反应进行了系统研究,得到了文献中尚未报道过的有趣结果。

本文于1986年6月19日收到。

中国科学院科学基金资助的课题。

实 验 部 分

希土乙酰基丙酮配合物 $\text{RE}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，主要参照Stites^[4]的方法由希土氧化物（上海跃龙化工厂产品，纯度 $\geq 99.9\%$ ）和乙酰基丙酮（三级试剂，使用前新蒸馏，取134-138℃馏份）合成。产品在干燥器中常温干燥后，经碳氢元素定量分析，确定 $\text{RE} = \text{La}$ 、 Ce 、 Nd 时 $n = 3$ ， $\text{RE} = \text{Pr}$ 、 Sm 、 Gd 时 $n = 2$ ， $\text{RE} = \text{Dy}$ 、 Ho 、 Yb 时 $n = 1$ ， $\text{RE} = \text{Er}$ 时 $n = 0$ 。

倍半氯乙基铝($\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$)是用等摩尔的三乙基铝和无水三氯化铝在高纯氮保护下在甲苯溶剂中反应制成。减压蒸馏后得到无色产物，用无水甲苯稀释至一定浓度，封装于小Schlenk瓶中备用。

齐聚反应在200ml电磁搅拌的不锈钢高压釜中进行，在洁净干燥的釜中称入0.15mmol希土乙酰基丙酮配合物和计算量的三苯基膦。盖釜后抽真空，并用高纯氮置换三次。在氮气保护下加入80ml无水甲苯和作为内标用的1ml正庚烷。在常温下搅拌20分钟~1小时。用干冰-乙醇冷剂将釜深冷后，用氮气压入25ml冷冻成液态的丙烯（丙烯中已加入需要量的倍半氯乙基铝甲苯溶液），用冷水使高压釜的温度回升至0℃以上，再放在规定温度的油浴中加热。反应完毕后，将釜放在冷水中冷却至室温。放掉剩余的丙烯，将反应溶液压出，取样分析。在10ml反应溶液中加入骨架镍，重新注入高压釜中，充入氢气（压力60bar左右），在80~90℃油浴中加热3小时，使产物加氢完全。重新取样分析。

未加氢的齐聚产品用SP-09型气相色谱仪分析。50m玻璃毛细管柱，内径0.3mm，固定液OV-101。得到二聚、三聚、四聚选择性和二聚产物 C_6 烯烃的分布数据。加氢样品用2305型气相色谱仪分析。5m不锈钢填充柱，固定液SE-30。催化剂活性、转化率和二聚产物线性率一般由加氢样品分析得到。

结 果 与 讨 论

一、齐聚反应的选择性

十个不同希土配合物催化丙烯齐聚所得产物分布见表1，可以看到，用 $\text{RE}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3 - \text{PPh}_3$ 三元催化体系时，齐聚反应以二聚为主，二聚选择性一般在90%左右。

二、反应条件的考察

1. 三苯基膦的用量(P/RE)

我们考察了 $\text{Sm}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3 - \text{PPh}_3$ 体系中 PPh_3 用量对丙烯二聚催化活性的影响。当其他组分用量与反应条件不变时，改变 PPh_3 的用量，二聚活性也随之变化，见图1。

实验表明，本体系的催化活性受 PPh_3 用量影响很大。在所考察的条件下，无 PPh_3 时，基本上无催化活性。当 P/Sm （摩尔比）=3.7时，活性出现峰值；再增加 PPh_3 用量，活性又逐渐下降。 PPh_3 的用量对二聚产物的线性率无甚影响。在我们考察的 P/Sm

= 0-15范围内, 二聚产物的线性率均在32%左右。

表1 $\text{RE}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3 - \text{PPh}_3$ 催化丙烯齐聚的选择性

Table 1 Selectivity of Propylene Oligomerization by $\text{RE}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3 - \text{PPh}_3$

RE	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Er	Yb
Al_2/RE	20	20	31	35	25	25	25	20	25	20
dimerization activity	509	637	805	697	639	613	720	607	772	967
dimer, %	90.0	92.3	84.6	92.9	86.8	83.0	95.0	92.8	86.0	85.6
trimer, %	3.0	2.5	5.7	5.6	7.0	14.0	2.4	2.3	7.6	9.7
tetramer, %	6.0	5.2	8.7	1.5	2.6	3.0	2.6	4.9	6.4	2.6
others, %	1.0	—	1.0	—	3.6	—	—	—	—	2.1

note: unit of activity: mol propylene/(mol RE·h), the same below
reaction conditions: 60°C, P/RE=3.7, 2h

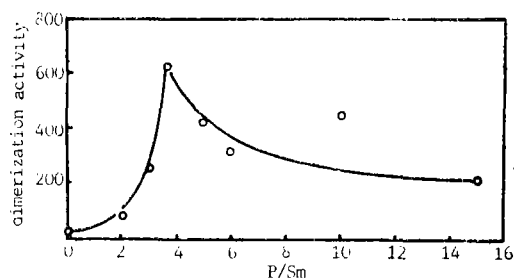


图1 三苯基磷用量与二聚活性的关系

Fig.1 Dependency of dimerization activity on relative amount of triphenylphosphine

reaction condition: 60°C, $\text{Al}_2/\text{Sm}=25$, 2h

2. 倍半氯乙基铝的用量 (Al_2/RE)。

在 $\text{RE}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3 - \text{PPh}_3$ 体系中, $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 与 $\text{RE}(\text{acac})_3$ 用量的摩尔比(用 Al_2/RE 表示)对丙烯二聚的催化活性有很大影响。我们在 60°C, P/RE=3.7, 2h 的相同条件下, 对上述十个希土的三元体系在不同 Al_2/RE 时的二聚活性进行了考察。实验结果表明, 对每一种希土, 二聚活性都随 Al_2/RE 的改变而改变, 在一个最佳的 Al_2/RE 值时, 活性出现峰值。Gd(acac)₃·2H₂O 的结果见图2, 其他九个希土配合物也有类似的曲线。

在这十种希土配合物中,最佳 Al_2/RE 的值随希土元素原子序数的增加而呈下降趋势。对轻希土,最佳 $Al_2/RE = 25-30$;对重希土,最佳 $Al_2/RE = 20-25$ 。在我们考察的 $Al_2/RE = 10-45$ 范围内,二聚产物的线性率均在32%左右。

3. 反应温度

我们在不同的 Al_2/RE 和不同的反应温度下对 $Sm(acac)_3 \cdot 2H_2O$ 和 $Gd(acac)_3 \cdot 2H_2O$ 的二聚催化活性进行了考察($P/RE = 3.7$, 反应时间2h),结果见表2和表3。

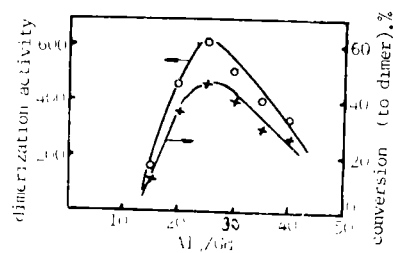


图2 不同 Al_2/Gd 时的二聚活性和转化率

Fig. 2 Dimerization activity and conversion at various Al_2/Gd
O dimerization activity
× conversion (to dimer)

表2 不同温度下 $Sm(acac)_3 \cdot 2H_2O-Et_3Al_2Cl_3-PPh_3$ 催化丙烯齐聚的结果

Table 2 Oligomerization of Propylene by $Sm(acac)_3 \cdot 2H_2O-Et_3Al_2Cl_3-PPh_3$ at Various Reaction Temperatures

40℃		60℃		80℃		100℃	
Al_2/Sm	dimerization activity	Al_2/Sm	dimerization activity	Al_2/Sm	dimerization activity	Al_2/Sm	dimerization activity
10	59	10	149	10	296	15	295
15	225	20	456	20	393	20	365
20	553	25	639	25	541	25	451
25	231	30	476	30	719	30	473
30	274	35	435	35	620	35	367
				40	229	40	381

表3 不同温度下 $Gd(adac)_3 \cdot 2H_2O-Et_3Al_2Cl_3-PPh_3$ 催化丙烯齐聚的结果

Table 3 Oligomerization of Propylene by $Gd(adac)_3 \cdot 2H_2O-Et_3Al_2Cl_3-PPh_3$ at Various Reaction Temperatures

40℃		60℃		80℃		100℃	
Al_2/Gd	dimerization activity	Al_2/Gd	dimerization activity	Al_2/Gd	dimerization activity	Al_2/Gd	dimerization activity
10	187	15	173	21	642	10	144
15	189	20	481	26	786	21	454
21	552	25	613	31	814	30	447
25	294	30	505	37	528	35	520
30	141	35	401	42	374	40	393

取表 2 和表 3 中各温度下的最佳 Al_2/RE 和此时的活性值分别与温度作曲线, 见图 3 和图 4。

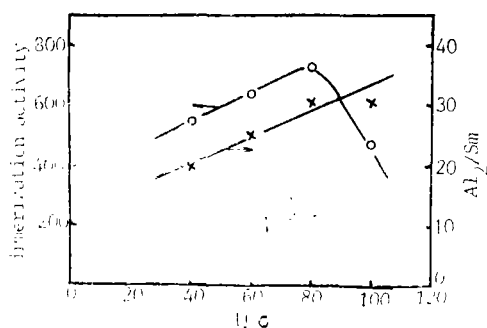


图 3 不同温度下的最佳 Al_2/Sm 与二聚活性

Fig.3 Optimum Al_2/Sm and dimerization activity at various reaction temperatures

O activity $\times$ Al_2/Sm

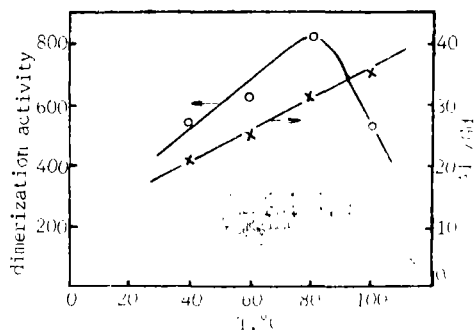


图 4 不同温度下的最佳 Al_2/Gd 与二聚活性

Fig.4 Optimum Al_2/Gd and dimerization activity at various reaction temperatures

O activity $\times$ Al_2/Gd

在不同温度下齐聚选择性有变化, 见表 4。

表 4 不同温度下 $\text{Sm}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3-\text{PPh}_3$ 催化丙烯齐聚的选择性

Table 4 Selectivity of Propylene Oligomerization by $\text{Sm}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3-\text{PPh}_3$ at Various Reaction Temperatures

temp., °C	Al_2/Sm	dimer, %	trimer, %	tetramer, %	others*, %
40	20	80.2	15.7	2.1	2.0
60	25	86.8	7.0	2.6	3.6
80	30	88.7	7.9	3.4	—
100	30	65.2	5.8	13.6	15.4

* pentamer, alkylation products, etc.

从以上结果可以看到, 当反应温度不超过 80°C 时, 二聚活性随反应温度提高而增加, 但在 100°C 时, 二聚活性却急剧下降。这可能是由于在较高的温度, 二聚产物进一步发生二聚, 从而生成较多的四聚体。另一方面, 催化剂的活性物种在较高的温度可能变得不稳定, 这样, 要维持一定组成的活性物种就必须增加 $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 的浓度, 因此反映为最佳 Al_2/RE 随反应温度提高而增大。

4. 反应时间

我们考察了几个稀土元素 (La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb) 的乙

酰基丙酮配合物的二聚活性和转化率与反应时间的关系*。大体说来可分为两种情况:

(a) La、Pr、Nd、Gd, 活性随反应时间改变出现一最高值, Gd 在1.0小时, 其余三者在1.5小时。转化率曲线在此时间出现转折点。典型的例子如 $\text{Pr}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (图5)。

(b) Sm、Dy、Ho、Er、Yb, 从实验的最短反应时间(0.5或1小时)起, 活性曲线就呈下降状态, 表明这些希土配合物很快就达到了最高活性点。而转化率曲线一般在1.5小时附近出现转折点, 如 $\text{Yb}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (图6)。

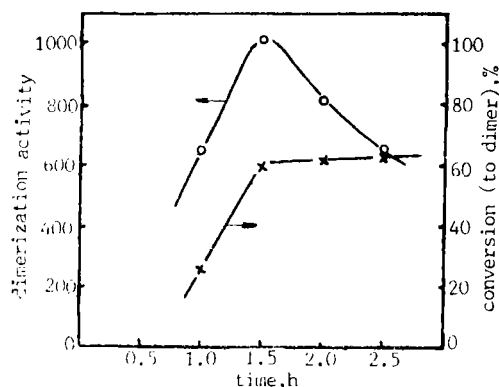


图5 二聚活性和转化率与反应时间的关系

Fig.5 Dimerization activity and conversion vs reaction time

reaction conditions: 60°C , $\text{Al}_2/\text{Pr} = 30$, $\text{P}/\text{Pr} = 3.7$

O activity × conversion

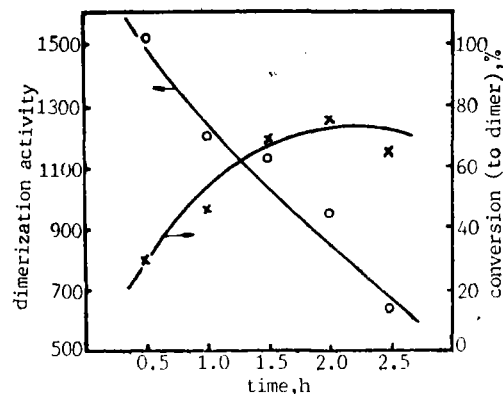


图6 二聚活性和转化率与反应时间的关系

Fig.6 Dimerization activity and conversion vs reaction time

reaction conditions: 60°C , $\text{Al}_2/\text{Yb} = 20$, $\text{P}/\text{Yb} = 3.7$

O activity × conversion

三. 不同希土配合物催化性能的比较

九种希土的乙酰基丙酮配合物在 60°C 和较佳的 Al_2/RE 时反应1.5h的二聚活性和转化率的数值见表5。用表5中的活性数值与希土元素的原子序数作图如图7。

表5 $\text{RE}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3 - \text{PPh}_3$ 催化丙烯二聚的活性和转化率

Table.5 Dimerization Activity and Conversion of Propylene by

$\text{RE}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3 - \text{PPh}_3$

RE	La	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Er	Yb
Al_2/RE	30	30	30	25	25	25	25	25	20
activity	768	1044	673	484	723	1261	764	870	1135
conversion	45.3	59.9	36.4	28.6	41.2	75.1	44.8	54.3	69.2

reaction conditions: 60°C , $\text{P}/\text{RE} = 3.7$, 1.5h

* 转化率为丙烯转变为二聚体的重量百分数, 而二聚活性, 与前面一样, 指的是按总的反应时间计算的平均活性数值, 即平均每小时被1 mol 希土转变为二聚体的丙烯摩尔数。反应超过一定时间后, 转化率不再增加, 因此再延长反应时间, 计算出来的活性数值就下降。

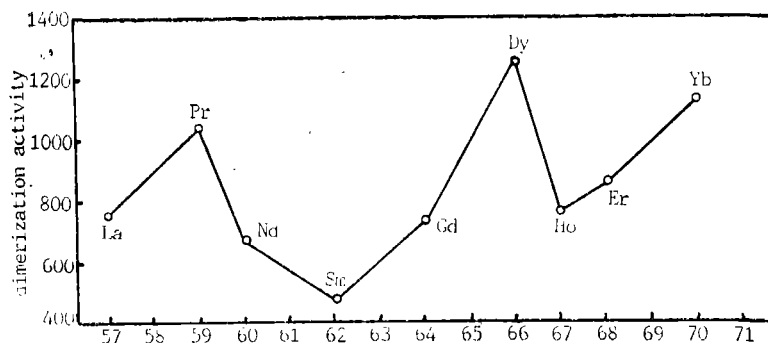


图7 希土配合物的催化活性与原子序数的关系

Fig. 7 Catalyst activity of rare earth complex vs atomic number

从图7可以看出, 希土配合物的催化活性随希土元素的原子序数呈周期性的变化, 前后两个周期的活性最高点分别出现在Pr和Dy处, 最低点出现在Sm和Ho处。比较前后两个周期的曲线, 可以看出, 重希土的活性, 无论在最高点或最低点, 都分别比轻希土的相应点要高。

关于非均相催化体系中希土元素的催化活性随原子序数的周期性变化, 文献中已提及三峰曲线的规律性^[5], 但在均相催化体系中, 这种规律尚未见报道。在非均相体系的三峰曲线上, La、Gd、Lu是活性最高点, Sm、Yb是最低点, 而我们看到, 在本文的均相体系中, 活性最高点和最低点并不与此完全相同。值得注意的是, Yb的配合物具有相当高的活性。

从以上的实验结果看, 就所考察的十个希土配合物来说, 最佳 Al_2/RE 和催化活性虽有所不同, 但相差并不悬殊。齐聚的选择性、二聚物的线性率以及二聚产物 C_6 烯烃的分布*基本上相同。这反映了希土系列各元素在结构上的相似显著地大于其他过渡金属元素。但由于结构上的差异, 又造成它们在催化性能上一些规律性的变化。可以注意, 在图7中两个活性最高点Dy和Pr, 从f电子的配置看, 处于希土元素前后两半系列中相应的位置, 这不会是偶然的。但由于这种三组分催化剂的反应机理尚不清楚, 故不能对希土配合物催化性能的周期性变化规律作进一步讨论。

致谢: 本工作是在课题总负责人周科衍教授领导下进行的, 王红、张爱丽同志参加了部分工作, 谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Yoo, J.S., Koncos, R., US Pat. No. 3, 611, 188(1972); 3, 803, 053 (1974).
- [2] Stapp, P.R., US Pat. No. 3,366,704(1968); 3,411,633(1968).
- [3] Watson, P.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 337(1982).
- [4] Stiles, J.G., McCarty, C.N., Quill, L.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3142 (1948).
- [5] Коненко, И.П., и др., *Кинетика и Катализ*, 16, 431(1975).

* 关于希土配合物催化下丙烯二聚产物的分布将在本研究报告的第二篇中报道和讨论。

OLIGOMERIZATION OF PROPYLENE CATALYZED BY HOMOGENEOUS SYSTEM CONTAINING RARE EARTH COMPLEXES WITH ACETYLACETONE

I. CATALYTIC ABILITY OF DIFFERENT RARE EARTH ELEMENTS AND INFLUENCE OF REACTION CONDITIONS

Lu Juumin Zhang Jimei

(Teaching and Research Section of Applied Organic Chemistry, Dalian Institute of Technology)

The catalytic behavior of the homogeneous systems of ten rare earth (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb) acetylacetonates with ethylaluminum sesquichloride and triphenylphosphine toward the oligomerization of propylene has been studied. The selectivity of dimers is around 90% and the linearity of the dimers is around 32% in all cases. The catalyst activity of these three-component systems is greatly affected by the relative amounts of PPh_3 or $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ to the rare earth complex. At the optimum P/RE or Al_2/RE the catalyst activity exhibits a peak value. The optimum Al_2/RE increases with increasing reaction temperature, but the activity and selectivity of dimerization drop drastically when the temperature is raised to 100°C . The catalyst activity and conversion of propylene to dimers vary with the duration of reaction time. The conversion usually reaches its maximum after 1.5 h. The results of oligomerization of propylene using nine rare earth acetylacetonates were compared. It is found that the dimerization activity changes periodically with the atomic number of the rare earth elements. The highest activity in the former and the later periods appears at Pr and Dy respectively, and at Sm and Ho the activity is minimum. At 60°C , 1.5h, $\text{Pr}/\text{RE}=30$, $\text{Dy}/\text{RE}=25$ and $\text{P}/\text{RE}=3.7$, the dimerization activity of Pr and Dy is 1041 and 1261 mol $\text{C}_3\text{H}_6/(\text{mol RE}\cdot\text{h})$ respectively.

Keywords rare earth complex ethylaluminum sesquichloride
triphenylphosphine homogeneous catalysis oligo-
merization propylene