

# 羰基铁催化乙炔羰基化合成丙烯酸甲酯的研究

刘蕊<sup>1,2</sup>, 熊绪茂<sup>1</sup>, 慕新元<sup>1</sup>, 马占伟<sup>1,2</sup>, 宋承立\*, 胡斌\*

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 通过对羰基金属催化乙炔羰基化反应的研究, 发现羰基铁具有合成丙烯酸甲酯的催化活性. 并分别考察了五羰基铁的用量、CO 与 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的摩尔比、温度、初始压力等因素对反应的影响, 进而, 对 Fe(CO)<sub>5</sub> 催化反应的活性物种进行了推测. 结果表明, 以甲醇为溶剂, 在 140 ℃, CO 压力为 4.2 MPa、 $n(\text{Fe}(\text{CO})_5)/n(\text{C}_2\text{H}_2) = 0.26$  条件下, 单一的 Fe(CO)<sub>5</sub> 能够催化乙炔羰基化, 丙烯酸甲酯的选择性可达 97%. 其中,  $n(\text{CO})/n(\text{C}_2\text{H}_2)$  值越高, 产物丙烯酸甲酯的选择性越高.

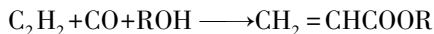
**关键词:** 乙炔; 羰基化; 五羰基铁; 九羰基二铁; 丙烯酸甲酯

**中图分类号:** O623.61

**文献标志码:** A

丙烯酸是主要的化工产品<sup>[1]</sup>, 在 20 世纪 70 年代以前, 以乙炔和一氧化碳为原料的乙炔羰基化法又称为 Reppe 反应. Reppe 反应是在 1938 ~ 1945 年间由 BASF 公司开发的, 它曾是工业制备丙烯酸及酯的重要方法<sup>[1]</sup>. 我国中西部有着丰富的煤炭资源, 但是许多工厂在生产电石过程中由于密闭炉中炉气 CO 的碳排放问题面临着闭厂的危险. 国家发改委 2007 年第 70 号公告《电石行业准入条件(2007 年修订)》中明确指出“新建电石生产装置必须采用密闭式电石炉, 电石炉气必须综合利用. 鼓励新建电石生产装置与大型乙炔深加工企业配套建设”<sup>[2]</sup>. 结合我国富煤少油的国情, 以乙炔和闭炉气 CO 为原料的乙炔羰基化法有着良好的发展前景.

乙炔羰基化法制备丙烯酸酯的反应为一步反应, 有着良好的原子经济性, 也符合现在绿色化学的要求, 反应方程式如下:



其中, R 为氢或烷基. 此反应经历了化学计量法、催化法和“高压 Reppe”法<sup>[3-5]</sup>. 其中最早是 Reppe 采用 Ni(CO)<sub>4</sub> 作为催化剂在酸 HX (X = Cl, Br) 存在的条件下催化了反应. 此反应由于羰基镍是一种剧毒物品, 沸点比较低(43 ℃), 容易分解和挥发, 被人体吸收后无法排出, 不利于工业大规模生产, 还会严重危害工业人员的健康, 劳动保护不

易解决.

类似地, Reppe 用毒性相对小的 Fe(CO)<sub>5</sub> 或 Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> 作为催化剂对反应进行了研究, 发现用 Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> 也可以得到相似的结果, 但反应条件较苛刻<sup>[1]</sup>, 而羰基铁不能催化反应<sup>[6]</sup>.

Fe(CO)<sub>5</sub> 相对于其它羰基金属因其简单易得、成本低廉等诸多优点而激发了人们对 Fe(CO)<sub>5</sub> 在催化领域探索的热情<sup>[7]</sup>. 目前, 以 Fe(CO)<sub>5</sub> 作为催化剂的研究, 主要集中于乙烯及烯烃的羰基化<sup>[8-17]</sup>, 而用 Fe(CO)<sub>5</sub> 催化乙炔羰基化制备丙烯酸酯的反应并未有相关报道.

一般所用的 Ni(CO)<sub>4</sub> 作为催化剂时所需温度在 180 ~ 205 ℃, Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> 作为催化剂反应压力需要达到 21 MPa<sup>[1]</sup>, 我们报道了以 Fe(CO)<sub>5</sub> 作为催化剂, 在较温和的条件下(140 ℃, 4.2 MPa), 通过乙炔羰基化合成丙烯酸甲酯(MA), 其选择性可达到 97%.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

高纯乙炔(>99.99%)、一氧化碳(>99.9%); 甲醇、对苯二酚、对苯二醌均为分析纯; Fe(CO)<sub>5</sub>、Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>、W(CO)<sub>6</sub>、Cr(CO)<sub>6</sub>、Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>、Mo(CO)<sub>6</sub> 均为课题组自制.

收稿日期: 2015-03-05; 修回日期: 2015-04-10.

基金项目: 国家自然科学基金项目(NSFC No. 21202176).

作者简介: 刘蕊(1989-), 女, 硕士.

\* 通讯联系人, 胡斌, 博士生导师, E-mail: hcom@licp.cas.cn; 宋承立, 博士, E-mail: songchl@licp.cas.cn.

1.2 实验方法

将溶剂甲醇(同为反应物)、催化剂、阻聚剂对苯二酚加入容积为 75 mL 的不锈钢高压反应釜中, 闭釜经乙炔置换空气后充入一定量的 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 和 CO. 然后将反应油浴中加热搅拌一定时间, 反应结束后冷却至室温. 对反应结束后釜内气体和釜内液体进行定性定量分析.

1.3 分析方法

釜内气体用岛津 GC-9A 进行了定性分析和定量分析, 色谱柱为 proparkQ, 检测器为热导检测器(TCD). 操作条件: 柱温 120 ℃, 汽化温度 150 ℃, 检测器温度 130 ℃, 桥流 170 mA. 采用外标法, 制作了乙炔的标准浓度曲线.

釜内产物通过 GC-MS (7890A / 5975C, Agilent)进行了定性和定量分析. GC-MS 色谱柱型号为安捷伦 19091S-433, 检测器为氢焰离子化检测器(FID), 以 He 为载气柱温 50 ℃保持 2 min, 10 min 内升到 180 ℃, 分流比为 200 : 1, 进样量为 1 μL. 以丙酮为内标进行定量分析.

2 结果与讨论

2.1 不同羰基金属催化乙炔羰化反应

首先, 在一定的条件下, 考察了不同的羰基金属对乙炔羰基化合成丙烯酸酯的催化活性, 其反应结果见表 1.

表 1 羰基金属催化反应结果

Table 1 The carbonylation of acetylene catalyzed by carbonyl metals

| Carbonyl metal                     | Main products       |
|------------------------------------|---------------------|
| W(CO) <sub>6</sub>                 | —                   |
| Mo(CO) <sub>6</sub>                | Benzene             |
| Cr(CO) <sub>6</sub>                | —                   |
| Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> | 1,1-Dimethoxyethane |
| Fe(CO) <sub>5</sub>                | MA                  |
| Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub>  | MA                  |

Reaction conditions: 140 ℃, initial pressure 4.2 MPa, 6 h

从表 1 中可以得出, 以 M(CO)<sub>6</sub>(M = Cr, W) 作为催化剂时, 在所选择的反应条件下没有任何产物生成. 而以 Mo(CO)<sub>6</sub> 和 Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> 作催化剂时, 分别得到了产物苯和 1,1-二甲氧基乙烷并没有目

标产物丙烯酸甲酯生成(MA). 但在以 Fe(CO)<sub>5</sub> 和 Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> 作为催化剂时, 生成了目标产物丙烯酸甲酯. 这一结果说明羰基铁可以催化羰化乙炔制备丙烯酸甲酯.

2.2 Fe(CO)<sub>5</sub> 和 Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> 催化性能比较

在相同条件下, 对 Fe(CO)<sub>5</sub> 和 Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> 的催化活性进行了研究, 其结果如表 2 所示.

表 2 Fe(CO)<sub>5</sub> 和 Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> 催化性能对比

Table 2 Compared the catalytic performance between Fe(CO)<sub>5</sub> and Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>

| Catalyst                          | n(Fe)<br>/mmolL | S(MA)<br>/% | X(acetylene)<br>/% |
|-----------------------------------|-----------------|-------------|--------------------|
| Fe(CO) <sub>5</sub>               | 7               | 92.6        | 9.2                |
| Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> | 7               | 72.4        | 19.9               |
| Fe(CO) <sub>5</sub>               | 11              | 93.5        | 16.8               |
| Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> | 11              | 38.6        | 96.1               |

Reaction conditions: 140 ℃, initial pressure 4.2 MPa, 6 h

从表 2 中可以看出, 具有相同物质质量的 Fe 时, Fe(CO)<sub>5</sub> 的选择性高于 Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, 而 Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> 的催化活性却高于 Fe(CO)<sub>5</sub>. 可能的原因是气体中的 CO 与 Fe(CO)<sub>5</sub> 的交换反应速率高于 CO 与 Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> 的交换反应速率. Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> 作为催化剂在加热过程中容易使 Fe—Fe 键断裂而形成多种活性物种, 引起了多种产物的生成.

2.3 Fe(CO)<sub>5</sub> 用量对反应的影响

由表 2 结果看出 Fe(CO)<sub>5</sub> 的用量对 MA 的选择性以及 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的转化率都有影响, 因此, 进一步考察了 Fe(CO)<sub>5</sub> 催化剂的用量对反应的影响, 其结果如图 1.

由如图 1 所示, 乙炔的转化率随着催化剂用量的增加而增加, 可能的原因是 Fe(CO)<sub>5</sub> 在反应条件下, 分解形成一种有活性的物种, 该物种稳定存在的几率较小, 导致其寿命较短, 因此增加 Fe(CO)<sub>5</sub> 的含量相当于增加催化剂活性物种, 所以 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的转化率有所提升; 而 MA 选择性变化不明显, 所得结果均大于 92.5%, 其中副产物为 MA 和甲醇的加成得到的 3-甲氧基丙酸酯, 说明了 Fe(CO)<sub>5</sub> 形成的活性物种结构较为一致, 所以形成的产物选择性较高. 当 n(Fe) = 14 mmol, n(Fe(CO)<sub>5</sub>)/n(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) = 0.26 时, MA 的选择性可达到 97%.

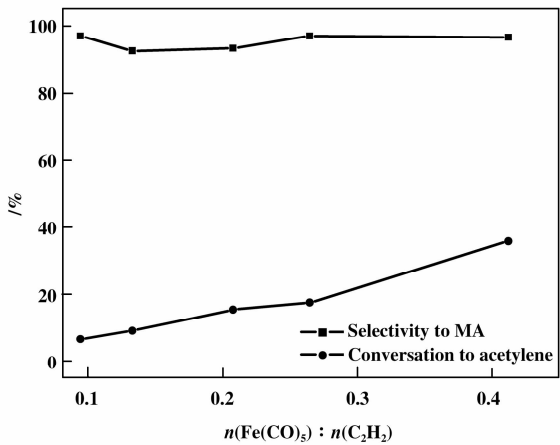


图 1  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  用量对乙炔碳化反应的影响  
Fig. 1 Effect of the dosage of  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  on the carbonylation of acetylene  
Reaction conditions: 140 °C initial pressure 4.2 MPa, 6 h

2.4 初始压力对反应的影响

在相同条件下，改变反应初始压力，所得结果如图 2.

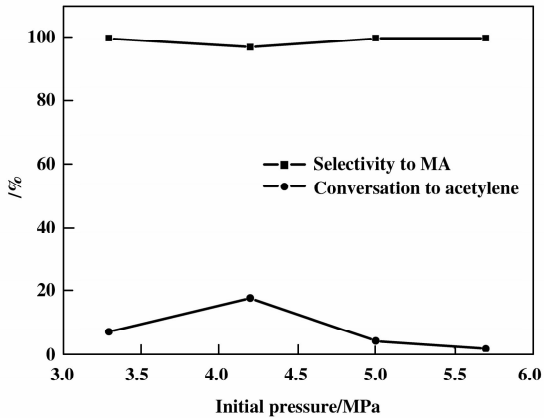


图 2 不同初始压力下转化率和选择性的变化  
Fig. 2 Comparison the conversion and selectivity under different initial pressures

从图 2 中可以看出，初始压力对产物 MA 的选择性几乎没有影响，但乙炔的转化率随着初始压力的升高，先增大后降低。当压力为 4.2 MPa 时，得到了 17.8% 的乙炔转化率。可能的原因是 CO 压力过低，羰基铁在反应条件下很快分解成没有活性的物种，当反应压力过高时， $\text{Fe}(\text{CO})_5$  相对稳定而不容易分解，因此活性也就相对较低，实验结果说明催化剂活性物种有可能是  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  分解形成的一种过渡态。进一步的说明解释见 2.7.

2.5 温度对选择性的影响

在相同条件下，乙炔的转化率和 MA 随着温度的变化也发生了不同的变化，结果如图 3 所示.

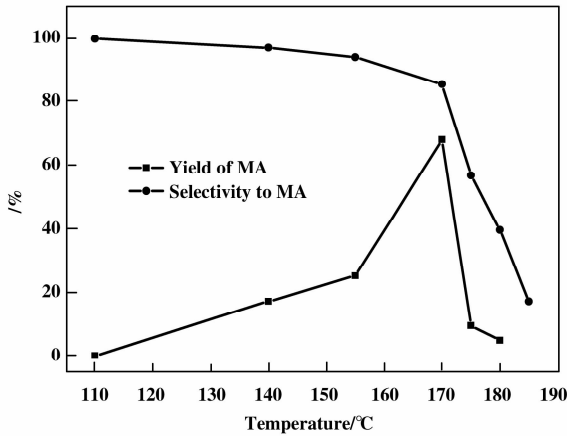


图 3 反应温度对选择性的影响  
Fig. 3 Effect of the temperature on the Seletivity to MA

MA 选择性随着温度的升高而降低，当温度大于 170 °C 时选择性急速下降；MA 收率随着温度的升高，先增大后减小，在 170 °C 时得到了最大值 68%。MA 的选择性和收率在大于 170 °C 时均迅速下降，是由于反应中发生了副反应，如甲醇和 MA 的加成产物 3-甲氧基丙酸酯以及丙烯酸甲酯的自聚反应.

2.6 CO 的作用及 CO 和  $\text{C}_2\text{H}_2$  摩尔比对反应的影响

在乙炔碳化反应化学计量法中，由  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  提供了羰基源，催化法和“高压 Reppe”法是由通入的 CO 提供羰基源从而减少了  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  的用量。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$  作为催化剂也可以提供羰基源，用  $\text{N}_2$  代替 CO 对反应进行了考察，经 GC-MS 测试，没有目标产物 MA 的生成。因此，此反应必须在 CO 存在的条件下才能进行.

乙炔羰基化制备丙烯酸酯的反应 CO 和  $\text{C}_2\text{H}_2$  是按照 1 : 1 的比例进行反应的，反应中  $\text{C}_2\text{H}_2$  含量大时，GC-MS 检测出的反应液中 MA 选择性较低。在相同条件下，通过改变进料时 CO 和  $\text{C}_2\text{H}_2$  的摩尔比对产物的选择性进行了考察，反应结果如图 4.

由图 4 数据所示，当 CO 含量少而乙炔过量时 ( $n(\text{CO})/n(\text{C}_2\text{H}_2) < 1$ )，MA 选择性较低，产生了大量的 1,1,1-三甲氧基乙烷。相对于相同浓度的活性中心而言体系中较低浓度的一氧化碳使乙炔和甲醇易与活性中心结合。从而降低了 MA 的选择性。当  $n(\text{CO})/n(\text{C}_2\text{H}_2) > 1.3$  时，MA 的选择性均大于

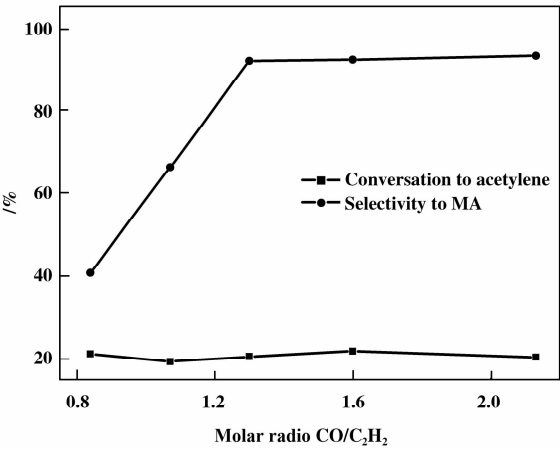


图 4 CO 用量对乙炔羰基化反应的影响  
Fig. 4 Effect of the dosage of CO on the carbonylation of acetylene  
Reaction conditions:  $n(\text{Fe}) = 14 \text{ mmol}$ ,  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , initial pressure  $4.2 \text{ MPa}$ ,  $6 \text{ h}$

92%，得到了较大的提升。因此，CO 和  $\text{C}_2\text{H}_2$  摩尔比大于 1.3 有利于乙炔向丙烯酸甲酯的转化。

2.7  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  催化活性中心的推测

在用羰基铁作为催化剂时，反应结束后反应釜中有少量的黑色粉末。羰基金属易于分解，乙炔也很容易在高压下裂解，黑色粉末不溶于水并完全溶解于稀盐酸中得到透亮的橙黄色溶液从而认定此黑色粉末为羰基铁分解得到的铁粉。用一定量的羰基铁粉催化反应，并没有得到目标产物 MA。反应可能是在羰基铁分解过程中产生了催化活性中心。

当采用  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  和  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  作为催化剂进行反应时，发现用  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  作催化剂时，反应压力整体偏低。反应过程的压力变化如下图 5。

如图 5 所示，用  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  作为催化剂，压力先快速上升到  $6.5 \text{ MPa}$ ，在  $70 \text{ min}$  时达到最高压力，并维持一段时间后又缓慢下降；而  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  作为

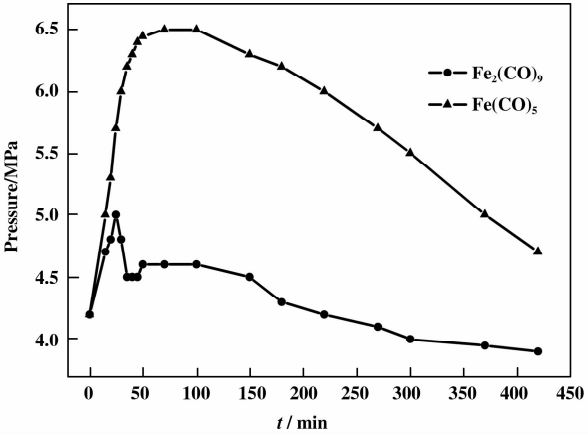
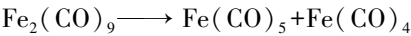


图 5  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  和  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  反应压力变化图  
Fig. 5 The changing of reaction pressure when using  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  and  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

催化剂时，在反应  $25 \text{ min}$  时则压力达到最高  $5.0 \text{ MPa}$ ，随后压力迅速下降。这是由于反应加热时，体系内的溶剂汽化和催化剂的分解使得反应压力逐渐上升。之后随着反应的进行，压力逐渐降低。而用  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  作催化剂时，整体压力变化都低于  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ，这是由于  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  中的  $\text{Fe}-\text{Fe}$  键不稳定，在温度略高的条件下易于分解为  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  和  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ，反应方程式如下：



从曲线上可以看出，相对于  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  而言，用  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  作为催化剂时反应在一个较低的压力下便可以发生，压力迅速下降意味着反应的快速进行。说明催化剂活性物种是  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  分解形成的一种含有空位的羰基铁。

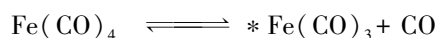
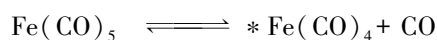
在 CO 气氛中，较低的温度和较高的压力都会抑制  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  中羰基的解离，为了验证此推测，选取了温度压力实验（图 2、图 3）中的 3 组实验进行对比，如表 3。

表 3  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  和  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  催化性能对比

Table 2 Compared the catalytic performance between  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  and  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

| Temperature/ $^{\circ}\text{C}$ | Initial Pressure/ $\text{MPa}$ | S(MA)/%    | X(acetylene)/% |
|---------------------------------|--------------------------------|------------|----------------|
| 140                             | 4.2                            | 97         | 17.8           |
| 110                             | 4.2                            | $\sim 100$ | $\sim 0$       |
| 140                             | 5.7                            | $\sim 100$ | 1.9            |

从表3可以看出, 在110℃时, 几乎没有丙烯酸甲酯的生成. 反应结束后, 釜内液体为透亮的黄色液体, 没有黑色粉末的出现说明没有  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  的分解, 因此, 羰基铁不分解则没有产物MA的生成. 另外, 在高压5.7 MPa时, 乙炔转化率大幅度降低(<2%). 在抑制  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  分解的条件下, 也抑制了乙炔的碳化反应.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  在催化乙炔羰基化反应中, 存在如下化学平衡:



结合图2, 当CO的压力较低时,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  发生了一个平衡向右移动的反应, 以至于反应后在反应釜底部出现了黑色的铁, 因此压力较低时不利于  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  分解产生的空位的稳定存在, 即活性位很快消失. 而当压力较高时, 不利于  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  分解产生空位, 反应过程中多数  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  仍以分子态存在, 只有少量的有空位的羰基铁存在, 所以, 可以推测羰基离解得到的  $\text{Fe}(\text{CO})_x$  ( $x=1\sim4$ ) 为催化活性中心.

### 3 结论和展望

我们在一个简单反应体系中证实了  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  可以催化碳化乙炔制备丙烯酸酯, 并且目标产物丙烯酸甲酯(MA)的选择性达到了97%.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  羰基解离后得到的过渡态为此反应的催化活性物种.

羰基金属中的金属原子具有着零价态、高活性的特点. 如果能通过配体以及反应条件的探索将羰基金属的羰基稳定在解离和结合间的平衡状态, 必定对羰基铁催化反应有着深远的意义.

### 参考文献:

- [1] a. He Ren (何仁), Tao Xiao-chun (陶晓春), Zhang Zhao-guo (张兆国). Metal Organic Chemistry (金属有机化学) [M]. East China University of Science and Technology Press (华东理工大学出版社), 2007. 20: 219-224.
- b. Li S M, Shao H, Xu L L, *et al.* Effect of Nb, B doping on MoVTe catalyst for one-step selective oxidation of propylene to acrylic acid [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, 28(2): 132-139.
- c. Li J Q, Yin D L, Yang F L, *et al.* Catalytic inhibition of heteropoly acid on poly merization of methyl methacrylate effected by the synergic action of V and Mo [J]. *J*

*Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, 27(5): 439-444.

- d. Li S M, Shi Q F, Xu L L, *et al.* Preparation of high specific surface mesoporous MoVTeNbO catalyst and its catalytic properties [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, 29(1): 9-18.
- [2] a. 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 石行业准入条件(2007年修订) [Z]. 2007-10-12.
- b. Shao Z F, Li C, Liang C H. Preparation of Pd-Fe catalysts via galvanic replacement reaction and their catalytic hydrogenation performance [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, 28(1): 47-53.
- c. Song X, Cheng J, Zhang P, *et al.* Cyclotrimerization of terminal alkynes catalyzed by Ruthenium complexes containing substituted bipyridine ligands [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, 28(2): 126-131.
- d. Zhao P J, Wang F M, Cai W F, *et al.* Reaction mechanism of acetylene hydrochlorination in Cu-based catalyst [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, 28(3): 259-267.
- e. Sun S J, Bao Y S, Bao Z. Progress in homocoupling of terminal alkynes using copper catalysts [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, 27(6): 585-593.
- [3] Dakli I, Corsi L. US [P], 2, 881, 205, 1959.
- [4] Lautenschlager H, Herbert Friederich. US [P], 2, 886, 591, 1959.
- [5] Ying Yuan-qi (殷元骐). The Chemistry of Oxo Synthesis (羰基合成化学) [M]. Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2005.
- [6] Copenhaver J W, Bigelow M H. Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry [M]. Reinhold Publishing Corporation, 1949.
- [7] Yu Long (于龙), Lv Zhi-feng (吕志凤), Song Cheng-li (宋承立), *et al.* Advances in catalytic oxonation with pentacarbonyl iron (五羰基铁催化碳化反应的研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, 26(3): 284-290.
- [8] Gian H F, Tong S L. Determination of traces of arsenic in water by arsine generation and radiometric analysis [J]. *Anal Chim Acta*, 1977, 89(1): 151-156.
- [9] Barborak J C, Cann K. An alternate binuclear mechanism for aldehyde formation in the reppe-modified hydroformylation reaction [J]. *Organometallics*, 1982, 1(12): 1726-1728.
- [10] Halpern J. Oxidation of organometallic compounds [J]. *Angew Chem Int Edit*, 1985, 24(4): 274-282.
- [11] Xu Shi-shu (徐世书). Research on carbonyl compounds

- of pent coordinated iron (铁五配位羰基化合物的研究) [J]. *J Qiongzhou Univer* (琼州大学学报), 1994, **39** (1): 189–192.
- [12] Periasamy M, Beesu M, Raj D S. A simple and convenient method for the synthesis of cyclobutenediones from alkynes using new  $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{NaH}/\text{MeI}$  reagent system [J]. *J Organomet Chem*, 2008, **693** (17): 2843–2846.
- [13] Periasamy M, Mukkanti A, Raj D S. Novel synthesis of acyloxyferrole complexes from alkynes and their conversion to cyclobutenediones [J]. *Organometallics*, 2004, **23**(3): 619–621.
- [14] Pearson J, Cooke J, Takats J, *et al.* Alkyne ligand enhancement of the substitution lability of mononuclear osmium, ruthenium, and iron carbonyls [J]. *J Am Chem Soc*, 1998, **120**(7): 1434–1440.
- [15] Mathur P, Avasare V D, Mobin S M. Iron pentacarbonyl assisted photochemical route to 2,5 and 2,6-divinyl-substituted 4-benzoquinones from 1-ene-3-yne [J]. *Tetrahedron*, 2008, **64**(37): 8943–8946.
- [16] Mathur P, Joshi R K, Jha B, *et al.* Towards the catalytic formation of  $\alpha$ ,  $\beta$ -vinylesters and alkoxy substituted gamma-lactones [J]. *J Organomet Chem*, 2010, **695** (24): 2687–2694.
- [17] Driller K M, Klein H, Jackstell R, *et al.* Iron-catalyzed carbonylation: selective and efficient synthesis of succinimides [J]. *Angew Chem Int Edit*, 2009, **48** (33): 6041–6044.

## Study on the Preparation of Methyl Acrylate by Carbonylation of Acetylene Catalyzed with Iron Carbonyl

LIU Rui<sup>1,2</sup>, XIONG Xu-mao<sup>1</sup>, MU Xin-yuan<sup>1</sup>, MA Zhan-wei<sup>1,2</sup>, SONG Cheng-li<sup>\*</sup>, HU Bin<sup>\*</sup>

(1. *Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*;

2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

**Abstract:** Acetylene carbonylation reaction has been preliminarily explored with a variety of metal carbonyl, the result is that the iron carbonyl has the catalytically active. The factors of the dosage of catalyst, the molar ratio of  $\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_2$ , temperature, initial pressure and the role of  $\text{CO}$  were studied and the active center has also been speculated. The results of the experiments as follows:  $n(\text{Fe}(\text{CO})_5)/n(\text{C}_2\text{H}_2) = 0.26$ , the reactant methanol as solvent, the initial pressure is 4.2 MPa and reaction temperature 140 °C for 6 h. Under this conditions, the selective of methyl acrylate approached 97%. The higher  $n(\text{CO})/n(\text{C}_2\text{H}_2)$  is crucial to the high selective of methyl acrylate.

**Key words:** acetylene; carbonylation; pentacarbonyl iron; diiron nonacarbonyl; methyl acrylate