温和条件下丙酸甲酯和甲醇一步合成 甲基丙烯酸甲酯

王刚^{1,2}, 李增喜^{1,2*}, 李春山^{3,4*}

1. 中国科学院大学化工学院, 北京 101408

2. 中国科学院过程工程研究所绿色过程工程重点实验室, 北京 100190

3. 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 离子液体清洁过程北京市重点实验室, 北京 100190

4. 中国科学院绿色过程制造创新研究院, 北京 100190

*通讯作者, E-mail: zxli@ipe.ac.cn; csli@ipe.ac.cn

收稿日期: 2020-09-09; 接受日期: 2020-10-14; 网络版发表日期: 2020-12-18

国家自然科学基金(编号: 21878293, 21676270)、中国科学院前沿科学重点研究项目(编号: QYZDB-SSW-SLH022)、中国科学院绿色制造与创新研究院项目(编号: IAGM-2019-A14)和王宽诚教育基金(编号: GJTD-2018-04)资助

摘要 近年来, 由于煤化工行业产能过剩, 煤基气相法一步合成甲基丙烯酸甲酯(MMA)工艺引起了研究者的兴趣, 但反应温度高、产物收率和选择性低、催化剂易积碳失活以及甲醛易挥发和聚合一度成为该研究领域的瓶颈问题. 本文通过构建温和、高效的钴配合物催化借氢阻断体系, 解决了甲醇脱氢生成甲醛、丙酸甲酯与甲醛羟醛缩合生成MMA以及氧气阻断MMA加氢相串联的难题, 从而实现了以丙酸甲酯和甲醇为原料, 在80℃下液相法一步合成MMA的新工艺, 产物收率和选择性分别为25.7%和92.6%. 通过核磁共振表征和动力学同位素效应实验验证了钴配合物催化剂活化与甲醇脱氢机理, 并确定甲醇的C-H键活化与断裂为速率控制步骤, 为煤基合成MMA提供了新的研究方向.

关键词 甲基丙烯酸甲酯, 丙酸甲酯, 钴配合物, C-H键活化, 动力学同位素效应

1 引言

甲基丙烯酸甲酯(MMA)作为重要的聚合单体广泛应用于生产塑料、有机玻璃、表面涂层以及聚氯乙烯防震改性剂等, 同时也可用作共聚单体制备膜和添加剂, 其需求量呈逐年递增趋势^[1~3].

于20世纪初最早实现了丙酮腈醇法工业化生产MMA, 但其所需原料氢氰酸具有剧毒, 且反应过程产生大量的硫酸铵副产物, 因此该法已被淘汰^[4,5]. 目前

工业上主要采用乙烯法和异丁烯氧化法制备MMA^[6~8]. 前者包括氢甲酰化、Mannich反应、选择性氧化和酯化四步; 后者包括两步选择性氧化和酯化. 近年来, 煤化工行业产能过剩, 导致其下游产品丙酸甲酯、甲醛和甲醇处于供大于求状态. 为了打开煤化工产品的消费缺口, 研究者们一直致力于开发煤基丙酸甲酯和甲醛一步气相羟醛缩合制备MMA的工艺, 其关键技术在于高效的催化剂设计与反应体系构建. 已报道的催化剂可分为钒磷氧复合氧化物^[9]、负载型碱

引用格式: Wang G, Li Z, Li C. One-step synthesis of methyl methacrylate from methyl propionate and methanol under mild condition. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 235–241, doi: [10.1360/SSC-2020-0172](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0172)

土金属^[6,10,11]、酸碱双功能催化材料^[12]以及离子液体^[4,13]四类, 所面临的挑战性问题在于催化剂活性低、产物选择性差以及高温下(350~380℃)催化剂易积碳失活. 在前期研究中, 我们基于离子液体的氢键及阴、阳离子的相互作用实现了低温液相法一步催化合成丙烯酸酯, 产物收率和选择性均可达90%以上^[14-17]. 但原料三聚甲醛成本高, 且具有易挥发和聚合的缺点. 因此, 以成本低且来源更广泛的甲醇替代甲醛或三聚甲醛具有一定的现实意义.

根据借氢阻断法一步合成 α,β -不饱和酯的研究结果^[18,19], 甲醇和丙酸甲酯在温和条件下一步合成MMA的关键在于构建甲醇脱氢生成甲醛、甲醛与丙酸甲酯羟醛缩合生成MMA以及阻断MMA加氢过程相串联的液相催化体系. 基于上述研究思路, 本工作合成了Pincer型钴配合物催化剂, 构建了氧气阻断借氢催化体系(图1), 解决了甲醇脱氢过程中的C-H键活化难题, 实现了80℃下丙酸甲酯和甲醇液相一步合成MMA的新工艺. 通过设计气氛反应实验证明了氧气的借氢阻断作用, 借助核磁共振和动力学同位素效应实验证明了催化剂活化和甲醇脱氢机理.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

2,4-二氨基-6-苯基1,3,5-三嗪、二异丙基氯化磷、三乙胺、氯化钴、四氢呋喃、二氯甲烷、甲苯、1,2-二氯乙烷、乙醚、乙腈、1,4-二氧六环、丙酸甲酯、甲醇、氘代甲醇(CD_3OH 和 CH_3OD)和氘代二氯甲烷均为A.R.级, 购于百灵威试剂公司(中国). 甲醇钠、叔丁醇钾、氢氧化钾、二异丙基氨基锂和双(三甲基

硅)胺钾购于阿拉丁生化科技股份有限公司(中国). 所有溶剂在使用前均需用金属钠重蒸除水(以二甲苯酮为指示剂).

配体和钴配合物催化剂在W14004-1手套箱内合成. 催化剂单晶数据在SuperNova X射线单晶衍射仪上获得. 样品氢谱、碳谱和磷谱在JNM-ECA600核磁共振(NMR)仪上表征得到.

2.2 PN_3P -型配体的合成

在手套箱中将称好的0.8 g 2,4-二氨基-6-苯基1,3,5-三嗪置于Schelek反应管中, 加入43 mL无水四氢呋喃, 盖好橡胶塞, 移出手套箱. 将反应管置于0℃乙醇浴, 在搅拌下逐滴加入1.4 mL二异丙基氯化磷, 滴加完后搅拌10 min, 再逐滴加入2.4 mL三乙胺. 滴加完后继续搅拌10 min, 然后缓慢升至室温, 再于60℃下反应过夜. 反应结束后, 静置, 待悬浮固体完全沉淀, 过滤, 减压抽干滤液得到配体粗品, 再用甲苯重结晶提纯.

2.3 钴配合物催化剂的制备

在手套箱中将等摩尔的氯化钴和配体分别溶于无水四氢呋喃, 并将氯化钴悬浮液置于Schelek反应管中. 然后在剧烈搅拌下将配体溶液逐滴加到反应管中, 滴加完后继续搅拌5 min, 将反应管密封, 移出手套箱, 于60℃下搅拌过夜. 待反应结束后, 将反应液置于离心管中离心, 去除上层清液, 所得红色固体用环己烷洗涤5~6次, 减压干燥得到钴配合物催化剂.

2.4 催化剂的活性评价

在手套箱内先将钴配合物催化剂和碱置于带有支管的5 mL烧瓶中, 用所研究的反应气氛气体置换装置内气氛(先用油泵抽气, 然后用钢瓶鼓气, 交替进行4~5次), 然后将无水溶剂和反应物料配成混合液, 通过注射器从玻璃支管加入, 控制反应温度和时间, 反应结束后用注射器取样分析.

2.5 产物分析与定量

在装有30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm HP-5色谱柱的Agilent 6890N/5975B气-质联用仪(美国)上确定产物结构. 气相色谱(GC)设置条件如下: 载气为高纯He, 流速3.0 mL/min, 进样量0.4 μL , 柱前压30 kPa, 气化室温度300℃, 分流比100:1; 程序升温: 初始温度30℃, 保持

图1 氧气阻断借氢催化体系合成MMA (网络版彩图)

Figure 1 Synthesis of MMA via O_2 -interrupted hydrogen borrowing (color online).

2 min, 以10°C/min升温至250°C, 保持2 min. 质谱(MS)设置条件如下: EI离子源, 电子能量70 eV, 温度250°C, 接口温度260°C, 扫描范围为20~900 *m/z*.

在装有30 m×0.25 mm×0.25 μm Rtx-5MS色谱柱的GC-2010Plus岛津气相色谱上定量分析产物. 分析条件如下: 载气为高纯He, 流速3.0 mL/min, 进样量0.4 μL, 柱前压30 kPa, 气化室温度300°C, 分流比100:1; 程序升温: 初始温度30°C, 保持2 min, 以10°C/min升温至250°C, 保持2 min.

3 结果与讨论

3.1 配体与催化剂表征

合成的PN₅P型Pincer配体通过核磁氢谱、碳谱和磷谱表征确定结构(谱图见图S1~S3, [网络版补充材料](#)). 所得的核磁信息如下: ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 1.00~1.05 (m, 24 H), 1.83 (s, 4 H), 5.21 (dd, *J*=15.2, 14.2 Hz, 2 H), 7.36 (t, *J*=7.4 Hz, 2 H), 7.41 (t, *J*=7.3 Hz, 1 H), 8.29 (d, *J*=6.9 Hz, 2 H). ¹³C NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 17.63, 18.65, 18.79, 26.21, 26.31, 125.29, 128.21, 128.28, 129.02, 131.56, 137.97, 167.62, 169.79, 171.04. ³¹P NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 157.20.

所得的钴配合物催化剂通过X射线单晶衍射仪表征确定其结构, 单晶结构及相关晶体数据如图S4和表S1所示([网络版补充材料](#)).

3.2 反应气氛和状态的影响

根据图1的借氢阻断思路, 通过O₂消耗反应体系中甲醇脱氢生成的H₂, 使产物停留在MMA. 预实验结果表明在O₂气氛下, 以丙酸甲酯和甲醇为原料, 钴配合物为催化剂, 可以顺利合成MMA, 且GC-MS没有检测到加氢产物异丁酸甲酯, 表明借氢催化过程被阻断. 为了更深入地研究借氢催化阻断过程, 又对反应气氛和状态进行了探究, 结果见表1.

当反应气氛为惰性气体Ar, 且反应在密封体系中进行时(实验组1), GC-MS检测到的基本为加氢产物异丁酸甲酯, 即发生了借氢催化过程. 当反应状态由密封变为回流时(实验组2), 反应体系中能同时检测到MMA和异丁酸甲酯, 表明甲醇脱氢产生的H₂部分从反应体系中释放, 借氢催化过程被阻断, 但效果较差.

表1 反应气氛和状态对MMA收率和选择性的影响^{a)}

Table 1 Effects of reaction atmosphere and status on yield and selectivity of MMA ^{a)}

$\text{甲醇} + \text{丙酸甲酯} \xrightarrow[\text{四氢呋喃, } \Delta]{[\text{Co}], \text{ 甲醇钠}} \text{MMA}$				
实验组	反应气氛 ^{b)}	反应状态	收率(%)	选择性(%)
1	Ar	密封	0	—
2	Ar	气球/回流	3.2	29.4
3 ^{c)}	Ar	气球/回流	2.7	28.7
4 ^{d)}	Ar	气球/回流	3.4	30.1
5	20% O ₂ ^{e)}	密封	5.8	47.4
6	20% O ₂ ^{e)}	气球/回流	10.4	62.5
7	O ₂	密封	19.6	82.5
8	O ₂	气球/回流	25.7	92.6

a) 反应条件: 2 mL四氢呋喃, 1 mmol丙酸甲酯, 2 mmol甲醇, 2 mmol甲醇钠, 20 μL正辛烷(内标), 0.05 mmol催化剂(5 mol%), 80°C(油浴), 常压, 反应时间4 h, 搅拌转速500 r/min; b) 常压; c) 100°C(油浴); d) 150°C(油浴); e) 平衡气为Ar

继续升高反应温度(实验组3和4), MMA的收率和选择性基本不变, 说明升高温度不能促进反应体系中H₂的释放. 将密封反应气氛变为20% O₂后(实验组5), MMA的收率和选择性明显提高. 当反应处于回流状态时(实验组6), MMA的收率和选择性进一步提高. 将反应气氛改为纯氧(实验组7和8)后, MMA的收率大幅提高, 可能原因是HCHO和MMA在钴配合物催化下易发生加氢反应, 提高O₂浓度能同时阻断借氢催化过程和甲醛加氢. 由此可以得出: 通过释放甲醇脱氢过程生成的H₂来阻断借氢催化过程是不可行的, 只能借助O₂消耗体系中的H₂, 并且需要纯氧气氛才能彻底阻断MMA进一步加氢生成异丁酸甲酯以及甲醛加氢生成甲醇.

3.3 反应溶剂的影响

根据文献报道的研究结果, 溶剂对借氢催化反应有很大的影响. 因此, 考察了几种常见溶剂对MMA收率和选择性的影响, 结果见表2.

从表2可以看出, 溶剂对MMA收率和选择性的影响较大, 且影响规律较为复杂. 首先, 甲醇钠在四氢呋喃、1,4-二氧六环和甲苯中有一定的溶解度, 有利于催化剂活化及丙酸甲酯和甲醛的羟醛缩合反应, 而在乙腈、乙醚、二氯甲烷和1,2-二氯乙烷中均不溶. 其

表 2 溶剂对MMA收率和选择性的影响^{a)}**Table 2** Effect of solvent on yield and selectivity of MMA ^{a)}

$$\text{甲醇} + \text{丙酸甲酯} \xrightarrow[\text{溶剂}, \Delta]{[\text{Co}], \text{甲醇钠}} \text{MMA}$$

实验组	反应溶剂	收率(%)	选择性(%)
1	二氯甲烷	0	—
2	甲苯	7.9	91.3
3	1,2-二氯乙烷	0	—
4	乙醚	0	—
5	乙腈	0	—
6	四氢呋喃	25.7	92.6
7	1,4-二氧六环	12.9	91.9

a) 反应条件: 2 mL溶剂, 1 mmol丙酸甲酯, 2 mmol甲醇, 2 mmol甲醇钠, 20 μL 正辛烷(内标), 0.05 mmol催化剂(5 mol%), 80 $^{\circ}\text{C}$ (油浴), 反应时间4 h, O_2 气氛(回流/气球, 常压), 搅拌转速500 r/min

次, 钴配合物催化剂只在四氢呋喃中具有一定的溶解度, 并且四氢呋喃具有较好的极性, 也有利于催化剂活化和羟醛缩合反应. 同时, 氧气在四氢呋喃、1,4-二氧六环和甲苯中也有较好的溶解度. 因此, 当选用四氢呋喃、1,4-二氧六环和甲苯为溶剂时, 均能检测到MMA生成, 且在四氢呋喃中的收率和选择性最高. Deibl等^[20]在研究溶剂对借氢催化反应的影响时也得到了类似的结果.

3.4 碱种类的影响

碱在该反应中具有重要的作用, 主要体现在催化剂活化和丙酸甲酯与甲醛的羟醛缩合. 不同种类和强度的碱具有不同的效果. 该部分工作主要选用了金属醇盐、氢氧化物和强碱, 其实验结果见表3. 当反应体系中不加碱时, 钴配合物催化剂无法活化, 同时丙酸甲酯和甲醛间的羟醛缩合反应也无法进行, 不能生成MMA. 对比不同碱的结果可以看出, KOH和双(三甲基硅)胺钾不适用于该反应. KOH的碱性较弱, 不能使丙酸甲酯脱 α -H生成烯醇式中间体, 进而与甲醛发生羟醛缩合反应. 双(三甲基硅)胺钾是常用的强碱, 但通过质谱表征发现反应过程生成了大量的有机硅化合物, 无MMA生成. 当使用二异丙基氨基锂时, MMA的收率也低于5%. 金属醇盐则较为适宜, 以甲醇钠的效果最佳, MMA的收率和选择性能分别达到25.7%和92.6%. 而选用叔丁醇钾时, MMA的收率和选

表 3 碱对甲醇转化率和MMA收率的影响^{a)}**Table 3** Effect of base on methanol conversion and MMA yield ^{a)}

$$\text{甲醇} + \text{丙酸甲酯} \xrightarrow[\text{四氢呋喃}, \Delta]{[\text{Co}], \text{碱}} \text{MMA}$$

实验组	碱	收率(%)	选择性(%)
1	无	0	—
2	甲醇钠	25.7	92.6
3	叔丁醇钾	10.1	73.2
4	氢氧化钾	0	—
5	二异丙基氨基锂	<5%	—
6	双(三甲基硅)胺钾	0	—

a) 反应条件: 2 mL 四氢呋喃, 1 mmol丙酸甲酯, 2 mmol甲醇, 2 mmol碱, 0.05 mmol 催化剂(5 mol%), 20 μL 正辛烷(内标), 80 $^{\circ}\text{C}$ (油浴), 反应时间4 h, O_2 (气球/回流, 常压), 搅拌转速500 r/min

择性则大幅下降, 主要原因在于反应物丙酸甲酯和产物MMA与叔丁醇钾发生了酯交换反应, 分别生成丙酸叔丁酯和甲基丙烯酸叔丁酯, 同时生成的丙酸叔丁酯与甲醇反应也生成甲基丙烯酸叔丁酯.

3.5 反应机理

通过反应条件考察和优化可知, 当溶剂为四氢呋喃, 碱为甲醇钠, 反应气氛为纯氧且处于回流状态, 反应温度为80 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间为4 h时, MMA的收率和选择性分别为25.7%和92.6%. 在此基础上又对反应机理进行了较为系统深入的研究. Kempe课题组^[21]和Milstein课题组^[22]的研究结果表明, 以PNP型钴、锰配合物催化剂在活化底物前需要用碱进行活化. 通常该活化过程是配体氮原子上的氢原子和卤素配体在碱的作用下同时消除, 也称为盐消除过程. 活化后的配合物中间体与底物醇作用发生脱氢反应. 由于活化后的钴配合物中间体非常活泼, 很难直接捕获或检测, 但可以采用新的配体与其作用生成特定的钴配合物. 通过确定新配合物的结构, 便能间接验证该活化机理. 在前期研究中, 首先在室温下用甲醇钠或叔丁醇钾与该类催化剂作用, 使其发生盐消除反应, 然后再用2,2'-联二吡啶捕获催化剂活性中间体生成新的配合物, 并用核磁确认了其结构, 证明了该类催化剂的活化机理^[18,19], 如图2所示.

在确定催化剂活化机理的基础上, 对甲醇与钴配合物的作用机理进行了进一步研究. 根据文献报道的

图2 钴配合物催化剂活化机理(网络版彩图)

Figure 2 Activation mechanism of cobalt complex (color online).

脱氢机理^[18,19], 催化剂经碱活化后与甲醇相互作用形成中间体1, 然后再脱氢生成甲醛, 如图3所示. 为了研究这一过程, 首先用甲醇钠处理催化剂, 使其发生盐消除反应, 再加入甲醇与催化剂活性中间体作用, 经分离纯化后得到紫红色固体, 并用NMR进行结构表征.¹H NMR和¹³C NMR谱图如图S5和S6所示, 经分析得出分离得到的紫红色固体结构为中间1. 中间体2很活泼, 很难直接分离得到并确认其结构, 因此通过后续补充的加氢实验间接证明该中间体的存在.

在证明催化剂活化及其与甲醇作用机理的基础上, 又进行了一系列补充实验, 结果如图4所示.

首先以丙酸甲酯和中间体1为原料, 分别在O₂ (图4(a))和N₂ (图4(b))气氛下进行合成实验. 结果表明, 在O₂气氛下所得的MMA收率与直接使用甲醇时的基本相同, 而在N₂气氛下则得到近似相同收率的异丁酸甲酯. 根据借氢催化反应机理, 中间体1发生脱氢反应生成甲醛的同时, 生成的一分子氢会与钴原子配位, 生成中间体2. 中间体2具有很高的加氢活性, 既能使甲醛加氢生成甲醇, 也能使MMA进一步加氢生成异丁酸甲酯, 因此O₂气氛在该反应中极其重要. 为了进一步证明中间体2由1发生脱氢反应后生成且具有催化加氢活性, 又考察了中间体2对MMA的催化加氢活性 (图4(c)). 结果表明, 当氢气压力为2 MPa, 反应时间为4 h时, 异丁酸甲酯的收率能达到61.3%, 选择性为100%, 间接证明了上述推测. 根据中间体1脱氢机理, 生成的中间体2经O₂的借氢阻断作用后会再次生成活化后的催化剂得到循环. 因此, 理论上中间体1也能在O₂气氛下催化丙酸甲酯和甲醇生成MMA. 通过实验发现 (图4(d)), 用中间体1替代催化剂后, MMA的收率基本保持不变, 说明中间体1经脱氢反应和O₂的借氢阻断作用后在反应体系中也能进行催化循环.

根据上述实验结果和文献报道, 提出了如图5所示的反应机理. 催化剂在甲醇钠的作用下经盐消除反应活化, 然后两分子甲醇与活化后的催化剂结合生成中

图3 甲醇活化与脱氢机理(网络版彩图)

Figure 3 Activation and dehydrogenation mechanism of methanol (color online).

图4 确定反应机理的补充实验(网络版彩图)

Figure 4 Complementary experiments for reaction mechanism identification (color online).

图5 钴配合物催化丙酸甲酯和甲醇合成MMA的反应机理(网络版彩图)

Figure 5 Proposed mechanism for cobalt complex catalyzed synthesis of MMA from methyl (color online).

间体1, 再经脱氢反应生成甲醛和中间体2, 最后在O₂的借氢阻断作用下完成催化循环. 同时, 生成的甲醛与丙酸甲酯在甲醇钠的作用下发生羟醛缩合反应生成MMA. 由于O₂气氛的存在, MMA不会在中间体2的作

用下加氢生成异丁酸甲酯, 说明 O_2 在借氢阻断过程中发挥着重要的作用。

在上述钴配合物催化剂活化和甲醇脱氢机理研究的基础上, 为了进一步研究甲醇脱氢的位点, 又进行了动力学同位素效应(KIE)实验以确定甲醇的C-H/C-D和O-H/O-D交换对反应速率的影响, 实验结果如图6所示。通过对比KIE值得出, 甲醇的C-H/C-D和O-H/O-D交换对反应速率均有影响, 且前者影响较大, 说明甲醇在脱氢反应过程中发生了C-H和O-H键断裂, 且前者是速率控制步骤。

4 结论

本文开发了钴配合物催化的借氢阻断反应体系, 实现了温和条件下丙酸甲酯和甲醇液相一步合成MMA的新过程。当溶剂为四氢呋喃, 碱为甲醇钠, 反应气氛为纯氧且处于回流状态, 反应温度为 80°C , 反应时间为4 h时, MMA的收率和选择性分别为25.7%和92.6%。通过核磁表征和动力学同位素效应实验得出,

图6 动力学同位素效应结果(网络版彩图)
Figure 6 Results of kinetic isotopic effect (color online).

钴配合物催化剂在甲醇钠的作用下发生盐消除反应, 从而生成活性中间体与甲醇作用, 使其C-H和O-H键断裂, 脱氢生成甲醛, 而甲醇的C-H键断裂为速率控制步骤。

致谢 感谢中国科学院过程工程研究所离子液体与绿色过程北京重点实验室煤化工小组成员在实验设计和操作方面给予的帮助和支持!

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责。

参考文献

- Mahboub MJD, Dubois J, Cavani F, Rostamizadeh M, Patience GS. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 7703–7738
- Wang X, Wu P. *Chem Eng J*, 2019, 369: 272–279
- Ran R, Li J, Wang G, Li Z, Li C. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 2135–2145
- Wang G, Li Z, Li C, Zhang S. *Green Energy Environ*, 2019, 4: 293–299
- Zhao H, Li J, Wang L, Li C, Zhang S. *Chem Eng Sci*, 2021, 229: 116038
- Li B, Qi X, Xie M, Wang G, Wang B, Zhang L, Shen L. *Can J Chem Eng*, 2019, 97: 1552–1559
- Zhao H, Ran R, Wang L, Li CS, Zhang SJ. *AIChE J*, 2020, 66: e16239
- Wang G, Li Z, Fan L, Li C, Zhang S. *Chem Eng J*, 2019, 370: 625–636
- Hu J, Lu Z, Yin H, Xue W, Wang A, Shen L, Liu S. *J Ind Eng Chem*, 2016, 40: 145–151
- Wang Y, Yan R, Lv Z, Wang H, Wang L, Li Z, Zhang S. *Catal Lett*, 2016, 146: 1808–1818
- Li B, Yan R, Wang L, Diao Y, Li Z, Zhang S. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 1386–1394
- Guo Z, Zhang G, Wang L, Li P, Li C. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 3334–3341
- Wang G, Wang H, Li C, Zuo C, Li Z, Zhang S. *J Ind Eng Chem*, 2017, 55: 173–182
- Wang G, Li Z, Li C, Wang H. *Chem Eng J*, 2017, 319: 297–306

- 15 Wang G, Sararuk C, Li ZX, Li CS, Wang H, Zhang SJ. *AIChE J*, 2018, 64: 1359–1372
- 16 Wang G, Xu Y, Zhang S, Li Z, Li C. *Green Chem*, 2017, 19: 4838–4848
- 17 Dong K, Zhang S, Wang Q. *Sci China Chem*, 2015, 58: 495–500
- 18 Wang G, Li Z, Li C, Zhang S. *Chem Eng J*, 2019, 359: 863–873
- 19 Wang G, Li Z, Li C, Zhang S. *J Catal*, 2018, 368: 228–236
- 20 Deibl N, Kempe R. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 10786–10789
- 21 Rösler S, Obenaus J, Kempe R. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7998–8001
- 22 Chakraborty S, Gellrich U, Diskin-Posner Y, Leituss G, Avram L, Milstein D. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 4229–4233

One-step synthesis of methyl methacrylate from methyl propionate and methanol under mild condition

Gang Wang^{1,2}, Zengxi Li^{1,2*}, Chunshan Li^{3,4*}

¹ School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China

² CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

³ State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Beijing Key Laboratory of Ionic Liquids Clean Process, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

⁴ Innovation Academy for Green Manufacture, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

*Corresponding authors (email: zxli@ipe.ac.cn; csli@ipe.ac.cn)

Abstract: In recent years, coal-based one-step synthesis of methyl methacrylate (MMA) stimulated researchers' interest due to the over-capacity of coal chemical industry. However, the high reaction temperature, low yield and selectivity, catalyst deactivation due to carbon deposition, and volatilization and polymerization of formaldehyde have been the challenging problems in this field. In this work, the cascade reactions of methanol dehydrogenation to formaldehyde, aldol condensation between formaldehyde and methyl propionate, and O₂-interrupted hydrogenation of MMA were resolved *via* construction of mild and efficient cobalt complex catalyzed interrupted hydrogen borrowing system. Thus, one-step synthesis of MMA from methyl propionate and methanol in liquid phase at 80 °C with yield and selectivity of 25.7% and 92.6% was realized. The cobalt complex activation and methanol dehydrogenation mechanisms were investigated with nuclear magnetic resonance (NMR) characterization, and the C–H bond activation and breakage of methanol was identified as the rate-controlling step through kinetic isotopic effect experiments, which provided new research direction for coal-based synthesis of MMA.

Keywords: methyl methacrylate, methyl propionate, cobalt complex, C–H activation, kinetic isotopic effect

doi: [10.1360/SSC-2020-0172](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0172)