

高分子钯络合物催化的亚胺化合物的加氢反应*

柳京镐 史天义

(中国科学技术大学应用化学系, 合肥)

胡春野** 江英彦

(中国科学院化学研究所, 北京)

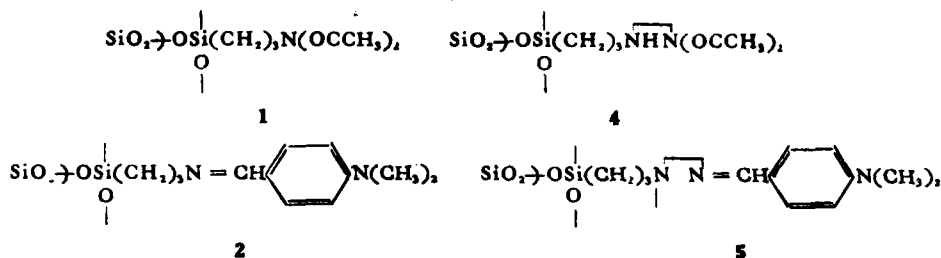
摘 要

制备了一系列以二氧化硅为载体的侧链上含有各种氮配位基团的聚硅氧烷-钯络合物, 这些高分子钯络合物能够在常温常压下催化亚胺化合物的加氢反应并表现出不同程度的催化活性。对其中聚-(N, N-二乙酰基)- γ -氨基丙基硅氧烷-钯络合物催化的亚苄基苯胺的加氢反应做了比较深入的研究, 发现该催化剂在反应中是稳定的并给出唯一的加氢产物, 络合物中的 N/Pd 原子比、反应温度以及不同底物对反应速度的影响也被报道。

关键词 聚硅氧烷、钯络合物、加氢作用、亚胺化合物

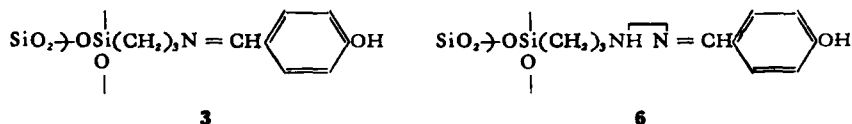
有关各种不饱和化合物的催化加氢反应, 文献中已有大量报导^[1,2], 然而对于含 C=N 双键的亚胺化合物的催化加氢却很少研究。某些过渡金属及其化合物, 如 Pd/C 和 PtO₂^[3], 可用于催化亚胺化合物的加氢, 但通常是在一定的压力下进行的。Sawai 等^[4]曾合成了一种高分子钯络合物并用来催化亚苄基苯胺的加氢, 结果其产物发生了氢解作用。

我们将二氧化硅为载体的侧链上含有各种氮配位基团的聚硅氧烷 1—6 分别与氯化钯 (PdCl₂ · 2H₂O) 反应, 得到了六种相应的聚硅氧烷-钯络合物(简记作 (P)-Pd-1—(P)-Pd-6), 这些高分子钯络合物能够在常温常压下催化亚胺化合物加氢反应并表现出不同程度的催化活性和良好的稳定性。本文将报导这些高分子钯络合物的制备及其对亚胺化合物加氢反应的催化性能。



* 1986年3月4日收到。

** 通讯联系人。



实 验 部 分

1. 原料及仪器

N-(β -氨基乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷参照文献方法制备^[5], 烟雾状二氧化硅为沈阳 4 号, 比表面积为 370m²/g, 其余为分析纯试剂。

¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱分别用 CAMECA RMN-250 和 JEOL FX-100 核磁共振仪在氘氯仿中以 TMS 为内标测定, IR 谱在 PERKIN ELMER-180 红外光谱仪上测定, X 射线光电子能谱 (XPS) 在 KRATOS ES-300 电子能谱仪上测定, GLC 用 SP-2305 气相色谱仪分析。

2. 以 SiO₂ 为载体的聚硅氧烷配位体 1 的制备。

首先按文献方法^[6]制备以 SiO₂ 为载体的聚- γ -氨丙基硅氧烷 7, $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{OSi}(\text{CH}_2)_3 \text{NH}_2$, (N 含量 3.42%), 将制得的聚- γ -氨丙基硅氧烷 7 2.0g (含 4.9 mmol-NH₂), 醋酸钠 0.5g 和甲苯 50ml 加入反应瓶中, 搅拌下加入过量醋酸酐 3.0ml, 在回流温度下反应 16 小时, 冷却后经过滤、甲苯洗涤和真空干燥, 得到粉末状聚硅氧烷配位体 1, 元素分析: N 2.68%, O 5.95%, 红外光谱在 1692cm⁻¹ 和 1361cm⁻¹ 表明有 (CH₃CO)₂N 吸收峰。

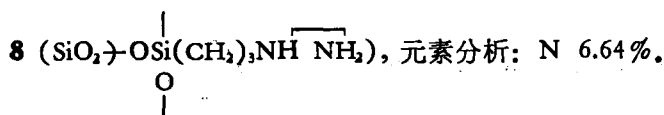
3. 以 SiO₂ 为载体的聚硅氧烷配位体 2 和 3 的制备

将聚- γ -氨丙基硅氧烷 7 2.0g 悬浮于 50ml 甲苯中, 搅拌下加入对二甲胺基苯甲醛 0.8g, 反应回流 3 小时, 生成的水用油水分离器除去, 冷却后经过滤、用甲苯、乙醇洗涤和真空干燥得到聚硅氧烷配位体 2, 元素分析: N 5.13%。

依同样方法, 将聚- γ -氨丙基硅氧烷 7 与对羟基苯甲醛反应, 得到聚硅氧烷配位体 3, 元素分析: N 2.72%, O 3.10%。配位体 2 和 3 的红外光谱分别在 1660cm⁻¹ 和 1650cm⁻¹ 表明有 C=N 键吸收峰, 在 1600cm⁻¹ 和 1590cm⁻¹ 表明有苯环吸收峰。

4. 以 SiO₂ 为载体的聚硅氧烷配位体 4—6 的制备

首先制备以 SiO₂ 为载体的聚-N-(β -氨基乙基)- γ -氨丙基硅氧烷 8, 其方法如下: 将烟雾状 SiO₂ 10.0g, 甲苯 250ml 和 N-(β -氨基乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷 8.5g (38.0mmol) 依次加入反应瓶中, 搅拌数分钟后, 滴加含水 4.0ml 和乙醇 20ml 的混合溶液, 加热回流 5 小时, 冷却后经过滤, 用甲苯、乙醇洗涤和真空干燥得到以 SiO₂ 为载体的聚硅氧烷配位体



然后按制备配位体 1—3 的方法制备聚硅氧烷配位体 4—6, 元素分析: 4 N 5.26%, O 6.01%; 5 N 7.02%; 6 N 5.12%, O 2.90%, 配位体 4—6 的红外光谱除了表明与对应的配位体 1—3 有相同的基团吸收峰外, 在 4 和 6 中还表明有 (CH₃)₂NH (1180cm⁻¹ 和

720cm⁻¹) 基团吸收峰存在。

5. 以 SiO₂ 为载体的含氮聚硅氧烷-钯络合物 (P)-Pd-1—(P)-Pd-6 的制备

各种含氮聚硅氧烷-钯络合物的制备方法相同,即将一定量的聚硅氧烷配位体与计算量的氯化钯在回流的乙醇溶液中反应得到。一个典型的例子如下:将 SiO₂ 为载体的聚-(N, N-二乙酰基)-γ-氨基硅氧烷配位体 **1** 1.3g (含 2.5mg · Atom N) 悬浮于 20ml 无水乙醇中,计算量的氯化钯 45.0mg (0.21mmol) 溶于 15ml 无水乙醇,在搅拌下将该溶液加到上面悬浮液中,在氮气下回流 10 小时,冷却至室温,溶液变为无色透明,经检测已无 PdCl₂ 存在,经过滤、乙醇洗涤和真空干燥得棕色粉末状络合物 (P)-Pd-1, 含 Pd 1.8%, N/Pd = 12。

6. 亚胺化合物的加氢反应。

在配备有电磁搅拌、进气和排气管的反应瓶中,依次加入高分子钯络合物(含 0.02mg · Atom Pd)、底物 5.0mmol 和 20ml 无水乙醇,将反应器与气体计量器和氢气贮瓶连接,系统用氢气冲洗 3 次,然后将氢气压力调到 1atm,搅拌并在一定时间间隔记录氢气吸收量,反应产物由 ¹H 和 ¹³C 核磁共振鉴别,产率用 GLC 定量。

结果及讨论

以二氧化硅为载体的侧链上含有各种氮配位基团的聚硅氧烷-钯络合物已经制备, X 射线光电子能谱分析表明这些络合物具有 N → Pd 的配位结构,此外,在 (P)-Pd-1 和 (P)-Pd-4 中也存在 O → Pd 的配位^[7]。

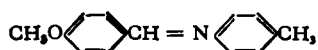
这些高分子钯络合物在 30℃、1 个氢气压力下对苄叉苯胺的加氢反应显示出不同程度的催化活性,在 35 分钟内以 61—100% 的产率生成 N-苄基苯胺。表 1 列出了各种高分子钯催化剂催化的苄叉苯胺的加氢反应产率,由表中看出,催化剂 (P)-Pd-1 在 35 分钟内得到定量的产率,而 (P)-Pd-4 和 (P)-Pd-6 只给出 63% 和 61% 的产率,产生这种差别的原因可能由于不同配位体的结构所致。

表 1 高分子钯络合物催化的苄叉苯胺的加氢反应*

络合物	N/Pd	产 率 (%)	
		20min.	35min.
(P)-Pd-1	12	66	100
(P)-Pd-2	5	67	97
(P)-Pd-3	3	56	90
(P)-Pd-4	14	38	63
(P)-Pd-5	6	63	92
(P)-Pd-6	10	36	61

* 反应条件: 苄叉苯胺 0.9g (5.0mmol); 乙醇 20ml; 高分子钯络合物 0.02mg · Atom Pd; 30℃, 1个氢压

我们以催化剂 (P)-Pd-1 为例对它的催化性质做了进一步研究,图 1 表明该催化剂对具有不同取代基团的苄叉苯胺的催化作用,催化剂对带有给电子基团的底物



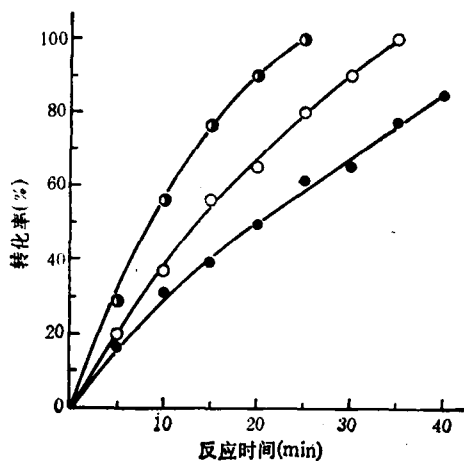


图1 催化剂(P)-Pd-1对各种取代苄基苯胺
 $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}'$ 加氢反应的催化
 作用

反应条件见表1:

- R = R' = H; ● R = P - OCH₃;
 R' = P - CH₃; ● R = R' = Cl

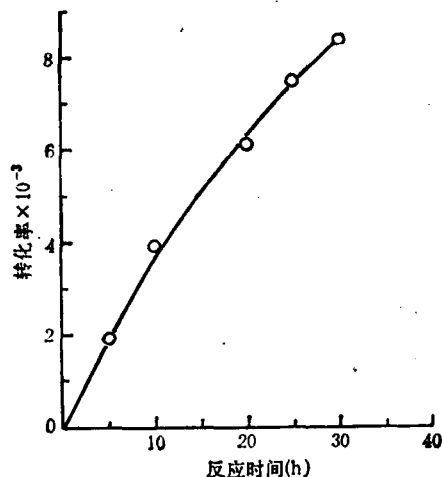
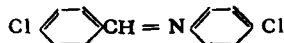


图2 催化剂(P)-Pd-1在催化苄基苯胺加氢反应中转化数与时间的关系

反应条件: 苄基苯胺 9.0g(50.0mmol), 甲醇 50ml, 催化剂(P)-Pd-1 30.0mg, 30℃, 1 H₂ 压。

比带有吸电子基团的底物



具有较高催化活性, 各种底物的加氢产物分别用 ¹H 和 ¹³C 核磁共振分析, 结果表明 C=N 双键的氢化是唯一的反应产物, 在反应中产物没有发生氢解作用。

曾有文献报道^[3], 亚胺化合物在加氢反应中生成的饱和胺能抑制催化剂的活性, 因此必须在反应溶液中加入等量的弱酸以防止催化剂失活。我们在没有加任何弱酸的反应体系中考察了高分子催化剂(P)-Pd-1的稳定性。图2表明催化剂(P)-Pd-1在催化亚苄基苯胺加氢反应中转化数与时间的关系。由图看出, 催化剂(P)-Pd-1的转化数在反应

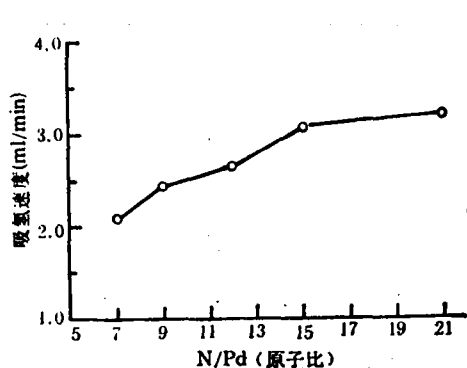


图3 具有不同 N/Pd 比的催化剂(P)-Pd-1 催化
 苄基苯胺的加氢反应
 反应条件见表1。

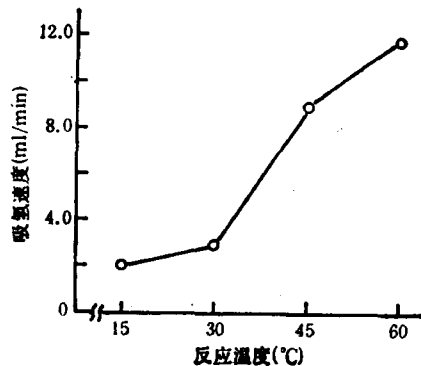


图4 反应温度对催化剂(P)-Pd-1 催化的
 苄基苯胺加氢速度的影响
 反应条件见表1。

中几乎是以直线形式递增的,反应直至 30 小时总转化数达到 8000 时,其催化活性仍无明显降低,可见催化剂 (P)-Pd-1 在该反应体系中还是相当稳定的。

我们也研究了具有不同 N/Pd 原子比的催化剂 (P)-Pd-1 催化亚苄基苯胺的加氢反应,结果如图 3 所示。随着 N/Pd 比的增大,加氢速度也相应增加,当 $N/Pd \geq 15$ 时,对加氢速度已无明显影响,这一点与 Marciniac 报导的结果相似^[9]。

图 4 表明反应温度对催化剂 (P)-Pd-1 催化苄叉苯胺加氢速度的影响,可以看出,温度对反应速度的影响是显著的,当温度由 15℃ 升至 60℃ 时,加氢速度几乎增加 5 倍。

此外,我们还发现反应中所用溶剂对亚胺化合物的加氢速度有一定影响,一般说来,极性溶剂有利于反应速度加快,其中以甲醇最好。

参 考 文 献

- [1] Freifelder, M., "Practical Catalytic Hydrogenation", John Wiley Sons, New York, 1971.
- [2] Rylander, P. N., "Catalytic Hydrogenation in Organic Syntheses", Academic Press, New York, 1979.
- [3] Freifelder, M., "Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis", John Wiley Sons New York, 1978, p65.
- [4] Yukimasa, H., Sawai, H. and Takizawa, T., *Makromol. Chem.*, 1981, 182, 139.
- [5] Hu, C-Y., He, J-G., O'Brien, D. H. and Irgolic, K. J., *J. Organomet. Chem.*, 1984, 268, 31.
- [6] 王玲治,江英彦,催化学报,1981,2,236.
- [7] Liu, J-G., Shi, T-Y., Hu, C-Y. and Jing Y-Y., "Prepr. China-Japan-USA Trilateral Seminar on Macromolecule-Metal Complexes," Beijing China, 1985, p57.
- [8] Breitner, E., Roginski, E. and Rylander, P. N., *J. Chem. Soc.*, 1959, p2918.
- [9] Marciniac, B., Kornetka, Z. W. and Urbanlak, W., *J. Mol. Catal.*, 1981, 12, 221.

HYDROGENATION OF IMINES CATALYZED BY POLYMER PALLADIUM COMPLEXES

LIU Jinggao, SHI Tianyi

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei)

HU Chunye and JIANG Yingyan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

A series of silica-supported polysiloxane palladium complexes with N-donor ligands were prepared and used to catalyze the hydrogenation of imines. These Polymer palladium complexes showed different catalytic activity for the reaction under atmospheric pressure at room temperature. The hydrogenation of N-benzylideneaniline catalyzed by poly-(N, N-diacetyl)- γ -aminopropylsiloxane palladium complex was investigated in detail. It was found that the catalyst is stable and yields only one product in the reaction. The effects of the atomic ratio of N/Pd in the complex, temperature and various substrates on the reaction are also reported.

Key words Polysiloxane, Palladium Complex, Hydrogenation, imine