

高分子钼铁硫原子簇催化剂的合成反应 及其结构表征*

孙春亭 黄启军 牛淑云 李淑芹

(吉林大学化学系)

摘 要

以乙烯基吡啶的共聚物为高分子载体,用固相合成的方法,通过多步反应合成了一个高分子钼铁硫原子簇催化剂。用紫外可见光谱和红外光谱分析研究了该催化剂的结构,并说明它具有原子簇结构。本催化剂在 KBH_4 还原剂存在下,对乙炔加氢反应具有催化活性,可以循环使用。

实验业已证明,固氮酶活性中心具有钼铁硫原子簇结构^[1]。我们以乙烯基吡啶的共聚物为高分子载体,用固相合成的方法,合成了一个高分子钼铁硫催化剂,它对乙炔加氢反应具有催化活性^[2]。用紫外可见光谱和红外光谱分析手段,对催化剂合成反应的各步中间体的结构进行了表征,初步证实了高分子钼铁硫催化剂具有原子簇结构。

实 验 部 分

1. 高分子载体的制备

本文使用的高分子载体是乙烯基吡啶的共聚物,原料单体的配比是:丁二烯:苯乙烯:2-乙烯基吡啶=70:15:15(由吉林化工研究院提供)。此高分子共聚物在 80°C 下真空脱水后,呈白色弹性固体。它不溶于水和乙腈,在苯中溶胀。元素分析结果含氮 3.4%,相当于含吡啶侧基 19%。

2. 高分子催化剂的合成

以下操作在氮气保护下进行。

将 0.2 克载体和适量的 $\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 放在密闭的反应管中,注入 2—3ml 乙腈,振荡,使固体 $\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 完全溶解并吸附于高分子载体上,放置 15 分钟。抽出未反应的溶液,用乙腈洗涤一次,再注入 2ml NaHS 乙腈饱和溶液,反应半小时。抽出反应残液,用乙腈洗涤两次,然后加入 2ml 乙腈和 2ml FeCl_2 乙腈饱和溶液,反应半小时。最后,弃去未反应的残液,用乙腈洗涤两次,真空干燥,氮气中保存。

3. 催化活性的测定^[3]

将 0.2 克高分子催化剂放在密闭的反应管中,加入 3ml $\text{pH} = 9.6$ 的硼酸盐缓冲溶液,

* 1981 年 5 月 29 日收到。

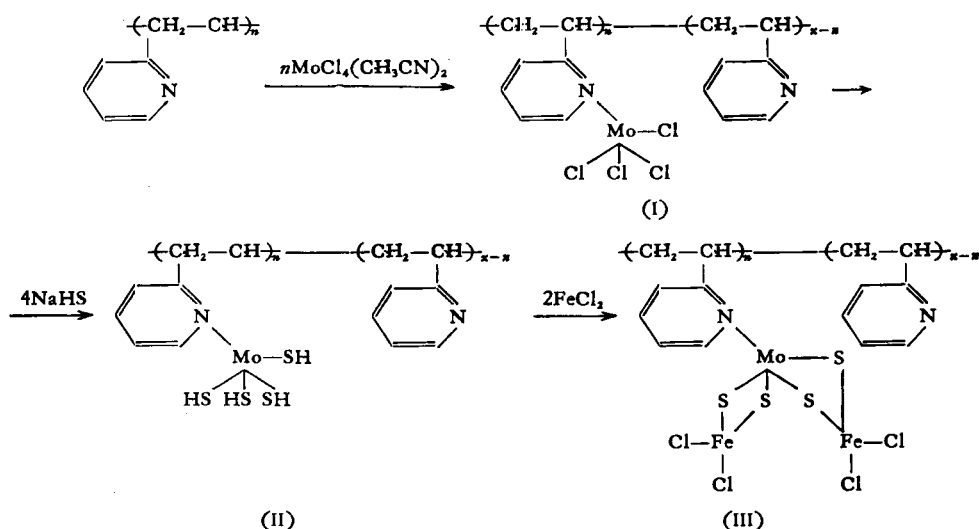
抽空。然后,准确地注入 5ml 乙炔气。最后加入 1ml 新配制的 KBH_4 水溶液 (1.2 M), 于 30°C 水浴中进行反应。用气相色谱法测定反应后乙炔转化成乙烯和乙烷的比例。

为了测定催化剂循环使用的效果,将加氢反应的残液及反应气全部抽出,按原配方重新加入缓冲液、还原剂和反应气,随后再用上述方法测定乙炔还原反应速度。

结 果 与 讨 论

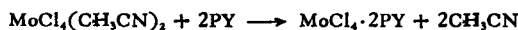
1. 催化剂的合成反应

本催化剂按下列三步反应合成:



(1) $\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 的配位基取代反应

$\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 与高分子载体的吡啶侧基能发生配位基取代反应,是根据它能和吡啶发生下述反应^[4]:



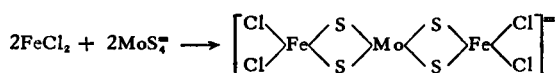
从反应现象看,砖红色的 $\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 溶于乙腈中后,很快被高分子载体吸附,结果使白色的载体变成桔红色;而乙腈溶液则完全褪色。

(2) 硫代反应

我们曾经对低分子 $\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 与 NaHS 的反应进行过研究^[5],证明 NaHS 可以取代 $\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 中的氯,生成含 MoS_3^* 原子团的低价钼硫化物,但是由于四价钼的钼硫络合物很不稳定,容易发生聚合,得不到纯净的硫代产物。高分子钼硫络合物 (II) 由于钼原子被高分子载体隔离,从而大大抑制了它们进一步发生聚合的付反应。桔红色的高分子钼氯络合物 (I),与 NaHS 反应后转化成褐色。

(3) 钼铁硫原子簇化合物的形成

最近的研究工作表明,高价钼的硫代钼酸盐很容易与铁盐反应,生成钼铁硫原子簇化合物^[6]:



我们参考上述反应,将高分子钼硫络合物(II)与 FeCl_2 的乙腈溶液反应,结果得到褐色的高分子催化剂(III)。元素分析结果表明,高分子催化剂(III)的铁/钼比可达2—4倍。高分子载体如果不负载钼,单独加 FeCl_2 的乙腈溶液,不发生反应,能负载上去的铁量极微。这说明铁盐是通过与钼硫络合物的反应才负载到载体上去的,间接证明了原子簇化合物(III)的生成。

2. 红外光谱

在无氧操作条件下,将高分子络合物(I)、(II)、(III)分别加入无水苯使之溶胀,然后以聚乙烯板为窗口,用 580_{B} 或 599_{B} 红外光谱仪测定。

高分子钼氯络合物(I)的红外光谱,如图1c所示。除了载体应有的三个吸收峰(见图2a)外,在 285cm^{-1} 处有一个很强的吸收峰。比较图1a、b、c,显然是属于钼—氯键的 $^{[4,7]}$ 。高分子络合物(I)存在 Mo—Cl 键,证实发生了第一步取代反应。

高价钼与吡啶配位时,在 1450cm^{-1} 处出现属于钼氮键的吸收峰 $^{[8]}$ 。我们曾做过高分子络合物(I)、(II)和(III)的全谱($3000\text{—}200\text{cm}^{-1}$),均未出现此吸收峰。据文献 $^{[4]}$ 报道, $\text{MoCl}_4 \cdot 2\text{PY}$ 的红外光谱也无此吸收峰,作者认为,这是由于低价钼不能使吡啶配位基变成正离子的缘故。显然,我们测定的红外光谱,同样也反映了低价钼的这种特殊性。

高分子钼硫络合物(II)的红外光谱,如图2b所示。这里属于钼氯键的吸收峰(285cm^{-1})的消失,证实了第二步硫代反应的发生。通常,在 $350\text{—}380\text{cm}^{-1}$ 区间出现属于高价



图1 红外光谱

a. $\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{KBr})$; b. $\text{MoCl}_4 \cdot 2\text{PY}$ (KBr); c. 高分子钼氯络合物(I)

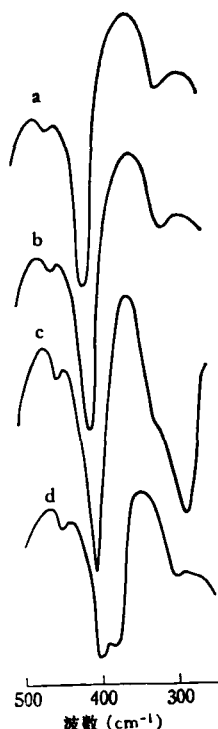


图2 红外光谱

a. 高分子载体; b. 高分子钼硫络合物(II); c. 高分子钼氯络合物(I); d. 高分子催化剂(III)

钼的钼硫键的吸收峰。我们测得的高分子络合物(II)和(III)(见图2中的b和d)均无此峰出现,这就再一次表明了低价态钼化合物的特殊性。

高分子钼铁硫催化剂(III)的红外光谱,如图2d所示,与络合物(I)和(II)比较,出现了 380cm^{-1} 新的特征吸收峰,它是属于钼氯键的。我们曾做过用 FeCl_2 、乙腈饱和液浸泡过的高分子载体的红外光谱,如图2a所示,谱图上没有 380cm^{-1} 吸收峰出现。这说明 380cm^{-1} 的吸收峰不是直接连到载体上的 FeCl_2 产生的吸收峰,而是 FeCl_2 与钼硫络合物发生反应后生成的簇结构上的铁氯键。它证实了第三步反应——钼铁硫原子簇结构的形成。

3. 紫外可见光谱

紫外可见光谱图是在无氧操作条件下,用日立60—100型紫外可见分光光谱仪测定的。

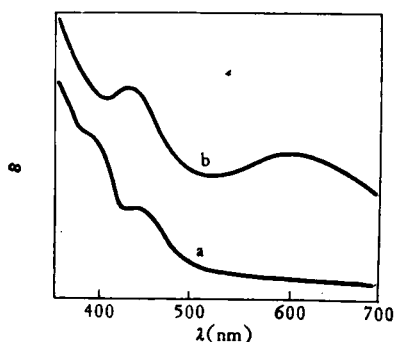


图3 紫外可见光谱

a. 低分子钼硫络合物甲醇溶液^[7]; b. 高分子催化剂(III)的活性组分; ($\text{CH}_3\text{OH}-\text{DMF}$ 溶液)

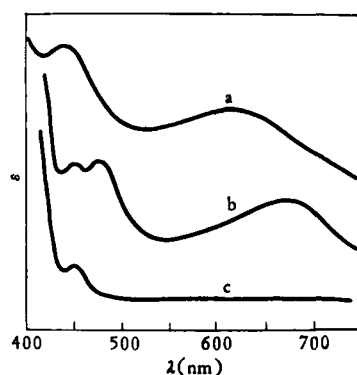


图4 紫外可见光谱

a. 高分子催化剂(III)的活性组分($\text{CH}_3\text{OH}-\text{DMF}$ 溶液); b. $\text{FeCl}_2 + \text{NaHS}$ (乙腈溶液); c. FeCl_2 (乙腈溶液)

将高分子络合物催化剂(III),放在 $\text{DMF}-\text{CH}_3\text{OH}$ 混合溶剂中浸泡,其活性组部分溶解,测定该溶液的紫外可见光谱,如图3b和图4a所示,在波长310、437、600nm处有三个吸收峰。此吸收峰的波长与低分子钼铁硫原子簇化合物 $(\text{Ph}_4\text{P})_2[(\text{FeCl}_2)_2\text{MoS}_4]$ 的紫外可见光谱相似^[9],这和我们假设的高分子络合物催化剂(III)的结构是一致的。此外,我们还测定了只含钼(如图3a所示)和只含铁(如图4b和c)单一组分的紫外可见光谱,它们都和高分子催化剂(III)的活性组分谱图不同,这更进一步证实了高分子催化剂(III)的活性组分,是含钼铁硫的原子簇化合物。

4. 催化活性

高分子催化剂(III)在 KBH_4 还原剂存在下,对

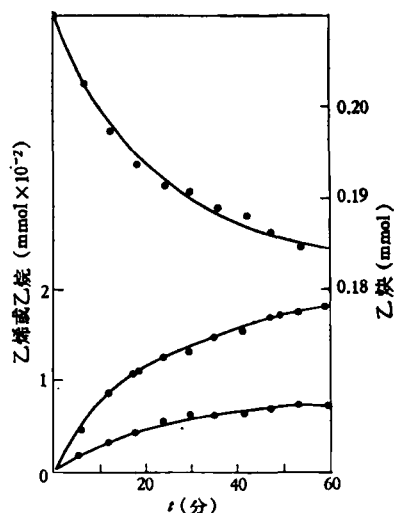


图5 乙炔加氢反应速度曲线
催化剂重量200mg; 钼含量1.6mg

乙炔加氢还原反应有催化活性(见图5);此催化剂结构相当稳定,在催化反应结束后,对反应溶液的元素分析表明,没有脱落的钼。这种催化剂与低分子模型化合物不同,循环使用时仍有相当高的催化活性。当然与固氮酶相比,它的活性还是很低的;从结构上看,它也只是一种最简单的钼铁硫原子簇。因此我们用光谱分析手段研究高分子催化剂的结构及其合成反应机理,这对于今后人工合成高分子固氮酶活性中心结构模型化合物,以及在工业上寻找一个适用的、高效固氮催化剂是很有裨益的。

致谢吉林化工研究院张祖禹等同志提供原料;长春应化所的宋襄玉、张杰同志测定红外光谱;唐敖庆教授指导了本工作,在此一併致谢。

参 考 文 献

- [1] a, Cramer, S. P., Hodgson, K. O., Gillum, W. O. and Mortenson, L. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3398 (1978).
b, Gramer, S. P., Hodgson, K. O., Gillum, W. O., Mortenson, L. E., Stiefel, E. I., Chisnell, J. R., Brill, W. J. and Shah, V. K., *J. AM. Chem. Soc.*, **100**, 3814 (1978).
- [2] 孙春亭, 黄启军, 牛淑云, 李淑芹, 功能高分子学术论文报告予印集, 昆明, 中国, p. 116 (1981).
- [3] Schrauzer, G. N., and Doemeny, P. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1608 (1971).
- [4] Allen, E. A., Feenan, K., and Fowles, G. W. A., *J. Chem. Soc.*, 1635 (1965).
- [5] 孙春亭等, 师同顺, 吉林大学自然科学学报, **1982**(2), 122.
- [6] Coucouvanis, D., *Acc. Chem. Res.*, **14**, 201 (1981).
- [7] Allen, E. A., Brisdon, B. J. and Fowles, G. W. A., *J. Chem. Soc.*, 4531 (1964).
- [8] Furuta, M., Sakata, K., Misono, M. and Yoneda, Y., *Chem. Lett.* **85**(1), 31 (1979).
- [9] Coucouvanis, D., Baenziger, N. C., Simhon, B. D., Strempel, P. and Swenson, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1732 (1980).

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A VINYLPIRIDINE-COPOLYMER COORDINATED CLUSTER CATALYST OF MOLYBDENUM-IRON-SULFUR

Sun Chunting, Huang Qijun, Niu Shuyun and Li Shuqin

(Department of Chemistry, Jilin University)

ABSTRACT

A new vinylpyridine-copolymer coordinated cluster catalyst of molybdenum-iron-sulfur has been prepared by means of solid state synthesis through multistep reaction. The structure of this catalyst has been identified as cluster structure by UV-visible and infrared spectra. The polymeric catalyst has catalytic reactivity for acetylene hydrogenation, and can be used repeatedly.