

用聚乙烯吡咯烷酮-钯络合物 作为催化剂的硝基化合物的加氢*

李永军 江英彦

(中国科学院化学研究所)

摘 要

制备了以二氧化硅为载体的聚乙烯吡咯烷酮-钯络合物,可在常温常压下催化芳香族硝基化合物的加氢还原反应。其催化活性高于文献值。对硝基苯及间二硝基苯的加氢反应收率可达100%。该体系加入适量乙酸,可显著提高其催化活性,回收使用几乎不降低催化活性,本文还研究了络合物中氮钯克原子比、溶剂及芳香族硝基化合物取代基的种类和位置对加氢速度的影响。

硝基化合物的加氢还原反应一般采用非均相催化剂催化^[1,2]。近年来对均相催化剂也进行了研究。例如以双丁二酮肟-钴络合物^[3]均相催化剂在常温常压下催化硝基苯的加氢还原反应,但反应速度慢,而且不能得到单一产物苯胺。此外,以膦-钴络合物^[4]和三苯磷-二氧化钨^[5]等均相催化剂催化加氢,虽然转化速度比较快,但是反应要在高温高压下进行。这些均相催化剂在空气中不稳定而且难于回收使用。

为了克服上述缺点,人们研究采用高分子金属络合物作为催化剂,催化硝基苯的加氢还原反应。如使用带有邻氨基苯甲酸官能团的聚苯乙烯-钨络合物^[6],虽然可得到单一产物苯胺,但反应需在高温高压下进行。

我们曾报道过二氧化硅为载体的聚丙烯腈-钨络合物(即络合物 I, ①-CN-Pa)在常温常压下催化硝基苯的加氢还原反应并得到单一产物苯胺。本文则报道以二氧化硅为载体的交联聚乙烯吡咯烷酮-钯络合物(下称络合物 II, ①-NCO-Pd)作为催化剂的硝基化合物的加氢还原反应的研究。该高分子金属络合物作为催化剂具有制作简便、使用条件温和、催化活性高、在空气中稳定、易于保存、可以回收使用、无腐蚀性等优点。

实 验 部 分

1. 以二氧化硅为载体的交联聚乙烯吡咯烷酮配位体的制备

在三口瓶中加入22克聚乙烯吡咯烷酮(英国进口,经测定特性粘数 $[\eta] = 0.24$ [溶剂:水, 25°C])和250毫升无水乙醇,搅拌使之溶解,然后加入44克沉淀法制备的二氧

* 曾在中国化学会功能高分子学术论文报告会(1981年)上宣读,本刊于1982年6月11日收到。

化硅和 50 毫升无水乙醇, 剧烈搅拌使二氧化硅均匀地分散在溶液中, 同时缓慢加热除去乙醇, 从瓶中取出固体物研碎, 置于 150℃ 烘箱中处理 4 小时, 使聚乙烯吡咯烷酮交联^[8]包附在二氧化硅上。最后研磨过筛取 100 目以下粉末。元素分析含氮量 3.5%, 比表面 30 m²/g。

2. 二氧化硅为载体的交联聚乙烯吡咯烷酮-钯络合物的制备

按一定比例将上述配位体、含水氯化钯和无水乙醇置于三口瓶中, 在氮保护下, 搅拌、缓慢升温回流。反应 4 小时, 冷却、过滤。滤渣在室温下真空干燥, 抽净溶剂, 得到黄褐色粉末。产物经红外光谱和电子能谱鉴定^[9]。

3. 催化加氢

加氢的方法采用振荡式加氢, 在有保温套的反应器中加入配制好的底物和高分子催化剂以氢气清洗反应瓶两次, 封闭反应瓶, 开动振荡器, 从贮有氢气的刻度管计算氢气消耗的速度。

结果与讨论

高分子金属络合物作为催化剂, 由于参加配位的和未参加配位的有机官能团之间存在协同效应, 因此其催化活性受到高分子金属络合物中氮、钯的影响, 其结果如图 1 所示。从图 1 可见, 在硝基苯的加氢还原反应中, 催化活性受到络合物中氮、钯克原子比的影响, 因此一个高活性催化剂的获得, 必须选择适宜的氮钯克原子比。

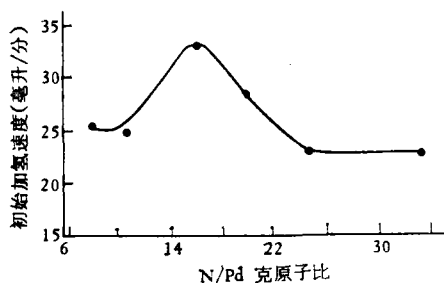


图 1 络合物中 N/Pd 克原子比对硝基苯加氢速度的影响

反应条件: 1. 硝基苯 0.005 克分子; 2. 溶剂无水乙醇; 3. 高分子金属络合物 II 中金属含量 0.05 毫克分子; 4. 反应物总体积 25 毫升; 5. 30±0.1℃ 1 个大气氢压

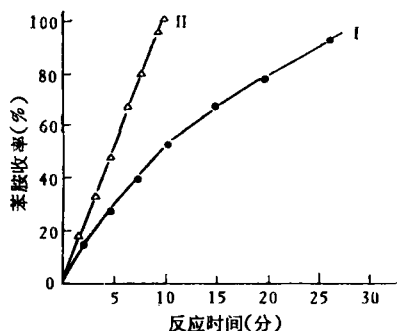


图 2 络合物 I 和 II 催化的硝基苯加氢
实验条件同图 1, ●络合物 I; ▲络合物 II

以硝基苯为底物比较了络合物 I 和络合物 II 的催化活性, 结果表明在相同的条件下络合物 II 比 I 的活性高得多, 如图 2 所示。表明络合物 II 是一种具有较高活性的高分子金属催化剂。

本文还研究了影响硝基化合物加氢反应速度的其它因素, 实验结果表明, 当反应底物中加入不同性质的有机溶剂时, 对硝基苯加氢的反应速度有一定的影响, 其结果如表 1 所示。从表 1 可以看出, 以醇类为溶剂对硝基苯的加氢反应效果较好。

以络合物 II 为催化剂研究了双硝基和带有其它取代基的芳香族硝基化合物以及酯肪族硝基化合物的加氢反应, 结果发现这些芳香族硝基化合物都能被加氢还原为相应的芳

香胺,但是络合物 II 不能催化脂肪族硝基化合物的加氢还原反应,结果见表 2.

表 1 有机溶剂性质对硝基苯加氢反应速度的影响*

溶 剂	乙 醇	甲 醇	异丙醇	醋酸乙酯	丙 酮	四氯化碳
初始加氢速度 (毫升/分)	34.3	29.7	23.8	22.2	14.1	0

* 实验条件同图 1.

表 2 络合物 II 催化各种硝基化合物的加氢反应结果*

硝基化合物	硝基苯	对硝基 苯胺	间硝基 苯胺	邻硝基 苯胺	间二硝 基苯	邻硝基 甲苯	邻硝基 苯酚	邻硝基 苯甲醛	硝基 甲烷	硝基 乙烷
初始加氢速度 (毫升/分)	29.7	50	30	9.7	40.2	26.1	32.9	12.5	0	0

* 产物用 SP2305 气体色谱分析(含氟硅油处理 201 红色担体柱);实验条件: 溶剂甲醇,其它条件同图 1.

从表 2 可以看出苯环上取代基的位置不同,明显地影响加氢还原的速度,以硝基苯胺为例,其顺序为对>间>邻位. 这个规律与一般无机催化剂催化芳香族硝基化合物的加氢还原速度顺序恰好相反^[1]. 出现这种现象的原因主要是空间效应所致. 另外,苯环上取代基的性质和大小对硝基的加氢还原速度也有一定的影响,从具有邻位取代基的硝基化合物来看,其加氢速度的顺序为 $-OH > -CH_3 > -CHO > -NH_2$.

作为催化剂的高分子金属络合物,要达到反复使用的目的,关键在于保持其在催化反应过程中的稳定性. 通过研究发现,在反应体系中加入适量的乙酸可以提高高分子催化剂的稳定性. 本文分别以硝基苯和间二硝基苯为反应底物进行实验,结果如图 3、4 所示.

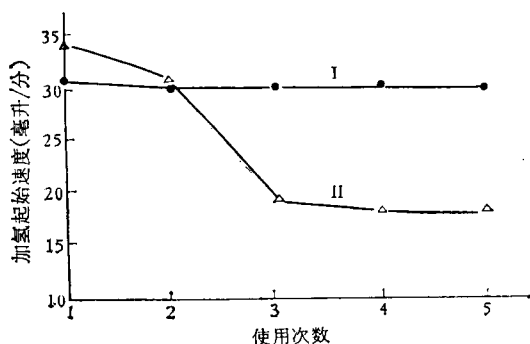


图 3 乙酸对催化稳定性的影响

底物硝基苯; I 加乙酸 0.8 毫升, II 未加乙酸;
实验条件同图 1

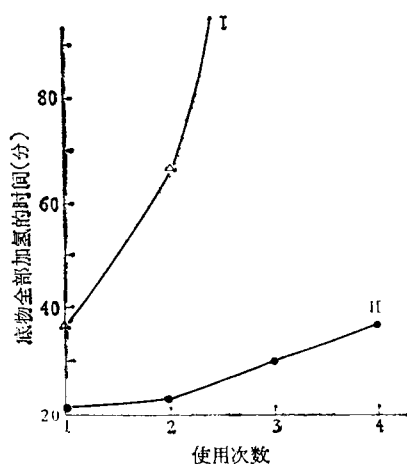


图 4 乙酸对催化稳定性的影响

I 未加乙酸、II 加乙酸 1.6 毫升;实验
条件同图 1;产物经 SP 2305 气体色谱
分析(氟硅油处理 201 红色担体柱)

从图 2、3 清楚地看到反应体系中加入适量乙酸(硝基苯和乙酸是等克分子比,间二硝基苯和乙酸则为 1:2),明显地提高了络合物 II 在使用过程中的催化稳定性,其原因是

乙酸与还原出的产物苯胺和间二胺基苯形成盐,而防止络合物 II 在反应过程中被破坏。所以使用高分子催化剂时,应视其还原产物的性质,选用合适的反应条件而达到长期使用的目的。

参 考 文 献

- [1] 多羅岡雄,反应別實用触媒,化学工業出版社,东京,1970
- [2] Rylander, P. N., *Catalytic Hydrogenation Over, Platinum Metals U. S. A.*, 1967.
- [3] Ohgo, Y., Takuchi, S., Yoshimura, J., *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 1971, 44, 283.
- [4] 村上增雄,三井龍太郎,鈴木洗次郎,化学,1963, 84, 669.
- [5] Knifton, J. F., *Tetrahedron Letters*, 1975, 26, 2163.
- [6] Holy, N. L., *J. Org. Chem.*, 1979, 44, 239
- [7] 李永军、江英彦,催化学报,1981, 2, 42.
- [8] Mark, H. F., Gaylord, N. G. ed., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 1971, Vol. 14, 239.

HYDROGENATION OF NITRO-COMPOUNDS CATALYZED BY SILICA-POLYVINYLPIRROLIDONE-Pd COMPLEX

Li Yongjun and Jiang Yingyan

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Silica-supported polyvinylpyrrolidone-Pd complex has been prepared and has shown that it can be used as an active catalyst for the hydrogenation of aromatic nitro-compounds at room temperature and atmospheric pressure. The stability of this catalyst during hydrogenation may be increased by adding equimolar acetic acid. The effects of N/Pd molar ratio in the complex, solvents and the kind of substrates used on the catalytic activity were also studied.