

高活性烯烃加氢的高分子催化剂—— 聚- γ -氨丙基硅氧烷-钯络合物*

周 砚 珠 江 英 彦

(中国科学院化学研究所)

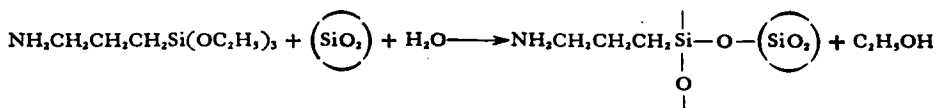
摘 要

以烟雾状二氧化硅为载体的聚- γ -氨丙基硅氧烷和氯化钯制备的高分子-钯络合物,在适当溶剂中,在30℃,常压下,对烯烃的加氢具有很高活性,其催化活性并显著地受到高分子络合物中钯含量的影响。

将用于均相催化的过渡金属络合物固定在高聚物的所谓高分子金属催化剂,容易回收,而且有的比均相催化剂具有更高的活性和更好的选择性,因此,近来引起了人们的注意。到目前为止所发表的高分子金属催化剂所用的高聚物,大体上,可以分为两个类型,具有官能团的有机高聚物^[1,2]和二氧化硅为载体的碳官能团有机硅高聚物^[3]。

有一些高分子金属催化剂已被证明,在常温常压的温和条件下,能够催化烯烃的加氢。其中活性较高的有,聚丙烯酸-铈络合物^[4,5],具有亚氨二乙酸基的聚苯乙烯和铈或钯的络合物^[6,7]以及具有二苯基苄基膦的高聚物和钯的络合物^[8]。这些高分子金属催化剂所用的高聚物是属于前一个类型的。

我们最近找到了其高聚物属于后一类型的高活性烯烃加氢高分子金属催化剂。这一类型所用的二氧化硅载体,一般是玻璃粉、多孔性二氧化硅或用于色谱柱填充料的硅胶^[9]。但是我们所用的二氧化硅是一般作为硅橡胶填料的所谓“烟雾状二氧化硅”,表面积很大(370米²/克)。在这种二氧化硅的表面,进行了 γ -氨丙基三乙氧基硅烷的水解缩合,制备了二氧化硅为载体的聚- γ -氨丙基硅氧烷:



然后使其和含水氯化钯($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)作用,制备了聚- γ -氨丙基硅氧烷-钯络合物。将这种高分子金属催化剂用于烯烃加氢的结果证明,其催化活性比文献^[4-8]报导的高分子金属催化剂高得多。而且发现,这种高分子金属催化剂的钯含量对催化活性有很大影响。

用含氮量为3.8%的聚- γ -氨丙基硅氧烷与不同量的 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作用得到的高分子催化剂,以甲醇为溶剂,在30℃常压下进行庚烯的加氢,测定反应初期的吸收氢的速

* 1978年10月18日收到。

度,即加氢速度的结果,示于图1。图中,曲线A上各点所表示的试验的反应混合物中的含钯量和曲线B上的差不多,但是,底物、庚烯的浓度,前者比后者大10倍左右。值得注意的是,无论是曲线A上的试验或者曲线B上的试验,所用高分子催化剂的钯含量为6.2%时,加氢速度最快,即催化活性最高。把我们所得到的这种高分子催化剂和文献报导的高分子催化剂^[4-8]比较,在相应的条件下,加氢速度比任何一种都是快6倍以上。同时,比 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 吸附在 SiO_2 表面的催化剂,活性也高得多。另外,这个试验结果暗示,对于一个钯原子所配位的氨丙基的数目有一个最适当的值。如果上述的活性最高的钯含量为

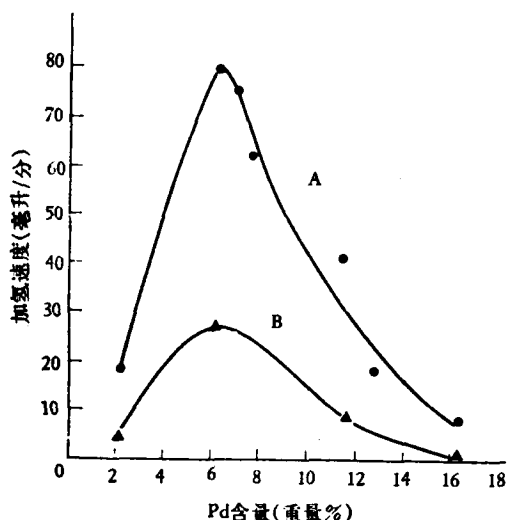


图1 聚- γ -氨丙基硅氧烷-钯络合物中的Pd含量对加氢速度的影响

- A. 庚烯 0.05 克分子, Pd 0.05 毫克分子, 加甲醇后总体积 15 毫升
B. 庚烯 0.004 克分子, Pd 0.04 毫克分子, 加甲醇后总体积 13 毫升

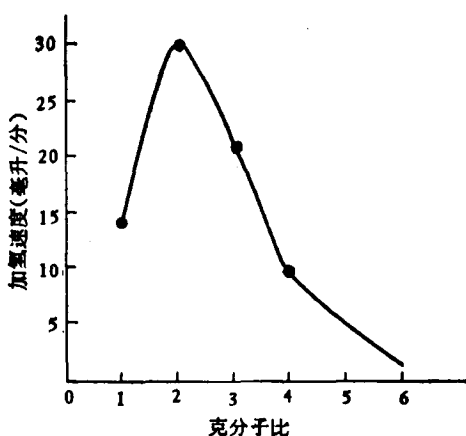


图2 正丁胺和氯化钯的克分子比对加氢速度的影响

庚烯 0.05 克分子, Pd 0.05 毫克分子, 加甲醇后总体积 15 毫升

6.2% 的高分子催化剂中的氨丙基都用于配位的话,这个值就相当于4。但是,我们所得到的聚- γ -氨丙基硅氧烷是高度交联的三维结构高聚物,可能有一部分氨丙基被包在聚合体里面,没有参加跟钯的配位,因此这个值应该比4要小。我们用正丁胺和氯化钯的络合物进行庚烯的均相催化加氢。所加入的正丁胺和氯化钯的克分子比对加氢速度的影响如图2所示。从图2可以看出, N/Pd 值为2时,活性最高。由此推测,我们所得到的高分子催化剂可能也是 N/Pd 值为2时,活性最高。Hirai 等^[10]报导,正丁胺和氯化钯的克分子比为2的情况下会生成 $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)_2\text{PdCl}_2$, 而大于4的情况下会生成 $[\text{PdCl}(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)]\text{Cl}$ 。但是未见到用这些络合物作均相催化剂进行烯烃加氢的报导。我们的实验证明这些络合物具有催化活性,但是不如我们所得到的上述高分子催化剂。另外观察到,这种均相催化剂的稳定性很差,开始反应后不久,活性会很快地下降,并析出沉淀。这个倾向在正丁胺和氯化钯的克分子比较小时更为显著。相反,我们所得到的高分子催化剂的稳定性很好,而且容易回收。

表1是用不同底物的试验结果。从表上可以看出,链状烯烃比大体相应的环状烯烃

加氢速度快。尤其是, 环较大的环辛烯比环己烯加氢速度慢得多。可见, 用这种高分子催化剂的加氢, 受到了烯烃分子的大小和形状的影响, 即具有底物选择性。另外, 丙烯醇, 尤其是, 丁炔二醇的加氢速度很慢。

溶剂的影响示于表 2。从表 2 可以看出, 使用对于金属具有适当的配位能力的甲醇、四氢呋喃、丙酮和二甲基甲酰胺或者配位能力弱的甲苯和环己烷是比较合适的。但是, 使用配位能力强的溶剂, 二甲基亚砷和正丁胺则不合适。用正丁胺做溶剂会降低催化活性这个试验结果和上述的用正丁胺-氯化钯络合物为均相催化剂时, 正丁胺的用量过大, 活性会降低的实验结果相符合。

表 1 底物的种类与加氢速度的关系

底 物	加氢速度, (毫升/分)
庚烯-1	55
十二烯-1	35
环己烯	38
环辛烯	5.7
苯乙烯	25
乙酸乙烯酯	22
丙烯醇	11
丁炔二醇	1.2

二氧化硅为载体的聚- γ -氨丙基硅氧烷-钯络合物的钯含量 5.39%。

底物用量 0.05 毫克分子

钯用量 0.05 毫克原子

加入甲醇后的总体积 15 毫升

表 2 溶剂对加氢速度的影响

溶 剂	加氢速度(毫升/分)
甲醇	42
四氢呋喃	38
丙酮	35
二甲基甲酰胺	22
甲苯	35
环己烷	31
二甲基亚砷	0.3
正丁胺	4

二氧化硅为载体的聚- γ -氨丙基硅氧烷-钯络合物的钯含量, 11.6%。

庚烯-1 用量 0.05 克分子

钯用量 0.05 毫克原子

加溶剂后的总体积 15 毫升

实 验 部 分

一、聚- γ -氨丙基硅氧烷的制备

在装备回流冷凝管、电动搅拌器和滴液漏斗的 250 毫升三颈瓶中放进 70 毫升甲苯, 在搅拌下加入 3.6 克烟雾状二氧化硅(表面积 370 米²/克)。加完后呈糊状。继续搅拌 15 分钟后, 在搅拌下滴加 1 毫升水和 4 毫升乙醇的溶液。加完后呈乳白色。继续搅拌 30 分钟后, 滴入 3.5 克 γ -氨丙基三乙氧基硅烷。加热回流后, 产物成半透明。再加热搅拌回流 5 小时后, 用甲苯萃取 7 小时。然后取出风干, 使大部分甲苯挥发, 再在 100℃ 下烘 4—5 小时后, 在密封容器中保存、备用。含氮量为 3.8%。

二、聚- γ -氨丙基硅氧烷-钯络合物的制备

将上面所得到的聚- γ -氨丙基硅氧烷 0.722 克、无水乙醇 20 毫升和一定量的含水氯化钯 ($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 放进装备电动搅拌器、回流冷凝管和通气管的 25 毫升三颈瓶中, 在氮气气流中搅拌、升温。氯化钯溶于乙醇中先呈棕红色, 加热回流后, 产物渐渐呈深褐色。回流 2.5 小时后, 停止加热和搅拌。上层醇溶液变透明, 微带浅黄色。下层沉淀经过滤和挥发溶剂后变成褐色粉末。红外光谱出现 351 厘米⁻¹ 区域的反式氯化钯吸收峰与文献相同^[8]。

三、烯烃的加氢

用赫什伯 (Hershber) 型加氢装置^[11], 用 25 毫升反应瓶, 装入一定量的聚- γ -氨基丙基硅氧烷-钯络合物、烯烃和溶剂后, 在反应系统中通入氢气, 赶出空气, 在 30°C、常压、搅拌下加氢, 测定反应开始阶段的吸收氢气的速度。

用正丁胺-氯化钯络合物做为催化剂的庚烯均相催化剂加氢, 是在反应瓶中, 先放进一定量的含水氯化钯、正丁胺和甲醇后, 加热使氯化钯溶解并与正丁胺生成络合物, 然后加入庚烯。其他操作同上述。

致谢: 曲冠芝、冯广琴同志做元素分析; 由王英、朱善农同志做红外光谱分析, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Michalska, Z. M., and Webster, D. E., *Chemtech*, 117 (1975).
- [2] Allum, K. G., Hancock, R. D., et al., *J. Organometal. Chem.*, 87, 189 (1975).
- [3] Allum, K. G., Hancock, R. D., et al., *J. Organometal. Chem.*, 87, 203 (1975).
- [4] Nakamura, Y., and Hirai, H., *Chemistry Letters*, 645 (1974).
- [5] Nakamura, Y., and Hirai, H., *Chemistry Letters*, 809 (1974).
- [6] Nakamura, Y., and Hirai, H., *Chemistry Letters*, 823 (1975).
- [7] Nakamura, Y., and Hirai, H., *Chemistry Letters*, 165 (1976).
- [8] Kaneda, K., Terasawa, M., et al., *Chemistry Letters* 1005 (1975).
- [9] 大河原信、竹本喜一、原田笃也, “高分子を用いる合成化学”, 1976, 15 页。
- [10] Hirai, H., Sawai H., and Makishima. S., *Bull. Chem. Soc. Jap.* 43, 1148 (1970).
- [11] Fieser L. F., and Fieser, M., “Text Book of Organic Chemistry”, 1960, p. 68.

HIGHLY ACTIVE POLYMER CATALYST, POLY- γ -AMINOPROPYLSILOXANE-Pd COMPLEX, FOR HYDROGENATION OF OLEFINS

Zhou Yan-zhu and Chiang Ying-yen

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

A polymer-palladium complex prepared from palladium (II) chloride and poly- γ -aminopropylsiloxane supported on fumed silica is very active for hydrogenation of olefins in proper solvents at 30°C under an atmospheric hydrogen pressure. The rates of hydrogenation of olefins by the polymer complex are found to be markedly affected by the palladium content in the polymer complex.