



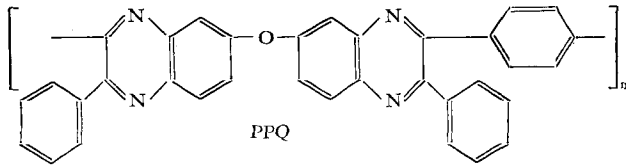
聚苯基单醚喹恶啉和铂铑络合物的研究*

卢凤才 王玉兰 王殿勋 余 阳**

(中国科学院化学研究所)

芳杂环高分子是一种耐高温高分子,诸如聚酰亚胺、聚苯基单醚喹恶啉等,都是耐高温优良的高分子,而后者还具有突出的耐高温水解性^[1]. 鉴于芳杂环高分子主链结构上含N、S或O原子,它们都有未成键的电子,可以作为电子给体,而金属化合物中的金属有空轨道,可以作为电子受体,在合适条件发生电荷转移形成络合物. 实验结果表明,聚苯基单醚喹恶啉和铂、铑化合物结合,生成络合物,它们都具有催化性能. 杂原子位于 π -体系中,其 π -体系对于孤对电子的转移具有“Switching 效应”.

聚苯基单醚喹恶啉(PPQ)具有下列结构:



聚苯基单醚喹恶啉和 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 所生成的高分子络合物,用 $\text{PPQ} \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ 和 $\text{PPQ} \cdot \text{RhCl}_3$ 表示,已经用 X-射线光电子能谱(XPS)确定. 测定结果见表1.

表1 $\text{PPQ} \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ 和 $\text{PPQ} \cdot \text{RhCl}_3$ 及其标样的 XPS(eV) 测试结果

	PPQ	$\text{PPQ} \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$	H_2PtCl_6	$\text{PPQ} \cdot \text{RhCl}_3$	RhCl_3
N_{1s}	398.8	399.3		399.4	
$\text{Pt}_{4f_{7/2}}$		73.5	75.6		
$\text{Rh}_{3d_{5/2}}$				309.7	310.6

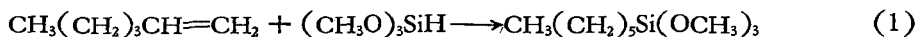
$\text{PPQ} \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ 中的 N_{1s} , 其光电子结合能比 PPQ 中的 N_{1s} 高 0.5eV, 说明 $\text{PPQ} \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ 中的氮原子比 PPQ 中的氮原子显正电性, 即当 PPQ 和 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 发生反应时, 氮原子上的电子发生电荷转移; 而 $\text{PPQ} \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ 中的 $\text{Pt}_{4f_{7/2}}$, 其光电子结合能比 H_2PtCl_6 的 $\text{Pt}_{4f_{7/2}}$ 低 2.1eV, 这又从另一方面说明, 铂离子得到电子, 致使核外电子电荷增加, 其内壳电子结合能降低. 同理, PPQ 和 RhCl_3 作用时, 也发生电子电荷转移, 生成 $\text{PPQ} \cdot \text{RhCl}_3$.

在己烯-1 和三甲氧基硅烷的加成反应(1)中, $\text{PPQ} \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ 和 $\text{PPQ} \cdot \text{RhCl}_3$ 都可催化

* 1983年11月11日收到

** 北京市营养源研究所

这一反应, 所得正-己基三甲氧基硅烷的沸点为 $120-122^{\circ}\text{C}/60\text{mmHg}$, $n_D^{20} 1.4092$ 。元素分



析: $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{SiO}_3$ (计算值: C, 52.38%; H, 10.74%。实验值: C, 52.09%; H, 10.55%), 产率分别为 92% 和 31%。试验证明, 按不同的 N/Pt 克原子配比制备的 $\text{PPQ} \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ 对反应 (1) 的产率有明显的影响, 见图 1。

当 N/Pt 克原子比为 4 时, 硅氢加成物的产率可达 92%, 每次用 $\text{PPQ} \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ 作为高

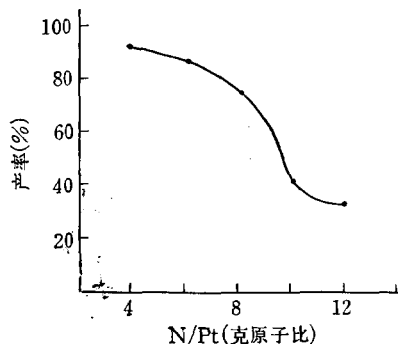


图 1 由不同 N/Pt 克原子比制备的 $\text{PPQ} \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ 对正-己基三甲氧基硅烷产率的影响

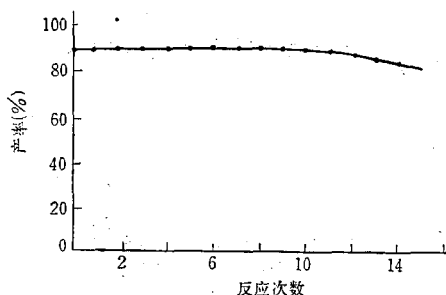


图 2 $\text{PPQ} \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ 催化己烯-1 和三甲氧基硅烷进行硅氢加成反应, 催化剂反复回收使用的次数和加成物产率的关系。

分子催化剂使反应 (1) 进行硅氢加成反应后, 这一催化剂很易回收, 并可反复使用。当反复回收而使用到第十次时, 加成物的产率均为 92%; 当第十五次回收使用时, 产率仍有 81%, 见图 2。

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 本身虽是一种硅氢加成的催化剂, 但是只能使用一次, 且由于易吸潮,

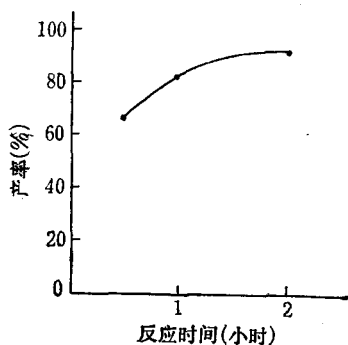


图 3 硅氢加成反应 (1) 的时间和加成物产率的关系

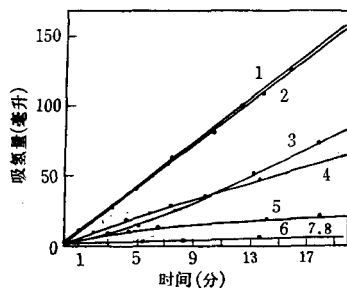


图 4 $\text{PPQ} \cdot \text{RhCl}_3$ 对各种不饱和化合物的催化加氢结果

1. 环己烯, 2. 己烯-1, 3. 苯乙烯, 4. 己烯-2, 5. 丁醛, 6. 溴丙烯, 7. 苯, 8. 苯甲腈

(实验条件: 底物用量为 1.0×10^{-2} 克分子; $\text{PPQ} \cdot \text{RhCl}_3$ 为 1.0×10^{-5} 克分子; 无水乙醇用 5 毫升; 反应温度: $18 \pm 1^{\circ}\text{C}$; 反应压力: 1 个大气压)

操作不方便。PPQ·H₂PtCl₆和H₂PtCl₆·6H₂O相比较,前者具有三个优点:(1)不吸潮,(2)容易回收,(3)重复使用时,产率高。若N/Pt克原子配比为8时,PPQ·H₂PtCl₆使用三次时,加成物的产率依次为73.0;78.7;77.1%

上述反应采用0.24毫克原子铂,三甲氧基硅烷40毫克分子,烯烃80毫克分子。反应温度维持在62—64℃之间,共反应2小时,若在25℃反应24小时,产率均可达92%。图3是硅氢加成反应(1)的反应时间对加成物产率的影响。PPQ·H₂PtCl₆对不同结构的烯类发生硅氢加成反应时,有不同的催化活性,见表2。

表2 PPQ·H₂PtCl₆对各种烯烃和三甲氧基硅烷进行硅氢加成反应的催化效果

烯 烃	己烯-1	苯乙烯	癸烯-1	α-蒎烯	乙酸乙烯酯	环己烯
产率(%)	92	87	81	47	27	24

PPQ·RhCl₃对己烯-1和三甲氧基硅烷的硅氢加成反应,催化效果不理想,所得正-己基三甲氧基硅烷的产率只有31%,但它对某些烯类的催化加氢反应却有很好的催化活性。图4表示PPQ·RhCl₃对各种不饱和化合物的催化加氢结果。

由此可见,聚苯基单醚喹啉不仅是一种耐高温、耐水解优良的高分子,而且与金属络合后,还可作为有高效催化活性的功能高分子。

参 考 文 献

[1] 卢凤才, 睦秀梅, 王百庚, 张金彪, 邢兰敏, 王玉兰, 高元明, 白路娜, 高分子通讯, 1980, (3), 146.

STUDY OF POLYPHENYLQUINOXALINE-PLATINUM AND RHODIUM COMPLEXES

LU Fengcai, WANG Yulan, WANG Dianxun and YU Yang
(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Two new polyphenylquinoxaline-platinum and rhodium complexes indentified by X-ray photoelectron spectroscopy were synthesized. Their catalytic properties on hydrosilylation and hydrogenation of unsaturated compounds have been investigated. It was found that these polymer complexes possessed high calalytic activities and could be easily recocvered after each reaction and repeatedly used for several times while maintaining the same effectiveness.