

· 研究简报 ·

含氨基酸侧链的有机硅高分子催化剂

——聚 γ -(色氨酸基)丙基硅氧烷钯催化剂的
合成及加氢活性*

刘基万 游江 王西新 孙聚堂

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

关键词 色氨酸、高分子催化剂、硅氧烷、加氢活性

本世纪60年代以来, Overberger 等把存在于酶中的催化基团引入聚合物中^[1], 合成了一系列类酶聚合物催化剂。氨基酸是酶分子中的重要组成部分, 它们分子中所含的氨基、羧基等均可络合金属离子形成催化剂的活性中心, 氨基酸残基又可造成不同的配位环境, 因此, 用氨基酸作侧链合成类金属酶高分子催化剂有可能提高催化活性和选择性。

我们合成了不同-COOH/Pd 摩尔比的 SiO_2 负载聚 γ -(色氨酸基)丙基硅氧烷催化剂, 其方法是: 首先按文献[2]制法使 γ -氯丙基三乙氧基硅烷在甲苯溶剂中水解固载于 SiO_2 上, 产物元素分析: Cl%, 5.37。然后参照文献[3], 在配有回流冷凝管和电磁搅拌器的锥形瓶中加入3克固载化的聚 γ -氯丙基硅氧烷和 10ml 乙醇, 在搅拌下逐步加入含 2.2 克 L-色氨酸、6ml 三乙胺和 0.5 克 KOH 的 100ml 水溶液, 加热, 回流 20 小时, 冷却过滤, 用稀 KOH 水溶液洗涤, 以茚三酮的乙醇溶液检查滤液, 直至无颜色变化, 再用蒸馏水洗至中性, 产物在 80℃ 真空干燥箱中干燥 20 小时, 元素分析: C%, 5.76; H%, 1.08; N%, 0.77。最后按文献[2]在同样装置中, 将制得的聚 γ -(色氨酸基)丙基硅氧烷固载化产物和 PdCl_2 分别按 1:3, 1:1, 2:1, 和 4:1 摩尔比投料, 在乙醇溶剂中反应, 制得催化剂 I, II, III, IV, 并在 200℃ 下用 H_2 还原 2 小时, 它们的元素分析见表 1。

表 1 催化剂的元素分析 (wt%)

元素分析 催化剂	Pd	N	C	H
I	6.15	0.49	5.42	1.13
II	2.61	0.57	6.13	1.22
III	1.12	0.41	5.54	1.13
IV	0.41	0.49	6.32	1.28

1. 催化剂的结构表征

用 RF-5000 型荧光分光光度计测定的荧光发射光谱 (图 1) 看出, 色氨酸 E_m 为

* 1989 年 12 月 1 日收到。

350.0nm, SiO_2 负载的聚 γ -氯丙基硅氧烷 E_m 为 360.0nm, 而 SiO_2 负载的聚 γ -(色氨酸基)丙基硅氧烷 E_m 为 358.4nm, 因此, 可以认为色氨酸和 SiO_2 负载的聚 γ -氯丙基硅氧烷发生了反应, 形成了新的产物。

用 XSAM 800 电子能谱仪以 C_{1s} 285.00eV 为内标对催化剂 I 的 XPS 分析结果(表 2)表明, I 中的 $\text{Pd}_{3d5/2}$ 结合能比 PdCl_2 中的 $\text{Pd}_{3d5/2}$ 结合能降低 2.52eV, 证明 Pd 在催化剂中发生了络合。由于零价的 $\text{Pd}_{3d5/2}$ 结合能为 334.9 eV, 所以 335.73eV, 结合能只是络合的 Pd, 同时, 催化剂 I 中仍然存在着 Pd-Cl 键。催化剂中 N_{1s} 结合能的拟合值与固载化色氨酸配体相比, 分别降低 0.10eV。对于 O_{1s} 结合能来说, 前者又比后者升高 0.09eV。考虑到样品中大量的 SiO_2 存在, 必然会掩蔽发生络合的羧基上有限氧原子结合能的变化值, 因此, 催化剂中羧基和 Pd 的络合可能性较大。

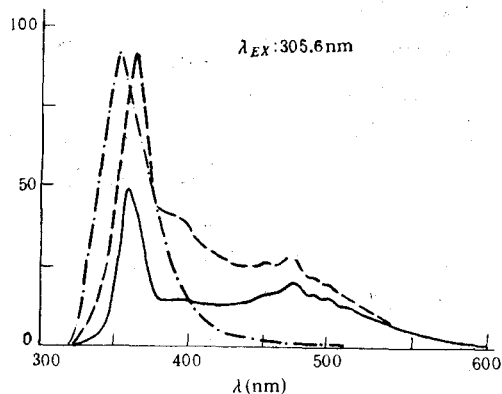


图 1 荧光发射光谱

..... 色氨酸; ---- SiO_2 负载的聚 γ -氯丙基硅氧烷;
—— SiO_2 负载的聚 γ -(色氨酸基)丙基硅氧烷。

表 2 XPS 分析

样 品	结 合 能 (eV)				
	O_{1s}	Si_{2p}	N_{1s}	$\text{Pd}_{3d5/2}$	Cl_{2p}
催化剂 I	533.38	103.84	402.70 399.30	335.73	198.49
SiO_2 负载的聚 γ -(色氨酸基)丙基硅氧烷	533.29	103.84	402.80 399.40		
PdCl_2				338.25	199.17

表 3 $-\text{COOH}/\text{Pd}$ 摩尔比与起始吸氢速度

催化剂	$-\text{COOH}/\text{Pd}$	起始吸氢速度($\text{ml H}_2/\text{min} \cdot \text{mmol Pd}$)	
		苯乙烯	硝基苯
I	0.3:1	583	786
II	0.8:1	1139	1324
III	1.4:1	2533	2034
IV	4.5:1	4972	1996

2. 催化剂的加氢活性及对底物的选择性

在 30℃ 和 10ml 无水乙醇溶剂中, 20mg 催化剂 I 对 0.25ml 不同底物的加氢曲

线见图 2。催化剂对实验底物的加氢活性顺序为：丙烯酸>硝基苯>丙烯腈>苯乙烯>甲基丙烯酸甲酯>环己烯>癸烯-1。丙烯酸的加氢活性最高很可能和催化剂的配位环境有关。不管如何，催化剂 I 对实验底物均有相当高的加氢活性。

3. —COOH/Pd 摩尔比对催化活性的影响

四种不同—COOH/Pd 摩尔比的催化剂 I, II, III, IV 在相同条件下 (30℃, 20mg 催化剂, 10ml 乙醇溶剂和 0.25ml 底物) 对苯乙烯和硝基苯的起始吸氢速度 (表 3) 数据表明, 随—COOH/Pd 摩尔比的增加, 苯乙烯的起始吸氢速度成倍增大, 当—COOH/Pd 比为 4.5 时, 达到 4972mlH₂/min·mmolPd 的高活性, 这是非氨基酸侧链配体类似催化剂所少见的。硝基苯有些不同, 当—COOH/Pd 比为 4.5 时, 起始吸氢速度开始下降。

4. 溶剂和温度的影响

图 3 看出, 在相同条件下 (30℃, 0.25ml 苯乙烯和 20mg 催化剂 I), 极性溶剂对催化剂的影响比非极性溶剂大。在乙醇溶剂中, 催化剂 I 对苯乙烯的加氢活性从 20—50℃ 随温度升高而增加。

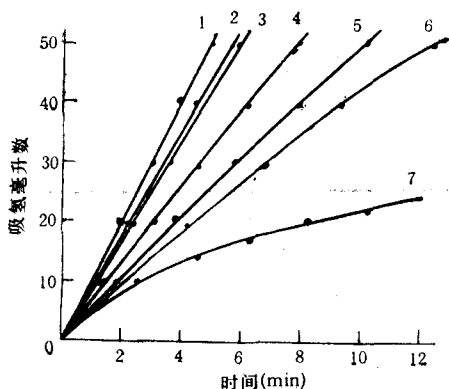


图 2 催化剂的加氢性曲线

1, 丙烯酸; 2, 硝基苯; 3, 丙烯腈; 4, 苯乙烯;
5, 甲基丙烯酸甲酯; 6, 环己烯; 7, 癸烯-1。

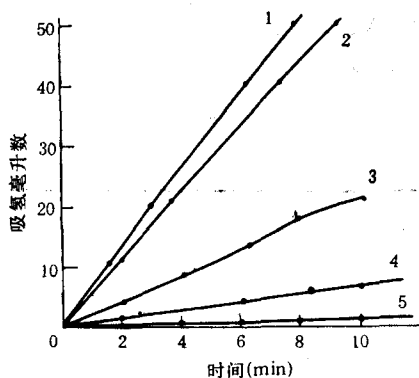


图 3 溶剂的影响

1, 无水乙醇; 2, 异丙醇; 3, 水; 4, 苯;
5, 正己烷。

参 考 文 献

- [1] (a) Overberger C. G., Salamone J. C. and Yaroslavsky S., *Pure and Appl. Chem.*, **1967**, 15, 453;
(b) Overberger C. G. and Salamone J. C., *Accounts Chem. Res.*, **1969**, 2, 217; (c) Overberger C. G., Smith T. W. and Dixon K. W., *J. Polym. Sci. Sym.*, **1975**, 5, 1.
- [2] 刘基万, 游江, 杨丹, 郑兆佳, 倪继金, 李庆云, 高分子学报, **1989**, 5, 579.
- [3] Rogozhin S. V., Davankov V. A., Yamskov I. A. and Kabanov V. P., *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, **1972**, 416, 472.

STUDY OF POLY-SILOXANE WITH AMINO ACID SIDE CHAIN SUPPORTED CATALYSTS

——The Synthesis and Hydrogenation Activity of Poly-(L-tryptophan) propylsiloxane Palladium Catalysts

LIU Jiwan, YOU Jiang, WANG Xixin and SUN Jutang

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan)

ABSTRACT

This paper was concerned with synthesis of poly- γ -(L-tryptophan) propylsiloxane palladium complex catalysts in different $-\text{COOH}/\text{Pd}$ ratio. The data indicated that the hydrogenation activity of the title catalyst was very high. Initial rate of styrene hydrogenation was $4972 \text{ mLH}_2/\text{min. mmol Pd}$ when the $-\text{COOH}/\text{Pd}$, mol ratio 4.5:1. Besides, the hydrogenation activity increased with the increasing of the $-\text{COOH}/\text{Pd}$ mol ratio. The influence of polar solvent was higher than nonpolar solvent.

Key words L-Tryptophan, Polymer catalyst, Siloxane, Hydrogenation activity