

聚苯乙烯邻氨基苯甲酸负载钯催化剂的加氢性能研究*

何炳林 王 俐

(南开大学高分子化学研究所, 天津)

摘 要

含有双配位基的聚苯乙烯邻氨基苯甲酸与钯络合物反应制得螯合的配位高分子钯催化剂。用甲醇-水 ($\text{pH} = 12$) 还原可得晶粒分布均匀的胶态钯催化剂, 它们对烯烃的加氢具有良好的催化作用。研究表明, 钯络合物上原有配体的给予性常数 (E_s) 与负载后络合催化剂的加氢活性具有良好的线性关系, 金属粒径为 $40-50 \text{ \AA}$ 的催化剂对己烯-1 的加氢活性最高。本文还研究了溶剂极性, 载体孔结构及底物对催化剂活性的影响。

关键词 胶态钯催化剂、加氢、己烯、分散度、螯合配体

含有螯合配体的高分子在固相合成和有机合成中已得到广泛的应用。当金属离子与带有螯合基配体的高分子配位后, 就可起到固载均相催化剂的作用^[1]。高分子固载金属配位络合物不仅具有高活性、易回收的优点, 还具有很高的选择性。在多烯和炔烃的选择加氢中已受到人们的普遍关注^[2], 高分子螯合配位金属络合物经还原成胶态金属后, 由于金属在高分子载体表面高度分散, 对于加氢常常具有很高的活性和选择性^[3,4]。有人提出胶态金属实际上是一金属簇的大分子络合物^[5]。

本文将带有不同负离子的钯盐与高分子配体络合制成各种负载钯催化剂, 第一次发现了小分子配体的碱软硬度对催化剂性能的影响。将这些催化剂用 $\text{CH}_3\text{OH}-\text{OH}^-$ 还原后, 可发现表面金属分散度不同, 所得的胶态钯催化剂上加氢初活性有很大差异。本文还比较了各种条件下催化剂的加氢性能, 从中发现了具有指导意义的规律性。

实 验 部 分

1. 原料与试剂

苯乙炔由瑞士 Fluka AG 公司提供(纯度 $> 97\%$, $d_4^{20} 0.930$, $n_D^{20} 1.549$); 环戊烯由 Baker 公司提供(纯度 99.9% 以上); 环戊二烯由二聚体的热裂解而得, 使用前在 N_2 气中精馏, 色谱分析纯度在 98% 以上, 其余所用烯烃都为分析纯。

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ^[6] 与 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ^[7] 根据文献自制, 邻氨基苯甲酸使用前经重结晶处理, 实验中所用其它溶剂都经精馏和脱氧处理。

2. 催化剂的合成与测试

(1) 高分子螯合配体的合成 悬浮共聚制得的苯乙烯-二乙烯基苯大孔树脂^[8]经氯

* 1988年5月12日收到; 曾在第25届国际配位化学会议上报告。

甲基化^[9]后, 在 95% 的乙醇中与邻氨基苯甲酸反应^[10]制得高分子配体。粒度 0.2—0.4 mm。

(2) 高分子配位钯络合物的合成 上述合成的高分子配体在乙腈存在下, 加入化学计量的钯盐 $[\text{Pd}(\text{OAc})_2, \text{PdCl}_2, \text{PdI}_2]$, 在丙酮溶剂中回流温度下连续搅拌反应 72 小时。

(3) 胶态钯催化剂的合成 氮气保护下, 高分子负载络合钯催化剂在 1:1 $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH} = 12$) 中回流温度下反应 6 小时, 或室温下与 NaBH_4 反应 2 小时即可得零价的胶态钯催化剂。

聚苯乙烯邻氨基苯甲酸树脂与 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 在丙酮溶剂中回流反应 4 小时, 也可制得胶态钯催化剂。

(4) 钯含量的测定 各种催化剂上的钯含量由 ICAP-2000 型高频电感耦合等离子体发射光谱仪分析测得。

(5) 胶态钯中晶粒度的测定 使用 X-射线衍射仪 ($\text{D}/\text{max} \text{ rA}$ 型) 对胶态钯的晶粒度进行测定, 标样为 $\alpha\text{-SiO}_2$ 。

3. 催化加氢

加氢反应在有电磁搅拌的恒温控制器的体系中进行。将 0.2225 mmol Pd/L 的催化剂与 10 ml 溶剂加入反应瓶中, 反复抽真空、充氢 4 次, 除去体系中的空气。催化剂在氢气氛围中, 40°C 预活化 30 分钟。然后, 用针筒加入 10 ml 2 mol/l 的底物, 在 40°C , 一个大气压氢气压下搅拌加氢, 从与体系相连的气体体积计量仪中记录起始阶段的最高吸氢速度, 数据处理时对溶剂的蒸汽压进行了校正。

加氢产物用 108 型气相色谱仪分析, 固定液为 1, 2, 3, 4-四氰乙氧基丁烷, 6201 担体, $\phi 4 \times 3000$ 不锈钢柱。

结果与讨论

1. 高分子负载钯络合物与胶态钯催化剂的催化性能比较

众所周知, 与钯螯合的配位体的电子因素和位阻因素对催化剂的影响极大。本文选用了不同种类的钯络合物与聚苯乙烯邻氨基苯甲酸反应, 制得的催化剂对己烯加氢的催化活性极不相同。由表 1 可知, 不同活性中心上己烯-1 的加氢活性次序为:

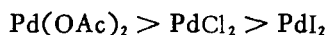


表 1 己烯-1 的加氢活性(溶剂: CH_3OH)

催化剂	活性中心	初速 ($\text{mlH}_2/\text{min} \cdot \text{mol Pd}$)	相对速率
1-A-1	PdCl_2	5.06×10^3	1.0
1-B-1*	Pd^0	7.57×10^3	1.5
2-A	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	7.39×10^3	1.5
2-B*	Pd^0	1.01×10^4	2.0
3-A	PdI_2	0.00	0.0
3-B*	Pd^0	6.61×10^3	1.3

* 由相应 A 类催化剂用 $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH} = 12$) 还原制得。

根据软硬酸碱理论, Pd^{2+} 是一软酸。因此, 与 Pd^{2+} 成键的配体碱越软, 即配体给予

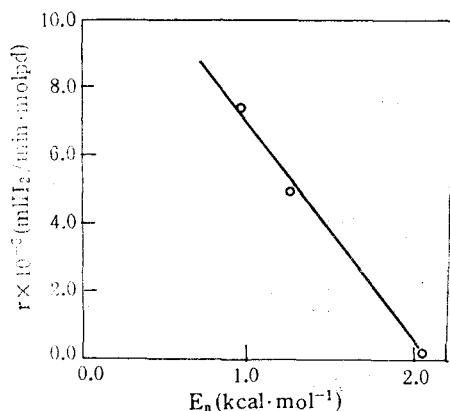


图1 配位体的给予性常数 E_b 与己烯-1加氢活性的关系

性常数 E_b 值越大, 所形成的络合物就越稳定, 催化剂的活性就越低 (见图 1)。由于 I^- 是一软碱, 可与 Pd^{2+} 牢固结合而形成稳定的酸碱络合物, 从而掩盖吸附中心致使催化剂表面“中毒”, 所以 3-A 的催化活性几乎为零。 AcO^- 与 Cl^- 都属硬碱, 与 Pd^{2+} 的结合较弱, 加氢活性都较高。其中 AcO^- 为更硬的碱, 活性也最大。

各种络合催化剂经还原成胶态钯催化剂后, 活性都有所提高。

2. 载体孔结构对催化性能的影响

本文选择了不同孔结构的聚苯乙烯树脂作为高分子载体, 络合定量的 PdCl_2 后得到

的催化剂对己烯-1 的加氢活性有很大差异 (见表 2)。加氢活性随着孔径的增大而增大, 这是因为大孔径的载体有利于底物向孔内扩散所致。

表 2 载体孔结构对催化剂活性的影响 (溶剂: 1:1 C_6H_6 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

Cat.	载 体			Pd(%)	己烯加氢初速 (ml H_2 /min · mol Pd)
	N(%)	孔径 (Å)	比 表 面 (m^2/g)		
1-A-1	0.515	358.7	161.2	0.79	4.27×10^4
1-A-2	0.652	159.4	99.7	0.87	2.04×10^4
1-A-3	0.685	87.5	35.4	1.30	9.40×10^4
1-A-4	0.685	52.8	31.8	0.43	7.00×10^4

3. 溶剂对催化剂活性的影响

溶剂的极性增大, 会产生两种效应: (1) 使催化剂载体的孔径缩小; (2) 在催化剂表面与溶液间形成极性梯度^[12]。对于非极性烯烃, 前一因素将影响底物的扩散, 而使反应速率减慢, 后一因素则有利于底物接近催化剂表面的活性中心, 使反应加速。对于加氢反应, 底物与氢在催化剂表面的吸附往往是反应速率的决定步骤。本文中作者采用了高交联、大孔的 1-B-1 催化剂进行加氢初活性试验, 消除了孔径变化对催化剂活性的影响。此时, 溶剂极性增大将有利于非极性底物向催化剂表面活性中心接近而大大加快反应速率。

表 3 列出了各种溶剂中 1-B-1 催化剂的加氢活性。在高交联的大孔树脂上, 它们的溶胀因素基本不相同, 加氢速率与各种溶剂的 E_T 值有密切的关系。 E_T 值是溶剂给予性量化的一个光学尺度^[13]。溶剂的给予性越强, 溶液与催化剂活性中心间的极性梯度越大, 有利于非极性底物的催化剂表面接近, 增大加氢活性。

图 2 表明了 E_T 值与己烯-1 加氢初速率的关系。由此可见加氢速率随着 E_T 值升高而升高, 然后趋于平衡, 其中丙酮溶剂中加氢活性出现的反常是由于羰基对活性中心的

表 3 各种溶剂中己烯-1 的加氢^(a)

No.	溶 剂	溶胀因数	$E_T(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})^{(b)}$	初 速 ($\text{mlH}_2/\text{min} \cdot \text{molPd}$)
1	CH_3OH	1.41	55.1	7.57×10^3
2	C_6H_6	1.50	34.5	2.92×10^3
3	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	1.40	51.9	7.02×10^3
4	CH_3COCH_3	1.56	42.2	8.99×10^3
5	THF	1.48	37.4	5.06×10^3
6	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	1.36	30.9	8.55×10^3
7	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	1.31	41.9	6.96×10^3
8	DMF	1.47	43.8	6.71×10^3

(a) 催化剂: 1-B-1, 底物: $n\text{-C}_6\text{H}_{12}$; (b) 见文献[14].

强配位而导致的。二甲亚砜作为溶剂时也发生过类似情况。正己烷作为溶剂时, 催化活性较高, 这与极性规律不符, 可能是正己烷与正己烯具有相似的结构, 色散力的作用使得正己烯可以由正己烷携带着迅速进入孔内进行反应。

4. 底物对催化活性的影响

表 4 列出了胶态钯催化剂对不同底物的催化加氢活性。对于直链烯烃, 随着碳链的增大, 加氢速率增加, 共轭的环戊二烯以及在双键上连有更多位阻基团的 α -蒎烯的加氢活性则很低。对于丙烯基类的底物, 碳碳双键的位阻效应更为明显, 随着位阻的增大, 加氢活性明显下降。

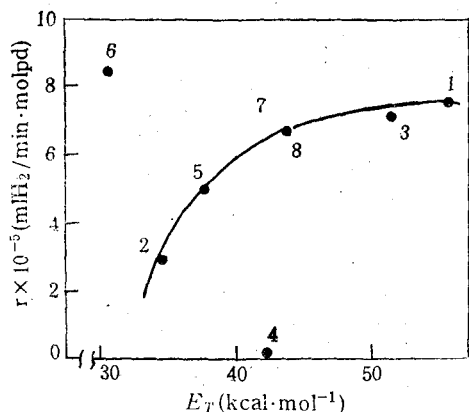


图 2 溶剂对 1-B-1 催化剂加氢活性的影响

表 4 各种底物的加氢速率(催化剂: 1-B-1, 溶剂: CH_3OH)

底 物	相对速率	底 物	相对速率
正 戊 烯	3.63	α -蒎烯	1.21
正 己 烯	7.57	苯乙炔	5.44
正 庚 烯	9.67	丙烯酸	6.45
环 戊 烯	5.24	丙烯酸甲酯	4.24
环 己 烯	7.66	甲基丙烯酸甲酯	1.00
环戊二烯	0.77		

5. 胶态钯催化剂表面金属分散度与催化活性的关联

用甲醇还原金属盐可得高度分散的胶态过渡金属^[15], 它们的晶粒尺寸往往只有几个至几十个 nm, 并且在很窄的范围内分布。还原前钯络合物上配位体对钯的分散有很大影响。从表 5 中可知, 分散次序为:

$$4\text{-B} > 2\text{-B} > 1\text{-B-1} > 3\text{-B}$$

其中催化剂 4-B 的制备方法与其它催化剂不同, 它通过与高分子配体进行配位基交

表 5 胶态钯催化剂的钯晶粒尺寸及加氢初速率(底物: 己烯-1; 溶剂: 甲醇)

催化剂	络合物	还原剂	Pd(%)	平均粒径($\text{\AA}$)	初 速 ($\text{mlH}_2/\text{min} \cdot \text{molPd}$)
1-B-1	PdCl_2	$\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$	0.79	65	1.57×10^5
1-B-2	PdCl_2	$\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$	1.87	127	3.54×10^5
1-B-3	PdCl_2	NaBH_4	0.79	130	2.14×10^5
2-B	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	$\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$	0.80	54	1.01×10^6
3-B	PdI_2	$\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$	0.82	81	6.61×10^5
4-B	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	—	0.80	26	8.99×10^5

换反应合成制得胶态钯催化剂, 所以钯可在载体表面均匀分布, 达高分散状态. 当钯盐 PdI_2 负载到高分子载体上时, 原有配位基 L 与 Pd 之间的键强直接影响 Pd 与高分子配体之间新配键 Pd-N、Pd-O 的形成. AcO^- 上三中心键的作用可使负电荷分散, 钯离子上缺电子性更为明显, 因此, 易接受高分子螯合基上的配位电子而形成分散度较高的胶态钯. PdI_2 中 Pd 与 I 的共价键性质导致其相互结合牢固, 而不利于与高分子配体形成新配键, PdI_2 易在表面移动而形成晶粒较大的钯.

另外, 还原方式对钯分散度的影响也很大. 以 NaBH_4 为还原剂时, 由于还原性过强, 影响了高分子配体与钯之间的键强度, 使得钯在表面发生聚集, 导致平均粒径增大. 载体上负载的钯含量增多, 也使得平均粒径增大.

PdL_2 中 L 的性质, 还原方式以及钯含量都直接影响了钯在载体表面的分散度, 在加氢催化剂中, 分散度与催化活性有着密切的联系. 由表 5 可知, 用于己烯-1 加氢的胶态催化剂中, 钯的最佳粒径为 40—50 $\text{\AA}$.

用聚苯乙烯邻氨基苯甲酸为螯合配体, 制成的钯络合催化剂和胶态钯催化剂都具有较高的稳定性, 在空气中放置一年, 活性仍不变, 催化剂可反复使用, 活性保持不变.

参 考 文 献

- [1] Valera, N. S. and Hendricker, D. G., *Polymer*, 1980, 21, 597.
- [2] Bruner, H. and Bailar, J. C. Jr., *Inorg. Chem.*, 1973, 12, 1465.
- [3] Hirai, H., Nakao, Y. and Toshima, N., *Chem. Lett.*, 1978, 545.
- [4] Hirai, H., Chawanya, H. and Toshima, N., *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1980, 2, 99.
- [5] Hirai, H., Komatsuzaki, S. and Toshima, N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1984, 57, 488.
- [6] Coulson, D. R., *Inorg. Chem.*, 1972, 13, 121.
- [7] Stephenson, T. A., Morehouse, S. M., Powell, A. R., Heffer, J. P. and Wilkinson, G., *J. Chem. Soc.*, 1965, 3632.
- [8] 何炳林、钱庭宝、陈伟朱, 原子能科学技术, 1964, 515.
- [9] 何炳林、钱庭宝, 化学学报, 1959, 25, 360.
- [10] Holy, N. L. and Shelton, S. R., *Tetrahedron*, 1981, 37, 25.
- [11] Yamada, S. and Tanaka, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, 37, 587.
- [12] Grubbs, R. H., Kroll, L. C. and Sweet, E. M., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1973, A7, 1047.
- [13] Dimroth, K., Reichardt, C., Siepmann, T. and Bohlmann, F., *Justus Leibigs Ann. Chem.*, 1963, 661, 1.
- [14] 大滝仁志、田中元治、舟桥重治, 溶液反应的化学(俞开钰译), 高等教育出版社, 1985.
- [15] (a) Hirai, H., Nakao, Y. and Toshima, N., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1978, A12, 1117.
(b) Hirai, H., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1979, A13, 633.
(c) Hirai, H., Nakao, Y. and Toshima, N., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1979, A13, 727.

STUDY OF HYDROGENATION OF OLEFINS BY POLYSTYRENE (ANTHRANILIC ACID)-PALLADIUM CATALYST

HE Binglin and WANG Li

(*Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin*)

ABSTRACT

Treating chloromethylated polystyrene with anthranilic acid and then various PdI_2 complexes gave palladium complex catalysts. The colloidal palladium catalysts, containing metal particles of 2—13 nm in diameter, were prepared by the reduction of Pd^{2+} -chelate resin complex with 1:1 methanol-water ($\text{pH}=12$). The hydrogenation activities of these catalysts were correlated with the polarity parameter, $E_T(25)$, of the solvents used in the reaction. The hydrogen uptaken increased with decreasing the electron donor constant, E_n , of the ligand of Pd complex. The colloidal Pd catalyst, containing metal particles of 4—5 nm in diameter, was active catalyst for the hydrogenation of alkenes.

Key words Colloidal palladium catalyst, Hydrogenation, Hexene-1, Dispersion, Chelate ligand