

交联聚 4-乙烯基吡啶及其季铵盐负载钯催化剂 对丙烯酸甲酯加氢反应的研究*

陈纯福 孙君坦 李 弘 何炳林**

(南开大学高分子化学研究所, 天津, 邮政编码: 300071)

摘 要

制备了交联聚 4-乙烯基吡啶及碘甲烷, 溴乙烷季铵化的聚 4-乙烯基吡啶负载钯催化剂, 考察了它们催化丙烯酸甲酯加氢反应的性能。对碘甲烷季铵化聚 4-乙烯基吡啶负载钯催化剂, 其催化加氢活性随载体季铵化程度的增加而减小, 并且当载体季铵化程度低于 80% 时, 其催化加氢活性比聚 4-乙烯基吡啶负载钯催化剂高。实验结果表明催化剂制备条件对催化性能有很大影响。

关键词 聚 4-乙烯基吡啶、季铵化、钯催化剂、加氢反应、丙烯酸甲酯

许多研究已经表明高分子分散金属催化剂的催化性能与载体的结构有关^{[1][2]}, 但是, 由于高分子本身结构的复杂性, 目前深入研究高分子载体结构对催化剂性能产生影响的报道还不多。本文报道作者在这方面所作的部分探索。

聚 4-乙烯基吡啶是高分子负载型催化剂的常用载体。选择聚 4-乙烯基吡啶为载体具有明显的优点: 载体易于合成, 其负载催化剂有良好的催化性能^{[3][4]}。

Tsuchida 等发现部分季铵化的聚 4-乙烯基吡啶铜络合物有更大的催化乙烯氧化聚合活性^[5-9], 并且催化活性与载体季铵化程度有关。随着季铵化程度加大, 催化氧化聚合活性也上升, 在季铵化程度为 20—50% 时催化活性达最大, 在季铵化程度为 90% 时, 催化剂几乎完全失活。季铵树脂负载钯催化剂加氢结果也表明它对硝基苯^[10], 1-己烯^[11]的加氢速率比叔胺树脂负载钯催化剂大。因此, 聚 4-乙烯基吡啶的叔 N 经季铵化修饰后可望改变其负载钯催化剂的催化性能。

实 验 部 分

1. 试剂及规格

无水甲醇: A. R. 天津化学试剂二厂; 氯化钯: A. R. 天津化学试剂批发部; 甲苯: A. R. 北京 52952 化工厂; 碘甲烷: A. R. 北京化工厂; 溴乙烷: C. P. 上海化学试剂一厂; 丙烯酸甲酯: A. R. 天津化学试剂一厂; 4-乙烯基吡啶: Merk-Schuchart (西德); 二乙烯

* 国家自然科学基金资助项目;

** 通讯联系人; 本刊于 1989 年 11 月 23 日收到。

基苯: 42% 上海高桥化工厂; 偶氮二异丁腈: A.R. 北京化工厂。

2. 载体的合成与催化剂的制备

(1) 聚 4-乙烯基吡啶 (P4VP) 的合成^[12]: 在一 5200ml 三口瓶中加入 200ml 蒸馏水, 1.25g 聚乙烯醇, 70ml 4-乙烯基吡啶, 15ml 二乙烯基苯和 70ml 含 0.5g 偶氮二异丁腈的甲苯溶液。开动搅拌, 逐渐升温至 90℃, 氮气保护下反应 4 小时。产品用热水洗涤后用石油醚, 乙醇各提取 6 小时, 晾干, 筛分。

(2) 聚 4-乙烯基吡啶的季铵化: a. 溴乙烷为季铵化试剂^[13]: 室温下 3g 聚 4-乙烯基吡啶, 17ml 溴乙烷和 20ml 无水甲醇在氮气氛下反应 70 小时。 b. 碘甲烷为季铵化试剂^[14]: 3g 聚 4-乙烯基吡啶和适量碘甲烷的甲醇溶液回流下反应 2 小时。

(3) 催化剂的制备: 1g 载体在甲醇中溶胀 2 小时, 加入 20ml 含 20mg PdCl₂ 的甲醇溶液, 反应 6 小时, 加入还原剂后继续反应 6 小时, 催化剂经洗涤后进行真空干燥。

3. 载体、催化剂的分析、表征

载体的 N 含量按杜马法分析, 溴含量用氧瓶燃烧半微量分析方法测定, 催化剂钯含量由日本日立公司日立 180—80 型原子吸收光谱仪测定。载体和催化剂的红外吸收在美国 Nicolet 公司 5DX FT-IR 红外光谱仪上检测, 光电子能谱吸收由英国 Kratos 公司 ES-300 型 X-射线光电子能谱仪检测。

4. 催化剂的评价

催化加氢反应在常温常压加氢反应装置中进行, 通过观察反应装置中储氢瓶上氢气量的减少计算反应的加氢速率。反应条件为: 0.1g 催化剂, 20ml 1M 丙烯酸甲酯甲醇溶液, 反应温度为 30℃, 反应压力为 1atm 氢压。

结 果 与 讨 论

1. 载体的结构鉴定

聚 4-乙烯基吡啶 (P4VP) 和碘甲烷季铵化的聚 4-乙烯基吡啶 (QP4VP) 的结构经红外光谱鉴定。在进行 P4VP 的季铵化时, 通过改变 P4VP 和碘甲烷的投料比制备出了五个季铵化程度不同的 QP4VP, 这里所指的季铵化程度为聚 4-乙烯基吡啶季铵化后季铵化吡啶环占总吡啶环的百分比。图 1 是 P4VP 和季铵化程度为 100% 的 QP4VP 的红外光谱图, 其中 1600cm⁻¹ 处为吡啶环 $\nu_{C=N}$ 特征吸收峰, 1641cm⁻¹ 为季铵化吡啶环的特征吸收峰。图 2 示意出二峰相对强度的变化与季铵化反应进行的程度的一致性。光电子能谱分析的结果也说明季铵化反应是定量进行的。叔 N 的结合能为 398.7eV, 季 N 的结合能为 402.0eV, 从以上二个峰强度的相对变化也可反映出季铵化反应进行的程度, 见表 1。

2. 载体季铵化程度对催化剂加氢性能的影响

表 2 列出了 P4VP 及季铵化程度不同的 QP4VP 负载钯催化剂对丙烯酸甲酯的加氢结果。可以看出催化剂的加氢活性与载体的季铵化程度有关, 随着 QP4VP 季铵化程度增加, Pd/QP4VP 催化剂的加氢活性将减小, 并且当 QP4VP 的季铵化程度小于 80% 时, Pd/QP4VP 加氢活性比 Pd/P4VP 大。

图 3 是底物分别为丙烯酸, 丙烯酸甲酯, 丙烯酰胺和苯乙烯时, Pd/QP4VP 催化剂

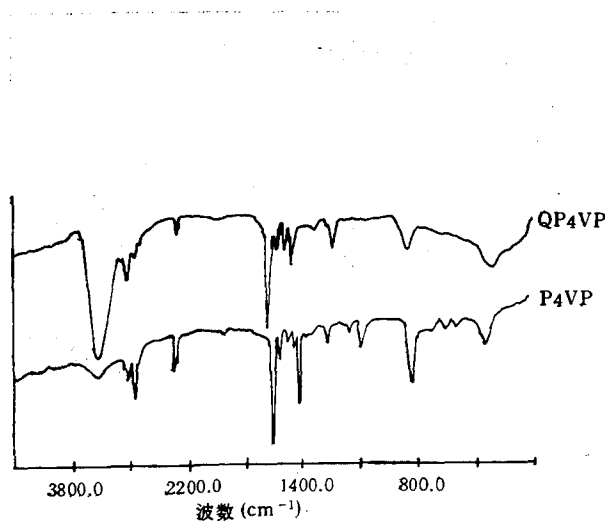


图1 P4VP 和 QP4VP 的
红外光谱图

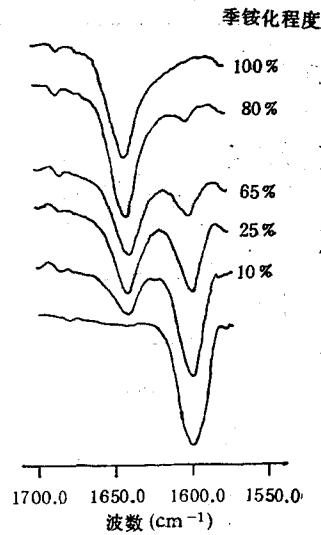


图2 载体在 1600cm^{-1} 和 1641cm^{-1}
处的红外吸收

表1 P4VP 和 QP4VP 的 N_{1s} XPS 结果

季铵化程度(%)	结合能 (eV)	相对峰强度
—	398.7	0.24
10	399.0	0.16
	401.8	0.11
80	398.7	0.15
	402.0	0.17
100	402.0	0.24

表2 载体季铵化程度对催化剂加氢活性的影响

季铵化程度(%)	钯含量 (%)	加氢活性 (mlH_2/min)
—	0.203	1.2
10	0.555	3.0
25	0.244	2.8
65	0.655	2.4
80	0.405	1.2
100	0.239	1.0

反应条件: 0.1g 催化剂, 20ml 1M 丙烯酸甲酯甲醇溶液, 30°C , 1atm

加氢活性与载体季铵化程度的相关图。结果表明, 载体季铵化程度影响催化剂加氢活性的规律与丙烯酸甲酯为加氢底物时的规律一致。

图 4 是在不同反应介质中催化剂对丙烯酸甲酯的加氢活性与载体季铵化程度的关联图。反应介质为苯, 丙酮, 甲醇和乙醇。尽管在不同反应介质中, 加氢速率有所区别, 但 Pd/QP4VP 对丙烯酸甲酯加氢反应的活性随载体季铵化程度变化的规律是相似的, 即都

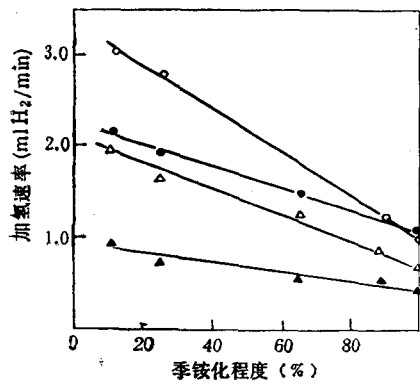


图 3 载体季铵化程度对催化剂加氢速率的影响(不同底物)
○: 丙烯酸甲酯 ●: 丙烯酰胺
△: 丙烯酸 ▲: 苯乙烯
反应条件同表 2.

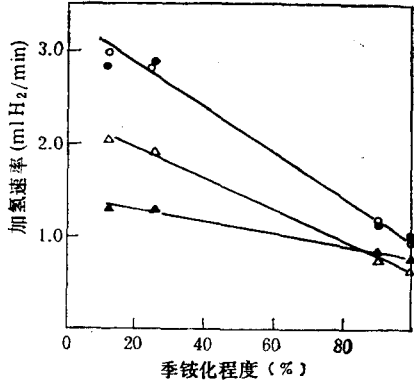


图 4 载体季铵化程度对催化剂加氢速率的影响(不同溶剂)
○: 甲醇 ●: 乙醇
△: 丙酮 ▲: 苯
反应条件同表 2.

随载体季铵化程度的增加,加氢活性减小.

这一结果同 Cu(II)/QP4VP 催化剂催化氧化聚合速率随载体季铵化程度变化 规律相似.

3. 催化剂制备条件的研究

表 3 列出了不同粒度的 P4VP 负载钯催化剂对丙烯酸甲酯的加氢活性. 可见,随着载体粒度的减小,催化剂加氢活性加大,这说明催化剂受一定的内扩散影响.

表 3 载体粒度对 Pd/P4VP 加氢活性的影响*

载体粒度 (目)	加氢速率 (mlH ₂ /min)
50—100	0.6
100—180	0.8
180—300	1.0
>300	1.5

* 反应条件同表 2

表 4 还原剂对催化剂加氢活性的影响

载 体	还原剂	加氢速率 (mlH ₂ /min)
P4VP	—	0.9
P4VP	NaBH ₄	1.1
P4VP	CH ₃ OH-NaOH	3.5
QP4VP*	—	0.6
QP4VP*	NaBH ₄	4.1
QP4VP*	CH ₃ OH-NaOH	3.3

反应条件同表 2; * 载体为溴乙烷季铵化的 QP4VP

表4列出了不同还原条件下制备的 Pd/P4VP 和 Pd/QP4VP 催化剂对丙烯酸甲酯的加氢活性。结果表明,对 Pd/P4VP 催化剂,当用 $\text{CH}_3\text{OH}-\text{NaOH}$ 为还原剂时,催化剂加氢活性最大,而对 Pd/QP4VP 催化剂,则用 NaBH_4 为还原剂时,催化剂有最大的加氢活性。

表5列出了经相同条件还原制备的 Pd/P4VP, Pd/QP4VP 催化剂对丙烯酸甲酯的加氢活性。

表5 Pd/P4VP 和 Pd/QP4VP 加氢活性的对比

载体	还原剂	加氢速率 (mlH_2/min)	相对速率 ^a
P4VP	NaBH_4	1.1	1.0
QP4VP ^b	NaBH_4	4.1	3.8
P4VP	LiAlH_4	0.7	1.0
QP4VP ^b	LiAlH_4	1.2	1.7
P4VP	$\text{CH}_3\text{OH}-\text{NaOH}$	3.5	1.0
QP4VP ^b	$\text{CH}_3\text{OH}-\text{NaOH}$	3.3	0.9
P4VP	$\text{NaBH}_4(\Delta)$	2.4	1.0
QP4VP ^b	$\text{NaBH}_4(\Delta)$	2.0	0.8
P4VP	$\text{NaBH}_4/\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	1.5	1.0
QP4VP ^b	$\text{NaBH}_4/\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	1.2	0.8

反应条件同表2; a. Pd/P4VP 的相对速率为1.0; b. 载体为溴乙烷季铵化的 QP4VP

从表5可以看出,当用 NaBH_4 或 LiAlH_4 为还原剂时, Pd/QP4VP 的加氢活性比 Pd/P4VP 大,而其它几种条件下,则 Pd/P4VP 的加氢活性较高。这表明还原剂和载体有一定的匹配规律。

参 考 文 献

- [1] Ciardelli, F., Carlini, C., Pertici, F., Valentini, G. *J. Macromol. Sci. -Chem.*, 1989, A26(2&3), 327.
- [2] Ключев, М. В., Изв Вузов. Химия и хим. технология, 1986, 29(11), 1.
- [3] Bekturov, E. A., Kudaibergenov, S. E., Salybaeva, S. S., Sokolskii, V., Zharmagambetova, A. Z., Anisimova, N. V., *Reactive Polymers*, 1985, 4, 49.
- [4] Dubois, R. A., Carrou, P. E., *Organometallics*, 1986, 5, 446.
- [5] Tsuchida, E., Nishide, H., Nishikawa, H., *J. Polym. Sci.*, 1974, Part C 47, 35.
- [6] Tsuchida, E., Nishide, H., Kaneko, M., *Makromol. Chem.*, 1972, 151, 221.
- [7] Tsuchida, E., Nishide, H., Nishikawa, H., *J. Polym. Sci.*, 1974, Part C 47, 55.
- [8] Nishide, H., Tsuchida, E., *J. Phys. Chem.*, 1975, 79, 2072.
- [9] Tsuchida, E., *Adv. in Polym. Sci.*, 1974, 24, 1.
- [10] 周忠信, 张曼征, 陈传正, 孙鹰, 催化学报, 1987, 8(1), 69.
- [11] 何炳林, 孙君坦, 王俐, 高等学校化学学报, 1988, 9(9), 945.
- [12] Sugii, A., Oyawa, N., Harada, K., Sato, I., *J. Chromatog.*, 1984, 294, 185.
- [13] Chiellini, E., *Makromol. Chem.*, 1977, 178, 3165.
- [14] Zupan, M., Sket, B., Jonar, Y., *J. Macromol. Sci. -Chem.*, 1982, A 17(5), 759.

STUDIES ON THE HYDROGENATION OF METHYL ACRYLATE BY POLY-4-VINYLPYRIDINE AND ITS QUATERNARY AMMONIUM SALTS SUPPORTED Pd CATALYSTS

CHEN Chunfu, SUN Juntan, LI Hong and HE Binglin

(*Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

ABSTRACT

Crosslinked poly-4-vinylpyridine quaternized with methyl iodide, ethyl bromide has been prepared and the quaternary salts have been used for the support of the Pd catalyst. It is found that the hydrogenation rate of poly-4-vinylpyridine quaternized with methyl iodide and complexed with Pd depends principally on the degree of quaternization of the support. The activity increases as the quaternization degree decreases. When the quaternization degree is less than 80%, the catalytic activity of Pd supported on poly-4-vinylpyridine quaternized with methyl iodide is larger than that of Pd supported on poly-4-vinylpyridine. The preparation condition of the catalyst has also been investigated.

Key words Poly-4-vinylpyridine, Quaternization, Hydrogenation, Palladium catalyst, Methyl acrylate