

聚苯乙烯苄基(8-氨基喹啉)负载钯催化剂 的催化加氢性能*

何炳林 王 俐
(南开大学高分子化学研究所,天津)

摘 要

本文在带有 8-氨基喹啉螯合基团的树脂上负载了二氯化钯,再经甲醇-水还原合成混合价态钯催化剂。考察并比较了两类催化剂的加氢活性及选择性,发现混合价态钯催化剂具有活性高、选择性强、金属不易流失的特点。

关键词 钯、催化剂、加氢、催化剂寿命、环十二碳三烯、混合价态

自从 1969 年 Haag^[1]等第一次把钯络合物负载到高分子载体上后,以高分子为配体的过渡金属络合催化剂的研究引起人们的重视^[2,3],带有螯合基团的树脂也被大量用于作为过渡金属络合物的配体^[4]。近来,人们开始注意到高分子负载的金属价态的改变与催化剂活性的关系。Hirai 等在高分子负载的零价胶态金属催化剂方面做了大量的工作^[5,6]; Semikolenov^[7]等人提出同一高分子链上连有不同价态的钯时具有更高的催化活性。

本文合成了聚苯乙烯苄基(8-氨基喹啉)-二氯化钯催化剂,并在甲醇-水 (pH = 11) 溶液中迴流制得混合价态钯催化剂。用 XPS、电镜扫描、X-射线衍射等方法对催化剂进行表征和分析。报道了它们对烯烃加氢的活性和选择性。

实 验 部 分

1. 原料与仪器

所用烯烃及溶剂使用前都经过精制处理。

用高频电感耦合等离子体发射光谱仪测定催化剂中钯含量及反应后钯的流失量。采用 ES-300 型 X-射线光电子能谱仪分析钯的价态。用 D/max-rA X-射线衍射仪测定钯的晶粒尺寸。

2. 催化剂的合成

以正庚烷为致孔剂,悬浮共聚法制得高交联的聚苯乙烯,经氯甲基化后,与 8-氨基喹啉反应制得聚苯乙烯苄基(8-氨基喹啉)螯合配体 (PSAQ),再与 PdCl₂ 的乙醇溶液在 N₂ 气氛中迴流 10 小时制得高分子负载钯络合催化剂 PSAQ-I,然后在 1:1 CH₃OH-H₂O (pH = 11) 溶液中迴流反应 6 小时即制得混合价态钯催化剂 PSAQ-II。

* 1987 年 5 月 25 日收到。

3. 催化加氢

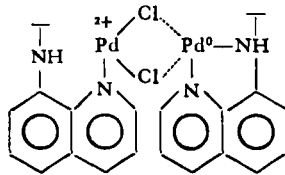
(1) 己烯-1 的加氢 在常压加氢装置中进行^[6]。将催化剂浸没于 10ml CH_3OH 中, 在氢气氛围中 40°C 预活化 30min, 然后加入底物, 在 40°C , 1 atm H_2 中搅拌加氢, 记录起始耗氢速度。

(2) 1, 5, 9-环十二碳三烯的选择加氢 在 100ml 高压釜中加入 0.35g 催化剂, 20ml 溶剂, 20ml 底物, 赶尽空气后, 升温至 100°C , 在 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ 氢压下搅拌反应 4 小时。产物用 SP-2308 型气相色谱仪分析。

结果与讨论

1. 两种高分子负载钯催化剂的表征

表 1 为催化剂上钯的 $3d_{5/2}$ 结合能数据, 可以判断 PSAQ-I 中钯为正二价, 它的 $3d_{5/2}$ 结合能数据与 PdCl_2 中的相近。PSAQ-II 中 $\text{Pd}_{3d_{5/2}}$ 有两个结合能数据, 一个结合能值略低于二价钯的值 (0.4eV), 另一个结合能值略高于零价钯值 (0.8eV)。说明在高分子载体的作用下, 确实存在着两种价态的钯图 2A:



由于电荷通过氯桥的自由移动, 导致了钯氧化态趋于平均。混合价态钯的结构有利于活

表 1 $\text{Pd}_{3d_{5/2}}$ 结合能

催化剂	$\text{Pd}_{3d_{5/2}}(\text{eV})$	催化剂	$\text{Pd}_{3d_{5/2}}(\text{eV})$
PSAQ-I	338.4	PdCl_2	338.3
PSAQ-II	338.0, 336.5	Pd 金属	335.7
PSAQ-II*	337.2		

* 经多次循环使用后。



图 1 PSAQ-II 中钯的扫描电镜照片

性中心的分散.当 Pd 含量为 2.34% 时,测得晶粒为 58 Å,从扫描电镜图中可看出钯的分散很均匀(图 1).

2. N/Pd 比对催化剂活性的影响

我们采用不同量的 PdCl₂ 与一定量胺化树脂 PSAQ(N:1.4%) 反应制得不同 N/Pd 比的催化剂.发现 N/Pd 比的改变对两类催化剂分别产生了不同的影响效果(图 3).PSAQ-II 上催化活性出现了明显的高峰,PSAQ-I 上却变化不大.由于催化反应发生的必要条件是在催化活性中心上存有空的配位位置,因此在催化反应发生之前,需先游离出一个配位基.在 PSAQ-II 催化剂上,Pd(II)部分还原形成了混合价态的钯.当反应物接近催化剂的活性中心时,为了形成具有空配位的钯,会产生三配位的活性中间体(B)(图 2).此时(B)中的钯相当活泼,极易活化吸附反应物,故加氢活性远大于络合的二价钯 PSAQ-I(见图 3).随着 N/Pd 比增大,会产生两种可能性:(i)钯分散度增大,这在还原态金属催化剂中往往起着非常重要的作用.在一定范围内,加氢反应活性随着金属分散度的增加而增加;(ii)零价钯会同时受两分子的 8-氨基喹啉配位,形成难以解离的络合物 C

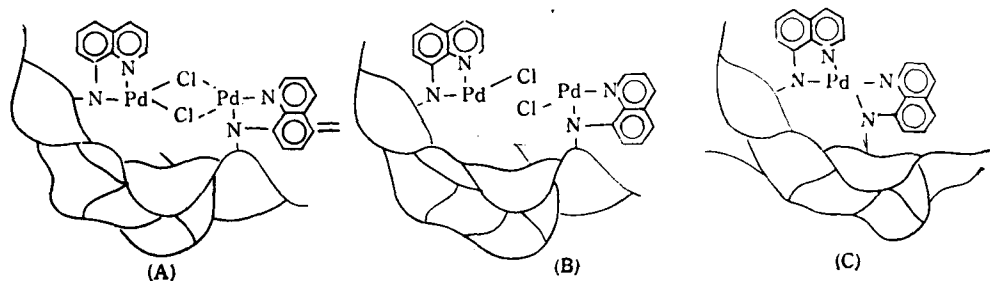


图 2 加氢反应中配体的解离过程

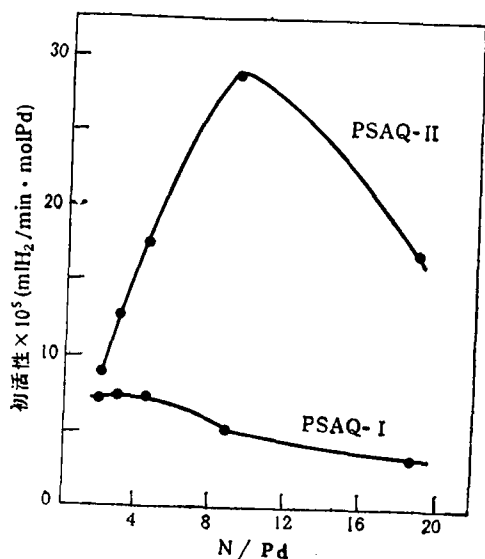


图 3 加氢速度与催化剂中 N/Pd 比的关系
(催化剂用量 1.44mg, 己烯浓度: 1mol);

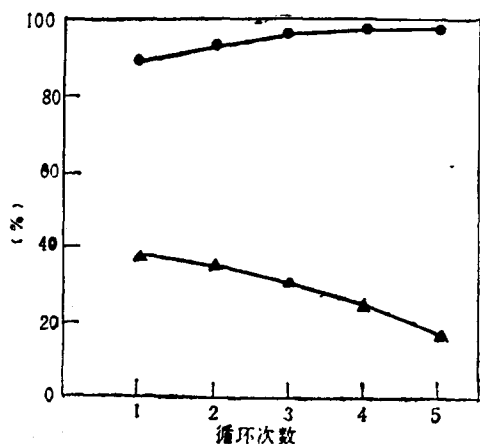


图 4 PSAQ-I 催化剂的重复使用性能
底物: 1,5,9-CDT; 溶剂: 1:1 C₆H₆-EtOH
—●—选择性; —▲—转化率

(见图 2), 故活性下降。由于这两种因素的影响, 改变 N/Pd 摩尔比时, 会出现明显的活性高峰。

3. 高温高压下催化剂稳定性考察

自高分子催化剂问世以来, 它的寿命问题就一直为人们所关注, 成了迫切需要解决的课题。我们选择了具有工业应用价值的 1, 5, 9-环十二碳三烯加氢反应, 研究了生成单烯的活性、选择性以及催化剂的稳定性。实验表明, 混合价态钯催化剂的活性远高于二价钯催化剂。在不经任何再生处理的情况下, 随着反应循环次数的增加, PSAQ-I 催化剂活性持续下降, 生成单烯的选择性则升高(见图 4)。PSAQ-II 催化剂经一次反应后, 活性下降, 选择性上升。随后反应循环十次, 活性和选择性基本不变(图 5)。

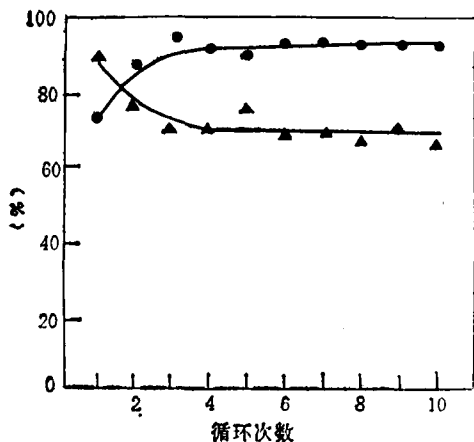


图 5 PSAQ-II 催化剂的重复使用性能
(反应条件同图 4)

—●—选择性; —▲—转化率。

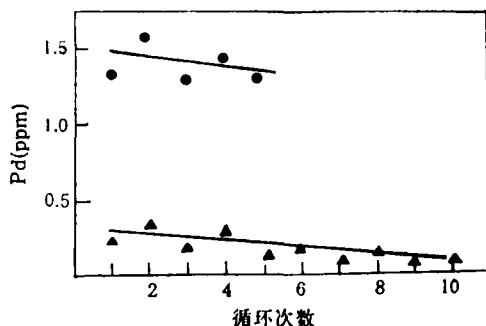


图 6 催化剂中钯流失曲线
(反应条件同图 4)

—●—PSAQ-I; —▲—PSAQ-II。

测量反应后溶液中钯的含量可考察催化剂中贵金属的流失情况。从实验中发现, 混合价态钯催化剂 PSAQ-II 具有较高的稳定性(图 6)。这与氯桥的形成有关。氯桥的存在使得钯不易流失, 一旦底物离开活性中心钯, 三配位的活性中间体(B)马上又转化成(A)。催化剂经十次循环使用后重新测定 Pd 的 $3d_{5/2}$ 结合能, 发现结合能数值介于二价钯和零价钯之间(表 1), 说明反应活性中心确是混合价态的高分子负载钯。只是多次反应后, 两种价态钯上的电荷通过氯桥的作用更均匀化了。

参 考 文 献

- [1] Haag, W. O. and Whitehurst, D. D., *Belg. Pat.*, 721686, 1969.
- [2] 平井英史, 触媒, 1979, 21, 48.
- [3] Pittman, Jr. C. U., *Polymer-supported Reaction in Organic Synthesis*, John Wiley and Sons Ltd., U.S.A., 1980, 250.
- [4] Sahni, S. K. and Reedijk, J., *Coord. Chem. Rev.*, 1984, 59, 1.
- [5] Hirai, H., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1979, A13, 633.
- [6] Hirai, H., Komatsuzaki, S. and Toshima, N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1984, 57, 488.
- [7] Semikolenov, V. A., Likhobolov, V. A. et al., *Kinet. Katal.*, 1980, 21, 429.
- [8] 有机化学实验技术编写组, “有机化学实验技术”, 科学出版社, 1978, 299.
- [9] 江英彦, 化学试剂, 1980, (3), 129.

CATALYSIS OF PALLADIUM SUPPORTED ON CHELATE RESIN WITH 8-AMINOQUINOLINE FOR HYDROGENATIONS OF OLEFINS

HE Binglin and WANG Li

(Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin)

Abstract

A polymer-bound palladium (II) chloride complex has been prepared by the reaction of palladium chloride with a chelate resin of 8-aminoquinoline. Refluxing the complex in methanol-water solution, it gives a polymer-bound mixed valence palladium catalyst. The activity and selectivity for hydrogenation of the olefins with the above catalyst have been studied. It was found that the polymer-bound mixed valence palladium catalyst is more active and selective for hydrogenations of olefins. The catalyst is also stable. There is no obvious loss of palladium of the catalyst.

Key words Palladium, Catalyst, Hydrogenation, Catalyst-life, Cyclododecatriene, Mixed-valence