

· 研究简报 ·

甲壳质、甲壳胺衍生物保护的贵金属胶体*

卢华 王惠 刘汉范**

(中国科学院化学研究所,北京,邮政编码: 100080)

关键词 甲壳质、甲壳胺衍生物、高分子保护胶体、贵金属胶体、铂属金属胶体

高分子保护金属胶体是近年来金属催化剂领域中引人注目的研究课题^[1]。它除了具有负载型金属催化剂的优点外,还具备下列新优点: a. 胶体分散体系可形成“均相”溶液; b. 保护高分子可以屏蔽胶体催化剂,减小毒物或空气的不良影响; c. 胶体溶液的透光性能比颗粒要好得多,由此最近高分子保护金属胶体常被用于光化学研究中的催化剂^[2,3]; d. 高分子保护金属胶体与普通金属胶体相比较,不仅具有较稳定的特点,而且尺寸小(1—10 nm)、分布窄,表现出极高的催化活性和选择性^[4]; e. 保护高分子对金属的修饰作用,可用于提高催化剂的选择性。各种可溶性天然高分子都被试验用作金属胶体的保护剂^[5]。甲壳质、甲壳胺因为在水等常用溶剂中不溶而障碍了它们的这一应用。甲壳质、甲壳胺是一类资源丰富的重要天然高分子物质。它们具有与纤维素类似的六元环醚的规整结构,并含有羟基、酰胺基和胺基可作为络合金属元素的潜在配位基。我们将甲壳质、甲壳胺的可溶性衍生物: O-羧甲基甲壳质钠盐及甲壳胺乙酸盐用于贵金属胶体形成的保护剂,取得了有意义的结果。值得指出的是在成文过程中见到了日本学者用甲壳胺制备贵金属(Au、Pt、Pd、Rh)双金属(Au-Pd、Au-Rh)胶体的报道^[6]。现将我们结果简报如下:

高分子保护剂的制备

O-羧甲基甲壳质及甲壳胺乙酸盐按常规方法制备,参见文献[6]。

高分子保护贵金属胶体的制备

采用醇还原法在烧瓶中加入 O-羧甲基甲壳质水溶液 12.5ml(内含甲壳质链节数 2.03×10^{-3} mol), H_2PdCl_4 水溶液 0.7ml (3.55×10^{-6} mol), 无水甲醇 12.5ml, NaOH 水溶液 0.3ml (7.38×10^{-5} mol), 以磁搅拌子强烈搅拌,并加热回流 6h, 制得棕黑色 O-羧甲基甲壳质钠盐保护的金属钯胶体。以同法可制得 O-羧甲基甲壳质钠盐及甲壳胺乙酸盐保护的贵金属胶体。

胶体颗粒直径的测定

均相胶体溶液直接滴在铜网上,室温下真空干燥 2h 后,在 Hitachi 800 型透射电镜上观察摄像。颗粒分布及平均直径是通过透射电镜的放大照片计数测量约 250 个颗粒的数值计算而得。

* 1991 年 8 月 16 日收到;国家自然科学基金和中国科学院上海有机化学研究所金属有机化学开放实验室资助项目

** 通讯联系人

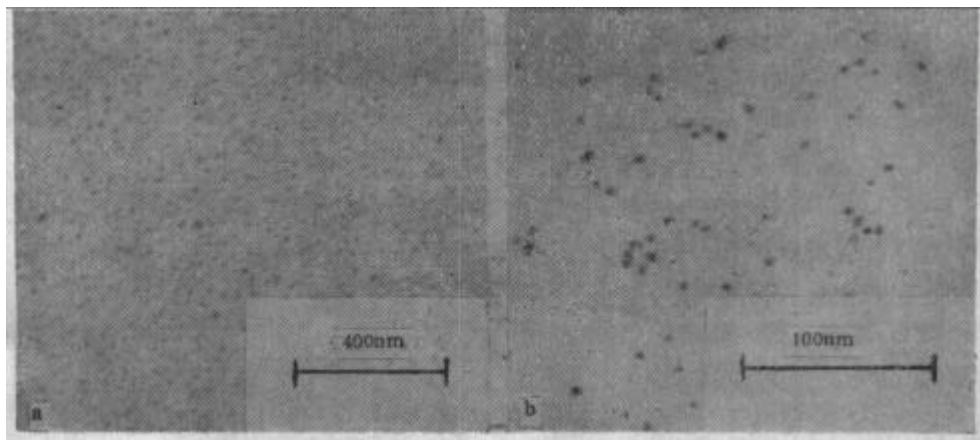


Fig. 1 TEM Photographs of precious metal colloids protected by sodium salt of carboxymethylchitin

(a) Platinum colloid (b) Rhodium colloid

Tab. 1 Formation of precious metal colloids in methanol-Water (1:1 v/v) system in the presence of sodium salt of carboxymethylchitin as a protective agent

Metal Salt	Formation of colloid ^(a)	Average particle Size (nm)	Distribution of colloidal particle Size (nm) ^(b)
PdCl ₂	+	4.6	4.0—5.0 ⁽⁺⁾
RhCl ₃ · 3H ₂ O	+	4.0	3.5—4.5 ⁽⁺⁾
H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	+	6.8	3.0—19.0
RuCl ₃ · 3H ₂ O	+	3.2	3.0—3.5
HAuCl ₄ · 4H ₂ O	+	13.2	4.0—55.0
AgNO ₃	+ ⁻	11.5	5.0—32.0

Tab. 2 Preparation of precious metal colloids in methanol-water (1:1 v/v) system in the presence of chitosan acetate as a protective agent

Metal salt	Formation of colloid ^(a)	Average particle size (nm)	Distribution of colloidal particle size (nm) ^(b)
PdCl ₂	+	9.8	8.0—14.0
RhCl ₃ · 3H ₂ O	+	4.6	4.0—5.0
H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	-	-	-
RuCl ₃ · 3H ₂ O	+ ⁻	21.9	15.0—25.0
HAuCl ₄ · 4H ₂ O	+	13.0	5.0—25.0
AgNO ₃	+	21.6	4.0—52.0

Explanatory notes: (a) In the column of formation of colloid

(+) Designates the formation of stable colloid,

(+⁻) Indicates the formation of an unstable colloid, which turns out a precipitate after one week standing,

(-) Designates the appearance of a precipitate and no colloid is formed;

(b) In the column of distribution of colloidal particle size

(+) indicates the aggregation of colloidal particles

催化氢化反应

反应装置及实验方法参见文献[7]。

图 1 出示 O-羧甲基甲壳质保护的铂、铑金属胶体的透射电镜照片。其它金属的实验结果分别列于表 1 和表 2 中。

从图 1 及表 1、表 2 列出的结果可知,尽管天然高分子甲壳质、甲壳胺在水中的溶解度很小,将其转化为溶于水的衍生物 O-羧甲基甲壳质及甲壳胺乙酸盐,它们可以作为形成贵金属胶体的优良保护剂。借助于醇还原法,在甲醇-水体系中成功地制备得到了稳定的铂属元素和贵金属的保护胶体。

在以 O-羧甲基甲壳质钠盐为保护剂时,钯、铑、钌所形成的胶体不但粒径小,而且分布也窄(见图 1 及表 1);同样,以甲壳胺乙酸盐为保护剂时,铑所形成的胶体粒径也小,分布也窄(见表 2)。值得强调的是:金属钌不易制成胶体。以常用优良的高分子保护剂聚乙烯吡咯烷酮及聚乙烯醇,试用不同的还原方法,制备钌金属胶体的努力均未获成功。使用 O-羧甲基甲壳质钠盐及甲壳胺乙酸盐为保护剂,在甲醇-水体系中能方便地制成钌金属胶体。虽然甲壳胺乙酸盐体系中形成的钌金属胶体,颗粒大、胶体不很稳定;但 O-羧甲基甲壳质钠盐体系中钌金属胶体颗粒小、分布窄,胶体稳定。由表 1、表 2 的结果对比中可以看出, O-羧甲基甲壳质钠盐是较甲壳胺乙酸盐性能更为优越的贵金属胶体高分子保护剂。

表 3 列出金属保护胶体对 1, 3-环辛二烯的催化性能:

Tab. 3 Colloidal Pd, Rh, and Pt in methanol-water system work as catalysts for hydrogenation of 1,3-cyclooctadiene

Metallic Colloid	Protective Polymer	Average Particle Size (nm)	Initial Velocity of Hydrogen Uptake (mol H ₂ /g atom Metal.s)	Selectivity ^(b)
Pd	CH ⁻ Na ⁺	4.6	6.34	~100
	CsH ⁺ Ac ⁻	9.8	1.38	~100
Rh	CH ⁻ Na ⁺	4.0	2.83	96
	CsH ⁺ Ac ⁻	4.6	1.23	
Pt	CH ⁻ Na ⁺	6.8	1.89	94

Explanatory notes: (a) In the column of protective polymer

CH⁻Na⁺ designates sodium salt of carboxymethylchitin,
CsH⁺Ac⁻ indicates chitosan acetate;

(b) In the column of selectivity

The value indicates the selectivity to cyclooctene at 100% conversion of 1,3-cyclooctadiene

高分子保护剂与胶体金属间的相互作用及其保护机制的阐明是延续约一个半世纪来未能明确解决的难题。我们对比了各样品的 XPS 数据,氮原子的电子结合能 N_{1s} 在 O-羧甲基甲壳质及其保护的钯金属胶体中分别为 400.3eV 及 399.8eV; 在甲壳胺乙酸盐及其保护的钯金属胶体中分别为 400.0eV 及 399.2eV。两者之差分别为 0.5eV 及 0.8eV

明显大于 XPS 测量误差的 0.2eV。FT-IR 数据: 羧酸基 ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$) 中 >C=O 键的伸缩振动频率($\nu_{\text{C=O}}$)由 O-羧甲基甲壳质中的 1653cm^{-1} (弱) 改变为其保护的钯金属胶体中的 1638cm^{-1} (弱) 及由甲壳胺乙酸盐中的 1621cm^{-1} (弱) 改变为其保护的钯金属胶体中的 1601cm^{-1} (弱)。酰胺基 ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}<$) 中 >C=O 键的伸缩振动频率在 O-羧甲基甲壳质中为 1601cm^{-1} 改变为其保护的钯金属胶体中的 1626cm^{-1} (弱)。XPS 及 FT-IR 的这些初步检测结果表明: 甲壳质、甲壳胺衍生物中的酰胺基或胺基对金属胶体颗粒间可能是存在着一定的相互作用的。有关系统的胶体制备、催化行为及严格的表征研究正在进行中。

参 考 文 献

- [1] Hirai, H., Toshima, N., in "Tailored Metal Catalysts" Iwasawa, Y., (Ed.) Reidel Pub., Dordrecht, 1986, pp. 121—140
- [2] Toshima, N., Hirai, H., in "Hikari-Enerugi-Henkan (Photoenergy Conversion)" Yamada, A., Toshima, N., Kaneko, M., (Eds.) Jpn. Sci. Soc. Press, Tokyo, 1983, p. 133
- [3] Gratzel, M., *Acc. Chem. Res.*, 1981, 14, 376
- [4] Hirai, H., Nakao, Y., Toshima, N., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1978, A12, 1117; Hirai, H., Nakao, Y., Toshima, N., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1979, A13, 727
- [5] Ishizuki, N., Torigoe, K., Esumi, K., Meguro, K., *Colloids and Surfaces*, 1991, 55, 15
- [6] Trujillo, R., *Carbohydr. Res.*, 1968, 7, 483
- [7] 毛国平、刘汉范,分子催化,1992,6,8

CHITIN AND CHITOSAN DERIVATIVES PROTECTED PRECIOUS METAL COLLOIDS

LU Hua, WANG Hui, LIU Hanfan

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, Post code: 100080*)

ABSTRACT

The derivatives of natural polymer chitin and chitosan: sodium salt of carboxymethylchitin and chitosan acetate, were examined as the protective polymers for the formation of the precious metal colloids. In the presence of carboxymethylchitin or chitosan acetate, stable metallic colloids of palladium, rhodium, ruthenium, platinum silver and gold were formed in a methanol-water solvent system. Particularly, TEM measurements illustrate that the narrowly dispersed metallic colloids with fine particle size can be formed in the case of palladium, rhodium or ruthenium carboxymethylchitin or chitosan acetate systems. That is in carboxymethylchitin protective system, palladium sol is mostly distributed in the range of 4.0—5.0 nm with an average diameter of 4.6 nm and rhodium sol or ruthenium sol is in 3.5—4.5 nm with an average diameter of 4.0 nm or in 3.0—3.5 nm with an average diameter of 3.2 nm, respectively; in chitosan acetate protective system, rhodium sol is in 4.0—5.0 nm with an average diameter of 4.6 nm. Palladium, rhodium and platinum sols were tested as catalysts for the partial hydrogenation of 1,3-cyclooctadiene and showed quite a good activity as well as selectivity.

Key words Derivatives of chitin and chitosan, Natural polymer-protected metallic colloids, Nobel metal colloids, Platinum metals colloids