

含氨基酸侧链的有机硅高分子催化剂 IX. 聚 γ -(甘-色二肽基)丙基硅氧烷钯催化 剂的合成、加氢活性及结构表征*

刘基万 游 江 陈义长

(武汉大学化学系, 武汉, 邮政编码: 430072)

摘 要

本文报道了不同 N/Pd 摩尔比的聚 γ -(甘-色二肽基)丙基硅氧烷钯催化剂的合成及对烯烃和硝基苯的加氢活性。催化剂的结构表征说明, 其活性中心的组成可能是氨基酸配体的羧基与 PdCl_2 的络合。这种催化剂对丙烯腈和苯乙烯有较高的加氢活性, 而对硝基苯的氢化没有催化活性。并研究了溶剂和温度对加氢活性的影响。

关键词 甘-色二肽、高分子催化剂、硅氧烷、加氢活性

在聚硅氧烷侧链上键连某些氨基酸作为配体, 进而络合氯化钯所制得的高分子金属催化剂^[1-4]在加氢反应中呈现出令人注目的催化特征: 它们具有比非氨基酸配体的类似催化剂高得多的加氢活性; 不同氨基酸配体对底物有不同的加氢速率; 以氨基酸的羧基为尾基时所得的催化剂要比以氨基酸的氨基作尾基时有较高的催化活性; 溶剂对不同氨基酸配体催化剂的影响也有明显差别。为了进一步探索这类催化剂的结构与加氢活性的关系, 本文报道了用非保护氨基酸基团的合成方法, 制备侧链含甘-色二肽基团的聚硅氧烷钯催化剂, 考察甘-色二肽配体对这类催化剂加氢活性的影响。

实 验 部 分

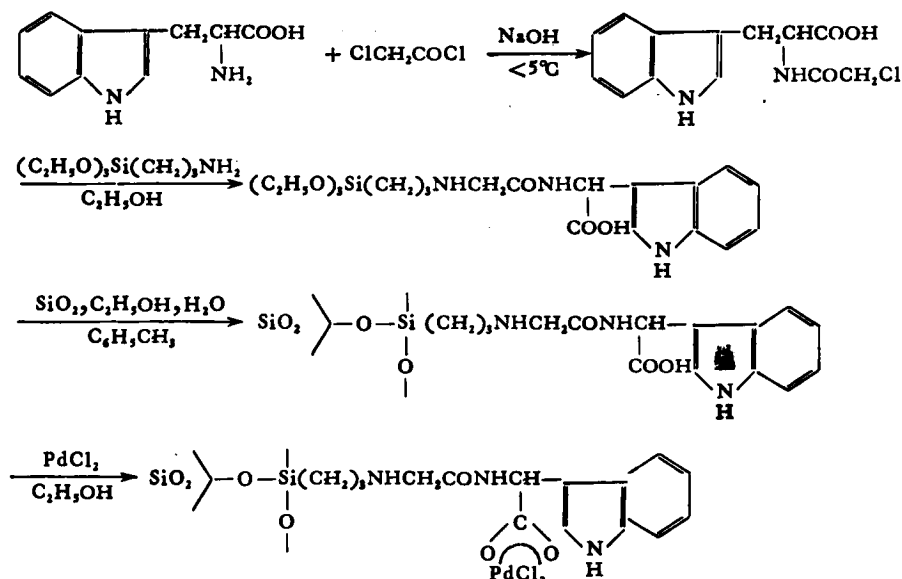
1. 原料纯化

γ -氨丙基三乙氧基硅烷是武汉大学化工厂产品, 重蒸收集 110℃/1333Pa 馏份。三乙胺为 CP 试剂, 用 NaOH 处理后, 蒸馏收集 88—90℃ 馏份。甲苯用其体积的 10% 的浓硫酸反复振荡, 直至酸层无色, 分去酸层, 再用 5% 的 Na_2CO_3 水溶液和水洗至中性后, 用无水氯化钙干燥, 蒸馏收集 110—112℃ 馏份。绝对无水乙醇的处理是将除去表面氧化物的镁条 (0.6g) 放入烧瓶中, 加入 10ml 无水乙醇和少量碘, 保持体系微热, 当镁条反应完后, 加入 100ml 无水乙醇, 加热回流 1h, 蒸馏收集 78.5℃ 馏份。烟雾状 SiO_2 为上海电化厂产品 (200m²/g), 用前在 200℃ 烘箱中干燥 24h。其它原料用前均经干燥或重蒸处理。

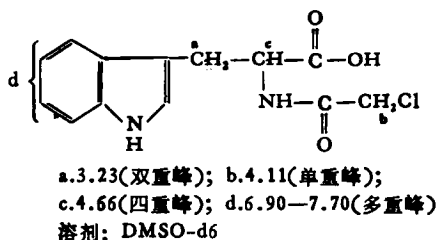
* 1991 年 11 月 30 日收到; 国家自然科学基金委员会资助课题

2. 催化剂的合成

合成路线:



(1) 氯乙酰色氨酸的合成^[5] 在配有滴液漏斗和温度计的三口瓶中,加入5g(0.0245 mol)色氨酸, 6.5 ml 4mol/l 的 NaOH 液, 搅拌使溶解。然后由两个滴液漏斗交替滴入 3ml 氯乙酰氯和 9.5ml 4mol/l NaOH, 在 30—45min 内滴完, 反应温度控制在 5°C 以下。继续搅拌 10min, 用盐酸调节 pH 值至 1.7。过滤, 用蒸馏水洗至滤液为中性。将产物置于 80°C 真空干燥箱中干燥, 得 4.2g 淡黄色粉末状固体, mp. 159—160°C (文献值 159°C)。产物经 NMR 分析为以下结构:

(2) 聚 γ -(甘-色二肽基)丙基硅氧烷配体的合成

参照文献 [6], 在装有干燥管和回流冷凝器的锥形瓶中, 加入 1.5g(0.00534mol) 氯乙酰色氨酸和 40ml 绝对无水乙醇, 电磁搅拌。溶解后, 再加入 1.25ml(1.315g, 0.00594mol) γ -氨丙基三乙氧基硅烷和 3ml 三乙胺, 回流反应 24h。

在配有回流冷凝管和滴液漏斗的锥形瓶中加入 3g 处理过的烟雾状 SiO_2 和 75ml 甲苯, 电磁搅拌。呈糊状后, 加入 0.8ml 水和 3.3ml 乙醇溶液, 呈乳白色。继续搅拌 30min, 滴加上面制得的混合物, 搅拌回流 12h。蒸去部分溶剂后, 补加少量甲苯, 再搅拌回流 12h。冷却过滤, 用乙醇多次洗涤, 直至滤液无色为止。将产物置于 100°C 真空干燥箱中干燥 12h, 得 4.9g 淡黄色固体。元素分析 (wt%): N 4.21; C 17.84; H 2.89。

将上面制得的配体样品与以同样方法制备的 SiO_2 负载的聚 γ -氨丙基硅氧烷进行红

外差谱分析结果表明, 在 $3000\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 范围内有 $\nu_{\text{N-H}}$ 、羧酸的 $\nu_{\text{O-H}}$ 和吡啶环的 $\nu_{\text{C-H}}$ 伸缩振动吸收; 在 1624cm^{-1} 和 1594cm^{-1} 处有吡啶环的骨架振动吸收; 在 746cm^{-1} 处有邻位二取代苯环的 $\delta_{\text{C-H}}$ 面外弯曲振动吸收; 在 1768cm^{-1} 处出现羧酸羰基的伸缩振动吸收; 在 1671cm^{-1} 处有酰胺羰基的伸缩振动吸收; 在 1530cm^{-1} 处出现 $\delta_{\text{N-H}}$ 的弯曲振动吸收。以上说明, 前面制得的 SiO_2 负载的聚硅氧烷的有机侧链上有 γ -(甘-色二肽基)丙基的形成。

(3) 催化剂的制备

在装有回流冷凝管和 N_2 保护装置的锥瓶中, 按 N/Pd 摩尔比 3:1 投料, 加入 88.9 mg PdCl_2 、40ml 无水乙醇和 0.5g 上面制得的侧链含氨基酸配体, 在 N_2 保护下, 搅拌回流 6h。冷却过滤, 用乙醇洗涤, 直至滤液无色。将产物置于 80°C 真空干燥箱中干燥 24h, 产物为催化剂 I。

同样操作, 以 N/Pd 摩尔比分别为 6:1、12:1 和 18:1 投料, 制得催化剂 II、III、IV 元素分析结果列于表 1。

表 1 催化剂的元素分析 (wt%)

元素分析 · 催化剂	N	C	H	Pd
I	3.38	14.58	2.33	4.12
II	3.58	14.68	2.34	2.01
III	3.78	16.39	2.63	1.04
IV	3.85	16.54	2.63	0.70

3. 分析方法和加氢实验

C、H、N 的分析是在 Carlo Erba 1106 型自动元素分析仪上进行的。Pd 的分析是将样品消化分解后按 DDO 法测定。红外差谱是用 NICOLET 170SX 型傅里叶变换红外光谱仪测定的。XPS 分析是用 XSAM 800/SERIES 800 SIMS 型电子能谱仪以 C_{1s} 285.00eV 为内标测定的。

加氢实验按文献 [2] 操作进行。在未特别注明的情况下条件为: 催化剂, 20mg; 溶剂, THF 10ml; 底物, 0.25ml; 温度, 40°C ; 氢压, 10^5Pa 。

结 果 与 讨 论

1. 催化剂 III 的 XPS 表征

表 2 看出, 催化剂 III 与 SiO_2 负载的聚 γ -(甘-色二肽基)丙基硅氧烷配体相比较, N_{1s} 结合能可以说没有变化, 而 O_{1s} 结合能升高 0.14eV。催化剂 III 中的 $\text{Pd}_{3d5/2}$ 结合能比 PdCl_2 中降低了 1.41eV。考虑到催化剂样品中大量的 SiO_2 存在, 将使氨基酸配体中的 O_{1s} 结合能的变化发生掩蔽作用, 因此, 可以认为在催化剂 III 中, 氨基酸配体羧基中氧原子的壳层电子云向钯原子转移, 导致配合物的形成, 而且 Pd-Cl 键依然存在。

2. N/Pd 摩尔比对催化剂活性的影响

四种不同 N/Pd 摩尔比的催化剂在相同条件下对丙烯腈的起始加氢速度 (表 3) 说

表 2 XPS 分析

样品	结 合 能 (eV)				
	N _{1s}	O _{1s}	Si _{2p}	Cl _{2p}	Pd _{3d5/2}
PdCl ₂				199.16	338.20
SiO ₂ 负载的聚 γ -(甘-色二肽基)丙基硅氧烷	400.07	532.86	103.25		
催化剂 III	400.08	533.00	103.25	198.00	336.79

表 3 N/Pd 摩尔比与起始加氢速度

催 化 剂	N/Pd	起始加氢速度 (ml H ₂ /min · mmolPd)
I	6.3	1174
II	13.5	1985
III	27.6	3569
IV	41.7	2961

明,随着催化剂中的 N/Pd 摩尔比的增加,起始加氢速度不断增大,当 N/Pd 比达到 27.6 左右时,起始加氢速度达到 3569ml H₂/min · mmolPd 的最高值,然后开始下降。这反映了催化剂的加氢活性和配位基团所组成的微环境之间存在着明显的依赖关系。这些 N/Pd 比值较过去报道的要大得多,一方面由于甘-色二肽基团中有三个氮原子;另一方面还存在着部分没有和氯乙酰色氨酸反应的聚 γ -氨丙基硅氧烷。

3. 催化剂对不同底物的加氢速率

在相同条件下,催化剂 III 对不同底物的加氢速率见图 1。丙烯腈和苯乙烯的起始加氢速度分别达到 3569 和 2102 mlH₂/min · mmolPd。其它四种烯烃的活性较低,它们的起始加氢速度在 558—210mlH₂/min · mmolPd 之间,而硝基苯却不进行反应。这一结果和前不久报道的聚 γ -(色氨酸基)丙基硅氧烷钯催化剂^[1]相比较,两种催化剂的侧链配体仅相差一个甘氨酸基,却造成对不同底物的加氢选择性的很大不同。前一种催化剂对不同底物的加氢活性大小顺

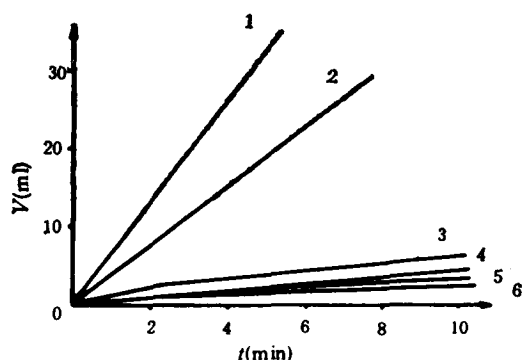


图 1 催化剂 III 对不同底物的加氢速率

1,丙烯腈; 2,苯乙烯; 3,环己烯; 4,癸烯-1; 5,丙烯酸; 6,丙烯醇

序是: 丙烯腈 > 苯乙烯 > 环己烯 > 癸烯-1 > 丙烯酸 > 丙烯醇; 后一种催化剂为: 丙烯酸 > 硝基苯 > 丙烯腈 > 苯乙烯 > 环己烯 > 癸烯-1。当然,这里不能排除不同溶剂(前者为 THF,后者为无水乙醇)的影响因素,但配体中增加的酰胺键有可能改变催化剂活性中心的配位环境,从而影响了不同底物的加氢速率。

4. 溶剂及反应温度的影响

其它条件相同, 催化剂 III 在不同溶剂中对丙烯腈的起始加氢速度(表 4) 说明, 催化剂 III 在四氢呋喃中活性最高, 在无水乙醇中次之, 在苯、异丙醇和环己烷中均无活性, 也就是说, 在不同实验溶剂中对这类催化剂加氢活性的影响差别很大, 在极性溶剂中的活性大于非极性溶剂, 唯独异丙醇的反常现象难以解释。

以无水乙醇作溶剂, 丙烯腈为底物, 不同温度对催化剂 III 加氢活性的影响结果(表 5) 指出, 在 20~60℃ 的实验范围内, 40℃ 时的催化加氢活性最高。

表 4 不同溶剂中催化剂 III 对丙烯腈的加氢活性

溶 剂	THF	无水乙醇	二氧六环	苯	异丙醇	环己烷
加氢活性						
起始加氢速度 ($\text{mlH}_2/\text{min} \cdot \text{mmolPd}$)	3569	2398	640	0	0	0

表 5 温度对催化剂活性的影响

温度(℃)	20	30	40	50	60
加氢活性					
起始加氢速度 ($\text{mlH}_2/\text{min} \cdot \text{mmolPd}$)	950	1401	2398	1502	1075

参 考 文 献

- [1] 刘基万、游江、王西新、孙聚堂, 高分子学报, 1990, 4, 492
- [2] 刘基万、游江、王西新, 离子交换与吸附, 1990, 6(4), 257
- [3] 游江、刘基万、雷霆, 高分子学术论文报告会预印集, 成都, 1989年 p. 559
- [4] 游江、刘基万、雷霆, 第二届全国络合催化学术讨论会论文摘要集, 大连, 1990年, C-24
- [5] Greenstein, J. P., Winitz, M., Chem. of the Amino Acids, Wiley, N. Y., 1961, 2, 821
- [6] Rogozhin, S. V., Davankov, V. A., Yamskov, I. A., Kabanov, V. P., Chem. Abstr., 1972, 77, 115180r

STUDY OF POLYSILOXANE WITH AMINO ACID SIDE CHAIN SUPPORTED CATALYSTS

VIII. THE SYNTHESIS, HYDROGENATION ACTIVITY AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF POLY- γ -(L-GLYCYLTRYPTOPHANE)- PROPYLSILOXANE PALLADIUM CATALYSTS

LIU Jiwan, YOU Jiang, CHEN Yichang

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan, Post code: 430072)

This paper is concerned with synthesis of poly- γ -(L-glycyltryptophane) propylsiloxane palladium catalysts in different N/Pd ratios and study on its hydrogenation activity for olefins and nitrobenzene. The structural characterization of the title catalysts indicates that the activity center may be complex compound composed of the —COOH of amino acid ligand and PdCl_2 . The hydrogenation activity of the title catalysts is very high for acrylonitrile and styrene, but inactive for nitrobenzene. Besides, the hydrogenation activity was influenced by solvent and reaction temperature.

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