

文章编号 :1007-649X(2000)01-0053-03

聚(4-乙烯吡啶)钯配合物的制备及催化作用研究

郝向丽¹, 申长雨¹, 徐慎刚², 谢 英¹

(1. 郑州工业大学数理力学系, 河南 郑州 450002; 2. 郑州大学材料科学与工程系, 河南 郑州 450052)

摘 要:以均聚的聚(4-乙烯吡啶)(P4VP)为载体制备了聚(4-乙烯吡啶)钯配合物催化剂,考察了聚(4-乙烯吡啶)与钯的摩尔比及碱量对催化剂活性的影响,证明它在常温常压下能够催化多种化合物,如硝基苯、对氯硝基苯、邻氯硝基苯等等。结果表明:P4VP与Pd的最佳摩尔配比为5:1,且在KOH浓度为0.3 mol/L时,以乙醇为溶剂时,催化活性最高,P4VP-Pd催化氢化芳香族硝基化合物的速度顺序为:硝基苯>供甲基取代硝基苯>吸电基取代硝基苯。这种催化剂的稳定性较好,长时间反应也能保持高活性。

关键词:聚(4-乙烯吡啶)钯;催化氢化;芳香族硝基化合物;活性;稳定性

中图分类号: O 643.32 **文献标识码:** A

高分子金属催化剂是功能高分子研究中的一个重要领域,它具有选择性强、活性高、可进行协同催化作用等优点,因此,在氢化、聚合、硅氢加成、一碳化学等方面都有一定的应用价值。文献报道的大分子配体催化剂有二氧化硅负载的聚(N-乙烯吡咯烷酮)钯配合物^[1]、高分子载持的铑催化剂^[2]、羊毛-钯配合物^[3]、氯乙基化纤维素-钯配合物^[4]等。但是,由于催化剂制备困难、成本较高等原因,所以至今还没有一种大规模工业化产品。本文制备了聚(4-乙烯吡啶)钯配合物,并就它对芳香族硝基化合物的催化行为进行了研究,发现聚(4-乙烯吡啶)钯对芳香族硝基化合物的氢化表现出较高的活性及选择性,催化稳定性也较好,为工业化生产奠定了良好的基础。

1 实验部分

1.1 主要原料

4-乙烯吡啶、偶氮二异丁腈(AIBN)、氯化钯、甲苯、甲醇、硼氢化钠、氢氧化钾、对氯硝基苯、硝基苯、邻氯硝基苯、对硝基苯甲醛、对硝基苯乙酮、对硝基苯甲醚、对硝基苯胺、苯甲醛、高纯氢、高纯氮,以上试剂均为分析纯级。

1.2 仪器

- (1) 分析天平: TG-328A 型;
- (2) 真空干燥箱: ZK-82A 型。

1.3 聚(4-乙烯吡啶)钯的制备

聚(4-乙烯吡啶)的制备:把10 ml 4-乙烯吡啶、60 mg AIBN、20 ml 甲苯加入50 ml 带支管烧瓶,在氮气保护下升温至70℃,聚合10 h,停止反应,加甲醇全部溶解后,把聚合物用蒸馏水沉淀析出,在室温下真空干燥5 h,然后在50℃下真空干燥5 h,得到浅黄色聚(4-乙烯吡啶),简称P4VP。

聚(4-乙烯吡啶)钯配合物的制备:称取一定量P4VP溶于乙醇,向溶液中加入计算量的PdCl₂乙醇溶液,有黄色絮状物生成,滴加完毕后,室温搅拌5 h,加入NaBH₄乙醇溶液,沉淀变为黑色,继续搅拌30 min,用乙醚沉淀后,真空干燥,研碎,即得黑色的P4VP-Pd配合物。

2 结果与讨论

2.1 最佳V_{py}/Pd摩尔比的确定

分别制备V_{py}/Pd = 2, 5, 10, 20的聚(4-乙烯吡啶)钯催化剂,在相同条件下测定它们催化氢化硝基苯时的起始吸氢速度,如图1所示。可以看出,V_{py}/Pd = 5:1时活性最高。这是因为在P4VP-Pd中,吡啶环密度较大,有一部分吡啶环由于分子链骨架的限制而未参与配位,故需要较多的聚(4-乙烯吡啶)与钯配合才能使催化活性最高。

2.2 碱量对P4VP-Pd催化活性的影响

为了比较KOH的量对P4VP-Pd催化活性的

收稿日期:1999-11-20;修订日期:1999-12-27

作者简介:郝向丽(1974-)女,河南省禹州市人,郑州工业大学助教,硕士研究生。

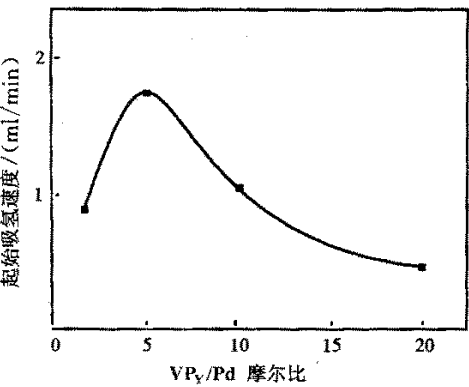


图 1 Vpy/Pd 摩尔比对 P4VP-Pd 活性的影响

影响,测定了 P4VP-Pd 在 KOH 浓度为 0.1,0.3,0.5,0.7 mol/L 时,催化氢化硝基苯的起始吸氢速度和每隔 20 min 时的吸氢量,如图 2,3 所示,可以看出,在 KOH 浓度为 0.3 mol/L 时活性最高.这可能是由于 P4VP-Pd 中 Vpy 含量较高,与钯原子结合较紧,需较高 OH⁻ 浓度才能使 P4VP-Pd 部分解离,以使配合的和未配合的钯达到一合适比例.

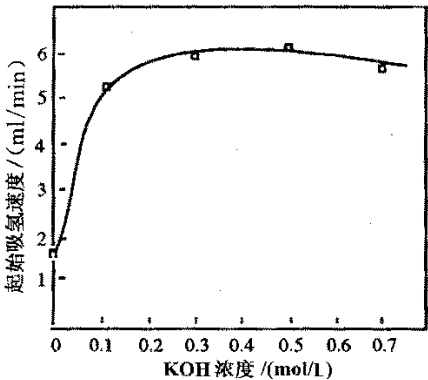


图 2 KOH 浓度对 P4VP-Pd 活性的影响

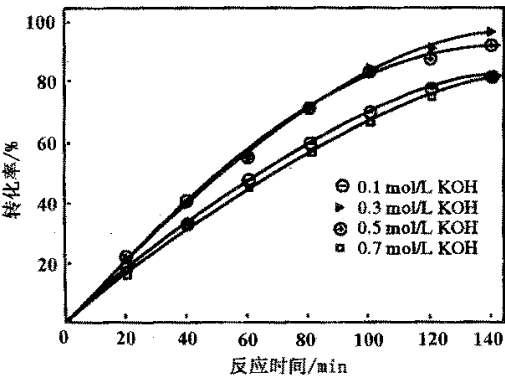


图 3 不同 KOH 浓度时 P4VP-Pd 活性比较

2.3 P4VP-Pd 对不同底物催化氢化行为的研究

在相同条件下,用 P4VP-Pd 催化氢化硝基苯、对氯硝基苯等 9 种不同类型化合物,观察到 P4VP-Pd 在反应体系中以颗粒状存在.当它催化

硝基苯时,体系开始为暗红色,最后变为无色,催化对硝基苯胺、对硝基苯甲醚时,反应开始时为淡红色,随着转化率升高变为淡蓝色,最后变为黄色,而催化对硝基苯甲醛、对硝基苯乙酮、苯甲醛时,生成了棕黑色糊状物,基本上不反应.反应的结果列于表 1.由表 1 可知,P4VP-Pd 可把硝基苯、对硝基苯胺、对硝基苯甲醚完全催化氢化为相应的胺类.氢化速度顺序为:硝基苯>对硝基苯甲醚>对硝基苯胺>对硝基苯甲醛、对硝基苯乙酮.即硝基苯>供电基取代硝基苯>吸电基取代硝基苯.

表 1 P4VP-Pd 对不同底物催化氢化结果比较

| 底物 | 起始吸氢速度/ (ml/min) | 产物 | 组成/% |
|--------|---------------------|--------|-------|
| 硝基苯 | 6.4 | 苯胺 | 100.0 |
| 对氯硝基苯 | 5.5 | 对氯苯胺 | 90.3 |
| 邻氯硝基苯 | 4.4 | 邻氯苯胺 | 38.9 |
| 对羟基硝基苯 | 1.2 | 对羟基苯胺 | 13.2 |
| 对硝基苯甲醛 | 0.7 | 对胺基苯甲醛 | 12.5 |
| 对硝基苯乙酮 | 0.4 | 对胺基苯乙酮 | 4.9 |
| 对硝基苯甲醚 | 4.5 | 对氨基苯胺 | 100.0 |
| 对硝基苯胺 | 4.0 | 对苯二胺 | 98.7 |
| 苯甲醛 | 0.6 | 苯甲醇 | 4.0 |

2.4 P4VP-Pd 催化稳定性研究

本实验采用以下方法来考察催化剂的稳定性:不进行催化剂分离,把底物分次加入反应体系,前一份加入的底物被完全转化后,再加入另一份底物,直至最终催化剂失活.在反应过程中,测定了底物的转化数与反应时间的关系.转化数的定义是:催化剂中 1 mol 钯原子所催化氢化的底物的摩尔数.而转化数与反应过程中的吸氢量存在对应关系.例如,1 mol 的钯原子催化转化了 1000 mol 的硝基苯,那么硝基苯的转化数就是 1000.吸氢量为 3000 mol,常温常压下合 67200 L.所以,可以以吸氢量对反应时间作图来考察 P4VP-Pd 的稳定性.

2.4.1 用硝基苯考察 P4VP-Pd 的稳定性

反应条件为 30℃,101.3 kPa H₂,15 ml 乙醇,0.02 mol Pd,10 mmol 的硝基苯,每一循环中对硝基苯的转化数为 500,以吸氢量对反应时间作图 4,每一条曲线对应一次循环.从图 4 可以看出:在 11.3 h 内硝基苯的转化数达到 2000,苯胺的浓度为 2.1 mol/L 后,反应速度明显下降.

2.4.2 用对硝基苯甲醚考察 P4VP-Pd 的稳定性

反应条件同 2.4.1 中所述,每一循环中对硝基苯甲醚转化数为 500,以吸氢量对反应时间作

图 5. 由图 5 可知, 在 12.4 h 内对硝基苯甲醚的转化数为 2000 后, 速度明显变慢. 比较图 4、5 可知, 反应速度都是在第 4 个循环, 即转化数为 2000 后, 开始变慢. 可见, 这种速度降低并不是由于催化剂自身的原因, 而是 -NH_2 浓度达到一定值 (2.1 mol/L) 后开始占据钯金属原子的活性中心, 降低了钯吸附底物的能力而使表现活性降低.

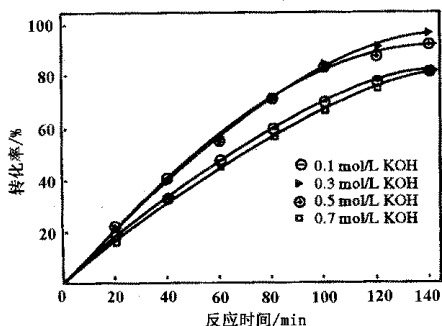


图 4 P4VP-Pd 催化硝基苯活性比较

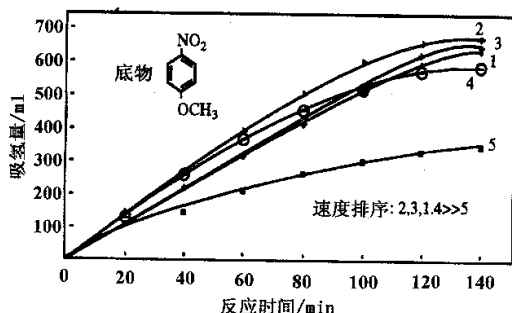


图 5 P4VP-Pd 催化对硝基苯甲醚活性比较

3 结论

(1) P4VP-Pd 的最佳配比为 $V_{pv}/Pd = 5:1$.

(2) P4VP-Pd 催化氢化硝基苯时, KOH 的浓度为 0.3 mol/L, 以乙醇为溶剂时活性最高.

(3) P4VP-Pd 催化氢化芳香族硝基化合物的速度顺序为: 硝基苯 > 供电基取代硝基苯 > 吸电基取代硝基苯.

(4) P4VP-Pd 催化氢化硝基苯时, 在 11.3 h 内转化数达到 2000, 催化氢化对硝基苯甲醚时可在 12.4 h 内转化数达到 2000, 表现出较好的催化稳定性.

参考文献:

- [1] ZHOU Yan-zhu, WANG Dian-xun, JIANG Ying-yan. Hydrogenation of aromatics catalyzed by a silica-supported poly- γ -diphenylphosphinopropylsiloxane-platinum complex[J]. J Mol Catal, 1983, 19(3): 277 - 283.
- [2] SELVARAJ P C, MAHADEVAN V. Polymer-supported palladium and rhodium species as hydrogenation catalysts [J]. J Polym Sci Part A—Polym Chem, 1997, 35(1): 105 - 122.
- [3] 宋诸平, 黄美玉, 江英彦. 羊毛负载钯铬络物的合成及其加氢催化作用[J]. 分子催化, 1994, 8(1): 8 - 13.
- [4] 张振权, 刘全应, 孙云鸿. 硝基化合物在钯/氰乙基化纤维素催化剂上的催化氢化[J]. 分子催化, 1990, 4(1): 60 - 67.

Preparation of Palladium Complexes with Poly (4-Vinylpyridine) and Its Catalytic Behavior for Hydrogenation

XI Xiang-li¹, SHEN Chang-yu¹, XU Shen-gang², XIE Ying¹

(1. Department of Mathematics, Physics & Mechanics, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China; 2. Department of Material Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: In this paper, palladium complexes with poly (4-vinylpyridine) were prepared, the influence of Vpy/Pd and alkali on its catalytic activity was examined. As a catalyst for hydrogenation of various substrates, such as nitrobenzene, P-chloronitrobenzene, O-chloronitrobenzene at normal temperature and under atmospheric pressure, P4VP-Pd complex shows high activity. The results show that the best ratio of P4VP/Pd was 5/1, and in 0.3 mol/L alkali and ethanol solvent P4VP-Pd exhibits highest activity. In addition, it is found that the hydrogenation rate is in the order of nitrobenzene > electron-donating group containing nitrobenzene > electron-withdrawing group containing nitrobenzene. The catalytic activity and stability for the catalyst prove to be good.

Key words: palladium complexes with P4VP; catalyst; hydrogenation; aromatic nitro compound; activity; stability