

专·论·与·综·述

有机高分子金属络合物催化剂 ——在加氢方面的应用

江 英 彦

(中国科学院化学研究所, 北京)

提要 论述了各种带有氮、氧、磷等配位基团的可溶性和不溶性高分子与铑、钯、铂等贵金属配位后对氢化反应的催化作用。一般说有机高分子-金属络合物催化剂比相应的低分子催化剂催化活性、稳定性和选择性都高。

关键词 高分子金属络合物、氢化作用

高分子催化剂, 是对化学反应具有催化作用的高分子。在生物体内所进行的化学反应, 几乎全部是酶催化的。酶是由各种氨基酸连结起来组成的高分子, 有的还含有金属离子(金属酶)。因此, 酶可以说是天然高分子催化剂。酶和一般的催化剂所不同的特点是在常温常压的温和条件下, 具有很高的活性和选择性。如果在化学工业生产上能够使用象酶那样的高活性和高选择性催化剂, 显然将大大节约能源和简化产物的分离操作。实际上, 在发酵工业上, 人们早就使用酶作为催化剂。但是, 酶是水溶性的, 不容易回收使用。因此, 其应用范围受到限制。为了克服这个缺点, 到了五十年代, 人们开始把酶用适当的方法变为不溶于水的所谓固定化酶的研究^[1]。固定化酶可以说是半合成高分子催化剂。

到了六十年代, 模拟酶的合成高分子催化剂的研究逐渐活跃起来。酶的催化作用与其具有光学活性的特殊高级结构以及在高分子链上的各种官能团之间的分子内协同效应有关。因此, 所谓模拟酶就是企图用合成方法来模拟酶的结构, 以获得高活性、高选择性的催化剂^[2]。

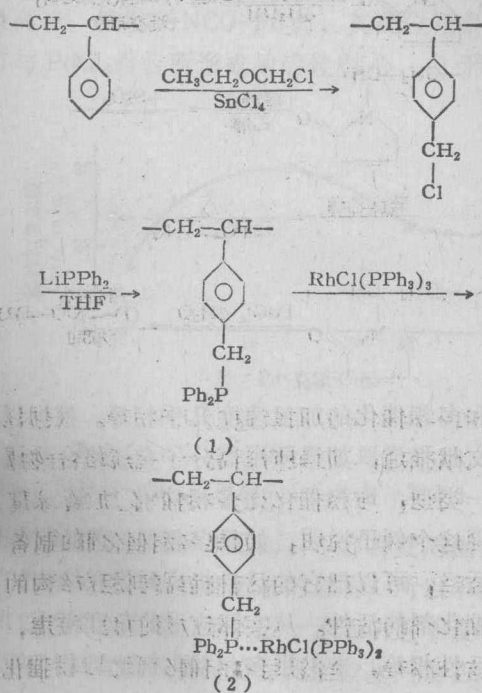
模拟金属酶的高分子催化剂, 叫做高分子

金属络合物催化剂。研究这一类催化剂还有一个原因。即从大约20年前迅速发展起来的可作为均相催化剂的有机金属络合物, 虽然活性和选择性较高, 但在空气中或受潮后容易失去活性, 对金属反应器有腐蚀性, 反应后从产物中分离和回收困难。为了克服这些缺点, 从六十年代末期开始, 在美国出现了把金属化合物络合在高分子配位体上的高分子金属络合物催化剂。这一类高分子催化剂的研究, 近十几年来非常活跃, 出现了对于各种反应不但具有很高的活性和选择性, 而且能够反复多次使用的稳定的催化剂^[3-6]。

高分子金属络合物催化剂, 按照其高分子配位体是属于有机高分子、有机硅高分子或无机高分子, 可分为有机高分子金属络合物催化剂、有机硅高分子金属络合物催化剂和无机高分子金属络合物催化剂三种。下面准备以作者等这几年来的工作为主介绍这三种高分子催化剂和上述半合成高分子催化剂, 固定化酶。首先介绍高分子配位体的主链, 主要由碳-碳键组成的有机高分子金属络合物催化剂^[7,8]。这种高分子催化剂是在国内外研究得最多的。下面按照其所应用的反应加以介绍。

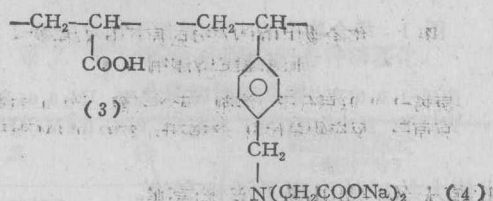
有机高分子金属络合物催化剂在加氢方面

的应用,研究得最多。Grubbs等^[9,10]将交联的聚苯乙烯颗粒进行部份氯甲基化,然后在四氢呋喃中与 LiPPh_2 作用,合成了含二苯基磷的聚苯乙烯(1)。然后与高活性均相烯烃加氢催化剂,低分子络合物 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (Wilkinson络合物),进行平衡化反应得到了含铑的络合物(2)。这个高分子络合物和 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 一样,可以在 25°C , H_2 0.1MPa的温和条件下催化烯烃加氢,并且反应机理也是相似的。所不同的是,低分子络合物溶液接触到空气就会失去活性,而且会腐蚀金属反应器,但是高分子络合物在空气中相当稳定,几乎没有腐蚀性,而且反应完



成后用过滤的方法可回收再使用。另一个特点是用高分子催化剂时,加氢速度受烯烃分子的形状和大小的影响较大,即底物(反应物)选择性高,但用低分子络合物时,选择性低。他们认为这是由于高分子催化剂的活性中心在高聚物颗粒的溶剂孔内部,反应物分子体积大的不容易进去的缘故。Bruner等^[11]使高分子配位体(1)与 $\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2$ 络合,合成了含钯的络合物,以作为还原多烯烃为单烯烃的选择加氢催化剂,并证明比低分子络合物,

$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{SnCl}_2$,活性高。后来Kaneda等^[12]使高分子配位体(1)与 PdCl_2 络合,得到的高分子催化剂在常温常压下能够使各种烯烃进行加氢,而且比上述Bruner等^[11]的催化剂活性高。相应的低分子络合物, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$,在常温常压下没有催化活性。Nakamura等^[13,14]使交联和没有交联的聚丙烯酸(3)分别与 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 作用,合成了含Rh的高分子络合物,应用于烯烃催化加氢时,交联的比不交联的活性低。但都比相应的低分子化合物, $\text{Rh}_2(\text{OCOCH}_3)_4$,催化活



性高得多。Nakamura等^[15]还将含亚胺乙酸钠的聚苯乙烯(4)与 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 作用,合成了含铑的高分子络合物,并证明在常温常压下对己烯-1的加氢催化活性比 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 高2倍左右。同样的高分子配位体(4)与氯化钌的络合物在常温常压下能够使共轭双键的二烯加氢变为单烯,选择性很高^[16]。

下面介绍作者等在这方面的这几年来工作。

(1) 聚丙烯腈-钯络合物

李永军等^[17]用过氧化苯甲酰作为引发剂,丁醇作为溶剂,使丙烯腈在二氧化硅表面进行聚合,得二氧化硅为载体的聚丙烯腈后,使它与 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作用得到了含钯高分子络合物(简称为P-CN-Pd)。这络合物在常温常压下对烯烃加氢具有催化活性。

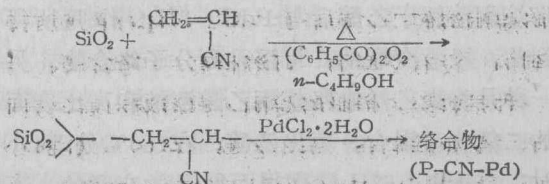
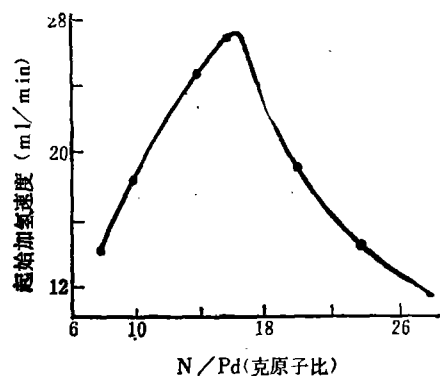


图1为用不同N/Pd克原子比的络合物催化庚烯-1的加氢的结果。可以看出,催化活性很明显地受到N/Pd克原子比的影响,在这个

表 1 用聚乙烯吡咯烷酮-钯络合物的
烯烃均相和多相催化加氢

烯 烃	起始加氢速度 (毫升/分)	
	均 相	多 相
庚烯-1	37.5	36.4
苯乙烯	33.3	32.0
环己烯	20.7	18.5
环辛烯	1.06	1.63

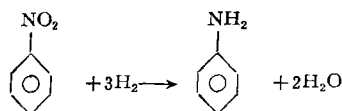
烯烃, 0.01克分子; 溶剂, 无水乙醇; Pd, 0.05毫克原子; N/Pd克原子比, 20; 反应物总体积, 25毫升; 25℃, 1大气压H₂。

图 1 络合物中的N/Pd克原子比对庚烯-1
加氢速度的影响

庚烯-1, 0.01克分子; 溶剂, 无水乙醇; Pd, 0.05毫克原子, 反应物总体积, 25毫升; 25℃, 0.1MPaH₂。

比值大约17处出现了活性高峰。

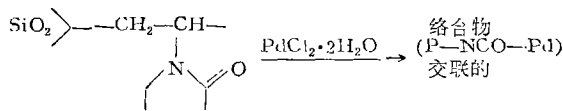
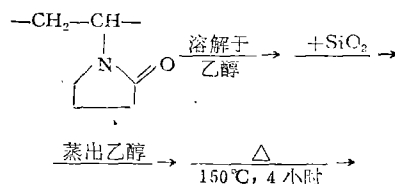
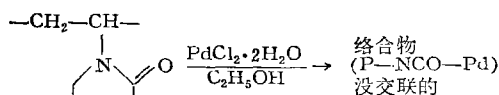
为了比较, 也制备了不用二氧化硅为载体的聚丙烯腈-钯络合物, 但催化活性低得多。这是用二氧化硅为载体增加了络合物的比表面的结果。另外, P-CN-Pd 还能够在常温常压下催化硝基苯的加氢, 以100%的收率得到苯胺, 活性和产物选择性都很高。Holy^[18]曾经报道,



一种高分子金属络合物, 含邻氨基苯甲酸盐基的聚苯乙烯-钯络合物在70℃, 800psig的反应条件下能够催化硝基苯的加氢, 但在常温常压下没有催化活性。

(2) 聚乙烯吡咯烷酮-钯络合物

李永军等^[19]制备了两种聚乙烯吡咯烷酮-钯络合物 (P-NCO-Pd)。一种是 将聚 乙烯 吡 咯 烷 酮 溶 解 于 乙 醇 后 与 PdCl₂·2H₂O 作用 所 得 到 的, 没 有 交 联 的, 可 溶 性 高 分 子 络 合 物。另 一 种 是 将 聚 乙 烯 吡 咯 烷 酮 乙 醇 溶 液 和 高 比 表 面 的 二 氧 化 硅 混 合, 蒸 出 乙 醇, 在 150℃ 处 理 4 小 时, 与 PdCl₂·2H₂O 作用 而 得 到 的 交 联 的, 不 溶 的 高 分 子 络 合 物。把 这 两 种 络 合 物 分 别 作 为 均 相 和 多 相 催 化 剂, 在 常 温 常 压 下 进 行 烯 烃 加 氢 的 结 果 如 表 1 所 示。从 表 上 可 以 看 出, 均 相



催化和多相催化的加氢速度几乎相等。根据以往的文献报道, 如果所用高分子金属络合物属于同一类型, 均相催化比多相催化加氢速度快。但这个例子说明, 如果多相催化剂的制备方法适当, 可以把它的活性提高到相应结构的均相催化剂的活性。从实际应用的角度考虑, 如果活性相等, 当然用多相催化剂比均相催化剂方便。

另外, 从表 1 还可以看出, 均相和多相高分子催化剂的底物选择性几乎相等, 这是出乎意料之外的。Grubbs 等^[9]曾经把高分子催化剂比相应低分子催化剂的底物选择性高的原因, 归结于高分子催化剂的活性中心在交联高聚物的溶剂孔里, 所以当底物通过溶剂孔时, 由于分子的大小和结构的不同而影响选择性。但这很难解释表 1 的实验结果。因为对于均相高分子催化剂来说不存在 Grubbs 等所提到的影响选择性的原因。那么均相和多相高分子催

剂选择性一样这个现象又怎么解释呢？李永军等认为，合成高分子催化剂和天然高分子催化剂“酶”一样，其高度的选择性可能与其高聚物的化学结构有关。

用于催化庚烯-1时的P-NCO-Pd的N/Pd克原子比与起始加氢速度的关系如图2所示。可以看出，和用P-CN-Pd催化时的情况（图1）不同，没有出现明显的活性高峰。作者等认为高分子催化剂的活性的高低与活性中心周围的微环境有关。例如与周围的含配位元素的官能团的相对数目有关。如果用P-CN-Pd作为催化剂时与氰基（—CN）的相对数目，即与N/Pd克原子比有关。在适当的比值出现活性高峰。但用P-NCO-Pd时，其配位元素N和O与PdCl₂络合所形成的活性中心，由于在体

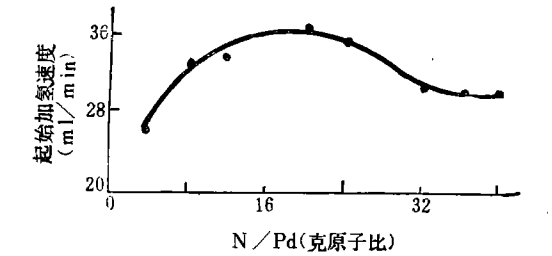
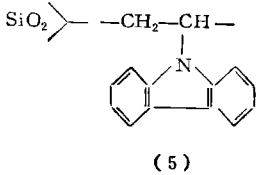


图 2 P-NCO-Pd的N/Pd克原子比与庚烯-1加氢速度的关系实验条件同表1

积较大的吡咯烷酮基里面，不容易受周围的没有参加配位的吡咯烷酮基的影响，所以不出现明显的活性高峰。为了进一步证明这个设想，制备了具有体积更大的含氮配位基的聚乙烯吡唑（5）的钯络合物，实验证明也没有出现明显的活性高峰，而且曲线更平缓，结果示于图3。



P-NCO-Pd也可用于各种硝基化合物的氢化还原^[20]，见表2。可以看出，硝基苯胺的氢化速度，很明显地受取代基的位置的影响。

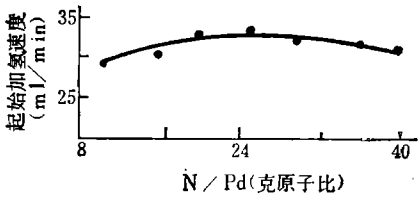


图 3 聚乙烯吡唑-钯络合物中的N/Pd克原子比对庚烯-1加氢速度的影响实验条件同表1

表 2 用P-NCO-Pd催化的各种硝基化合物加氢的速度

底 物	起始加氢速度 (毫升/分)
硝基苯	35.4
对硝基苯胺	50.0
间硝基苯胺	30.0
邻硝基苯胺	9.7
邻硝基甲苯	26.1
邻硝基苯酚	32.9
间二硝基苯	40.2
硝基甲烷	0
硝基乙烷	0

底物，0.005克分子其它条件同表1。

氢化速度按照 o < m < p 的顺序增大。看来有立体效应。芳香族硝基化合物的取代基的种类对氢化速度也有影响。氢化速度按照—NH₂ < —CH₃ < —OH的顺序增大。这种高分子络合物对脂肪族硝基化合物如硝基甲烷和硝基乙烷没有催化活性。

P-NCO-Pd虽然对于硝基苯氢化具有很高的催化活性和产物选择性，在短时间内能够以100%的收率得到苯胺。但在反复使用过程，催化活性会逐渐下降，如果加入少量醋酸可提高稳定性，反复使用几次催化活性几乎不下降（见图4）。这可能是氢化产物，苯胺，对钯有配位能力，使催化活性下降，加入醋酸中和苯胺起了稳定作用的结果。

王殿勋等^[21]用X射线光电子能谱研究P-NCO-Pd的结构证明，高分子配位体通过其N

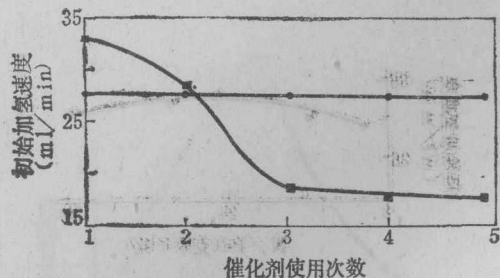


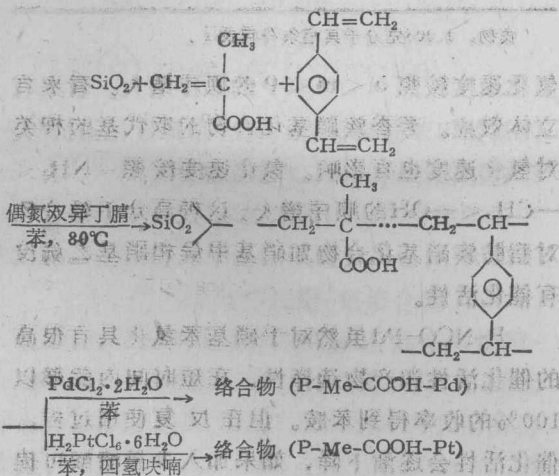
图 4 P-NCO-Pd在硝基苯氢化过程中的稳定性

●, 加0.8毫升醋酸; ■, 没加醋酸其它条件同表 2

表 3 P-NCO-Pd的X射线光电子能谱测试结果 (eV)

	P-NCO-Pd	失活 P-NCO-Pd	P-NCO	PdCl ₂	pd片
Pd _{3d5/2}	336.8	335.7		338.3	335.5
N _{1s}	400.4	399.6	399.5		
Cl _{2p}	198.7			199.1	
Si _{2p}	103.7	103.6	103.6		
O _{1s}	533.1	532.6	532.5		

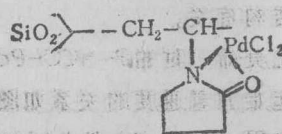
按照下列方法合成了二氧化硅为载体的聚甲基丙烯酸-钯络合物 (P-Me-COOH-Pd) 和聚甲基丙烯酸-铂络合物 (P-Me-COOH-Pt)⁽²²⁾:



P-Me-COOH-Pd和上述P-NCO-Pd一样对烯烃加氢和芳香族硝基化合物的氢化, 在常温常压下具有催化活性, 所不同的是对脂肪族硝基化合物, 如硝基甲烷和硝基乙烷的氢化也有催化活性。

用P-Me-COOH-Pd催化硝基苯氢化时的

原子和O原子与PdCl₂的Pd原子配位形成络合物。当催化剂失去活性时, 发生解络合, PdCl₂



被还原成零价Pd。测试数据如表 3 所示。

(3) 聚甲基丙烯酸-钯和聚甲基丙烯酸铂络合物

溶剂效应如表 4 所示。对金属离子具有适当的配位能力或带有极性的醇类、丙酮、醋酸乙酯、二甲基甲酰胺是比较合适的溶剂。其中甲醇效果最好。用四氯化碳或二甲基亚砜时, 反应不进行。这可能是四氯化碳为非极性溶剂, 二甲基亚砜对金属离子的配位能力太大的原故。

表 4 溶剂对P-Me-COOH-Pd催化的硝基苯氢化的速度的影响

溶 剂	起始加氢速度 (毫升/分)	溶 剂	起始加氢速度 (毫升/分)
甲 醇	46.1	二甲基甲酰胺	21.2
无水乙醇	28.6	正 丁 胺	11.2
95%乙醇	26.9	醋 酸	15.7
异 丙 醇	25.4	四氯化碳	0
丙 酮	22.5	二甲基亚砜	0
醋酸乙酯	18.9		

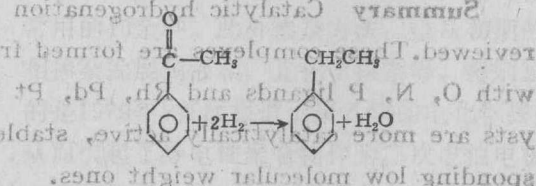
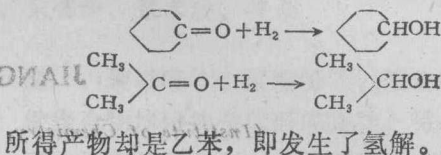
Pd, 0.05毫克原子; COOH/Pd, 10; 底物, 0.005克分子; 反应物总体积, 25毫升; 30℃, 1大气压H₂。

为了比较P-Me-COOH-Pd和 P-NCO-Pd在硝基苯氢化过程中的稳定性, 增加了硝基苯的用量, 测定了反应时间与转化数(Turnover Numbers, 所转化的硝基苯分子数/1个Pd原

子)的关系,见图5。可以看出,用P-Me-COOH-Pd,转化数达到2,000,还保持原来的氢化速度,但用P-NCO-Pd,转化数只达到

出,用P-Me-COOH-Pt时,开始反应速度较低,可能有诱导期,反应加快后一直到转化数超过2,000,反应速度基本上保持不变。但用P-NCO-Pd时,转化数不到1,000以前,反应速度已开始明显地减低。可见,前者比后者稳定性高。

P-Me-COOH-Pt还有一个特点,即在常温常压下能够催化脂肪族酮的加氢。例如将环己酮和丙酮催化加氢,分别转化为环己醇和异丙醇。但对于芳香族酮,如苯乙酮的催化加氢,



参 考 文 献

- [1] 轻部征夫、铃木周一, 高分子, 1983, 32, 871.
- [2] 江英彦, 自然杂志, 1983, 6, 691.
- [3] 江英彦, 化学试剂, 1980, No. 3, 129.
- [4] 江英彦, 有机化学, 1980, No. 3, 25.
- [5] Y. Z. Li (李永军), Y. Z. Zhou (周砚殊), L. Z. Wang (王玲治), Y. Y. Jiang (江英彦), *Fundamental Research in Organometallic Chemistry*, New York, Beijing, 1980, 77.
- [6] 平井英史, 户嶋直树, 高分子催化触媒, 学会出版センター, 东京, 1982.
- [7] M. Y. Huang (黄美玉), Z. H. Chen (陈宗翰), S. B. Fang (方世壁), S. Y. Yang (杨士勇), X. Mo (莫欣), Y. Y. Jiang (江英彦), *Preprints of the 3rd Japan-China Symposium on Radical Polymerization*, Osaka, Japan, 1984, 46.
- [8] Y. Y. Jiang (江英彦), *Polymer Preprints*, Japan, 1985, 34(1), 49.
- [9] Grubbs, R. H., Kroll, L. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 3062.
- [10] Grubbs, R. H., Kroll, L. C., Sweet, E. M., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1973, A7, 1047.
- [11] Bruner, H., Bailar Jr., J. C., *Inorg. Chem.*, 1973, 12, 1465.
- [12] Kaneda, K., Terasawa, M., Imanaka, T., Teranishi, S., *Chem. Lett.*, 1975, 1095.
- [13] Nakamura, Y., Hirai, H., *Chem. Lett.*, 1974, 645.

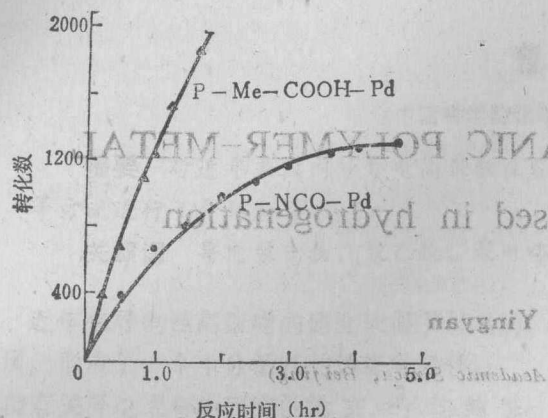


图5 用P-Me-COOH-Pd和P-NCO-Pd催化硝基苯氢化时的反应时间与转化数的关系
Pd, 0.02毫克原子, COOH/Pd, 10; N/Pd, 18; 硝基苯, 0.05克分子, 其它条件同表4

几百,反应就逐渐减慢。说明P-Me-COOH-Pd比P-NCO-Pd的活性和稳定性都高。

图6为P-Me-COOH-Pt和P-NCO-Pd在庚烯-1加氢过程中的稳定性的比较。可以看

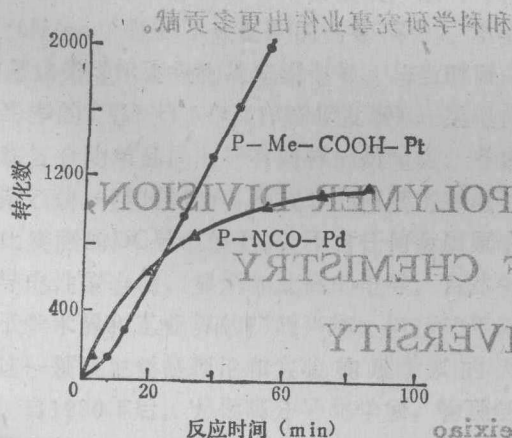


图6 用P-Me-COOH-Pt和P-NCO-Pd催化庚烯-1加氢时的反应时间与转化数的关系
Pt, 0.02毫克原子; COOH/Pt, 10; 庚烯-1, 0.05克分子, 其它条件同图3

- [14] *ibid.*, 1974, 809.
 [15] *ibid.*, 1975, 823.
 [16] *ibid.*, 1976, 165.
 [17] 李永军, 江英彦, 催化学报, 1981, 2, 42.
 [18] Holy, N. L., *J. Org. Chem.* 1979, 44, 239.
 [19] 李永军, 江英彦, 催化学报, 1981, 2, 146.
 [20] Y. Z. Li (李永军), Y. Y. Jiang (江英彦), *J. Mol. Catal.*, 1983, 19, 277.
 [21] 王殿勋, 李永军, 江英彦, 催化学报, 1982, 3, 78.
 [22] X. Y. Guo (郭湘瑶), H. Z. Zong (宗惠娟), Y. J. Li (李永军), Y. Y. Jiang (江英彦), *Machomol. Chem., Rapid Commun.*, 1984, 5, 507.

CATALYSTS OF ORGANIC POLYMER-METAL COMPLEXES—Used in hydrogenation

JIANG Yingyan

(Institute of Chemistry, Academic Sinica, Beijing)

Summary Catalytic hydrogenation with organic polymer-metal complexes is reviewed. These complexes are formed from soluble or insoluble organic polymers with O, N, P ligands and Rh, Pd, Pt metallic atoms. In general, polymeric catalysts are more catalytically active, stable and selective as compared to the corresponding low molecular weight ones.

Key words Polymer-metal complex, hydrogenation

(上接第62页)

不同的岗位努力工作, 为发展我国的教育事业 和科学研究事业作出更大贡献。

AN INTRODUCTION TO POLYMER DIVISION, DEPARTMENT OF CHEMISTRY PEKING UNIVERSITY

CAO Weixiao

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

Summary Historical development and present feature of the polymer teaching and research section, Peking University, is briefly surveyed.