

专·论·与·综·述

高分子金属催化剂的合成 及性能研究

李彦锋

(兰州大学化学系, 兰州)

提要 络合及键合型高分子金属催化剂是高分子催化剂的重要研究方向之一, 具有独特的催化效应及一定的应用前景。本文综述讨论了它们的合成设计和性能研究的进展。

关键词 高分子金属催化剂、高分子金属络合物、催化反应

低分子均相金属催化剂络合或键合于高分子配体之上, 便得到高分子金属催化剂。由于“高分子效应”^[1]所致, 高分子金属催化剂的稳定性高, 腐蚀性小, 有着较好的催化活性及选择性, 并可在一定程度上模拟或显示酶催化的某些特征。同时, 高分子金属催化剂易从反应体系中分离, 有利于产物的纯化及催化剂的回收再用, 其钯、铂、铑等贵金属催化剂的回收再用有着重要意义。故自Haag等^[2]六十年代末合成高分子金属催化剂以来, 这一研究领域得到了长足的发展, 取得了一批有意义的研究成果^[3~5]。

一、高分子金属催化剂的 合成

高分子金属催化剂的合成, 须考虑高分子配体的结构效应与均相金属催化剂的催化性能两个方面。人们对后者较为熟悉, 故高分子配体的合成设计成为重点研究内容。高分子配体由高分子骨架(载体)和配位基组成。广而言之, 凡能接上配位基的高分子均

有可能成为其载体。但因聚苯乙烯(PS)中芳环易于功能化接上各种配位基^[6]及共轭 π 电子亦有配位功能, 也由于PS制备简便和性能良好, 为理想及常用载体之一。聚硅氧烷(硅胶、 SiL-OH 或 SiO_2)因比表面大、化学和热稳定性好也广泛用于高分子金属催化剂的合成。配位基为含P、N、O、S等元素的有机基团或不饱和 π 键, 特点是含有富电子或具有空轨道。均相金属催化剂为金属化合物与金属络合物。高分子金属催化剂相应地则有: 高分子-金属化合物催化剂、高分子-单金属络合物催化剂、高分子-金属簇络合物催化剂、高分子-双金属络合物催化剂等。

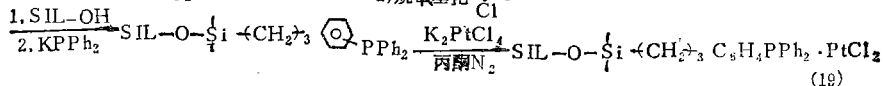
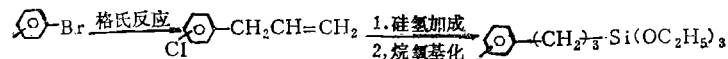
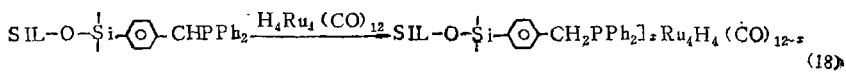
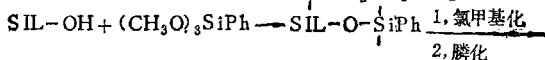
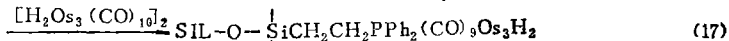
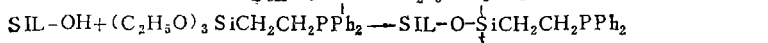
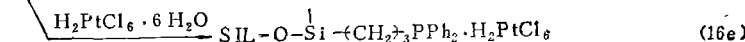
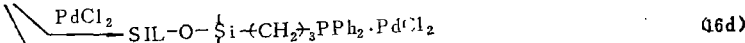
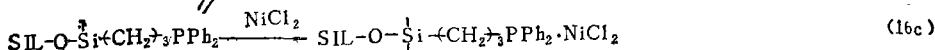
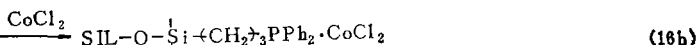
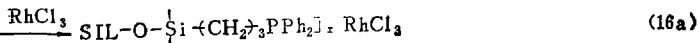
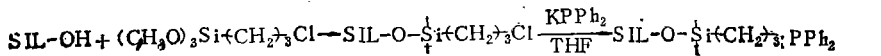
1. 膦配位高分子金属催化剂

膦配位高分子金属催化剂应用较广, 颇受重视。氯甲基化PS和卤化PS与膦化物作用^[7~12], 或PS经傅氏反应^[13]即可制得膦化PS配体, 通过膦化PS与均相金属催化剂作用, 得PS系高分子金属催化剂^[7~16]。显然, 大孔型交联状细粒度PS是较好的载体。另外, 聚氯乙烯、1, 4-和1, 2-聚丁

HOTs为对甲基苯磺酸，是个很好的离去基团，催化剂(15)的合成，既考虑配体的立体效应，也通过共聚来改变其空间效应，又有合成技巧，颇具启迪性。

磷化聚硅氧烷金属络合物是另一类重要

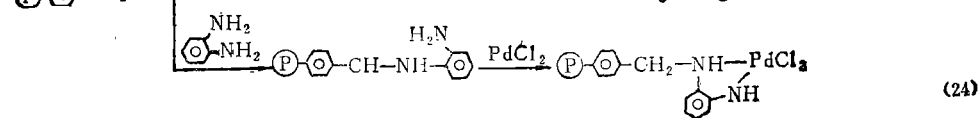
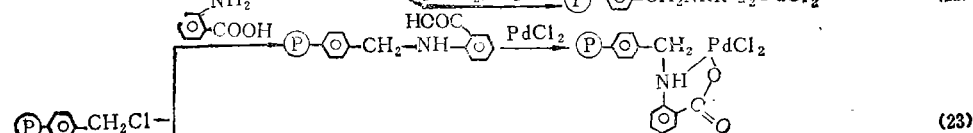
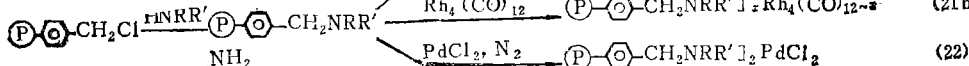
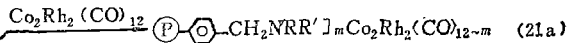
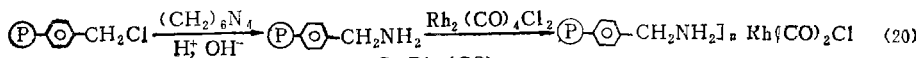
的高分子金属催化剂，其合成路线为^[14,20-24]：亦可先制成磷配位有机硅金属络合物后再与SIL—OH作用，以增加高分子金属催化剂中金属元素的含量^[20]。

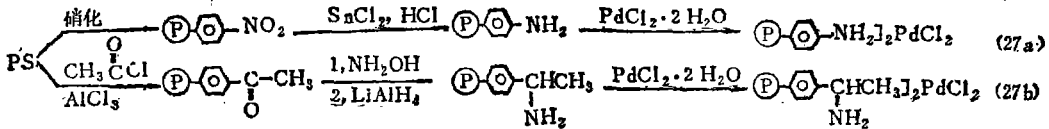
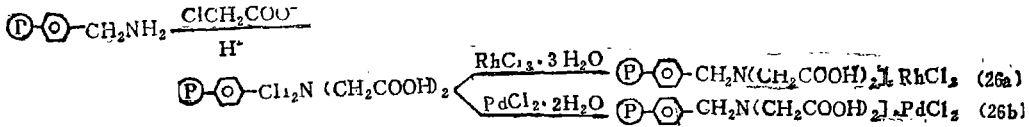
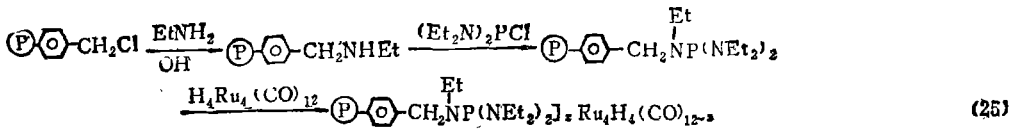


2. 氮配位高分子金属催化剂

含氮高分子配体制备较为简便，毒性小且不易因氧化而致使高分子金属催化剂中金属原子脱落，引起人们的普遍重视^[25]。由

于含氮配位基的多样性，且氮、氧又会在同一个配位基中存在，故氮配位高分子金属催化剂种类繁多，内容十分丰富。PS系氮配位高分子金属催化剂的合成如下^[14,26-30]：

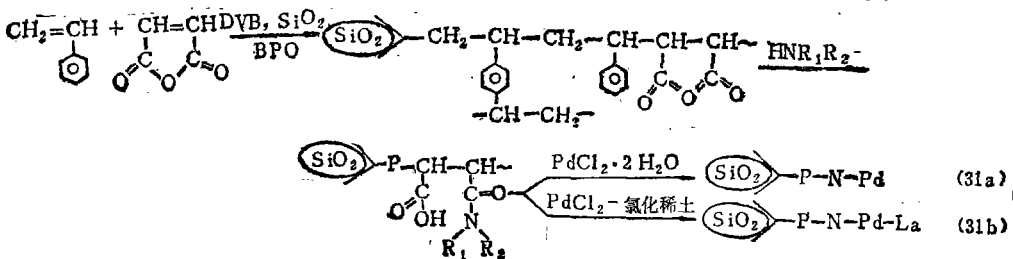
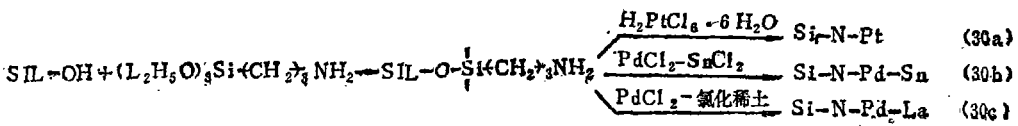
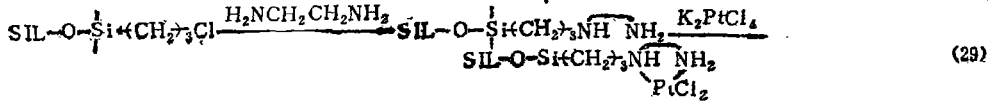
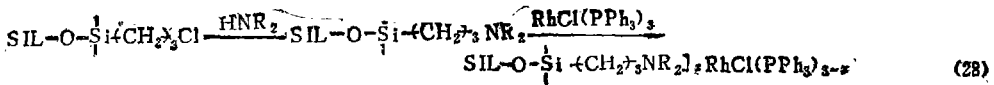




由配位基——NRR'中R与R'的相互交换, 可得多种PS系氮配位高分子金属催化剂^[27]。催化剂(23)、(25)和(26)中氮氧原子的协同配位效应。催化剂(21a)中异核金属簇络合体所反映的双金属催化作用, 则是

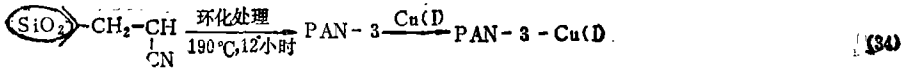
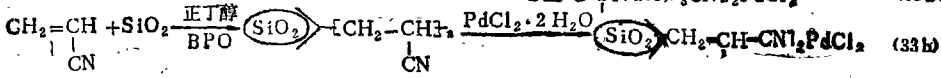
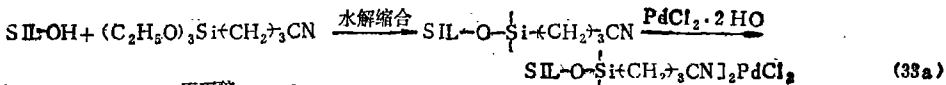
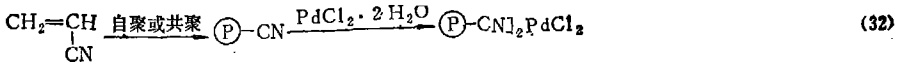
高分子金属催化剂合成设计的重要思想方法, 也是高分子金属催化剂研究的新动向。

由催化剂(16)类似的方法, 可合成各种聚硅氧烷系氮配位高分子金属催化剂^[30~36]。



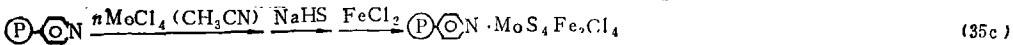
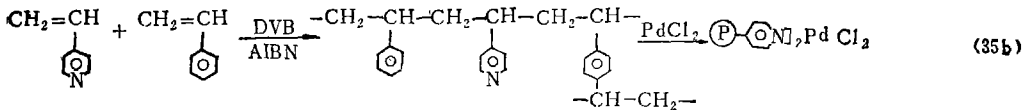
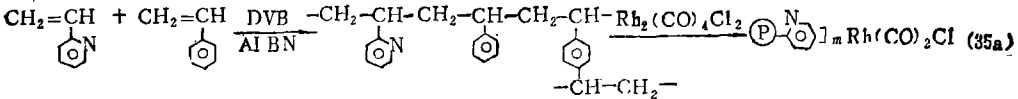
催化剂(31)中硅胶只起机械支持作用, 而由R₁和R₂的相互交换, 可以得到多种硅胶担载型酰胺配位类高分子金属催化剂^[30, 35]。

氰基也是一种较好的含氮配位基, 氰基配位高分子金属催化剂的合成成为:

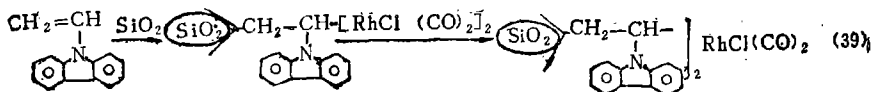
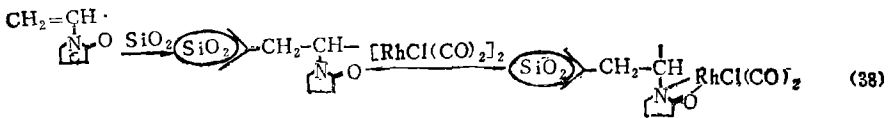
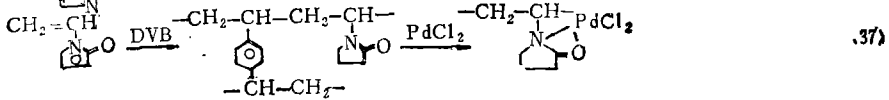
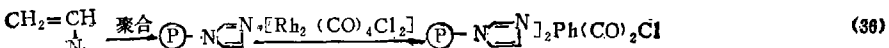


乙烯基氮杂环类单体经自聚、共聚或硅金属催化剂^[27, 32, 38, 41~44]担载聚合后，可以制成下述氮配位高分子

催化剂^[27, 37, 39, 41~44]：

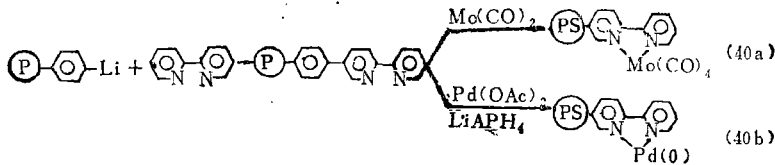


催化剂 (35~39) 中，除了氮的配位效应外，其环的位阻效应及 π 电子的协同效应对应的催化性能是有影响的。亦可将杂环化合物键合于PS之上，合成PS系氮杂环配位的高分子金属催化剂^[27, 45]：



PS键合型卟啉环钴络合物^[46]及酞花青环钴络合物^[47]也已制成,这种大环结构的配体中,不仅多个氮原子配位,而且高度离域的π电子亦有利于催化活性的改善。而利用吡咯、乙二醛和过渡金属氯化物在硅胶存在

下反应,可更为简便地合成硅胶担载型多聚金属卟啉催化剂^[48]。在SiO₂存在下,由NH₃与AlCl₃、TiCl₃作用,可得硅胶担载型聚铝氨烷、聚钛氨烷以及相应的氮配位无机高分子金属催化剂^[49];

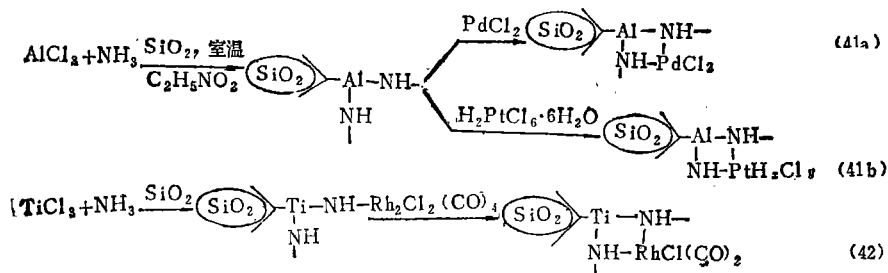


耐温性能好及配位元素氮含量高是这类无机高分子金属催化剂的特点,由于Al、Ti元素的协同效应,使其具有一定的优点,应当给予重视。但也应注意该类催化剂对酸碱和水

等的稳定性问题。

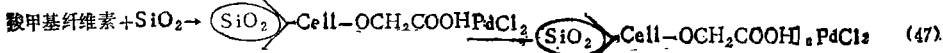
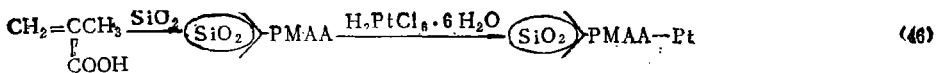
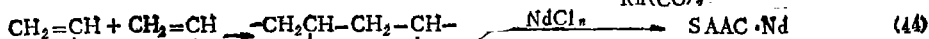
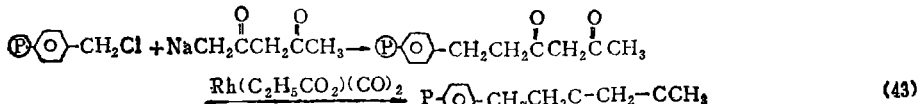
3. 氧、硫和砷配位高分子金属催化剂

氧配位主要是羧基配位,其相应的高分子金属催化剂合成如下^[8,20,50-55];

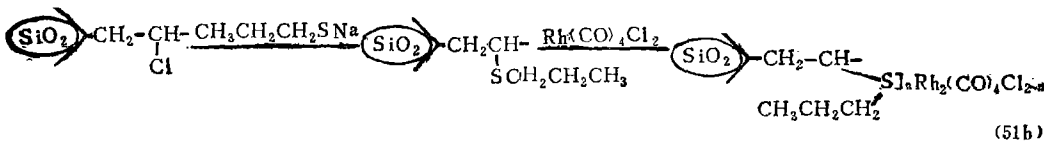
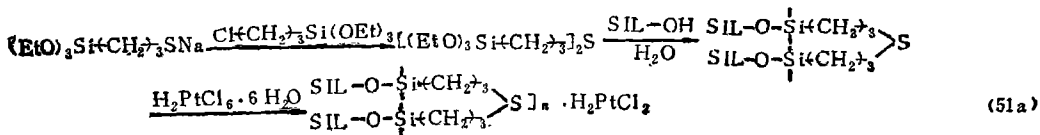
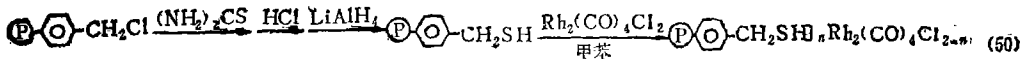
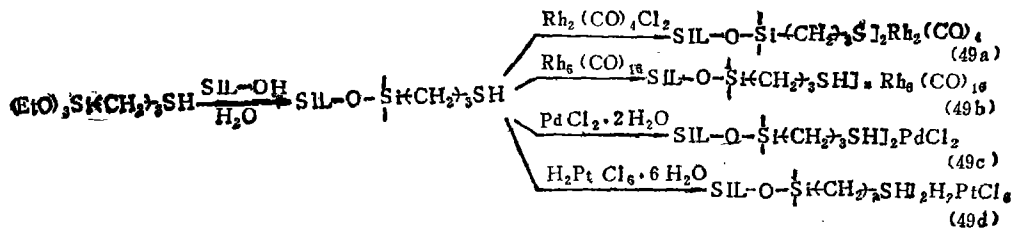


催化剂(48)的配体,为共轭不饱和大π键体系,具有半导体特性,有利于催化活性的提高。

硫是以巯基及硫醚基形式参与配位的,其特点是对铂族元素有很强的配位能力,硫配位高分子金属催化剂的合成成为^[56-59];

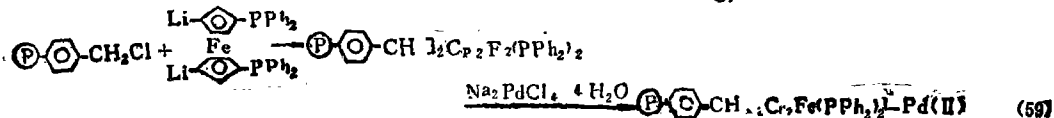
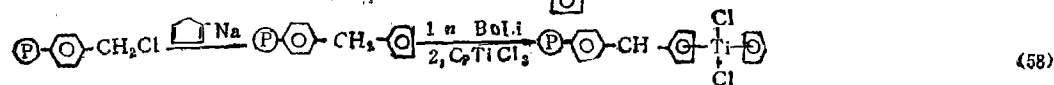
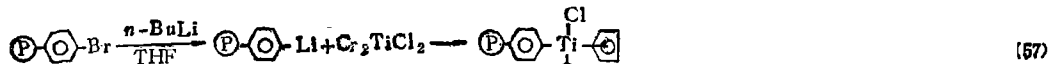
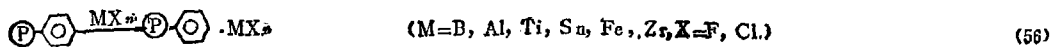
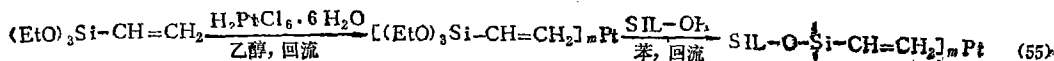
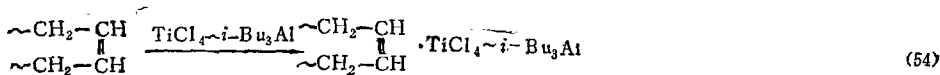
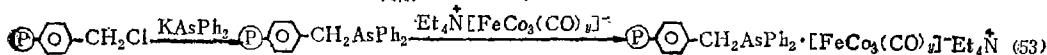
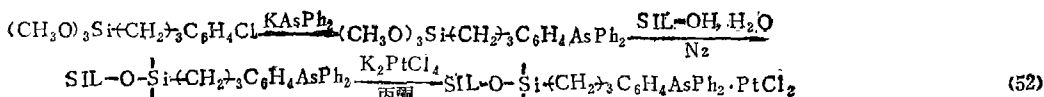


由于砷对过渡元素具有特殊的螯合配位能力，故近来也用于高分子金属催化剂的合成^[21b,60]；



4. 不饱和π键配位的高分子金属催化剂
这类高分子金属催化剂数量较少，但具有一定的特殊性，故仍应给予足够的重视。

配位π键有非共轭π键与共轭π键两种，其相应的高分子金属催化剂的合成如下^[61-69]：



二、高分子金属催化剂的应用

高分子金属催化剂有着广泛的应用范围^[3~5], 现结合反应类型简述如下:

氢化催化 高分子金属催化剂在氢化催化方面的研究最多^[5,70]。催化剂(5)用于烯烃的催化氢化时, 比 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 的稳定性、选择性均高^[7]。催化剂(2a)是常温常压下烯烃加氢的高活性催化剂, 而相同条件下 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 则无催化活性^[10]。催化剂(26b)可在常温常压下将共轭双烯选择性地变为单烯烃^[28]。催化剂(27)和(31)可催化硝基苯氢化为芳胺^[30]。催化剂(6)、(16d)~(16e)、(20)、(23)~(25)、(30b)、(32)、(33)、(35b)、(37)~(42)、(46)~(48)、(58)和(59)都具有良好的氢化催化性能。

异构化反应 催化剂(11)和(17)可在常温常压下将 α -烯烃催化异构化为中间烯烃, 炔烃也具有类似的结果^[12]。催化剂(6)和(18)在一定条件下也显示异构化催化作用^[14]。

缩合反应 催化剂(56)可用于醛酮的酯化、缩醛、缩酮及付氏反应等有机合成的催化^[63,64]。

醛化和酰化反应 与氢化反应一样, 醛化反应是高分子金属催化剂的又一重要应用场合。正/异比与醛醇收率是醛化反应的重要指标。在一定条件下, $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 催化 α -烯烃醛化时, n/i 为3.3, 而催化剂(8)可使 n/i 达12.1^[9]。催化剂(4)催化二异丁烯醛化时, 转化率达96%, 且100%地生成醛^[27]。催化剂(2a)可催化乙炔的酰化反应, 其丙酸乙酯的收率接近90%^[14b]。催化剂(9)~(13)、(49a)和(49b)等均有良好的醛化催化活性。

不对称合成 催化剂(14)在60℃和一定压力下, 催化苯乙烯醛化时, i/n 为0.5左右, R -(-)氢化阿托醛的光学产率达70%

以上^[18]。催化剂(15)在常温常压下催化 α -乙酰氨基烯酸的氢化时, 光学产率达52~86%地得到 (R) - N -乙酰基氨基酸^[17,18]。

硅氢加成 催化剂(5)可使三乙氧基硅烷与1-己烯的加成收率达90%以上^[71]。催化剂(49d)还可在常温常压下催化乙炔与三乙氧基硅烷的加成反应^[49]。催化剂(19)、(29)、(30a)和(52)均可用于硅氢加成反应的催化。

固氮反应 催化剂(35c)对固氮模型物乙炔催化还原为乙烯的初速度为1.3(毫摩/摩分), 且稳定^[42]。催化剂(48)与 $\text{KBH}_4 \sim \text{H}_2\text{O}$ 体系可将乙炔、乙腈催化氢化为烷烃和少量烯烃^[53]。催化剂(57)在一定条件下催化 $\text{N}_2 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{NH}_3$, 转化数为1.5摩氨/克铁^[68]。

氧化反应 卟啉钴和酞花青钴高分子金属催化剂可氧化硫醇而除去汽油的异味^[46,47]。催化剂(16e)和(41b)可在常温常压下将甲醇氧化为甲醛^[5,49]。催化剂(34)可用于异丙苯和乙苯的氧化催化^[40]。

聚合反应 催化剂(54)用于乙丙橡胶的催化聚合, 效率为3910[克产物/克 $\text{TiCl}_4 \cdot$ 小时]^[61]。催化剂(44)与 $\text{RCl}-i\text{-Bu}_3\text{Al}_3$ 体系用于丁二烯定向聚合时, 催化效率达170[公斤PB/克Nd·小时], 顺-1, 4-PB含量>98%, 且催化异戊二烯聚合时, 顺-1, 4-含量在95%左右^[51]。总之, 聚合反应也将是高分子金属催化剂的重要应用场合^[25]。

综上所述, 可知高分子金属催化剂在合成与应用方面的研究已有相当深度与广度, 其催化机理和动力学的研究也很活跃。国内的研究工作起步虽晚些, 但进展较快, 已达到较高的研究水平。然而, 工业化应用技术的研究应当引起足够的重视, 这是科研成果能否转化为生产力的关键所在。而科研部门与工业技术部门的通力合作, 对于高分子金属催化剂的开发研究是非常重要的。

参 考 文 献

- [1] 平井英史, 高分子(日), 1977, 26(4), 266.
- [2] Haag, W. O. et al., *Belgian Patent*, 1969, 686.
- [3] Mechalaka, Z. M. et al., *CHEMTECH*, 1975, 5(2), 117.
- [4] Grubbs, R. H., *CHEMTECH*, 1977, 7(8) 512.
- [5] 江英彦, 自然杂志, 1983, 6(9), 691.
- [6] 土田英俊著, 徐伯馨等译, 《高分子科学》, 人民教育出版社, 北京, 1981, 174.
- [7] Grubbs, R. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93(12), 3062.
- [8] Allum, K. G. et al., *J. Organometal. Chem.*, 1975, 87(2), 189.
- [9] Pittman, Jr. C. U. et al., a, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97(7), 1742, 1749; 1976, 98(17), 5402. b, *J. Org. Chem.*, 1978, 43(4), 640; 43(26), 4929.
- [10] Kaneda, K. et al., *Chemistry Letters*, 1975, 1005.
- [11] 赵长义等, 兰州大学学报(自然科学版), 1982, 18(2), 121.
- [12] Freeman, M. B. et al., *J. Catal.*, 1982, 73(1), 82.
- [13] 罗玉忠等, 催化学报, 1984, 5(4), 347.
- [14] 何炳林等, a, 应用化学, 1985, 2(4), 31; b, 第四届离子交换与吸附科学技术讨论会(预印集), 天津, 1988, 316; 324; 331.
- [15] 潘才元等, 特殊性能高分子学术论文报告会(预印集), 桂林, 1984, 249.
- [16] 李平生等, 特殊性能高分子学术论文报告会(预印集), 桂林, 1984, 261.
- [17] Takaishi, N. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98(17), 5400; 1978, 100(1), 264.
- [18] Stille, J. K. et al., *J. Mol. Catal.*, 1983, 21, 203.
- [19] Masuda, T. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100(1), 268.
- [20] Allum, K. G. et al., a, *J. Organomet. Chem.*, 1975, 87(2), 203. b, *ibid.*, 1976, 107(3), 393. c, *J. Catal.*, 1976, 43, 331.
- [21] 陈远荫等, a, 武汉大学学报(自然科学版), 1982, (1), 41; (2), 42; (3), 29; b, Xian Int. Symposium on Functional and Fine Polymers (Preprints), Xian, China, 1988, 106.
- [22] Kochloefl, K. et al., *J. C. S. Chem. Comm.*, 1977, (15), 510.
- [23] 周砚珠, 江英彦, 催化学报, 1981, 2(3), 233.
- [24] 周砚珠等, 化学试剂, 1985, 7(4), 187.
- [25] Holy, N. L., *CHEMTECH*, 1980, 10(6), 366.
- [26] Kitamura, T. et al., *Chemistry Letters*, 1975, 203.
- [27] 何炳林等, a, 催化学报, 1985, 6(2), 168; 6(3), 296; b, 中国科学, 1985, (3), 201; 1986, (6), 539; c, 精细高分子化学学术论文报告会(预印集), 广州, 1986, 171.
- [28] Nakamura, Y. et al., *Chemistry Letters*, 1975, 823; 1976, 165.
- [29] Holy, N. L., a, *J. C. S. Chem. Commun.*, 1978, (23), 1074. b, *J. Org. Chem.*, 1979, 44(2), 239.
- [30] 马俊山等, 黑龙江大学自然科学学报, 1984, (2), 64.
- [31] Marciniak, B. et al., *J. Mol. Catal.*, 1981, 12, 221.
- [32] 李永军, 江英彦, 高分子通讯, 1979, (2), 97.
- [33] 王玲滔, 江英彦, 催化学报, 1981, 2(3), 236.
- [34] Fei Zhen-dong, et al., Xian Int. Symposium on Functional and Fine Polym. (Preprints), Xian, China, 1988, 229.
- [35] 何纪纲等, 精细高分子化学学术论文报告会(预印集), 广州, 1986, 163.
- [36] 游江等, 全国高分子学术论文报告会(预印集), 武汉, 1987, 385, 387.
- [37] 刘汉范, 催化学报, 1982, 3(2), 315.
- [38] 周砚珠, 江英彦, *Polymer Preprints, Japan*, 1979, 28(9), 2018.
- [39] 李永军, 江英彦, 催化学报, 1981, 2(1), 42; 2(2), 146.
- [40] 白如科等, 催化学报, 1985, 6(2), 191.
- [41] 陈步时等, 催化学报, 1980, 1(3), 213.
- [42] 孙春亭等, a, 高等学校化学学报, 1982, 3(3), 398. b, 化学学报, 1984, 42(6), 549.
- [43] Hughes, R., *U. S. Patent*, 1978, 4066 705; CA, Vol. 88, 136138g.
- [44] 马俊山等, 特殊性能高分子学术论文报告会(预印集), 桂林, 1984, 207.
- [45] Tamagaki, S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100(21), 6635.
- [46] Rollmann, L. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97(8), 2132.
- [47] Mass, T. A. M. M. et al., *J. C. S. Chem. Commun.*, 1976, (3), 86.
- [48] 陈宗翰等, 化学试剂, 1985, 7(2), 63.
- [49] 袁有学等, a, 特殊性能高分子学术论文报告会(预印集), 桂林, 1984, 219. b, 精细高分子化学学术论文报告会(预印集), 广州, 1986, 177. c, 催化学报, 1988, 9(2), 223.
- [50] Nakamura, Y. et al., *Chemistry Letters*, 1974, 654; 809.
- [51] 李玉良等, a, 催化学报, 1984, 5(2), 175; 1986, 7(2), 276. b, 高分子学报, 1988, (1), 39.
- [52] Chee Li-ban, et al., Xian Int. Symposium on Functional and Fine Polym. (Preprints), Xian, China, 1988, 243.
- [53] 周朝华, 李彦锋, 兰州大学学报(自然科学版)

- 1985, 21(1), 40.
- [64] 郭湘瑶等, 高分子学术论文报告会(预印集), 杭州, 1983, 130.
- [65] Huang Mei-yu, et al., Xian Int. Symposium on Functional and Fine Polym. (Preprints), Xian, China, 1988, 219.
- [56] 王殿勋等, 高分子通讯, 1982, (3), 253.
- [57] 李湘等, 催化学报, 1988, 9(1), 107
- [58] 王玲沼, 江英彦, 高分子通讯, 1983, (1), 78
- [59] 王殿勋等, 高分子通讯, 1984, (4), 318.
- [60] 王云普等, 精细高分子化学学术论文报告会(预印集), 广州, 1986, 183.
- [61] Solvay, C., *British Patent*, 1966, 1119633.
- [62] 袁光谱等, 催化学报, 1988, 9(1), 53.
- [63] Sket, B. et al., *J. Macromol. Sci. (A)*, 1983, 19(5), 643.
- [64] 冉瑞成等, a, 应用化学, 1985, 2(1), 29; b, 高分子通讯, 1985, (5), 376. c, 科学通报, 1986, (10), 748.
- [65] Grubbs, R. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95(7), 2373.
- [66] Bonds, Jr. W. D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97(8), 2128.
- [67] Chandrasekaran, E. S. et al., *J. Organomet. Chem.* 1976, 120(1), 49.
- [68] 小出幹夫等, 高分子学会预印集(日), 1978, 27, 1028. 28, 1.
- [69] 倪继金等, 全国高分子学术论文报告会(预印集), 武汉, 1987, 389.
- [70] 江英彦, 高分子通报, 1988, (1), 18.
- [71] Capka, M. et al., *Tetrahedron Letters*, 1971, 4787.

Study on Synthesis of Polymer-Metal Catalysts and Their Properties

Li Yanfeng

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou)

Summary The complex and bonded types of polymer-metal catalysts are the important researching direction on polymeric catalysts. And they have excellent catalytic efficiency and certainly applying prospect. The studying development on their synthesis and properties is reviewed in this paper.

Key words Polymer-metal catalyst, Polymer-metal complex, Catalytic reaction

(上接第31页)

Molecular Design and Preparation of High Modulus/High Strength Polymers

Wu Gang

(Department of Fibre Material Engineering, Beijing Institute of Clothing Technology)

Summary Relationship between molecular structure and mechanical properties were reviewed for the several high modulus/high strength polymers. A variety of techniques used this area, such as ultra-drawing, solid-state polymerization and liquid crystal spinning were also introduced.

Key words high modulus/high strength polymers, molecular design, flexible molecules, rigid chain polymers, ultra-drawing.