

文章编号:1007-6492(2002)01-0034-05

聚(4-乙烯吡啶)/酸复合物-钯配合物的催化性能

郝向丽, 曹少魁

(郑州大学材料工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:以聚(4-乙烯吡啶)(PVP)与乙酸、盐酸、聚丙烯酸的分子复合物为载体,制备了均相的高分子负载钯催化剂(简称PVP/HAc-Pd, PVP/HCl-Pd, PVP/PAA-Pd),研究了这些催化剂对于硝基苯氢化反应的活性,发现PVP/HAc-Pd的活性及稳定性为最好,且比以聚(4-乙烯吡啶)为载体的负载钯催化剂有显著提高,无机强碱KOH的存在对反应有明显的加速效应.详细讨论了各种碱、KOH用量、溶剂以及温度对PVP/HAc-Pd催化硝基苯加氢性能的影响.结果表明:PVP/HAc-Pd中,4-乙烯吡啶与乙酸的最佳摩尔比为10:1,4-乙烯吡啶单元与钯的最佳摩尔比为4:1时,对于硝基苯加氢的催化活性最高. PVP/HAc-Pd对硝基苯催化氢化的适宜条件为:无水乙醇溶剂,45℃.另外,加入0.3 M KOH可以使PVP/HAc-Pd活性提高3倍左右,弱碱的加入则使PVP/HAc-Pd的催化活性有所降低.

关键词:分子复合物;负载钯催化剂;催化加氢;硝基苯

中图分类号: O 643.32

文献标识码: A

近年来,由分子间氢键形成的分子复合物引起了许多研究者的广泛重视.有关文献^[1~3]系统报道了以聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸等和聚乙烯醇、聚丙烯酰胺等形成的高分子复合物的复合机理及其物理化学性质.一般认为这是由于这些高分子中存在的可作为质子受体的官能基团与酸中的羟基形成了分子间氢键或分子间发生了化学反应所致.而聚(4-乙烯吡啶)(PVP)分子中的吡啶基团具有较强的质子接受能力,可与含有 $-\text{SO}_3\text{H}$ 和 $-\text{COOH}$ ^[4]等强酸性基团的分子及一些离聚物通过分子间氢键甚至分子复合物而相容.根据我们课题组以前的报道^[5],聚(4-乙烯吡啶)金属配合物由于线型分子链上的吡啶环密度太大,在金属原子的交联作用下,往往不能形成均相催化体系.为了增加聚(4-乙烯吡啶)金属配合物的溶解能力,考虑通过聚(4-乙烯吡啶)与酸分子的复合来降低吡啶环的密度,减少交联点,提高配合物在醇类溶剂中的溶解度和催化活性.本文制备了PVP与乙酸、盐酸、聚丙烯酸的分子复合物,并进一步制备了它们与钯的配合物催化剂,比较了这些催化剂对硝基苯的催化氢化活性,发现PVP/HAc-Pd的活性及稳定性最高,因此,又进一步详细讨论了乙酸和钯的含量以及温度、溶剂、碱等条件对于该催

化剂活性及稳定性的影响.结果表明,通过与酸的复合,聚(4-乙烯吡啶)负载钯催化剂的活性有较大幅度的提高.这一新的配合物催化剂鲜见文献报道,这将有助于了解大分子与金属钯之间的配位机理以及分子复合物的复合机理.

1 实验部分

1.1 原料和仪器

4-乙烯吡啶(Merck-schuchardt)单体中加入适量KOH,采用减压蒸馏法纯化,在30 mmHg压力下截取80℃以上馏分;丙烯酸(北京益利化工厂)单体中加入适量CuCl,采用减压蒸馏法纯化,在30 mmHg压力下截取65℃以上馏分;盐酸(开封化学试剂总厂);乙酸(洛阳化学试剂总厂);Pd-Cl₂(Pd含量59.0%,上海试剂一厂);其它溶剂和硝基化合物均为分析纯.加氢产物在Shimadzu LC-10A型高效液相色谱仪上进行定量分析.

1.2 催化剂的制备

1.2.1 聚(4-乙烯吡啶)的合成

文献[6]的方法是把10 mL 4-乙烯吡啶(VPy),60 mg AIBN,20 mL 甲苯加入50 mL 带支管烧瓶,搅拌混合均匀,用氮气置换3次,在70℃下聚合10 h,停止反应,加甲醇全部溶解后,把聚合

收稿日期:2001-10-20;修订日期:2001-12-25

基金项目:河南省杰出人才创新基金资助项目

作者简介:郝向丽(1974-),女,河南省禹州市人,郑州大学助教,硕士,主要从事高分子材料方面的研究.

物用乙醚沉淀析出,再加甲醇溶解,重复 2 次,在室温下真空干燥5h,然后在 50 ℃真空干燥 5 h,得到浅黄色聚(4-乙烯吡啶)(简称PVP),称重为 9.78g,产率约 95%.

1.2.2 聚丙烯酸的制备

在 50 mL 带支管烧瓶中加入减压蒸馏过的丙烯酸单体 7.12g, AIBN 50 mg, 甲醇 15 mL, 搅拌混合均匀,并用氮气置换 3 次,然后升温至 60 ℃,在 N₂ 保护下,聚合 8 h, 停止反应,把聚合物用乙醚沉淀出来,再加甲醇溶解,重复两次,把得到的聚合物在 50 ℃真空干燥 24 h, 得到白色聚丙烯酸(简称PAA), 称重为 6.72g, 产率约 90%.

1.2.3 聚(4-乙烯吡啶)/酸分子复合物-钯配合物的制备

取聚(4-乙烯吡啶) 420 mg 于 100 mL 烧瓶中,加入 30 mL 无水乙醇使之溶解,待溶解完毕后,加入计算量的乙酸(或盐酸、丙烯酸),室温下搅拌约 2 h,使体系混合均匀,加入计算量的 PdCl₂·2H₂O 溶液,产生浅黄色絮状物,继续室温搅拌 24 h,加入适量 NaBH₄, 搅拌 0.5 h 后,用乙醚沉淀出来,抽真空,过滤,并用乙醇和蒸馏水洗涤数次后,在 50 ℃下真空干燥 24 h, 研碎,过 200 目筛子,得粉末状催化剂.

1.3 加氢反应

采用文献[7]所示的经典加氢装置. 35 ℃, 0.1 MPa H₂, 在 50 mL 带支管的烧瓶中加入含 0.02 mmol 钯的催化剂和 15 mL 无水乙醇,用高纯氢置换体系 3 次,经电磁搅拌 30 min 后,加入 10 mmol 底物,同时开始记录量气管的读数.

2 结果与讨论

2.1 PVP/HCl-Pd, PVP/HAc-Pd, PVP/PAA-Pd 催化剂的活性比较

制备了PVP 与 3 种酸的分子复合物-钯配合物,观察到在PVP 乙醇溶液中加入盐酸后产生白色混浊并有白色小颗粒沉析出,加入PdCl₂·2H₂O 溶液后产生橙色絮状物质,然后加入计算量的 NaBH₄ 还原后,絮状沉淀物由橙色变成黄褐色,继续搅拌 1 h 后,用乙醚沉淀,过滤、干燥得浅黄色粉末状催化剂. 在PVP 乙醇溶液中加入乙酸后形成无色透明溶液,加入PdCl₂·2H₂O 溶液后产生浅黄色絮状物,加 NaBH₄ 还原并干燥后,得灰色粉末状催化剂. 而在PVP 乙醇溶液中加入聚丙烯酸乙醇溶液后则产生乳白色不溶物,加入 PdCl₂·2H₂O 溶液后产生橙色絮状物,加 NaBH₄ 还原并干燥,得灰色粉末状催化剂.

在相同条件下(即含 0.02 mmol Pd 的催化剂, 10 mmol 硝基苯, 15 mL 无水乙醇, 35 ℃, 0.1 MPa H₂) 测定 PVP/HCl-Pd, PVP/HAc-Pd, PVP/PAA-Pd 对于硝基苯氢化的催化活性(其中 VPy 与 [H] 的摩尔比为 5:1, VPy 与 Pd 的摩尔比为 4:1). 结果如表 1 所示.

表 1 三种催化剂的活性比较

Tab. 1 The catalytic activity of three catalysts

催化剂	起始吸氢速度/(mL/min)
PVP/HAc-Pd ⁽⁹⁾	4.35
PVP/HCl-Pd ⁽⁹⁾	0.21
PVP/PAA-Pd ⁽⁹⁾	—

从表 1 可看出,PVP/HAc-Pd 的催化活性最高,PVP/HCl-Pd 活性很低,而PVP/PAA-Pd 则没有活性. 这可能是因为 HCl 的酸性很强,使得 PVP 与之发生酸碱反应形成盐,而难以与钯络合(从反应现象上看,向聚 4-乙烯吡啶乙醇溶液中加入一滴浓 HCl 即可生成白色不溶物),故活性中心很少. 而 HAc 因为是弱酸,其电离能力弱,故有许多羧基上的氢原子与吡啶环上的氮原子产生氢键结合,剩余的氮原子与 Pd 络合的几率大,故活性中心较多. 而 PVP 与 PAA 可能形成了文献[1]所示的梯格(拉链型)大分子结构,即两条分子链之间氢键密度太大,难以使 H₂ 吸附在极少量的与氮原子配位的钯原子上,所以无活性. 根据以上结果,下面仅就 PVP/HAc-Pd 的催化活性、稳定性等进行研究.

2.2 最佳 4-乙烯吡啶单元(VPy)/-COOH 摩尔比的确定

因为PVP 中的氮原子除了与乙酸中羧基上的氢原子之间形成氢键外,还要有足够的氮原子与Pd 原子络合,所以必须使PVP 的摩尔数过量于HAc,故分别配制了摩尔比为 VPy/-COOH = 2, 5, 10, 15, 20 的一系列分子复合物,并按剩余的氮原子与Pd 原子的摩尔比为 4:1 来配制催化剂. 在 35 ℃, 0.1 MPa H₂, 0.02 mmol 的 Pd, 10 mmol 的硝基苯, 15 mL 无水乙醇的反应条件下,测定所制得催化剂的活性,并以起始吸氢速度对 VPy/-COOH 的摩尔比作图 1.

由图 1 可知,当 VPy/-COOH = 10:1 时,催化剂活性最高为 4.35 mL/min(PVP-Pd 最高活性为 0.8 mL/min),比例高于或低于该值,活性均有显著的下降. 这可能是乙酸中的羧基与吡啶环上的氮原子形成氢键后,使得PVP 分子链的结构发生变化,从而有一个最佳结构问题.

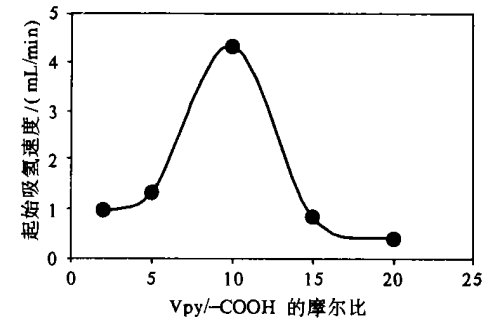


图1 VPY/-COOH 的摩尔比对催化活性的影响
Fig.1 Effect of VPY/-COOH molar ratio on the catalyted activity

2.3 最佳VPY/Pd 摩尔比的确定

大多数高分子金属催化剂都存在一个最佳的配体原子与金属的摩尔比.张振权^[9]等认为催化剂中配体/金属摩尔比出现活性高峰,可能是催化剂中参加配合的和未参加配合的配位体在催化循环时协同作用的结果.所以,我们按VPY/-COOH=10:1的比例配制分子复合物,然后制备VPY Pd 分别为2,4,5,8的一系列催化剂,在同前条件下测定其活性,并以起始吸氢速度对摩尔比作图2.从图2可看出,当VPY/Pd=4:1时,起始吸氢速度最大.我们认为,在PVP/HAc 负载钯催化剂中,吡啶环上的氮原子及乙酸中羧基上的氧原子都可参与Pd 的配位,但氮原子的配位能力更强,所以,以VPY/Pd 的摩尔比来测定催化剂活性,忽略了氧的配位能力,但这一最佳的VPY/Pd 摩尔比,应当是氮原子、氧原子配位能力协同作用的结果.

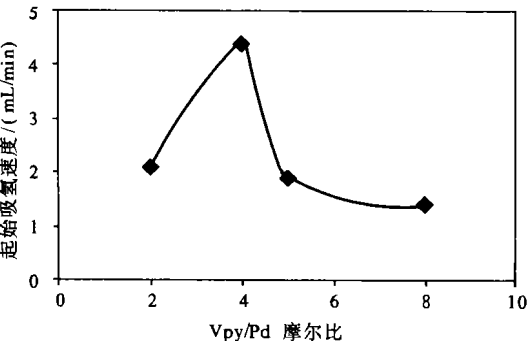


图2 VPY/Pd 摩尔比对催化剂活性的影响
Fig.2 Hydrogenation of nitrobenzene catalyzed by PVP/HAc-Pd with different VPY/Pd molar ratio

2.4 碱对催化剂活性的影响

本实验考察了KOH,NaOH,K₂CO₃ 的加入对催化剂活性的影响.加入量为0.3 mL/L,其它条件同前,测定了碱的种类对起始吸氢速度的影响.如表2所示.

表2 碱对PVP/HAc-Pd 催化硝基苯加氢活性的影响
Tab.2 The influence of different alkalis on the catalytic activity of PVP/HAc-Pd

碱	起始反应速度/(mL/min)
不加碱	4.35
NaOH	8.33
KOH	12.0
K ₂ CO ₃	1.51

从表2可以看出,在无机强碱(NaOH,KOH)的存在下,活性比不加碱的情况提高了3倍左右.而在弱碱(K₂CO₃)的存在下,活性则比不加碱时下降了两倍.原因有待进一步探索.因为KOH 可使催化剂活性提高3倍左右,所以我们又考察了KOH 的加入量对催化剂的影响.以起始吸氢速度对加入量作图,得图3.

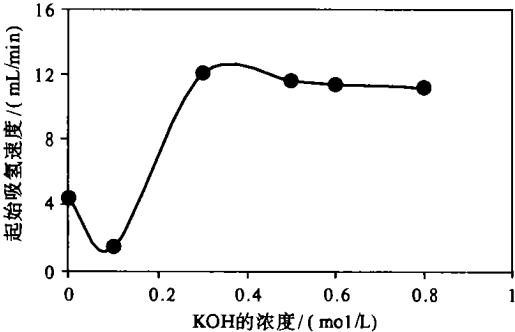


图3 KOH 加入量对催化剂活性的影响
Fig.3 Influence of concentration of KOH on the catalytic activity

由图3可知,当KOH 加入量为0.1 mL/L(即84 mg)时,起始吸氢速度反而低于不加碱时,加入量为0.3 mL/L 时,起始吸氢速度达最大值,且加入量为0.5 mL/L,0.6 mL/L,0.8 mL/L 时,起始吸氢速度依然较大,为不加碱时的3倍左右.这一现象的产生可能是因为在KOH 加入量较少时,KOH 与HAc 发生反应,使得吡啶环的密度增大(氢键被破坏),从而抑制了Pd 对底物的吸附.而加入量达到一定值后,又有一定的碱参与了催化循环,改变了活性中心结构对反应物的配位和活化.

2.5 温度和溶剂对催化剂催化硝基苯加氢性能的影响

在35~75℃温度范围内考察了温度对PVP/HAc-Pd 催化活性的影响.并以起始吸氢速度对温度作图4.由图4可知,在45℃时,催化剂的活性最高,以后随着温度的升高,活性下降.这与文献^[5]的报道是一致的.在表3所考察的溶剂中,催化剂在醇类溶剂中的活性较高,其中以乙醇时

为最高,而且催化剂在醇类溶剂中可形成均相体系,而在其它 3 种溶剂中则为非均相体系,这可能也是催化剂活性低的原因.

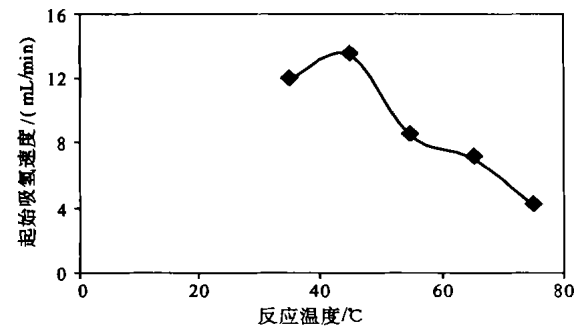


图 4 反应温度对催化剂活性的影响

Fig.4 Effect of temperature on the hydrogenation of nitrobenzene

表 3 溶剂对 PVP/HAc-Pd 催化剂活性的影响

溶剂	起始吸氢速度/(mL/min)
甲醇	9.04
乙醇	12.0
异丙醇	7.35
乙酸乙酯	0.31
四氢呋喃	3.62

2.6 PVP/HAc-Pd 催化剂稳定性实验

采用与文献[5] 同样的条件与方法,考察 PVP/HAc-Pd 对于硝基苯的催化氢化稳定性.以吸氢量对反应时间作图 5.由图 5 可知,在前 4 个循环,即转化数达 2000 以内,吸氢速度较快,可在 100 min 内完成每个循环,而在转化数达 2000 后,吸氢速度有些变慢.这种现象在本课题组曾制备的 PVPA-Pd(聚(4-乙烯吡啶-丙烯酸) 共聚物-钯配合物)、PVPN-Pd(聚(4-乙烯吡啶-N-乙基吡咯烷酮) 共聚物-钯配合物) 及 PVP-Pd (聚 4-乙烯吡啶-钯配合物) 体系中均发生过.由此可见,速度的降低不是由于催化剂自身的原因,而是反应体系中-NH₂ 的浓度达到一定值后开始占据钯金属原子的活性中心,降低了钯对底物的吸附能力,使表观活性降低.

3 结论

聚 4-乙烯吡啶与盐酸、乙酸、聚丙烯酸形成的分子复合物的钯配合物催化剂中,以聚 4-乙烯吡啶/乙酸分子复合物-钯配合物催化剂 (PVP/HAc-Pd) 的活性最高,且在乙醇溶剂中可形成均相催化体系,对于硝基苯的催化氢化活性

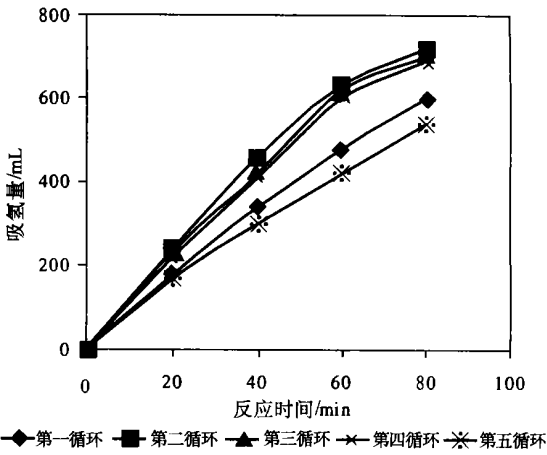


图 5 PVP/HAc-Pd 对硝基苯的催化稳定性

Fig.5 The activity comparison for the catalyst in each cycle

比聚 4-乙烯吡啶-钯配合物催化剂有了较大幅度的提高.这说明分子间氢键的引入对于载体主链结构有很大的影响.在 PVP/HAc-Pd 中,4-乙烯吡啶与乙酸的最佳摩尔比为 10:1,4-乙烯吡啶单元与钯的最佳摩尔比为 4:1 时,对于硝基苯加氢的催化活性最高.PVP/HAc-Pd 对硝基苯催化氢化的适宜条件为:无水乙醇溶剂,45 °C.另外,加入 0.3 M KOH 可以使 PVP/HAc-Pd 活性提高 3 倍左右,弱碱的加入则使 PVP/HAc-Pd 的催化活性有所降低.

参考文献:

[1] INAI Yoshito , KATO Shin - ichiro , HIRABAYASHI Tadamichi .Complexation of sequence -ordered methacrylic acid copolymers with poly(4 -vinylpyridine) [J] .J Polym Sci Part A : Polym Chem, 1996, 34: 2341-2348.

[2] KOJI Abe , MUTSUO Hasegawa , SABURO Senoh .Complex formation of polyampholyte with proton -accepting polymers through hydrogen bonding [J] .Makromol Chem, 1986, 187(3) : 967-975.

[3] 臧庆达 .两性高分子与小分子及大分子的相互作用 (下) [J] .高分子通报, 1993, (4) : 217-220.

[4] 徐胜清, 赵汉英, 陈 斌, 等. 酚氧树脂/聚(4-乙烯基吡啶) 高分子复合物的制备及表征 [J] .高等学校化学学报, 1998, 19(7) : 1157-1161.

[5] 郗向丽, 申长雨, 徐慎刚, 等. 聚(4-乙烯吡啶) -钯配合物的制备及其催化作用研究 [J] .郑州工业大学学报, 2000, 21(1) : 53-55.

[6] XU Shengqiang , XI Xiangli , SHI Jun , et al .Some macro -molecular -palladium complexes with different ligand used as hydrogenation catalysts [J] .J Molecular Sci , 1999, 15 (增刊) : 8-10.

[7] ZHENG Mei -li , Xu xiang , MAO Su fen , et al .Hydrogena-

tion of anisol and benzaldehyde catalyzed by chicken feather —palladium complex[J] .Polymers for Advanced Technologies ,1997,(8) :638—640.

[8] 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.

The Behavior of the Molecular Complex of Poly(4—vinylpyridine) with Acids Supported Palladium catalyst in the Hydrogenation of Nitrobenzene

Xi Xiang —li , CAO Shao —kui

(College of Materials Engineering ,Zhengzhou University , Zhengzhou 450002, China)

Abstract : Palladium complex of the molecular complexes of poly(4—vinylpyridine) with HAc ,HI and PAA(abbr . as PVP /HAc —Pd .PVP /HI —Pd .PVP /PAA —Pd) is prepared . Their catalytic activity for the hydrogenation of nitrobenzene is examined . The results show that PVP /HAc —Pd provides better catalytic activity and stability than PVP —Pd . In the presence of a strong inorganic base , especially KOH , PVP /HAc —Pd shows very high activity . The suitable hydrogenation condition for PVP /HAc —Pd is found when using 0.3 ml /L ethanol solution of potassium hydroxide as the hydrogenation media at the temperature of 45 ℃ . An optimum catalytic activity for PVP /HAc —Pd in the hydrogenation of nitrobenzene appears when VPy /—COOH molar ratio is 10 and VPy /Pd is 5 . The results show that the coordination environment of the ligand atom with palladium is greatly affected by the introduction of acid .

Key words : molecular complex ; supported palladium catalyst ; catalytic hydrogenation ; nitrobenzene

(上接 27 页)

参考文献:

[1] 毛昶熙,段祥宝,李祖贻.渗流数值计算与程序应用 [M] .南京:河海大学出版社,1999.

[2] 汪自力,高 骥,李 信,等.饱和—非饱和三维瞬态渗流的高斯点有限元分析[J] .郑州工学院学报,1991,12(3) :84—90.

[3] 汪自力,杨静熙.反求堤坝渗流计算参数的复合形法[J] .大连理工大学学报,1993,33(1) :41—45.

A Composite Method to Analyse the Slop Stability under Saturated —unsaturated Seepage Flow

WANG Zi —li ¹ , ZHU Mng —xia ² , GAO Qng —wei ³ , YUE Yu —su ¹

(1.Yellow River Institute of Hydraulic Research ,YRCC ,Zhengzhou 450003,China ; 2.Department of Engineering Mechanics ,Zhengzhou University ,Zhengzhou 450002,China ; 3.Henan Construction Engineering Company ,Zhengzhou 450002,China)

Abstract : This finite element analysis is directed towards the defects of the general slice method of slop stability analysis . Based on the computation of saturated —unsaturated seepage flow ,the seepage force supersedes the pore —pressure around one element to analyze directly and continuously the slop stability with the mesh and results of the seepage finite element analysis . A mathematical optimization technique going by the name of the simple shape method is used to determine the minimal stability safe —coefficient . An engineering application proves its practicality and efficiency . It gives an efficient tool to analyze the slop stability problem caused by the rainfall .

Key words :slop stability ;slice method ;saturated —unsaturated seepage flow ;finite element analysis ;quadrilateral isoperimetric element ;simple shape optimization