中 国 科 学
1985 年 3 月 B 辑 第 3 期

# 聚合物键铑络合物的合成及其在催化二异丁烯氢甲酰化反应中的应用

何炳林 孙君坦 李 弘 徐 波* 翁君凡** 王玉琴
（南开大学化学系，天津）
周启昭 刘光宏 符传桂 杨旭清 刘德弘 王小华
（北京化工研究院）

**摘 要**

苯乙烯、二乙烯基苯经悬浮共聚制成珠状、大孔共聚体（交联度 8%，孔径 $r = 3.0 \times 10^2$ Å，比表面积 $25 M^2/g$，粒度 0.2—0.4mm），再经氯甲基化、膦化或胺化等功能基反应制成聚乙烯苄基二苯基膦和八种聚乙烯苄胺树脂．用这些聚合物配位体和二-$\mu$-氯四羰基二铑 $[Rh_2(CO)_4Cl_2]$ 反应，制成九种聚合物键铑催化剂．测定了二-$\mu$-氯四羰基二铑、九种聚合物配位体和聚合物键铑催化剂的红外光谱．比较了聚合物膦、胺二类配体催化剂的活性及 N-取代基对聚合物苄胺-铑催化剂活性的影响．

铑的均相络合物如：$[Rh_2 \cdot (CO)_4Cl_2]$，$RhCl(CO)(PPh_3)_2$ 等对烯烃的氢甲酰化反应有很高的催化活性[1,2]．但对于高级烯烃，由于这类均相催化剂和产物难以分离，从而限制了它们在大规模连续化工业生产中的应用．此外，众所周知，均相络合催化剂还有贵金属流失严重、腐蚀设备、污染产品、工艺复杂等缺点．因此，自从 Haag[3] 合成了聚合物固载化络合催化剂以后，以聚合物为配位体的聚合物化学键联过渡金属络合催化剂的研究一直受到世界各国的重视，近年来已经取得了很大的进展[4-8]．特别值得指出的是不少学者重视了对于这类催化剂的高分子效应（载体、配位体结构与活性关系）的研究[9,10]，从而大大推动了这一领域研究工作的进展．研究载体和配位体结构与催化活性的关系有助于弄清均相络合催化剂固载化活性改变及金属脱落的原因，这是获得活性高、寿命好的聚合物固载化络合催化剂的重要途径之一，也是聚合物负载催化当前的研究重点之一．

我们用同一种交联大孔聚苯乙烯树脂为聚合物母载体合成了一种聚合物膦和八种聚合物胺配位体，用它们与二-$\mu$-氯四羰基二铑反应，制成九种聚合物化学键联铑催化剂，用这些催化剂进行了二异丁烯的催化氢甲酰化反应．考察了膦、胺二类配体催化剂的活性及 N-取代基对聚乙烯苄胺-铑催化剂活性的影响．

九种聚合物配位体和相应聚合物键铑催化剂的合成原理如图 1 及图 2 所示．

本文 1982 年 11 月 29 日收到，1983 年 9 月 5 日收到修改稿．
*,** 南开大学 81 及 82 届毕业生以及郑凤萍同志也参加了部分实验工作．

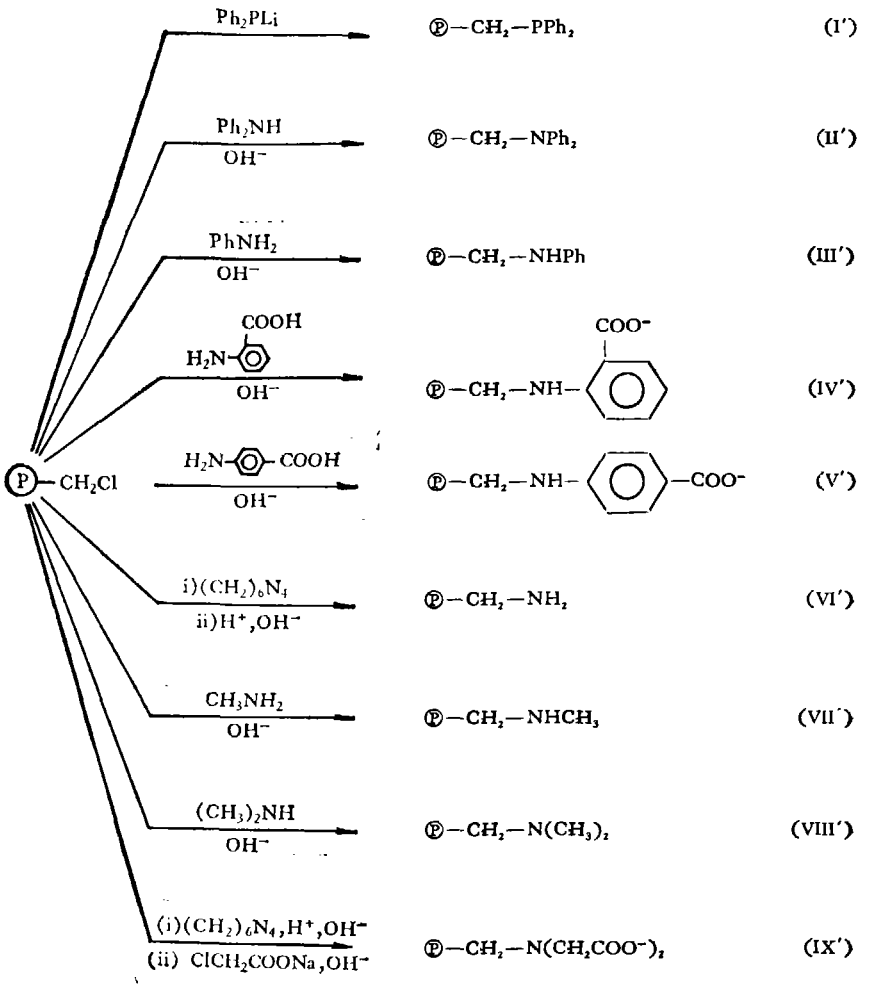



图 1

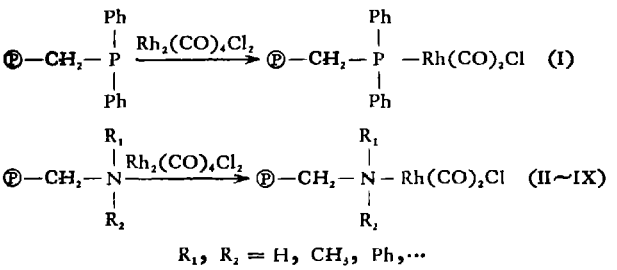



图 2

## 一、实 验 部 分

**1. 原料及试剂** 二异丁烯混合物(含 2, 4, 4-三甲基戊烯-1 90.6%,余为 2, 4, 4-三甲基戊烯-2); $Rh_2(CO)_4Cl_2$, 按文献[11]合成;苯乙烯-二乙烯苯珠状共聚体按文献[12]合成(交联度 8%,孔径 $\bar{r} = 3.0 \times 10^2$ Å, 比表面积 25M²/g, 粒度 0.2—0.4 mm); 三苯基膦(A. R.),

用前在无水乙醇溶液中重结晶；精制无水无噻吩苯；精制无水无过氧化物四氢呋喃；其余均分析纯试剂.

**2. 聚乙烯苄氯树脂的合成**　以无水氯化锌为催化剂，在 35—37℃ 进行交联聚苯乙烯的氯甲基化反应[13,14]，反应后依次用甲醇、水、5% 盐酸水液、水、甲醇洗涤，至无 $Cl^-$ 检出. 干燥后用银量法测得树脂的氯含量为 17.37%.

**3. 聚合物配位体 (I′)——交联聚乙烯苄基二苯基膦树脂的合成**[15,16]　上述交联聚乙烯苄氯树脂先在室温下用四氢呋喃膨胀 2h，然后在高纯氮气保护下，迅速加入新制二苯基膦锂的四氢呋喃溶液. 搅拌下迴流加热至溶液的颜色完全褪去. 冷至室温后在氮气保护下过滤、洗涤. 真空干燥后用湿法氧化法[17]测得树脂磷含量为 5.4%.

**4. 聚合物配位体(II′～V′)——聚 N-芳基乙烯苄胺树脂的合成**　该四种树脂的合成参照文献[18]进行(溶剂为 DMF，维持反应液的 pH ≥ 10). 反应后过滤，树脂用水、甲醇洗涤后移入脂肪提取器中，在氮气保护下用苯抽提 2h、60℃ 下真空干燥.

**5. 聚合物配位体 (VI′～IX′)——聚乙烯苄胺及聚乙烯苄甲(二甲、二羧甲)胺树脂的合成**

该四种聚合物配位体的合成参照文献[19]进行. 反应后依次用水、甲醇洗涤，再用苯抽提 2h，60℃下真空干燥.

**6. 聚合物键铑催化剂的合成**　上述九种聚合物配位体各 4.00g 于室温下用苯膨胀 2h，然后在高纯氮气保护下，在迴流温度及搅拌下滴加 $Rh_2(CO)_4Cl_2$ 的苯溶液 (含 $Rh_2(CO)_4Cl_2$ 180mg]，迴流反应 12h. 然后将催化剂移入脂肪提取器中，在氮气保护下用苯抽提 2h，60℃ 下真空干燥，干后用氮气保护封存.

干燥后的催化剂用浓 $H_2SO_4$-$HNO_3$ (1:1) 分解后，用示波极谱法测定催化剂铑含量[20].

**7. 二异丁烯的氢甲酰化反应**　用所合成的催化剂在 100ml 高压釜中进行二异丁烯的氢甲酰化反应. 二异丁烯和苯 (溶剂) 用量各为 20.00ml. 合成气 ($CO + H_2$)经严格脱硫、脱氧处理. 其余反应条件及结果见表 1 及表 2. 原料及产品用国产 SP2305E 型气相色谱仪(热导鉴定器) 分析. 色谱柱 $\phi 4 \times 3000$，固定液：聚丙二醇己二酸酯，担体 101(60—80 目)，载气：$H_2$，柱温 154℃，检测 200℃，气化 230℃，气速 80ml/min.

## 二、结果与讨论

**1. $Rh_2(CO)_4Cl_2$ 及聚合物键铑催化剂的红外光谱**　$Rh_2(CO)_4Cl_2$ 的红外吸收光谱 (图 3)在 2003 (弱)，2030 (强)，2090 (强)和 2105$cm^{-1}$ (中强)有四个羰基吸收峰[21]，所有九种聚

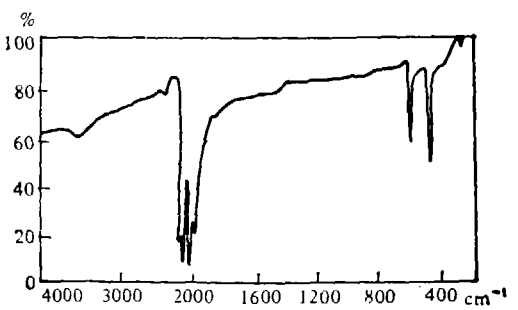



图 3　$Rh_2(CO)_4Cl_2$ 的红外吸收光谱

合物键铑催化剂的红外吸收光谱均在 2000 及 2080cm$^{-1}$ 出现二个明显的羰基吸收峰. 这表明 $Rh_2(CO)_4Cl_2$ 与聚合物胺、膦配位体反应时其桥键开裂,生成了 cis-$Rh(CO)_2(L)Cl$ 型 (L 代表聚合物配位体)聚合物键铑催化剂[22]. 这二类聚合物配位体及相应聚合物键铑催化剂的红外吸收光谱如图 4, 图 5 所示.

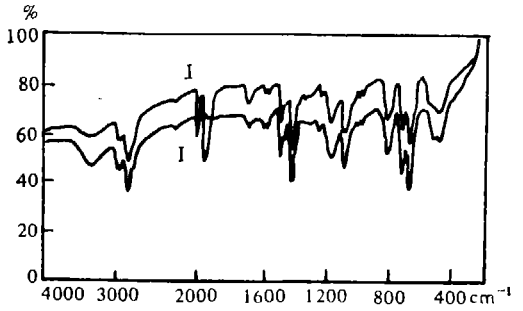



图 4 聚乙烯卡基二苯基膦(I')及相应聚合物膦-铑催化剂(I)的红外吸收光谱
(I——聚合物催化剂,下曲线 I'——聚合物配位体)

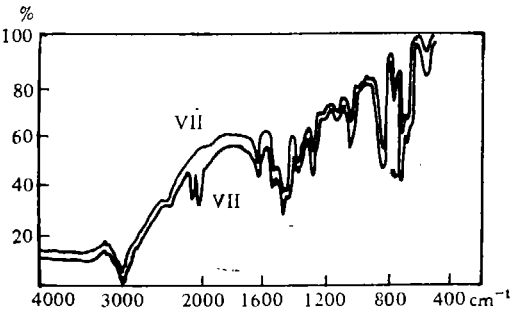
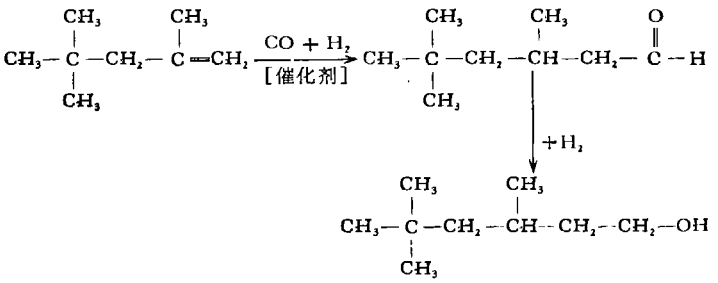



图 5 聚乙烯苄甲胺 (上曲线 VII') 和相应聚合物胺-铑催化剂 (VII) 的红外吸收光谱

**2. 二异丁烯的氢甲酰化** 二异丁烯的氢甲酰化反应如下式所示:




部分催化剂(如: II, III, VI~IX)有较高的催化加氢活性,在氢甲酰化的条件下可使生成的部分醛原位氢化,产生一定量的醇.

产物的气相色谱分析结果表明: 只有上式所示的醛、醇生成. 原料及产品的气相色谱图如图 6—8 所示.

(1) 配位施主原子对催化剂活性的影响 聚合物膦-铑与聚合物胺-铑催化剂的活性比

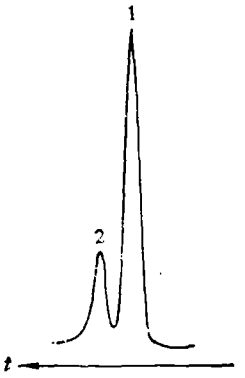



图 6　二异丁烯的气相色谱图
(1——2, 4, 4-三甲基戊烯-1, 2——2, 4, 4-三甲基戊烯-2)

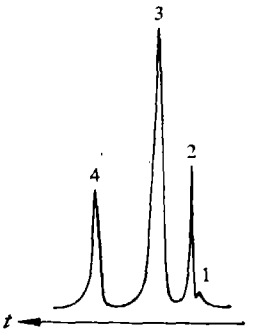



图 7　I(B) 产品的气相色谱图
(1——2, 4, 4-三甲基戊烯-1, 2——2, 4, 4-三甲基戊烯-2, 3——苯, 4——3, 5, 5-三甲基己醛-1)

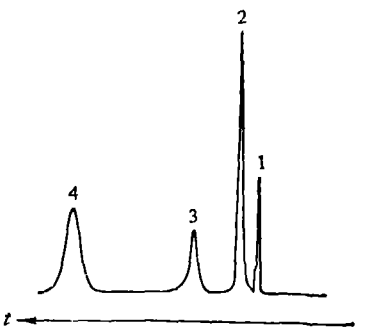



图 8　II(A) 产品气相色谱图
(1——二异丁烯, 2——苯, 3——3, 5, 5-三甲基己醛-1, 4——3, 5, 5-三甲基己醇-1)

较.

比较催化剂 I, II 的结构 (分别为: 聚乙烯苄基二苯基膦和聚乙烯苄基二苯基胺-铑)可以看出二者的区别仅在于聚合物配位体的配位施主原子不同. 在完全相同的实验条件下, 二者催化活性的比较如表 1 所示.

表 1　聚合物膦-铑与聚合物胺-铑催化剂的催化活性比较
(反应条件: 催化剂 4.00g; 温度 110℃; 压力 100,120kg/cm²; $H_2/CO = 1:1$; 时间 6h; 二异丁烯及苯(溶剂)各 20.00ml)

| 催化剂 | | 聚合物配位体 | 转化率(%) | | 醛选择性(%) | | 醇选择性(%) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| NO. | 铑含量(%) | | A* | B** | A | B | A | B |
| I | 2.08 | Ⓟ—$CH_2$—$PPh_2$ | 68.1 | 54.1 | 100 | 100 | 0 | 0 |
| II | 2.04 | Ⓟ—$CH_2$—$NPh_2$ | 85.8 | 72.5 | 46.3 | 52.5 | 53.7 | 47.5 |

* A的实验压力为 120kg/cm²,
** B的实验压力为 100kg/cm².

由表 1 可以看出聚合物胺-铑催化剂的活性明显地高于聚合物膦-铑催化剂的活性. 这可能与这二类络合物的稳定性不同有关. 根据 Wilkinson 提出的均相催化机理[23] (一般认为高

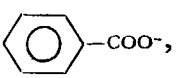
分子络合催化剂具有与相应均相络合催化剂相同的催化机理)我们知道,催化氢甲酰化反应的第一步是络合物的离解-缔合平衡,络合物解离出一个配位体(膦或胺)让出空位,烯烃才能络合上去,催化反应才能发生. 这就要求络合物要有合适的稳定常数. 络合物过于稳定不易解离,其催化活性要降低. 过于不稳定的络合物要分解(离解-络合平衡被破坏)催化过程不能循环进行,其催化活性也要降低. 我们知道,氮原子通常只是一个 $\sigma$ 电子给体,而对磷原子来说,它除了具有 $\sigma$ 电子给予性能外,由于它具有空的 $d\pi$ 轨道,可以接受中心铑原子的反馈电子,因而膦-铑络合物的稳定性应大于胺-铑络合物的稳定性. 同样,根据硬-软酸-碱理论[24],我们也可以定性地判定这二类络合物的稳定性. 中心铑原子 Rh(I) 是软酸,膦是软碱,而胺是比膦硬的碱,因而膦-铑络合物的稳定性大于胺-铑络合物. 稳定性较高的聚合物膦-铑络合物不易离解,因而其催化活性较聚合物胺-铑催化剂低.

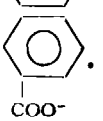
(2) N-取代基对聚合物胺-铑催化剂活性的影响 对聚合物胺-铑类催化剂来说,当载体、配位施主原子、催化活性物种完全相同而N原子上连有不同的取代基时,其催化活性也有明显的差别(表 2).

表 2 N-取代基对聚合物胺-铑催化剂活性的影响

(反应条件: 同表 1)

| 催化剂 | | 聚合物配位体 | 转化率(%) | | 醛择选性(%) | | 醇选择性(%) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| NO. | 铑含量(%) | | A | B | A | B | A | B |
| II | 2.04 | Ⓟ$-CH_2-NPh_2$ | 85.8 | 72.5 | 46.3 | 52.5 | 53.7 | 47.5 |
| III | 2.06 | Ⓟ$-CH_2-NHPh$ | 73.5 | 54.9 | 49.5 | 49.3 | 51.5 | 50.0 |
| IV | 2.10 | Ⓟ$-CH_2-NH-$PCP* | 5.0 | 3.3 | 100 | 100 | 0 | 0 |
| V | 2.14 | Ⓟ$-CH_2-NH-$OCP** | 4.5 | 2.9 | 100 | 100 | 0 | 0 |
| VI | 2.00 | Ⓟ$-CH_2-NH_2$ | 89.0 | 80.4 | 23.0 | 27.0 | 77.0 | 72.6 |
| VII | 2.00 | Ⓟ$-CH_2-NH(CH_3)$ | 91.5 | 90.5 | 88.0 | 88.3 | 12.0 | 11.7 |
| VIII | 2.08 | Ⓟ$-CH_2-N(CH_3)_2$ | 78.3 | 71.9 | 63.0 | 56.3 | 37.0 | 43.7 |
| IX | 1.95 | Ⓟ$-CH_2-N(CH_2COO^-)_2$ | 100 | 94.6 | 75.4 | 35.9 | 24.6 | 64.1 |

* PCP 为 ,

** OCP 为 .

由表 2 可以看出:

(i) 脂肪胺类配体-铑催化剂 (VI ~ IX) 的活性一般都大于芳胺类配体-铑催化剂 (II~

V)．根据硬-软酸-碱定则我们知道，脂肪胺是比芳胺更硬的碱，在同样条件下，相应脂肪胺-铑催化剂比芳胺-铑催化剂较易离解，因而前者的催化活性高于后者．

(ii) 对聚合物芳胺-铑类催化剂 (II～V) 来说，配位体的碱性越大 (IV′ ≈ V′ > III′ > II′)，相应聚合物催化剂越稳定，催化活性越小 (II > III > IV ≈ V)．

(iii) 对聚合物脂肪胺-铑催化剂 (VI～IX) 来说，情况变得比较复杂．在非极性溶剂中伯、仲、叔三种胺的碱性应以叔胺为最大，相应聚合物叔胺-铑催化剂最不易离解，所以其催化活性最低，这是符合上述络合物稳定性-活性规律的．另一方面，实验结果表明：聚合物仲胺-铑催化剂的活性大于聚合物伯胺-铑催化剂 (VII > VI)．根据 Wilkinson 机理[23] 我们知道，络合催化剂的离解(催化循环的第一步)和氢分子的氧化加成(催化循环的第七步)对配位体的碱性有相反的要求．前者要求络合物容易离解(配位体碱性小)，后者要求配位体使中心铑原子上有较多的负电荷(配位体碱性大)．因此，最良好的配位体应该有大小适中的碱性．

在我们所合成的几种聚合物脂肪胺-铑催化剂中 (VI～IX) 具有 N—O 螯合型配位体的催化剂(IX)具有最高的活性．尽管 Rollman[21]根据红外光谱的研究指出聚合物胺-Rh $(CO)_2Cl$ 的起始构型应为 cis-$Rh(CO)_2(L)Cl$ 型，但对于交联度低于 20% 的聚合物来说，同一或邻近分子链上二个胺基与同一中心铑原子配位的现象仍是可能发生的[10] (图 9)．而对于催化剂 IX 来说，由 N 和 O 可以和同一中心铑原子配位 (图 10)，从而减小了同一或邻近分子链上另一个 N 原子与中心铑原子配位的可能．显然图 10 所示的络合物比图 9 所示的络合物容易离解(羧酸根离子是比胺更硬的碱)．这可能就是催化剂 IX 的活性高于 VI，VII，VIII 的原因．

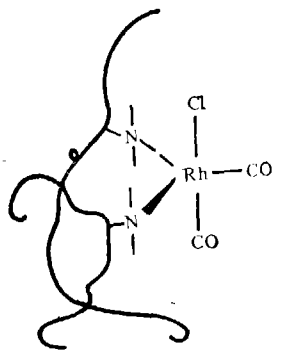



图　9

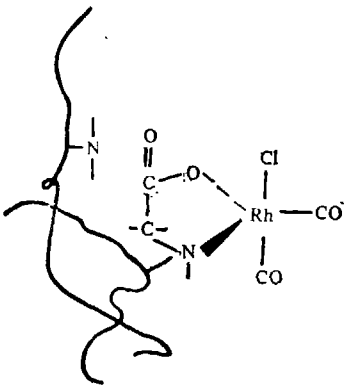



图　10

以上是我们在聚合物配位体对聚合物络合催化剂性能影响方面的一些初步探讨．诚然，一个性能良好的催化剂(活性高、寿命好、制作和使用方便)不能单靠配位体的裁制 (还要裁制合适的载体和性能好的催化活性物种)来得到，但是在催化活性物种和载体固定的情况下，不同的配位体对催化剂的性能是有很大影响的．

南开大学化学系郭贤权等同志协助进行催化剂孔结构测定，陈进生同志协助进行催化剂铑含量测定；北京化工研究院饶国英同志协助进行红外光谱分析，分析工作还得到二室分析组部分同志的帮助；在此一并致以衷心的谢意．

## 参 考 文 献


[1] Evans, D. et al., *J. Chem. Soc.* (A), 1968, 3133.

[2] Rovert, B. D., *Ger. Offen.*, 1978, 2802923.

[3] Haag, W. O. et al., *Belgian Patent*, 1968, 721686.

[4] ————., *U. S.*, 1978, 4098727.

[5] Carlock, J. T., *ibid.*, 1979, 4173575.

[6] Drago, R. S., *ibid.*, 1982, 4328125.

[7] Kim Leo. et al., *Eur. Patent Appl.*, 1979, 5569.

[8] 公开特许公报(日), 昭55—109447.

[9] Hodge, P. and Sherrington, D. C., *Polymer-supported Reactions in Organic Synthesis*, Jhon Wilry and Sons Ltd., U. S. A., 1980, 250—288.

[10] Mathur, N. K. et al., *Polymer as Aids in Organic Chemistry*, Academic Press, U. S. A., 1980, 220—238.

[11] Holtzclaw Jr, H. F. 无机合成,第8卷,科学出版社, 1977, 173.

[12] 何炳林等,南开大学学报(化学专刊), **5**(1964), 103.

[13] 何炳林、钱庭宝,化学学报, **25**(1959), 360.

[14] Pepper, K. W. et al., *J. Chem. Soc.*, 1953, 4097.

[15] Evans, G. O. et al., *J. Organometal Chem.*, **67**(1974), 295.

[16] Allum, K. G. et al., *ibid.*, **87**(1975), 189.

[17] 陈耀祖,半微量有机分析,人民教育出版社, 1965, 296.

[18] Holy, N. L. 公开特许公报(日), 1978, 昭53—144484.

[19] 何炳林等,高分子通讯, **3**(1959), 4: 183.

[20] Douglas, W. H. and Magee, R. J., *J. Electroanal Chem.*, **5**(1963), 171—175.

[21] Garland, C. W. and Wilt, J. R., *J. Chem. Phys.*, **36**(1962), 1094.

[22] Rollman, L. D., *Inorg. Chim. Acta*, **6**(1972), 137.

[23] Wilkinson, G. et Al., *J. Chem. Soc.*, (A), 1968, 3133.

[24] Pearson, R. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**(1963), 3533.