

研究简报

二氧化硅-聚- γ -巯丙基硅氧烷-铂络合物对不饱和化合物的硅氢加成的催化活性和稳定性*

王玲治 江英彦

(中国科学院化学研究所)

文献[1,2]指出带有二苯膦、二甲基胺或氰基基团的聚苯乙烯、聚烯丙基氯和聚甲基丙烯酸酯的铂或钨的络合物可用来作为烯烃的非均相硅氢加成催化剂。我们曾经发现二氧化硅-聚- γ -巯丙基硅氧烷-铂络合物(简称为 Si-NH₂-Pt)也是一种对烯烃的硅氢加成具有高活性及选择性的催化剂^[3]。

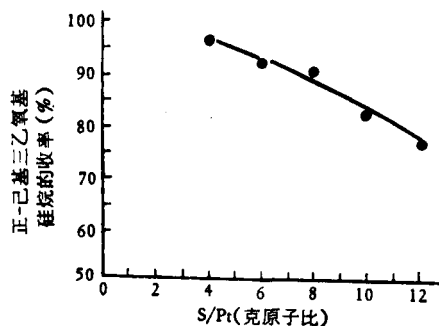


图1 在 Si-SH-Pt 中 S/Pt 克原子比和正-己基三乙氧基硅烷收率的关系

Pt 5mg; 三乙氧基硅烷 13.6mmol;
己烯-1 17.9mmol; 80°C; 2小时

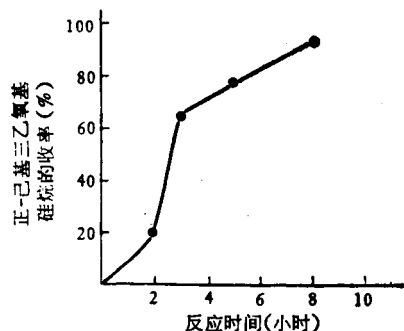


图2 三乙氧基硅烷和己烯-1
在室温下的加成

在 Si-SH-Pt 中 S/Pt 克原子比是 6;
Pt 5mg; 三乙氧基硅烷 13.6mmol;
己烯-1 17.9mmol

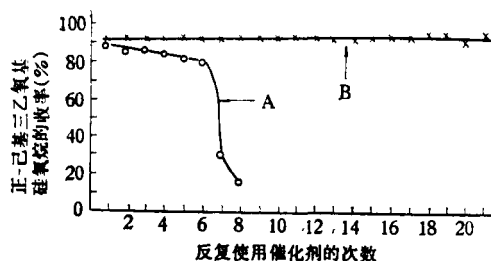


图3 Si-SH-Pt 和 Si-NH₂-Pt 在三乙氧基硅烷和己烯-1 的加成反应中的稳定性

A. Si-NH₂-Pt, N/Pt 克原子比是 10;
B. Si-SH-Pt, S/Pt 克原子比是 5.4;
80°C; 2小时

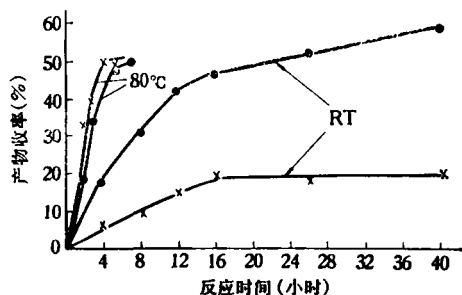


图4 三乙氧基硅烷和乙炔在 80°C
和室温时的加成反应

Si-SH-Pt 中 S/Pt 克原子比为 6; —·— 乙烯基三乙氧基硅烷; —×— 1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷
 $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + [(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2]_n$

* 本文曾在 1981 年全国和第一次功能高分子会议上宣读,本刊于 1982 年 6 月 11 日收到。

我们最近用二氧化硅为载体的聚- γ -巯丙基硅氧烷和 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 络合, 得到二氧化硅-聚- γ -巯丙基硅氧烷的铑、钯和铂的络合物(简称为 Si-SH-Pt), 把它们作为烯烃的硅氢加成的催化剂。用这三种催化剂在 80°C 时, 三乙氧基硅烷和己烯-1 加成, Pt 络合物是最有活性的。



用二氧化硅为载体的聚- γ -巯丙基硅氧烷的钯、铑和铂络合物催化的三乙氧基硅烷和己烯-1 加成产物(正-己基三乙氧基硅烷)之收率分别为 96%、61%、41%。催化剂金属含量 5mg; S/金属克原子比是 4; 三乙氧基硅烷 13.6mmol; 己烯-1 17.9mmol 反应温度 80°C ; 时间 2 小时。

在 Si-SH-Pt 中 S/Pt 克原子比和正-己基三乙氧基硅烷的收率关系见图 1。这个络合物中, S/Pt 克原子比在 4—12 范围内, 随着 S/Pt 克原子比的增加, 正-己基三乙氧基硅烷的收率减少。换言之, 随着 S/Pt 克原子比的减少, 络合物的催化活性增加。但是, 另一些实验表明, 硅氢加成时, 当 S/Pt 克原子比小于 4 时, 络合物是不稳定的。如果反应在 80°C 进行 2 小时, 可得到 90% 以上的收率。反应在室温下进行 8 小时也能得到 90% 以上的收率。结果见图 2。

Si-SH-Pt 和 Si-NH₂-Pt 在三乙氧基硅烷和己烯-1 的加成反应中稳定性示于图 3。Si-NH₂-Pt 能反复使用 6 次(催化循环数达 2,000)。但是当使用第 7 次时, 催化活性明显下降。而 Si-SH-Pt 能反复使用 20 次, 催化活性没有什么下降。(催化循环数大约 10,000)。

用 Si-SH-Pt 能使三乙氧基硅烷和乙炔加成得到乙烯基三乙氧基硅烷和 1,2-双(三乙氧基硅)乙烷, 结果示于图 4。这个反应也能用 Pt/C 催化剂得到相同的产物^[4]。但是后一催化剂要求反应温度 130°C 。由于乙烯基三乙氧基硅烷在工业上是一种重要的硅烷偶联剂^[5], 为得到更多的它, 使用 Si-SH-Pt 更合适。用这催化剂时, 反应在 80°C 进行 7 小时, 可分别以 50% 的收率得到乙烯基三乙氧基硅烷和 1,2-双(三乙氧基硅)乙烷。在室温下, 反应进行 40 小时, 可以 60% 的收率得到前者, 后者只有 20%。

参 考 文 献

- [1] Čapka, M., Svoboda, P., Černý, M., Hetflejš, J., *Tetrahedron Lett.*, 1971, 4787.
- [2] Čapka, M., Svoboda, P., Hetflejš, J., *Chem. Ind.*, 1972, 650.
- [3] 王玲治, 江英彦, 催化学报, 1981, (2), 236.
- [4] Wagner, G. H., *U. S. Pat.*, 1953, 2, 637, 738.
- [5] Murakami, I., *J. Soc. Rubber Ind. Japan*, 1973, 46, 336.

AN ACTIVE AND STABLE HYDROSILYLATION CATALYST, SILICA-POLY- γ -MERCAPTOPROPYL-SILOXANE- PLATINUM COMPLEX

Wang Linzhi and Jiang Yingyan

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

A silica-supported poly- γ -mercaptopropylsiloxane-platinum complex has been prepared and found to catalyze the addition of triethoxysilane to 1-hexene at 80°C or room temperature.

This complex is very stable throughout the reaction and can be reused many times without appreciable loss in the catalytic activity.

The addition of triethoxysilane to acetylene can also be catalyzed by this complex at room temperature to give vinyltriethoxysilane and 1, 2-bis-(triethoxysilyl)-ethane.