

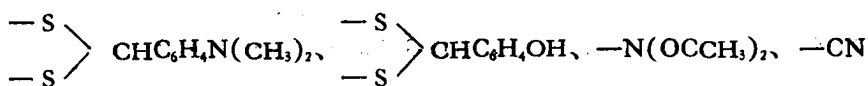
应用高分子铂络合物催化合成硅烷偶联剂*

柳京镐 史天义 胡春野 江英彦

(中国科学技术大学应用化学系,合肥) (中国科学院化学研究所,北京)

摘 要

以二氧化硅为载体的侧链上含有配位基团



和—COOH的聚硅氧烷(1—5)分别与氯铂酸反应制备了五种聚硅氧烷-铂络合物(“Si-Pt-1”—“Si-Pt-5”)。这些高分子铂络合物,用于催化环氧丙基烯丙基醚与三甲氧基氢硅烷反应具有很高的催化活性,在温和的条件下(80℃, 30 min),反应以72—98%的产率生成了硅烷偶联剂γ-(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷。通过对含

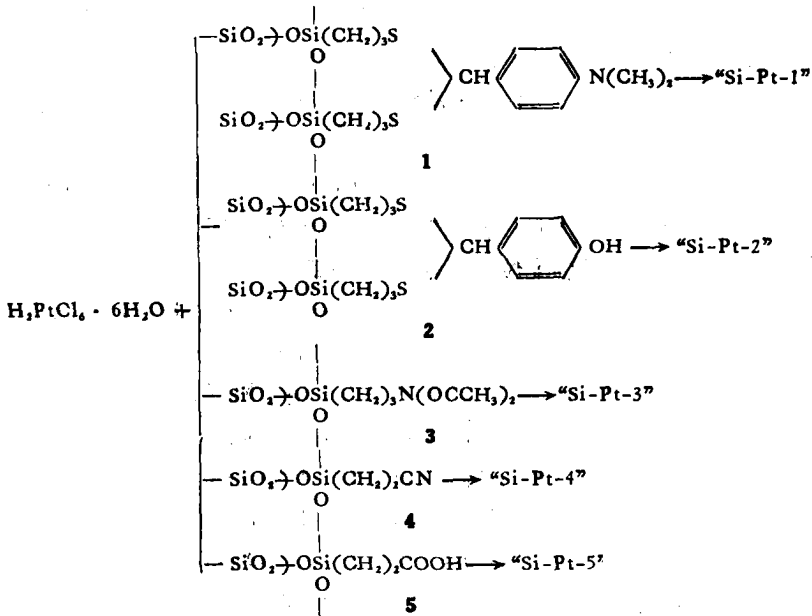
的聚硅氧烷-铂络合物“Si-Pt-1”的稳定性研究,发现它可以重复使用多次而不降低其催化活性。

关键词 聚硅氧烷、铂络合物、催化剂、硅氢加成、硅烷偶联剂

γ-(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷是工业上广泛应用的硅烷偶联剂之一,在工业生产中,是以氯铂酸(H₂PtCl₆·6H₂O)为催化剂,通过环氧丙基烯丙基醚和三甲氧基氢硅烷反应制得的^[1]。实践中发现,用氯铂酸作为均相催化剂存在许多问题。例如,对反应器有腐蚀性、与产物分离困难、不能重复使用等^[2]。近年来,高分子催化剂的出现具有很大的吸引力,它兼有均相催化剂和异相催化剂的许多优点,大量研究表明,这类新型催化剂能够有效地催化多种有机合成反应^[3-6]。

我们将以二氧化硅为载体的侧链上含有各种配位基团的聚硅氧烷(1—5)分别与氯铂酸反应,制备了五种聚硅氧烷-铂络合物(“Si-Pt-1”—“Si-Pt-5”),将这些高分子铂络合物用于催化环氧丙基烯丙基醚和三甲氧基氢硅烷反应,结果表明,它们都具有很高的催化活性,在温和的条件下(80℃, 30min),以72—98%的产率生成了硅烷偶联剂γ-2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷。通过对催化剂“Si-Pt-1”的稳定性研究,发现它可以重复使用6次而催化活性没有降低。本文将报道这些高分子催化剂的制备及其在合成硅烷偶联剂反应中的催化性质。

* 曾在1985年北京“中日美高分子金属络合物讨论会”上宣读;1986年2月25日收到。



实 验 部 分

试剂和仪器

三甲氧基氢硅烷和环氧丙基烯丙基醚用前各蒸馏一次,对二甲胺基苯甲醛、对羟基苯甲醛和醋酸酐均为分析纯试剂,烟雾状二氧化硅(SiO_2)为沈阳4号,比表面积为 $370\text{米}^2/\text{克}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱,分别用 CAMECA RMN-250 和 JEOL FX-100 核磁共振仪在氘氯仿中以 TMS 为内标测定,IR 谱在 PERKIN ELMER-180 红外光谱仪上用溴化钾压片法测定,GLC 用 SP-2305 气相色谱仪测定,X-射线光电子能谱(XPS)在 KRATOS ES-300 电子能谱仪上测定。

以 SiO_2 为载体的聚硅氧烷配位体 1 和 2 的制备

按文献[7]方法制备以 SiO_2 为载体的聚- γ -硫丙基硅氧烷 **6** (含 S 2.73%)。将制得的 **6** (1.0g, 含 0.85mmol SH), 甲苯 20ml 和乙酸 0.5ml 放入装有电磁搅拌、迴流冷凝管和滴液漏斗的三颈瓶中,搅拌下滴加过量的对二甲胺基苯甲醛 1.3g (8.5 mmol), 加热迴流 5 小时,冷却至室温,固体经过滤、甲苯洗涤、真空干燥得粉末状聚硅氧烷配位体 **1**。元素分析含 S 2.60%, N 0.54%, 红外光谱表明,原来在聚- γ -硫丙基硅氧烷中的 SH 峰已经消失,而在 1275 和 910cm^{-1} 出现了 $\begin{array}{c} \text{C-S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{array}$ 结构的特征吸收峰,这一结果与文献报道相符合^[8]。

用同样方法将对羟基苯甲醛与以 SiO_2 为载体的聚- γ -硫丙基硅氧烷 **6** 反应得到聚硅氧烷配位体 **2**。元素分析含 S 2.62%, O 0.61%, 红外光谱在 1275 和 912cm^{-1} , 表明了该化合物的特征吸收峰。

以 SiO_2 为载体的聚硅氧烷配位体 3 的制备

将预先按文献[9]方法制备的 SiO_2 为载体的聚- γ -氨基硅氧烷 71.8g (含 4.4mmol NH_2), 甲苯 50ml 和醋酸钠 0.5g 放入反应瓶中, 搅拌下滴加过量的醋酸酐 3.0ml, 在迴流温度下反应 16 小时, 冷却后经过滤、甲苯洗涤、真空干燥得到粉末状产物 3。元素分析,

含 N 2.68%, O 5.95%, 红外光谱在 1642 和 1361cm^{-1} 出现了 $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \end{array}$ 特征吸收峰, 而且在高频区没有观察到 NH_2 和 NH 的吸收峰, 结果与文献[10]一致。

以 SiO_2 为载体的聚硅氧烷配位体 4 和 5 的制备

将烟雾状 SiO_2 10.0g, 甲苯 250ml 和 β -氰乙基三乙氧基硅烷 10.0g (46.0 mmol) 放入反应瓶中, 搅拌 10 分钟后, 滴加含水 40ml、15% 盐酸 10ml 和乙醇 20ml 的混合溶液, 加热迴流 5 小时, 冷却后经过滤、甲苯和乙醇洗涤, 真空干燥得粉末状产物 4。元素分析, 含 N 3.09%, 红外光谱表明, 在 2250cm^{-1} 有 $\text{C} \equiv \text{N}$ 吸收峰。

将上面制得的 SiO_2 载体的聚- β -氰乙基硅氧烷 4 50 g (含 11.0 mmol CN) 悬浮在二氧六环 100ml 中, 搅拌下加入 18% 盐酸 40ml, 加热迴流 8 小时, 冷却后经过滤、用水洗涤至滤液呈中性, 真空干燥得粉末状产物 5。元素分析, 含 O 5.60%, N 0.64%, 红外光谱表明, 原来配位体 4 中的 $\text{C} \equiv \text{N}$ 峰消失, 而在 1700cm^{-1} 出现了很强的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰, 在 3000cm^{-1} 附近有很宽的 OH 峰。

以 SiO_2 为载体的聚硅氧烷-铂络合物 (“Si-Pt-1”-“Si-Pt-5”) 的制备

各种聚硅氧烷铂络合物的制备方法相同, 基本方法是将一定量的聚硅氧烷配位体与计算量的氯铂酸 (按给定的配位基 L 对铂的原子比 L/Pt 计算氯铂酸用量), 在迴流的乙醇溶液中反应制得。一个典型的例子如下: 将 SiO_2 为载体的聚硅氧烷配位体 11.0g (含 0.81mmol SH), 均匀悬浮在无水乙醇 20ml 中, 搅拌 2 分钟, 计算量的氯铂酸 0.21g (0.40mmol) 溶于 10ml 的无水乙醇中, 将该溶液滴加到上面的悬浮液中, 在氮气下迴流 5 小时, 冷却至室温, 溶液变为无色透明, 经检测溶液中已不存在 H_2PtCl_6 , 经过滤、乙醇洗涤、真空干燥得黄色粉末状聚硅氧烷-铂络合物 “Si-Pt-1”, 含 Pt 7.92%, S/Pt 比为 2。

依同样方法, 得到下面聚硅氧烷-铂络合物: “Si-Pt-2”, 含 Pt 7.98%, S/Pt = 2; “Si-Pt-3”, 含 Pt 9.33%, N/Pt = 4; “Si-Pt-4” 含 Pt 8.37%, N/Pt = 4; “Si-Pt-5”, 含 Pt 8.53%, O/Pt = 8。

环氧丙基烯丙基醚和三甲氧基氢硅烷的反应

在装有电磁搅拌和迴流冷凝管的反应瓶中, 依次加入计算量的某高分子铂络合物 (含 Pt 0.78mg, 4×10^{-3} mmol)、环氧丙基烯丙基醚 (1.14g, 10.0mmol) 和三甲氧基氢硅烷 (1.22g, 10.0mmol), 温度控制在 80°C , 搅拌下反应 30 分钟, 停止反应并冷却至室温, 产物用 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析, 产率由 $^1\text{H-NMR}$ 和 GLC 定量。

结果与讨论

以二氧化硅为载体侧链上含有各种配位基团的聚硅氧烷-铂络合物已经合成, 表 1 列出了这些高分子铂络合物的 X-射线光电子能谱数据。比较 “Si-Pt-1”、“Si-Pt-2” 和 H_2PtCl_6 的 Pt_{4f} 结合能, 不难看出前二者的 Pt_{4f} 结合能分别比后者降低了 2.0 和 1.7eV, 我们也看出 “Si-Pt-1” 和 “Si-Pt-2” 中的 S_{2s} 结合能分别比相应的自由配位体 1 和 2 中

表 2 高分子铂催化剂催化合成的 γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷的产率及其核磁共振数据

催化剂	Pt 含量 %	L/Pt	产率%	NMR 化学位移 δ (ppm)
Si-Pt-1	7.92	2	96	$\begin{array}{ccccccccc} & f & e & d & c & b & a & & g \\ & \text{CH}_2 & -\text{CH} & \text{CH}_2 & \text{OCH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{Si} & (\text{OCH}_3)_3 \\ & & \diagdown & / & & & & & \\ & & & \text{O} & & & & & \end{array}$
Si-Pt-2	7.98	2	94	
Si-Pt-3	9.33	4	98	
Si-Pt-4	8.37	4	98	
Si-Pt-5	8.53	8	72	
Si-Pt-6	8.32	2	54	
Si-Pt-7	11.00	4	29	
$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			93	$^1\text{H-NMR}$: a(0.60), b(1.55), c(3.60), d(3.37), e(2.98), f(2.54), g(3.49) $^{13}\text{C-NMR}$: a(4.6), b(22.2), c(72.7), d(70.7), e(50.0), f(43.3), g(49.6)

反应条件: 环氧丙基烯丙基醚 1.14 克(10.0 毫克分子),三甲氧基氢硅烷 1.22 克(10.0 毫克分子),催化剂用量以含 Pt 量计 0.78 毫克 Pt (4×10^{-3} 毫克原子), 80°C , 30 分钟

图 1 表明,高分子铂催化剂“Si-Pt-1”在催化反应中重复使用次数与累积转化数的关系。由图看出,转化数随催化剂使用次数增加几乎成直线递增,说明催化剂重复使用而其转化效率不减,当催化剂重复使用六次后,其累积转化数已达 10,000 以上,可见高分子铂催化剂“Si-Pt-1”具有相当好的稳定性。

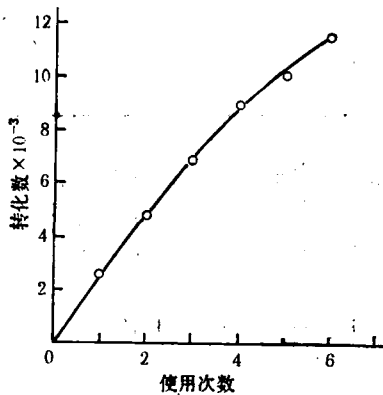


图 1 催化剂“Si-Pt-1”重复使用次数与累积转化数的关系

每次反应投料: 环氧丙基烯丙基醚 1.14g (10.0mmol); 三甲氧基氢硅烷 1.22 g (10.0mmol);
一次性投料: 催化剂“Si-Pt-1”含 0.78mg Pt (4×10^{-3} mmol), 80°C , 30min.

参 考 文 献

[1] Plueddemann, E. P., "Silane Coupling Agents", Plenum press, New York, 1982, p42.
 [2] 江英彦,自然杂志, 1983,6(9),691.
 [3] Pittman, Jr., C. U., "Polymer-Supported Reactions in organic Synthesis", Hodge, P. and Sherrington, D. C., Eds., Wiley, New York, 1980, p249.
 [4] 江英彦,有机化学, 1980,(3),25.
 [5] Whitehurst, D. D., *Chemtech*, 1980, 10, 44.
 [6] 胡春野、汉雪萌、江英彦,“特殊性能高分子学术论文报告会”预印集,桂林, 1984, p216.
 [7] Wang, L. Z. and Jiang, Y. Y., *J. Organomet. Chem.*, 1983, 251, 39.
 [8] Corey, E. J. and Erickson, W., *J. Org. Chem.*, 1971, 36(23), 3553.

[9] 王玲治、江英彦, 催化学报, 1981, 2(3), 236.

[10] Mariella, R. P. and Brown, K. H., *J. Org. Chem.*, 1971, 36(5), 735.

SYNTHESIS OF A SILANE COUPLING AGENT THROUGH HYDROSILYLATION CATALYZED BY POLYMER PLATINUM COMPLEXES

LIU Jinggao SHI Tianyi

(*University of Science and Technology of China, Hefei*)

HU Chunye and JIANG Yingyan

(*Institute of chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

Five new polysiloxane-platinum complexes ("Si-Pt-1"—"Si-Pt-5") have been prepared by reaction of chloroplatinic acid with various silica-supported polysiloxanes

(1—5) bearing ligand group $\begin{array}{c} -S \\ \diagdown \\ \diagup \\ -S \end{array} \rangle \text{CHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\begin{array}{c} -S \\ \diagdown \\ \diagup \\ -S \end{array} \rangle \text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$, $-\text{N}(\text{OC}-$

$\text{CH}_3)_2$, $-\text{CN}$ and $-\text{COOH}$. It was found that these polymer platinum complexes are very efficient catalysts for the hydrosilylation of allyl glycidyl ether by trimethoxysilane. Under mild conditions (80°C, 30min), the catalyzed reaction produced a silane coupling agent, γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane, in a high yield (72—98%).

The stability of the polymer platinum complex "Si-Pt-1" containing $\begin{array}{c} -S \\ \diagdown \\ \diagup \\ -S \end{array} \rangle \text{CHC}_6\text{H}_4\text{N}$

$(\text{CH}_3)_2$ ligand group has been investigated. It has shown that the catalyst can be re-used many times without appreciable decrease in catalytic activity.

Key words Polysiloxane, Platinum complex, Catalyst, Hydrosilylation, Silane coupling agent