

聚-4-氧杂-6,7-双甲硫基庚基硅氧烷铂络合物的合成及其对烯烃硅氢加成反应的催化特性*

陈远荫 卢雪然 梅 嘉

(武汉大学化学系, 武汉)

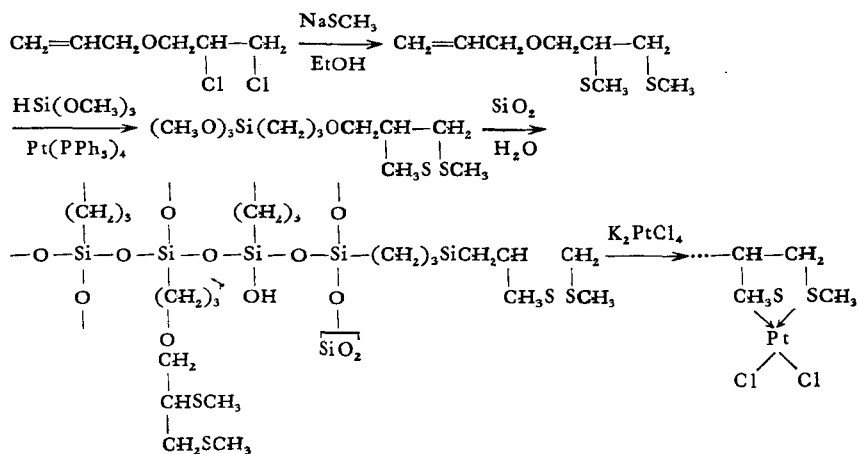
摘 要

4-氧杂-6,7-二甲硫基三甲氧基硅烷用气相法二氧化硅固载,再与氯亚铂酸钾作用,合成了双齿型硫醚铂络合物——聚-4-氧杂-6,7-二甲硫基庚基硅氧烷铂络合物。它对烷氧基硅烷与烯烃的硅氢加成反应具有良好的催化活性和突出的回收再用性能。其结构通过元素分析和 XPS 进行了表征。

关键词 负载型催化剂、双齿型硫铂络合物、硅氢化催化剂、聚-4-氧杂-6,7-双甲硫基庚基硅氧烷

近年来,含硫配位基与过渡金属的络合物的催化性能越来越引起人们的注意.在有机硅化学领域,Macosko等报道了顺式二氯化双乙硫醚铂络合物可催化聚异丁烯末端双键进行硅氢加成^[1].负载型硫铂络合物作为硅氢加成催化剂也有所报道.例如二氧化硅与 β -(乙硫基)乙基三甲氧基硅烷反应产物的铂、钨络合物^[2],有机硅聚合物键联的巯丙基或硫化二亚丙基的铂络合物^[3,4],以及含巯基的聚硅氧烷与铂的络合物^[5]等.但总的说来,过一领域的研究还处于起始阶段.

本文报道一种新型的有机硅聚合物负载的双齿型硫铂络合物——聚-4-氧杂-6,7-二甲硫基庚基硅氧烷铂络合物的合成、结构表征及其对烯烃与三烷氧基硅烷进行硅氢加成的催化特性。整个合成途径如下所示:



* 1987年9月17日收到

实 验 部 分

$^1\text{H-NMR}$ 和 XPS 分别用 EM-360L 型核磁共振仪和 XSAM 800 型电子能谱仪测定。4-氧杂-6,7-二甲硫基庚基三甲氧基硅烷的合成与分析数据另有报道^[6]。

1. 气相法二氧化硅固载的聚-4-氧杂-6,7-二甲硫基庚基硅氧烷铂络合物的制备

在反应瓶中加入气相法制备的二氧化硅 ($150-200\text{m}^2/\text{g}$) 6.0 克, 甲苯 100 毫升, 水 1 毫升, 室温搅拌半小时。再加入 4-氧杂-6,7-二甲硫基庚基三甲氧基硅烷 4.0 克和 25 毫升水。通氮, 加热回流搅拌反应 72 小时。停止反应, 过滤, 干燥, 在 $200^\circ\text{C}/2$ 毫米汞柱加热 3 小时。研碎, 丙酮洗涤, 真空干燥 ($78^\circ\text{C}/12$ 毫米汞柱) 至恒重, 得白色粉末 7.0 克。元素分析(%): C 8.37, H 1.90, S 5.16。红外光谱 (cm^{-1}): 2927, 2858, 1440 ($>\text{CH}_2$); 676 (C—S)。产物为二氧化硅固载的聚-4-氧杂-6,7-二甲硫基庚基硅氧烷。

上述含硫高分子配体 2.0 克, 氯亚铂酸钾 0.3763 克, 丙酮 40 毫升, 在氮气保护下回流搅拌反应 72 小时。此时反应混合物从桔红色变成淡黄色。停止反应, 过滤, 用丙酮、水、丙酮依次洗涤, 真空干燥 (氮气, $78^\circ\text{C}/12$ 毫米汞柱) 至恒重, 得淡黄色铂络合物 2.0 克。元素分析 (%) C 7.20, H 1.69, S 4.87, Pt 6.87。

2. 硅氢加成反应

在带有取样管的 5 毫升锥瓶中, 加入烯烃和上述硫铂络合物, 装上连有干燥系统的回流搅拌器, 在指定温度下, 搅拌预活化半小时。加入与烯烃等摩尔量的三乙氧基硅烷或三甲氧基硅烷, 搅拌反应。按一定时间间隔取样进行气液色谱分析, 与标准样品对照确定产物结构, 从标准曲线计算产率。产物结构用 $^1\text{H-NMR}$ 进一步确认。典型反应条件: 烯烃, 5.0 毫摩尔; 烷氧基硅烷, 5.0 毫摩尔; 硫铂络合物, 相当于 5.0×10^{-3} 毫摩尔铂; 温度, 100°C 。

结 果 和 讨 论

1. 聚-4-氧杂-6,7-二甲硫基庚基硅氧烷铂络合物 (S-Pt 络合物) 的结构表征

二氧化硅固载的 4-氧杂-6,7-二甲硫基庚基三甲氧基硅烷的元素分析结果表明, 其碳硫原子比约为 4.3。如果 4-氧杂-6,7-二甲硫基庚基三甲氧基硅烷水解完全, 碳硫原子比应为 4.0。考虑到固载化反应长期在甲苯/水中回流进行, 三甲氧基为极易水解的基团, 以及元素分析的可能误差, 可认为水解基本完全。但是, 固载化产物的颗粒尺寸远大于气相法二氧化硅, 而不加气相法二氧化硅时只能得到粘稠状物。因此, 所得固载化产物可能是聚-4-氧杂-6,7-二甲硫基庚基硅氧烷包裹气相法二氧化硅微粒组成, 其间只有少数部位与二氧化硅表面的硅羟基形成了硅氧硅键。作者之一曾进行过光学玻璃与十二烷基三甲氧基硅烷无水乙醚溶液作用的研究, 发现形成的涂层厚度近 $100\text{\AA}$ 。也间接地支持了上述推测。因此, 我们将固载化产物称为气相法二氧化硅固载的聚-4-氧杂-6,7-二甲硫基庚基硅氧烷, 简称为 S-配位基 (S-Ligand)。前言中所示结构只是一种简化的模型。

上述硫配位基与氯亚铂酸钾反应后, 所得产物的碳硫原子比为 3.95, 硫铂原子比为 4.3。XPS 测定结果见表 1

加成反应评价硫铂络合物的催化活性和对不同烯烃的选择性。结果见表 2。

从以上结果可以看出, 聚-4-氧杂-6,7-双甲硫基庚基硅氧烷铂络合物对以上烯烃与三乙氧基硅烷的硅氢加成反应均有良好的催化活性。随着硫铂络合物用量加大, 产率可进一步提高。提高反应温度, 反应时间还可减少(见后述)。其次, 所有反应均有不同长短的诱导期。考虑色谱分析误差, 可认为癸烯、月桂烯和烯丙苯的活性相同。含氧烯烃, 特别是环氧丙基烯丙基醚的活性要稍低一些。

3. 反应温度对硫铂络合物催化活性的影响

研究了不同反应温度对三乙氧基硅烷与癸烯的硅氢加成反应的影响。随着温度提高,

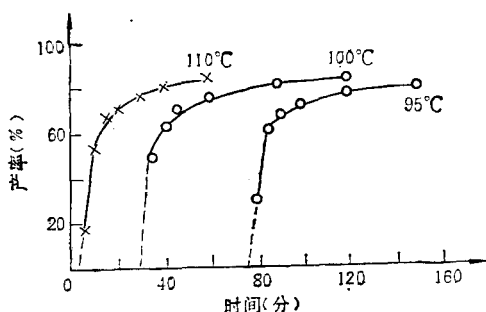


图 1 温度的影响

反应条件: 烯烃, 癸烯; 硅氢化试剂, 三乙氧基硅烷。其它同表 2。

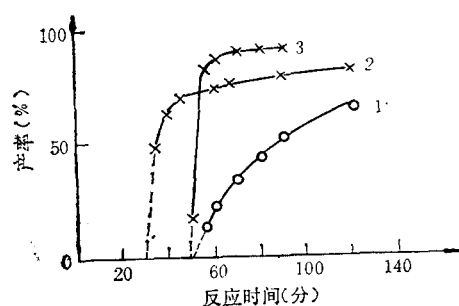


图 2 硅氢化试剂和硫铂络合物用量的影响

反应条件: 曲线 1; 三甲氧基硅烷; 曲线 2, 3; 三乙氧基硅烷为硅氢化试剂; 曲线 1, 2; 硫铂络合物用量 1%; 曲线 3, 硫铂络合物用量, 2%。其它同图 1。

诱导期明显缩短, 产率也略有提高。低于 95°C, 诱导期太长; 高于 110°C, 三乙氧基硅烷挥发损失较大。癸基三乙氧基硅烷在不同温度的产率-时间曲线见图 1。

4. 硅氢化试剂和催化剂用量的影响

以癸烯为底物评价硅氢化试剂与催化剂用量的影响。三乙氧基硅烷比三甲氧基硅烷活性高, 诱导期短, 但随反应时间的延长, 癸基三烷氧基硅烷的产率的差距逐渐缩小。增加硫铂络合物的用量, 癸基三乙氧基硅烷的产率增加至 92%, 但诱导期较长。产率-时间曲线见图 2。

5. 回收再用性能

采用癸烯和三乙氧基硅烷的硅氢加成反应评价聚-4-氧杂-6,7-双甲硫基庚基硅氧烷铂络合物的回收再用性能。使用回收的催化剂时, 反应诱导期消失, 产率保持不变, 而且第一次、第二次和第三次回收再用的催化剂的产率-时间曲线完全重合。以上结果表明,

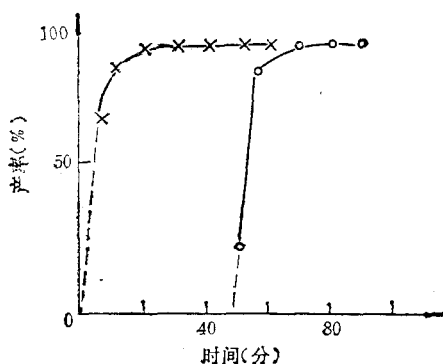


图 3 硫铂络合物的回收再用

(O) 第一次使用; (X) 第一、二、三次回收再用的硫铂络合物, 曲线重合。其它反应条件同图 1。

双齿型硫铂络合物的回收再用性能非常好,活性中心稳定,与我们预期结果一致。具体曲线见图 3。

参 考 文 献

- [1] Macosko, C. W., Saam, J. C., *Polym. Prepr.*, **1985**, 26(2), 48.
- [2] Chandra, G., Griffiths, B. J., *Ger. Offen.*, 2,550,660.
- [3] Wan Linzhi, Jiang Yingyan, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 251, 39.
- [4] Hu Chunye, Han Xuemeng, Jiang Yingyan, *J. Mol. Catal.*, **1986**, 35, 329.
- [5] Williams, R. E. Jr., *U. S. Patent*, 4, 503, 160.
- [6] 陈远荫,卢雪然,梅嘉,待发表。

SYNTHESIS OF POLY(4-OXA-6,7-DIMETHYLMERCAPTOHEPTYL) SILOXANE PLATINUM COMPLEX AND ITS CATALYTIC ACTIVITY FOR THE HYDROSILYLATION OF OLEFINS

CHEN Yuanyin, LU Xueran and MEI Jia

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan)

ABSTRACT

A new type polymer-supported bidentate sulfide ligands platinum complex, fumed silica-bound poly(4-oxa-6,7-dimethyl-mercaptoheptyl) siloxane platinum complex, has been synthesized starting from 2,3-dimethylmercaptopropyl allylether via hydrosilylation by trimethoxysilane followed by hydrolysis and immobilization with water and fumed silica, then reacting with potassium chloroplatinite in acetone. It exhibited good catalytic activity for the hydrosilylation of olefins by trialkoxysilane, and could be reused several times without loss of its activity. Its structure was characterized by elemental analysis and XPS, and a possible structure pattern has been suggested.

Key words Supported- catalyst, Bidentate sulfide platinum complex, Hydrosilylation catalyst, Poly (4-oxa-6,7-dimethylmercaptoheptyl) siloxane