

聚 γ -(*m*-二苯膦苯基)丙基硅氧烷——铂络合物对 烯烃硅氢化反应的催化特征*

陈远荫 卢雪然 梅嘉
(武汉大学化学系, 武汉)

摘 要

本文报道二氧化硅负载的三苯膦铂络合物——聚 γ -(*m*-二苯膦苯基)丙基硅氧烷铂络合物对三甲氧基硅烷与不饱和化合物进行硅氢加成反应的催化特性。在底物用量的万分之一摩尔量的铂络合物存在下, 1-己烯、1-癸烯、1-十二碳烯、苯基烯丙醚和 ω -氯代十一碳烯在 60 或 40°C 平稳地与三甲氧基硅烷发生硅氢加成反应, 唯一地得到末端加成产物, 产率均在 85% 以上。其催化活性在反应初期低于四(三苯膦)合铂, 但后期反应速度和硅氢化产率均较高。实验表明, 聚 γ -(*m*-二苯膦苯基)丙基硅氧烷与四(三苯膦)合铂反应制得的铂络合物 (I) 比与氯铂酸反应制得的铂络合物 (II) 催化活性高。其次, 反应气氛对硅氢加成反应具有决定性的影响。在空气气氛中, 硅氢化反应平稳地进行; 在氮气气氛中, 不发生反应。

关键词 聚 γ -(*m*-二苯膦苯基)丙基硅氧烷-铂络合物、聚合物负载催化剂、硅氢化反应、硅氢化催化剂、四(三苯膦)合铂、三甲氧基硅烷、 γ -苯氧基丙基三甲氧基硅烷、 ω -氯代十一烷基三甲氧基硅烷、烷基三甲氧基硅烷

近年来, 文献中陆续报道了一些对硅氢加成反应具有一定催化活性的高分子催化剂。例如, 带有二苯膦、二甲胺、氰基、吡啶及各种取代胺的聚硅氧烷与铂或铑的络合物^[1-4]; 带有巯基、硫醚基的聚硅氧烷^[5,6]等。但是, 在均相络合催化剂中广泛应用的过渡金属三苯膦络合物, 还只见过交联聚苯乙烯或聚丙烯酸为载体的相应高分子催化剂^[7,8]。在以上报道中, 硅氢化试剂多为三乙氧基硅烷或烷基氯硅烷, 反应温度一般在 80°C 以上。

在我们过去的工作中, 曾成功地合成了对烯烃的氢化具有高催化活性的聚 γ -(*m*-二苯膦苯基)丙基硅氧烷铂络合物^[9]。随后的工作表明, 该络合物对于三甲氧基硅烷与烯烃的硅氢化反应也具有良好的催化活性。本文报道我们得到的一些结果。

实 验 部 分

气相法二氧化硅负载的聚 γ -(*m*-二苯膦苯基)丙基硅氧烷高分子配体按文献 [9] 方法合成。NMR、IR、XPS 分别用 EM-360L 核磁共振仪, 170-SX FT-IR 红外光谱仪和

* 1986年9月25日收到。

XSAM800 电子能谱仪测定。

1. 聚 γ -(*m*-二苯膦苯基)丙基硅氧烷铂络合物的制备

(1) 从四(三苯膦)合铂制备 在氩气保护的反应瓶中, 加入气相法二氧化硅负载的含磷量为 5.63% 的聚 γ -(*m*-二苯膦苯基)丙基硅氧烷 2.006g, 四(三苯膦)合铂 1.13g, 脱氧苯 70ml, 迴流反应 14 天。停止反应, 过滤, 用丙酮、水依次洗涤。在氮气保护下, 真空干燥至恒重, 得淡土黄色粉末状铂络合物(I)。铂含量为 0.38%。红外光谱(波数)为 468、696、720、800、950、1000—1200、1435。使用过的铂络合物的红外光谱相同。

(2) 从氯铂酸合成 上述高分子配体和相当于其磷含量的五分之一摩尔量的氯铂酸, 在丙酮中迴流反应 120 小时, 后处理同上。得淡土黄色铂络合物(II)。铂含量为 0.27%。

2. 硅氢加成实验

在置于康氏振荡器上附有夹套的容积约为 5ml 的鸭形反应瓶中, 加入底物和底物用量的万分之一摩尔量的铂催化剂(按铂原子计算)。通入恒温水流, 在预定的反应温度振荡活化 45 分, 然后加入与底物等摩尔量的三甲氧基硅烷。振荡, 反应过程用气液色谱监测。用标准样品对照确定底物的转化率, 产物的结构和产率。在我们的实验中, 所有硅氢加成产物经 $^1\text{H-NMR}$ 鉴定均为硅原子加在烯烃末端的产物。

3. 铂络合物催化活性的初步评价

以三甲氧基硅烷在 60℃ 对 1-癸烯进行硅氢加成的反应评价铂络合物的催化活性。结果表明, 铂络合物(I)的活性比铂络合物(II)高。因此, 以下实验均采用铂络合物(I)作为催化剂。

结果与讨论

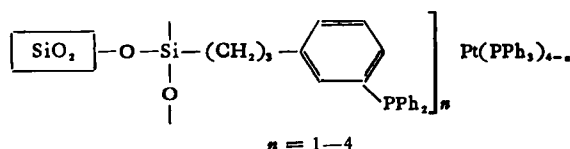
1. 铂络合物(I)的结构表征

对铂络合物(I)、铂片和四(三苯膦)合铂进行了 X-光电子能谱测定, 结果见表 1。

表 1 铂络合物的 XPS 测量结果

样 品	Pt $4f_{7/2}$	P _{2p}	Si _{2p}	O _{1s}	C _{1s}
铂片	71.15				
四(三苯膦)合铂	73.74	131.6			284.6
铂络合物(I)	73.70	131.6	103	534.0	284.6
用过的铂络合物(I)	73.66	131.6	103	534.0	284.6

从表 1 可见, 铂络合物(I)中铂的 $4f_{7/2}$ 结合能与四(三苯膦)合铂中铂相同, 远高于于铂片, 反应前后不变。因此, 可推测其结构为:



2. 铂络合物(I)对硅氢化反应的催化活性与选择性

以 1-己烯、1-癸烯、1-十二碳烯、苯基烯丙醚和 ω -氯代十一碳烯为底物在 60 或 40℃

与等摩尔量的三甲氧基硅烷进行硅氢加成反应。为了比较起见,在相同条件下进行了在四(三苯膦)合铂存在下的硅氢化反应。所得结果分别见图 1 和图 2。

从图 1 和图 2 可以看出,聚 γ -(*m*-二苯膦苯基)丙基硅氧烷铂络合物对所有底物均有良好的催化活性。它们的硅氢加成产物的产率均在 85% 以上,而且唯一地得到末端加成产物。不同底物的相对活性次序为: 1-己烯 < 1-癸烯 > ω -氯代十一碳烯 > 1-十二碳烯 > 苯基烯丙醚。值得注意的是 α -链烯中,活性最高的是碳原子数居中的癸烯。

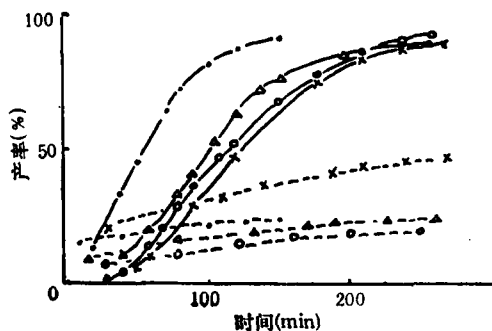


图 1 1-癸烯(●)、1-十二碳烯(○) ω -氯代十一碳烯(△)、苯基烯丙醚(×) 硅氢化产率与反应时间的关系(60°C)

底物用量: 5.3mmol;三甲氧基硅烷用量: 5.3mmol;空气;实线: 铂络合物(I)为催化剂,用量按铂原子计算为 5.3×10^{-4} mmol;虚线: [四(三苯膦)合铂为催化剂,用量为 5.3×10^{-4} mmol。

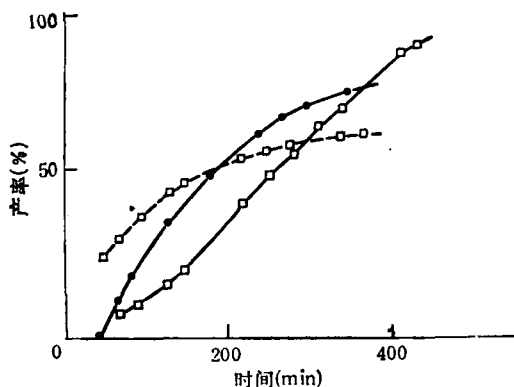


图 2 1-癸烯(●)和 1-己烯硅氢化产率与反应时间的关系(40°C)
其它条件与图 1 相同。

与相应的低分子均相络合催化剂四(三苯膦)合铂相比较,所有底物的硅氢化产率均以固载化的铂络合物(I)为催化剂时较高,但反应前期四(三苯膦)合铂的活性更大一些。

3. 温度对硅氢化反应的影响

当反应温度从 40°C 提高到 60°C 时,癸基三甲氧基硅烷的生成速度增大,产率提高。温度进一步提高到 70°C 时,初期速度略有增加,后期明显减慢,产率也不如 60°C 的反应。

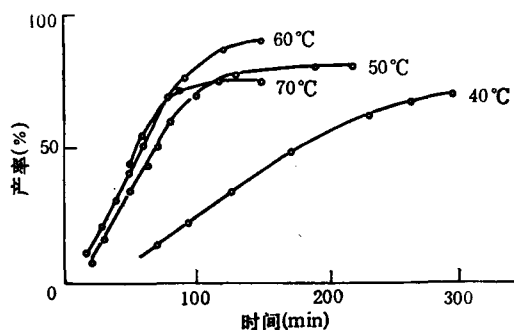


图 3 1-癸烯硅氢化产率与反应时间和温度的关系
其它条件同图 1。

这可用三甲氧基硅烷沸点较低(84°C),温度较高时易于从反应体系中逸出来解释。具体结果见图 3。

4. 催化剂的回收再用

与可溶性均相络合催化剂四(三苯膦)合铂相比,聚 γ -(*m*-二苯膦苯基)丙基硅氧烷铂络合物的又一优点是易于回收再用。以 1-癸烯的硅氢化反应为例,使用回收和再次回收的铂络合物,其催化活性保持不变,甚至更高。是否由于三苯膦流失而造成铂配位不饱和和所致,有待进一步研究。结果见图 4。

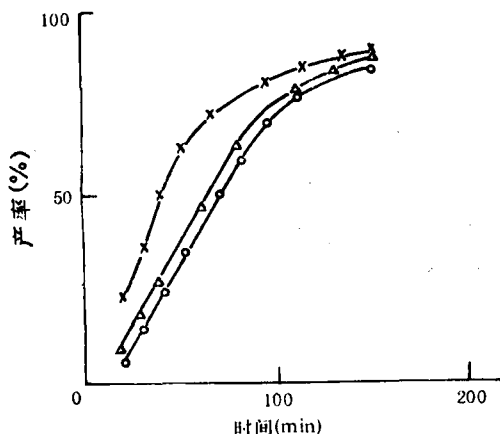


图 4 催化剂的回收再用

—○— 第一次使用; —△— 第二次使用;
—×— 第三次使用。其它条件同图 1。

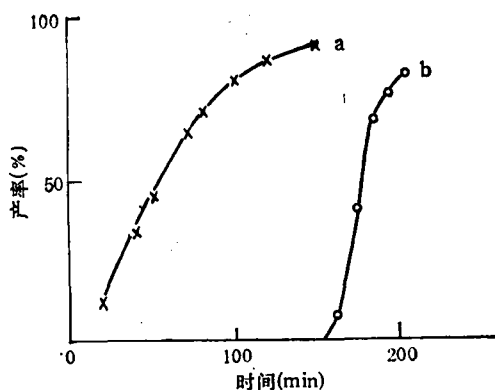


图 5 反应气氛对硅氢化反应的影响

(a) 1-癸烯在空气中反应; (b) 1-癸烯先在氮
气中反应(与横坐标重合),然后在空气中继续反
应。其余条件同图 1。

5. 反应气氛的影响

实验表明,反应气氛对聚 γ -(*m*-二苯膦苯基)丙基硅氧烷铂络合物的催化活性有很大的影响。以 1-癸烯与三甲氧基硅烷加成为例,在空气氛中,硅氢化反应平稳地进行,见图 5 曲线 (a); 改用氮气气氛,不发生反应; 再次通空气后,催化剂可恢复活性,见图 5 曲线 (b)。

在均相络合催化剂领域中,文献曾报道氧气能促进三氯硅烷与烯烃在膦配位镍、铑络合物催化下的硅氢加成反应^[10,11]。作者之一在研究四(三苯膦)合铂催化三乙氧基硅烷对癸烯进行硅氢加成时,也发现氧有促进作用,并证实双(三苯膦)氧合铂也是有效的硅氢化催化剂^[12]。但是,波兰专利^[13]却指出,以四(三苯膦)合铂作为催化剂进行硅氢化时,需用惰性气体排除溶剂中氧气,反应才能顺利进行。我们的实验是在无溶剂条件下进行的,与以上结果并不矛盾。但对氧气在硅氢化过程中所起的作用,尚有待今后进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Capka, M., Hetflejš, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1974, 39(1), 154.
- [2] Marciniak, B., Korenetka, Z. W., Urbaniak, W., *J. Mol. Catal.*, 1981, 12(2), 221.
- [3] Michalska, Z. M., *ibid.*, 1977, 3(1-3), 125.
- [4] Ger. Offen. 2,731, 870; *Chem. Abstr.*, 1978, 88, 111, 218p.

- [5] Liu Jinggao, Shi Tianyi, Preprints of "China-Japan-U.S.A. Trilateral Seminar on Macromolecule-Metal Complexes", Beijing, China, 1985, p. 41.
- [6] Hu Chunye, Han Xuemeng, Jiang Yingyan, *ibid.*, 1985, p. 57 and refs. therein.
- [7] Ger (East). 100,267; *Chem. Abstr.*, 1974, 80, 83, 225c.
- [8] Čapka, M., Svoboda, P., Kraus, M., Heflejš, J., *Chem. Ind (London)*, 1972, 16, 650.
- [9] Chen Yuanyin, Lu Xueran & Xu Ping, Preprints of "China-Japan-U.S.A. Trilateral Seminar on Macromolecule-Metal Complexes", Beijing, China, 1985, p. 51.
- [10] De Charentenay, F., Osborn, J. A., Wilkinson, G., *J. Chem. Soc., (A)*, 1968, 787.
- [11] Bennett, E. W., Orenski, P. J., *J. Organomet. Chem.*, 1971, 28, 137.
- [12] 张先亮、卢雪然、张荣山、段和平, *催化学报*, 1986,7(4), 379.
- [13] Pol. PL 116, 320; *Chem. Abstr.*, 1983, 99, 176, 046c.

CATALYTIC CHARACTERISTICS OF POLY- γ -(*m*-DIPHENYLP-HOSPHINOPHENYL) PROPYLSILOXANE PLATINUM COMPLEX FOR THE HYDROSILYLATION OF OLEFINS WITH TRIMETHOXYSILANE

CHEN Yuanyin, LU Xueran and MEI Jia
(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan)

ABSTRACT

Catalytic characteristics of poly- γ -(*m*-diphenylphosphinophenyl) propylsiloxane platinum complex, a silicone-supported triphenylphosphine-platinum complex, for the hydrosilylation of olefins with trimethoxysilane was reported in this work. The hydrosilylation reaction was carried out at 40 or 60°C under air atmosphere in the presence of the title complex as catalyst. Terminal addition products were obtained, and the yields of them were above 85% in all cases. The catalytic activity of the title complex was higher than that of its homogeneous counterpart, tetrakis (triphenylphosphine) platinum complex. No reaction took place when nitrogen was used as reaction atmosphere.

Key words Poly- γ -(*m*-diphenylphosphinophenyl) propylsiloxane platinum complex, Polymer-supported catalyst, Hydrosilylation reaction, Hydrosilylation catalyst, Tetrakis (triphenylphosphine) platinum complex, Trimethoxysilane, γ -Phenoxypropyltrimethoxysilane, ω -Chloroundecyltrimethoxysilane, Alkoxytrimethoxysilane.