

· 研究简报 ·

有机硅聚合物负载环硫乙烷铂配合物的 合成与催化性能*

陈远萌 卢雪然 蔡明中

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

关键词 环硫乙烷铂配合物, 硅氢加成、硅氢加成催化剂、有机硅聚合物负载催化剂

有机硅聚合物负载硫醚与铂的配合物可作为烯烃硅氢加成的有效催化剂^[1-4], 但其中部分配合物的回收再用性能不太理想^[2], 合成亦比较繁琐。考虑到环硫乙烷中硫原子的未共用电子对远比一般硫醚中硫原子的未共用电子对更加暴露, 有可能与过渡金属形成更稳定的配合物, 从而减少催化过程中金属的流失, 我们合成了气相法二氧化硅固载的聚-4-氧杂-6,7-环硫庚基硅氧烷铂配合物, 研究了该配合物对烯烃硅氢加成反应的催化性能。本文报道所得到的一些结果。

¹H-NMR、XPS 谱分别以 EM-360L 核磁共振仪和 XSAM 800 型多功能表面分析仪测定。气相色谱采用上海分析仪器厂分 102G 气相色谱仪, SE-30 固定相, 硅烷化 101 白色担体。

1. γ -(2,3-环硫丙氧基)丙基三甲氧基硅烷的合成^[5]

134.8g(0.57mol) 新蒸的 γ -(2,3-环硫丙氧基)丙基三甲氧基硅烷和 43.5g(0.57mol) 硫脲在 200ml 甲醇中回流搅拌反应 15 小时。减压蒸去溶剂, 过滤, 50ml $\times$ 3 乙醚洗涤, 再加 500ml 乙醚稀释。乙醚溶液用 150ml $\times$ 3 蒸馏水洗涤, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 蒸去溶剂, 得无色粗产品 107.5g, 产率 75% (文献^[5], 81%) 减压蒸馏, 收集 107—109 $^{\circ}$ C/0.3 mmHg 馏分, 得无色透明液体 53g, 产率 36.6% (文献^[5], 108 $^{\circ}$ C/0.2mmHg, 72%), δ (ppm), 3.6(9H, s, OCH₃), 3.3—3.6(4H, m, OCH₂), 2.7—3.1(1H, m, SCH), 2.1—2.6(2H, m, SCH₂), 1.4—1.9(2H, m, CH₂), 0.4—0.7(2H, t, SiCH₂)。

2. 气相法二氧化硅固载聚-4-氧杂-6,7-环硫庚基硅氧烷载体 (SiI-ES) 的合成

在装有回流冷凝器的锥形瓶中, 加入气相法二氧化硅 60g(比表面 150—200m²/g), 甲苯 120ml, 室温搅拌半小时。通氮, 加入 50g γ -(2,3-环硫丙氧基)丙基三甲氧基硅烷, 回流搅拌 45 小时, 再加入 30ml 蒸馏水, 搅拌 24 小时。冷却, 过滤。得微粘性白色粉末。干燥, 200 $^{\circ}$ C/0.2mmHg 加热 2 小时, 研碎, 丙酮洗涤, 78 $^{\circ}$ C/4mmHg 干燥至恒重, 得无粘性白色粉末 7.9g。硫含量, 5.89%, XPS 谱, S_{2p}, 163.9; Si_{2p}, 103.4; O_{1s}, 532.8eV。与二氧化硅固载的聚 ω -甲硫基十一烷基硅氧烷相比^[2], S_{2p} 结合能要高出 0.5eV。这可能与环硫乙烷中硫具有较高 S 成分有关^[6]。其可能结构可参考聚 ω -甲硫基十一烷基硅氧烷

* 1989年9月5日收到;国家自然科学基金资助项目。

载体^[2]。

3. 有机硅聚合物负载环硫乙烷铂配合物 (Sil-ES-Pt) 的合成

Sil-ES2.0g 和氯化亚铂酸钾 0.3952g 在 50ml 丙酮中和氮气保护下回流搅拌反应 72 小时。过滤, 丙酮、水反复洗涤, 氮气保护下 78℃/0.2mmHg 干燥 5 小时, 得淡黄色铂配合物 2.1g。硫含量 4.81%; 铂含量, 8.85%。硫铂原子比约为 3.3:1。XPS 谱, $Pt_{4f\ 7/2}$, 71.9; S_{2p} , 163.7; Si_{2p} , 103.3; O_{1s} , 532.8。与配体相比, Si_{2p} 、 O_{1s} 结合能未变, S_{2p} 结合能稍有降低 (0.2eV), $Pt_{4f\ 7/2}$ 结合能比氯化亚铂酸钾中铂低 1.0eV, 比铂片中铂高 0.7eV。因此, 可推断铂不是以金属形态分散于高分子配体, 而是通过某种途径接受了电子对并形成配合物, 从 HSAB 原理判断, 电子对应来自硫原子。至于 S_{2p} 结合能不但未升高, 反而略有降低, 可能由于所谓 π 反馈所致。这一现象在膦铂配合物的 XPS 谱中已有报道^[7]。结合元素分析数据, 可初步推断形成了预期的硫铂配合物。

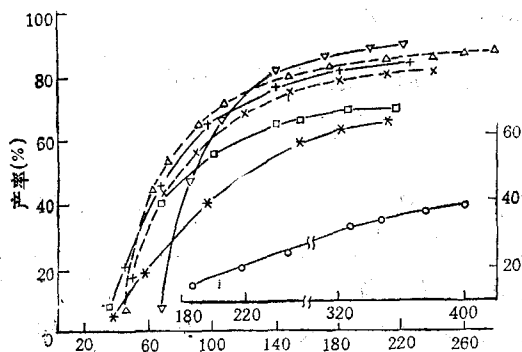


图 1 几种烯烃硅氢加成反应结果

-△-十二碳烯; -△-癸烯; -+-烯丙苯; -X-ω-氯代十一碳烯; -□-苯基烯丙醚; -*-烯丙基环氧丙基醚; -○-苯乙烯。
反应条件 (mmol): 烯烃 5.0; 三乙氧基硅烷 5.0; 铂配合物 9.0×10^{-3} (按 Pt 原子计算); 80℃。

三乙氧基硅烷在 Sil-ES-Pt 催化下进行硅氢加成反应的结果, 见图 1。从图 1 可见, 所有烯烃的硅氢加成反应均有时间不等的诱导期。链烯、烯丙苯、ω-氯代十一碳烯硅氢加成产率为 80—87%, 含氧醚类只 63% 左右。苯乙烯不但诱导期长, 加成产率最低 (39%), 而且有 α -及 β -两种加成产物, 从产率来看, 除烯丙苯外均不及聚 ω-(甲硫基) 十一烷基硅氧烷, 即活性比开链硫醚铂配合物稍低。

5. 温度对硅氢加成产率的影响

以癸烯与三乙氧基硅烷的硅氢加成反应考察温度的影响; 结果见图 2。

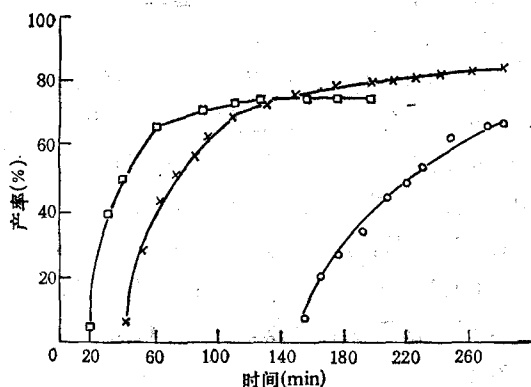


图 2 反应温度对癸基三乙氧基硅烷产率的影响
-○- 70℃; -X- 80℃; -□- 90℃; 反应条件同图 1。

从图 2 可见, 随着反应温度升高, 诱导期缩短, 反应速度加大, 但产率在 90℃ 反应时还有下降的趋势。总的来说, 以 80—90℃ 较佳。这一温度比聚 ω-(甲硫基) 十一烷基硅氧烷铂配合物的最佳反应温度要高出 10℃ 以上。

6. 铂配合物的回收再用

聚-4-氧杂-6, 7-环硫庚基硅氧烷铂配合物具有极好的回收再用性能, 图 3 给出了使

用回收的铂配合物的癸基三乙氧基硅烷产率-时间曲线。从图可见, 随回收再用次数增加, 诱导期和反应时间均缩短, 产率除第 1 次稍低外, 以后均保不变。为了进一步研究该铂配合物的回收再用性能。在 90℃ 再次进行了回收再用试验。一共进行了 15 次。除第 1 次产率稍低 (78%, 其余 14 次癸基三乙氧基硅烷的产率均稳定在 $82.5 \pm 1\%$ 范围。第 13、14、15 次癸基三乙氧基硅烷产率分别为 82、83、83, 即仍无下降趋势。比负载型甲硫醚铂配合物的回收性能好多^[1,2]。

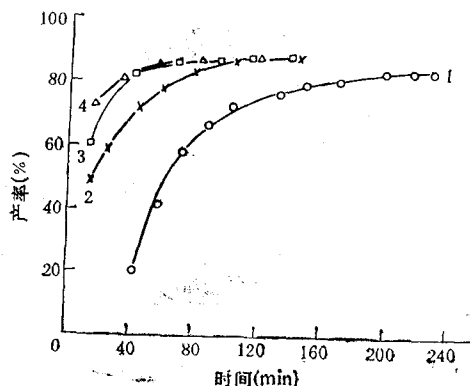


图 3 铂配合物的回收再用
 -○-第 1 次; -×-第 2 次; -□-第 3 次;
 -△-第 4 次; 反应条件同图 1。

参 考 文 献

- [1] 陈远荫、梅嘉、冯敏华, 催化学报, 1988, 9(4), 444.
- [2] 陈远荫、卢雪然、梅嘉, 有机化学, 1988, (8), 502.
- [3] Chandra, G. and Griffiths, B. J., *Ger. Offen.*, 2,550,660; *Chem. Abstr.*, 1976, 85, 25895p.
- [4] Hu Chunye, Han Xueran and Jiang Yingyian, *J. Mol. Catal.*, 1986, 35, 329.
- [5] Williams, T. C. and Totten, G. E., *U. S. Patent*, 4,151, 157; *Chem. Abstr.*, 1979, 91, 40733b.
- [6] Lippert, E., and Prigge, H., *Liebigs Ann. Chem.*, 1962, 659, 81.
- [7] Blackburn, J. B., *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2374.

SYNTHESIS AND CATALYTIC CHARACTERISTICS OF POLYSILOXANE-SUPPORTED THIIRANE PLATINUM COMPLEX

CHEN Yuanyin, LU Xueran and CAI Mingzhong

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

ABSTRACT

Fumed silica-bound poly-4-oxa-6,7-epithioheptylsiloxane platinum complex was synthesized from γ -(2,3-epithiopropoxy) propyltrimethoxysilane via immobilization on fumed silica, followed by reacting with potassium chloroplatinite in acetone. It was found that the title complex exhibits high catalytic activity for the hydrosilylation of olefins by triethoxysilane and excellent recovery and reuse properties. The yield of decyltriethoxysilane was unchanged from the second run to fifteenth run.

Key words Thiirane platinum complex, Hydrosilylation, Hydrosilylation catalyst, Polysiloxane-supported coordination catalyst