



$\omega$ -氯代十一烷基三甲氧基硅烷,  $\gamma$ -氯丙基三甲氧基硅烷分别从相应的氯代烯烃与三甲氧基硅烷在四(三苯膦)络铂催化下合成, 产率分别为 51.8% 和 36%。分析值与计算值相符, 物理常数与文献值相同。  $\omega$ -氯代十一烷基三乙氧基硅烷以  $\omega$ -氯代十一烷基三氯硅烷与无水乙醇在吡啶存在下酯化制备, 产率 42.8%。分析: 氯 9.98%, 计算值, 10.05%。  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$ (ppm), 峰数, 氢数, 归属; 0.53, t, 2,  $-\text{SiCH}_3$ ; 1.19—1.23, t, 9,  $-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3$ ; 1.36, m, 18,  $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ ; 3.40, t,  $\text{Cl}-\text{CH}_2$ ; 3.73, quartet, 6,  $-\text{OCH}_2$ 。 IR: 波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ), 归属; 2973,  $\nu_{\text{CH}}(\text{CH}_3)$ ; 2926, 2855,  $\nu_{\text{CH}}(-\text{CH}_2-)$ ; 1463,  $\delta_{\text{CH}}(-\text{CH}_2-)$ ; 653,  $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$ ; 1081,  $\nu_{\text{Si}-\text{O}}(\text{SiOR})$ 。其余原料为市售试剂或按已知方法合成。

所有烟雾状二氧化硅负载的含磷聚硅氧烷及其钡络合物均在相同条件下制备。在氩气氛中用二苯基膦锂磷化, 加入烟雾状二氧化硅和水水解及固载化, 再与氯亚钡酸钠作用。四种钡络合物的钡的百分含量分别为 0.67(1), 0.36(2), 1.17(3), 0.42(4)。在制备钡络合物(4)时, 水解前加入苯乙基三乙氧基硅烷共水解。其红外光谱中, 硅单体在

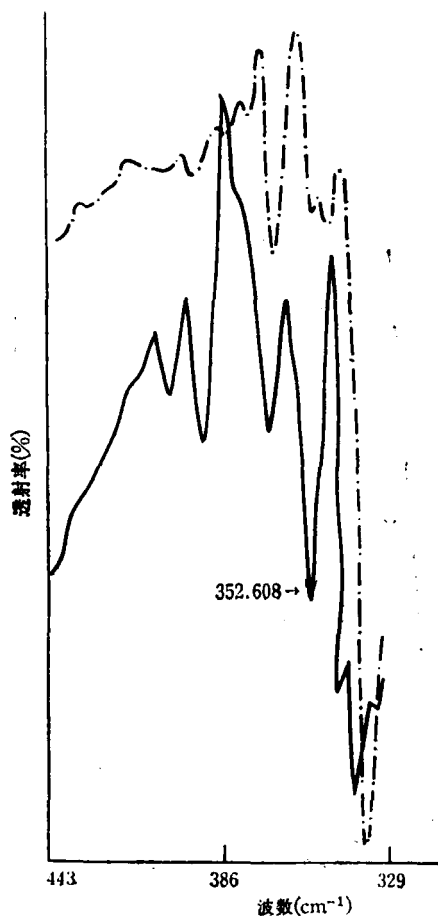


图 1 聚  $\gamma$ -二苯膦丙基硅氧烷(---)及其钡络合物(—)的远红外谱图

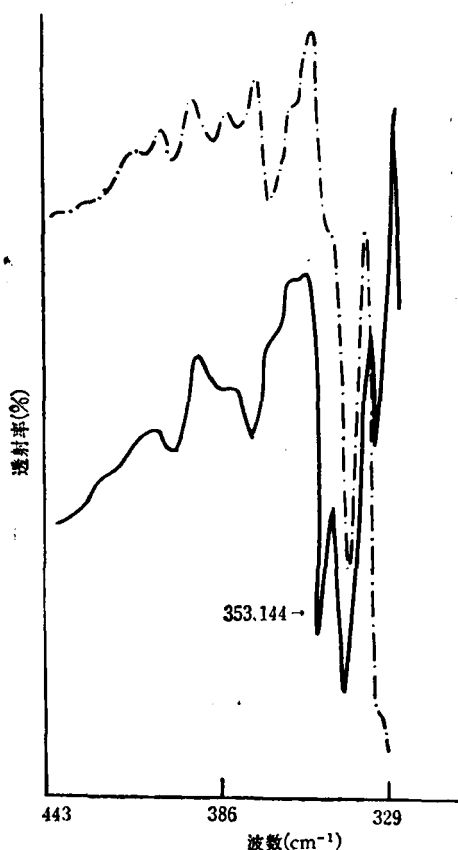


图 2 聚  $\omega$ -(二苯膦)十一烷基硅氧烷(---)及其钡络合物(—)的远红外谱图

$2973\text{cm}^{-1}$  处甲基吸收峰消失,  $653\text{cm}^{-1}$  处碳氯键吸收减弱,  $1603$  和  $1437\text{cm}^{-1}$  处出现苯和磷

苯键的特征吸收。为了进一步确定其结构,测定了钯络合物的远红外光谱,见图 1 和图 2。

从图 1 和图 2 可以看出,聚  $\gamma$ -(二苯膦)丙基硅氧烷与聚  $\omega$ -(二苯膦)十一烷基硅氧烷钯络合物分别在  $352.608$  和  $353.141\text{cm}^{-1}$  处出现反式  $\text{PdCl}_2\text{L}_2$  ( $\text{L} =$  叔膦) 的特征吸收 ( $350-360\text{cm}^{-1}$ )<sup>[4]</sup>。钯络合物 4 的相应吸收为  $351.080$ 。以前工作曾证明,在所用实验条件下,如果用不含膦的硅烷将二氧化硅硅烷化,不能形成含钯的络合物<sup>[5]</sup>。因此,可推断所得钯络合物具有以上反应式中所描述的结构。

氢化反应的装置、操作手续、反应条件及产物分析方法均参照前文<sup>[5]</sup>。

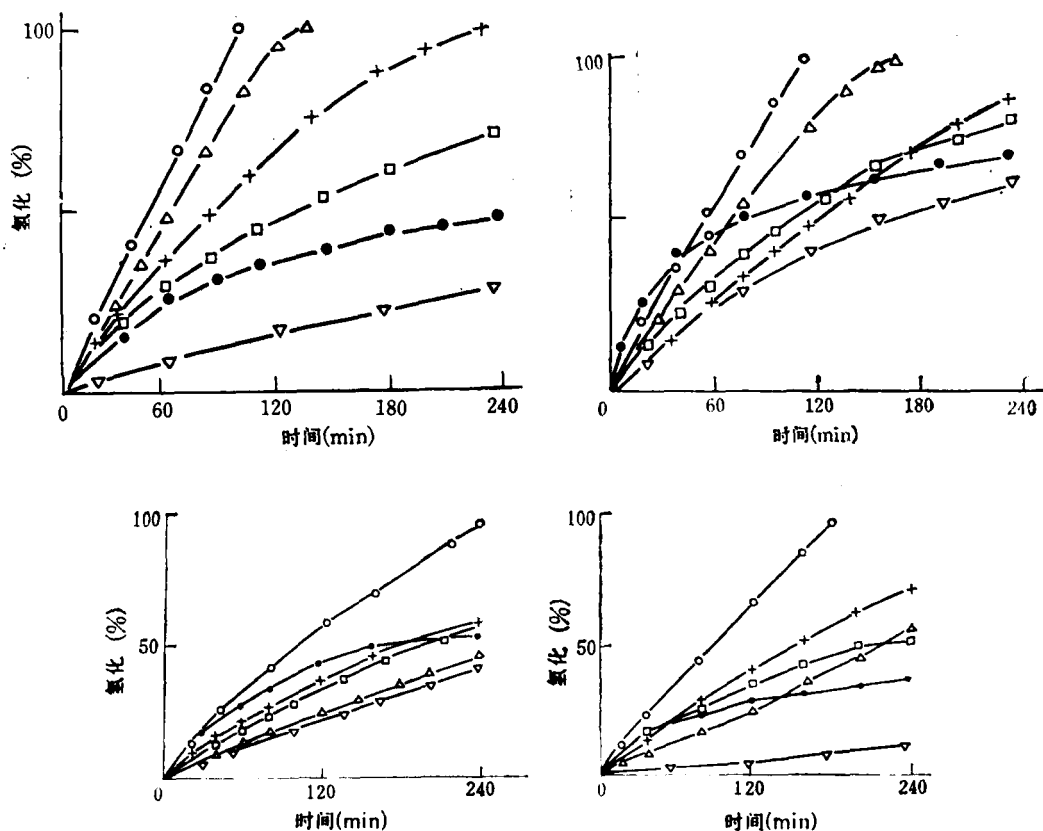


图 3—6 苯乙烯(O),  $\alpha$ -甲基苯乙烯( $\Delta$ ), 硝基苯(+), 环己烯( $\square$ ), 1-己烯( $\bullet$ )与丙烯腈( $\nabla$ )的氢化曲线  
 催化剂依次为 1—4; 反应条件: 氢压, 1 大气压; 温度,  $40^\circ\text{C}$ ; 催化剂用量, 40 毫克; 底物用量, 20 毫克当量; 溶剂, 异丙醇; 溶液总体积, 10 毫升

用苯乙烯 (I),  $\alpha$ -甲基苯乙烯 (II), 硝基苯 (III), 环己烯 (IV), 1-己烯 (V) 和丙烯腈 (VI) 作为底物评价四种钯络合物的催化活性与选择性。它们均能选择性地氢化与芳基、膦基相连的双键, 或氢化硝基苯为苯胺。催化剂 1—4 的氢化曲线依次见图 3—6。

钯络合物 1—4 对于烯烃和硝基苯氢化的催化活性和选择性见表 1。采用氢化初期每分钟每克原子金属转化的底物摩尔数(转化数)作为评价指标。

从图 3—6 及表 1 可以得出以下初步结论: 1. 所合成的钯络合物均有可与聚  $\gamma$ -(*m*-二苯膦苯基)丙基硅氧烷钯络合物相比拟的高催化活性, 但选择性有很大的区别。前者对苯乙烯的催化活性大于  $\alpha$ -甲基苯乙烯, 即空间因素有一定作用, 而对于后者, 两种烯烃的相对活性恰巧相反。2. 烷氧基的结构, 对钯络合物的活性有影响(比较催化剂 2 和 3)。3. 配位基与主链的距离从三个碳原子增加到十一个碳原子, 对催化剂的活性无显著影响。4. 苯乙基的引入, 提高了钯络合物的催化活性(比较钯络合物 4 和 3)。这可能与前者活性中心配位更不饱和所致。

表 1 钯络合物对于烯烃和硝基苯氢化的催化活性与选择性

转化数 底 物	催化 剂	1	2	3	4	5 <sup>a</sup>
苯乙烯		103	192	34	120	120
$\alpha$ -甲基苯乙烯		80	138	16	38	152
硝基苯		76	85	16	62	94
环己烯		89	183	29	107	85
1-己烯		67	303	45	94	—
丙烯腈		14	71	14	8	102

### 参 考 文 献

- [1] Norman, L. H., *Chemtech*, **1980**, 10, 367.  
 [2] 江英彦, *有机化学*, **1980**, (3), 25.  
 [3] 陈远荫等, *武汉大学学报(自然科学版)*, **1982**(1), 41; **1983**(1), 35; *催化学报*, **1982**, 3, 220.  
 [4] 平井英史, *高分子(日)*, **1977**, 26, 266.

## SILICONE SUPPORTED TRANSITION METAL COMPLEX CATALYSTS VIII. SYNTHESSES AND ACTIVITY OF POLY- $\omega$ -DIPHENYLPHOSPHINOALKYLSILOXANE PALLADIUM COMPLEXES

CHEN Yuanyin, XIAO Chaobo, LUO Chengyou and LIU Jiwan  
 (Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan)

### ABSTRACT

Four poly- $\omega$ -diphenylphosphinoalkylsiloxane, including poly- $\omega$ -diphenylundecyltrialkoxysiloxane, palladium complexes have been synthesized. They all displayed high activity for the hydrogenation of olefins and nitrobenzene. The influence of the structure of monomers, the length of carbon chain from ligand to main chain, and the incorporation of non-complexable group on the activity and selectivity of the title catalysts have also been investigated.