

十一 碳烯氧甲基苯并冠醚的合成与固载化及固载化产物的催化硅氢化性能*

卢雪然 张立峰 段和平 陈远荫

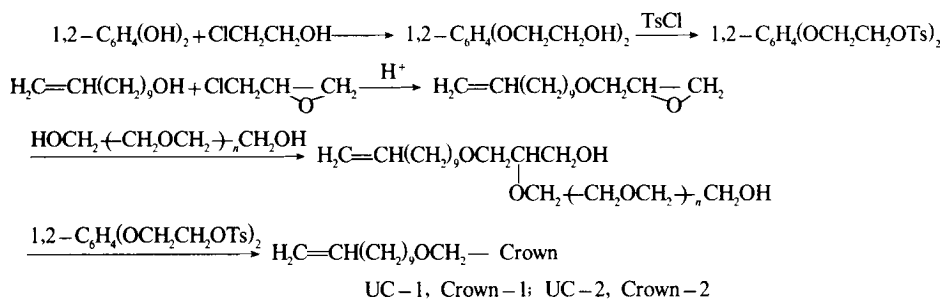
(武汉大学化学系 武汉 430072)

摘 要 十一碳烯氧甲基-缩二乙二醇、二缩三乙二醇分别与 1,2-双(β -羟乙氧基)苯双对甲苯磺酸酯在氢氧化钠存在下关环缩合, 得到 9-十一碳烯氧甲基-2,3-苯并 15-冠-5 与 9-十一碳烯氧甲基-2,3-苯并 18-冠-6。二者与三乙氧基硅烷反应产物以二氧化硅固载化, 得到具有十一烯氧甲基连接基团的二氧化硅固载苯并冠醚。它们可与铂形成配合物。铂配合物对烯烃与三乙氧基硅烷的硅氢加成反应具有极好的催化效能。

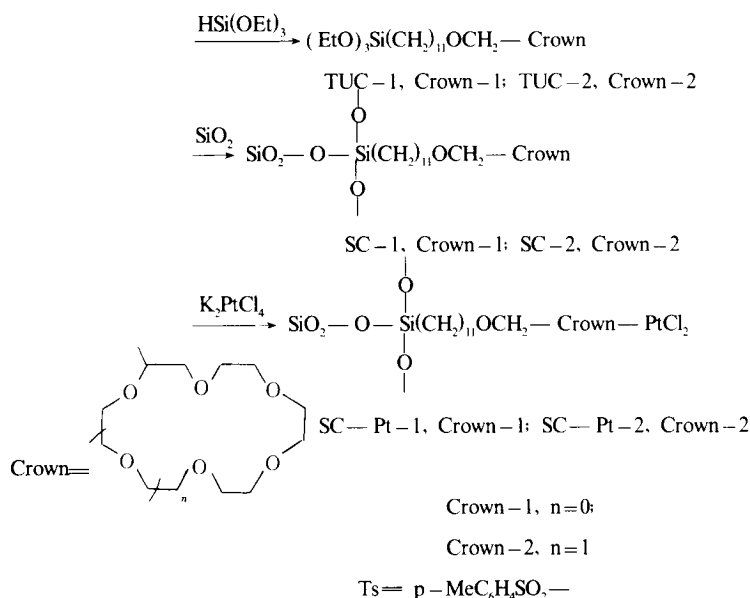
关键词 冠醚, 有机硅聚合物, 铂配合物, 硅氢加成催化剂, 固载化冠醚

冠醚是一类具有一定大小空腔的大环多醚化合物，它们具有选择性络合阳离子的能力。1967年，Pedersen 首先报道了 60 种冠醚的合成与络合性能^[1]。随后，冠醚化学有了迅速的发展。目前，已合成的冠醚化合物数以千计。除经典的全氧冠醚外，含氮、磷、砷、硫、硒、碲的杂冠醚均已合成。1987 年，Pedersen、Lehn 和 Cram 因在冠醚化学的发展中所作出的杰出贡献，分享了当年的诺贝尔奖金。冠醚已广泛用于相转移催化、分离和富集金属离子、离子输送、外消旋体的拆分，以及作为色谱固定相等。

有机硅聚合物冠醚综合了冠醚化合物与聚硅氧烷二者的特点，是一类具有特殊性能和发展前景的新型材料^[2]。聚十一烷氧甲基苯并冠醚甲基硅氧烷具有优异的色谱性能。作为毛细管色谱固定相，其各项指标均达到或超过同类固定相的水平^[3]。本文将报道它们的单体，十一碳烯氧甲基-2,3-苯并18-冠-6，十一碳烯氧甲基-2,3-苯并15-冠-5的合成，固载化，固载化产物与铂的配合物的催化硅氢化性能。作为硅氢化催化剂，其用量低至烯烃摩尔量的 10^{-5} 时，烯烃与三乙氧基硅烷的硅氢加成反应仍能平稳地进行，单程转化数可超过 300,000。合成途径如下所示：



* 1993-08-30 收稿; 国家自然科学基金资助课题



1 实验部分

IR、PMR、MS 和 XPS 谱分别用 170 SX FT-IR、EM-360L 核磁共振仪、ZAB 3F HF-HF 质谱仪和 XSAM 800 型电子能谱仪测定。元素分析用 MOD 1106 型元素自动分析仪。气相色谱用上分 102 型气相色谱仪、SE-30 固定相、硅烷化 101 白色担体。十一碳烯氧甲基多缩乙二醇的合成见以前的报道^[4]。

1.1 十一碳烯氧甲基苯并冠醚(UC)的合成

1.1.1 十一碳烯氧甲基 2,3-苯并 18-冠-6 的合成 在装有 300ml 一缩二乙二醇二甲醚的四口瓶中,同时分别滴入 25.3g (0.05mol) 1,2-双(β -羟乙氧基)苯双对甲苯磺酸酯于 200ml 一缩二乙二醇二甲醚溶液和 16.6g (0.05mol) 十一碳烯氧甲基二缩三乙二醇于 200ml 一缩二乙二醇二甲醚的溶液,并从 Y 管中慢慢敲入 6g (0.25mol) 氢化钠。以上过程均在搅拌和氮气保护下进行,时间约 36h,温度为 80℃。加完后继续搅拌 36h、过滤,减压蒸去溶剂。残余物和 100g 活化中性氧化铝混匀,用 60~90℃ 石油醚萃取 2h。萃取液浓缩,通过硅胶柱层析,得淡黄色粘稠液体 5g。产率 20%。C₂₈H₄₆O₇; 计算值(%): C 67.99, H 9.37; 实测值(%): C 68.37, H 9.56。NMR(δ): 1.2~1.4 (s, 14H), 1.9~2.1 (m, 2H), 3.3~4.0 (m, 23H), 4.8~5.2 (t, 2H), 5.6~6.1 (m, 1H), 6.9~7.2 (s, 4H)。IR: 3079, 2900, 1650, 1590, 1502, 1467, 1255, 1120, 1050, 950, 750cm⁻¹。m/z: 494 (M⁺), 136 (基峰)。

1.1.2 十一碳烯氧甲基 2,3-苯并 15-冠-5 的合成 十一碳烯氧甲基苯并 15-冠-5 类似地制得。淡黄色粘稠液体,产率 22%。C₂₆H₄₂O₆; 计算值(%): C 69.30, H 9.39; 实测值(%): C 68.95, H 8.95。NMR(δ): 1.2~1.4 (s, 14H), 1.9~2.1 (m, 2H), 3.3~4.0 (m, 19H), 4.8~5.2 (t, 2H), 5.6~6.0 (m, 1H), 6.9~7.2 (s, 4H) IR: 3079, 2900, 1650, 1590, 1505, 1467, 1255, 1120, 1050, 935cm⁻¹。m/z: 450(M⁺), 136 (基

峰).

1.2 二氧化硅固载苯并冠醚(SC)的合成

1g 十一碳烯氧甲基苯并 15-冠-5, 5ml 三乙氧基硅烷和 20mg 四(三苯膦)合铂于 80℃ 搅拌反应 72h, 冷却, 通过装有 2cm 中性氧化铝的砂芯漏斗过滤, 无水乙醚洗涤, 合并滤液和洗涤液, 蒸去溶剂和过量的三乙氧基硅烷, 得红色油状 ω -三乙氧硅基十一烷氧甲基苯并 15-冠-5(TUC-1) 1.1g, 产率 71%. 其 PMR 谱中无双键质子峰, 而有 Si-CH₂ 特征的 $\delta=0.6$ 左右的三重峰. 产物溶于 50ml 甲苯, 加入 1.5g 雾状二氧化硅(比表面: 150 ~ 200m²/g), 回流搅拌 12h. 加入 2ml 蒸馏水, 继续搅拌 6h. 冷却, 过滤, 于 0.4kPa、160℃ 加热 5h. 碾碎, 转入索氏提取器, 以丙酮萃取至萃取液中无萃出物(TLC 检测). 0.4kPa、110℃ 干燥至恒重, 得微黄色粉末 1.8g (二氧化硅固载苯并 15-冠-5, SC-1). 元素分析(%): C 10.76, H 1.64. 按含碳量计算, 每克含冠醚单元 0.36mmol.

二氧化硅固载苯并 18-冠-6 类似地制得. 元素分析(%): C 15.99, H 2.70. 每克含冠醚单元 0.48mmol.

1.3 铂配合物的合成

在氮气保护下, 1.2007g 二氧化硅固载苯并 15-冠-5 (SC-1), 0.1136g 氯亚铂酸钾和 50ml 丙酮回流搅拌 72h. 过滤, 丙酮、水、丙酮依次洗涤, 氮气氛中 110℃ / 0.4 kPa 干燥, 得黄色粉末状二氧化硅固载苯并 15-冠-5 铂配合物 (SC-Pt-1) 1.28g. 元素分析(%): Pt 0.4. 类似地制得二氧化硅固载苯并 18-冠-6 铂配合物 (SC-Pt-2). 含铂量: 3.87%. XPS 谱: Pt_{4f 7/2} 72.66; Cl_{2p} 196.58; O_{1s} 533.18, Si_{2p} 103.60. 相应配体 SC-2 的 XPS 谱: O_{1s} 533.08, Si_{2p} 103.60. 二者相较, O_{1s} 结合能上升了 0.1eV. 虽与氧作为电子对给予体参与铂配合物形成相符, 但幅度太小, 在测定误差范围之内. SC-Pt-2 中 Pt_{4f 7/2} 结合能比 Pt 片中 Pt_{4f 7/2} 结合能 (71.30eV) 高 1.36eV, 比 K₂PtCl₄ 中 Pt_{4f 7/2} 结合能 (73.30eV) 低 0.74eV, 与 Pt 作为电子对受体参与配合物形成一致. 总的说来, 形成了预期的铂配合物, 但铂与氧的配位键很弱.

1.4 硅氢加成试验

按以前报道的方法进行^[5].

2 结果与讨论

2.1 铂配合物在不同反应温度的催化活性

以癸烯和三乙氧基硅烷的硅氢加成反应考察铂配合物在不同温度的催化活性, 结果见图 1.2. 从图可见, 温度对癸基三乙氧基硅烷产率影响不大, 但诱导期随温度升高缩短. SC-Pt-2 在较低温度比 SC-Pt-1 活性好. 一般地说, 90℃ 为最适温度.

2.2 铂配合物用量的影响

铂配合物用量对癸基三乙氧基硅烷的产率影响不大, 但用量加大, 诱导期缩短, 反应速度加快. 铂配合物用量很低时, 硅氢加成反应仍能平稳地进行. 以 SC-Pt-1 为例, 当其用量为 1.0×10^{-5} mmol Pt 时(烯烃摩尔量的 2×10^{-6}), 癸基三乙氧基硅烷的产率仍可达到 77% 左右, 单程转化率高达 3.8×10^5 之多. 其催化效率之高, 在负载型催

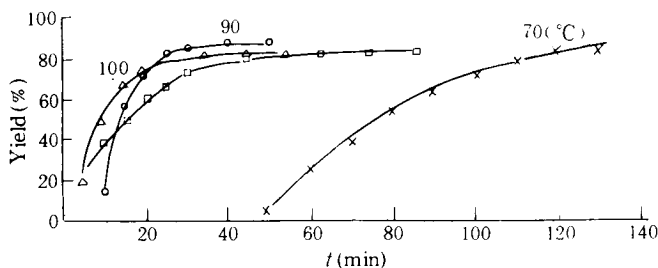


Fig.1 Plot of the yield of decyltriethoxysilane vs. time at various temperature with SC-Pt-1 as catalyst Decene 5.0mmol, $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ 5.0mmol, SC-Pt-1 4.1×10^{-5} mmol of Pt (x) 70.(○) 90.(Δ) 100.(□) 120 °C

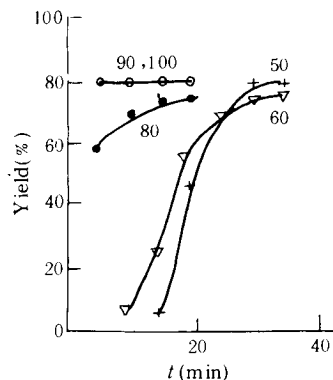


Fig.2 Plot of the yield of decyltriethoxysilane vs. time at various temperature with SC-Pt-2 as catalyst Conditions as given in Fig.1. SC-Pt-2 9.9×10^{-4} mmol of Pt (+) 50, (▽) 60, (●) 80, (○) 90, 100 °C

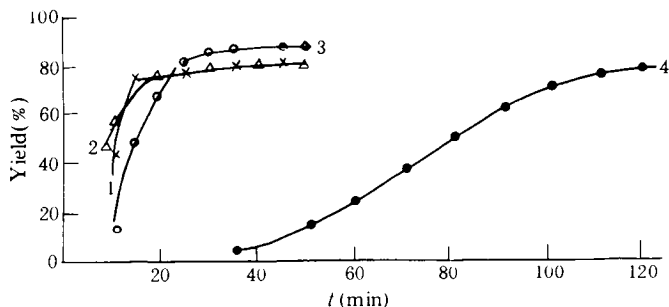


Fig.3 Plot of the yield of decyltriethoxysilane vs. time with SC-Pt-1 in various amounts at 90 °C (x) 2.1×10^{-4} , (Δ) 1.2×10^{-4} , (○) 4.1×10^{-5} , (●) 1.0×10^{-5} mmol of Pt

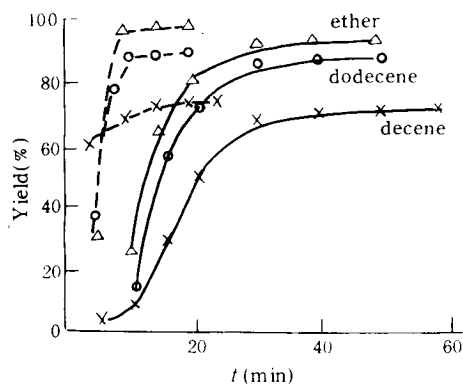


Fig.4 Plot of the yields of various hydrosilylation adducts vs. time at 90 °C — SC-Pt-1, 1.0×10^{-4} mmol of Pt; SC-Pt-2 1.0×10^{-3} mmol of Pt

化剂中是不可多见的。

2.3 底物的影响

不同底物的硅氢加成产率区别很大。对于两种铂配合物, 其产率从大到小的顺序均为: 苯基烯丙醚(Δ)、十二碳烯(○)、癸烯(x)、在使用 SC-Pt-2 为催化剂时, 苯氧丙基三乙氧基硅烷的产率达到 96%, 见图 4。

以上烯烃相对活性次序与大多数有机硅聚合负载配位催化剂烯烃相对活性次序不同, 甚至相反。例如, 聚-4-氧杂-6,7-双甲硫基庚基硅氧烷铂络合物^[6], 聚-4-氧杂-6-巯基-7-二乙胺基庚基硅氧烷铂络合物^[7]。因此, 以上次序不能归结于底物的尺寸或极性效应的影响, 而与配体的性质相关, 即涉及配合物活

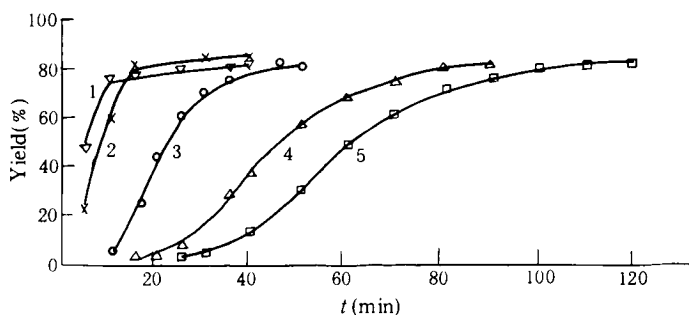


Fig. 5 Plot of the yield of decyltriethoxysilane vs. time with 4.1×10^{-4} mmol of SC-Pt-1 in sequential run at 90°C Other conditions as given in Fig.1

性中心的精细结构。由于缺乏足够的信息, 在这里难以进一步讨论, 有待今后工作。

2.4 铂配合物的回收再用性能

两种铂配合物均可回收再用5次而癸基三乙氧基硅烷的产率无明显变化, 但诱导期随回收再用次数增多延长。相对而言, SC-Pt-2回收性能稍佳。见图5、6。

测定了用过的SC-Pt-2的XPS谱: $\text{Pt}_{4f_{7/2}}$ 72.08; Cl_{2p} , 196.21; O_{1s} , 533.04; Si_{2p} 103.51。与未用过的SC-Pt-2相比, Pt、Cl、O和Si的结合能分别降低了0.58、0.37、0.14和0.09eV, 说明铂在催化循环中的价态有所降低, 或部分铂还原为零价。我们还进行过不同加料次序的实验。结果表明, 无论先加三乙氧基硅烷还是先加癸烯, 癸基三乙氧基硅烷的产率基本一致。这些说明标题配合物的催化基本遵循类似Chalk-Harrod的机理^[6], 但存在有如Rh(I)催化的交叉催化循环圈^[7]。

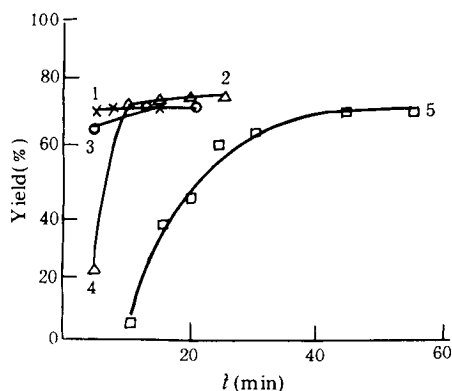


Fig. 6 Plot of the yield of decyltriethoxysilane vs. time with 2.0×10^{-3} mmol of SC-Pt-2 in sequential run at 80°C Other Conditions as given in Fig.1

参 考 文 献

- [1] Pedersen C J. *J Am Chem Soc*, 1967, **89**: 7017
- [2] 陈远荫, 卢雪然. 高分子通报, 1993, (1): 1
- [3] 卢雪然, 吴采樱, 张立峰等. 第九次全国色谱学术报告会文集(张立奎主编), 沈阳: 辽宁科技出版社, 1993. GC-30, 312
- [4] 陈远荫, 罗介奇, 卢雪然. 应用化学, 1989, **6**(6): 16
- [5] 陈远荫, 卢雪然, 钟振林. 高分子学报, 1992, (5): 527
- [6] 卢雪然, 方国庆, 陈远荫. 分子催化, 1993, **1**(1): 1
- [7] Marciniak B, Duczmal W, Urbaniak W, et al. *J Organomet Chem*, 1990, **385**: 319

SYNTHESIS AND IMMOBILIZATION OF UNDECENYLOXY-METHYL BENZOCROWN ETHER AND THE CATALYTIC PROPERTIES OF THE IMMOBILIZED PRODUCT FOR HYDROSILYLATION OF OLEFINS

LU Xueran, ZHANG Lifeng, DUAN Heping, CHEN Yuanyin

(*Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072*)

Abstract Two new benzocrown ethers, 9-undecenylloxymethyl-2,3-benzo-15-crown-5 and 18-crown-6, were synthesized from 1,2-bis(hydroxyethoxy) benzene bistosylate and corresponding undecenylloxymethylpolyethylene glycol via cyclocondensation in 22 and 20% yield, respectively. The crown ethers were subjected to hydrosilylation by triethoxysilane, followed by immobilization on fumed silica, and then reacting with potassium platinate in acetone under nitrogen atmosphere, sequentially. It was found that the platinum complexes exhibited very high catalytic activity for the hydrosilylation of olefins with triethoxysilane. The hydrosilylation of decene took place even the amount of silica-bound benzo-15-crown-5 platinum complex used was as low as 1×10^{-5} mmol of Pt. In such a case, the decene used was 5.0 mmol, the yield of decyltriethoxysilane was about 77%, and the turnover number was as high as 380,000.

Key words Crown ether, Organosilicon polymer, Platinum complex, Hydrosilylation catalyst, Immobilized crown ether