

实 验 部 分

丙烯酸 β -氯乙酯、丙烯酸 ω -氯己酯按文献[5,6]制备, bp $64\sim 66^\circ\text{C}/2.7\text{KPa}$, $106\sim 108^\circ\text{C}/0.53\text{KPa}$ 。丁二醇二丙烯酸酯参考文献[7]制备, bp $68\sim 70^\circ\text{C}/20\text{Pa}$ (文献^[8] $93^\circ\text{C}/133.3\text{Pa}$)。其余试剂和原料为化学纯试剂或按常规方法精制。

1. 丙烯酸酯三元共聚物的制备

在 250ml 三口瓶中, 加入 9ml (0.1mol) 丙烯酸甲酯 (B), 4ml (0.033mol) 丙烯酸 β -氯乙酯 (A), 5.3ml (0.027mol) 丁二醇二丙烯酸酯 (约 $1/5(\text{A}+\text{B})\text{mol}$ 量), 0.12g AIBN (约单体的 7%), 80ml 苯, N_2 保护, $55\sim 60^\circ\text{C}$ 搅拌反应 10h, 蒸去溶剂, 用丙酮抽提 24h, 除去线型聚合物, 研细于 $110^\circ\text{C}/1.3\text{KPa}$ 下干燥至恒重, 得交联型丙烯酸酯三元共聚物 (A:B=1:3, BE-I) 白色粉末 16.0g, 产率 86.4%。改变丙烯酸甲酯与丙烯酸 β -氯乙酯的 mol 比为 6:1 及相应的丁二醇二丙烯酸酯和 AIBN 的量, 可制得 BE-II, 产率 88.3%。类似地制得丙烯酸甲酯、丙烯酸 ω -氯己酯、丁二醇二丙烯酸酯三元共聚物 BH-I (A:B=1:3), 产率 82.4%, BH-II (A:B=1:6) 产率 84.6%, 均为白色粉末。氯的分析见表 1。

表 1 元素分析

聚合物	Cl (%)	BE(H)S		BE(H)S-Pt			
		S (%)	Cl (%)	Pt (%)	S (%)	Cl (%)	S/Pt (mol 比)
BE-I	5.69	3.92	1.16	4.68	3.51	2.68	4.6
BE-II	3.74	3.58	0.48	1.90	2.92	1.13	9.4
BH-I	5.11	2.59	1.89	2.88	1.97	2.86	4.2
BH-II	2.53	2.37	0.39	1.48	1.76	1.05	7.2

2. 含乙硫醚侧基的丙烯酸酯三元共聚物载体的制备

用 2 倍于共聚物中氯 mol 量的金属钠和 4 倍于氯 mol 量的乙硫醇在 50 ml THF 中, 室温下反应 18h, 加入计量的 BE-I, N_2 保护下, 回流 48h, 乙醇、去离子水反复洗涤, $100^\circ\text{C}/1.3\text{KPa}$ 干燥至恒重, 得 BES-I。同样操作可分别制得含乙硫醚的聚丙烯酸酯载体 BES-II、BHS-I、II。硫、氯的分析见表 1。IR: $\nu_{\text{C}=\text{O}} 1736\text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C}=\text{O}} 1162\text{cm}^{-1}$ 。

3. 硫铂络合物的制备

在 100ml 锥瓶中, 加入 2g BES-I 及其硫含量的 mol 量的 $1/3\sim 1/4$ 氯亚铂酸钾于 50ml 丙酮溶剂中, Ar 气保护下, 搅拌回流 48h。过滤产物, 用水和丙酮反复洗涤, $55^\circ\text{C}/1.3\text{KPa}$ 干燥至恒重, 得聚丙烯酸酯负载的硫铂络合物 (BES-Pt-I)。类似地操作, 分别制得 BES-Pt-II、BHS-Pt-I、II。硫、氯、铂的分析见表 1。XPS 分析表明: K_2PtCl_4 Pt 4f $7/2$ 73.1eV, 聚合物负载的硫铂络合物 Pt 4f $7/2$ 72.5eV, 配体中 S_{2p} 163.0eV, 络合物中 S_{2p} 163.2eV。由 Pt 的电子结合能下降 0.6eV, 说明已形成硫铂络合物。硫的电子结合能上升不明显, 可能是发生了 π 电子从金属到硫的反馈所致^[9]。结合表 1 中氯的分析及 S/Pt mol 比, 说明 Pt 原子周围有 2 个 Cl 原子和 2 个 S 原子配位, 详细结构待进一步研究。

4. 硅氢加成实验

硅氢加成实验在自制的带有支管和回流冷凝管的反应瓶中进行。不饱和化合物用量为 5.0mmol, 在反应温度下与催化剂一起预活化 20min, 加入与不饱和化合物等 mol 量的三乙氧基硅烷, 电磁搅拌, 气相色谱仪 (102G 型) 跟踪反应过程, 用加成产物的标准样品计算反应的转化率。

结果与讨论

1. 硫铂络合物对烯烃硅氢加成反应的催化活性

以 BHS-Pt-II 为催化剂, 分别以癸烯-1、十二碳烯-1、苯基烯丙醚、苯乙烯为反应底物, 底物与 Pt 的 mol 比均为 $1:1.5 \times 10^{-4}$, 100°C 反应。实验结果见图 1。由图 1 可知, BHS-Pt-II 对不同底物的催化活性为十二烯-1 > 苯基烯丙醚 > 癸烯-1 > 苯乙烯。

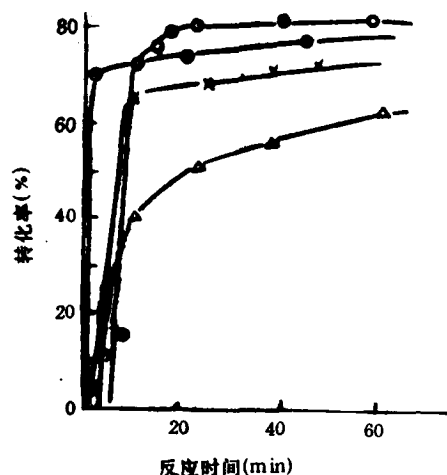


图 1 BHS-Pt-II 对 4 种烯烃的催化活性

-○- 十二烯-1, -●- 苯基烯丙醚
-×- 癸烯-1, -△- 苯乙烯

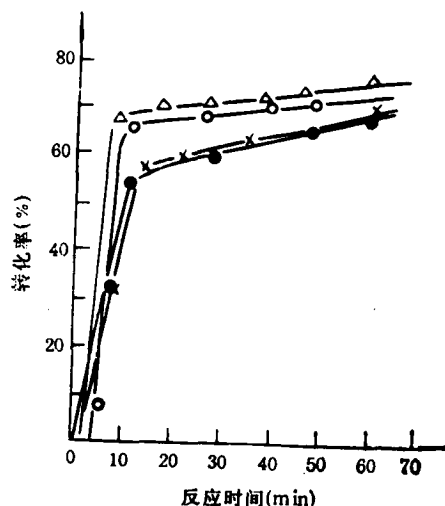


图 2 4 种络合物的催化活性(100°C)

-△- BES-Pt-II, -○- BHS-Pt-II
-●- BES-Pt-I, -×- BHS-Pt-I

2. 不同络合物的催化性能

分别用 BES-Pt-I, II, BHS-Pt-I, II 作催化剂, 催化癸烯-1 对三乙氧基硅烷的硅氢加成反应, 底物与 Pt 的 mol 比均为 $1:1.5 \times 10^{-4}$ 。实验结果见图 2。可以看出, 络合物的活性与 S/Pt mol 比(见表 1)有关, 随着 S/Pt mol 比增大, 络合物的催化活性增大。两类不同酯基侧链的聚合物载体对络合物活性的影响不明显。4 种络合物的活性顺序是 BES-Pt-II > BHS-Pt-II > BES-Pt-I ≥ PHS-Pt-I。

3. 温度的影响

以 BHS-Pt-I 为催化剂, 分别于 $90, 100, 110, 120^\circ\text{C}$ 进行了癸烯-1 与三乙氧基硅烷的硅氢加成反应, 底物与 Pt 的 mol 比为 $1:3.7 \times 10^{-4}$, 实验结果见图 3。随着反应温度的升高, 反应速度增加。利用阿累尼乌斯公式: $K = A \cdot e^{-\Delta E/RT}$ (式中 K -反应速度常数, A -频率因子, ΔE -表观活化能, T -K), 以 $\ln K \sim 1/T$ 作图(见图 4), 基本上为线性

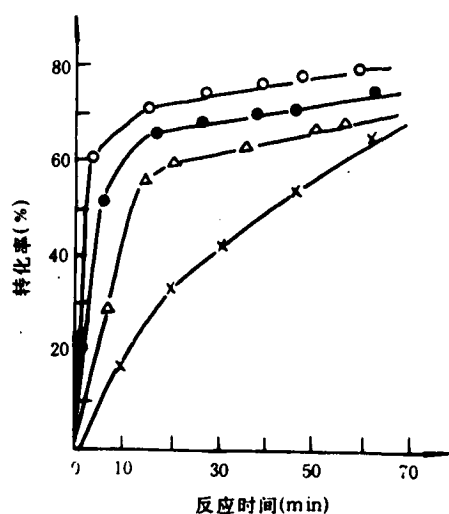
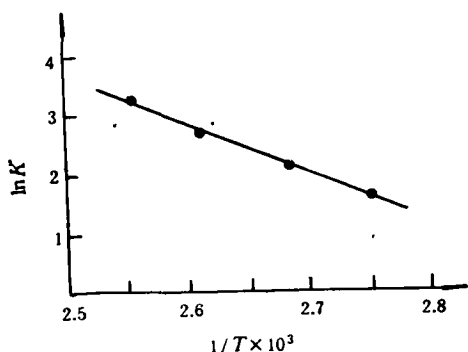


图3 温度的影响 (BHS-Pt-I催化)

-O- 120°C, -●- 110°C, -△- 100°C, -×- 90°C

图4 $\ln K \sim 1/T$

关系,由直线斜率求得表观活化能 $\Delta E = 58.9 \text{ KJ/mol}$ 。

4. 催化剂的用量

癸烯-1 为反应底物, BHS-Pt-I 为催化剂, 底物与 Pt 的 mol 比依次为 $1:1.37 \times 10^{-4}$ 、 $1:1.85 \times 10^{-4}$ 、 $1:9.3 \times 10^{-5}$ 、 $1:3.7 \times 10^{-5}$ 。110°C 进行硅氢加成实验, 反应 70 min, 转化率依次为 75、71、64、57%。随着催化剂用量的减少, 反应速度下降。

5. 催化剂的回收再用

癸烯-1 为底物, BHS-Pt-II 为催化剂, 底物与 Pt 的 mol 比为 $1:3.0 \times 10^{-4}$, 100°C 实验 8 次, 在 1 至 6 次的实验中, 反应 45 min, 转化率可在 74~78% 之间, 在第 7 次、8 次的实验中, 反应速度下降, 反应 1 h, 转化率为 74%、67%。由使用 8 次后的催化剂的增重和 IR (1076 cm^{-1} , s.b, $\nu_{\text{Si-O}}$) 分析表明, 可能在催化剂回收, 离心分离, 丙酮洗涤过程中, 少量加成产物或三乙氧基硅烷水解, 包裹在催化剂的表面, 致使表面活性中心降低。XPS 分析 Pt 4f7/2 信号很弱, 也可能有 Pt 的流失。

参 考 文 献

- [1] Pittman, C. U. Jr, Smith, L. R., *J Am Chem. Soc.*, **1975**, 97(7), 1749
- [2] 陈远荫、卢雪然、梅嘉, 高分子学报, **1989**, (4), 404
- [3] Nakamura Y, Hirai H. *Chemistry Letters*, 1974, (7), 809
- [4] 王玲治、江英彦, 高分子通讯, **1983**, (1), 78
- [5] 陈竹生、刘立辉、许丙智、陈慧英, 化学通报, **1983**, (5), 16
- [6] 孟令芝、卢雪然、吴诤、胡翎、陈远荫, 武汉大学学报(自然科学版), 化学专刊, **1989**, 28
- [7] 韩广甸、赵树伟、李文述, 有机制备化学手册(上), 石油化学工业出版社, 1, 北京, **1986**, 288
- [8] Henry F., Jullien H., Petit J., *Angew Makromol. Chem.*, **1977**, 57(1), 51
- [9] 陈远荫、卢雪然、蔡明中, 武汉大学学报(自然科学版), 化学专刊, **1989**, 13

SYNTHESIS AND CATALYTIC ACTIVITY OF ACRYLATE TERPOLYMER BOUND SULFIDE PLATINUM COMPLEXES

MENG Lingzhi, LU Xueran, KE Aiqin, CHEN Yuanyin

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan, Post code: 430072)

ABSTRACT

Four new acrylate terpolymer supported sulfide platinum complexes were synthesized by copolymerization of 1,4-butanediol diacrylate, methyl acrylate, β -chloroethyl acrylate of ω -chlorohexyl acrylate in various molar ratio, followed by mercaptoethylation with sodium ethyl mercaptide, and by reaction with K_2PtCl_4 . Decene-1, dodecene-1, allyl phenyl ether and styrene were used as probe to explore their catalytic characteristics in the hydrosilylation reaction. The influences of temperature, the amount of complex used on the catalytic activity and reused properties were also investigated.

Key words Supported complex catalyst, Hydrosilylation catalyst, Sulfide platinum complex, Acrylate terpolymer