

有机硅聚合物负载硫、硫、氮三齿配体铂配合物的合成与催化性能*

卢雪然 胡旭波 陈远荫

(武汉大学化学系, 武汉, 邮政编码: 430072)

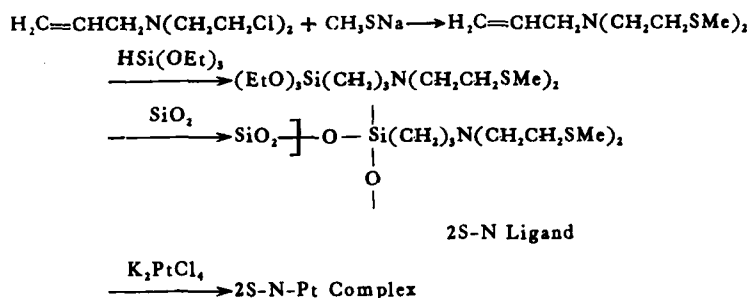
摘 要

N,N-双(β-甲硫乙基)γ-(三乙氧硅基)丙胺用气相法二氧化硅固载, 再与氯亚铂酸钾作用, 合成了三齿型铂配合物—聚γ-[N,N-双(β-甲硫乙基)胺基]丙基倍半硅氧烷铂配合物。研究了该配合物对烯烃与三乙氧基硅烷的硅氢加成反应的催化特性。

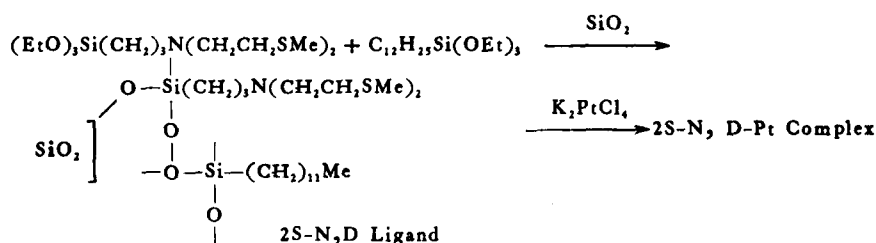
关键词 负载型催化剂、硅氢加成催化剂、双甲硫乙基胺铂配合物、功能聚硅氧烷

不饱和烃的硅氢加成反应是合成有机硅偶联剂和功能有机硅化合物及聚合物的最重要途径。早期采用的氯铂酸异丙醇体系, 难以从反应体系中分离回收, 对某些类型反应活性不高, 诱导期不易控制, 应用受到一定限制。70年代以来, 各种配位催化剂、特别是负载型配位催化剂的研究日趋活跃, 但螯合型负载配位催化剂迄今还研究得不多。我们看到的只有乙二胺铂配合物^[1], 邻-二甲胺或二甲胺甲基三苯膦铑、铂、铱、钌配合物^[2,3], 1,1'-双(二苯膦)二茂铁、N,N-二甲基-1-(2-二苯膦二茂铁基)乙胺铂络合物^[4]等。

我们在过去工作中, 曾成功地合成了有机硅聚合物负载双甲硫醚铂配合物^[5], 胺-硫基铂、铑配合物^[6], 并研究了它们对烯烃硅氢加成反应的催化特性。本文报道我们设计和合成的一类全新的负载硅氢化催化剂—聚γ-[N,N-双(β-甲硫乙基)胺基]丙基倍半硅氧烷铂配合物及其催化性能。合成途径如下:



* 1990年11月5日收到; 高等学校博士学科专项科研基金资助课题



实 验 部 分

XPS 谱以 XSAM800 型多功能表面分析仪测定。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。N, N-双(β-甲硫乙基)γ-(三乙氧硅基)丙胺, $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{S}_2\text{Si}$, 淡黄色液体, 沸程 138—140℃/13Pa, 从 N, N-二(β-氯乙基)烯丙胺合成, 合成方法另行报道。

1. 气相法二氧化硅固载聚 γ-[N, N-双(β-甲硫乙基)胺基]丙基倍半硅氧烷 2S-N, 2S-N, D 及其铂配合物 2S-N-Pt, 2S-N, D-Pt 的合成

1.8g N, N-双(β-甲硫乙基)γ-(三乙氧硅基)丙胺, 5.0g 气相法二氧化硅在 100ml 甲苯中回流搅拌 8 小时。加入 25ml 蒸馏水, 回流 5 天。蒸去大部分溶剂, 加入 40ml 蒸馏水, 再反应 24 小时。用旋转蒸发器蒸去甲苯和水, 220℃/67Pa 加热 5 小时。碾碎, 丙酮洗涤, 100℃/133Pa 干燥, 得无粘性淡黄色粉末状二氧化硅固载聚 γ-[N, N-双(β-甲硫乙基)胺基]丙基倍半硅氧烷 2S-N。分析: C 7.21, H 1.58, N 0.97, S 4.31。其 C、H、N、S 原子比为 9:23.5:1.04:2.02。与聚 γ-[N, N-双(β-甲硫乙基)胺基]丙基硅氧烷 C、H、N、S 原子比 9:20:1:2 相比, 除氢含量稍高外, C、N、S 原子比基本相符。氢含量偏高可归结于聚倍半硅氧烷中还有羟基未完全缩合及二氧化硅表面羟基等因素所致。类似地从 0.9g N, N-双(β-甲硫乙基)γ-(三乙氧硅基)丙胺, 1.4g 十二烷基三乙氧硅烷, 5.0g 气相法二氧化硅制得二氧化硅固载的二者共聚倍半硅氧烷 2S-N, D。分析: C 6.38, H 1.42, N 0.30, S 1.30。

2.0g 高分子配体 2S-N, 0.1717g 氯亚铂酸钾、50ml 丙酮在氩气保护下回流搅拌 5 天。过滤, 丙酮: 水、丙酮洗涤。氮气中 100℃/67Pa 干燥, 得淡黄色聚 γ-[N, N-双(β-甲硫乙基)胺基]丙基倍半硅氧烷铂配合物 2S-N-Pt。分析: N 0.81, S 3.90, Pt 3.69。N:S:Pt = 3.1:6.4:1。类似地从 2.0g 高分子配体 2S-N, D 和 0.1738g 氯亚铂酸钾制得铂配合物 2S-N, D-Pt。分析: N 0.25, S 1.10, Pt 3.54。N:S:Pt = 1:1.9:1。

2. 硅氢加成试验

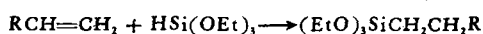
在回流冷凝器连接干燥系统的 5ml 反应瓶中, 加入 5.0mmol 烯烃和铂配合物, 于预定反应温度搅拌半小时。加入 5.87mmol 三乙氧基硅烷, 按一定时间间隔取样进行气相色谱分析, 用标准样品和标准曲线确定产物结构和计算产率。

结 果 和 讨 论

1. 聚 γ-[N, N-双(β-甲硫乙基)胺基]丙基倍半硅氧烷铂配合物 2S-N-Pt 及 2S-N, D-Pt 对三乙氧基硅烷与烯烃的硅氢加成反应的催化性能

研究了铂配合物 2S-N-Pt 及 2S-N, D-Pt 对三乙氧基硅烷与烯丙基环氧丙基醚、苯基烯丙醚、癸烯、十二碳烯、烯丙苯、苯乙烯等 α -烯烃与三乙氧基硅烷的硅氢加成反应的催化性能, 结果见表 1

表 1 铂配合物 2S-N-Pt 与 2S-N, D-Pt 的催化活性



R	2S-N-Pt			2S-N, D-Pt		
	诱导期 (min)	反应时间* (min)	产率 (%)	诱导期 (min)	反应时间* (min)	产率 (%)
$H_2C-CHCH_2OCH_2$ O	3	70	78	0	70	82
$C_6H_5OCH_2$	30	85	90	0	15	92
C_6H_{11}	33	150	76	5	50	81
$C_{10}H_{21}$	47	100	68	3	75	78
$C_6H_5CH_2$	36	170	75	0	95	76
C_6H_5	34	130	51**	5	70	75**

* 继续延长反应时间, 产率不再增加;

** α, β -加成产物混合物, 二者比例约为 1:9 反应条件: 2S-N-Pt 1.9×10^{-2} mmol; 2S-N, D-Pt 1.8×10^{-2} mmol; 125°C. 余见实验部分.

从表 1 可以看出, 与聚-4-氧杂-6,7-双甲硫基庚基硅氧烷铂配合物^[5]不同, 两种铂配合物对不饱和醚的硅氢加成活性高于其它底物。这可能与配体中氮的存在, 使配体具有较大极性, 有利于与极性较大的不饱和醚络合所致, 因为有机硅聚合物负载硫氮铂配合物也有类似倾向^[7]。其次, 2S-N, D-Pt 的催化活性优于 2S-N-Pt, 诱导期和反应时间短, 硅氢加成产物产率较高。这可能与 2S-N, D-Pt 中配体与铂的摩尔比为 1, 2S-N-Pt 中为 3.1, 前者配位基密度低, 配位中心彼此又为十二烷基隔离, 活性中心配位更不饱和所致。最后, 表 1 结果还表明, 改变高分子负载配位催化剂的结构, 有可能得到对某一特定底物最有效的催化体系。

2. 反应温度对 2S-N-Pt 与 2S-N, D-Pt 催化活性的影响

反应温度升高, γ -(环氧丙氧基)丙基三乙氧基硅烷的产率增高, 反应速度加大, 诱导期缩短。结果见图 1。

3. 铂配合物用量的影响

无论是 2S-N-Pt 还是 2S-N, D-Pt, 当其用量增加时, γ -(环氧丙氧基)丙基三乙氧基硅烷的产率增加, 但增加幅度越来越小。以 2S-N, D-Pt 为例, 不同铂配合物用量的产率-时间曲线见图 2。

4. 铂配合物的回收再用性能

铂配合物 2S-N-Pt 使用 4 次, γ -(环氧丙氧基)丙基三乙氧基硅烷的产率依次为 80、67、67 和 64。反应速度逐步下降。2S-N, D-Pt 情况类似, 4 次产率依次为 82、67、62、61。失活的主要原因可能还是由于金属流失所致^[8,9]。

5. 铂配合物的结构表征

元素分析的结果和所得高分子配体的大小(200—300 目)表明, 高分子配体具有与聚

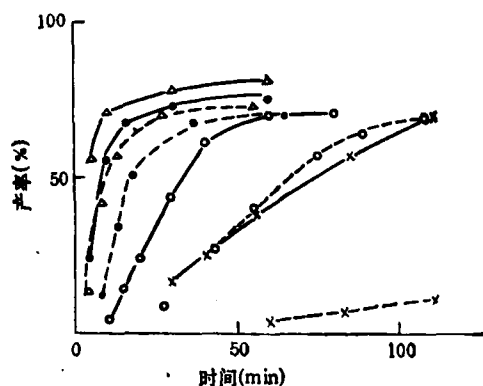


图1 反应温度的影响

(×) 100, (○) 110, (●) 120, (Δ) 125℃. 实线: 2S-N, D-Pt, 虚线 2S-N-Pt. 反应条件同表 1

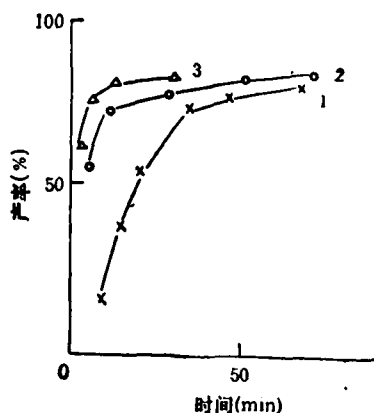


图2 铂配合物 2S-N, D-Pt 用量的影响

(×), 1.0×10^{-3} ; (○) 1.8×10^{-3} ; (Δ) 3.6×10^{-3} mmol Pt 反应条件同表 1

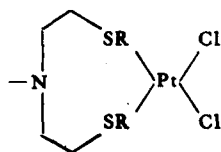
-4-氧杂-6,7-双甲硫基庚基倍半硅氧烷类似的结构^[9],即由聚- γ -[N,N-双(β -甲硫乙基)胺基]丙基倍半硅氧烷包裹气相法二氧化硅微粒所组成,二者之间形成了少量化学键。

铂配合物的光电子能谱数据见表 2。

表 2 铂配合物 2S-N-Pt 的 XPS 数据

样 品	结合能 (eV)				
	Pt _{4f7/2}	S _{2p}	Si _{1p}	O _{1s}	Cl _{2p}
铂片	71.2				
K ₂ PtCl ₆	73.0				198.9
2S-N		163.4	103.4	532.3	
2S-N-Pt	72.0	163.3	103.4	532.3	196.2

表 2 数据表明,铂配合物中 Pt_{4f7/2} 结合能处于铂片和氯亚铂酸钾中 Pt_{4f7/2} 结合能之间,即铂作为电子对受体参与了配合物的形成。S_{2p} 结合能在与金属配位后有所降低,而硫作为电子对给予体参与形成配合物, S_{2p} 结合能应当上升。这一矛盾可用 π -反馈来解释^[10]。二氯化铂与乙硫醚配位后,形成的 cis-或 Trans 双乙硫醚合二氯化铂中 Cl_{2p} 结合能下降了 2—3eV^[11],正好与 2S-N-Pt 中 Cl_{2p} 下降幅度相当。因此, Cl_{2p} 结合能的变化也可认为是形成配合物所致。考虑到铂一般形成四配位化合物, 2S-N-Pt 中氯含量为 1.44%,铂氯原子比为 1:2.15,其结构应为。



2S-N, D-Pt 实测氯含量为 0.86%,计算铂氯比为 1.3,其主要存在形式应为



以上结构也可解释 2S-N,D-Pt 反应诱导期较短, 活性也比 2S-N-Pt 稍高的原因。因为铂催化硅氢化一般认为通过铂与烯烃的四配位化合物进行^[12]。2-S-N-Pt 需经还原或 Pt-S 配位键解离才能参加反应, 而 2S-N,D-Pt 中四配位形式中铂氮配位很弱, 离解将具有大的活化熵, 易于形式三配位化合物参与和烯烃配位。其三配位形式可直接与烯烃配位。无论如何, 都要比 2S-N-Pt 容易得多。

参 考 文 献

- [1] Chandra, G., *Ger. Offen.*, 2, 731, 870
- [2] Michalska, Z. M., *J. Mol. Catal.*, 1983, 19, 345
- [3] Michalska, Z. M., *Homogeneous Heterog. Catal. Proc. Int. Symp. Relat. Homogeneous Heterog. Catal.*, 5th, 1986, 527
- [4] Cullen, W. R., Han, N. F., *J. Organometal. Chem.*, 1987, 333, 269
- [5] 陈远荫、卢雪然、梅嘉, *高分子学报*, 1989, (4), 404
- [6] 陈远荫、卢雪然、蔡明中, *武汉大学学报, 化学专刊*, 1989, 13
- [7] 陈远荫、卢雪然、方国庆, “第二届全国络合催化学术讨论会论文摘要集”, 大连, 1990, C-27
- [8] Marciniak, B., Urbaniak, W., Pawlak, P., *J. Mol. Catal.*, 1982, 14, 323
- [9] Ejik, E. N., Parish, R. V., *J. Organometal. Chem.*, 1987, 321, 135
- [10] Blackburn, J. R., Nordberg, R., Stevie, F., *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2374
- [11] Clark, D. T., Briggs, D., Adawis, D. B., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, 169
- [12] Wilkinson, G., *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, 6, 675

SYNTHESIS AND CATALYTIC ACTIVITY OF POLYSILSES- QUIOXANE-SUPPORTED S-S-N TRIDENTATE LIGAND PLATINUM COMPLEX

LU Xueran, HU Xubo, CHEN Yuanyin

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

ABSTRACT

A novel type polymer-bound tridentate 2S-N ligand platinum complex, fumed silica-poly- γ -bis-N, N-(β -methylmercaptoethyl) amino propyl silsesquioxane platinum complex, has been synthesized from N, N-bis (β -methylmercaptoethyl) γ -(triethoxysilyl) propylamine by hydrolysis of the monomer or cohydrolysis of it with dodecyltriethoxysilane and immobilization on fumed silica, followed by reacting with potassium chloroplatinite in acetone under Ar atmosphere. It was found that they are efficient catalysts for the hydrosilylation of olefins with triethoxysilane. The influences of the nature of substrate, reaction temperature, the amount of complex used on the catalytic activity, as well as the recovery and reused property of them were investigated.

Key words Supported-catalyst, Hydrosilylation catalyst, Bismethylmercaptoethylamino ligand platinum complex, Functional polysiloxane