

聚-4,7-二硫杂壬基倍半硅氧烷铈配合物的合成与催化硅氢化性能*

陈远荫、卢雪然 钟振林

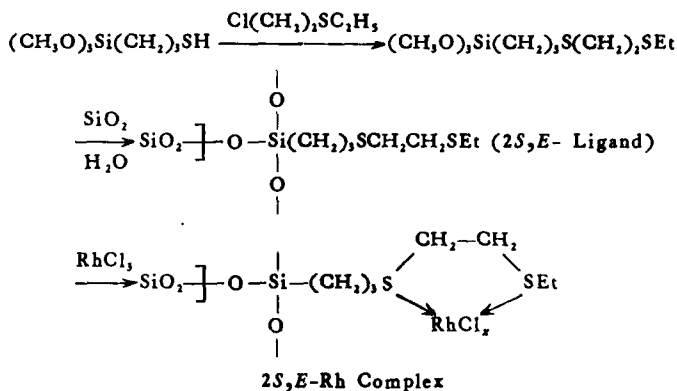
(武汉大学化学系, 武汉, 邮政编码: 430072)

摘 要

本文叙述了一种新型有机硅聚合物负载配位催化剂——聚-4,7-二硫杂壬基倍半硅氧烷铈配合物的合成、结构及其对烯烃硅氢化反应的催化性能。标题配合物在用量为烯烃摩尔量的十万分之一时仍具有良好的催化活性, 烯烃的转化数达到 80,000。

关键词 负载型催化剂、双齿型硫铈配合物、硅氢化催化剂、硅氢化、功能聚硅氧烷

有机硅聚合物负载硫铂、硫铈配合物是一类近来才发展起来的烯烃硅氢化催化剂。其中铂配合物已有不少报道^[1-3], 但铈配合物还只见于专利^[4]。Chandra 等以聚 β -乙硫乙基倍半硅氧烷和 $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{AcAc})$ 作用, 制得了相应的铈配合物。该配合物能有效地催化 $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{SiMeH}$ 与癸烯的硅氢加成反应, 加成产物的产率为 80%, 用量约为烯烃摩尔量的千分之一^[4]。在我们过去的工作中, 合成了有机硅聚合物负载双齿型硫铂配合物, 证实该配合物是烯烃硅氢化的有效催化剂^[5]。在以上工作基础上, 我们设计合成了另一类型的双齿型硫醚高分子配体——聚-4,7-二硫杂壬基倍半硅氧烷, 以及它的铈配合物, 研究了它的催化性能。合成途径如下:



* 1990年11月19日收到; 国家自然科学基金资助课题

实 验 部 分

XPS 谱用 XSAM800 型电子能谱仪测定,元素分析用 MOD1106 型元素分析仪,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。4,7-二硫杂壬基三甲氧基硅烷, $C_{10}H_{24}O_3S_2Si$, 无色液体, $139^{\circ}-141^{\circ}C/13Pa$ 收集,其合成方法将另行报道。用作标准样品的 $RSi(OEt)_3$ 从相应的烯烃与三乙氧基硅烷在氯铂酸或四(三苯膦)合铂存在下合成,分馏或减压分馏纯化,经色谱检验为单峰, ^1H-NMR 谱确认结构^[2]。其物理常数与文献报道值相符。

1. 气相法二氧化硅固载聚-4,7-二硫杂壬基倍半硅氧烷铑配合物 (2S,E-Rh) 的制备

在氩气保护下, 3.13g 4,7-二硫杂壬基三甲氧基硅烷, 150ml 甲苯和 7.0g 气相法二氧化硅(比表面 $150\sim 200m^2/g$) 回流搅拌 70h, 加入 20ml 蒸馏水, 继续反应 30h。蒸发至干, $220^{\circ}C/0.4KPa$ 加热 5h。用丙酮热萃取, 过滤, 丙酮洗涤, $140-150^{\circ}C/13Pa$ 干燥, 得白色粉末状产物 8.7g。分析: C 9.60, H 2.09, S 7.28。碳硫原子比为 3.52。

2.0g 上述含硫高分子配体、0.2g 三氯化铑在丙酮中和氩气保护下回流搅拌 4 天, 过滤, 丙酮、水、丙酮洗涤, $120-130^{\circ}C/13Pa$ 干燥, 得黄色铑配合物 2.1g。分析: C 9.02, H 1.85, S 5.98, Rh 3.96, Cl 3.19。S/Rh 原子比, 4.85; Cl/Rh 原子比, 2.41。铑的分析参照文献^[3]进行。

2. 硅氢加成试验

5.0 mmol 烯烃和铑配合物于预定反应温度搅拌 20 分, 加入等摩尔量的三乙氧基硅烷。搅拌, 用气相色谱跟踪反应, 根据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. 反应温度和铑配合物用量的影响

考察了 2S,E-Rh 的用量为癸烯摩尔量千分之二和万分之一时, 温度对癸基三乙氧基

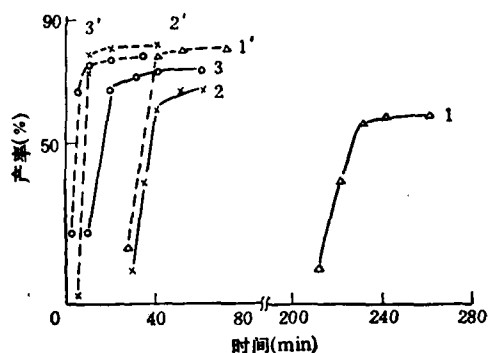


图 1 温度对癸基三乙氧基硅烷产率的影响

反应条件: 烯烃 5.0mmol, 三乙氧基硅烷 5.0mmol, 2S,E-Rh 1.0×10^{-3} mmol, 实线; 5×10^{-4} mmol, 虚线. (Δ) 110, ($\times$) 120, ($\circ$) 130 $^{\circ}C$

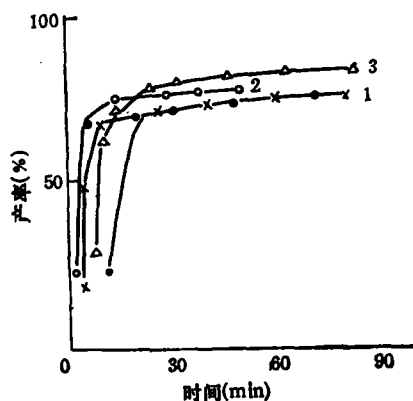


图 2 铑配合物用量对癸基三乙氧基硅烷产率的影响

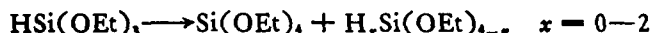
反应条件: 130 $^{\circ}C$. 铑配合物用量: ($\bullet$) 1.0×10^{-3} ; ($\times$) 2.5×10^{-3} ; ($\circ$) 5.0×10^{-4} ; (Δ) 5.0×10^{-5} mmol. (余同图 1)

硅烷产率的影响。结果见图 1。

从图 1 可见,在铈配合物用量为千分之二时,随着温度增高,诱导期缩短,癸基三乙氧基硅烷产率增加。当铈配合物用量为万分之一时,诱导期也随反应温度升高而缩短,但在 130℃ 时产率还稍有下降。换句话说,从产率的角度来看,最适反应温度有随铈配合物用量减少而下降的趋势。我们还可以看到,铈配合物用量为万分之一时,在相同温度下各种参数均优于用量为千分之二时。

为了进一步研究铈配合物用量的影响,我们研究了在 130℃ 和不同铈配合物用量时癸烯与三乙氧基硅烷的硅氢加成反应,结果见图 2。

图 2 表明,铈配合物用量从十万分之一逐步加大,癸基三乙氧基硅烷的产率逐步下降,到万分之五时保持不变。当铈配合物用量为十万分之一时,烯烃的转化数接近 80,000。与此同时,观察到反应中有副产物四乙氧基硅烷生成。为此,又专门测定了不同铈配合物用量时癸基三乙氧基硅烷和四乙氧基硅烷的产率。铈配合物用量,癸基三乙氧基硅烷的产率(%),四乙氧基硅烷的产率(%): 1.0×10^{-4} , 77, < 0.5; 5.0×10^{-4} , 74, 3.0; 2.0×10^{-3} , 72, 6.5。显然,在硅氢加成主反应的同时,存在三乙氧基硅烷歧化为四乙氧基硅烷的并行竞争副反应,而且这一反应对铈配合物用量更为敏感



有机硅化合物和硅氢化合物在高温或路易斯酸存在下可发生烷基重分配与歧化反应^[6]。从反应条件来看,这些反应具有较高的活化自由能。文献中报道了铂催化剂对三乙氧基硅烷歧化反应的催化性能^[7]。在烯丙胺与三乙氧基硅烷的硅氢加成反应中,有 0—7% 四乙氧基硅烷生成^[8]。因此,癸基三乙氧基硅烷的产率随铈配合物用量增加而降低的原因,可归结于并行的歧化反应的存在及其对铈配合物用量有更大的依赖性。硅氢加成产物的产率和分布与铈配合物用量有关的现象和可能机理已有报道^[8], 尽管原因与上述解释有所不同。

最适反应温度随铈配合物用量减少而下降的趋势,可能与铈配合物在 130℃ 时稳定性较差有关。回收再用实验表明(130℃, 铈配合物用量: $5.0 \times 10^{-3} \text{ mmol Rh}$), 癸基三

表 1 铈配合物的催化特性
 $\text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{HSi}(\text{OEt})_3 \longrightarrow \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$

R	诱导期(min)	反应时间* (min)	产率(%)
C_8H_{17}	7	80	81**
$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OCH}_2$	20	10	76**(86)***
$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{CH}_2$	7	25	75
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$	7	30	74(80)***
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_7$	5	15	68
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$	7	25	66
$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OCH}_2$ 	0	<2	59**(62)***

* 继续延长反应时间,产率不变;

** 有异构体;

*** 铈配合物用量为 $5 \times 10^{-4} \text{ mmol}$, 120℃, 反应条件: 铈配合物 $1 \times 10^{-3} \text{ mmol}$, 130℃, 余同图 1

乙氧基硅烷五次使用的产率依次为: 72、30、60、59 和 60%。可以预期, 这一因素的作用在铈配合物用量减少时变得更为重要。

2. 铈配合物对不同烯烃与三乙氧基硅烷的硅氢加成反应的活性与选择性.

以癸烯、十二碳烯等七种 α -烯烃为底物考察聚-4,7-二硫杂壬基倍半硅氧烷 铈 配合物的催化特性, 结果见表 1。

表 1 说明, 铈配合物对所用 α -烯烃的硅氢加成反应均有较高的催化活性, 表现在诱导期短, 反应速度快, 硅氢加成产物的产率最低也在 60% 以上。特别是烯丙基环氧丙基醚, 不到 2 分即已完成, 速度超过每秒每个铈原子转化 50 个烯烃分子。不同烯烃差别不太大, 没有明显的规律性。苯乙烯、烯丙基环氧丙基醚和苯基烯丙醚均有两种以上的加成产物。特别是苯乙烯, 除正常 β -加成产物外, 还有少量 α -加成产物和一未知组分。三者比例为 10:2:1。后一组分可能为苯乙烯基三乙氧基硅烷^[9]。

3. 铈配合物的结构和催化机理的初步探讨

元素分析的结果表明, 二氧化硅固载的聚-4,7-二硫杂壬基倍半硅氧烷的 C/S 原子比与 4,7-二硫杂壬基三甲氧基硅烷中甲氧基完全水解所得聚-4,7-二硫杂壬基倍半硅氧烷中 C/S 比相符, 说明甲氧基完全水解。氢含量偏高, 说明有游离羟基存在。游离羟基可能来自二氧化硅表面羟基, 因为这种羟基活性不高, 在反应条件下只可能部分参与反应; 也有部分可能存在于聚倍半硅氧烷中, 因为在无酸、碱存在时具有大的 R 基的硅三醇不易缩合完全。高分子配体的尺寸在 200—300 目之间, 远大于气相法二氧化硅(小于 800 目), 而无气相法二氧化硅时具有大的 R 基的三官能团的硅单体只得到粘稠液态聚合物, 表明二氧化硅与聚-4,7-二硫杂壬基倍半硅氧烷间有部分化学键形成。因此, 高分子配体的结构应为聚-4,7-二硫杂壬基倍半硅氧烷包裹一些气相法二氧化硅微粒, 其间有少量由倍半硅氧烷中羟基和二氧化硅表面羟基脱水缩合形成的硅氧硅键。图示如下:

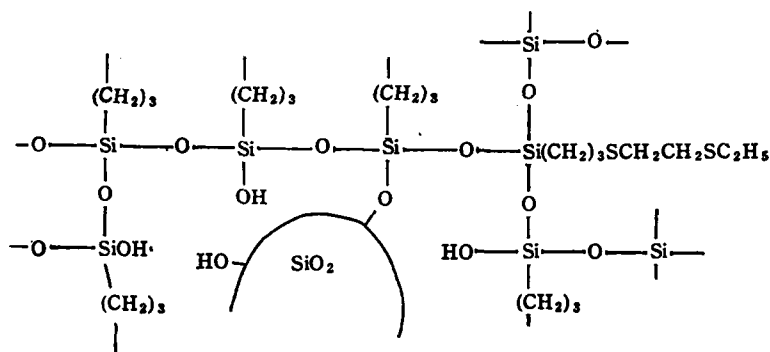


图 3 二氧化硅固载聚-4,7-二硫杂壬基倍半硅氧烷的结构

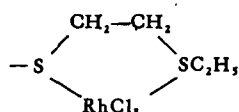
对聚-4,7-二硫杂壬基倍半硅氧烷铈配合物的 XPS 谱进行了测定, 结果见表 2。

表 2 XPS 测定结果表明, 铈作为电子对受体参与了配合物的形成。硫为电子对给予体, 其 S_{2p} 结合能下降系 π -反馈所致^[10]。氯的 Cl_{2p} 结合能下降幅度与二氯化铂与乙硫醚配位后 Cl_{2p} 结合能下降幅度相当^[11], 与形成铈配合物的预期结果相符。元素分析结果表明 $S:Rh:Cl = 4.85:1:2.41$ 。考虑到五元环螯合物易于形成, 可推断配位中心的主要结

表 2 铑配合物的光电子能谱(eV)

样 品	Rh _{4f}	S _{2p}	Si _{2p}	O _{1s}	Cl _{2p}
Rh	307.0				
RhCl ₃	310.0				199.2
2S,E 配体		163.5	103.5	533.0	
2S,E-Rh	308.4	163.2	103.5	533.0	197.0

构为:



不排斥少量铑以 Rh(I) 状态存在。按以上结构, 硫铑原子比应为 2, 与实测值 4.85 似相去很远。但应注意元素分析结果为硫铑配合物中所有硫原子与铑原子的比值, 而前者只是配合物表层聚-4,7-二硫杂壬基倍半硅氧烷与铑的配位情况, 二者实际上并没有矛盾。

已知的铑硅氢化催化剂均以 Rh(I) 形式存在。考虑到硅烷的还原性, 第一步可合理地假定为 Rh(III) 的还原(见下页)

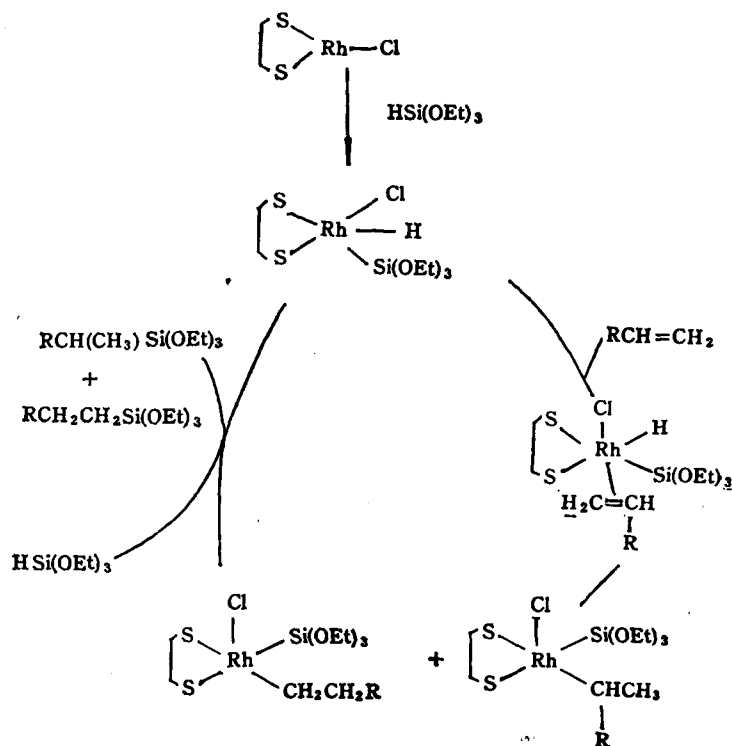
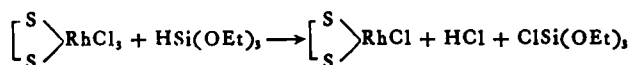


图 4 铑配合物的催化循环



类似的二价铂与三乙氧基硅烷的反应文献中已有报道^[12]。

Marciniec 等认为有机硅聚合物负载膦铑配合物的活性物种由铑与两个配位基、一个溶剂分子或空位组成^[13]。Onopchenko 等认为 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 催化烯烃硅氢化时, 中间体为 $\text{Rh}(\text{I})$ 与硅烷氧化加成产物—— $\text{RhH}(\text{Cl})(\text{SiR}_3)(\text{PPh}_3)_2$ ^[9]。Millan 等提出 $(\text{C}_6\text{Me}_2\text{Rh})_2\text{Cl}_4$ 先与硅烷形成 $\text{C}_6\text{Me}_2\text{Rh}(\text{H})(\text{SiR}_3)\text{L}$, 再进一步反应^[14]。结合 Onopchenko 等提出的苯乙烯硅氢化时 β -(三乙氧基硅基)-trans 苯乙烯的生成机理^[9], 可初步提出如下的催化循环(见前页)。

参 考 文 献

- [1] 陈远荫、梅嘉、冯敏华, 催化学报, 1988, 9(4), 444 及所引文献
- [2] 陈远荫、卢雪然、蔡明中, 高分子学报, 1990, (4), 489
- [3] 陈远荫、卢雪然、梅嘉, 高分子学报, 1989, (4), 404
- [4] Chandra, G., Griffiths, B. J., *Ger. Offen.*, 2, 550, 660; *Chem. Abstr.*, 1976, 85, 25985p
- [5] 朱世永、曾壬萍、李慧英、林菊芳, 分析测试通报, 1984, 3(2), 40
- [6] Eaborn, C., "Organosilicon Compounds", Butterworths Scientific Publications, London, 1960, p. 70, 214
- [7] Белякова З. В. Долякова М. С. Ямова М. С. Жох., 1974. 44 1778.
- [8] Hetflejs, J., Svoboda, P., Vaisarova, V., *Czech.*, 165174; *Chem. Abstr.*, 1977, 87, 39650r
- [9] Onopchenko, A., Sabourin, E. T., Beach, D. L., *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 5101
- [10] Blackburn, J. R., Norberg, 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] Lewis, L. N., Lewis, N., *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 7228.
- [13] Marciniec, B., Urbaniak, W., Pawlak, P., *J. Mol. Catal.*, 1982, 14, 323
- [14] Millan, A., Fernandez, M.-J., Bentz, P., Moitis, P. M., *J. Mol. Catal.*, 1984 26, 89

SYNTHESIS OF POLY-4,7-DITHIANONYLSILSESQUIOXANE RHODIUM COMPLEX AND ITS CATALYTIC BEHAVIOR FOR THE HYDROSILYLATION OF OLEFINS WITH TRIETHOXY SILANE

CHEN Yuanyin, LU Xueran, ZHONG Zhenlin

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

ABSTRACT

In this paper, we described the synthesis, structure, catalytic behavior of a new type of polymer-bound coordinate catalyst, silica-bound poly 4, 7-dithianonylsilsesquioxane rhodium complex. The complex exhibited good catalytic activity for the hydrosilylation reaction of olefins with triethoxysilane at 110 to 130°C. Even if the amount of complex used was lowered to the molar ratio of 10^{-5} (rhodium to olefin), the hydrosilylation reaction took place smoothly and the turnover number of olefin was more than 80,000 in such a case. The structure of the polymer ligand was discussed in detail, and the possible structure of coordinate center was suggested.

Key words Supported catalyst, Bidentate sulfide rhodium complex, Hydrosilylation catalyst, Hydrosilylation, Functional polysiloxane