

# 二氧化硅负载壳聚糖络合铂催化 烯丙基缩水甘油醚硅氢加成反应

赵建波, 孙雨安, 谢冰, 吴诗德, 孙红旗

(郑州轻工业学院应用化学系, 河南 郑州 450002)

**摘要:** 将壳聚糖(CS)负载到 SiO<sub>2</sub> 上得到 SiO<sub>2</sub>-CS, 再与 Pt 配位, 制得二氧化硅负载壳聚糖络合铂催化剂(SiO<sub>2</sub>-CS-Pt)。以烯丙基缩水甘油醚和三甲氧基硅烷的硅氢加成为模型反应, 考察了 SiO<sub>2</sub>-CS-Pt 的催化性能, 研究了温度、原料配比、反应时间等对目的产物的收率的影响, 结果表明该催化剂具有较好的催化活性和重复利用性能。目的产物收率达 59.7%, 催化剂连续使用 4 次, 活性下降不大。

**关键词:** 二氧化硅负载壳聚糖络合铂催化剂; 烯丙基缩水甘油醚; 硅氢加成

**中图分类号:** O643.32

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2007)02-0042-03

## Hydrosilylation of allyl glycidyl ether catalyzed by silica-supported chitosan-platinum complex

ZHAO Jian-bo, SUN Yu-an, XIE Bing, WU Shi-de, SUN Hong-qi

(Department of Applied Chemistry, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** Chitosan was supported on the surface of silicon dioxide, and then platinum was coordinated on it to prepare silica-supported chitosan-platinum (SiO<sub>2</sub>-CS-Pt) heterogeneous catalyst. The hydrosilylation of allyl glycidyl ether with trimethoxy silane was studied as a model reaction. The effects of reaction temperature, the reactants molar ratio, reaction time on the performance of the catalyst were investigated, with the reuse of catalyst observed. The results demonstrated that SiO<sub>2</sub>-CS-Pt has a good catalytic activity and recyclability. The yield of the objective product can be 59.7%. The catalytic activity of SiO<sub>2</sub>-CS-Pt had no marked decrease after it was used for 4 times.

**Key words:** silica-supported chitosan-platinum catalyst; allyl glycidyl ether; hydrosilylation

硅氢加成是一定条件下含有硅氢键的有机硅化合物与不饱和化合物发生的加成反应, 通过硅氢加成反应可制备一系列含不同官能团的有机硅化合物如硅烷偶联剂、硅橡胶、特种硅油及硅树脂等<sup>[1]</sup>。硅氢加成反应一般在均相催化体系中进行<sup>[2-3]</sup>, 虽然均相催化剂的效果好, 但存在催化剂分离、回收困难及环境污染等问题。将均相催化剂锚定在载体上, 实现其多相化是解决上述问题的有效方法<sup>[4-7]</sup>。壳聚糖(1,4-二-氨基-2-脱氧-β-D-葡聚糖, 简称为 CS) 是甲壳素脱乙酰基的产物, 具有来源广泛、无毒、易降解等优点, 含有大量的氨基和羟基, 对贵金属、过渡金属等均有良好的螯合作用<sup>[8]</sup>。利用壳聚糖所含氨基, 与活性金属反应形成聚合物-金属配合物, 可实现金属配合物的固载化, 这已成为目前壳聚糖研究开发的热点之一。壳聚糖金属配合物催化剂已用于加氢<sup>[9]</sup>、氧化<sup>[10]</sup>、Suzuki 和 Heck<sup>[11]</sup> 等反应,

而用于硅氢加成反应的报道很少见。笔者研究了二氧化硅担载壳聚糖络合铂多相催化剂的制备, 考察其对烯丙基缩水甘油醚和三甲氧基硅烷硅氢加成反应的催化性能及其影响因素, 并尝试了对该催化剂的重复利用。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

三甲氧基硅烷, 工业级, 江苏晨光偶联剂有限公司, 用前蒸馏; 烯丙基缩水甘油醚, 工业级, 南京康普顿试剂有限公司; 壳聚糖, 脱酰度大于 90%, 上海化学试剂分装厂; 层析用硅胶, 60~100 目, 上海化学试剂采购供应站; 氯铂酸、乙醇、冰乙酸、异丙醇, 均为市售分析纯。

HP 6890 型气相色谱仪, 美国 Agilent 公司; 5DXB 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司。

收稿日期: 2006-10-24

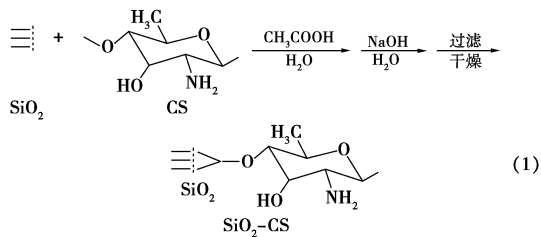
基金项目: 郑州轻工业学院青年教师科研基金资助项目; 郑州轻工业学院大学生科技创新资助项目

作者简介: 赵建波(1975-), 男, 硕士, 助教, 主要从事工业催化和有机硅材料方面的研究, 0371-63556548, zhaojianbo@zzuli.edu.cn。

## 1.2 催化剂制备

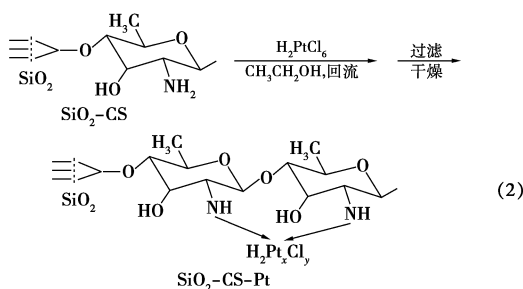
### 1.2.1 壳聚糖在 SiO<sub>2</sub> 上的负载(SiO<sub>2</sub>-CS)

在 250 mL 三颈烧瓶中装入 50 mL 质量分数 1.5% 乙酸溶液和 0.8 g CS, 50℃ 下搅拌溶解。加入 8.0 g 干燥过的 SiO<sub>2</sub>, 搅拌回流 45 min。逐滴加入 4 mol/L NaOH 溶液调节至 pH = 13, 使 CS 完全沉积到 SiO<sub>2</sub> 表面。沉淀物用蒸馏水洗涤至滤液 pH = 8, 干燥、研磨得 6.8 g 白色 SiO<sub>2</sub>-CS。反应如式(1)。



### 1.2.2 Pt 在 SiO<sub>2</sub>-CS 上的络合(SiO<sub>2</sub>-CS-Pt)

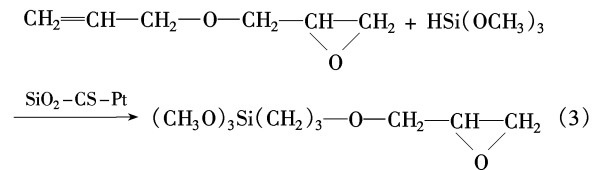
将 62 mg 氯铂酸溶解于 2.0 mL 无水乙醇中, 取 1.0 g SiO<sub>2</sub>-CS 粉末与之混合, 然后加入 10.0 mL 乙醇, 在三颈烧瓶中 78℃ 回流 6 h, 得到灰白色沉淀。抽滤、干燥、研磨, 得到 0.8 g 灰黄色粉末 SiO<sub>2</sub>-CS-Pt。反应如式(2)。



## 1.3 硅氢加成反应及产物分析

在装有电磁搅拌和回流冷凝管(连接干燥系统)的三颈烧瓶中, 加入 67 mmol 烯丙基缩水甘油醚和 0.3 g SiO<sub>2</sub>-CS-Pt 催化剂, 85℃ 下活化 30 min; 调整至反应温度, 滴加等摩尔量的三甲氧基硅烷, 在磁力搅拌下反应。从滴加原料开始计时, 通过气相色谱

监测反应进程。反应如式(3)。



反应产物经减压蒸馏收集 118 ~ 120℃ (0.267 kPa) 馏分, 得到无色液体。用气相色谱测定产物的纯度, 计算产物的收率。用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 确定目的产物的结构。

## 1.4 催化剂的重复利用

反应结束后, 从产物混合液中滤出 SiO<sub>2</sub>-CS-Pt, 用乙醇洗涤、干燥即可使用。在三颈烧瓶中加入上述催化剂和新鲜的反应物, 按 1.3 步骤进行下一轮试验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度的影响

随着反应温度的升高, 目的产物收率先增加, 到达最大值后又减少的变化趋势。当反应温度低于 70℃ 时, 生成的产物很少, 收率不到 10%, 说明要使该反应顺利进行, 需要在一定的温度下进行, 以提供反应所需的能量。当反应温度升高到 80℃ 时, 产物的收率增至最高, 达 59.7%; 当温度继续升高时, 产物的收率迅速下降。导致目的产物收率下降的原因可能有: 三甲氧基硅烷的沸点较低(约 85℃), 反应温度过高, 原料损失增加; 另外温度过高, 副反应如烯基异构化等加剧<sup>[12-13]</sup>, 这一点可从产物分析中色谱峰的总数明显增加得到验证。故反应温度 80℃ 为宜。

### 2.2 原料配比的影响

随着原料摩尔比的增加, 目的产物收率先增加到到达最大值后又降低。当原料摩尔比为 1:1.4 时, 收率为 25.7%; 原料摩尔比增至 1:1 时, 收率最高约

(上接第 41 页)

- [4] Cao Amin, Okamura T, Ishiguro C, *et al.* Studies on syntheses and physical characterization of biodegradable aliphatic poly(butylene succinate-co- $\Sigma$ -caprolactone)s[J]. *Polymer*, 2002, 43: 671 - 679.
- [5] 中山和郎, 增田隆志, 石上裕, 等. 着色生分解性脂肪族ポリエステル: 日本, 2002 - 3677543[P]. 2002 - 05 - 09.
- [6] Zhang Min, Nakayama K, Taguchi Y, *et al.* Synthesis, structures and properties of biodegradable polyesters[C]//84th Membership Journals and Invitation to Advertisement The Chemical Society of Japan. Osaka, 2004: 26 - 28.
- [7] Matsuda T, Mizutani M, Arnold S C. Molecular design of photocurable

liquid biodegradable copolymers: Synthesis and photocuring characteristics[J]. *Macromolecules*, 2000, 33: 795 - 800.

- [8] Gan Zhihua, Abe H, Kurokawa K, *et al.* Solid-state microstructures, thermal properties and crystallization of biodegradable poly(butylene succinate) and its copolymer[J]. *Biomacromolecules*, 2001, 2: 605 - 613.
- [9] Li Haiyan, Cao Amin, Chang Jiang, *et al.* In vitro evaluation of biodegradable poly(butylene succinate) as a novel biomaterials[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2005, 5: 433 - 440.
- [10] 张敏, 童晓梅, 王晓霞, 等. 对提高可生物降解聚酯 PBS 相对分子质量影响因素的研究[J]. *陕西科技大学学报*, 2006(9): 8 - 11. ■

59.7%；当原料摩尔比增加到 1:0.8 时，产物收率为 13.3%，这可能是原料烯丙基缩水甘油醚过量，引起其异构化反应加剧造成的。所以原料摩尔比为 1:1 比较适宜。

### 2.3 反应时间的影响

随着反应时间的延长，目的产物收率先迅速增加，而后基本保持在一恒定值。当反应进行 1 h 时，收率仅约 20.8%；随着反应的进行，收率迅速增加，2 h 时增到 59.7%；继续延长反应时间，收率只略有增加。故反应时间优选为 2 h 左右。

### 2.4 催化剂的重复使用

催化剂连续使用 4 次后，回收量有部分损失，可能是分离过程中的机械损失造成的。催化剂在连续使用 4 次时，目的产物收率由 59.7% 下降到 51.5%，说明该催化剂的活性无明显下降，有较好的稳定性。壳聚糖络合 Pt 的能力较强，阻止了反应过程中 Pt 的流失，从而赋予 SiO<sub>2</sub>-CS-Pt 催化剂较好的重复使用性能。

## 3 结语

制备了二氧化硅负载壳聚糖络合铂催化剂 (SiO<sub>2</sub>-CS-Pt)，它对烯丙基缩水甘油醚和三甲氧基硅烷的硅氢加成反应具有较好的催化活性。结果表明，在反应温度 80℃，原料摩尔比 1:1，反应时间 2 h，催化剂用量 0.3 g 时，目的产物的收率为 59.7%。该催化剂连续使用 4 次，其活性下降不大，说明有较好的稳定性。

### 参考文献

- [1] 幸松民, 王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [2] Wu Wei, Li Chaojun. A highly regio- and stereoselective transition metal-catalyzed hydrosilylation of terminal alkynes under ambient condi-

- tions of air, water, and room temperature[J]. Chem Commun, 2003: 1668 - 1669.
- [3] Arsenyan P, Oberte K, Rubina K, *et al.* Synthesis and application of a new selenoplatinum catalyst[J]. Tetrahedron Lett, 2005, 46(6): 1001 - 1003.
- [4] Okamoto M, Kiya H, Yamashita H, *et al.* A novel catalyst containing a platinum complex in polyethylene glycol medium supported on silica gel for vapor-phase hydrosilylation of acetylene with trichlorosilane or trimethoxysilane[J]. Chem Commun, 2002: 1634 - 1635.
- [5] Michalska Z M, Rogalski Ł, Różga-Wijas K, *et al.* Synthesis and catalytic activity of the transition metal complex catalysts supported on the branched functionalized polysiloxanes grafted on silica[J]. J Mol Catal A: Chemical, 2004, 208: 187 - 194.
- [6] 戴延凤, 李凤仪, 萧斌. 碳纳米管负载络合铂催化苯乙烯硅氢加成反应[J]. 现代化工, 2005, 25(5): 31 - 33.
- [7] Geldbach T J, Zhao Dongbin, Castillo N C, *et al.* Biphasic hydrosilylation in ionic liquids: A process set for industrial implementation[J]. J Am Chem Soc, 2006, 128: 9773 - 9780.
- [8] Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review[J]. Separation and Purification Technology, 2004, 38: 43 - 74.
- [9] Yuan G L, Yin M Y, Jiang T T, *et al.* Catalytic behaviors of silica-supported chitin-platinum complex for asymmetric hydrogenation of a phenylethanol[J]. J Mol Catal A: Chemical, 2000, 159: 45 - 50.
- [10] Kramareva N V, Stakheev A Y, Tkachenko O, *et al.* Heterogenized palladium chitosan complexes as potential catalysts in oxidation reactions: Study of the structure[J]. J Mol Catal A: Chemical, 2004, 209: 97 - 106.
- [11] Hardy J J E, Duncan S H, Macquarrie J, *et al.* Chitosan-based heterogeneous catalysts for Suzuki and Heck reactions[J]. Green Chem, 2004, 6: 53 - 56.
- [12] Hilal H S, Khalaf S, Jondi W. Cluster versus non-cluster catalysis in olefin thermal isomerization and hydrosilylation in the presence of Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>[J]. J Organometal Chem, 1993, 452(1/2): 167 - 173.
- [13] Takeuchi R, Natta S, Watanabe D. Selective synthesis of (*E*)-vinylsilanes by cationic rhodium complex-catalyzed hydrosilylation of 1-alkynes and tandem hydrosilylation/isomerization reaction of propargylic alcohols to beta-silyl ketones[J]. J Org Chem, 1995, 60(10): 3045 - 3051.

## 《现代化工》“海外纵横”栏目征稿启事

《现代化工》“海外纵横”主要介绍国外某一国家或地区热点科研领域的开发应用状况、开发方向，或某一行业的发展现状、发展方向和问题探讨，以及有突出表现的国外公司的科研动态和研发经验等。为了突出重点报道内容，加强该栏目建设，2007 年我刊“海外纵横”栏目拟征集以下领域的稿件：新材料（纳米材料、功能材料等）、替代能源、微反应

工程、生物技术 in 工业生产中的应用、环保与节能、可再生资源的开发及其他领域。

有意投稿的作者，请于“海外纵横”栏目编辑童志勇联系，以确定合适的主题和格式。

联系电话：010 - 64444105 - 839, E-mail: tongzy@chem-info.gov.cn. (《现代化工》编辑部)