

# 微孔二氧化硅负载络合铂 催化 1-辛烯硅氢加成反应

胡文斌<sup>1</sup>, 崔英德<sup>1</sup>, 廖列文<sup>1</sup>, Duncan J. Macquarrie<sup>2</sup>

(1. 仲恺农业技术学院绿色化工研究所, 广东 广州 510225,

2. Green Chemistry, Department of Chemistry, University of York, York, YO10 5DD, UK)

**摘要:**以微孔二氧化硅为载体,制备了微孔二氧化硅负载的铂胶体催化剂,并进行了表征。在密闭反应器中将催化剂用于催化 1-辛烯与甲基氢二氯硅烷硅氢加成反应,结果显示该催化剂在常温常压下有很高的催化活性和重复实用性。无溶剂、40℃ 温度下反应 10 h,甲基氢二氯硅烷的转化率可达 99.11%,区域选择性  $\beta$ -加成产物 100%。催化剂性能稳定,回收使用 25 次无明显失活。

**关键词:**微孔二氧化硅负载络合铂;硅氢加成;1-辛烯

中图分类号:O643.36

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)04-0027-03

## Synthesis of microporous silica supported ligand Pt catalyst for hydrosilylation of 1-octene

HU Wen-bin<sup>1</sup>, CUI Ying-de<sup>1</sup>, LIAO lie-wen<sup>1</sup>, Duncan J. Macquarrie<sup>2</sup>

(1. Clean Chemical Research Institute, Zhongkai School of Agriculture and Technology, Guangzhou 510225, China;

2. Green Chemistry, Department of Chemistry, University of York, York, YO10 5DD, UK)

**Abstract:** A novel silica supported platinum catalyst has been prepared by a simple one-step procedure, using a sol-gel method, and characterized. The solventless hydrosilylation reaction between 1-octene and methylchlorosilane in an autoclave reactor catalyzed by this catalyst was studied. Results showed the catalyst can bring a 99.11% conversion rate of methylchlorosilane with 100%  $\beta$ -adduct in regioselectivity at 40°C after 10-hour's reaction. It has excellent catalyst recyclability relative to Speier's catalyst under the reaction conditions, after 25 times of reuse the catalyst has no loss in catalytic activity.

**Key words:** microporous silica supported platinum; hydrosilylation; 1-octene

硅氢加成反应是指含有硅氢键的有机硅化合物与不饱和化合物在一定条件下进行的加成反应,是有机硅化学中合成含 Si—C 键有机硅产品的重要方法之一<sup>[1]</sup>,具有公认的原子经济性<sup>[2]</sup>,也是合成有机硅偶联剂和功能型有机硅化合物最重要的途径。有机硅分子引入不同的改性基团可以赋予有机硅产品新的特性,使其应用更为广泛。长链烷基(如辛基等)的引入赋予了有机硅产品更好的脱模性、润滑性、消泡性、防黏性、可涂印性及对有机材料的亲和性等特殊性能。有机硅分子与  $\alpha$ -烯烃进行硅氢加成反应是引入长链烷基的有效手段。辛基甲基二氯硅烷等特殊硅烷是长链烷基硅烷偶联剂及长链烷基硅油最基本的原料,在国外应用广泛,而国内尚未见生产报道,主要依靠进口。由于区域选择性不同,辛烯硅氢加成反应的选择性显得特别重要<sup>[3]</sup>,也已有

一些研究报道,但多以氯铂酸溶液作催化剂<sup>[4-5]</sup>,属均相催化反应体系,反应一般需在惰性气氛、无水条件下进行,催化剂很难回收再利用,且  $\alpha$ -加成和  $\beta$ -加成产物摩尔比约为 3:7,而将均相氯铂酸溶液负载到微孔二氧化硅中,用于催化硅氢加成反应还未见文献报道。笔者以溶胶-凝胶法一步合成的微孔二氧化硅为载体,将氯铂酸溶液络合到该载体中制备了催化剂,并进行了表征。在密闭反应器中将催化剂用于催化 1-辛烯与甲基氢二氯硅烷在无溶剂、空气条件下硅氢加成,旨在解决硅氢加成催化剂回收困难和区域选择性差等难题<sup>[1,6]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

1-辛烯、绝对无水乙醇、氯铂酸、甲基氢二氯硅

收稿日期:2007-01-16

基金项目:国家留学基金(2004836011);江西省教育厅科技项目([2005]95)资助

作者简介:胡文斌(1963-),男,博士,副教授,主要从事有机硅及微孔新材料的研究,020-89013955,wbhu2000@163.com。

烷(DCMS),均为 AR 级,Aldrich 公司,使用前未经提纯;微孔二氧化硅,自制;去离子水。

Micromeritics ASAP 2010 型自动物理吸附仪在液氮温度下测定样品的  $N_2$  吸附等温线,BJH、Ads、HK 法分析孔结构,BET 方程计算样品的比表面积;Siemens D5005 型 X 射线衍射仪(40 kV,30 mA,Cu  $K_\alpha$ ,以  $0.02^\circ$  间隔阶梯扫描,扫描速度  $1.20^\circ/\text{min}$ );Bruker Equinox 55 IR 红外光谱仪(样品与 KBr 粉末研细压制成膜);等离子体发射光谱仪,Perkin-Elmer P40 emission ICP-MS,UV-Vis 分析采用日本岛津 UV-240 紫外可见光自动记录仪,波长范围 190 ~ 900 nm,高纯 MgO 为参比,获取固体反射谱。

气相色谱(GC)采用 Agilent 6890N GC,SE-30 毛细管色谱柱,柱长 30 m,配有 7683B 自动进样器;Agilent 26890N/59731 GC-MS 气质联用仪(美国安捷伦公司);液体核磁共振氢谱( $^1\text{H-NMR}$ )用 Bruker AV 400 MHz 核磁共振仪测定,溶剂  $\text{CDCl}_3$ ,内标物四甲基硅烷。

## 1.2 催化剂制备

在氮气保护下,将 3 g 新制的超微孔二氧化硅溶于 50 mL 绝对无水乙醇中,再加入 1.43 mL 氯铂酸乙醇溶液( $0.0386 \text{ mol/L}$ ), $30^\circ\text{C}$  下搅拌 24 h,过滤,将滤饼放入索式萃取器中,在  $130^\circ\text{C}$ 、绝对无水乙醇中洗涤萃取 16 h,降温,将固体放入真空干燥器中, $80^\circ\text{C}$  下干燥 16 h,即制得铂负载催化剂,记为 Pt/SiO<sub>2</sub>。

## 1.3 催化剂评价

1-辛烯与甲基氢二氯硅烷的硅氢加成反应在密闭的带磁力搅拌的容器中进行,先量取 3 mL 辛烯和 5 mL 甲基氢二氯硅烷混合均匀后,加入 80 mg 催化剂,并开始计算反应时间,反应条件为  $40^\circ\text{C}$  的空气浴,反应产物采用色谱法分析,内标法定量,GC-MS 定性,液体核磁共振仪测定区域选择性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂氮气吸附分析

图 1 是样品的吸附脱附等温线,该曲线属于典型的 Langmuir I 型吸附曲线,即微孔材料(一般孔尺寸  $\leq 2 \text{ nm}$ )所具有的典型曲线,与文献[7-8]报道一致。图 1 中的小图(孔径分布图)也证实了合成材料孔径主要处于 1 ~ 2 nm。详细孔结构数据见表 1,3 种方法(BJH,Ads, HK)所表达的催化剂孔径均处于微孔区域。

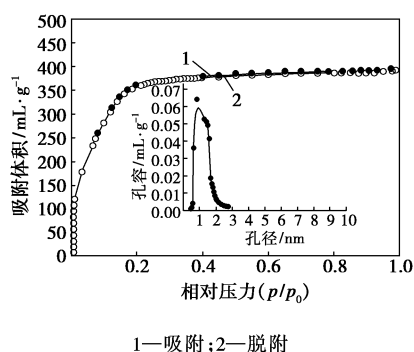


图 1 催化剂  $N_2$  吸附脱附等温线及孔径分布图

表 1 催化剂的孔结构数据表

催化剂	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔径/nm			孔体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
		BJH(des)	Peak(ads)	HK	
催化剂	1137	1.65	1.27	1.38	0.62

### 2.2 催化剂 X 射线衍射分析

图 2 是催化剂的小角 X 射线衍射图(XRD),样品在  $2\theta = 2.6^\circ$  附近出现特征衍射峰,对应于(100)晶面,晶面间距为 3.43 nm,由此推算晶胞参数  $a = 3.96 \text{ nm}$ ,孔壁( $h_w$ )大约 2.58 nm( $h_w = a - d_{\text{HK}}$ ),大于一般介孔 SiO<sub>2</sub> 的壁厚(壁厚一般为 0.5 ~ 1.5 nm<sup>[9]</sup>),表明合成的微孔材料热稳定性更高,此外 XRD 的结果也显示催化剂孔结构高度有序。

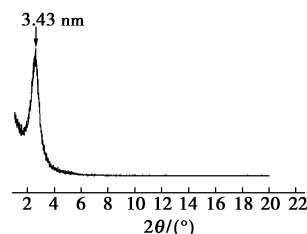


图 2 催化剂的小角 XRD 图

### 2.3 红外光谱分析

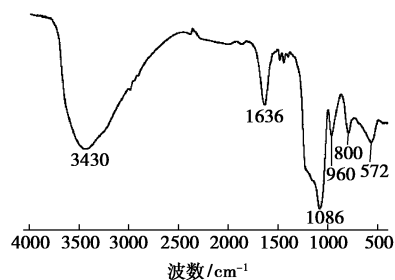


图 3 催化剂的红外谱图

图 3 为催化剂的红外光谱图,样品在 800、1 086  $\text{cm}^{-1}$  均有吸收峰,这对应于 Si—O—Si 的伸缩振动;在 960  $\text{cm}^{-1}$  对应于 Si—O—Pt 弯曲振动,也是 Pt 进

