

## 科研与开发

# 碳纳米管负载络合铂催化苯乙烯硅氢加成反应

戴延凤, 李凤仪, 萧斌

(南昌大学化学系, 江西 南昌 330047)

**摘要:**研究了碳纳米管负载聚乙二醇络合铂催化剂的制备及其催化苯乙烯与甲基二氯硅烷硅氢加成反应的反应规律。该催化剂在常温常压下有很高的催化活性, 络合剂聚乙二醇能非常有效地提高  $\beta$ -加成产物苯乙基甲基二氯硅烷的选择性, 30℃ 温度下反应 195 min, 甲基二氯硅烷的转化率可达 83.33%,  $\beta$ -加成产物选择性为 100%; 硅氢加成反应有一个明显的诱导期, 诱导期过后反应迅速进行, 反应温度等因素对诱导期有重要影响; 催化剂性能稳定, 回收使用 3 次无明显失活。

**关键词:**碳纳米管负载络合铂; 硅氢加成; 苯乙烯; 催化

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)05-0031-03

## Carbon nanotubes supported ligand Pt catalyst for hydrosilylation of styrene

DAI Yan-feng, LI Feng-yi, XIAO Bin

(Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

**Abstract:** The preparation of carbon nanotubes supported ligand Pt catalyst, and its catalytic properties for hydrosilylation reaction were studied. The catalyst displays a high converting activity, improves selectivity of  $\beta$ -addition products remarkably and excellent recycle ability relative to Speier's catalyst at room temperature under atmospheric pressure without solvent for the hydrosilylation of styrene with methylchlorosilane. At 30°C, the conversion of methylchlorosilane can reach 83.33% for 195 min, the selectivity of  $\beta$ -addition products can be 100%. Hydrosilylation of styrene with methylchlorosilane shows an induction period, after the induction period, they react rapidly. The reaction rate depends on temperature, the quantity of catalyst used, etc. The catalyst can be reused for 3 times without loss in the catalytic activity.

**Key words:** carbon nanotubes supported ligand Pt; hydrosilylation; styrene; catalysis

硅氢加成反应是有机硅化学中合成含 C—Si 键有机硅产品的重要方法之一, 许多含官能团的有机硅单体都是通过硅氢加成反应合成, 研究者都在致力于提高硅氢加成反应效率, 扩大其应用范围<sup>[1]</sup>。苯乙基甲基二氯硅烷等有机硅单体是合成天然产品和聚合物的重要原料<sup>[2]</sup>。由于区域选择性不同, 苯乙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]</sup>, 属均相催化反应体系, 催化剂很难回收再利用, 且  $\alpha$ -加成和  $\beta$ -加成产物比约为 40:60, 而将聚乙二醇(PEG)络合铂负载到碳纳米管(CNT)中, 用于催化硅氢加成反应目前还未见文献报道。笔者在本文中报道了用该催化剂催化苯乙烯(St)与甲基二氯硅烷(DCMS)的硅氢加成反应, 合成苯乙基甲基二氯硅烷, 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>[5-6]</sup>。结果表明该催化剂有很高的催化活性和选择性, 催化剂回收方便, 反应条件温和, 常

温常压下即可反应, 且无需溶剂。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

苯乙烯(St)、异丙醇、氯铂酸、聚乙二醇(PEG, 平均相对分子质量为 1 000), 均为市售化学纯; 甲基二氯硅烷(DCMS), 工业级, 纯度 95%, 未经提纯, 江西星火化工厂; 碳纳米管(CNT), 管径 30~50 nm, 用硝酸纯化 6 h 后使用, 南昌大学化学系碳纳米管课题组提供。

气相色谱(GC)采用北京分析仪器厂生产的 SP-3420 型气相色谱仪分析, SE-30 毛细管色谱柱, 柱长 30 m; 核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)用 Bruker AV 400 MHz 核磁共振仪测定, 溶剂 CDCl<sub>3</sub>, 内标物四甲基硅烷。

### 1.2 催化剂制备

将 1.15 g PEG 溶于 3 mL 乙醇中, 再加入 1.43 mL 氯铂酸异丙醇溶液(0.0386 mol/L)配成混合液, 然后

收稿日期: 2005-03-06

作者简介: 戴延凤(1965-), 男, 博士研究生, 副教授, 主要从事有机硅化学和有机合成方面的研究工作; 李凤仪(1933-), 男, 副博士, 教授, 主要从事工业化和有机硅化学方面的研究工作, 通讯联系人, 0791-8305822。

加入 2.15 g 纯化的碳纳米管,搅拌均匀后放置 24 h,再于 120℃ 蒸除乙醇,得碳纳米管负载 PEG 络合铂催化剂约 3.3 g,记为 Pt-PEG-CNT。

将 1.43 mL 氯铂酸异丙醇溶液(0.0386 mol/L)加入到 3 mL 乙醇中配成混合液,然后加入 2.15 g 纯化的碳纳米管,搅拌均匀后放置 24 h,再于 120℃ 蒸除乙醇,得碳纳米管负载铂催化剂约 2.1 g,记为 Pt-CNT。

### 1.3 硅氢加成反应及产物结构分析

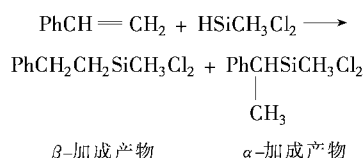
苯乙烯与甲基二氯硅烷的硅氢加成反应在密闭的带磁力搅拌的容器中进行,先量取 20 mmol 苯乙烯和 20 mmol 甲基二氯硅烷混合均匀后,加入 0.3 g 催化剂,并开始计算反应时间,反应温度一般设定为 30℃ 水浴,  $n(\text{St}) : n(\text{DCMS}) : n(\text{Pt}) = 1 : 1 : (2.5 \times 10^{-4})$ 。

$\beta$ -加成产物的  $^1\text{H-NMR}$  数据 ( $\delta_{\text{H}}$ ): 7.313 ~ 7.181(m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 2.858 ~ 2.816(t, 2H,  $\alpha$ -H); 1.502 ~ 1.459(t, 2H,  $\beta$ -H); 0.696(s, 3H,  $\text{CH}_3$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的催化活性和区域选择性

不对称烯烃的硅氢加成反应有两种加成方式,即  $\alpha$ -加成和  $\beta$ -加成:



实验结果表明 Pt-PEG-CNT 对上述反应有很高的催化活性和区域选择性(如表 1 所示),络合剂 PEG 对提高  $\beta$ -加成产物的选择性起着重要作用。相同条件下 Speier 催化剂的催化活性也很高,但  $\beta$ -加成产物的选择性较差,只有 60.54%,比 Pt-CNT 的选择性低,另有 39.46% 的  $\alpha$ -加成产物,可见载体 CNT 在提高选择性方面也有一定贡献。

表 1 催化剂的催化活性和区域选择性

催化剂	$\alpha$ -加成 选择性/%	$\beta$ -加成 选择性/%	DCMS 转化率/%	反应 时间/min
Pt-PEG-CNT	0	100	83.33	195
Pt-CNT	20.41	79.59	56.67	195
Speier 催化剂 <sup>①</sup>	39.46	60.54	82.38	60

注:①0.0386 mol/L 氯铂酸-异丙醇溶液 0.13 mL,铂用量与前两者相同。

根据 Giacomo<sup>[7]</sup>提出的改进 Chalk-Harrod 机理模型,可能是因为 Pt-PEG-CNT 催化剂中的络合铂在反

应中由于存在较大的位阻效应,使苯乙烯只能以位阻较小的  $\beta$ -碳原子端吸附到胶体铂表面,并同吸附的甲基二氯硅基加成而得  $\beta$ -加成产物,即使在苯乙烯大过量的情况下,也没有发现  $\alpha$ -加成产物。如该实验中当 St 和 DCMS 的用量分别为 40 mmol 和 20 mmol 时,30℃ 下反应 330 min,  $\beta$ -加成产物的选择性仍为 100%。在 Pt-CNT 催化剂中,由于载体 CNT 也有一定的位阻效应,使  $\beta$ -加成产物的选择性有所提高。而在均相 Speier 催化剂作用下,位阻效应较小,因而生成了较多的  $\alpha$ -加成产物。

### 2.2 反应温度的影响

苯乙烯与甲基二氯硅烷的硅氢加成反应有一个较长的诱导期,实验发现,诱导期一旦结束,反应迅速进行,并伴随着强放热过程。诱导期的长短与反应温度、催化剂用量、反应物的摩尔比和催化剂的预处理方法等因素有关。

反应温度与 DCMS 转化率的关系见图 1,实验采用恒温水浴控制温度。由图 1 可见,温度升高,反应速度明显加快,反应诱导期明显缩短。当温度升到 40℃ 时,反应诱导期约 60 min,而当反应温度低于 10℃ 时,反应则进行得非常缓慢。

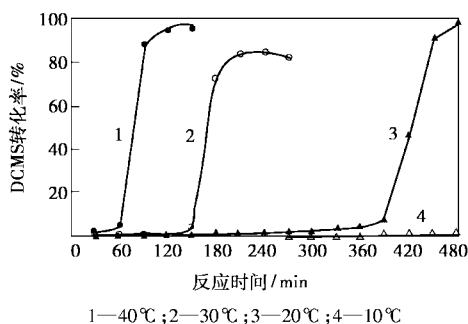


图 1 反应温度与苯乙烯转化率的关系曲线

### 2.3 催化剂用量的影响

考察了催化剂用量分别为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 g 等 5 种情况,反应结果如图 2 所示,可见随着催化剂用量的增加,反应速率加快,诱导期相应缩短。

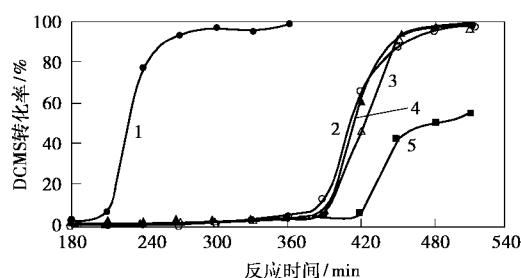
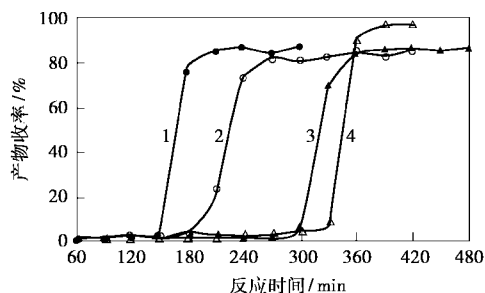


图 2 催化剂用量对氢硅转化率的影响

## 2.4 投料比的影响

考察了  $n(\text{苯乙烯}):n(\text{甲基二氯硅烷})$  分别为 40:20、30:20、20:20、20:30 的 4 种情况,结果如图 3 所示。可见无论是苯乙烯过量还是 DCMS 过量,对提高反应速率、缩短诱导期均无益处,惟有当苯乙烯与甲基二氯硅烷等摩尔比投料时,反应速率最快,诱导期最短,约为 150 min。

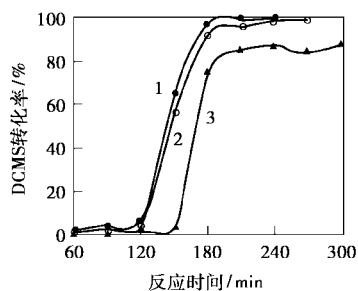


$n(\text{St}):n(\text{DCMS}):1-20:20;2-30:20;$   
3—40:20;4—20:30

图 3 投料比对硅氢加成反应的影响

## 2.5 催化剂预处理方式的影响

分别考察了 3 种处理催化剂的方式对反应诱导期的影响。方式一:先用 20 mmol 甲基二氯硅烷处理 0.3 g 催化剂 60 min,然后加入 20 mmol 苯乙烯进行反应;方式二:用 20 mmol 苯乙烯处理 0.3 g 催化剂 60 min,然后加入 20 mmol 甲基二氯硅烷进行反



1—方式一;2—方式二;3—方式三

图 4 催化剂预处理方式对硅氢加成反应的影响

应;方式三:20 mmol 苯乙烯、0.3 g 催化剂和 20 mmol 甲基二氯硅烷同时加入反应体系进行反应,反应结果见图 4。可看出方式一和方式二对缩短诱导期有一定效果,并能提高 DCMS 的转化率。

## 2.6 催化剂的稳定性和重复使用性

用苯乙烯处理 Pt-PEG-CNT 催化剂,搅拌 3 h 后静置 48 h,将上层清液倒入一反应容器,并加入等物质的量的甲基二氯硅烷,搅拌反应 6 h 后分析反应结果,没有检测到反应产物;同样,用甲基二氯硅烷处理 Pt-PEG-CNT 催化剂,搅拌 3 h 后静置 48 h,将上层清液倒入另一反应容器,并加入等物质的量的苯乙烯,搅拌反应 6 h 后分析反应结果,也没有检测到反应产物,说明催化剂没有发生铂流失或铂流失极少。Pt-PEG-CNT 催化剂重复使用 3 次,无明显失活。

## 3 结语

制备了 Pt-PEG-CNT 催化剂,常温常压下该催化剂对苯乙烯与甲基二氯硅烷的硅氢加成反应有极高的催化活性和  $\beta$ -加成选择性,催化剂重复使用 3 次无明显失活。硅氢加成反应存在一个较长的诱导期,反应温度和催化剂用量等反应参数对提高反应速率、缩短诱导期有重要作用。

## 参考文献

- [1] 戴延凤,李凤仪.[J].江西科学,2004,22(4):305-310.
- [2] Moni C, Brian J H, Lindsay P K, *et al.* [J]. J Organometal Chem, 2002, 645:1-13.
- [3] Robert D, Russell D, David C S, *et al.* [J]. Chem Commun, 2000, (19): 1931-1932.
- [4] Speier J L. [J]. Adv Organometal Chem, 1979, 17:407-411.
- [5] Katsuhiko K, Taizo I, Masayoshi O, *et al.* [J]. Reactive & Functional Polymers, 2000, 45:131-136.
- [6] Qian Jiang Miao, Fang Zheng-ping, Guo Ping Cai. [J]. Catal Commun, 2003, 4:637-639.
- [7] Giacomo G, Filippo D A, Nazzareno R, *et al.* [J]. J of Mol Structure (Theochem), 2003, 623:277-288. ■

## 《中国粉体工业通鉴》(2005 版)征订启事

《中国粉体工业通鉴》(2005 版)收录了 2004 年度发生的相关粉体资讯,设有政策信息、专家论坛、论文选萃、市场经纬、行业动态、成果推介、专利信息、项目信息、业界精英、他山之石、行业媒体等 11 个栏目,全书共 50 余万字。该书涵盖与粉体工业相关的国家产业政策信息、专家评述粉体行业现状及前景的言论和论文、有关粉体行业科技、经济、市场动态,以及粉体新产品、新技术、新设备、新成果的大量资讯,尤其是大量的大专院校科研院所成果推介信息、专利信息、招商引资信息、寻求技术合作及转让信息、拟在建项目等,项目数量多,信息量大。

每本定价 200 元,可办理邮购,免收印刷品挂号费,款到即邮。

联系人:张劲松 电话:010-64444112/6444411 传真:010-64444026 E-mail: zhangjs@cheminfo.gov.cn

汇款地址:100029 北京安外小关街 53 号 收款人:北京中化信深达信息技术有限责任公司联合征订中心