

文章编号: 1001-3555(2007)05-0442-05

乙炔和三乙氧基硅烷的硅氢加成反应研究

熊竹君, 邓锋杰¹⁾, 李凤仪

(南昌大学 化学系, 江西 南昌, 330047)

摘要: 制备了氯铂酸-异丙醇、氯铂酸-聚甲基乙烯基硅氧烷和氯铂酸-三苯基膦三种催化剂, 评价了它们在乙炔与三乙氧基硅烷的硅氢加成反应中的催化活性及选择性; 并考察了反应温度、乙炔流量、氯铂酸-聚甲基乙烯基硅氧烷与三乙氧基硅烷摩尔比、 $\text{PPh}_3/\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 摩尔比等因素对产物收率的影响. 结果表明, 氯铂酸-聚甲基乙烯基硅氧烷对该反应表现出较高的催化活性, 在催化剂与三乙氧基硅烷摩尔比为 $1.2 \times 10^{-4}: 1$, $T = 80^\circ\text{C}$, 乙炔流量 = 120 mL/min 的条件下反应, 产物乙烯基三乙氧基硅烷的选择性为 100%, 收率可达 97.5%.

关键词: 乙炔; 三乙氧基硅烷; 硅氢加成; 铂催化剂

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

乙烯基硅烷偶联剂一般包括乙烯基三氯硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷等, 它是用量较大、用途较广泛的一类硅烷产品, 可用作玻璃纤维的表面处理剂, 无机填料填充塑料, 密封剂、粘接剂和涂料的增粘剂, 交联聚乙烯的交联剂, 难粘材料的粘接促进剂等^[1]. 而乙烯基三乙氧基硅烷(商品牌号为 A-151)^[2]是其中最重要的一种性能优良的乙烯基硅烷偶联剂, 一般由乙烯基三氯硅烷与乙醇醇解反应制备. 其中乙烯基三氯硅烷的传统合成方法为三氯氢硅与氯乙炔的热缩合法^[3]、三氯氢硅与乙炔的加成法^[4]等. 其中热缩合法能耗高, 在反应中还会产生大量的氯化氢、氯乙烯、氯硅烷等有害气体, 不仅给环境带来污染, 对设备腐蚀性很大, 而且严重影响人体健康; 而加成法的工艺路线已达到工业生产规模, 但将加成产物进行醇解生成乙烯基三乙氧基硅烷时仍会产生大量氯化氢气体. 故研究开发非氯硅烷的合成路线对工业发展很有意义.

近年来, 研究者在直接法合成三乙氧基硅烷方面取得了较大的进展. 本实验室前人也采用此法高转化率和高选择性地合成出三乙氧基硅烷^[5,6], 故作者采用三乙氧基硅烷与乙炔分别在氯铂酸-异丙醇、氯铂酸-聚甲基乙烯基硅氧烷和氯铂酸-三苯基膦体系作用下合成乙烯基三乙氧基硅烷, 该反

应温度低, 产物收率高, 副反应少, 工艺先进无污染, 对现代工业生产极其有利.

1 实验部分

1.1 主要原料

乙炔: 经纯化干燥处理; 三乙氧基硅烷: 自制; 铂催化剂, 自制; 其它试剂均为化学纯.

1.2 仪器与分析方法

采用 SP-6800 气相色谱仪, SE-30 固定相, N-2000 双通道色谱工作站及 Agilent-6890N/59731 色-质联用仪对产物进行定量和定性分析.

1.3 催化剂的制备

1.3.1 将 1 g 氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于 50 mL 异丙醇中制成浓度为 0.0386 mol/L 的氯铂酸-异丙醇溶液.

1.3.2 将 1 g 氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于 50 mL 乙醚中制成浓度为 0.0386 mol/L 的氯铂酸-乙醚溶液. 取 10 mL 该溶液, 加入 2 g 聚甲基乙烯基硅氧烷配合物, 17 mL 甲苯和 3 g NaHCO_3 , 加热至一定温度回流 2 h, 过滤除去 NaCl 和未反应的 NaHCO_3 , 滤液在真空下除去乙醚, 得到 Pt-聚甲基乙烯基硅氧烷配合物的甲苯溶液的均相催化剂.

1.3.3 将三苯基膦 0.5 g 溶解在 50 mL 的环己酮中制成浓度为 0.0386 mol/L 的三苯基膦-环己酮溶

收稿日期: 2006-08-21; 修回日期: 2007-01-18.

作者简介: 熊竹君, 女, 生于 1983 年, 硕士生.

1) 通讯联系人, 博士生, 硕导. E-mail: fengjiedeng@ncu.edu.cn; Tel: 13807080668.

液. 用时按实验方案分别加入不同体积的三苯基膦-环己酮溶液和 1.3.1 中配制的氯铂酸-异丙醇溶液.

1.4 硅氢加成反应

反应在 100 mL 装有温度计和冷凝管的三口烧瓶中进行, 水浴控制温度, 冰盐水回流冷却, 在反应瓶中加入 20 mL 三乙氧基硅烷, 一定量溶剂及铂催化剂, 乙炔气体纯化和干燥后经过调节流量的稳流器和流量计鼓泡通入反应器, 尾气通过装有氯化

钙的干燥管再由丙酮吸收后排入大气, 反应液定时取样进行色谱分析. 精馏后用 GC-MS 联用仪进行定性分析.

2 结果与讨论

2.1 产物乙烯基三乙氧基硅烷的分析

精馏出的产物用色-质联用仪测得的结果(见图 1)与乙烯基三乙氧基硅烷的标准谱图(NIST02 版质谱谱库)相一致, 证实合成产物乙烯基三乙氧基硅

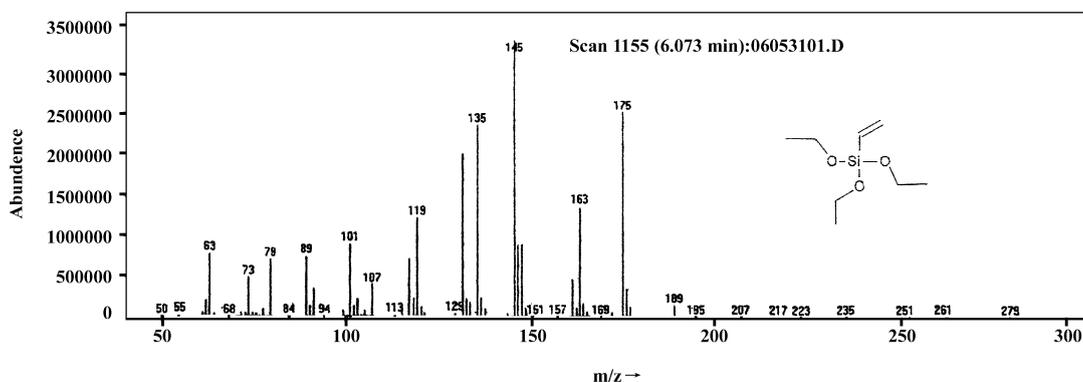


图 1 乙烯基三乙氧基硅烷的气-质联用谱图

Fig. 1 GC-MS spectra of vinyltriethoxysilane

烷的可靠性.

2.2 催化剂的活性及选择性

用 3 种催化剂催化乙炔与三乙氧基硅烷的硅氢

加成反应, 结果见表 1, 其中 η 表示三乙氧基硅烷的转化率, S_1 , S_2 , S_3 分别表示一次加成产物、二次加成产物和其它副产物的选择性. 实验结果表明后

表 1 三种催化剂的活性及选择性

Table 1 The reactivity and selectivity of three kinds of catalysts

Catalyst	η	S_1 (%)	S_2 (%)	S_3 (%)	t (min)
Platinum-isopropyl alcohol	95.9	64.0	34.0	2.0	240
Platinum-polymethylvinylsiloxane	97.5	100	0.0	0.0	120
Platinum-triphenyl phosphine	95.4	98.5	1.5	0.0	150

Reaction Conditions: cat/substrate = 1.2×10^{-4} / 1 (mol/mol), C_2H_2 flow rate = 120 mL/min, T = 80 °C

两种催化剂对该反应均有较高的催化活性和一次加成产物选择性. 第一种催化剂的活性也较好, 但选择性太低. 可见后两种催化剂的配体对提高一次加成产物的选择性有着重要的作用.

2.3 温度对产物收率的影响

反应温度对硅氢加成反应影响较大, 因为温度对催化剂的活化时间及活化效果有影响, 可以提供足够的反应活化能量. 分别考察这三种催化剂在一系列选定温度下的催化活性, 结果见表 2. 可以看出, 氯铂酸-异丙醇的催化活性较差, 而后两种催化剂均为该硅氢加成反应的有效催化剂, 且随着反应

温度的升高, 反应诱导期缩短, 反应速率明显加快, 收率也增大. 相比较而言, 氯铂酸-聚甲基乙烯基硅氧烷催化剂活性比氯铂酸-三苯基膦催化剂要好一些. 故下面研究氯铂酸-聚甲基乙烯基硅氧烷催化剂和氯铂酸-三苯基膦催化剂.

2.4 乙炔流量对产物收率的影响

当乙炔流量不同时, 实际上就是进料浓度不同. 由于催化剂在反应过程中的催化效率有一定限度, 故需考察不同进料浓度即不同乙炔流量对产物收率的影响, 结果见表 3. 可知随着乙炔流量的加大, 产物收率增加, 但增加到 120 mL/min 时, 对于

表2 温度对产物收率的影响

Table 2 Effect of temperature on the yield of product

T (°C)	Platinum-isopropyl alcohol			Platinum-polymethylvinylsiloxane			Platinum-triphenyl phosphine		
	Induction	Reaction	Yield	Induction	Reaction	Yield	Induction	Reaction	Yield
	time (min)	time (min)	(%)	time (min)	time (min)	(%)	time (min)	time (min)	(%)
50	60	240	52.3	20	120	89.7	30	150	81.2
60	45	240	54.8	15	120	92.6	20	150	86.7
70	25	240	59.9	5	120	96.6	10	150	90.5
80	10	240	61.4	0	120	97.5	0	150	94.0

Reaction Conditions: cat/substrate = $1.2 \times 10^{-4}/1$ (mol/mol), C_2H_2 flow rate = 120 mL/min

表3 乙炔流量对产物收率的影响

Table 3 Effect of flow rate of acetylene on the yield of product

Flow rate of acetylene (mL/min)	The yield of product (%)		
	Platinum- isopropyl alcohol ^a	Platinum- polymethylvinylsiloxane ^b	Platinum- triphenyl phosphine ^c
20	52.1	86.4	84.5
60	57.0	92.0	87.1
80	60.8	96.7	93.7
120	61.4	97.5	94.0

Reaction Conditions: cat/substrate = $1.2 \times 10^{-4}/1$ (mol/mol), T = 80 °C

(a: t=240 min, b: t=120 min, c: t=150 min)

3种催化剂来说产物收率提高都不明显. 分析可能为反应体系中存在过量的三乙氧基硅烷, 更高的乙炔流量对产物收率不会有更高的提高, 单位时间内反应体系中容纳的乙炔有一定的限度.

2.5 催化剂与三乙氧基硅烷摩尔比对产物收率影响

铂金属化合物是硅氢加成反应活性良好的催化剂, 但其价格较昂贵, 在使用中力求充分发挥其催化效率且降低成本. 本文以在80°C的硅氢加成反应来考察氯铂酸-聚甲基乙烯基硅氧烷催化剂与三乙氧基硅烷的摩尔比对产物收率的影响, 其结果见图2. 可知即使该催化剂与三乙氧基硅烷的摩尔比低至 $7.7 \times 10^{-5}: 1$ 时, 反应仍可平稳进行, 只是反应时间较长, 产物收率也不是很高. 随着该催化剂用量的加大, 诱导期缩短, 产物收率增加, 反应两小时后产物收率趋于稳定. 当催化剂与三乙氧基硅烷的摩尔比达到 $1.5 \times 10^{-4}: 1$ 后, 产物收率略微降低, 这是因为发生了生成四乙氧基硅烷的副反应, 在色-质联用仪中我们证实了该物质的生成, 且知该副反应对催化剂的用量较为敏感^[7]. 故当催化剂与三乙氧基硅烷的摩尔比为 $1.2 \times 10^{-4}: 1$ 时, 反应进行平稳, 收率最高.

2.6 PPh_3/H_2PtCl_6 摩尔比对产物收率的影响

在氯铂酸与三乙氧基硅烷摩尔比为 1.2×10^{-4} , 反应温度为80°C的条件下, 研究了不

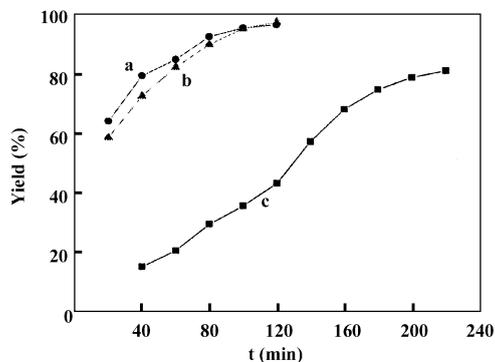


图2 氯铂酸-聚甲基乙烯基硅氧烷与三乙氧基硅烷的摩尔比对产物收率的影响

Fig. 2 Effect of molar ratio of platinum-polymethylvinylsiloxane and triethoxysilane on the yield of product

(a. $1.5 \times 10^{-4}: 1$, b. $1.2 \times 10^{-4}: 1$, c. $7.7 \times 10^{-5}: 1$)

Reaction Conditions: T = 80 °C, C_2H_2 flow rate = 120 mL/min

同摩尔比的 PPh_3/H_2PtCl_6 催化体系对产物收率的影响, 结果见图3. 可知 PPh_3/H_2PtCl_6 摩尔比对产物收率有显著的影响, 当 PPh_3/H_2PtCl_6 摩尔比在 0.3-1.0 之间时, 催化活性最好, 产物收率为90%左右. 当摩尔比小于0.3或大于1.0时, 催化活性明显下

降. 当该比值等于或大于 3.0 时其催化活性甚至比氯铂酸还低.

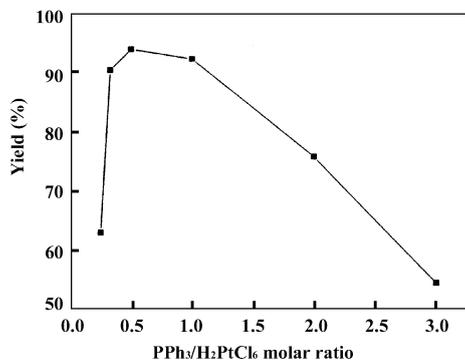


图 3 PPh₃/H₂PtCl₆ 摩尔比对产物收率的影响

Fig. 3 Effect of PPh₃/H₂PtCl₆ molar ratio on the yield of product

Reaction Conditions: cat/substrate = 1.2×10^{-4} /1 (mol/mol),
T = 80 °C, C₂H₂ flow rate = 120 mL/min,
t = 150 min

2.7 配位体对催化剂热稳定性的影响

目前诸多文献^[8~10]报道了配位体或助催化剂对催化剂的作用, 选择配位体和添加助催化剂的目的都是提高催化剂的活性, 增加催化剂的稳定性, 其中大部分是起到稳定催化剂的活性中心的作用, 即起着保护剂的作用. 配位体的配位能力影响到保护剂的作用. 当配位体具有强烈的亲核性时, 其生成的就是分子状态的铂; 而当配位体为中等或弱亲核性时, 生成的是聚集态的胶体铂; 配位体的配位能力极差或没有配位体时, 生成的就是黑色的铂沉淀.

下面将这 3 种催化剂的热稳定性进行对比, 采用的方式是将催化剂放入一定量的二甲苯溶剂中, 在一定温度下回流, 观察黑色沉淀出现的时间. 见表 4.

结果表明, 三苯基膦与聚甲基乙烯基硅氧烷均有较好的热稳定性, 实验中还发现, 配位体与氯铂酸的摩尔比对催化剂的稳定性也有很大影响, 如氯

表 4 配合物对催化剂热稳定性的影响

Table 4 Effect of complex on the heat stability of catalyst

Temperature (°C)	Time of appear deposition (h)		
	Isopropyl alcohol	Polymethylvinylsiloxane	Triphenyl phosphine
130	0.5	3	5
120	1.5	12	15
110	2	-	-
100	5	-	-
90	11	-	-

铂酸-三苯基膦催化体系在 130 °C 下回流, 当 PPh₃/H₂PtCl₆ 的摩尔比为 3 时, 1 h 后就有黑色沉淀产生, 而当摩尔比降低至 0.3 时, 回流 24 h 后溶液中也并没有沉淀出现. 分析原因可能为三苯基膦对氯铂酸是一种强配位体, 其浓度达到一定比值时, 三苯基膦能充分与铂活性中心强配位配合. 若三苯基膦配体浓度过高, 空间位阻效应大, 不利于形成活化能较低的过渡态中间体. 说明存在适度空间位阻效应和络合效应的铂配位体配合物有很好的活性. 而对于聚甲基乙烯基硅氧烷而言, 其中的乙烯基团对零价的 Pt 有较强的配位配合作用, 其较大的分子结构也阻止了金属铂胶体的进一步靠近, 也就减少了其聚结沉淀下来的可能性.

3 结 论

氯铂酸-聚甲基乙烯基硅氧烷和氯铂酸-三苯基膦体系对该硅氢加成反应都有良好的催化活性, 在

一定反应条件下, 产物的收率均在 90% 以上.

3.1 对于氯铂酸-聚甲基乙烯基硅氧烷催化体系的最佳反应条件为: 催化剂与三乙氧基硅烷的摩尔比为 1.2×10^{-4} : 1, 反应温度 80 °C, 乙炔流量 120 mL/min, 产物收率达 97.5%, 选择性为 100%.

3.2 对于氯铂酸-三苯基膦催化体系的最佳反应条件为: 催化剂与三乙氧基硅烷的摩尔比为 1.2×10^{-4} : 1, PPh₃/H₂PtCl₆ 摩尔比为 0.3: 1, 反应温度 80 °C, 乙炔流量 120 mL/min, 产物收率达 94.0%, 选择性为 98.5%.

参考文献:

- [1] Bai Shi-yi(白世义), Zhang Zhen(张震), Du Li-ping(杜丽萍), et al. *Silicone Material*(有机硅材料)[J], 2000, **14**(2): 23~25
- [2] Zhao Ming(赵明). *Chemistry Engineer*(化学工程师)[J], 1996, **1**: 9~11

- [3] Eugene O B. GB[P]: 752700.1956
- [4] Watanabe H, Asami M, Nagai Y. *J. Organomet. Chem.* [J], 1980, **195**: 363 ~ 373
- [5] Hu Wen-bin(胡文斌), Li Feng-yi(李凤仪). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2004, **18**(5): 361 ~ 365
- [6] Hu Wen-bin(胡文斌), Li Feng-yi(李凤仪). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2004, **18**(1): 24 ~ 29
- [7] Cai Ming-zhong(蔡明中), Song Cai-sheng(宋才生), Chen Jiang-min(陈江敏). *Organic Chem.* (有机化学)[J], 1998, **18**: 137 ~ 141
- [8] Okamoto M, Kiya H, Yamashita H, *et al.* *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* [J], 2002, (15): 1 634 ~ 1 635
- [9] Wu Wei, Li Chao-Jun. *Chem. Commun*[J], 2003, 1 668 ~ 1 669
- [10] Giacomo Giorgi, Filippo De Angelis, Nazzareno Re, *et al.* *J. Mol. Stru. (The Chem)* [J], 2003, **623**: 277 ~ 288

Study on Hydrosilylation of Acetylene with Triethoxysilane

XIONG Zhu-jun, DENG Feng-jie, LI Feng-yi

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

Abstract: Three kinds of catalysts, which are platinum-isopropyl alcohol, platinum-polymethylvinylsiloxane and platinum-triphenyl phosphine were prepared. The activity and selectivity of these catalysts for the hydrosilylation of acetylene with triethoxysilane were measured. The influence of reaction conditions, such as reaction temperature, flow rate of acetylene, molar ratio of platinum-polymethylvinylsiloxane and triethoxysilane, $\text{PPh}_3/\text{H}_2\text{PtCl}_6$ molar ratio *et al.*, was investigated. The result indicates that the platinum-polymethylvinylsiloxane showed high catalytic activity in the hydrosilylation. Under the optimum conditions of catalyst/triethoxysilane = $1.2 \times 10^{-4}/1$ (mol/mol), $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$, C_2H_2 flow rate = 120 mL/min, the selectivity for the vinyltriethoxysilane was 100% and the yield reached 97.5%.

Key words: Acetylene; Triethoxysilane; Hydrosilylation; Platinum catalyst