

制备条件对卡斯特铂催化剂稳定性影响的研究

余 尧, 龚贞隆, 刘 航, 刘少恒, 侯文明, 冯洋洋, 雷怀东
(贵研铂业股份有限公司 贵研化学材料(云南)有限公司, 昆明 650106)

摘 要: 研究了四甲基二乙烯基二硅氧烷(M^vM^v)用量、反应温度、反应时间、其他因素对制备卡斯特铂[Karstedt 铂]催化剂的影响, 对其结构进行了探析。结果表明, $n(M^vM^v)/n(\text{氯铂酸})$ 比值为 14:1, 70 °C 下回流反应 1.5 h 为适宜反应条件, 制备出的卡斯特铂催化剂的室温稳定性达 6 个月。制备过程的优化, 优势结构的获得以及低挥发物质的及时去除都有利于卡斯特铂的稳定性。

关键词: 硅氢加成; Karstedt 铂催化剂; 制备; 稳定性

中图分类号: O627.8; TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2023)03-0018-04

Study on the influence of preparation conditions on the stability of Karstedt platinum catalyst

YU Yao, GONG Zhenlong, LIU Hang, LIU Shaoheng, HOU Wenming, FENG Yangyang, LEI Huaidong
(Sino-Platinum Metals Chemical (Yunnan) Co. Ltd., Sino-Platinum Metals Co. Ltd, Kunming 650106, China)

Abstract: The effects of the amount of 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-divinylidisiloxane(M^vM^v), reaction temperature and time, and other factors on the stability of Karstedt's catalyst were studied, and its structure was discussed. The results showed that $n(M^vM^v)/n(H_2PtCl_6)$ ratio of 14:1 was suitable for reflux reaction at 70 °C for 1.5 h, and the stability of Karstedt's catalyst prepared under these conditions was up to 6 months at room temperature. The optimization of the preparation process, the acquisition of dominant structure 2 and the timely removal of low volatile matter will increase the stability of the platinum (0) complexes.

Key words: hydrosilylation; Karstedt's catalyst; preparation process; stability

有机硅工业中, 硅氢加成反应在延伸有机硅产品链方面具有不可替代的作用。工业上硅氢加成反应是在一定的催化条件下, 硅氢(Si-H)键与不饱和键(如-CH=CH₂、=C=O、-C≡H 等)之间发生加成反应, 形成硅碳键(Si-C)。其中 Si-H 键与 C=C 双键进行的加成反应是最常见的硅氢加成反应。

在硅氢加成反应中, 铂配合物由于催化活性高, 选择性好等优点, 成为有机硅行业应用和研究最多的催化剂体系。比较有代表性^[1-2]的铂催化剂一个是 Speier 催化剂, 它是把氯铂酸溶于醇溶液中形成的催化剂; 另一个是卡斯特(Karstedt)铂催化剂, 该催化剂的核心化合物是四甲基二乙烯基二硅氧烷铂(0)配合物, 该配合物由 B. Karstedt 于 1973 年制备

出来而得名。卡斯特铂催化剂中铂的价态为 0 价, 并且其中几乎不含有氯元素, 催化活性和选择性均很好, 是目前硅氢加成反应中应用最多的催化剂。

配体四甲基二乙烯基二硅氧烷(M^vM^v)以乙烯基与 Pt(0)配位。从配位化学角度来看, 该配合物不容易以稳定状态存在, 一些外在因素, 例如强配体(Cl、N、S)、温度、氧气等都可能導致其结构被破坏。稳定性不好主要表现为有铂黑析出, 或者颜色有明显黄变。催化剂的稳定性是工业应用的前提条件之一。要想获得稳定的化合物, 可以从制备工艺进行研究^[3-5], 本文通过对卡斯特铂制备过程工艺参数的研究, 考察其对化合物稳定性的影响。

收稿日期: 2022-10-08

基金项目: 云南省科技厅重大科技专项(202002AB080002)

第一作者: 余 尧, 男, 硕士, 副研究员; 研究方向: 贵金属化学; E-mail: yuyao@ipm.com.cn

1 实验

1.1 试剂及仪器

氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 贵研铂业股份有限公司), 四甲基二乙烯基二硅氧烷(>99%, 浙江衢州建橙有机硅有限公司), 无水乙醇(AR, 云南景锐科技有限公司), 碳酸氢钠(AR, 天津化学试剂三厂)。制备使用的主要设备为旋转蒸发仪(瑞士步琦 R-210)。

1.2 卡斯特铂催化剂制备工艺路线

卡斯特铂催化剂通常的制备过程如图 1^[6]所示。

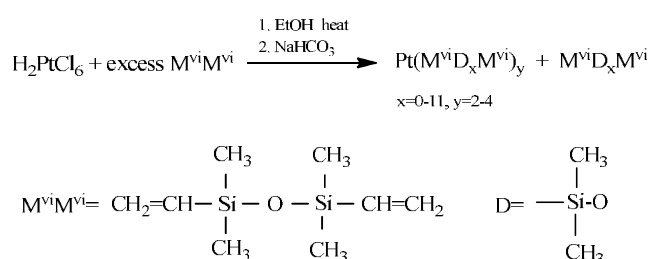


图 1 卡斯特铂催化剂制备工艺路线

Fig.1 Synthesis route of Karstedt platinum catalyst

从反应式中可以看出卡斯特铂催化剂不是单一物质, 而是一个混合物溶液, 文献[6]中曾经把它称作“Solution A”, 许多文献对其结构进行过研究。制备过程中工艺参数的优化与组合, 会导致卡斯特铂混合物溶液的组成有变化, 因而影响其稳定性的因素就会比较复杂。

1.3 制备方法

在安装有加热搅拌和回流装置的圆底烧瓶中, 按照不同的 $n(\text{M}^{\text{vi}}\text{M}^{\text{vi}})/n(\text{氯铂酸})$ 摩尔比依次加入无水乙醇, $\text{M}^{\text{vi}}\text{M}^{\text{vi}}$, 碳酸氢钠和氯铂酸, 在氮气保护下加热升温至 70°C , 回流反应维持 1.5 h, 冷却过滤, 减压浓缩得到淡黄色的四甲基二乙烯基二硅氧烷铂(0)配合物。

2 结果与讨论

2.1 乙烯基硅氧烷用量对稳定性的影响

卡斯特铂催化剂的制备机理是氯铂酸或者氯铂酸盐的高价铂被还原为零价铂的主要过程, 此过程是乙烯基硅氧烷上乙烯基的还原作用以及 $\text{Si}-\text{Cl}$ 键形成的强烈热力学倾向导致的。铂的还原经历从四价到二价再到零价, 条件控制不好, 容易在反应结束后还有二价铂化合物(含两个氯桥键的二聚体)存

在, 二价铂化合物的产生不仅得不到 $\text{Pt}(0)$ 的目标化合物, 而且二价铂化合物的存在还会导致体系产生其他副反应。乙烯基硅氧烷和有机醇都参与了还原反应, 比较容易进行彻底, 但实际过程中有两个因素有阻碍作用, 一个是体系中的 Cl^- , 碳酸氢钠的加入让 Cl^- 及时脱离反应体系是十分重要的。另一个是体系中难以避免的少量水分, 少量水分会使乙烯基硅氧烷发生水解等副反应^[2, 6-7], 特别是体系中还有二价铂化合物存在时副反应更明显, 因此影响乙烯基硅氧烷与铂的络合过程, 对产物的稳定性产生不利影响。

乙烯基硅氧烷($\text{M}^{\text{vi}}\text{M}^{\text{vi}}$)既是配体, 又是还原剂, 从表 1 可看出, 当乙烯基硅氧烷的用量较少时, 产物稳定性不好, 存储一段时间会有铂黑析出, 这是由于还原过程不彻底存在的二价铂进一步还原所致。所以乙烯基硅氧烷的用量以过量一些为宜, $n(\text{M}^{\text{vi}}\text{M}^{\text{vi}})/n(\text{氯铂酸})$ 比值为 14:1 可以避免形成 $\text{Pt}(\text{II})$ 化合物, 而得到稳定的 $\text{Pt}(0)$ 络合物。但是过高的 $n(\text{M}^{\text{vi}}\text{M}^{\text{vi}})/n(\text{氯铂酸})$ 比值会影响卡斯特铂催化剂的其他性质, 影响工业应用。因此 $n(\text{M}^{\text{vi}}\text{M}^{\text{vi}})/n(\text{氯铂酸})$ 比值为 14:1 为宜。

2.2 反应温度对稳定性的影响

回流反应温度的影响如表 2 所列。表 2 结果表明, 回流温度低, 还原过程不彻底; 温度超过 75°C

表 1 $\text{M}^{\text{vi}}\text{M}^{\text{vi}}$ 用量对卡斯特铂催化剂稳定性的影响

Tab.1 Effect of $\text{M}^{\text{vi}}\text{M}^{\text{vi}}$ dosage on the stability of Karstedt platinum catalyst

序号	$n(\text{M}^{\text{vi}}\text{M}^{\text{vi}}):$ $n(\text{氯铂酸})$	铂收率/%	储存稳定性 (室温 6 个月)
1	11:1	89.4	有铂黑析出
2	12:1	90.7	有铂黑析出
3	13:1	93.5	无变化
4	14:1	93.7	无变化
5	15:1	93.5	无变化

表 2 反应温度对卡斯特铂稳定性的影响

Tab.2 Effect of reaction temperature on the stability of Karstedt platinum catalyst

序号	反应温度/ $^\circ\text{C}$	铂收率/%	储存稳定性(室温 6 个月)
1	55	77.6	有铂黑析出
2	60	82.5	颜色出现黄变
3	65	89.7	无变化
4	70	93.4	无变化
5	75	94.2	无变化

反应过于剧烈, 反应过程难以控制会导致合成反应失败。70 °C 为适宜回流反应温度, 此时有利于形成稳定的配位化合物。

2.3 反应时间对稳定性的影响

回流反应时间不够, 反应不完全。回流时间过长, 虽然对产物稳定性影响不明显, 但是由于卡斯特铂是一个混合物, 反应完成后及时终止反应是有必要的。从表 3 结果可知, 回流时间以 1.5 h 为宜。

表 3 回流反应时间对卡斯特铂稳定性的影响

Tab.3 Effect of reflux reaction time on the stability of Karstedt platinum catalyst

序号	反应时间/h	铂收率/%	储存稳定性(室温 6 个月)
1	1	85.5	颜色出现黄变
2	1.17	87.8	颜色出现黄变
3	1.33	90.2	无变化
4	1.5	93.7	无变化
5	1.67	94.1	无变化

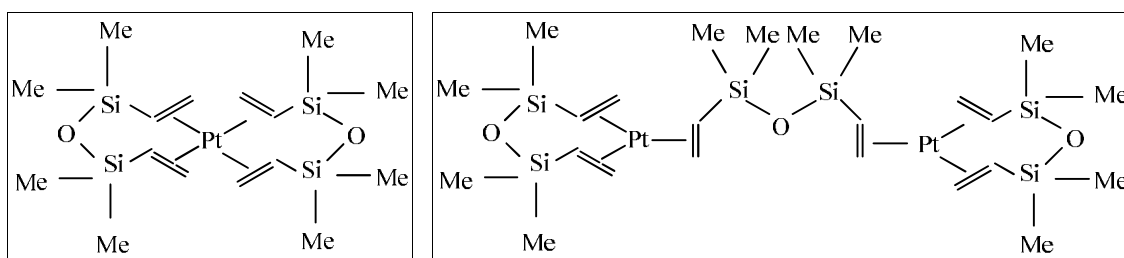


图 2 卡斯特铂催化剂的结构式 1(左)和结构式 2(右)

Fig.2 Possible structure 1 (left) and Structure 2 (right) of Karstedt platinum catalyst

烯烃与金属形成的配位键主要有两种, 一种是给予键, 一种是反馈键。在给予键中, 金属是电子受体, 可看作是路易斯酸, 相反烯烃是电子给体, 则是路易斯碱。因此, 当金属氧化数升高或烯烃上有给电子基团时, 都会使给予键增强。反馈键的情况正好相反, 反馈键中金属具有路易斯碱性, 烯烃具有路易斯酸性, 因而, 当金属氧化数降低或烯烃上有吸电子基团时, 反馈键增强^[9]。卡斯特铂催化剂中铂是零价, 而乙炔烯硅氧烷上有 4 个甲基, 甲基是给电子基团, 卡斯特铂络合物的稳定性由反馈键主导, 因此为了让卡斯特铂催化剂具有较好地稳定性, 只有让配体乙烯基硅氧烷不要过于靠近中心金属铂, 所以结构 2 显然比结构 1 有优势。另外从配合物空间结构来看, 结构 2 的空间位阻小于结构 1。所以控制制备条件, 获得更多结构 2 的卡斯特铂络合物, 有利于化合物的稳定。当然, 卡斯特铂催

2.4 其他因素对稳定性的影响

一些强配体, 例如 Cl、N、S、O₂ 等, 都可能破坏卡斯特铂络合物的结构。Lewis 等人的研究表明, 在图 1 的制备过程中会产生一些低挥发性物质, 包括乙烯、丁二烯、少量乙烷和丁烷等。当四甲基二乙烯基二硅氧烷与氯铂酸反应时, 如果有乙烯存在会导致硅烯与之形成竞争性配位, 增加四甲基二乙烯基二硅氧烷的消耗, 使还原过程不彻底^[6]。所以制备过程中采用加热置换、减压浓缩等方式及时去除低挥发性物质十分必要。

2.5 卡斯特铂催化剂结构探析

卡斯特铂催化剂是一个混合物, 其组成与结构比较复杂, 虽然取得了不少进展, 仍然还在深入研究中, 目前研究表明卡斯特铂催化剂主要具有两种结构^[6, 8], 如图 2 所示。

化剂为混合物, 其实际结构比较复杂, 上述两种结构在混合物中都存在, 随着 M^iM^i 用量的增加, 结构 2 的占比更多一些^[6]。并且场解析质谱分析表明, 还存在乙烯基封端的齐聚物^[6], 通过对制备条件的控制, 是提高卡斯特铂催化剂稳定性的有效路径。

3 结论

1) 制备条件对卡斯特铂催化剂稳定性的影响十分明显, $n(M^iM^i)/n(\text{氯铂酸})$ 比值为 14:1、70 °C 回流反应 1.5 h 可以制备出稳定性较好地卡斯特铂催化剂。

2) 制备过程中应及时让 Cl 脱离反应体系, 避免水分侵入, 让还原过程进行彻底。同时采用加热置换、减压浓缩等方式及时去除低挥发性物质十分必要。

3) 控制制备条件,形成以反馈键占优势的卡斯特铂络合物是使卡斯特铂催化剂具备良好稳定性的基础。

参考文献:

- [1] 管雁, 吴清洲, 陈关喜, 等. 硅氢加成反应应用铂催化剂的研究进展[J]. 化学研究, 2010, 21(2): 100-105.
GUAN Y, WU Q Z, CHEN G X, et al. Research progress of Pt-catalyst for hydrosilylation[J]. Chemical Research, 2010, 21(2): 100-105.
- [2] 陈久军, 邵月刚. 铂催化硅氢加成反应研究进展[J]. 有机硅材料, 2008, 22(3): 171-175.
CHEN J J, SHAO Y G. Research progress on platinum catalyzed hydrosilylation reactions[J]. Silicone Material, 2008, 22(3): 171-175.
- [3] 黄文润. 加成型液体硅橡胶用铂配合物催化剂[J]. 有机硅材料, 2005, 19(6): 37-45.
HUANG W R. Platinum complex catalyst for addition liquid silicone rubber[J]. Silicone Material, 2005, 19(6): 37-45.
- [4] 赵延琴. 硅氢加成 Karstedt 催化剂的合成及应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
ZHAO Y Q. Synthesis and application of Karstedt catalyst used for hydrosilylation[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.

- [5] 肖伟. 新型 Karstedt 催化剂的制备及其在硅氢加成中的应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
XIAO W. Preparation of novel Karstedt catalyst and its application in hydrosilylation[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
- [6] LEWIS L R, COLBORN R E, GRADE H, et al. Mechanism of formation of platinum(0) complexes containing silicon-vinyl ligands[J]. Organometallics, 1995, 14: 2202-2213.
- [7] 刘珠, 刘晓暄, 洪鹏, 等. 硅氢加成用铂催化剂的研究进展[J]. 有机硅材料, 2019, 33(3): 202-214.
LIU Z, LIU X X, HONG P, et al. Research progress of Pt catalyst for hydrosilylation[J]. Silicone Material, 2019, 33(3): 202-214.
- [8] 谭必恩, 潘慧铭, 张廉正, 等. 有机硅工业中的铂催化剂研究进展[J]. 宇航材料工艺, 1999(3): 12-17.
TAN B E, PAN H M, ZHANG L Z, et al. Platinum catalysts used in silicones industry[J]. Aerospace Materials & Technology, 1999(3): 12-17.
- [9] 朱龙观. 高等配位化学[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2009: 155-156.
ZHU L G. Advanced coordination chemistry[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2009: 155-156.

《贵金属》简介

《贵金属》(Precious Metals)季刊创办于 1980 年,为昆明贵金属研究所和中国有色金属学会共同主办、国内外公开发行的学术期刊。主要报道 8 个贵金属元素(Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Os、Ru)在冶金、材料、化学、分析测试等科技领域的研究论文、综合评述。

《贵金属》为中国科技核心期刊,并编入《中文核心期刊要目总览》(2020 年版)。期刊被中国知网、万方、维普和超星等全文数据库收录。《贵金属》影响因子一直位于国内同类期刊前列(见附表),是国内外贵金属科技人员重要参考资料来源。

附表: 2017~2021 年《贵金属》期刊主要评价指标

评价年份	总被引频次	影响因子	影响因子排名	他引率	基金论文比
2017	282	0.466	15	0.67	0.62
2018	299	0.435	13	0.68	0.65
2019	305	0.468	13	0.66	0.73
2020	407	0.699	11	0.66	0.51
2021	322	0.565	16	0.68	0.68

[数据来源: 中国科学技术信息研究所《中国科技期刊引证报告(核心版)自然科学卷》2018~2022 年版,影响因子排名为在金属材料类期刊中的排名]。

《贵金属》采用电子邮件投稿。联系方式:

地 址: 云南省昆明市高新技术开发区科技路 988 号 《贵金属》编辑部(邮编: 650106)

网 站: <http://www.j-preciousmetals.com> 邮箱: bjba@ipm.com.cn 电话: 0871-68328632