

过渡金属催化烯烃氢硅化反应研究进展

邵志忠 (西北众工检测技术有限责任公司, 陕西 西安 710000)

摘要: 有机硅在材料化学和有机合成领域具有重要的应用价值。烯烃的氢硅加成反应是生产各种有机硅化合物的重要反应。本文综述了过渡金属催化烯烃硅化反应的研究进展。尽管几十年来铂催化剂在该领域的工业化生产已得到广泛应用, 但开发更高效、选择性和更廉价的催化剂系统仍然是当前学术界的研究热点。新的工艺有望以更经济、更加绿色的方法生产具有优越性能的有机硅材料。本文将着眼于铂催化剂之外的其他过渡金属催化体系, 侧重于它们在烯烃氢硅化反应催化过程中独特的化学选择性和区域选择性。

关键词: 烯烃; 氢硅化反应; 过渡金属催化; 综述

1 引言

有机硅类化合物在合成化学、生物化学等领域占有十分重要的地位, 也是广泛应用于各类有机硅特种材料的生产原料。在已有的制备方法中, 过渡金属催化的烯烃氢硅化反应在工业生产中一直以来是合成硅烷等化合物的重要手段。

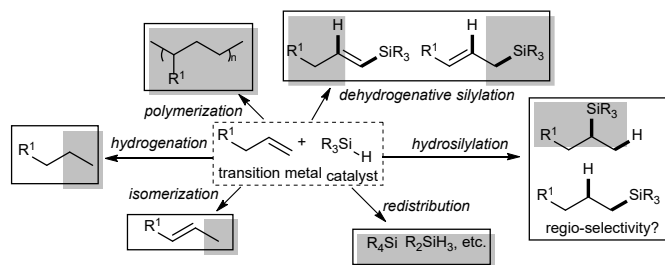


图1 过渡金属催化的烯烃与硅烷反应的多样性

其中, 铂催化剂在工业上具有很高的实用价值, 并在工艺上已十分成熟。然而, 其仍存在许多缺点。例如, 铂催化的烯烃硅氢加成反应往往伴随着脱氢硅烷基化、烯烃加氢、烯烃异构化、烯烃齐聚和异构化等副反应。工业上每年因有机硅生产 [3c] 消耗了大量铂等贵金属。同时, 与其他有机合成过程一样, 该策略也存在催化效率低、反应选择性差等一系列问题 (图 1)。此外, 过渡金属残留也严重影响产品质量。鉴于此, 学术界在过渡金属催化硅氢加成反应等领域的研究付出了不懈的努力。随着金属有机化学以及过渡金属催化工艺的发展, 廉价金属如 3d 金属催化的有机反应策略取得了丰硕的进展。与它们的 4d 和 5d 同族元素相比, 3d 金属物种具有高的电子态密度等其他显著的电子特性。虽然在早期的研究中, 它们的催化活性略低于铂, 但在配体控制下, 可以抑制副反应, 以实现个体的良好选择性。本文主要针对这些领域近年来的研究进展进行了综述。

2 过渡金属催化烯烃硅烷基化反应研究概况

在烯烃氢硅烷化反应的早期机理研究中, Chalk 和 Harrod 在 1965 年最初提出的迁移插入假设意义重大 (图 2, a)。Chalk-Harrod 机理的主要内容是: 硅烷与过渡金属的氧化加成形成金属硅烷络合物, 然后烯烃迁移插入金属-氢键中, 通过还原消除生成氢硅加成产物。值得注意的是, 虽然氢硅化产物占反应的大部分 [5b-d], 但除此之外的多种副反应为硅烷基迁移路径 (图 2, b) 提供了更多的机理

证据。硅烷基迁移机理包括烯烃迁移插入中间体的金属-硅烷基键, 通过 β -H 消除得到脱氢硅化产物和一种金属二氢化物; 该金属二氢化物与另一个烯烃分子直接加成, 形成烷烃副产物。基于这些假设, 在过去的几十年里, 科学家们进行了更深入的机理研究。其中, 在配体效应下, 不同的过渡金属表现出不同的特点, 配体的缩合作用揭示了更深层的机理问题和过渡金属广阔的催化潜力。

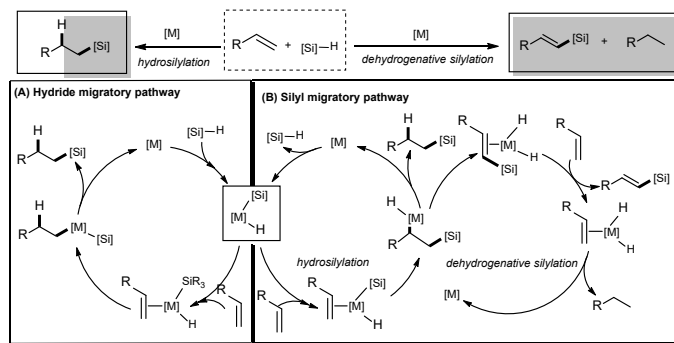


图2 烯烃氢硅化反应的两种机理假设

3 钌、铑、铱催化体系

早期报道的铂族和其他贵金属作为烯烃硅烷基化反应的催化剂, 其选择性和底物范围均较差, 导致异构体和副产物较多。在此后的研究中, 借助配体效应逐渐解决了这一问题。

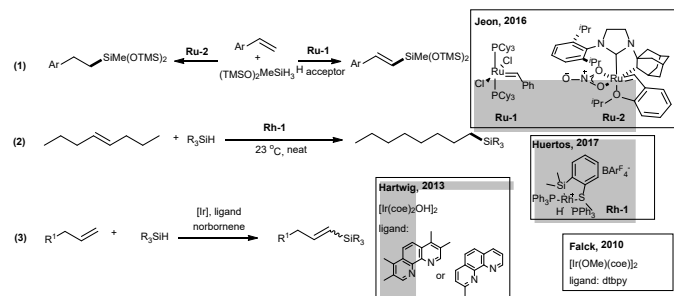


图3 钌、铑、铱的若干催化体系

2016 年, Jeon 课题组报告了钌卡宾作为催化剂前体的苯乙烯的区域选择性、立体选择性氢化/脱氢硅烷化反应 (图 3, 反应 1)。该反应需要环烯烃作为氢受体。以原位生成的钌硅烷基络合物为催化剂。该机制被认为是一种修饰的硅烷基迁移途径。氮杂环卡宾 (NHC) 配体中不同的取代基及其立体化学性质会分别促进或阻碍 β -H 消除过

程中产生脱氢或硅氢加成产物的选择性。

Hartwig 课题组在 Rh 和 Ir 催化中也发现了类似的配体控制选择性的机制。2013 年, 在其 [16b] 一项研究中, $[\text{Ir}(\text{coe})_2\text{OH}]_2$ 作为前催化剂, 1,10-菲啰啉作为配体, 以降冰片烯为氢受体, 诱导末端烯烃的脱氢硅烷基化反应 (图 3, 反应 3)。鉴于 Rh 物种在烯烃重排和转化过程中具有高度催化活性的特点, Huertos 和同事 [16a] 在烯烃与氢化硅烷基铑 (III) 配合物的硅氢加成反应中具有优势 (图 4, 反应 2)。

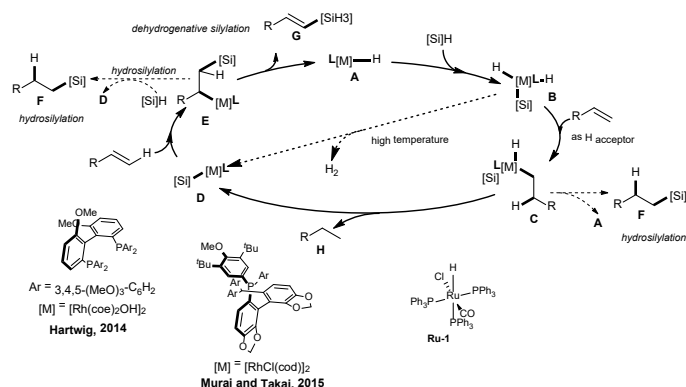


图 4 钨、铈、铈催化体系的机理假设

随着对于类似反应机理的更深入的研究, 包括对烯烃以外的底物的硅烷化的几项出色的研究成果, 揭示了配体的空间和电子效应对氢化或脱氢硅烷化倾向的重要影响。图4中简化了金属氢化物物种催化硅烷化反应的一般机理。在许多实验中, 可以观察到烯烃的氢硅化和脱氢硅化反应之间的竞争规律。而其中配体效应非常明显。不难发现, 整个催化循环中有两个环节可以促进氢硅加成反应过程: C-Si 还原消除代替 C-H 键还原性消除; 中间体 E 与硅烷基化物的 σ -H 键置换生成 F, 而非 β -H 消除, 从而得到脱氢硅氢加成产物 G。配体中较大的空间位阻基团可能会阻碍硅烷基和烷基的相互作用 [17d], 从而抑制了 F 的还原消除, 同时有利于金属硅基物种 D 的形成, 在硅基迁移途径的引导下, 可以生成产物 F 或 G。在某些情况下, B 也可以直接通过氢的还原消除而生成 D, 但通常需要在高

(上接第 215 页)增加了芦苇秆上的碱性基团,碱性基团与甲醛发生反应,从而增强其对甲醛的吸附性能。

3 结论

不同 NaOH 浓度改性芦苇秆对甲醛的吸附率随吸附时间的增加而降低,且 0.8mol/LNaOH 改性芦苇秆对甲醛的吸附效果最好,吸附率可高达 60.0%。

H₂SO₄ 改性芦苇秆的甲醛吸附率随其浓度的增加而增大, 且吸附 1h 时, 其甲醛吸附率最高, 可达 52.3%。

在一定吸附时间内, NaOH、H₂SO₄ 改性芦苇秆对甲醛的吸附率极显著高于未改性芦苇秆 ($p < 0.001$), 且 NaOH 改性的吸附率整体高于 H₂SO₄ 改性。

参考文献:

[1] 杨亚宣, 余文婷, 罗明标. 松萝对空气中甲醛的吸附研究
[J]. 生物化工, 2018, 004(006): 34-38.

温 (180℃) 下进行反应。另一方面, 缺电子的金属络合物往往可以促进 E 向 F 的转化, 而低价或富电子的过渡金属中心则可以促进 E 的 β -H 消除。

由此可见,合适的配体来控制催化循环中各个环节在控速步骤中的反应倾向,对于决定氢化或脱氢硅酸化选择性至关重要。此外,烯烃和硅烷的比例也对氢化或脱氢硅烷化反应产生着显著的动力学影响。

4 总结

硅氢加成反应是形成有机硅化合物的有效方法，是硅化学中最重要的反应之一。该工艺在工业上被广泛应用于生产硅烷偶联剂和有机硅聚合物，如硅油、硅橡胶和硅树脂。烯烃的氢硅加成反应是制备以上产品的有效手段。

烯烃氢硅加成反应中, 铂催化剂的高成本促使人们坚持不懈地探索其替代催化体系。过渡金属催化的新成果为绿色化学在该领域的工业应用创造了条件。鉴于传统贵金属催化剂的高成本等缺点, 其他过渡金属独特的催化活性在该领域开启了新的途径, 并逐渐取得了丰硕的成果。

参考文献:

- [1] For synthetic application: (a) L. A. Paquette, *Science*, 1982, 217, 793;(b) H. F. Sore, W. R. J. D. Galloway and D. R. Spring, *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 1845;(c) Y. Nakao and T. Hiyama, *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 4893;(d) T. Komiyama, Y. Minami and T. Hiyama, *ACS Catal.*, 2017, 7, 631;for allylsilanes in synthesis;(e) T. K. Sakar, *Sci. Synth.*, 2002, 4, 837.
- [2] Silanes in biochemistry: M. B. Frampton, P. M. Zelisko, *Silicon*, 2009, 1, 147.
- [3]For silicon-based materials:(a) J. F. Hyde, *Science*, 1965, 147, 829;(b) S. B. Lin *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, 54, 2135;(c) A. J. Holwell, *Platinum Met. Rev.*, 2008, 52, 243;(d) C. Sanchez, P. Belleville, M. Popalld and L. Nicole, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 696;(e) E. Pouget, J. Tonnar, P. Lucas, P. Lacroix-Desmazes, F. Ganachaud and B. Boutevin, *Chem. Rev.*, 2010, 110, 1233;(f) S. A. Ponomarenko and S. Kirchmeyer, *Adv. Polym. Sci.*, 2011, 235, 33.

- [2] 尹志芳, 严予苑. 柚子皮改性前后对甲醛吸附特性的研究 [J]. 湖南城市学院学报(自然科学版), 2019, 28(04): 70-74.
- [3] 陈莉, 徐国聪, 荆佩欣等. 改性莴笋叶渣净化空气中甲醛 [J]. 环境工程学报, 2015(06): 413-418.
- [4] 揭诗琪, 乔丽媛, 李明明等. 改性生物质材料对 Cr(VI) 的吸附性能 [J]. 中国有色金属学报, 2015(5期): 1362-1369.
- [5] 郑宁捷, 唐登勇, 胡洁丽等. 混合改性芦苇生物炭对水中磷酸盐的吸附特性研究 [J]. 中国农村水利水电, 2018, No. 428(06): 101-105+111.

作者简介:

吕韶利(1990-),女,山西人,硕士研究生,助教,研究方向:化工。

基金项目：河套学院自然科学青年研究项目

项目编号: HYZQ201946。