

# Cu<sub>2</sub>O/ TMEDA 催化硅氢加成合成氰基硅烷

万有志 杨利民 张敬畅\*  
(北京化工大学理学院,北京 100029)

**摘要:**文中介绍了一种新型二元多相催化剂 Cu<sub>2</sub>O/ N,N,N,N-四甲基乙二胺(TMEDA)在硅氢加成合成含有氰基硅烷中的应用。研究发现,当 n(Cu<sub>2</sub>O) : n(TMEDA) = 1 : 3,加热回流 30 min,可以高选择性地合成  $\alpha$ -加成产物,收率达 90%以上。产物结构通过<sup>1</sup>H-NMR 表征,并讨论了催化剂的配比、回流和搅拌等因素对反应收率的影响。

**关键词:** 硅氢加成; 氰基硅烷; Cu<sub>2</sub>O/ TMEDA 催化剂

**中图分类号:** O621.25<sup>+</sup>1

硅氢加成反应作为一种重要的加成反应,在有机合成及有机硅化学中有着特殊的用途,通过该反应可以制得很多其它方法难以得到的官能有机硅单体或聚合物。自本世纪 40 年代发现该反应以来,在反应机理、催化剂以及应用方面的研究得到了长足的发展。在特殊催化剂作用下,硅氢加成反应条件温和,收率高<sup>[1-3]</sup>,因而有关硅氢加成反应的催化剂也得到了广泛的研究。紫外光、高温、过氧化物、偶氮化合物均可使该反应进行,属于自由基加成机理,但由于选择性不高,尤其是在一些体系中难以避免不饱和键的聚合等副反应的发生,使用时受到许多限制。另一类催化剂是由过渡金属如铂、钯、铑、镍等形成的,属于配位加成机理,这类催化剂以其高活性和高选择性在理论和实际应用中都受到人们的高度重视,近年来发展更迅速<sup>[4-5]</sup>。然而这些过渡金属催化剂成本较高,反应不易控制,给研究工作及工业化生产带来了一定的困难。本文介绍一种新型 Cu<sub>2</sub>O/ TMEDA 催化剂,这种催化剂具有原料廉价易得、催化选择性高、反应收率高等特点,是一种硅氢加成反应的通用型催化剂。

## 1 实验

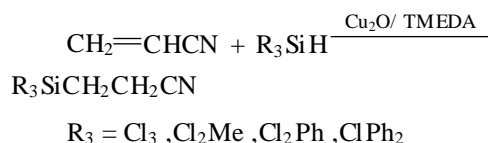
### 1.1 主要原料及其处理

三氯甲硅烷、甲基二氯代甲硅烷、二甲基氯代甲

硅烷、苯基二氯代甲硅烷、二苯基氯代硅烷,全为工业级,北京化工厂,蒸馏后使用;丙烯腈,分析纯,天津市博迪化工有限公司,用无水氯化钙干燥后蒸馏;四氢呋喃(THF),分析纯,北京世纪红星化工有限责任公司,用钠回流除水后蒸馏;氧化亚铜,分析纯,上海勤工化工厂;N,N,N,N-四甲基乙二胺(TMEDA),进口试剂,Acros 公司。

### 1.2 氰乙基氯硅烷的合成

在配有氩气保护和冷凝装置的 100 mL 三口瓶中依次加入 4.0 g Cu<sub>2</sub>O, 15 mL TMEDA 和 30 mL THF,将 10 mL CN-CH=CH<sub>2</sub> 和 20 mL HSiCl<sub>3</sub> 加到恒压漏斗中,在 -3 ~ -5 的条件下,缓慢将混合物滴入三口瓶中,滴加完毕后,将体系的温度逐渐恢复至室温,搅拌 1 h,然后加热回流 30 min,反应完毕。将反应液减压蒸馏,收集 67 ~ 400 Pa 的馏分,冷却后可得产物 CNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> (白色固体) 28.1 g,收率 95.2%。其它硅烷的制备与此类似,反应通式如下



## 2 结果与讨论

### 2.1 三氯硅烷与丙烯腈的加成

**2.1.1 反应条件** 反应需注意以下几点:(1)必须充分的搅拌,使反应物与催化剂表面充分的接触,这是二元催化体系反应得以进行的关键;(2)反应滴加完毕,需要加热的温度不宜太高,否则会有未反应的

收稿日期: 2003-09-05

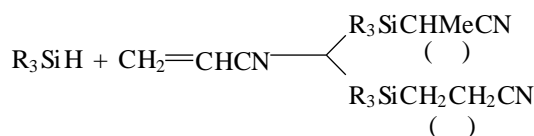
第一作者: 男,1963 年生,副教授,博士

\*通讯联系人

E-mail: yzhwan@mail.buct.edu.cn

HSiCl<sub>3</sub> 损失;3)减压蒸馏时压强须控制在 400 Pa 以下,否则体系的沸点会超过 90 °C,产物会发生与 HCl 络合的铵盐分解并蒸出,导致胺与 CN 基团的络合,影响产物的纯度。4)反应必须在无水的条件下进行,所以须用氩气对整个反应过程加以保护,而且用干冰冷凝器冷凝。

2.1.2 反应的选择性 CH<sub>2</sub>=CHCN 与 Si-H 的加成反应中,可以同时存在两种加成产物,即  $\alpha$ -加成产物和  $\beta$ -加成产物



为  $\alpha$ -加成产物,为  $\beta$ -加成产物。由于 CN 的电负性比较强,所以导致了 Si-C 键的稳定性下降,且 CN 与 C 原子的距离愈近,影响愈显著。因此  $\alpha$ -加成产物的 Si-C 键更易受亲核试剂的进攻而断裂,使用价值不大;而  $\beta$ -加成产物,既保留了氰基,又不至于严重影响 Si-C 键的稳定性,其研究也受到了很大的重视。催化剂对加成反应的方向有决定性的影响,该反应同时可以被自由基和离子型催化剂所加速,普遍认为胺类化合物可以有效地促进反应的进行,尤其是当加入第二或第三组分时,效果更好。但配合不同,对加成方向会有很大的影响。在使用 Pd 或 Ni 催化时,优先形成  $\alpha$ -加成产物,使用 Pt<sup>[6]</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[7]</sup> 和 CuO/ CuCl<sup>[8]</sup> 等时优先形成  $\beta$ -加成产物。本实验中的 Cu<sub>2</sub>O/ TMDEA 催化体系是  $\beta$ -加成催化剂,且产率较高。产物结构可由核磁来验证,如图 1 所示。

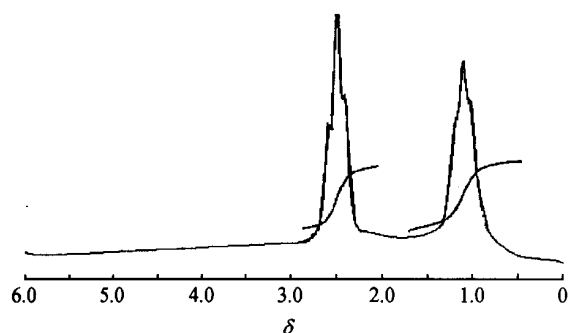


图 1  $\beta$ -氰乙基三氯硅烷的核磁谱图

Fig. 1 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of  $\beta$ -cyanoethylsilane

从图 1 可以看出,在  $\delta = 1.2$  ( $-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ) 和  $2.6$  ( $-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ) 处有两个不是很明显的三重峰分别代表只有两个不同的亚甲基的化学位移,而且峰面积比是 1:1,可以说明产物是  $\beta$ -氰乙基硅

烷,因为如果是  $\alpha$ -加成产物则两种氢的峰面积比应该是 1:3。

## 2.2 各种硅烷的反应情况

实验考察了搅拌、加热回流对反应的影响,结果如表 1 所示。可以看出:回流反应的收率最高,而且所用时间较短,而搅拌收率较低,反应时间长。HSiMe<sub>2</sub>Cl 在催化条件下回流搅拌均不反应;而 HSiPh<sub>2</sub>Cl 只在回流条件下才反应,只搅拌不反应。

表 1 硅烷种类及反应条件对收率的影响

Table 1 Effects of species of alkylsilanes and reaction conditions on yield

序号	硅烷类型	反应条件	产品	收率/%
1	HSiCl <sub>3</sub>	30 min 回流	Cl <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	95
2	HSiCl <sub>3</sub>	3 h 搅拌	Cl <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	40
3	HSiMeCl <sub>2</sub>	30 min 回流	MeCl <sub>2</sub> SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	94
4	HSiMeCl <sub>2</sub>	5 h 搅拌	MeCl <sub>2</sub> SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	23
5	HSiMe <sub>2</sub> Cl	24 h 回流	不反应	
6	HSiMe <sub>2</sub> Cl	12 h 搅拌	不反应	
7	HSiPhCl <sub>2</sub>	30 min 回流	PhCl <sub>2</sub> SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	93
8	HSiPhCl <sub>2</sub>	24 h 搅拌	PhCl <sub>2</sub> SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	26
9	HSiPh <sub>2</sub> Cl	24 h 回流	Ph <sub>2</sub> ClSiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	12
10	HSiPh <sub>2</sub> Cl	24 h 搅拌	不反应	

注:所有反应物物质的量配比为  $n(\text{丙烯酸}) : n(\text{硅烷}) : n(\text{氧化亚铜}) : n(\text{TMEDA}) = 1 : 1.2 : 0.15 : 0.45$ ,搅拌反应都在室温下进行。

## 2.3 回流对不同硅烷的影响及活性的比较

实验条件同上,改变回流时间来比较各种硅烷的加成反应情况,其结果见图 2。

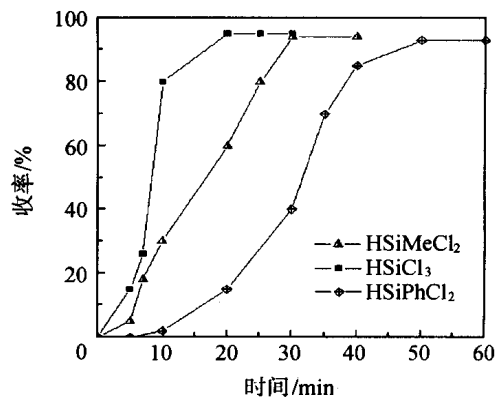


图 2 回流时间对不同硅烷收率的影响

Fig. 2 Effects of refluxing time on yield of different alkylsilanes

从图 2 可以看出随着回流时间的增加,收率明显增加,而且在较短的时间内就可完成。各硅烷的活性顺序依次为: HSiCl<sub>3</sub> > HSiMeCl<sub>2</sub> > HSiPhCl<sub>2</sub> >

HSiPh<sub>2</sub>Cl。这主要是因为多相催化反应主要发生在催化剂的表面,上述反应物的空间位阻依次增大,这不利于催化剂的吸附,所以其活性也随之降低。

#### 2.4 催化剂的配比对收率的影响

因为硅氢加成反应可以被自由基和离子型催化剂所加速,大量实验结果表明胺类化合物可以促进反应的进行,尤其是加入第二或第三组分时效果更佳。但组分不同或组分的比例不同会对产物有很大的影响。固定丙烯腈和硅烷的比例不变,改变 TMEDA 和氧化亚铜的物质的量比,以三氯甲硅烷为例,考察配比对收率的影响,可以得出图 3 的结果。当  $n(\text{Cu}_2\text{O}) : n(\text{TMEDA}) = 1 : 3$  时收率最高,当比例小于等于 0.5 时则不反应,即当二元催化体系中铜原子数大于或等于氮原子数时,反应不能发生。

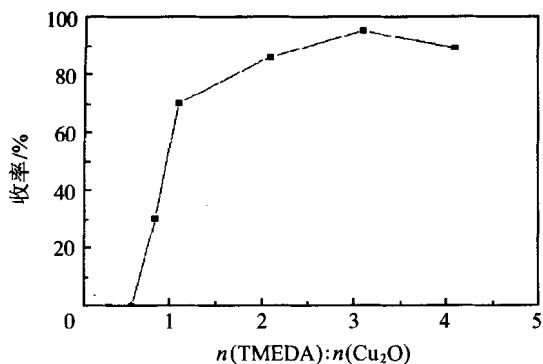


图 3 催化剂的配比对收率的影响

Fig. 3 Effects of molar ratio of catalyst on yield

### 3 结论

丙烯腈和含氢的氯硅烷在催化剂  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TME}$

DA 条件下,可发生硅氢加成反应高选择性地生成  $\alpha$ -加成产物,此反应有较高的收率。不同的硅烷在催化剂的条件下催化活性不同,以三氯硅烷的活性为最高。回流时间对反应有较大的影响,30 min 左右可以达到较高的收率。催化剂的配比也对反应有较大影响,当  $n(\text{Cu}_2\text{O}) : n(\text{TMEDA}) = 1 : 3$  时最高。

#### 参 考 文 献

- [1] Speier J L, Webster J A, Barne G H. The addition of silicon hydrides to olefinic double bonds Part . The use of group metal catalysts[J]. J Am Chem Soc, 1957, 79(4): 574 - 579
- [2] Yang W T, Ritscher J S. Method for manufacturing vinylalkoxysilanes[P]. USA, 50415952. 1991-10-19
- [3] Hu C Y, Han X M, Jiang Y Y. Hydrosilylation of acetylene catalyzed by a sulfur-containing polysiloxane platinum complex[J]. J Mol Catal, 1986, 35:32 - 34
- [4] Speier J L. Homogeneous catalysis of hydrosilylation by transition metals[J]. Adv Organo Met Chem, 1979, 17: 407 - 447
- [5] Skvortsov N K, Spevak V N, Pashnova L V. Synthesis of hydrosilylation platinum catalyst containing phosphine sulfide ligand[J]. Russ J Gen Chem, 1997, 67(3):487 - 490
- [6] Jex V B, McMahon J E. Process for producing cyanoalkysilanes[P]. FR, 1169052. 1955-12-22
- [7] Bank, Howard M. Supported catalysts for addition of silicon hydrides to unsaturated olefinic nitriles[P]. USA, 5126469. 1992-06-30
- [8] Bluestein B A. Research in  $\alpha$ -Cyanoalkysilanes [P]. USA, 2971970. 1961-12-03

## Synthesis of cyanoalkysilanes by hydrosilation

Wan You-zhi Yang Li-min Zhang Jing-chang

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A new type of two-component catalyst,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{N,N,N,N}$ -tetramethylethylen-diamin (TMEDA), was reported which was used for synthesis of cyanoalkysilanes by hydrosilation. Results show that  $\alpha$ -cyanoalkysilane is obtained when  $n(\text{Cu}_2\text{O}) : n(\text{TMEDA}) = 1 : 3$ , refluxing time is about 30 min, with the yield of more than 90%. The structure of  $\alpha$ -cyanoalkysilane was characterized by <sup>1</sup>H-NMR. Factors influencing the reaction including the molar ratio of catalyst, refluxing time and stirring were also discussed.

**Key words:** hydrosilation; cyanoalkysilane;  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TMEDA}$  catalyst

(责任编辑 曾宪玉)