

硅氢加成反应用铂催化剂的研究进展

席 路^{1,2}, 苏嘉辉^{1,2}, 向洪平^{1,2}, 刘晓暄^{1,2*}

(1. 广东工业大学材料与能源学院, 广州 510006; 2. 广东省功能软凝聚态物质重点实验室, 广州 510006)

摘要:硅氢加成反应是工业合成有机硅材料的一类重要反应,是指在 Pt、Rh、Ir、Ru、Fe 等过渡金属盐及其络合物催化作用下,硅类化合物的 Si—H 键加成到有机化合物不饱和键上的一类反应。其中,铂络合物作为硅氢加成反应的催化剂,因其催化活性强、转化率高、立体选择性好而应用得最为广泛。本文首先对铂催化硅氢加成反应的均相催化机理以及非均相催化机理进行了探讨;并对近十年来用于热诱导下硅氢加成反应的铂催化剂的空

关键词:硅氢加成反应; 铂催化剂; 热催化; 光催化; 机械力催化

引言

硅氢加成反应是工业上的一类重要反应^[1],主要是指在催化剂作用下,硅类化合物的 Si—H 键加成到有机化合物不饱和键上。其中,含有不饱和键的有机化合物包括烯烃、炔烃、醛酮、非线性有机硅聚合物(树枝状聚合物、超支化聚合物、交联网状聚合物)等^[2,3]。所用催化剂通常为Ⅷ族的过渡金属及其配合物,如 Pt、Rh、Ir、Ru、Fe 等。

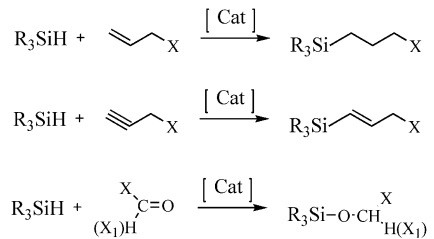


图 1 不饱和键的硅氢加成反应
Figure 1 Hydrosilylation reaction of unsaturated double bonds

自 1947 年 Sommer 等^[4]发现在过氧化物存在下三氯硅烷与 1-辛烯的硅氢加成反应以来,人们便不断地丰富着对硅氢加成反应的研究,包括硅氢加成反应的机理、新型催化剂的开发以及硅氢加成反应的应用。

到目前为止,工业上硅氢加成反应中应用最广泛的催化剂依旧是半个世纪前发现的基于铂的卡斯特催化剂。因此,近几年来,研究人员对催化硅氢加成反应铂催化剂的催化机理、回收利用、反应活性与稳定性等方面展开了深入的研究。

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2019. 06. 003
收稿:2018-10-10;修回:2019-02-13;
基金项目:国家自然科学基金(51873043,21604014), 广东省科技基金(2015B010122005);
作者简介:席路(1993-),女,硕士研究生在读;
* 通讯联系人:刘晓暄,教授,从事光固化材料的合成与应用研究。Tel:13600053965,E-mail:p-xxliu@gdut.edu.cn.

1 铂催化剂催化硅氢加成反应的机理

铂催化剂催化硅氢加成反应的机理主要包括均相铂催化剂机理以及非均相铂催化剂机理(胶体铂机理)。

1.1 均相铂催化机理

20 世纪 50 年代,Speier 等^[5]发现 Speier 催化剂——氯铂酸水合物的异丙醇溶液($\text{H}_2[\text{ClPt}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{PrOH}$)是非常有效的均相硅氢加成反应催化剂。在 1965 年 Chalk 和 Harrod^[6]提出了典型的铂催化机理,称之为 Chalk-Harrod 机理(也简称为 CH 机理)。基本步骤包括 4 步:(1)含氢硅烷中的 Si—H 键氧化加成到 Pt 上;(2)烯烃配位;(3)烯烃迁移性地插入到 Pt—H 键中;(4)硅氢加成反应产物的还原消除。

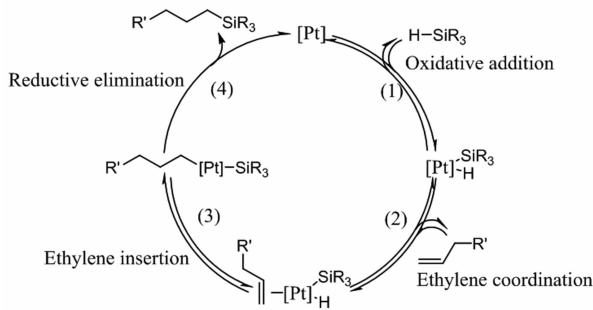


图 2 典型的硅氢加成反应机理(Chalk-Harrod 机理)^[6]

Figure 2 Typical mechanism diagram of hydrosilylation in olefins (Chalk-Harrod mechanism)^[6]

图 2 中,步骤 1~3 是可逆的步骤,而第 4 步则是整个反应过程中限速且不可逆的步骤。而在反应过程中,有时会出现催化剂失活的情况,这种现象跟反应中被还原的铂黑有关,但 CH 机理仍无法解释新的烯烃硅烷产物产生的原因。因此,Lewis 等^[7~9]又对该反应进行了深入地研究,并对 CH 机理进行了改进(见图 3)。改进后的 CH 机理与 CH 机理最大的区别在于反应的控速步为烯烃插入 Pt—Si 键,而新的烯烃硅烷等产物源于反应过程中烯烃的异构化和氢化。同时 Lewis 等还提出了改进后的 CH 机理相关的几个特点,包括:(1)硅氢加成反应为均相反应;(2)与 CH 机理相比,改进后的 CH 机理认为,铂催化剂中能够被烯烃插入的活性中心不仅仅有 Pt—H 键,还包括 Pt—Si 键,但烯烃插入 Pt—Si 键非常困难;(3)氧气可阻止因铂黑所引起的催化剂失活,对配位强度弱的烯烃的硅氢加成反应有促进的作用。

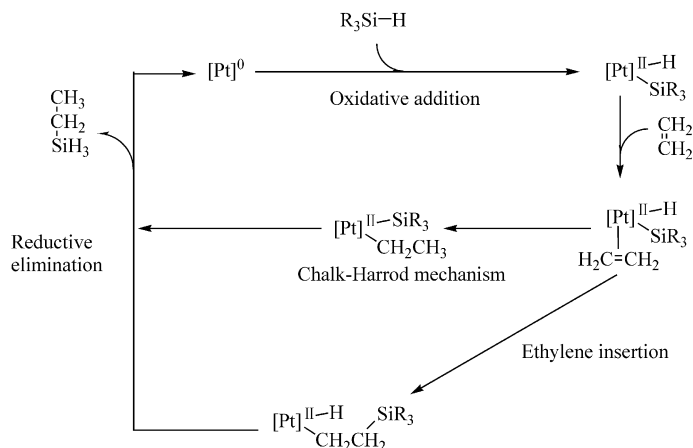


图 3 改进后的 Chalk-Harrod 机理^[3]

Figure 3 Improved Chalk-Harrod mechanism^[3]

Karstedt^[10]催化剂(1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂(0))(见图 4),作为工业上应用最广泛的催化剂,已经被使用了超过 50 年,但是由于人们对其复杂中间体的性质尚不清楚,因此关于

Karstedt 催化剂的催化机理的研究进展非常缓慢。

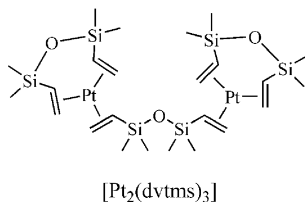


图 4 卡斯特催化剂^[10]

Figure 4 Structure of the Karstedt catalyst (ligand dvtms=1,1,3,3-tetramethyl-1,3-divinyldisiloxane)^[10]

Karstedt 催化剂长久以来未被研究的原因主要有以下几点:(1)高反应活性对实验器材会造成腐蚀;(2)不是固体,必须使用过量的烯烃稀释,不然易形成铂黑。因此,这使得人们要研究其反应机理(包括分离和表征中间体)非常困难。但是,如果能阐释潜在的动力学特征将有利于我们更好地了解 Karstedt 催化剂的催化循环过程。因此,Meister 等^[1]利用带有(环)内双键且烯丙基位置不包含吸电子取代基的烯烃(如降冰片烯、环戊烯、顺式 3-己烯、环己烯、1-辛烯、反式 2-辛烯和顺式 2-辛烯)替代端基带有双键的烯烃与三氯硅烷在 Karstedt 催化剂存在的条件下进行硅氢加成反应,降低反应活性。选择烯丙基位置不包含吸电子取代基的烯烃可避免因烯丙基重排而产生过量的副产物。选择环戊烯、环己烯和顺式 3-己烯来模拟降冰片烯的空间结构,从而比较它们与降冰片烯在硅氢加成上的反应活性。研究人员发现:具有内部双键的烯烃首先会经过异构化而变成端烯,然后再进行硅氢加成反应;富电子烯烃会跟 Pt 中心形成配位强度较弱但活性更强的活性种,配位强度越弱转化率越高。随即 Meister 等^[1]提出了另一个再次改进后的 CH 机理(见图 5)。与之前报道的控速步为硅氢加成产物的还原消除或者烯烃插入 Pt—Si 键不同的是,新机理的控速步为烯烃插入 Pt—H 键。

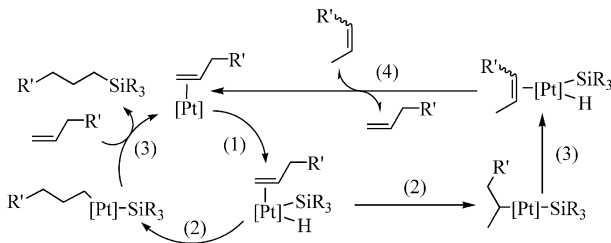


图 5 再次改进后的 Chalk-Harrod 机理^[1]

Figure 5 Re-improved Chalk-Harrod mechanism^[1]

均相铂催化剂通常存在难以从反应体系中分离回收、腐蚀金属容器、对某些反应催化活性不高、诱导期不易控制等问题^[11]。均相铂催化剂在硅氢加成反应的过程中,会产生一定的副产物,这会大大降低目标产物的产率。副产物产生的原因可以归结于烯烃的异构化、烯烃的低聚、烯烃的聚合、烯烃的氢化以及硅氢化合物的异构化和脱氢化。而副产物增加了提纯目标产物的步骤,从而提高了产品的成本。因此,需提高铂催化剂对硅氢加成反应产物的选择性,以减少成本^[12]。

1.2 非均相铂催化剂机理

在许多利用铂催化剂进行硅氢加成反应的过程中,反应会出现特征的颜色,但是 Chalk-Harrod 机理及其改进机理都没有给出很好的解释。因此,在 1986 年,Lewis 等提出了铂胶体机理(胶体金属机理)^[13],解释了反应过程中所出现的特征黄色。该机理的主要内容是(见图 6):(1)反应的诱导期为黄色铂胶体的形成,铂胶体的分子量越大颜色越深;(2)氧气作为共催化剂能够加强胶体中间体的亲电性,有利于亲核试剂烯烃的进攻,同时还可以防止胶体粒子的集结,使铂胶体保持很好的活性。

1999 年,Lewis 等再次提出了一个将 CH 机理与铂胶体机理相结合的反应历程。其亮点在于反应过程中的活性种是一个单核二配位的烯烃络合物(见图 7)。

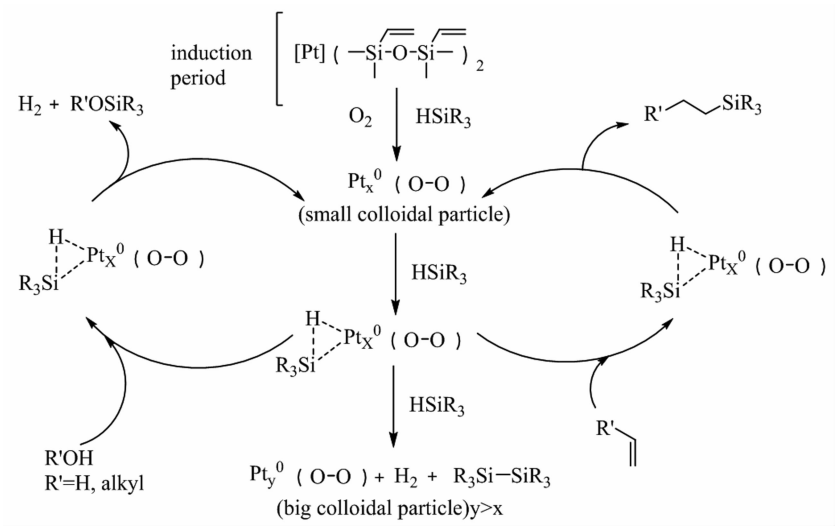


图 6 铂胶体机理^[13]

Figure 6 Colloidal platinum mechanism^[13]

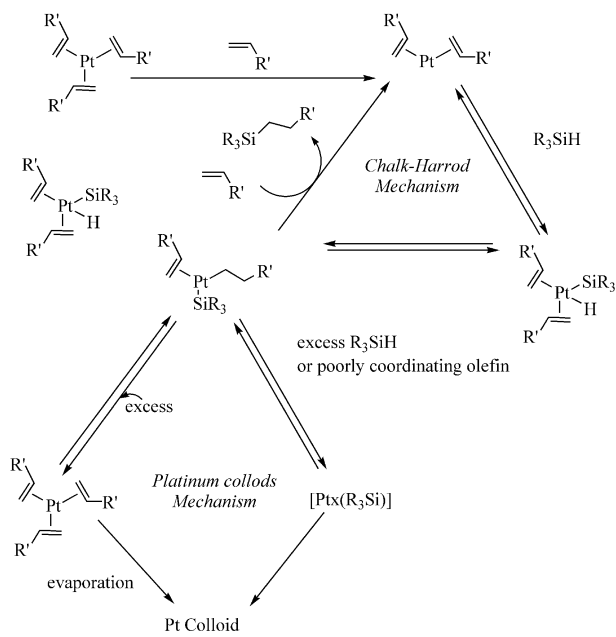


图 7 卡斯特预催化的硅氢加成机理^[8]

Figure 7 Hydrosilylation mechanism of Karstedt's pre-catalyst^[8]

Galeandro-Diamant 等^[14]报道了一种单分散的直径为 2 nm 的 Pt 纳米粒子胶体悬浮液,该催化剂被用于 1-辛烯与聚甲基氢硅氧烷的硅氢加成反应。研究发现,该悬浮液催化剂具有与 Karstedt 催化剂一样的高效,说明从均相到非均相状态形成胶体铂的过程并不是失活(催化剂活性降低)过程,该结果也重新引发了研究人员对于 Karstedt 催化剂在催化过程中是否为胶体的猜想。

2 铂催化剂研究进展

2.1 铂催化剂热催化硅氢加成研究进展

2.1.1 热铂催化剂的活性及稳定性研究 铂催化剂的活性与稳定性决定了催化剂的使用效率与存储稳定,对于工业应用有着极其深刻的影响。在铂催化剂的合成中,配体的种类与配位数对催化剂的活性有

很大的影响。

Chung 等^[15]通过硅氢加成反应比较了 Speier's、Lamoreaux(正辛醇与六水合铂络合物)、Karstedt 和吸附在碳上的铂(Pt/C)等催化剂在合成聚二甲基硅氧烷-聚氧乙烯接枝共聚物(PDMS-*g*-POE)过程中的活性,研究结果表明:Speier 催化剂是四种催化剂中催化活性最高的,而 Pt/C 是其中活性最低的催化剂。

其中,研究人员对卡宾杂环为配体的铂催化剂具有浓厚的兴趣。Lu 等^[16]合成了 5 种多元 *N*-卡宾杂环铂(II)络合物{**1**, [Pt(L1)₂Cl](PF₆)⁻} (L1 = *N*-甲基-*N*-(2-咪唑基)咪唑)、{**2**, [Pt(L2)Cl](PF₆)⁻} (L2 = *N*-丁基-*N*-(1,10-菲咯啉-2-基)咪唑)、{**3**, [PtL3](PF₆)₂} (L3 双(*N*-吡啶甲酰基亚基)-甲烷)、{**4**, [PtL4](PF₆)₂} (L4 = 双(*N*-2-咪唑咪唑基)甲烷)和{**5**, [Pt(L5)₂](PF₆)₂} [L5 = 双(*N*-吡啶基咪唑鎓)甲烷](见图 8),所有的配合物都呈现出变形的正方形结构,络合物 **2**、**4** 比 **1**、**3**、**5** 拥有更强的催化活性,这是因为催化剂的空间位阻使得络合物 **1**、**3**、**5** 的活性较低、诱导时间较长。Hu 等^[17]以二甲基亚砜(DMSO)为溶剂,利用咪唑鎓盐和苯并咪唑鎓盐卤化物与 PtBr₂ 和 PtI₂ 成功制备了顺式单卡宾杂环 Pt(II)络合物和双卡宾杂环 Pt(II)络合物。两种络合物均可用于末端炔烃与三乙基硅烷的硅氢加成反应。当使用苯乙炔时,单卡宾络合物比双卡宾络合物表现出更高的活性,而在甲基甲硅烷基乙炔与三乙基硅烷的硅氢加成反应中,双卡宾络合物表现出更高的活性。这得益于炔烃的电子协调能力。

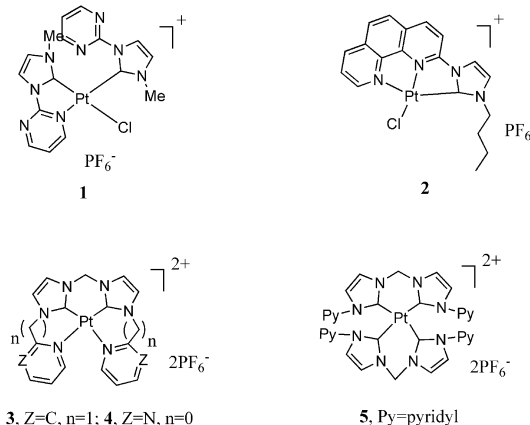


图 8 5 种多元 *N*-卡宾杂环铂(II)络合物的结构^[16]

Figure 8 Five structures of Pt(II) complexes with polydentate *N*-heterocyclic carbenes^[16]

与 *N*-卡宾杂环配体比较,亚环丙基硅烷中硅-金属之间的强键合力得益于亚甲硅烷的 σ 供体和 π 受体,从而制备出可在空气中稳定的亚甲硅基复合物。Troadec 等^[18]将其用于硅氢加成反应的 Pt(0)催化剂的制备时,该催化剂表现出高的稳定性、选择性和催化活性。另外,Iimura 等^[19]利用二烷基亚甲硅烷与 Karstedt 催化剂制备了一种带有两种配体的 Pt(0)催化剂。该催化剂对于环氧或者胺官能化端烯的硅氢加成反应表现出优异的催化活性。McBee 等^[20]制备了一种含有二齿配体 3,5-二苯基-2-(2-吡啶基)吡咯化合物(PyPyr)的 Pt(IV)络合物。用 HSiEt₃ 和 HSiEtMe₂ 处理乙炔基复合物 PyPyrPt(C₂H₄)Cl,分别生成分别生成 PyPyrPt(H)₂SiEt₃ 和 PyPyrPt(H)₂SiEtMe₂ 两种络合物(见图 9)。研究结果表明,两种络合物均是炔烃和端烯硅氢加成反应的有效催化剂。

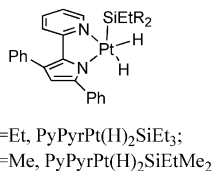


图 9 铂络合物的结构^[20]

Figure 9 Structures of Pt(II) complexes^[20]

Zhang 等^[21]通过羧基与 Pt 配位的表面自组装的方法制备出了末端带有羧基的超支化聚酯/铂络合物 (HTD-3-Pt), 并获得了长度为 10~20 μm , 宽度为 1 μm 的有序微结构。研究表明, 在硅氢加成反应中, HTDN-3-Pt (见图 10) 表现出比传统均相催化剂更高的活性。

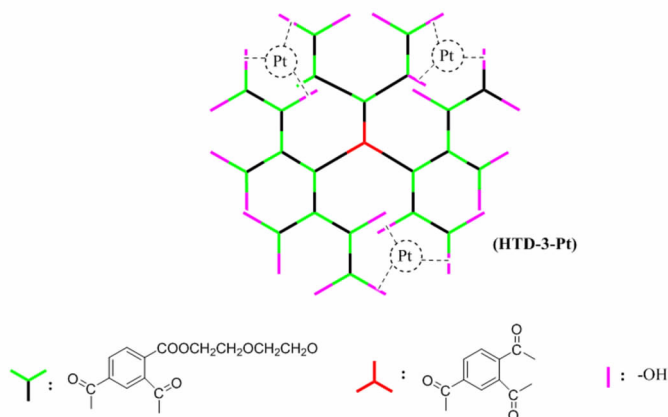


图 10 HTD-3-Pt 的合成过程^[21]

Figure 10 Synthesis path of HTD-3-Pt^[21]

在研究铂催化剂的稳定性一方面, Silbestri 等^[22]合成了一种带有磺化 *N*-杂环卡宾 (NHC) 和二乙烯基四甲基硅氧烷 (dvtms) 配体的新型水溶性 Pt 催化剂。该催化剂在室温的水中对包括苯乙炔在内的炔烃都具有催化活性, 并且还可以多次回收利用。另外, 该催化剂在 80℃ 的纯水中, 依然可以保持较高的稳定性。Xia 等^[23]对双核的 Pt(0) 络合物的稳定性和电子结构进行了 DFT 研究, 利用 B3LYP 方法测定的结构参数与实验值相当。研究发现: 配体-金属结合主要是离子性的, 并且静电作用起主导作用。金属原子和配体之间存在着很强的供-受体相互作用。通过计算金属原子与配体之间的解离能, 证明了络合物的稳定性。

2.1.2 热铂催化剂的选择性研究 铂催化剂对硅氢加成反应产物的选择性研究一直是该领域的重点, 获得高选择性的硅氢加成产物有利于合成多种具有功能性的改性硅烷, 从而扩大其在工业中的应用。

部分研究人员将选择性研究的重点放在了铂纳米颗粒上。Chauhan 等^[24]合成了一种由聚硅氧烷稳定的可多次回收的 Pt 纳米颗粒催化剂 (见图 11), 用于催化合成官能化乙烯基硅烷。在温和的条件下, 该催化剂可将各种官能化的炔烃通过选择性的硅氢加成反应, 获得高收率的官能化 β -E 乙烯基硅烷。

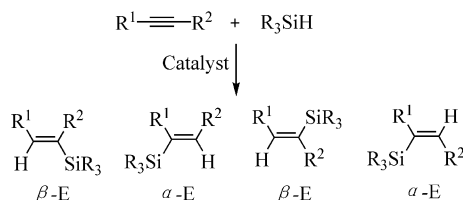


图 11 炔烃及功能化硅烷的异构化硅氢加成产物^[24]

Figure 11 Isomerization hydrosilylation products of alkynes and functionalized silanes^[24]

Pascu 等^[25]设计合成了一种由鎓盐稳定的新型过渡金属纳米催化剂, 并研究了其在炔烃硅氢加成反应催化过程中的选择性。其中, Pt 纳米晶体是由三种含有不同阴离子和阳离子的季铵盐 (十六烷基三甲基溴化铵、四丁基溴化铵、十六烷基三甲基铵二(三氟甲基磺酰基)酰亚胺) 在超临界 CO_2 辅助下合成的。选择的三种鎓盐对 Pt 纳米晶体的形态和表面性质有影响, 但不影响其对硅氢加成反应产物的选择性。Taori 等^[26]制备了一种非均相 Pt 催化剂 (见图 12), 该催化剂以 Pt(0) 纳米颗粒上的两个 Si-H 键 (来自不同的 Si 原子) 作为催化中心, 二甲基甲酰胺 (DMF) 经历“双重还原”的协同活化以产生三甲胺。由于协

同活化的潜在限制性, Si 原子的空间位置对反应以及硅氧烷产物的结构起决定性作用。

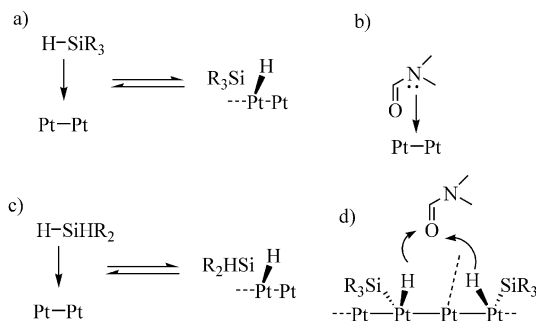


图 12 (a)单氢硅烷;(b)二氢硅烷的活化;(c) Pt(0)与 DMF 的协同作用;
(d) Pt(0)上来自不同 Si 原子的 DMF 与 Si—H 的活化^[26]

Figure 12 Proposed activation of (a) a monohydrosilane, (b) dihydrosilane and (c) DMF over Pt(0) and (d) concerted activation of DMF and Si—H bonds from two different Si atoms over Pt(0) NPs^[26]

选择不同的配体不仅与铂催化剂的活性和稳定性有关,而且对硅氢加成反应的产物选择性有很大影响。Xu 等^[27]开发了一种新的方式,用铂/单磷配体(TBSO-MOP)控制炔烃的硅氢加成反应。TBSO-MOP 催化的炔烃/醇与二氢硅烷的多组份的甲基硅烷化,生成高立体选择性与高产率的功能化(*E*)-甲基硅烷基乙烯基醚。Igarashi 等^[28]首次报道了利用铂催化剂催化八氢倍半硅氧烷(T_8H_8)与烯丙酯(CEA)的硅氢加成反应(见图 13),研究了催化剂和反应条件对产物转化率和选择性的影响。研究表明, Karstedt 催化剂与两当量的 PPh_3 (三苯基膦)可形成一种多功能催化体系,具有高的转化率和选择性。

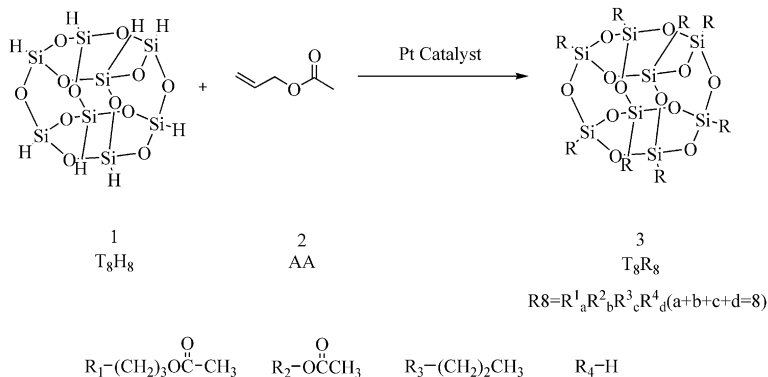


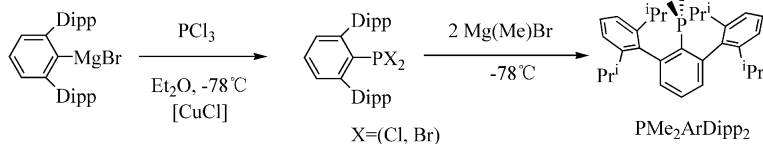
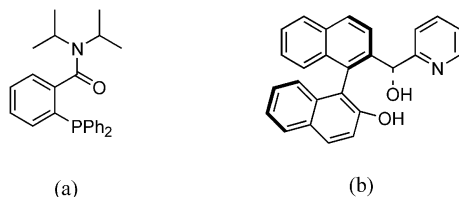
图 13 T_8R_8 的合成路线^[28]

Figure 13 Synthesis path of T_8R_8 ^[28]

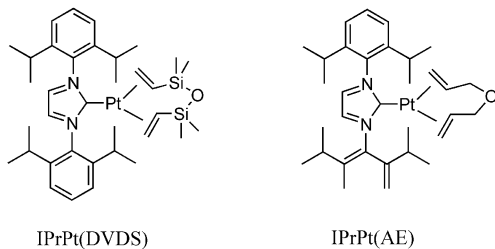
Ortega-Moreno 等^[29]设计合成了一种体积较大的三苯基膦 PMe_2Ar^{Dipp2} ($Dipp=2,6-iPr_2C_6H_3$) (2,6-二异丙基苯基)配体,将含有该配体的铂配合物与乙烯和 3,3-二甲基-1-丁烯反应获得了 Pt(0)络合物(见图 14)。研究表明:反应过程中所形成的低配位的 Pt(0)烯烃络合物中的烯烃不稳定,但这种不稳定性赋予了该络合物丰富的取代化学性质,使得该 Pt(0)烯烃络合物在硅烷与端炔的硅氢加成反应过程中表现出高的选择性。

Dong 等^[30]制备了双配体铂催化剂用于炔烃的硅氢加成反应,发现使用膦配体与改性后的 1,1'-联萘-2-*a*-芳基甲醇-2'-醇两种配体的组合使用可以获得高产率及高区域选择性的乙烯基硅烷(见图 15)。

除了三苯基膦配体之外,Zak 等^[31]合成了一系列体积较大的 N-卡宾杂环配体的铂络合物。这些催化剂能有效提高端烯、端炔或含内部炔基的炔烃的硅氢加成反应的转化率甚至反应的转化率几乎达到 100%。在多配位铂催化剂的研究中,Dunsford 等^[32]报道了一系列 6、7 元杂环卡宾配合物的零价铂。在

图 14 $\text{PMe}_2\text{Ar}^{\text{Dipp}2}$ 的合成过程^[29]Figure 14 Synthesis of the terphenylphosphine $\text{PMe}_2\text{Ar}^{\text{Dipp}2}$ ^[29]图 15 (a) 膦配体; (b) 改性后的 1,1'-联萘-2-*a*-芳基甲醇-2'-醇^[30]Figure 15 (a) Phosphine ligands and (b) multifunctional Py-BINMOL^[30]

催化剂的作用下,研究人员利用多种络合物作为催化剂前体,研究了一系列不饱和基质[包括炔、烯和酮与三乙基硅烷和双(三甲基甲硅烷氧基)甲基硅烷]的硅氢加成反应,发现当基质为 1-官能团时,其选择性最高。Parker 等^[33]首次报道了共轭二烯(包括丁二烯)的 1,2-选择性硅氢加成反应,该反应通过 $\text{Pt}(\text{II}/\text{IV})$ 循环进行,选择性是通过六配位的 $\text{Pt}(\text{IV})$ 复合物所控制,该复合物可以促进 η_2 -二烯配位并阻止 π -烯丙基络合物的形成。Adamski 等^[34]合成了带有由二甲基吡啶合成的配体的新型 $\text{Pt}(\text{IV})$ 络合物。研究人员对其晶体结构及催化性质进行研究,发现该结构为八面体正金属化复合物,该有机铂(IV)在苯乙烯和端炔硅氢加成反应中具有高效的选择性。Kowalewska 等^[35]制备了基于三(二甲基乙烯基)甲基取代的聚苯乙烯的新催化剂。通过 $\text{LiC}(\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ 改性聚(苯乙烯-共-氯甲基苯乙烯)前体获得了树枝状聚苯乙烯。铂与碳硅烷部分的乙烯基进行配位所组成的催化剂体系可用于乙烯基硅烷的硅氢加成反应,并可代替铂催化剂($\text{Pt}/\text{木炭}$ 、 $\text{Pt}/\text{活性炭}$ 和 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$)以及 Karstedt 等非均相铂催化剂,且比 Karstedt 催化剂表现出更高的选择性。烯丙基化合物的硅氢加成通常伴随着大量副产物的产生,但迄今为止,研究人员尚未完全了解其形成过程。Bernhammer 等^[36]合成了一系列侧链带有烷基-烷基硫醚的六烷基咪唑鎓盐。研究人员虽然不能够通过配体前体和碱式铂盐的反应直接获得 $\text{Pt}(\text{II})$ 络合物,但可以通过银卡宾转移法获得。该催化剂对烯烃的硅氢加成反应表现出良好的产率和区域选择性。Berthon-Gelloz 等^[37]合成了具有新型配体 $[(\text{IPr})\text{Pt}(\text{AE})\text{双}(2,6\text{-二异丙基苯基})\text{咪唑-2-亚基-烯丙基}]$ 的铂络合物(见图 16),并利用该催化剂催化端炔和含内部炔烃的硅氢加成反应,与 $(\text{IPr})\text{Pt}(\text{DVDS})$ (二乙烯基四甲基二硅氧烷)络合物相比, $(\text{IPr})\text{Pt}(\text{AE})$ 络合物具有低负载量的优点,并表现出高的活性和选择性。

图 16 $(\text{IPr})\text{Pt}(\text{DVDS})$ 与 $(\text{IPr})\text{Pt}(\text{AE})$ 的结构式^[37]Figure 16 Structures of $(\text{IPr})\text{Pt}(\text{DVDS})$ and $(\text{IPr})\text{Pt}(\text{AE})$ ^[37]

Meister 等^[38]利用 Karstedt 催化剂制备了一系列 $[\text{Pt}(\text{dvtms})(\text{ImPy-R})]$ 络合物($\text{dvtms}=1,1,3,3\text{-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷}$; $\text{ImPy-R}=2\text{-R-咪唑}$ 并 $[1,5\text{-}a]3\text{-吡啶亚砜}$; $\text{R}=4\text{-氟基苯基}$ 、 4-三氟甲基苯基 、 4-三氟甲基苯基 、 4-三氟甲基苯基)。

基、苯基、4-甲氧基苯基、甲磺酰基、五氟苯基、叔丁基(见图 17)。这类催化剂对 1-辛烯与 $\text{HSi}_3\text{O}_2\text{Me}_7$ 的硅氢加成反应具有高活性与选择性。

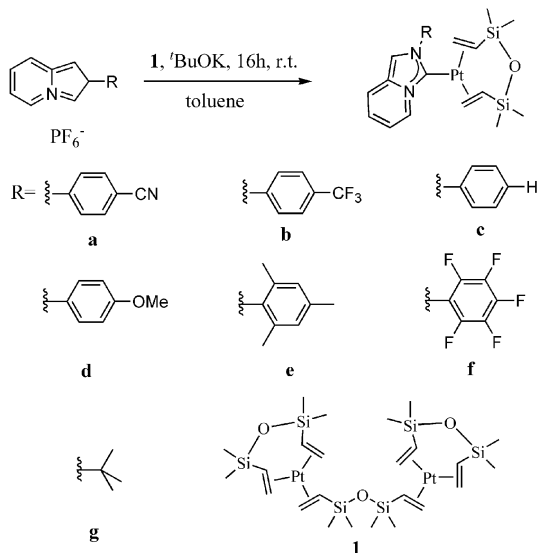


图 17 $[\text{Pt}(\text{dvtms})(\text{ImPy-R})]$ 络合物的合成路线 $\text{R}=4$ -氰基苯基(a), 4-三氟甲基苯基(b), 苯基(c), 4-甲氧基苯基(d), 甲磺酰基(e), 五氟苯基(f), 叔丁基(g)^[38]

Figure 17 Synthesis of $[\text{Pt}(\text{dvtms})(\text{ImPy-R})]$

$\text{R}=4$ -cyanophenyl (a), 4-trifluoromethylphenyl (b), phenyl (c), 4-methoxyphenyl (d), mesityl (e), pentafluorophenyl (f), tert-butyl(g)^[38]

为了提高铂催化剂对硅氢加成反应产物的选择性, 研究人员除了对铂纳米颗粒、配体等进行研究, 还通过添加其它组份用以提高。而通过添加路易斯酸可立体选择性地合成高分子醚和胺。Ding 等^[39]研究了不同 pK_a 值大小的羧酸对 Speier 催化剂催化的苯乙烯和三乙氧基硅烷的硅氢加成反应的影响。结果表明, 羧酸的 pK_a 值大小对铂催化剂催化硅氢加成反应的活性与选择性均有影响, 由于产生了中间产物 Pt-羧酸, 提高了催化剂的活性, 并且随着羧酸/Pt 比例的增加, β 产物随之增加。而 Kawasaki 等^[40]以二甲甲基乙烯基硅烷(DMVS)为导向剂, 将其用于 Pt(0)催化炔烃的硅氢加成反应, 这一反应表现出极高的选择性。

另外, Meille 等^[41]对多种铂催化剂进行研究, 通过²⁹Si NMR 对 1-辛烯与聚甲基氢硅氧烷(PMHS)硅氢加成反应的产物进行表征, 研究结果表明, 所有的铂催化剂都具有形成嵌段共聚物的倾向, 其中 Karstedt 表现得最明显。

2.1.3 热铂催化剂的回收利用研究 铂催化剂的高成本一直是工业上硅氢加成反应需要解决的重要问题。近年来, 各国的研究人员都致力于制备出可多次回收利用的铂催化剂, 用以降低成本, 扩大铂催化剂在硅氢加成反应的应用。

有机官能化硅烷、硅氧烷和聚硅氧烷在工业中被广泛地应用。用于合成这些有机硅化合物的最普遍的方法之一是基于催化硅氢加成反应。然而, 即使研究人员对均相的硅氢加成反应体系已经进行了广泛地研究, 但将催化剂从产物中有效地分离出来仍然是一个难题。针对这个问题, 研究人员提出的解决方案之一是使用离子液体来构建具有衬底的双相体系(见图 18), 其中催化剂溶解在可简便地分离和再利用的离子液体相中。Maciejewski 等^[42]合成了 7 种含有不饱和取代基(烯丙基或乙烯基)的新型季铵盐。因上述季铵盐为离子液体, 研究人员将其用于固定了三种不同氧化态的铑/铂络合物, 包括 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ 、 K_2PtCl_4 和 K_2PtCl_6 。将获得的均相催化体系用于辛烯与 1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷的硅氢加成反应。结果表明: 所获得的催化剂可以循环 10 次而不降低其活性, 并且可通过简单的倾析

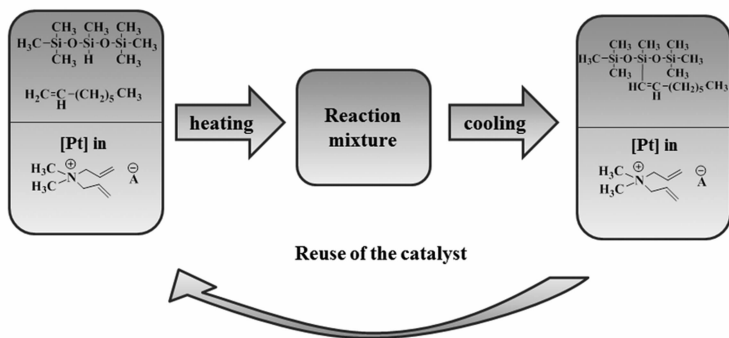
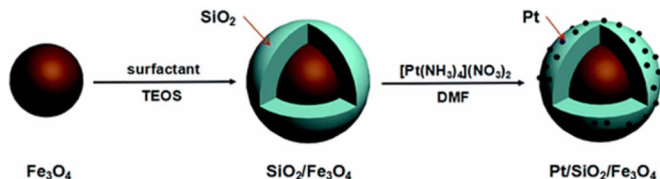


图 18 催化剂的循环利用

Figure 18 Reuse of the catalyst

过程将催化剂与反应混合物分离。此外,由于微反应器比表面积大,因此可以通过在微反应器上使用连续流通式反应来改进工艺,从而实现更有效的热交换。Jankowska-Wajda 等^[43]在 Maciejewski 研究的基础上,使用 1-辛烯和 1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷为硅氢加成底物,将一系列铂和铑催化剂溶解在四种不同离子液体微反应器中。研究结果表明:使用离子液体可使催化剂在随后的反应中循环再利用。此外,微反应器的使用增强了该过程,获得了比常规反应条件更高的产率。

研究人员提出的另一种解决方案为利用磁力来回收铂催化剂。在有机催化领域,特别是在高粘度反应体系(聚合物)中,使用高活性的非均相催化剂替代均相催化剂仍存在很大的挑战。但通过合成带有磁性的催化剂很好地解决了这个问题。Zai 等^[44]合成了一种新型的磁性的具有核壳结构的铂纳米颗粒催化剂(见图 19),该催化剂可以从高粘度的反应体系中回收,并在烯丙基聚醚和低含氢硅油的硅氢加成反应中,表现出很高的活性。尽管反应粘度很高,但仍可以回收利用超过 7 次,且催化活性并没有很大的损失。

图 19 Pt/SiO₂/Fe₃O₄ 的合成路径^[44]Figure 19 Synthesis path of Pt/SiO₂/Fe₃O₄^[44]

在此基础上,Zai^[45]继续设计并合成了一种新型的、固体支撑的高活性、可回收性的非均相 Pt 催化剂。超顺磁性 Fe₃O₄-SiO₂ 核壳纳米粒子(NPs)被用作底物。用含有乙烯基的硅烷偶联剂对 SiO₂ 壳进行官能化,可以通过络合使 SiO₂ 表面上的 Pt 稳定。制备出的 Pt 催化剂在烯丙基封端的聚醚与聚甲基氢硅氧烷的硅氢加成反应中表现出高活性,并且可以通过加入磁场回收。该催化剂可重复使用 4 次而没有明显的活性降低。Zhao 等^[46]通过固定在 Fe₃O₄@SiO₂ 上的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)与氯铂酸反应,制备出了 Fe₃O₄@SiO₂-APTES-Pt 催化剂。该催化剂对于烯烃与三乙氧基硅烷的硅氢加成反应具有优异的催化活性。从反应介质中,仅仅通过磁铁就可以回收它,多次重复使用后没有明显的活性与选择性的损失。

另外,Bai 等^[47]合成并表征了含有官能化聚乙二醇与 4-氨基苯甲酸(PEG-AMB)稳定的铂纳米粒子催化剂,并将其应用于硅氢加成反应。研究结果表明,官能化的 PEG 稳定的 Pt 纳米颗粒是非常有效的硅氢加成催化剂,Pt 纳米颗粒可以完全固定在 PEG-AMB 中,至少可以循环使用 9 次,没有明显的催化失活现象发生。Xu 等^[48]将 K₂PtCl₄/Xphos-SO₃Na(氯铂酸钾/2'-二环己基膦基-2,6-二异丙基-4-磺酸根合-1,1'-联苯基水合物钠盐)的聚乙二醇(PEG-400)水溶液应用于催化端烯烃与含氢硅烷的硅氢加成反应。该反应可以在温和的反应条件下进行,并生成功能化 β-(E)-乙烯基硅烷并达到极好的产率,产物可

以通过简单的环己烷萃取得到,该催化剂可循环使用 8 次而不降低活性。

Ciriminna 等^[49]利用甲基三乙氧基硅烷(MTES)的溶胶-凝胶缩聚反应,通过捕获 Pt 纳米粒子获得了可重复利用的催化剂。该催化剂可合成多种有机硅聚合物,避免了常规不稳定且昂贵的催化剂的使用。Rubio-Marqueés 等^[50]利用分子筛 Y 制备了分散良好的 Pt(II)催化剂,并通过路易斯酸来精确控制烯烃和炔烃的硅氢加成反应,能够循环利用高达 104 个催化周期(至少比贵金属氯化物高两个数量级)。Ye 等^[51]制备了一种带有巯基和乙烯基的铂络合物介孔结晶材料(MCM-41)(见图 20),通过苯乙烯与甲基二乙氧基硅烷的硅氢加成反应来评估 MCM-41-(SHPt)-(Vi-Pt)的催化活性。与 MCM-41-Vi-Pt 和 MCM-41-SH-Pt 相比,MCM-41-(SH-Pt)-(Vi-Pt)显示出优异的硅氢加成活性,但三种催化剂的选择性几乎相同。催化剂 MCM-41-(SH-Pt)-(Vi-Pt)可以通过简单的过滤有效地回收,并且连续四个循环,没有显著的催化活性和选择性损失。

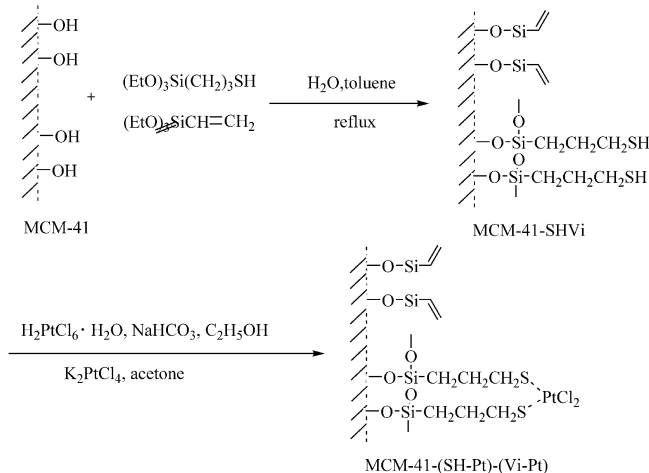


图 20 MCM-41-(SH-Pt)-(Vi-Pt)的合成路径^[51]

Figure 20 Synthesis path of MCM-41-(SH-Pt)-(Vi-Pt)^[51]

Lu 等^[52]制备出了一种含氟铂催化剂 $\text{PtCl}_2[5,5'-bis-(n\text{-C}_{11}\text{F}_{23}\text{CH}_2\text{OCH}_2)-2,2'\text{-bpy}]$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -联二吡啶)来用作硅氢加成反应的可回收催化剂(见图 21)。通过设计在热变形法下回收 F 含量为 0.53 的 Pt 催化剂,该催化剂能够使用 8 次而不损失活性。

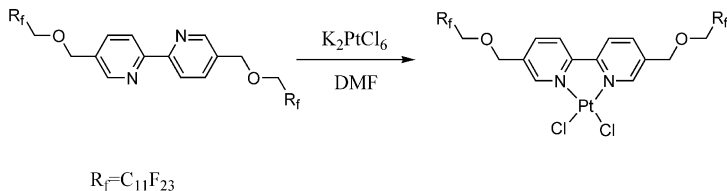


图 21 含氟铂催化剂的合成路径^[52]

Figure 21 Synthesis path of $\text{PtCl}_2[5,5'-bis-(n\text{-C}_{11}\text{F}_{23}\text{CH}_2\text{OCH}_2)-2,2'\text{-bpy}]$ ^[52]

2.1.4 负载型热铂催化剂的研究 为了克服均相铂催化剂的缺点,研究人员着力于开发易于回收利用的非均相铂催化剂。其中负载型铂催化剂的研究最具有工业价值,因此引起了研究人员的广泛注意^[53]。负载型铂催化剂可分为无机载体负载型铂催化剂和高分子负载型铂催化剂^[54]。

其中,无机载体负载型铂催化剂不仅可以避免均相铂催化剂腐蚀反应器、铂回收困难、反应产物选择性差等特点,而且由于其良好的机械强度以及反应介质稳定性从而可用于连续反应^[55]。常用的无机载体分为直接负载载体和间接负载载体,包括炭载体(活性炭^[56,57]、氧化石墨^[58,59]、碳纳米管^[60,61])、二氧化硅^[62,63]、金属氧化物(二氧化钛^[64,65]、氧化镁^[66]、四氧化三铁^[67])、分子筛^[68,69]等直接负载载体以及无机

载体表面修饰的乙烯基、膦基、胺基、腈基、巯基等功能基团的配位络合作用的间接负载载体。

目前,无机载体负载型硅氢加成反应铂催化剂的发展还不太成熟,只能用于简单的烯/炔烃的硅氢加成反应,催化机理也尚待研究。高分子负载型铂催化剂通常是由高分子配位体和金属络合物在高温下络合而成。高分子负载型铂配合物催化剂种类很多,包括了硒醚铂配合物、硫铂配合物、硒杂冠醚铂配合物、螯合型铂配合物、富勒烯及其衍生物铂配合物、烯丙基硅(氧)烷铂配合物等^[53]。

在无机物负载铂催化剂方面,Rao 等^[70]将乙烯基三乙氧基硅烷固定在氧化石墨烯上,制备了一种氧化石墨烯负载的 Karstedt 非均相催化剂(GO-Karstedt)(见图 22)。该催化剂对烯烃的硅氢加成反应表现出良好的活性和可回收性,而且在循环使用过程中没有显著的活性和选择性的损失。

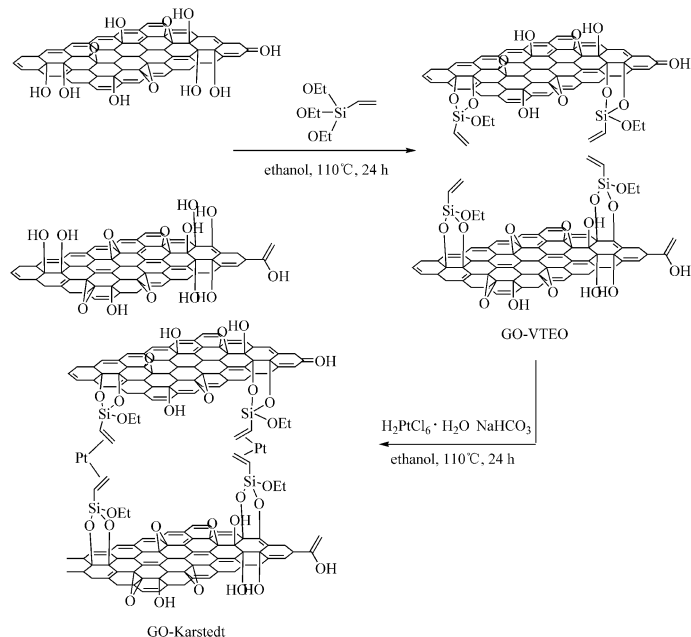


图 22 GO-Karstedt 的结构^[70]

Figure 22 Structure of GO-Karstedt^[70]

Li 等^[71]通过合理设计,原位形成了 $\text{Pt}@\text{G}@\text{Si}$ (G 为石墨烯)纳米催化剂,该催化剂在 α,β -不饱和烯酮的 1,4-硅氢加成中非常有效,使得能够简单地合成各种其它难以取代的甲硅烷基烯醇化合物。

Alonso 等^[72]发现在 70°C 的无溶剂条件下,二氧化钛低负载(0.25 mol%)的铂(主要为 Pt(II))可以有效地催化 1,3-二氢呋喃的硅氢加成反应,该过程被证明具有高度的立体选择性。Zhang 等^[73]利用埃洛石负载的铂(Pt-埃洛石)作为催化剂,催化苯基三烯丙基硅烷与 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷之间的硅氢加成反应,成功制备了新型烯丙基超支化有机硅树脂(AHSR)。与传统均相的 Speier 和 Karstedt 催化剂相比,非均相 Pt-埃洛石催化剂表现出更高的催化活性。Galeandro-Diamant 等^[74]把晶体铂纳米颗粒负载到介孔二氧化硅的壁上,将该催化剂用于烯烃的硅氢加成反应时,表现出很高的活性。更重要的是没有检测到 Pt 的浸出。因为在工业应用中,烯烃硅氢加成反应 Pt 的浸出会导致该非均相反应的失败。Xie 等^[75]通过硅氢加成反应原理,以丙烯醇聚醚(HDE)、七甲基三硅氧烷(MDHM)为原料,在纳米多孔二氧化硅负载铂(Pt/SiO_2)及其壳聚糖改性的($\text{Pt}/\text{CS}-\text{SiO}_2$)催化剂的存在下,成功合成了 3-聚(乙二醇)丙醚-七甲基三硅氧烷。当使用 $\text{Pt}/\text{CS}-\text{SiO}_2$ 作为催化剂时,其产物最高产率为 94%,重复使用 6 次之后,还能保持其原有转化效率的 96%。Yang 等^[76]制备了一种新型玻璃纤维负载的 Pt 络合物催化剂(见图 23),该催化剂对苯乙烯和三乙基硅烷的硅氢加成反应具有很高的活性。

Ishigami 等^[77]制备了一种垂直排列的碳纳米管微反应器用于负载铂纳米颗粒,发现与常规的将金属薄膜或者纳米颗粒直接沉积在通道壁的微反应器相比,该垂直排列的碳纳米管可以显著地增强催化剂

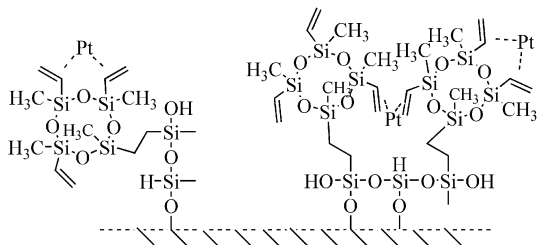


图 23 硅烷改性的玻璃纤维

Figure 23 Scheme of D4 ring supported on the surface of silanized glass fiber

的活性且提高其寿命。

在聚合物负载铂催化剂方面,研究人员也做出了很多努力。Bandari 等^[78]通过开放式易位聚合与自由基聚合将 Pt 纳米颗粒负载聚合物衍生物的孔内,Pt 颗粒通过聚合物主链上的双键进行稳定。该催化剂可成功用于间断或连续条件下的烯烃硅氢加成反应,并且具有高产率和多次回收等优点。而且在所有的情况下,铂浸出率都很低(4 ppm)。Shih 等^[79]利用简便的方法合成制备了一种聚苯胺(PANI)负载的铂纳米颗粒,并通过聚合物表面化学性质控制金属的形态和表面覆盖度。该催化剂对取代芳基炔表现出优异的催化性能。

2.2 铂催化剂光催化硅氢加成的研究进展

目前,大多数有机硅聚合物的固化是通过铂催化剂在常温或者是高温的条件下进行的。近年来,由于紫外光固化技术环保、节能等优点,研究人员开始把目光转向使用紫外光对有机硅树脂进行固化,这就使得催化硅氢加成反应的铂催化剂具有光催化效应。

双(乙酰丙酮)铂(II)[Pt(acac)₂],通常作为硅氢加成反应的热催化剂,但是也有报道研究其光催化性能。图 24 表明,经过紫外光照射后,Pt(acac)₂ 首先形成高活性的均相催化剂,当一端的双齿配体脱落以后,均相催化剂随即转变成活性较低的非均相催化剂——铂胶体^[80~82]。

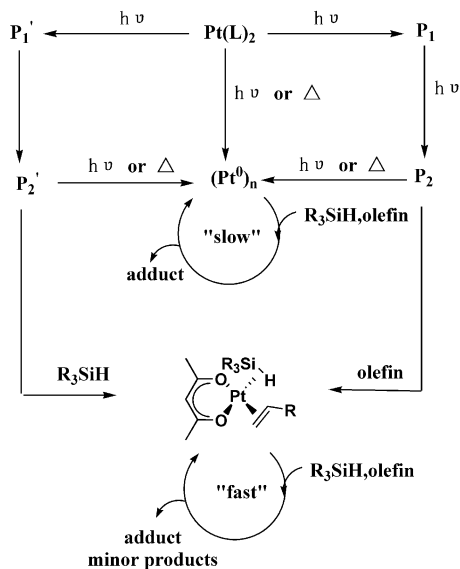


图 24 乙酰丙酮铂的反应机理

L=三苯基膦;P₁P₁'为第一光产物;P₂P₂'为第二光产物^[80]

Figure 24 Pt(acac)₂ reaction mechanism

L=trialkylphosphine; P₁P₁' are first photoproduct; P₂P₂' secondary photoproduct^[80]

Marchi 等^[83]利用 Pt(acac)₂ 分别进行热催化和光催化硅氢加成反应,对两个过程中催化剂的效率以

及后固化过程进行了详细的研究。研究人员发现,铂催化剂的光催化速率比起热催化速率提高了近 30 倍,有效地节约了固化时间并大大降低了能耗。光催化的后固化过程使得在实际应用中,利用 10 min 的紫外光照射加上 30 min 的后固化可以替代 150 °C 高温下长达 150 min 的热固化过程(见图 25)。Sangermano 等^[84]对其后固化过程进行了详细的研究,提出了后固化是由两个阶段的反应组成:(1)催化剂受到光照,形成均相催化剂从而引发底物的表面聚合,产生大量的热;(2)产生的热促使催化剂形成 Pt(0)非均相催化剂,从而进行热固化。



图 25 乙酰丙酮铂光催化硅氢加成反应及暗固化过程

Figure 25 Pt(acac)₂ photocatalytic hydrosilylation and dark curing process

事实上,环戊二烯基铂络合物 CpPt(Me)₃ 被认为是硅氢加成反应中高效的光催化剂^[85],可应用于诸如牙科印记、粘合剂、剥离衬垫、密封剂^[86]以及发光器件(LED)等领域。但是低分子量的 CpPtMe₃ 具有毒性^[87,88],因此需要考虑此类催化剂的应用场合。为了降低此类催化剂的毒性以及提高 CpPtR₃ 在聚硅烷中的溶解性、稳定性及催化活性,可以通过在环戊二烯配体中引入烷基或者硅烷基^[89,90]。此外,为了降低 CpPtMe₃ 及其衍生物的用量,其光催化活性可通过加入自由基光引发剂来提高量子效率^[91]。光引发剂的另一作用是将吸收波长移动到所需的范围内。但是,这些光引发剂通常不溶于聚硅氧烷,因此保证能量有效地从光引发剂传递到铂催化剂是非常关键的一步。为提高 CpPtR₃ 的量子产率,环戊二烯基配体可以被芳基取代(例如萘基、联苯基和蒽基)作为内光引发剂而且能够提高催化剂的储存稳定性^[92]。为了增大改性后铂催化剂与硅烷的溶解度。可通过更换脂肪族配体,制备成为脂肪族的环戊二烯铂催化剂,以增加与聚硅氧烷的溶解度,而不需要额外的光引发剂。Marchi 等^[93]发现在使用引入甲基之后的三甲基(甲基-环戊二烯基)铂(IV)[(Me-Cp)Pt(Me)₃]来进行催化时,通过加入一定量的光敏剂可使催化剂的吸收波长从 380~515 nm 移动到可见光区域,从而提高反应活性,减少能耗。研究人员通过添加抑制剂(炔醇)以及光敏剂(二苯甲酮、苯乙酮)实现了铂催化剂光催化硅氢加成制备有机硅材料的反应。光敏剂主要是通过将辐射能转移到惰性催化剂上,从而生成可用于光催化的活性催化剂^[94]。通常,大多数的可光活化的铂催化剂显示在深紫外区(300 nm 以下)的吸光度最高,有时候出现在近紫外区(300~400 nm)。在可见光范围内(400~800 nm),多数情况下仅获得低的吸光度。但是这些催化剂的活化可以通过辅助性光敏剂将吸收波长转移到所需的范围内。

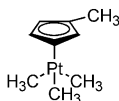


图 26 三甲基(甲基-环戊二烯基)铂的结构^[94]

Figure 26 Structure of the Me-CpPt(Me)₃^[94]

Marchi 等^[95]将(Me-Cp)Pt(Me)₃ 和 Pt(acac)₂ 的光催化性进行了对比。对比结果显示,(Me-Cp)Pt(Me)₃ 比 Pt(acac)₂ 具有更高的催化活性,即便是更低的浓度也能获得交联度更大的有机硅树脂。

除了以上提到的两种最常见的铂光催化剂。研究人员还合成了其它不同配体的催化剂。其中三氮烯及其衍生物的铂络合物同时具有热敏性且光不稳定性,Lippert 等^[96]通过 XeCl⁺ 准分子激光器(398 nm),对 tetrakis(1-phenyl-3-hexyl-triazenido)-platinum(IV)的光解作用进行了研究。研究结果表明:通过不稳定配体的光解作用,tetrakis(1-phenyl-3-hexyl-triazenido)-platinum(IV)产生具有活性的配位不饱和铂催化剂。由于高的反应活化能,含有三氮烯的络合物能够在没有紫外光的情况下储存 6 周,并且能

够在光照的条件下 5 min 之内使底物迅速固化。Fujiki 等^[97]将(COD)PtMe₂(见图 27)作为合成有机硅弹性体浇注料的光催化剂(通过平均波长 370 nm 的紫外光进行固化)。

表 1 不同浓度催化剂的光催化产物产率

Table 1 Different concentrations of the different catalysts after UV irradiation		
编号	不同浓度的催化剂	产率/%
1	500 ppm Pt(acac) ₂	63
2	250 ppm Me-Cp)Pt(Me) ₃	71
3	500 ppm Me-Cp)Pt(Me) ₃	80
4	750 ppm Me-Cp)Pt(Me) ₃	87
5	2000 ppm Me-Cp)Pt(Me) ₃	91

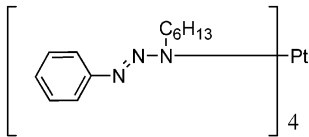


图 27 三氮烯铂络合物的结构^[97]

Figure 27 Structure of the Pt-triazenido complex^[97]

此外,通式为 Pt(PR₃)₂Cl₂ (R= Me, Bu, Ph)的铂络合物、铂(II)-烯络合物(Pt(MeCOD)Cl₂)、铂(II)-亚砷络合物[*cis*-Pt(p-Me-C₆H₄SO)₂R₂ (R= Cl, Br, NO₃, C₂O₄)]也可用于光催化的硅氢加成反应。其中草酸盐配体的铂催化剂表现出最好的催化效率(辐照时间为 1 min,后固化时间为 90 min 后转化率为 100%^[98]。Prignano 等^[99]将 Pt(C₂O₄)L(L=(OMe)₃Si(CH₂)₂Pt₂)负载到二氧化硅上制备出了更加稳定的催化体系,并且可以更容易分离。Mayer 等^[100]对 β-二羰基三甲基铂光催化硅氢加成反应的动力学进行了研究。研究结果表明:催化剂先是通过三重激发态和自由基激发态分解,最终形成铂胶体状态。De Vekki 等^[101]对[Pt(R₂R'X)₂Cl₂] (X= P, R= Me, R'= Ph; X= P, As, Sb, R= R'= Ph 或 Bu)含有不同配体的铂络合物光催化硅氢加成反应进行了研究。根据这些中性配体对催化剂的活性进行了排序,并提出了一个有效的硅氢加成催化机理。

2.3 机械力诱导铂催化剂催化硅氢加成的研究进展

利用机械力来激活潜在催化剂已经成为控制有机合成和聚合过程中催化反应的新方法。Wei 等^[102]研究表明铂-乙炔复合物是有力响应的,机械力所引起的断链可以诱导生成具有催化活性的铂物质,从而引发硅氢加成反应。研究人员进行了各种对照实验,证实了断链和催化反应来源于超声波诱导的铂-乙炔络合物的解离。该项工作有利于可机械力催化的自修复有机硅聚合物材料的开发。Hu 等^[103]使用水/乙腈/正十二烷基胺混合物,通过改进的一锅法,成功地在硅胶上制备出了超微孔胶束模板铂催化剂。该催化剂具有高表面积和窄孔径。研究结果表明:以微波为辐射源,该催化剂对末端烯烃或炔烃的硅氢加成反应具有高活性。超微孔结构有利于硅氢加成反应的区域选择性,其 β-加成物的选择性可达到 99%。而且,可以通过简单的过滤,轻易地回收催化剂并重复使用七次而没有明显的活性和选择性的损失。

3 结论与展望

随着对硅氢加成铂催化剂的研究,人们通过不同的方法对其反应机理有了更为深刻的认识,这将有利于铂催化剂的长足发展并扩大其在工业上的应用。在铂热催化剂方面,通过合成新型的配体、负载体从而制备更为有效的铂催化剂,提高铂催化剂对硅氢加成反应的活性、选择性以及便于多次回收利用。在铂光催化剂方面,铂催化剂的使用量往往是热催化的几十上百倍,降低铂催化剂的使用量、提高铂催化剂光催化硅氢加成反应的活性是研究人员亟待解决的一个重要问题。若能够制备出快速光催化的铂催

化剂来实现硅氢加成反应再结合 3D 打印技术将是一个较有前景的方向;另外,铂催化体系始终存在成本高、毒性大等问题,因此开发具有环保高效催化性能的非贵金属催化体系从而替代现有的贵金属催化体系将是未来的一个重要的发展方向。

参考文献:

- [1] Meister T K, Riener K, Gigler P, Stohrer J, Herrmann W A, Kühn F E. *ACS Catal*, 2016, 6(2): 1274~1284.
- [2] 华修芳, 李川阳, 崔冬梅. *高分子通报*, 2016, 9: 203~226.
- [3] 赵艳, 郭彩红, 武海顺. *化学进展*, 2013, 26(0203): 345~357.
- [4] Sommer L H, Pietrusza E W, Whitmore F C. *J Am Chem Soc*, 1947, 69(1): 188~191.
- [5] Speier J L, Webster J A, Barnes G H. *J Am Chem Soc*, 1957, 79(4): 974~979.
- [6] Chalk A J, Harrod J F. *J Am Chem Soc*, 1965, 87(1): 16~21.
- [7] Lewis L N, Stein J, Gao Y, Colborn R E, Hutchins G. *Platin Met Rev*, 1997, 41(2): 66~75.
- [8] Stein J, Lewis L N, Gao Y, Scott R A. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(15): 3693~3703.
- [9] Nakajima Y, Shimada S. *RSC Adv*, 2015, 5(26): 20603~20616.
- [10] Karstedt B. *USP. C08g,3775452*. 1973-11-27.
- [11] 管雁, 吴清洲, 陈关喜, 冯建跃, 莫卫民. *化学研究*, 2010, 21(2): 100~105.
- [12] Troegel D, Stohrer J. *Coordin Chem Rev*, 2011, 255(13~14): 1440~1459.
- [13] Lewis N. *J Am Chem Soc*, 1986, 108(23): 7228~7231.
- [14] Galeandro-Diamant T, Zanota M L, Sayah R, Veyre L, Nikitine C, de Bellefon C, Marrot S, Meille V, Thieuleux C. *Chem Commun*, 2015, 51(90): 16194~16196.
- [15] Chung D W, Kim T G. *J Ind Engin Chem*, 2007, 13(4): 571~577.
- [16] Lu C, Gu S, Chen W, Qiu H. *Dalton T*, 2010, 39(17): 4198~4204.
- [17] Hu J J, Li F, Hor T S A. *Organometallics*, 2009, 28(4): 1212~1220.
- [18] Troadec T, Prades A, Rodriguez R, Mirgalet R, Baceiredo A, Saffon-Merceron N, Branchadell V, Kato T. *Inorg Chem*, 2016, 55(16): 8234~8240.
- [19] Iimura T, Akasaka N, Iwamoto T. *Organometallics*, 2016, 35(24): 4071~4076.
- [20] McBee J L, Tilley T D. *Organometallics*, 2009, 28(13): 3947~3952.
- [21] Zhang D, Wang J, Chen S, Cheng X, Li T, Zhang J, Zhang A. *Langmuir*, 2012, 28(49): 16772~16781.
- [22] Silbestri G F, Flores J C, de Jesús E. *Organometallics*, 2012, 31(8): 3355~3360.
- [23] Xia Y, Miao Z, Wang F, Yao H, Cui M, Ma Y, Qi Z, Sun Y. *J Org Chem*, 2015, 779: 81~85.
- [24] Chauhan B P, Sarkar A. *Dalton T*, 2017, 46(27): 8709~8715.
- [25] Pascu O, Liautard V, Vaultier M, Pucheault M, Aymonier C. *RSC Adv*, 2014, 4(104): 59953~59960.
- [26] Taori V P, Buchmeiser M R. *T Chem Commun*, 2014, 50(94): 14820~14823.
- [27] Xu J, Chen M, Zheng Z, Cao J, Xu Z, Cui Y, Xu L. *Chemcatchem*, 2017, 9(16): 3111~3116.
- [28] Igarashi M, Kobayashi T, Sato K, Ando W, Matsumoto T, Shimada S, Hara M, Uchida H. *J Org Chem*, 2013, 725: 54~59.
- [29] Ortega-Moreno L, Peloso R, Maya C, Suárez A, Carmona E. *Chem Commun*, 2015, 51(95): 17008~17011.
- [30] Dong C, Yuan Y, Cui Y M, Zheng Z J, Cao J, Xu Z, Xu L W. *Appl Organomet Chem*, 2018, 32(2): e4037.
- [31] Zak P, Bolt M, Kubicki M, Pietraszuk C. *Dalton T*, 2018, 47(6): 1903~1910.
- [32] Dunsford J J, Cavell K J, Kariuki B. *J Org Chem*, 2011, 696(1): 188~194.
- [33] Parker S E, Börgel J, Ritter T. *J Am Cheml Soc*, 2014, 136(13): 4857~4860.
- [34] Adamski A, Kubicki M, Pawlu cP, Grabarkiewicz T, Patroniak V. *Catal Commun*, 2013, 42: 79~83.
- [35] Kowalewska A. *J Org Chem*, 2008, 693(12): 2193~2199.
- [36] Bernhammer J C, Huynh H V. *Organometallics*, 2013, 33(1): 172~180.
- [37] Berthon-Gelloz G, Schumers J M, De Bo G, Markó I E. *J Org Chem*, 2008, 73(11): 4190~4197.
- [38] Meister T K, Kück J W, Riener K, Pöthig A, Herrmann W A, Kühn F E. *J Catal*, 2016, 337: 157~166.
- [39] Ding S, Deng S, Zhang N, Yang L. *Phosphorus, Sulfur*, 2014, 189(6): 803~811.
- [40] Kawasaki Y, Ishikawa Y, Igawa K, Tomooka K. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(51): 20712~20715.
- [41] Meille V, Zanota M L, Da Cruz-Boisson F, Chamignon C, Marrot S. *Silicon*, 2014, 6(4): 247~255.
- [42] Maciejewski H, Szubert K, Fiedorow R, Giszter R, Niemczak M, Pernak J, Klimas W. *Appl Catal A-Gen*, 2013, 451: 168~175.

- [43] Jankowska-Wajda M, Kukawka R, Smiglak M, Maciejewski H. *New J Chem*, 2018, 42(7): 5229~5236.
- [44] Zai H, Zhao Y, Chen S, Wang R, Ge L, Chen C, Li Y. *RSC Adv*, 2016, 6(100): 98520~98527.
- [45] Zai H, Zhao Y, Chen S, Ge L, Chen C, Chen Q, Li Y. *Nano Research*, 2018, 11(5): 2544~2552.
- [46] Zhao J, Gui Y, Liu Y, Wang G, Zhang H, Sun Y, Fang S. *Catal Lett*, 2017, 147(5): 1~6.
- [47] Bai Y, Zhang S, Deng Y, Peng J, Li J, Hu Y, Li X, Lai G. *J Colloid Interf Sci*, 2013, 394: 428~433.
- [48] Xu C, Huang B, Yan T, Cai M. *Green Chem*, 2018, 20: 391~397.
- [49] Ciriminna R, Pandarus V, Gingras G, Béland F, Pagliaro M. *ACS Sustain Chem Eng*, 2013, 1(2): 249~253.
- [50] Rubio-Marqués P, Rivero-Crespo M A, Leyva-Pérez A, Corma A. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(36): 11832~11837.
- [51] Ye Z, Shi H, Shen H. *Phosphorus Sulfur*, 2015, 190(10): 1621~1631.
- [52] Lu N, Chung W C, Chiang H F, Fang Y C, Liu L K. *Tetrahedron*, 2016, 72(51): 8508~8515.
- [53] 黄锁义, 田华, 郝振文, 王麟生. *化工技术与开发*, 2003, 32(6): 83~87.
- [54] 刘国旺. 含氢硅烷的硅氢加成反应及其催化剂负载化研究. 杭州: 浙江大学, 2010.
- [55] 肖建军, 邱祖民, 何维娟, 杜成成, 周伟. *有机化学*, 2016, 36(5): 987~999.
- [56] Chauhan M, Hauck B J, Keller L P, Boudjouk P. *J Orga Chem*, 2002, 645(1~2): 1~13.
- [57] Marciniak B, Maciejewski H, Duczmal W, Fiedorow R, Kityński D. *Appl Organomet Chem*, 2003, 17(2): 127~134.
- [58] Rao F, Deng S, Chen C, Zhang N. *Catal Commun*, 2014, 46: 1~5.
- [59] Deng S J, Zheng Q, Rao F Y, Lin L Z, Zhang N. *Chinese J Inorg Chem*, 2015, 31(6): 1085~1090.
- [60] 戴延凤, 李凤仪, 萧斌. *现代化工*, 2005, 25(5): 31~33.
- [61] 赵建波, 孙雨安, 刘应凡, 陈长福, 谢冰, 郑先君. *日用化学工业*, 2010, 40(6): 427~431.
- [62] Okamoto M, Kiya H, Matsumura A, Suzuki E. *Catal Lett*, 2008, 123(1-2): 72~79.
- [63] Liu G, Huang B, Cai M. *React Funct Polym*, 2007, 67(4): 294~298.
- [64] Alonso F, Buitrago R, Moglie Y, Ruiz-Martínez J, Sepúlveda-Escribano A, Yus M. *J Org Chem*, 2011, 696(1): 368~372.
- [65] Alonso F, Buitrago R, Moglie Y, Sepúlveda-Escribano A, Yus M. *Organometallics*, 2012, 31(6): 2336~2342.
- [66] Ramírez-Oliva E, Hernández A, Martínez-Rosales J M, Aguilar-Elguezabal A, Herrera-Pérez G, Cervantes J. *Arkivoc*, 2006, 126: 136.
- [67] Cano R, Yus M, Ramón D J. *ACS Catal*, 2012, 2(6): 1070~1078.
- [68] 戴延凤, 茹翔, 李凤仪. *化工新型材料*, 2005, 33(12): 57~59.
- [69] 杨虎, 张淑芳, 白赢, 彭家建, 厉嘉云, 来国桥. *杭州师范大学学报(自然科学版)*, 2012, 11(03): 217~221.
- [70] Rao F, Deng S, Chen C, Zhang N. *Catalysis Communications*, 2014, 46: 1~5.
- [71] Li N, Dong X Y, Zhang J L, Yang K F, Zheng Z J, Zhang W Q, Gao Z W, Xu L W. *Rsc Adv*, 2017, 7(80): 50729~50738.
- [72] Alonso F, Buitrago R, Moglie Y, Sepúlveda-Escribano A, Yus M. *Organometallics*, 2012, 31(6): 2336~2342.
- [73] Zhang D, Huo W, Wang J, Li T, Cheng X, Li J, Zhang A. *J Appl Polym Sci*, 2012, 126(5): 1580~1584.
- [74] Galeandro-Diamant T, Sayah R, Zanota M L, Marrot S, Veyre L, Thieuleux C, Meille V. *Chem Commun*, 2017, 53(20): 2962~2965.
- [75] Xie H, Yue H, Zhang W, Hu W, Zhou X, Prinsen P, Luque R. *Catal Commun*, 2018, 104: 118~122.
- [76] Yang H T, Fang Z P, Fu X Y, Tong L F. *Catal Commun*, 2008, 9(6): 1092~1095.
- [77] Ishigami N, Ago H, Motoyama Y, Takasaki M, Shinagawa M, Takahashi K, Ikuta T, Tsuji M. *Chem Commun*, 2007, 16: 1626~1628.
- [78] Bandari R, Buchmeiser M R. *Catal Sci Technol*, 2012, 2(1): 220~226.
- [79] Shih H H, Williams D, Mack N H, Wang H L. *Macromolecules*, 2008, 42(1), 14~16.
- [80] Lewis F D, Salvi G D. *Inorg Chem*, 1995, 34(12): 3182~3189.
- [81] Wang F, Neckers D C. *J Organomet Chem*, 2003, 665(1~2): 1~6.
- [82] Lewis F D, Salvi G D. *Inorg Chem*, 1995, 34: 3182~3189.
- [83] Marchi S, Sangermano M, Ligorio D, Meier P, Kornmann X. *Macromol Mater Eng*, 2016, 301(5): 610~613.
- [84] Sangermano M, Marchi S, Ligorio D, Meier P, Kornmann X. *Macromol Chem Phys*, 2013, 214(8): 943~947.
- [85] Mayer T, Burget D, Mignani G. *Polym Chem*, 1996, 34: 3141~3146.
- [86] Delis J G P, Huggins J, Ötschmann, Veronika. *USP*, C08g, 8658254. 2014-02-25.
- [87] Xue Z, Strouse M J, Shuh D K, Knobler C B, Kaesz H D, Hicks R F, Williams R S. *J Am Chem Soc*, 1989, 111(24): 8779~8784.
- [88] Xue Z, Strouse M J, Shuh D K. *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 8779~8784.

- [89] Oxman J D, Boardman L D. USP, C08g, 5145886. 1992-09-08.
- [90] Jandke M, Brennenstuhl W. USP, C08g, 8314200 B2. 2012-11-20.
- [91] Boardman L D, Oxman J D. EP, C08g, 4916169 A. 1990-04-10.
- [92] Butts M D. EP, 1050539 A2. C08g, 2000-11-08.
- [93] Marchi S, Sangermano M, Meier P, Kornmann X. J Photoch Photobio A; Chem, 2015, 303; 86~90.
- [94] Kashiwagi T, Makikawa S, Sutou T. USP, C08g, 7241823. 2007-07-10.
- [95] Marchi S, Sangermano M, Meier P, Kornmann X. Macromol React Eng, 2015, 9(4):360~365.
- [96] Lippert T, Dauth J, Deubzer B. Radiat Phys Chem, 1996, 47; 889~897.
- [97] Fujiki H, Myoshi K, Muramatsu H. EP, C08g, 0916697 B. 2002-09-04.
- [98] De Vekki D A, Skvortsov N K. Russ J Gen Chem, 2006, 76; 116~121.
- [99] Prignano A L, Trogler W C. J Am Chem Soc, 1987, 109; 3586~3595.
- [100] Mayer T, Burget D, Mignani G. Polym Chem, 1996, 34; 3141~3146.
- [101] De Vekki D A, Skvortsov N K. Russ J Gen Chem, 2004, 74; 197~206.
- [102] Wei K, Gao Z, Liu H, Wu X, Wang F, Xu H. Acs Macro Lett, 2017, 6; 1146~1150.
- [103] Hu W, Xie H Yue H, Prinsen P, Luque R. Catal Commun, 2017, 97(5); 51~55.

Catalytic Activity, Mechanism, Structure of Platinum Catalysts Used for Hydrosilylation

XI Lu^{1,2}, SU Jia-hui^{1,2}, XIANG Hong-ping^{1,2}, LIU Xiao-xuan^{1,2*}

(1. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Functional Soft Condensed Matter, Department of Polymeric Material
and Engineering, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Hydrosilylation catalyzed by transition metal salts (Pt, Rh, Ir, Ru, Fe, etc.) and their complexes is an important reaction in industry. This reaction process is mainly the addition of Si—H bond in silicon compounds to unsaturated bond in organic compounds under certain conditions. Platinum complexes are the most popular catalysts for hydrosilylation, due to the excellent catalytic activity, high conversion and good stereoselectivity. In this paper, the catalytic mechanisms of homogeneous platinum catalysts and heterogeneous platinum catalysts for hydrosilylation are illustrated. The spatial structure, catalytic activity, stability, stereoselectivity and recyclability of thermally-driven platinum catalysts for hydrosilylation over the ten years are reviewed. How to improve and control the stereoselectivity and regenerability of platinum catalysts are also discussed. In addition to thermally-activated platinum catalysts, platinum catalysts which are activated by light or mechanical force are also summarized. Finally, the further development trend of platinum catalysts of hydrosilylation is prospected.

Key words: Hydrosilylation; Platinum catalyst; Thermal catalysis; Photocatalysis; Mechanic catalysis