催化与分离提纯技术

Pd 负载羟基多孔有机聚合物催化硅烷 与醇脱氢偶联反应

王和荣¹, 刘森群¹, 陈家尧¹, 廖兴才¹, 曾 蓉^{2*}, 丁顺民^{1*} (1. 南昌大学 化学化工学院, 江西 南昌 330031; 2. 东华理工大学 化学与材料学院, 江西 南昌 330013)

摘要:甲苯、苯酚和邻苯二酚分别通过 Friedel-Crafts 反应制备了 3 种多孔有机聚合物(POP)载体,通过浸渍 和还原法将 Pd 纳米粒子负载在 POP 载体上,制备了 3 种羟基质量分数不同的 Pd/POP 催化剂。采用 FTIR、XRD、XPS、SEM、TEM 对催化剂的组成、结构和形貌进行了表征,探究了催化剂表面羟基质量分数对 Pd/POP 催化剂催化二甲基苯基硅烷(硅烷)与乙醇脱氢偶联合成二甲基苯基乙氧基硅烷(硅醚)反应的影响。结果表明,Pd/POP 催化剂表现出良好的催化活性,硅烷转化率和硅醚选择性均达到 99%;催化剂表面羟基质量分数越高,与Pd 纳米粒子的相互作用越强,催化剂循环稳定性越好,以邻苯二酚为单体制备的催化剂 Pd/POP-OH-2 循环 7 次后,硅烷转化率和硅醚选择性未明显改变;Pd/POP-OH-2 适用于多种硅烷(苯硅烷、二苯基硅烷、三苯基硅烷)与醇(甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇或正丁醇)的脱氢偶联反应,目标硅醚产率在 34%~99%之间。 关键词:羟基多孔有机聚合物;Pd 纳米催化剂;硅烷;脱氢偶联;硅醚 **中图分类号:** TQ203.2 **文献标识码:**A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 04-0858-07

Pd-supported hydroxyl porous organic polymers for catalysis on dehydrogenation coupling reaction of silanes and alcohols

WANG Herong¹, LIU Senqun¹, CHEN Jiayao¹, LIAO Xingcai¹, ZENG Rong^{2*}, DING Shunmin^{1*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, Jiangxi, China; 2. School of Chemistry and Materials Science, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China)

Abstract: Three types of Pd/POP catalysts with different hydroxyl mass fractions were prepared by loading Pd nanoparticles *via* impregnation and reduction methods onto three porous organic polymer (POP) supports, which were synthesized from simple Friedel-Crafts reaction of toluene, phenol and hydroquinone, respectively, and characterized by FTIR, XRD, XPS, SEM and TEM for analyses on composition, structure and morphology. The effect of surface hydroxyl mass fraction in the Pd/POP catalyst on the dehydrogenation coupling reaction of dimethyl phenyl silane (silane) with ethanol to form dimethyl phenyl ethoxysilane (silane) was evaluated. The results showed that the Pd/POP catalyst exhibited good catalytic activity, silane conversion and silane ether selectivity reached 99%. Higher hydroxyl group mass fraction on the catalyst surface led to stronger interaction with Pd nanoparticles, and better cyclic stability. When Pd/POP-OH-2 catalyst prepared with catechol as monomer was recycled 7 times, the silane conversion and silane (phenylsilane, diphenylsilane, triphenylsilane) and alcohols (methanol, *n*-propanol, isopropanol or *n*-butanol), with the target silane yield ranging from 34% to 99%.

Key words: hydroxyl-functionalized porous organic polymers; palladium nanocatalysts; silanes; dehydrogenation coupling reaction; silyl ethers

收稿日期: 2024-02-18; 定用日期: 2024-04-01; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240146

基金项目:国家自然科学基金项目(22002056、22262022);江西省自然科学基金项目(20232BAB203016、20232BAB203013) 作者简介:王和荣(1997—),男,硕士生,E-mail: 493870471@qq.com。联系人:曾 蓉(1986—),女,讲师,E-mail: zengrong@ecut. edu.cn;丁顺民(1987—),男,副教授,E-mail: sding@ncu.edu.cn。

硅醚是最常用的有机硅单体,在人造橡胶、人 造树脂、建筑、电子、个人护理、医药等领域具有 广泛的应用^[1-4],其还是有机合成实验中重要的醇类 保护试剂^[5-7]。工业上硅醚主要是采用氯硅烷或三氟 甲基磺酸基硅烷通过醇解反应得到的,该法会产生 大量的废酸(盐酸或三氟甲磺酸),从而造成严重的 环境污染问题^[8]。从原子利用和环境友好的发展理 念出发,目前最符合要求的硅醚制备方法是硅烷与 醇脱氢偶联反应,该路径仅有 H₂副产物^[8-17]。

目前, Rh、Ir、Ru、Pd 等高活性贵金属配合 物均相催化剂已应用在催化脱氢偶联制硅醚反应 中[10-12]。上述贵金属均相催化剂虽然符合实际生产 对催化活性的要求,但存在合成步骤繁琐、难以从 反应体系中分离等缺点,增加了产物合成成本,且 金属配合物的金属离子在产物中的残留会严重影响硅 醚品质,进而限制其在特殊领域(个人护理及医药等)的 应用。为了克服以上难题,科学家们将催化硅烷与醇脱氢 偶联反应的关注点转移到贵金属多相催化剂上[13-17]。目 前,多相贵金属催化剂由于贵金属纳米颗粒易在反应 过程中溶出和团聚长大,导致其活性下降,因此,多 相贵金属催化剂难以在重复使用过程中保持高性能。 利用金属-载体相互作用是稳定负载型催化剂上的贵 金属纳米颗粒的重要策略之一,该策略利用载体表面 基团或缺陷与金属之间形成相互作用,从而提高负载 型催化剂的稳定性^[18-19]。因此,载体的选择尤为重要。 多孔有机聚合物具有单体可选择、表面基团结构可设 计等优点,是理想的载体选择^[20-22]。

本文拟分别以甲苯、苯酚、邻苯二酚为单体合成的多孔有机聚合物为载体,采用浸渍、还原法将 其负载 Pd 纳米粒子(Pd NPs),来制备含有不同羟 基数目的负载型 Pd NPs 催化剂,通过改变催化剂所 含羟基数目来调控载体与金属纳米粒子间的相互作 用,探究催化剂载体与金属相互作用对催化剂稳定 性等性能的影响,以期为利用载体与金属之间相互 作用提高负载型催化剂的稳定性研究提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲苯、苯酚、邻苯二酚、二甲氧基甲烷、二氯 乙烷(DCE)、无水氯化铁,分析纯,国药集团化学 试剂有限公司;醋酸钯、二甲基苯基硅烷、苯基硅 烷、二甲基苯基硅烷、三苯基硅烷,分析纯,上海 泰坦科技股份有限公司。

Cary 630 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、 720ES 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)、 GC7890A-MS5975 型气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)、GC7890B 型气相色谱仪(GC),美国 Agilent 公司; DSA100型光学接触角测量仪, 德国 KRÜSS 公司; Regulus81000 型扫描电子显微镜 (SEM)、 JEM-2100Plus 型透射电子显微镜 (TEM), 日本电 子株式会社; K-Alpha+型 X 射线光电子能谱仪 (XPS),美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

1.2 方法

1.2.1 载体的制备

通过 Friedel-Crafts 反应制备含有不同羟基数目的 多孔有机聚合物载体(POP)^[23]。首先,向 50 mL 双 口烧瓶中依次加入 0.184 g(2.0 mmol)甲苯、0.600 g (3.7 mmol)无水三氯化铁和 15 mL DCE,加热至 80 ℃,在回流状态下加入 0.34 mL 二甲氧基甲烷(交 联剂),继续保持回流 20 h;冷却到 30 ℃,用无水甲 醇稀释过滤,固体残留物依次用大量无水甲醇、四氢 呋喃和无水甲醇洗涤、离心;最后,以无水甲醇为溶 剂对残留固体索氏提取 48 h,得到棕色固体、真空干 燥,记为 POP-CH₃,产率 83.7%。

采用上述同样的制备步骤和方法,只需将甲苯 改为 2.0 mmol 苯酚,制备的棕黄色固体粉末记为 POP-OH-1,产率 76.1%;只需将甲苯改为 2.0 mmol 邻苯二酚,制备的黑色固体粉末记为 POP-OH-2, 产率 72.7%。

1.2.2 催化剂的制备

首先,将 0.200 g POP-CH₃ 置于 100 mL 烧杯中, 缓慢加入 40 mL 二氯甲烷,将混合物超声处理 20 min, 使其分散均匀; 然后,搅拌条件下缓慢加入 10 mL 二氯甲烷{溶有 10 mg 醋酸钯[Pd(OAc)₂]},继续搅拌 8 h,旋蒸溶剂,固体于 100 ℃真空干燥箱中干燥 24 h;最后,将干燥后的固体粉末转移至还原炉中, 以 H₂为还原剂,在 200 ℃下还原 2 h,降温后得到 Pd/POP 催化剂,黑色粉末,记为 Pd/POP-CH₃。

采用上述同样步骤,分别以 POP-OH-1 和 POP-OH-2 为载体,制备 Pd/POP 催化剂,分别记为 Pd/POP-OH-1 和 Pd/POP-OH-2。

载体和催化剂制备过程示意图如图1所示。

1.3 结构表征

FTIR 测试:采用溴化钾压片法对载体及催化剂 样品进行 FTIR 测试,波数范围 4000~400 cm⁻¹。XRD 测试:靶材 Cu,管电压 40 V,管电流 30 mA,扫描 范围 10°~90°。水接触角测试:用压片机将样品压成 片后,采用光学接触角测量仪在室温下测试。SEM 测试:样品经超声处理分散在无水乙醇中后滴加到 光滑的硅片上测试,电压 30 kV。TEM 测试:样品 经超声处理分散在无水乙醇中后滴加到超细铜网 上测试,电压 200 V。XPS 测试:在真空条件下, 工作电压 12 kV,灯丝电流 6 mA,激发源为 Al K_α 射线。





1.4 催化活性测试

二甲基苯基硅烷和乙醇催化合成二甲基苯基乙氧基硅烷的反应式如下所示。

向 25 mL 二口烧瓶中加入 10 mg 催化剂 [POP-CH₃、POP-OH-1、POP-OH-2和 Pd/POP-CH₃、 Pd/POP-OH-1、Pd/POP-OH-2(均含 2.0 µmol 的 Pd)] 中的 1 种或不添加催化剂、2 mL 无水乙醇、内标十二 烷(100 µL, 1 mmol)、二甲基苯基硅烷(I, 765 µL, 5 mmol),在 30 ℃、300 r/min 条件下反应一定时间。 取部分反应液过有机滤膜,采用 GC-MS 鉴定产物组 成,根据式(1)~(3)计算二甲基苯基硅烷的转化 率(X,%)、二甲基苯基乙氧基硅烷(Π)的选择 性(S,%)和产率(Y,%):

$$X/\% = [1 - (A_2/B_2)/(A_1/B_1)] \times 100$$
 (1)

$$S/\% = C_1/(C_1 + C_r) \times 100 \tag{2}$$

$$Y/\% = C \times S \times 100 \tag{3}$$

式中: A_1 为初始样品中二甲基苯基硅烷的峰面积; B_1 为初始样品中内标十二烷的峰面积; A_2 为取样时 样品中二甲基苯基硅烷峰面积; B_2 为取样时样品中 内标十二烷峰面积; C_1 为目标硅醚的峰面积; C_x 为 除目标硅醚外其他产物的峰面积之和。

1.5 催化剂循环稳定性测试

向 25 mL 二口烧瓶中加入催化剂〔Pd/POP-CH₃、 Pd/POP-OH-1、Pd/POP-OH-2(含 12.0 µmol 的 Pd)〕 中的一种、12 mL 无水乙醇、内标十二烷(300 µL, 3 mmol)、二甲基苯基硅烷(4.59 mL, 30 mmol), 在 30 ℃、600 r/min 条件下反应 30 min。反应结束 后,过滤出催化剂并用大量无水乙醇洗涤,在真空 干燥箱中于 100 ℃下干燥 24 h 后,催化剂直接投入 下 1 次上述步骤的循环反应。通过 GC-MS 对每一次 循环产物进行分析,GC 定量分析并计算二甲基苯基 硅烷的转化率及相应硅醚的选择性。

1.6 底物拓展实验

将硅烷(5 mmol 苯硅烷或二苯基硅烷,或1 mmol 三苯基硅烷)、1 mmol 正十二烷、2 mL 醇(甲醇、乙 醇、正丙醇、异丙醇或正丁醇)、Pd/POP-OH-2(含 2.0 µmol 的 Pd)加入到 25 mL 二口烧瓶中,在 30 ℃、300 r/min 条件下反应一定时间。采用 GC-MS 对反应 产物进行鉴定,采用 GC 定量分析并计算硅烷的转 化率及相应硅醚的选择性。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 FTIR 分析

图 2 为 3 种载体的 FTIR 谱图。



图 2 POP-CH₃、POP-OH-1 和 POP-OH-2 的 FTIR 谱图 Fig. 2 FTIR spectra of POP-CH₃, POP-OH-1 and POP-OH-2

从图 2 可以看出, 3 种载体存在几个共同特征 峰, 1600 cm⁻¹ 处为亚甲基 C—H 的特征峰, 1380 和 1440 cm⁻¹ 处为苯环 C—C 键的特征峰^[24]。POP-CH₃ 在 2910 cm⁻¹ 处出现了甲基的 C—H 的伸缩振动吸收 峰。而 POP-OH-1 和 POP-OH-2 在 3390 cm⁻¹ 处出现 较宽的 O—H 的特征峰^[25],并且 POP-OH-2 的 O—H 特征峰比 POP-OH-1 更加明显。结果表明, 3 种载 体已成功制备。

2.1.2 有机元素分析

表1为通过有机元素分析方法测定的3种载体

中C、H、O的质量分数。

Table 1	Mass fraction of C, H and O in supports				
裁体	质量分数/%			対其舌島公粉 ∅/	
\$114	С	Н	0	产生坐灰星刀 妖/70	
POP-CH ₃	90.40	7.98	0	0	
POP-OH-1	71.34	4.99	22.80	24.22	
POP-OH-2	62.20	4.43	31.59	33.56	

表1 载体的 C、H、O 质量分数

从表 1 可以看出, POP-CH₃ 主要以 C、H 元素 为主;随着羟基的引入, POP-OH-1 和 POP-OH-2 中的 C、H 质量分数下降, 其中 POP-OH-1 所含的 O 质量分数 22.80%(羟基质量分数 24.22%), 而 POP-OH-2 中的 O 质量分数为 31.59%(羟基质量 分数 33.56%)。结果进一步证明, 3 种载体已成功 制备。

2.1.3 XRD 分析

图 3 为 POP 载体和 Pd/POP 催化剂的 XRD 谱图。



图 3 载体和催化剂的 XRD 谱图 Fig. 3 XRD patterns of supports and catalysts

从图 3 可见,所有载体在 2*θ*=10°~30°处的宽峰 归属于 POP 的不定形结构。而 Pd/POP-CH₃、Pd/POP-OH-1 和 Pd/POP-OH-2 均在 2*θ*=39°处出现了新峰, 其对应 Pd(111)晶面^[26],对比 XRD 标准卡片(JCPDS No. 87-637),表明金属 Pd 成功负载在载体上。 2.1.4 水接触角和乙醇分散性分析

图 4 为 Pd/POP 催化剂的水接触角和乙醇分散 性测试结果。

从图 4a~c 可以看出,随着羟基数目的增加, Pd/POP 催化剂的水接触角显著减小,亲水性增强。 Pd/POP-CH₃的水接触角为 119.0°; Pd/POP-OH-1 的 水接触角为 64.2°; 而 Pd/POP-OH-2 的水接触角为 0°,表现出超亲水性质。结果表明,羟基的引入显 著提升了催化剂表面的亲水性。

从图 4d 可以看出, Pd/POP-CH₃基本沉于瓶底, Pd/POP-OH-1 出现了部分沉底,而 Pd/POP-OH-2 只 有微量沉底。结果表明,随着羟基数目的增加,催 化剂在乙醇中的分散性提高,其中,Pd/POP-OH-2 在乙醇中的分散性最佳。



- 图 4 Pd/POP-CH₃(a)、Pd/POP-OH-1(b)、Pd/POP-OH-2
 (c)的水接触角及其乙醇分散性(d)
- Fig. 4 Water contact angle of Pd/POP-CH₃ (a), Pd/POP-OH-1 (b) and Pd/POP-OH-2 (c), as well as their dispersion in ethanol (d)

2.1.5 SEM 和 TEM 分析

图 5为 Pd/POP 催化剂的 SEM、TEM 图和负载 的 Pd NPs 的粒径分布。

从图 5a、d、g 可以看出, Pd/POP-CH₃ 呈块状 层岩结构, 而含有羟基的 Pd/POP-OH-1 和 Pd/POP-OH-2 为大小不一的光滑球体。从图 5b、e、h 可以 看出, Pd NPs 均匀分散在 POP-CH₃、POP-OH-1 和 POP-OH-2 上, 且没有明显的团聚现象。从图 5c、f、 i 可以看出, Pd/POP-CH₃、 Pd/POP-OH-1 和 Pd/POP-OH-2 上负载的 Pd NPs 粒径分别为(2.73± 0.14)、(2.60±0.10)和(2.34±0.05) nm。POP-OH-1 和 POP-OH-2 中的羟基可能与 Pd 之间存在相互作用, 使 Pd NPs 分散得均匀, 不易团聚。因此, Pd NPs 在 Pd/POP-CH₃ 中的粒径略大于在 Pd/POP-OH-1 和 Pd/POP-OH-2 中, 羟基质量分数最高的 Pd/POP-OH-2 中的 Pd NPs 粒径最小。

2.1.6 XPS 分析

图 6 为 Pd/POP 催化剂的 XPS 谱图。

从图 6a 可见,催化剂中明显存在 C、O 元素, 由于 Pd 的负载量较低,Pd 元素的峰强并不明显。 由图 6b 可见,催化剂中明显存在两种 Pd 物种峰, Pd/POP-CH₃ 的 Pd 物种结合能位于 341.62 和 336.46 eV 处,分别对应 0 价 Pd 物种的 Pd 3*d*_{5/2} 和 Pd 3*d*_{3/2}^[27]。随着羟基的引入,Pd/POP-OH-1 和 Pd/POP-OH-2中的 Pd 3*d*_{5/2}和 Pd 3*d*_{3/2}物种峰逐渐向 低结合能处偏移,这是由于 Pd 与—OH 之间的相互 作用^[28]。

2.2 催化剂性能分析

表 2 为 POP 载体和 Pd/POP 催化剂的催化性能 测试结果。



a、b、c—Pd/POP-CH₃; d、e、f—Pd/POP-OH-1; g、h、i—Pd/POP-OH-2 图 5 Pd/POP 催化剂的 SEM (a、d、g)、TEM 图 (b、e、h)和负载 Pd NPs 的粒径分布 (c、f、i) Fig. 5 SEM images (a, d, g), TEM images (b, e, h) and particle size distribution (c, f, i) of Pd/POP catalysts





后并没有目标产物二甲基苯基乙氧基硅烷的产生, 说明二甲基苯基硅烷与乙醇的脱氢偶联反应是需要 催化剂的。

表 2 二甲基苯基硅烷与乙醇脱氢偶联反应结果 Table 2 Results of catalytic dehydrogenative coupling of dimethylphenylsilane with ethanol

	催化剂	时间/min	X/%	<i>S</i> /%	Y/%			
	无	1440	0	0	0			
	POP-CH ₃	1440	4	99	4			
	POP-OH-1	1440	3	99	3			
	POP-OH-2	1440	5	99	5			
	Pd/POP-CH ₃	8	99	99	99			
	Pd/POP-OH-1	18	99	99	99			
	Pd/POP-OH-2	26	99	99	99			

在3种载体催化作用下,反应1440 min 后,二 甲基苯基乙氧基硅烷产率只有3%~5%。这是因为, 载体的多孔性易于吸附产物,从而引发反应,但缺 少活性位点,导致反应进程十分缓慢。而 Pd/POP 催化剂具有优异的催化活性,特别是 Pd/POP-CH₃, 反应8 min 后,二甲基苯基的转化率为99%,产物 二甲基苯基乙氧基硅烷选择性为99%(即产物二甲 基苯基乙氧基硅烷收率达到 99%);但羟基的引入使 Pd/POP 催化剂活性明显下降,如相同反应条件下, 二甲基苯基的转化率达到 99%,产物二甲基苯基乙 氧基硅烷选择性达到 99%时,Pd/POP-OH-1 需要 18 min,而 Pd/POP-OH-2 需要 26 min。

结合表征结果可以看出, Pd/POP 催化剂表面羟 基的调控能影响催化剂催化硅烷与醇脱氢偶联反应 性能,催化剂所含的羟基数目越少,催化性能越高, 说明疏水疏醇的催化剂更有利于催化硅烷与醇脱氢 偶联反应,这可能与体系中产生的硅醚及 H₂等产物 具有疏水性有关,其可更容易从疏水疏醇的催化剂 中扩散出来,进而加速反应的进程^[29]。另外,根据 催化剂的 XPS 表征结果,随着 POP 载体上羟基数目 的减小,Pd NPs 与载体的相互作用变小,这可能是 其催化活性逐渐降低的另一因素。Pd/POP 催化剂与 现有文献[13-17]报道的催化剂催化活性相比,均属 于活性很高的催化剂。

2.3 循环稳定性分析

图 7 为 3 种 Pd/POP 催化剂的循环稳定性测试结果 及 3 种 Pd/POP 催化剂使用前和循环 7 次后的 XRD 谱图。 循环前后催化剂 Pd 的质量分数见表 3。

从图 7a 可见, Pd/POP-CH₃ 循环 4 次时, 二甲 基苯基乙氧基硅烷的产率从循环 1 次时的 99%降至 81%, 循环 5 次时降至 52%, 循环 7 次时降至 20%, 表明 Pd/POP-CH₃的循环稳定性一般。

Pd/POP-CH₃循环 7 次所负载的 Pd 特征峰更加 尖锐(图 7d),说明 Pd NPs 发生了团聚,且 ICP-OES 测定结果显示,其 Pd 质量分数从新鲜催化剂 2.07% 降至 1.10%。





- 图 7 Pd/POP-CH₃(a)、Pd/POP-OH-1(b)、Pd/POP-OH-2 (c)的循环稳定性及循环前后催化剂的 XRD 谱图 (d)
- Fig. 7 Cycling stability of Pd/POP-CH₃ (a), Pd/POP-OH-1 (b), Pd/POP-OH-2 (c) and XRD patterns of catalysts before and after cycling (d)

从图 7b 可见, Pd/POP-OH-1 具有较好的稳定性, 二甲基苯基乙氧基硅烷的产率从循环 1 次时的 99%降至循环 7 次时的 73%,并且循环 7 次后其 XRD 谱图与最初基本保持一致(图 7d),这主要得益于 Pd NPs 与羟基之间的相互作用。但 ICP-OES 测定结果显示,其 Pd 质量分数从新鲜催化剂的 1.86%降至 1.45%。

从图 7c 可见, Pd/POP-OH-2具有最佳的稳定性, 循环过程中,二甲基苯基乙氧基硅烷的产率稳定保 持在 95%以上,产物选择性保持在 99%以上,并且 循环 7 次后,其 XRD 谱图与最初基本保持一致(图 7d); ICP-OES 测定结果显示,其 Pd 质量分数从新 鲜催化剂的 2.04%降至 2.01%。

综上, Pd/POP-CH₃ 在硅烷与醇脱氢偶联反应中 具有优异的催化活性,但其循环稳定性一般。而含 有羟基的催化剂尽管催化活性稍差,但 Pd NPs 与 载体之间的相互作用使其具有更优异的稳定性。

表 3 循环前后催化剂中 Pd 的质量分数

 Table 3
 Mass fraction of Pd in catalysts before and after cycling

虚化刘	Pd质量分数%			
准化剂	循环前	循环7次		
Pd/POP-CH ₃	2.07	1.10		
Pd/POP-OH-1	1.86	1.45		
Pd/POP-OH-2	2.04	2.01		

2.4 底物普适性分析

表 4 为 Pd/POP-OH-2 催化反应底物拓展实验 结果。

	表 4	Pd/PC	P-OH-2催	化底物的	内音	昏适性	
Table 4	Unive	ersality	of Pd/POP-	OH-2 ca	ata	lyzed su	bstrates
R	$SiH_n + n$	R'OH	Pd/POP-OH-	2 ,	•	C'(D(O)	

			→ 1	$X_{4-n}S1(R$	$(O)_n \top$	nn_2
IV	V			VI		
硅烷	醇	温度/℃	时间/min	X/%	<i>S</i> /%	Y/%
二甲基苯基硅烷	甲醇	30	26	99	99	99
	乙醇	30	26	99	99	99
	正丙醇	30	26	82	81	66
	正丁醇	30	26	64	82	52
	异丙醇	30	26	47	94	44
苯基硅烷	甲醇	60	30	99	83	83
	乙醇	60	30	99	77	77
	正丙醇	60	30	94	71	66
	正丁醇	60	30	95	64	61
	异丙醇	60	30	90	51	46
二苯基硅烷	甲醇	60	30	54	93	50
	乙醇	60	30	47	73	34
三苯基硅烷	甲醇	60	20	45	99	45
	乙醇	60	20	40	99	40

从表 4 可以看出,随着醇碳链的增长或位阻的 增大以及 Si—H 键数目的增加,催化硅醚的生成需 要更高的温度和更长的反应时间,但目标硅醚的产 率可达到 34%~99%,表明 Pd/POP-OH-2 适用于合 成多种硅醚。

3 结论

利用 POP 载体表面羟基与 Pd NPs 之间的相互 作用提升了 Pd/POP 催化剂的稳定性。采用硅烷与 醇脱氢偶联反应考察了 Pd/POP 催化剂的催化活性、 循环稳定性和底物普适性,结论如下:

(1)随着 POP 载体上羟基质量分数的增加, Pd/POP 催化剂的稳定性逐渐提高,Pd/POP-OH-2 具 有最好的稳定性,循环使用 7 次后,其 Pd NPs 的晶 粒尺寸保持不变,Pd 质量分数从新鲜催化剂的 2.04%降至 2.01%。Pd/POP-OH-2 催化二甲基苯基硅 烷与乙醇合成二甲基苯基乙氧基硅烷反应,催化剂 循环使用 7 次后,二甲基苯基硅烷的转化率仍能保 持在 95%以上,产物选择性保持在 99%以上。

(2)催化剂的亲水性和在体系中的分散性也会 影响催化剂的活性。

(3) Pd/POP-OH-2 适用于多种硅烷与醇的脱氢 偶联反应,但其催化活性随着反应物空间位阻的增 大而减小。未来的工作可通过优化催化剂上活性位 点的空间位阻来进一步提升催化剂的活性。

参考文献:

- FU J L (傅积赉). Organic silicon industry and its development in China[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2016.
- [2] KAMINO B A, BENDER T P. The use of siloxanes, silsesquioxanes, and silicones in organic semiconducting materials[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(12): 5119-5130.
- [3] SINGH G, SHILPY, SINGH A, *et al.* Design, synthesis, drug-likeness and in silico prediction of polycyclic aromatic Schiff base tethered organosilatranes[J]. Silicon, 2022, 15(2): 867-873.
- [4] YU D F (于丹凤), HUANG J S (黄佳胜), WU J Z (伍家忠), et al. Preparation and wear resistance property of double crosslinked waterproofing agent based on long chain alkane and organicsilicone [J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(3): 600-607.
- [5] CROUCH R D. Recent advances in silv] protection of alcohols[J]. Synthetic Communications, 2013, 43(17): 2265-2279.
- [6] SCHUPPE A W, NEWHOUSE T R. Assembly of the limonoid architecture by a divergent approach: Total synthesis of (+/-)-andirolide N via (+/-)-8α-hydroxycarapin[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(2): 631-634.
- [7] ASHRAF M A, LIU Z L, LI C, et al. Recent advances in catalytic silulation of hydroxyl-bearing compounds: A green technique for protection of alcohols using Si—O bond formations[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2021, 35(3): 1-24.
- [8] KRÜGER A, ALBRECHT M. Rhodium carbene complexes as versatile catalyst precursors for Si—H bond activation[J]. Chemistry-A European Journal, 2012, 18(2): 652-658.
- [9] PORCAR R, MOLLAR-CUNI A, VENTURA-ESPINOSA D, et al. A simple, safe and robust system for hydrogenation "without high-pressure gases" under batch and flow conditions using a liquid organic hydrogen carrier[J]. Green Chemistry, 2022, 24(5): 2036- 2043.
- [10] GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ R, CROCHET P, CADIERNO V. Half-sandwich ruthenium(II) complexes with tethered arenephosphinite ligands: Synthesis, structure and application in catalytic cross dehydrogenative coupling reactions of silanes and alcohols[J]. Dalton Transactions, 2020, 49(1): 210-222.
- [11] GUTSULYAK D V, VYBOISHCHIKOV S F, NIKONOV G I. Cationic silane σ -complexes of ruthenium with relevance to catalysis [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(17): 5950-5951.
- [12] KAŹMIERCZAK J, KUCIŃSKI K, LEWANDOWSKI D, et al. Ru-catalyzed dehydrogenative silylation of POSS-silanols with hydrosilanes: Its introduction to one-pot synthesis[J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(2): 1201-1207.
- [13] RAFFA P, EVANGELISTI C, VITULLI G, et al. First examples of gold nanoparticles catalyzed silane alcoholysis and silylative pinacol coupling of carbonyl compounds[J]. Tetrahedron Letters, 2008, 49(20): 3221-3224.
- [14] SORRIBES I, VENTURA-ESPINOSA D, ASSIS M, et al. Unraveling a biomass-derived multiphase catalyst for the dehydrogenative coupling of silanes with alcohols under aerobic conditions[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(7): 2912-2928.
- [15] LIUS Q, SHIS L, DING S M, et al. Imidazole functionalized porous organic polymer stabilizing palladium nanoparticles for the enhanced catalytic dehydrogenative coupling of silanes with alcohols[J]. ChemistrySelect, 2022, 7(40): 1-6.
- [16] WU S H, SU T T, LIU S Q, et al. Charge modified porous organic polymer stabilized ultrasmall platinum nanoparticles for the catalytic dehydrogenative coupling of silanes with alcohols[J]. Catalysis Letters, 2021, 152(6): 1711-1718.
- [17] LI L Y, LI Z X, YANG W J, et al. Integration of Pd nanoparticles with engineered pore walls in MOFs for enhanced catalysis[J]. Chem, 2021, 7(3): 686-698.
- [18] LI S Z, WANG T Y, LI Q. Tuning metal-support interaction of Pt-based electrocatalysts for hydrogen energy conversion[J]. Science China Chemistry, 2023, 66(12): 3398-3414.
- [19] CUI K C (崔坤成), LI H K (李泓锟), LEI Y (雷阳), et al. Highly dispersed Pd/Ni-A-CA nanocatalyst for catalytichydrogenation of quinoline[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(6): 1332-1339.
- [20] ZHANG Y, RIDUAN S N. Functional porous organic polymers for heterogeneous catalysis[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(6): 2083-2094.

(下转第917页)