

Pd/N-C 催化剂的制备及其催化脱氢偶联反应

曾 蓉¹, 钟燚超¹, 张慧颖¹, 那 兵¹, 王和荣², 丁顺民^{2*}

(1. 东华理工大学 化学与材料学院, 江西省聚合物微纳制造与器件重点实验室, 江西 南昌 330013;
2. 南昌大学 化学化工学院, 环境与能源催化江西省重点实验室, 江西 南昌 330031)

摘要: 以葡萄糖为碳源、硫脲为氮源, 合成了氮掺杂碳载体 (N-C), 利用掺杂的氮原子作为作用位点与贵金属钯纳米粒子 (Pd NPs) 相互作用, 得到了负载 Pd 纳米粒子的 N-C (Pd/N-C) 催化剂, 将其用于硅烷与醇的脱氢偶联反应, 并推测了其催化硅烷和醇脱氢偶联反应的可能机理。采用 XRD、XPS、SEM、TEM、ICP-OES 和 GC-MS 对催化剂进行了结构和性能表征。结果表明, 负载在载体上的 Pd NPs 分散均匀, 粒径大小为 (4.87 ± 1.10) nm; Pd/N-C 中的 N 与 Pd NPs 相互作用能有效分散并稳定 Pd NPs。与 Pd/C 催化剂相比, Pd/N-C 催化剂具有良好的催化效果, N-C 载体对 Pd 催化剂的催化性能具有显著的促进作用, 在 Pd/N-C 催化二苯基硅烷与甲醇的脱氢偶联反应 1 h 的条件下, 二苯基硅烷转化率和二苯基二甲氧基硅烷的选择性均可达到 99% 以上, 催化剂循环使用 6 次后二苯基硅烷转化率仍达 92% 以上, 二苯基二甲氧基硅烷选择性达到 99% 以上; 此外, Pd/N-C 催化剂还具有优异的底物普适性。

关键词: 氮掺杂碳; 负载钯催化剂; 脱氢偶联反应; 硅烷; 醇; 催化技术

中图分类号: TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 09-2022-07

Preparation of Pd/N-C catalyst and its catalytic dehydrogenation coupling reaction

ZENG Rong¹, ZHONG Yichao¹, ZHANG Huiying¹, NA Bing¹,
WANG Herong², DING Shunmin^{2*}

(1. Jiangxi Province Key Laboratory of Polymer Micro/Nano Manufacturing and Devices, School of Materials and Chemistry Science, East China University of Science and Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China; 2. Key Laboratory of Jiangxi Province for Environment and Energy Catalysis, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, Jiangxi, China)

Abstract: Nitrogen-doped carbon carrier (N-C) was synthesized using glucose as carbon source and thiourea as nitrogen source, of which the doped nitrogen atom interacted with palladium nanoparticles (Pd NPs) to obtain Pd/N-C catalyst. The Pd/N-C catalyst, characterized by XRD, XPS, SEM, TEM, ICP-OES, and GC-MS, was used in the dehydrogenation coupling reaction of silanes and alcohols, and the underlying mechanism was speculated. The results indicated that the Pd NPs, with a particle size of (4.87 ± 1.10) nm, were uniformly dispersed on the carrier. The interaction between N in the N-C carrier and Pd NPs effectively dispersed and stabilized the Pd NPs. Compared with Pd/C catalyst, Pd/N-C catalyst displayed better catalytic performance, with N-C carrier exhibiting significant promotional effect on the catalytic performance of Pd catalyst. The Pd/N-C catalyst achieved a diphenylsilane conversion and diphenyldimethoxysilane selectivity of over 99% after 1 h for the dehydrogenative coupling reaction of diphenylsilane with methanol. The catalyst retained a conversion rate of over 92% after six cycles, and the final product, diphenyldimethoxysilane,

收稿日期: 2024-09-24; 定用日期: 2024-11-08; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240729

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-面上项目 (20232BAB203013, 20232BAB203016); 江西省教育厅科学技术研究项目 (GJJ210707); 江西省聚合物微纳制造与器件重点实验室开放基金项目 (PMND202110); 东华理工大学博士科研启动基金项目 (DHBK2019113)

作者简介: 曾 蓉 (1986—), 女, 博士, E-mail: zengrong@ecut.edu.cn。联系人: 丁顺民 (1987—), 男, 副教授, E-mail: dsding@ncu.edu.cn。

achieved a selectivity of over 99%. In addition, Pd/N-C catalyst showed substrate versatility.

Key words: nitrogen-doped carbon; supported palladium catalysts; dehydrogenation coupling reaction; silanes; alcohols; catalysis technology

硅醚是一类常见的化工产品, 广泛应用于橡胶工业、电子器件、医疗器械等方面^[1-4]。它不仅可以合成聚硅氧烷, 成为硅橡胶、硅油等有机硅产品的中间体^[5-6], 还可以作为羟基保护剂, 在醇硅烷化过程中进行羟基的保护, 反应完成后进行再生^[7-8]。传统合成硅醚的方法是以卤硅烷为原料通过醇解反应制备^[9-10], 如二苯基氯硅烷通过和醇反应生成二苯基烷氧基硅烷^[11-12], 但该方法会产生大量的酸水以及废盐, 其处理过程增加了生产成本, 造成了环境污染。

为契合环境友好型、原子经济型绿色化学理念, 硅烷与醇催化脱氢偶联制备硅醚成为当前研究热点^[9]。应用于该反应的均相催化剂(如贵金属配合物)一般具有较高的催化活性^[13-15], 但催化剂分离困难, 难以循环使用, 且催化过程中硅烷易自聚; 而多相催化剂具有易于分离的优点。负载型贵金属纳米催化剂无疑是较佳的选择, 由于载体的分散作用提高了贵金属的原子利用率, 使其金属颗粒尺寸变小, 暴露的活性位点相应增加, 从而具备优异的脱氢偶联催化性能, 但贵金属纳米粒子容易团聚, 且金属颗粒易于从载体上脱落, 影响其活性及循环稳定性^[16-19]。

本课题组前期的研究工作表明, 通过调控载体的成分和结构可以增加催化剂的催化活性、稳定性以及循环使用寿命^[19-21]。其中, 杂原子(如氮原子等)掺杂载体, 能在载体中引入配位位点。利用配位位点与金属纳米粒子的相互作用, 稳定金属纳米粒子, 同时配位原子的存在会改变贵金属粒子的电子结构, 从而改善相应的催化性能。前期工作中, 利用咪唑功能化碱性多孔有机聚合物(POPs)作为载体, POPs上裸露的N原子能配位锚定Pd纳米粒子, 起到分散Pd NPs、提高催化剂活性和稳定性的作用, 且碱性的氮位点能够有效活化醇羟基的—O—H键, 但POPs催化剂骨架会部分溶解或发生溶胀^[21]。

碳材料作为稳定的载体, 负载金属纳米粒子后制备的Pd/C、Pt/C等催化剂已被广泛应用。本文以葡萄糖和硫脲为原料, 经高温焙烧法制备氮掺杂碳载体(N-C), 然后利用N-C载体上的N通过配位作用负载Pd纳米粒子, 制备了负载Pd纳米粒子的氮掺杂碳(Pd/N-C)催化剂, 并用于硅烷与醇的脱氢偶联反应。通过催化剂中N元素促进Pd纳米粒子在载体中的固定和均匀分散, 并且利用N的碱性活化反应底物中的醇, 以期该催化剂能获得良好的催

化稳定性和活性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硫脲、乙酸钯、二苯基硅烷、二甲基苯基硅烷、苯硅烷、十二烷, AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 葡萄糖、硼氢化钠, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 丙酮、无水甲醇、正丁醇、无水乙醇、异丙醇, AR, 西陇科学股份有限公司; 氩气、氮气(体积分数99.999%), 江竹特种气体有限公司; 去离子水, 自制。

Nova Nano SEM-450 场发射扫描电子显微镜, 美国FEI公司; MSK-SFM-1 球磨机, 合肥科晶材料有限公司; GC7890B-MS5977 气相色谱-质谱联用仪、Agilent 720ES(OES)电感耦合等离子体发射光谱仪, 美国Agilent科技有限公司; Bruker D8 Advance X射线衍射仪(XRD), 德国Bruker公司; Thermo Scientific K-Alpha X射线光电子能谱仪(XPS), 美国Thermo Fisher科技公司; JEM-2100 透射电子显微镜, 日本JEOL。

1.2 方法

1.2.1 氮掺杂碳载体的制备

将5 g(27.8 mmol)葡萄糖和2 g(26.3 mmol)硫脲溶解于10 mL去离子水中, 经-50 °C冷冻干燥24 h, 得到混合均匀的葡萄糖和硫脲的混合物。将上述混合物放入管式炉中, 在氩气氛围下, 以10 °C/min的升温速率从室温升至550 °C, 保温1 h, 自然降温至室温后取出, 并使用球磨机以30 Hz/s球磨20 min, 将上述材料磨成粉末, 得到氮掺杂碳(N-C)载体。采用上述相同的制备方法, 原料只加入葡萄糖, 不加硫脲, 制成的载体标记为无氮掺杂碳(C)载体。

1.2.2 负载Pd催化剂的制备

首先, 将250 mg碳载体加入10 mL去离子水中超声(2.40 kHz)分散10 min后, 在5 °C冰水浴下搅拌得到碳载体悬浮液, 待用。将10.5 mg(0.047 mmol)乙酸钯溶于5 mL丙酮中, 得黄色溶液, 并保持在5 °C左右, 待用。然后, 在5 °C冰水浴中, 将上述乙酸钯溶液缓慢地滴加到载体悬浮液中, 搅拌反应5 h; 接着, 将5 mL质量浓度为0.02 g/mL(2.6 mmol)的硼氢化钠溶液缓慢滴加入上述混合溶液中, 并搅拌反应2 h。将反应后的溶液

进行过滤、水洗、经-50℃冷冻干燥 24 h, 最后得到黑色粉末, 即为多相负载催化剂。以 N-C 或 C 为载体制成的催化剂分别标记为 Pd/N-C 或 Pd/C 催化剂。

1.3 结构表征与性能测试

SEM 测试: 样品表面喷金, 电子束加速电压 10 kV, 工作距离 4.6 mm。TEM 测试: 200 kV 加速电压下测试。XRD 测试: 将粉末状样品放入 X 射线衍射仪中进行分析, $2\theta=5^\circ\sim 80^\circ$, 扫速为 $5^\circ/\text{min}$ 。XPS 测试: 激发源为 Al K α 射线 ($h\nu=1486.6\text{ eV}$), 光斑大小为 400 μm , 工作电压 12 kV, 灯丝电流 6 mA; 全谱扫描通能为 150 eV, 步长 1 eV; 窄谱扫描通能为 50 eV, 步长 0.1 eV。ICP-OES 测试: 定容体积为 10 mL, 稀释倍数为 20。

活性测试: 在氮气保护下, 在 5 mL 装有回流反应装置的反应瓶中, 以 1.25 mmol 二苯基硅烷和 2 mL 甲醇的脱氢偶联反应为模型反应, 在 5 mg 催化剂或载体、60℃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, 以十二烷为内标, 通过 GC 定量分析取样时间点硅烷和硅醚, 根据公式 (1)~(3) 计算二甲基苯基硅烷的转化率、二甲基苯基乙氧基硅烷的选择性和产率。

$$\text{转化率}/\%=[1-(A_2/B_2)/(A_1/B_1)]\times 100 \quad (1)$$

$$\text{选择性}/\%=C_1/(C_1+C_x)\times 100 \quad (2)$$

$$\text{产率}/\%=\text{转化率}\times\text{选择性}\times 100 \quad (3)$$

式中: A_1 为初始样品中二甲基苯基硅烷的峰面积; B_1 为初始样品中十二烷内标的峰面积; A_2 为取样时样品的二甲基苯基硅烷峰面积; B_2 为取样时样品的十二烷内标峰面积; 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。

催化剂循环使用性能测试: 按上述实验步骤, 在 50 mL 装有回流反应装置的反应瓶中, 加入 10 mmol 二苯基硅烷、16 mL 甲醇以及 40 mg Pd/N-C 催化剂, 在 60℃下反应 6 h, 然后对催化剂进行过滤、用无水乙醇洗涤 3 次并在 60℃下真空干燥 12 h, 直接用作下一次反应的催化剂, 考察其循环使用的稳定性。

底物拓展实验: 选择不同的硅烷 (二苯基硅烷、二甲基苯基硅烷和苯硅烷) 和醇 (甲醇、乙醇、正丁醇和异丙醇) 进行底物拓展测试, 探究催化剂的普适性。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为样品的 SEM 表征结果。由图 1a 可知, N-C 载体呈块状形貌特征。Pd/N-C 催化剂的形貌 (图 1b) 与 N-C 载体相似, 呈块状形貌, 说明 Pd 纳米粒子的负载并不会大幅改变催化剂的形貌。Pd/N-C 的 EDS mapping 图表明 (图 1c~f), 催化剂表面均

匀地分散着 C、O、N、Pd 元素, 证明催化剂中氮的掺杂和 Pd 负载均成功。

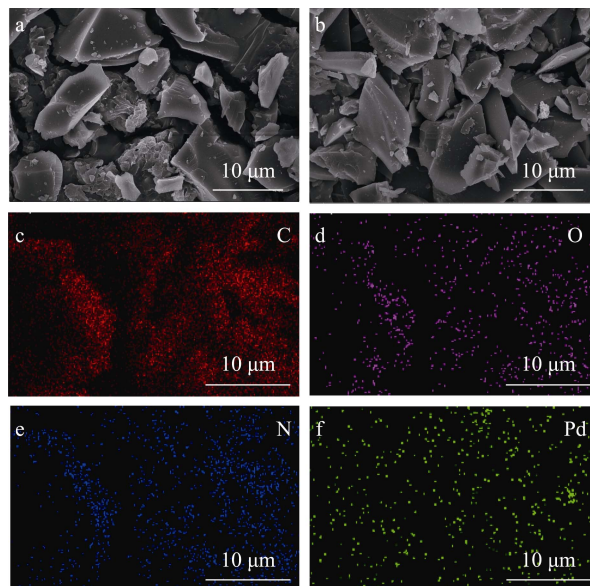
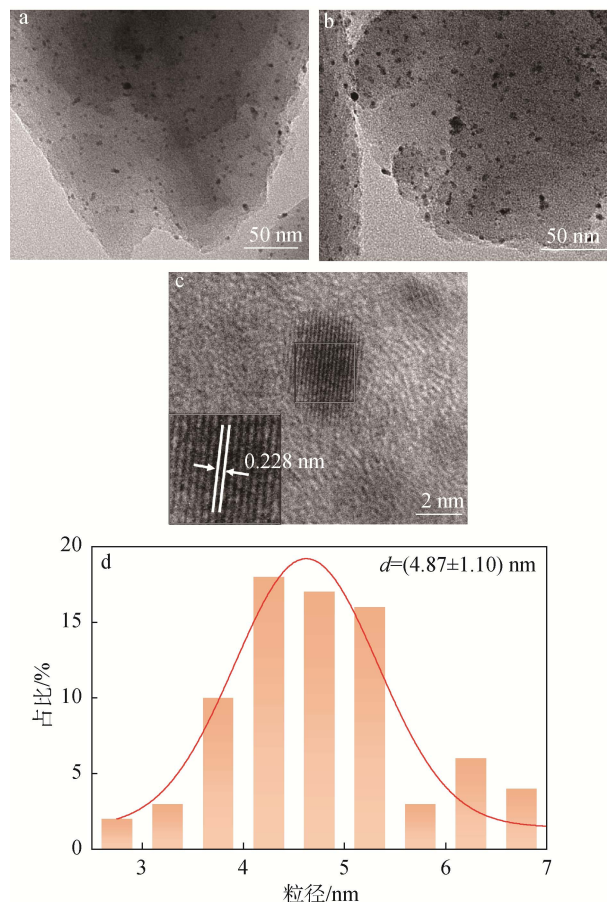


图 1 N-C 载体 (a) 和 Pd/N-C 催化剂 (b) 的 SEM 图及 Pd/N-C 催化剂的 EDS mapping 图

Fig. 1 SEM images of N-C carrier (a) and Pd/N-C catalyst (b); EDS mapping images of Pd/N-C catalyst

2.2 TEM 分析

通过 TEM 进一步测定了 Pd/N-C 催化剂的形貌结构, 结果见图 2。



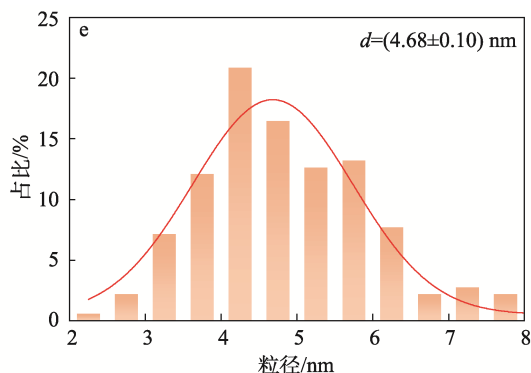


图2 Pd/N-C(a)及Pd/C(b)催化剂的TEM图和Pd/N-C的HRTEM图(c); Pd/N-C(d)及Pd/C(e)催化剂上的Pd纳米颗粒的粒径分布图

Fig. 2 TEM images of Pd/N-C (a) and Pd/C (b) catalysts and HRTEM image of Pd/N-C (c); Particle size distribution diagrams of Pd nanoparticles in Pd/N-C (d) and Pd/C (e) catalysts

由图2a可知, Pd NPs在载体上的分布较为均匀, 无明显团聚。从高分辨晶格图(图2c)中看出, 金属晶格条纹的间距为0.228 nm, 归属于Pd(111)晶面。由Pd/N-C的TEM图统计的Pd NPs粒径分布图(图2d)可知, 催化剂中Pd NPs的粒径为 (4.87 ± 1.10) nm, 粒径较小且较为集中。如图2b、e所示, Pd/C催化剂上Pd NPs的分布也较为均匀, 颗粒尺寸与Pd/N-C差别不大, 平均粒径为 (4.68 ± 0.10) nm, 表明两者活性差异不在Pd的颗粒尺寸上。

2.3 XRD 分析

通过X射线衍射技术对制备的样品进行结构分析和确认, 结果如图3所示。由图3可知, C载体、N-C载体、Pd/C和Pd/N-C样品在 $2\theta=26^\circ$ 处峰归属于无定形碳, 而 $2\theta=39^\circ$ 处峰归属于金属Pd(111)晶面的衍射峰(Pd标准卡: PDF#87-0637), 表明Pd NPs成功负载在载体上^[22-23]。催化剂的ICP测试结果见表1。由表1可知, Pd/C和Pd/N-C催化剂中Pd的负载量(质量分数)分别为0.98%和0.96%, 也说明Pd被成功负载。

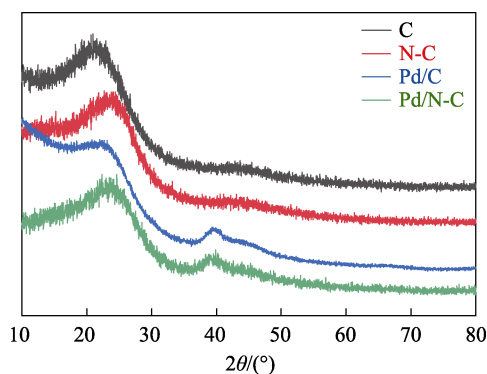


图3 C、N-C、Pd/C及Pd/N-C样品的XRD谱图

Fig. 3 XRD patterns of C, N-C, Pd/C and Pd/N-C samples

表1 样品组成测试结果

Table 1 Results of sample composition analysis

催化剂	C含量/ % ^①	N含量/ % ^①	O含量/ % ^①	Pd含量/ % ^①	S含量/ % ^①	Pd含量/ % ^②
C	71.38	0.36	27.91	0	0.35	0
N-C	69.97	6.45	23.34	0	0.24	0
Pd/C	69.27	0.32	27.68	2.42	0.31	0.98
Pd/N-C	70.71	4.79	21.93	2.37	0.20	0.96

①通过XPS测试的原子个数百分数; ②通过ICP测试的元素质量分数。

2.4 XPS 分析

通过XPS对样品C、N-C、Pd/C和Pd/N-C的表面原子间的相互作用进行探究, 结果见图4a及表1。

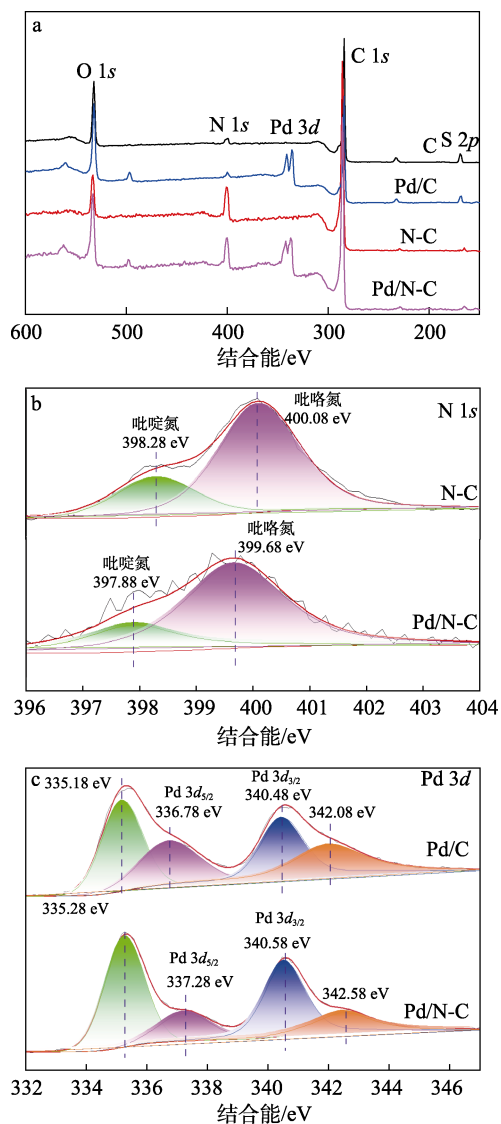


图4 C、N-C、Pd/C及Pd/N-C的XPS全谱(a); N-C和Pd/N-C的N 1s高分辨XPS谱图(b); N-C和Pd/N-C的Pd 3d高分辨XPS谱图(c)

Fig. 4 XPS full spectra of C, N-C, Pd/C and Pd/N-C (a); High-resolution N 1s XPS spectra of N-C and Pd/N-C (b); High-resolution Pd 3d XPS spectra of N-C and Pd/N-C (c)

由图 4a 及表 1 可知, C 载体及 Pd/C 上 N 元素含量仅分别为 0.36% 和 0.32%; 而 N-C 载体及 Pd/N-C 催化剂在结合能约为 400 eV 出现了明显的 N 1s 的峰, 其含量分别为 6.45% 和 4.79%, 证明了 N 的掺杂, 并且对比掺杂前后 S 2p, S 含量明显降低, 但含量均 < 0.35%, 表明 S 并未掺杂到载体中。N-C 和 Pd/C-N 中 N 元素的高分辨 N 1s 能谱, 由图 4b 可知, N-C 和 Pd/N-C 中的 N 均有吡啶氮和吡咯氮的化学态。其中, 吡啶氮含量要比吡咯氮少。N-C 中吡咯氮和吡啶氮的结合能分别为 400.08 和 398.28 eV, 而在 Pd/N-C 中分别向着低结合能位移至 399.68 和 397.88 eV。这种结合能偏移的现象表明, 催化剂 Pd/N-C 中的 N 与 Pd 之间存在一定的相互作用^[21]。Pd/C 和 Pd/N-C 中 Pd 元素高分辨的 Pd 3d XPS 能谱见图 4c。由图 4c 可知, 无论是 Pd/C 还是 Pd/N-C, Pd 大部分是 0 价 (Pd 3d_{3/2} 在结合能 340.48 eV vs. 结合能 340.58 eV 及 Pd 3d_{5/2} 在结合能 335.18 eV vs. 结合能 335.28 eV), 其结合能仅向高结合能位移了 0.1 eV。而 Pd²⁺ 的结合能 (Pd 3d_{3/2} 在结合能 342.08 eV vs. 结合能 342.58 eV 及 Pd 3d_{5/2} 在结合能 336.78 eV vs. 结合能 337.28 eV) 向高结合能位移了 0.5 eV。这种结合能的位移现象是由于 Pd NPs 和 N 原子之间的相互作用引起的^[21-23]。

2.5 催化性能评价

以二苯基硅烷 (1.25 mmol, 原料 I) 与甲醇 (2 mL) 在 60 °C 下进行催化脱氢偶联反应为模型反应, 反应式如下所示。催化剂的催化性能结果列于表 2。

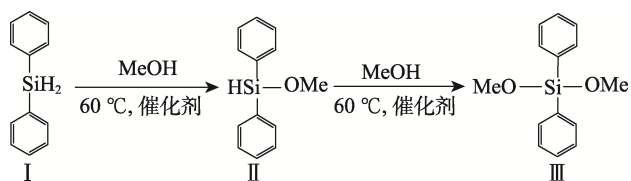


表 2 二苯基硅烷与甲醇在不同催化剂下的脱氢偶联反应
Table 2 Dehydrogenation coupling reaction of diphenylsilane and methanol on different catalysts

序号	催化剂	时间/ min	硅烷转 化率/%	II 选择 性/%	III 选择 性/%
1	无	1440	0	0	0
2	C	1440	0	0	0
3	N-C	1440	2	>99	0
4	Pd/C	40	41	90	10
5	Pd/C	60	64	82	18
6	Pd/N-C	40	>99	79	21
7	Pd/N-C	60	>99	0	>99

由表 2 可知, 在无催化剂和 C 载体作用下, 脱氢偶联反应 1440 min, 硅烷转化率为 0, 无任何产物生成 (序号 1~2); 而在 N-C 载体作用下, 脱氢偶

联反应 1440 min 后, 反应转化率也只有 2%, 产物主要为产物 II (二苯基甲氧基硅烷, 序号 3), 说明 N-C 载体对反应底物有一定的活化作用, 与文献报道的碱性位点能活化醇 O—H, 进而催化该反应一致^[21]; 仅使用 Pd/C 为催化剂, 反应 40 和 60 min 后, 硅烷转化率仅为 41% 和 64%, 且生成的产物中大部分为产物 II, 仅有少量的产物 III (二苯基二甲氧基硅烷, 序号 4~5) 生成; 而 Pd/N-C 催化反应 40 min 后, 硅烷转化率可达到 99% 以上 (序号 6), 且催化反应 60 min 后, 生成目标产物 III 的选择性和硅烷转化率均 > 99% (序号 7)。上述结果表明, N-C 载体有助于提升 Pd 催化剂的催化活性^[19]。同时, 也说明二苯基硅烷中—Si—H 并不是同时反应的。由于位阻效应, 产物 II 催化生成最终产物 III 的反应过程比较慢, 反应会优先将原料 I 完全生成中间产物 II 后, 再将中间产物 II 转化成最终产物 III。

为进一步验证上述结论, 考察了在 Pd/N-C 催化剂作用下, 脱氢偶联反应中二苯基硅烷的转化率和产物 III 的选择性随时间的变化, 结果见图 5。

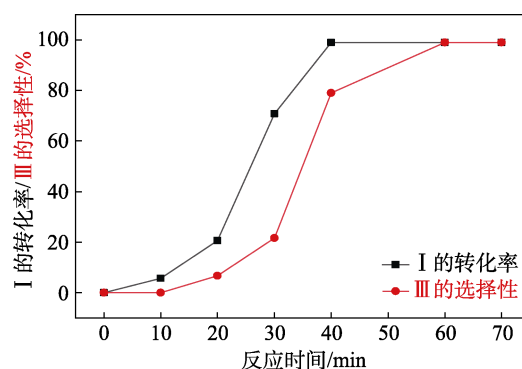


图 5 Pd/N-C 催化二苯基硅烷与甲醇脱氢偶联反应活性
Fig. 5 Pd/N-C catalytic dehydrogenation coupling of diphenylsilane and methanol

由图 5 可知, 随着反应时间的延长, 二苯基硅烷的转化率提高, 当反应 40 min 时, 二苯基硅烷的转化率达到 99%。产物 III 从反应 10 min 才开始生成, 其选择性随着反应时间的增加而逐步增加, 并在 60 min 时达到了 99%。这也进一步证明, 该脱氢偶联反应首先生成中间产物 II, 再生成最终产物 III。

为考察 Pd/N-C 催化剂的普适性, 选择不同的硅烷和醇进行脱氢偶联制硅醚, 结果如表 3 所示。由表 3 可知, 采用不同的硅烷 (二甲基苯基硅烷、二苯基硅烷、苯硅烷) 和不同的醇 (甲醇、乙醇、正丁醇、异丙醇) 进行反应, Pd/N-C 催化剂都具有较优异的催化性能。仅含有 1 个 Si—H 的二甲基苯基硅烷与甲醇脱氢偶联反应, 仅需 1 h 就能完全转化为最终产物, 比其他的醇 (需 3 h) 反应更容易。随着醇中—R 和硅烷取代基的空间体积增大, 其位阻效应越大, 取代反应越难进行, 如二苯基硅烷与甲

醇 (1 h) 和乙醇 (6 h) 均能得到最终 2 个 Si—H 完全偶联的产物, 而二苯基硅烷与正丁醇或异丙醇反应 24 h 后分别仅有 52% 和 37% 最终产物, 其余为 1 个 Si—H 偶联产物; 苯硅烷作为底物也有相同的结论。由此可知, Pd/N-C 催化剂可以用于多种硅烷和醇脱氢偶联反应, 但底物的空间位阻对催化性能有较大影响, 可能与催化剂活性位点与反应物反应基团的碰撞概率有关。

表 3 不同硅烷和醇的脱氢偶联反应

Table 3 Dehydrogenative coupling reactions of different silanes and alcohols

$R_{4-n}SiH_n + nR'O'H \xrightarrow{Pd/N-C} R_{4-n}Si(R'O)_n + nH_2 \quad (n=1\sim3)$						
硅烷	醇	反应时间/h	硅烷转化率/%	1 个 Si—H 的偶联产物选择性/%	2 个 Si—H 的偶联产物选择性/%	3 个 Si—H 的偶联产物选择性/%
二甲苯基硅烷	甲醇	1	>99	>99	—	—
	乙醇	3	>99	>99	—	—
	正丁醇	3	>99	>99	—	—
	异丙醇	3	>99	>99	—	—
二苯基硅烷	甲醇	1	>99	0	>99	—
	乙醇	6	>99	0	>99	—
	正丁醇	24	>99	48	52	—
	异丙醇	24	>99	63	37	—
苯硅烷	甲醇	2	>99	0	0	>99
	乙醇	12	>99	0	0	>99
	正丁醇	24	>99	0	44	56
	异丙醇	24	>99	0	60	40

注: “—” 表示无此项。

基于上述结果和文献报道的碱性位点活化醇的机理^[21,24], 提出 Pd/N-C 催化硅烷与醇脱氢偶联的可能机理, 如图 6 所示。

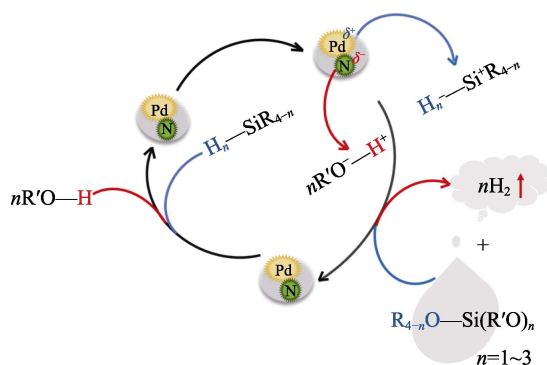


图 6 Pd/N-C 催化硅烷和醇脱氢偶联反应的可能机理示意图

Fig. 6 Schematic diagram of possible mechanism of Pd/N-C catalytic dehydrogenative coupling reaction of silanes with alcohols

图 6 表明, 醇的—O—H 被载体 N 原子激活而断开, 生成 R'O⁻和 H⁺。原料硅烷中的一 Si—H 在 Pd

激活下, 断开—Si—H 键, 生成 Pd⁰⋯H_n—Si⁺R_{4-n}。最后还原分离步骤, 生成硅醚和 H₂。

为了验证 Pd/N-C 催化剂的稳定性, 使用二苯基硅烷 (10 mmol) 和甲醇 (16 mL) 在 60 °C 下反应 6 h 后过滤, 收集滤液和催化剂, 重复使用 5 次, 得到反应的转化率和选择性如图 7 所示。

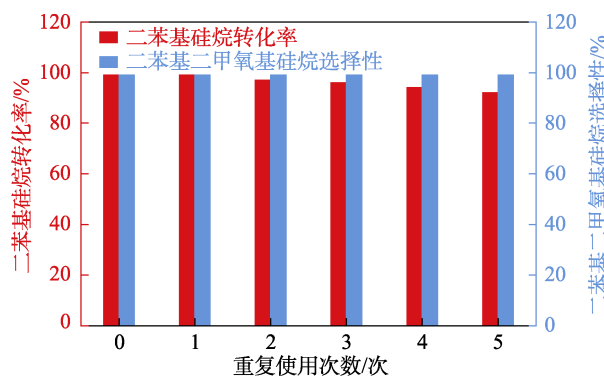


图 7 Pd/N-C 催化剂的重复使用性

Fig. 7 Reusability of Pd/N-C catalyst

由图 7 可知, 在催化剂使用 6 次时, 二苯基硅烷转化率仍能保持 92% 以上, 最终产物 III 的选择性达 99% 以上, 证明其具有优异的催化活性和可重复使用性。

3 结论

本文以氮原子作为路易斯碱性位点, 与 Pd 金属粒子相互作用, 制备了氮掺杂碳负载钯金属纳米粒子 (Pd/N-C) 多相催化剂, 考察了其在脱氢偶联制硅醚反应中的催化性能。结论如下:

(1) 该催化剂载体存在丰富的氮原子掺杂, 有益于与 Pd 纳米粒子相互作用, Pd 纳米粒子粒径较小 [平均粒径为 (4.87±1.10) nm], 避免了 Pd NPs 的聚集。

(2) Pd/N-C 催化剂具有优异的催化活性和循环稳定性。在 Pd/N-C 催化作用下, 以 1.25 mmol 二苯基硅烷和 2 mL 甲醇 (同时作为溶剂) 为底物, 在 60 °C 下反应 60 min 后, 二苯基硅烷转化率和二苯基二甲氧基硅烷选择性均达 99% 以上, 并且催化剂重复使用 5 次后仍有 >92% 的转化率及 >99% 的选择性。

(3) 以不同的硅烷和醇为反应底物, Pd/N-C 都表现出优异的催化活性, 表明该催化剂具有良好的普适性。

(4) 空间位阻对产物的选择性有影响, 后期工作中可集中在催化剂空间位阻的调控。

参考文献:

- [1] FU J B (傅积贵). Organic silicon industry and its development in China[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2016.
- [2] YU D F (于丹凤), HUANG J S (黄佳胜), WU J Z (伍家忠), et al. The preparation and wear resistance property of double crosslinked

- waterproofing agent based on long chain alkane and silicon[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(3): 600-607.
- [3] 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.
 - [4] SINGH G, SHILPY, SINGH A, *et al.* Design, synthesis, drug-likeness and in silico prediction of polycyclic aromatic schiff base tethered organosilatrane[J]. *Silicon*, 2022, 15(2): 867-873.
 - [5] DUAN S W, LI Z D, LIU Y T, *et al.* Preparation of robust diphenyl silicone elastomers with enhanced mechanical properties and thermal-aging resistances by using phosphazene as catalyst[J]. *Polymer*, 2023, 272: 125855.
 - [6] YANG X F, DONG H, WU C, *et al.* Synthesis and characterization of ethylhydrosilicone fluids as liquid cross-linking agents for the encapsulant of light emitting diodes[J]. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 2009, 184(11): 2870-2876.
 - [7] CROUCH R D. Recent advances in silyl protection of alcohols[J]. *Synthetic Communications*, 2013, 43(17): 2265-2279.
 - [8] ASHRAF M A, LIU Z L, LI C, *et al.* Recent advances in catalytic silylation of hydroxyl-bearing compounds: A green technique for protection of alcohols using Si—O bond formations[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2021, 35(3): e6131.
 - [9] 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.
 - [10] BARUAH A M, KARMAKAR A, BARUAH J B. Polymorphs of octaphenylcyclotetrasiloxane[J]. *ACS Symposium*, 2010, 1051: 19-25.
 - [11] LIAO L (廖立), YAN L (颜岭), WANG H D (王海栋), *et al.* Preparation method of diphenyldimethoxysilane by continuous alcoholysis method: CN113387978 A[P]. 2021-09-14.
 - [12] YANG X L (杨秀莲). Environmentally-friendly preparation method of diphenyldimethoxysilane: CN109021007A[P]. 2018-12-18.
 - [13] KAŻMIERCZAK J, KUCIŃSKI K, LEWANDOWSKI D, *et al.* Ru-catalyzed dehydrogenative silylation of POSS-silanol with hydrosilanes: Its introduction to one-pot synthesis[J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(2): 1201-1207.
 - [14] 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.
 - [15] GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ R, CROCHET P, CADIerno V. Half-sandwich ruthenium (II) complexes with tethered arene-phosphinite ligands: Synthesis, structure and application in catalytic cross dehydrogenative coupling reactions of silanes and alcohols[J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(1): 210-222.
 - [16] 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.
 - [17] 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.
 - [18] 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.
 - [19] WANG H R (王和荣), LIU S Q (刘森群), CHEN J Y (陈家尧), *et al.* Pd-supported hydroxyl porous organic polymers for catalysis on dehydrogenation coupling reaction of silanes and alcohols[J/OL]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024. DOI: 10.13550/j.jxhg.20240146.
 - [20] 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.
 - [21] LIU S Q, SHI S 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): e202203056.
 - [22] ZHOU X K (周雪珂), ZHOU Z Y (周志颖), ZHOU C (周灿), *et al.* Solvent-free hydrogenation of nitrobenzene to aniline catalyzed by Pd/rGO[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(1): 127-134.
 - [23] YUAN Q X (袁倩星), CHEN W M (陈维民), LYU X R (吕新荣), *et al.* Preparation and methanol electrooxidation performance of Pd-Co/CNT composite catalysts[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(2): 365-370.
 - [24] VORONOVA E D, GOLUB I E, PAVLOV A, *et al.* Dichotomous Si—H bond activation by alkoxide and alcohol in base-catalyzed dehydrocoupling of silanes[J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(17): 12240-12251.
-
- (上接第 1993 页)
- [2] CHEN S J, ZHAO H J, CHEN S Y, *et al.* Camphor leaves extract as a neoteric and environment friendly inhibitor for Q235 steel in HCl medium: Combining experimental and theoretical researches[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 312: 113433.
 - [3] PAN L, LI G X, WANG Z Y, *et al.* Carbon dots as environment-friendly and efficient inhibitors for Q235 steel in 1 M HCl[J]. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2021, 37(49): 14336-14344.
 - [4] MAO J W, HE X H, TANG Y M. Role of heteroatoms in the adsorption of thiazole on Cu(III) surface: First principles study[J]. *Science*, 2019, 148: 171-177.
 - [5] WU Y D, GUO L, TAN B C, *et al.* 5-Mercapto-1-phenyltetrazole as a high-efficiency inhibitor for Q235 steel in acidic environment[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 325: 115132.
 - [6] PANG L, WANG Z B, LU M H, *et al.* Inhibition performance of benzimidazole derivatives with different heteroatoms on the under-deposit of carbon steel in CO₂-saturated solution[J]. *Science*, 2021, 192: 109841.
 - [7] ZHANG F Y, LIU W Q, LIU C H, *et al.* Rational design of non-hazardous phytic acid-functionalized graphene oxide for polymer nanocomposites toward reinforcing resistance performance applications[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 617: 126390.
 - [8] PANG H W (庞惠文), LI X (李响), ZOU Y N (邹亚男), *et al.* Analysis on research progress of epoxy resin anticorrosion coatings for metal equipment[J]. *Materials Protection (材料保护)*, 2023, 56(12): 148-156.
 - [9] SITU Y, GUO Y L, JI W W, *et al.* Polyaniline encapsulated α -zirconium phosphate nanosheet for enforcing anticorrosion performance of epoxy coating[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2021, 18: 999-1012.
 - [10] HUANG X Q (黄小庆), YANG J J (杨建军), CHEN C J (陈春俊), *et al.* Research progress on functional epoxy-based anti-corrosion[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(8): 1625-1635.
 - [11] GAO X, YAN R, LYU Y J, *et al.* *In situ* pretreatment and self-healing smart anti-corrosion coating prepared through eco-friendly water-base epoxy resin combined with non-toxic chelating agents decorated biomass porous carbon[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 266: 121920.
 - [12] YAO H R (姚红蕊), YIN X (尹旭), WANG N (王娜), *et al.* Progress in the application of two-dimensional nanomaterials in the field of metal anticorrosion[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2022, 36(10): 31-39.
 - [13] WU Y M, YU J J, ZHAO W J, *et al.* Investigating the anti-corrosion behaviors of the waterborne epoxy composite coatings with barrier and inhibition roles on mild steel[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 133: 8-18.
 - [14] LI Y, YANG H, WANG F Q, *et al.* Superior anticorrosion performance of epoxy-based composites with well-dispersed melamine modified graphene oxide[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(8): 49866.
 - [15] MUFLIKHAH, SUPARNO N, LBS W Z, *et al.* The impact of reaction time on the hierarchical structure of mesoporous silica synthesized via modified stöber method[J]. *Journal of Porous Materials*, 2024, 31(3): 969-977.
 - [16] NOROUZI M, ELHAMIFAR D, MIRBAGHERI R. Phenylene-based periodic mesoporous organosilica supported melamine: An efficient, durable and reusable organocatalyst[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 278: 251-256.
 - [17] ZHAO M, MENG L H, MA L C, *et al.* Interfacially reinforced carbon fiber/epoxy composites by grafting melamine onto carbon fibers in supercritical methanol[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(35): 29654-29662.
 - [18] LI Y, YANG H, WANG F Q, *et al.* Fabrication and anti-corrosion properties of melamine-treated graphene oxide adsorbed on copper[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 141: 105564.
 - [19] ELM I F, GHARAKHANI A, GHASEMI S, *et al.* Self-assemble L-glycine and L-cysteine/polydopamine nanohybrid films coated on 304 stainless steel for corrosion study in sterile seawater[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 119: 127-137.