

功能化金属有机骨架负载铂高效催化硅氢加成反应

谢志凯¹, 陈秀莹¹, 胡文斌^{1*}, 舒绪刚¹, 周新华¹, 陈伟文¹

(仲恺农业工程学院 化学化工学院, 广东 广州 510225)

摘要: 采用后修饰法合成 MIL-101-791, 并通过简单的浸渍法制备了 Pt/MIL-101-791 催化材料. 利用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR)、氮气吸附脱附 (BET)、热重分析 (TGA)、X 射线衍射仪 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 和 X 射线光电能谱仪 (XPS) 等对催化材料进行表征. 采用硅氢加成反应作为 Pt/MIL-101-791 催化性能的探针. 结果表明: Pt 成功的分散在 MIL-101-791 上, 并体现出了高效的催化活性和良好的稳定性, 循环使用 5 次后仍能保持较高的催化活性, 转化率能保持在 85% 以上. 通过优化该反应的生产条件, 得出最佳催化工艺: 3% 催化剂用量占总底物用量的 0.24%, $n(\text{APEG})/n(\text{MD}^{\text{H}}\text{M}) = 1.1/1$, 催化时间为 3 h, 催化温度为 90 °C 下, MD^HM 的转化率高达 94%, 生成的产品色泽纯净, 且在植物表面具备良好的铺展性能.

关键词: 金属有机骨架; 后修饰; 多相铂催化剂; 硅氢加成; 工艺优化

中图分类号: O643

文献标志码: A

烯烃的氢化硅烷化是一个重要的工业过程, 尤其是采用硅氢加成反应合成含有各种官能团的硅单体^[1]已经在涂料, 粘合剂, 硫化橡胶和精细化学品等领域得到了广泛的应用, 是有机硅工业生产的重要一环^[2-4]. 烯烃的氢化硅烷化是指在温和条件下利用催化剂使 Si—H 键和烯烃发生加成反应以获得含 Si—C 键的有机硅单体或聚合物的反应. 由于 Si—C 键中碳基有机基团和硅元素的组合赋予了有机硅化合物特殊的性质. 然而, 在工业上仍普遍采用均相贵金属催化剂直接催化, 导致贵金属流失严重, 从而影响了其在工业上的大规模生产和应用^[5-8]. 而多相催化具有易分离, 可回收和不易造成金属流失率优点, 从而促进了多相催化剂发展. 萧斌等^[9]通过对比氯铂酸-异丙醇溶液, 硅胶负载氯铂酸催化剂, 硅胶负载乙二醇配合铂催化剂, 三氧化二铝负载乙二醇配合铂这 4 种催化剂用于苯乙烯与甲基二氯氢硅的硅氢加成反应. 结果表明: 添加聚乙二醇的催化剂在进行硅氢加成反应时空间位阻变大, 具有极好的选择性, 在 10 °C 下反应 8 h 苯乙烯转化率为 96.0%, β -加成产物的选择性高达 100%. 熊竹君等^[10]制备的氯铂酸-聚甲基乙烯基硅氧烷和氯铂酸-三苯基膦体系对乙炔的硅氢加成反应都有良好的催化活性和选择性, 收率均超过

97%. Xie Huilin 等^[11]采用壳聚糖改性介孔硅负载 Pt 制备多相 Pt (Pt / CS-SiO₂) 催化剂, 该催化剂具备良好的催化效果, 最高转化率为 94%, 并且在使用六个循环后仍有较高的催化活性. Cai 等^[12]将铂络合物负载在 MCM-41 上用于烯烃与三乙氧基硅烷的硅氢加成反应. 发现该配合物催化性能优异, 并且可以循环 5 次而没有明显失活. 然而, 尽管一些多相催化剂具有良好的催化效果, 但大多数多相催化仍存在原子利用率低和活性物质易浸出等缺点, 因此结合均相催化剂和多相催化剂的优点, 开发一种催化性能良好的催化剂成为一种挑战^[13-14].

近几十年来金属有机骨架 (MOFs) 的兴起, 它为催化提供了良好的载体. MOFs 是通过金属簇离子与芳族配体或氮杂环化合物之间的配位键作用形成的新型无机-有机多孔配位化合物, 具有高度规则的网络结构和孔道^[15-18]. 与传统的无机材料相比, MOFs 具有更大的比表面积和更高的孔隙率, 更为可控的孔结构等, 使得 MOFs 成为催化领域的热门候选者^[19-20]. 其中, MIL-101 (Cr) 型金属有机骨架是由八面体的铬原子通过对苯二甲酸连接形成的一维多孔材料 (图 1(a)), 该材料的内部是由两种孔道 (分别为 2.9 和 3.4 nm) 组成. 其具有大的比表面积和多个不饱和金属位点, 良好的热稳定

收稿日期: 2018-07-30; **修回日期:** 2018-09-20.

基金项目: 国家自然科学基金 (No.21476272) (The National Natural Science Foundation of China (No.21476272)).

作者简介: 谢志凯 (1995-), 男, 硕士, 主要研究多相催化剂的制备和多孔材料研究, 2273079784@qq.com (XIE Zhi-kai (1995), male, Master candidate, Mainly studied the preparation of multiphase catalysts and porous materials, 2273079784@qq.com).

* 通讯联系人, HU Wen-bin, wbhu2000@163.com.

性^[21-22], 是应用最为广泛的 MOFs 材料之一^[23]. 目前, 大多数研究人员^[24-27] 主要集中于采用游离氨基对 MOFs 的后合成修饰, 使其功能化从而赋予更好的性能.

Gu Xiaojun 等^[28] 用简单的浸渍法成功地将双金属 Au-Pd 纳米颗粒 (NPs) 固定在乙二胺 (ED) 改性的 MIL-101 上. 并使用该催化剂用于催化甲酸制备氢气. Lakshi Saikia 等^[29] 报道了将 Au 负载在胺官能化的 MOFs 中. 所获得的 Au / NH₂-MIL-101 (Cr) 在叔丁基过氧化氢水溶液下对苯乙烯的环氧化显示出优异的催化活性. 与乙二胺等物质相比, 硅烷偶

联剂具有更多的氨基和水解羟基, 可以更加牢固的束缚住贵金属离子使其不易脱落, 从而赋予良好的催化性能^[30-32]. 据我们所知, 目前很少有关于接枝硅烷偶联剂功能化 MOFs 作为硅氢加成反应的相关报道.

我们使用硅烷偶联剂 KH791 作为改性剂合成 MIL-101-KH791 (简称 MIL-101-791) 作为有效催化剂金属 Pt 的载体 (见图 1(b、c)), 并采用硅氢加成反应作为催化剂活性的探针, 同时初步考察该反应的影响因素, 从而筛选出最优工艺条件, 为制备催化性能优异的多相 MOFs 催化剂提供参考.

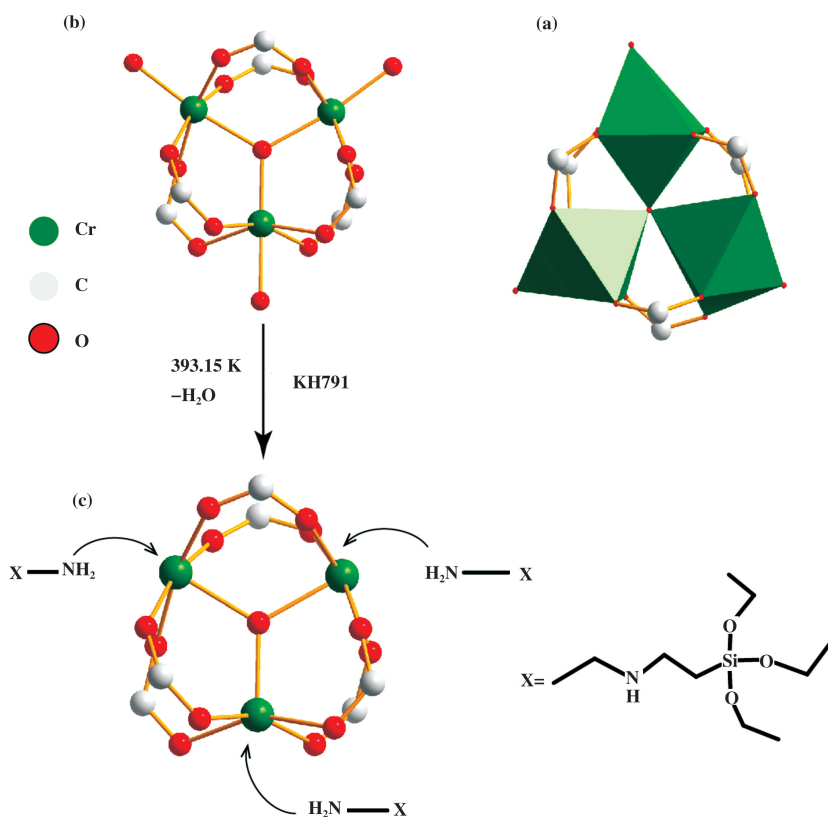


图 1 (a) 不饱和的铬三聚体; (b) MIL-101 介孔笼中三聚体配位不饱和位点; (c) KH791 在 MIL-101 (Cr) 的接枝方式

Fig.1 (a) Unsaturated chromium trimer; (b) Trimeric coordination unsaturation in MIL-101 mesoporous cage; (c) KH791 grafting method in MIL-101 (Cr)

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

MIL-101 (Cr) 的制备: 根据文献^[21]所述的方法合成 MIL-101 (Cr). 将 Cr (NO₃)₃ · 9H₂O (10 mmol, AR, 上海麦克林生化科技有限公司), H₂ BDC (10 mmol, AR, 上海麦克林生化科技有限公

司), 48 mL 去离子水和 40% HF (10 mmol, AR, 广州化学试剂厂) 置于 100 mL 的聚四氟乙烯高压反应釜中超声直至分散均匀; 密封并加热至 220 °C, 恒温保持 8 h. 冷却至室温后. 通过离心收集绿色沉淀物, 分别用去离子水和 DMF 洗涤 3 次以除去未反应的 H₂BDC. 然后将样品浸泡在热乙醇中, 加热并在 100 °C 下搅拌 24 h 以进一步纯化, 冷却至室温

后过滤,并在 80 ℃下真空干燥活化产物 MIL-101.

MIL-101-791 的制备:称取真空活化过的 MIL-101(0.3 g)分散在 30 mL 甲苯中,然后加入 0.75 mmol KH791(AR, 济宁华凯树脂有限公司).将温度升至 110 ℃回流搅拌 12 h.冷却后过滤固体产物,用乙醇洗涤 3 次,将得到的 MIL-101-791 置于 80 ℃真空干燥箱下干燥.

3% Pt/MIL-101-791 的制备:称取 0.3 g 真空干燥的 MIL-101-791 分散在 30 mL 无水乙醇中,在氮气保护下搅拌 10 min 后缓慢滴加 1 mL H_2PtCl_4 -乙醇溶液(0.05 mol/L)并加热至 80 ℃回流 10 h,冷却并过滤干燥.得到的产物记为 Pt/MIL-101-791.

1.2 催化活性评价

将一定量的 Pt/MIL-101-791 加入到一定量的烯丙基聚氧乙烯醚(APEG, 平均相对分子质量为 300, 工业纯, 浙江皇马科技股份有限公司)中,加热搅拌至 80 ℃保持 0.5 h.将温度升至预定温度后,逐滴加入 0.035 mol 七甲基三硅氧烷($\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$, 工业纯, 扬州晨化新材料股份有限公司)并保温一定时间,然后将反应混合物冷却至室温.通过离心分离产物和催化剂,用无水乙醇洗涤催化剂并干燥以用于循环性实验.

1.3 催化剂的表征

利用德国布吕克 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)对催化剂的物相进行分析,采用铜靶 $\text{K}\alpha$ 射线($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$),电压 35 kV,电流 35 mA,扫描步长 0.02° ,扫描范围 $2^\circ \sim 15^\circ$;采用溴化钾压片法,美国 Perkin Elmer 公司生产的 Spectrum-100 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR)对催化剂和催化产物的结构进行测试,扫描范围 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$;氮气(N_2)物理吸附实验采用美国康塔仪器公司生产的 Quadrasorb SI 系列的全自动独立多站比表面积和孔隙度分析仪(BET),在 150 ℃下抽真空 12 h,然后在液氮温度下进行测量,材料孔径的分析采用 DFT 计算法;用同步热分析仪 TGA2(美国梅特勒-托利多仪器公司生产)分析催化剂和载体的热稳定性,测试程序为氮气流量 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、测试温度范围 $40 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$;利用扫描电子显微镜(SEM)和美国 FEI 系列的透射电子显微镜(TEM)观察催化剂的形貌和 Pt 的分散情况,工作电压为 200 kV,样品置于无水乙醇中超声分散,在铜网上晾干后直接观察;采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析催化剂 Pt 与该载体之间的结合能;采

用瑞典百欧科技有限公司生产的 Theta 型光学接触角仪测试产物的表面张力性能;采用碘量法测试底物 $\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$ 的转化率.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 催化剂的 XRD 分析 图 2 为实验合成的 MIL-101, MIL-101-791 和 Pt/MIL-101-791 在扫描范

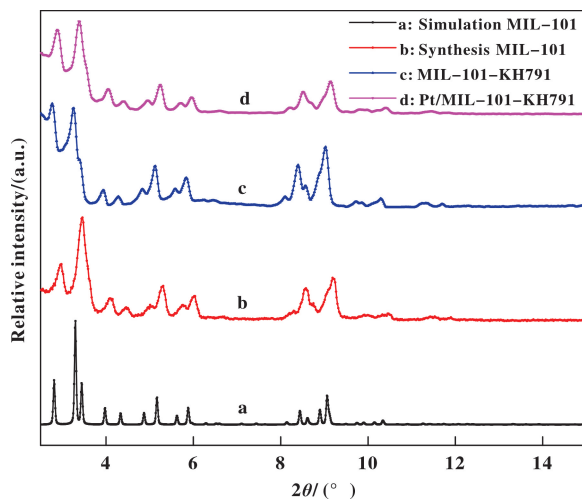


图 2 MIL-101 各样品的粉末 XRD 衍射图

Fig.2 Powder XRD diffraction patterns of samples

围为 $2.5^\circ \sim 15^\circ$ 的 XRD 图谱,其中曲线(a)为通过单晶数据(CIF 文件)模拟的 MIL-101XRD 图;(b)为实验室合成的 MIL-101;(c)为 KH791 改性的 MIL-101;(d)负载量 3% 的 Pt/MIL-101-791.通过比较 4 组峰的峰型,曲线 b、c、d 的主要衍射峰与曲线 a 基本吻合,所有晶体均在 2.98° 、 3.5° 、 4.2° 、 5.4° 、 8.7° 及 9.3° 处出现明显的特征峰,说明实验合成出了的 MIL-101 晶体晶型基本没变,具有很高的结晶度和纯度.其中曲线 a、b 中 3.4° 的衍射峰峰强均大于 2.9° 的衍射峰.与 MIL-101 相比,用 KH791 改性过的 MIL-101 在 3.4° 和 2.9° 处的衍射峰峰强发生颠倒,其原因可能是部分改性剂进入到孔道内部而引起的峰位强度变化.

2.1.2 催化剂 FT-IR 分析 图 3 为 MIL-101 和 MIL-101-791 的 FT-IR 谱,由图可知,与 MIL-101 相比, MIL-101-791 在 2968、2893、1212、1110、1105 和 910 cm^{-1} 均出现了新的吸收峰,其中,在 2968 和 2893 cm^{-1} 左右出现了 2 个微弱的吸收峰归属为 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ 的伸缩振动,在 1212 cm^{-1} 处出现的吸收峰为 C—O 的伸缩振动峰,而 1110 cm^{-1} 处出现的强

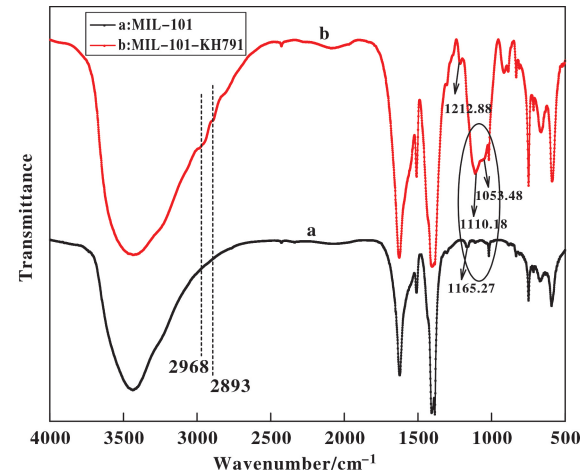


图 3 样品 MIL-101 和 MIL-101-791 的 FT-IR 谱图
Fig.3 FT-IR spectra of MIL-101 and MIL-101-791

且宽大的吸收峰来自于 Si—O—C 的伸缩振动，1053 cm⁻¹处出现的吸收峰是由 C—N 伸缩振动引起的，而 910 cm⁻¹处出现的吸收峰可能是来自于部分 Si—O—C 水解产生的 Si—OH 的伸缩振动带来的. 由于谱图并未出现 KH791 中的伯胺特征吸收峰，初步判断 KH791 是通过端基伯胺基团与 MIL-101 中不饱和的 Cr³⁺进行配位接枝，而水解产生的 Si—OH 由于空间位阻和优先顺序弱于伯胺基团而暴露在孔道和外表面上. 通过 FT-IR 可以初步判断 KH791 已成功接枝到 MIL-101 上.

表 1 MIL-101 和 MIL-101-791 的 BET 比表面积，孔径与孔体积

Table 1 BET specific surface area, pore size and pore volume of MIL-101 and MIL-101-791

Samples	BET surface area /(m · g ⁻¹)	Total pore volume /(cm ³ · g ⁻¹)	Pore size/nm	
			Microporous	Mesopores
MIL-101	2877	1.39	1.9	2.5
MIL-101-791	1167	0.61	1.7	1.8

1167 m²/g，孔体积从 1.39 降至 0.61 cm³/g，其中，相对于微孔孔道而言，介孔孔道比例大幅度降低，且孔径变小，这是由于 KH791 优先进入介孔孔道进行配位，从而减少甚至部分堵塞了内部孔道，使得 BET 比表面积和孔体积急剧下降.

2.1.4 催化剂的热稳定性 由于大多数催化反应是在一定温度下进行的，因此研究催化剂的热稳定性具备一定的现实意义. 图 5 为 MIL-101、MIL-101-791 和 Pt/MIL-101-791 的热稳定分析图，由图 5 可知，3 种材料的线型基本一致，说明经过 KH791 改性过的 MIL-101 热稳定性并不会发生明显的变化.

2.1.3 MIL-101 和 MIL-101-791 在 77 K 的 N₂吸-脱附测试 图 4 为 MIL-101 和 MIL-101-791 在 77 K 下测得的 N₂吸附脱附等温曲线及孔径分布图. 可以看

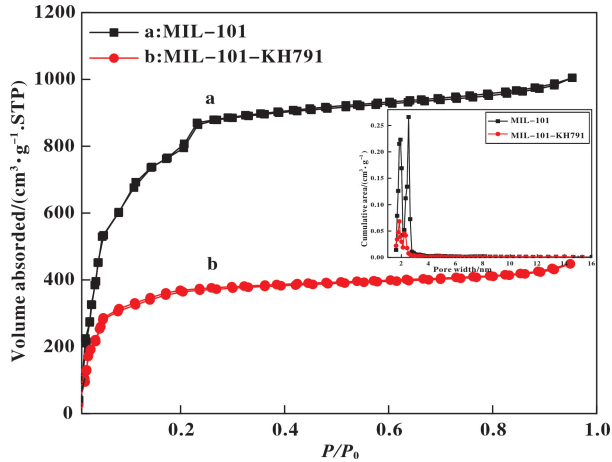


图 4 MIL-101 与 MIL-101-791 的氮气吸附曲线和孔径分布图
Fig.4 Nitrogen adsorption curve and pore size distribution of MIL-101 and MIL-101-791

出，改性前与改性后的线型基本相同，从 0.05~0.2 的较低相对压力区间内氮气吸附量迅速增加，然后趋于极限吸附量，呈现出一个特征平台，说明该曲线属于典型的 I 型吸附等温曲线. 由图 4 和表 1 可知，相对于 MIL-101，接枝了 KH791 的 MIL-101 的 BET 比表面积急剧下降，从原先的 2877 下降到

均可分为 3 个失重阶段：第一阶段为 50~100 ℃，下降的重量百分比较小，主要是一些水分子的流失；第 2 阶段是在 100~350 ℃，下降的重量百分比相对较小，可能是测试时没有对材料进行预处理，导致骨架上残留了一些对苯二甲酸等易挥发分子；第 3 个失重区间是在 350~500 ℃，重量百分比大幅度下降，达到 40% 以上，其主要是由于 MIL-101 的金属有机骨架开始崩塌，部分碳化导致的. 说明该催化剂只能在低于 350 ℃ 的温度下才能保持稳定，高于这个温度会导致催化剂骨架分解，丧失催化功能，影响催化产物纯度.

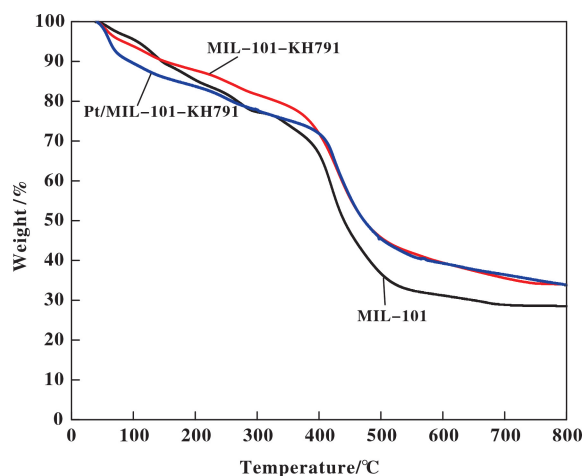


图 5 MIL-101 与 MIL-101-791 TG 图

Fig.5 MIL-101 and MIL-101-791 TG diagrams

2.1.5 催化剂的形貌分析 图 6 为催化剂的 SEM 和 TEM 图. 其中, 图 6(a) 为 MIL-101 的 SEM 图. 由图可见, MIL-101 主要呈大小均一的规则的正八面体形, 说明该材料具有良好的结晶度. 图 6(b)、(c)、(d) 分别为 MIL-101、MIL-101-791、Pt/MIL-101-791 的 TEM 图, 从(b)中可以观察到 MIL-101 的矩形轮廓清晰, 孔道规则有序, 而图(c)中的部分晶体边缘出现模糊, 孔道有序度和清晰度降低, 表明 KH791 部分掺杂在 MIL-101 的孔道内部和边缘外部, 图(d)是在 50 nm 尺度下 Pt/MIL-101-791 的 TEM 图, 可以观察到催化剂外部形貌出现部分缺陷, 且轮廓较为模糊, 孔道内部无明显的金属离子大颗粒聚集, 说明低负载量的 Pt 催化剂在该材料上具有良好的分散性.

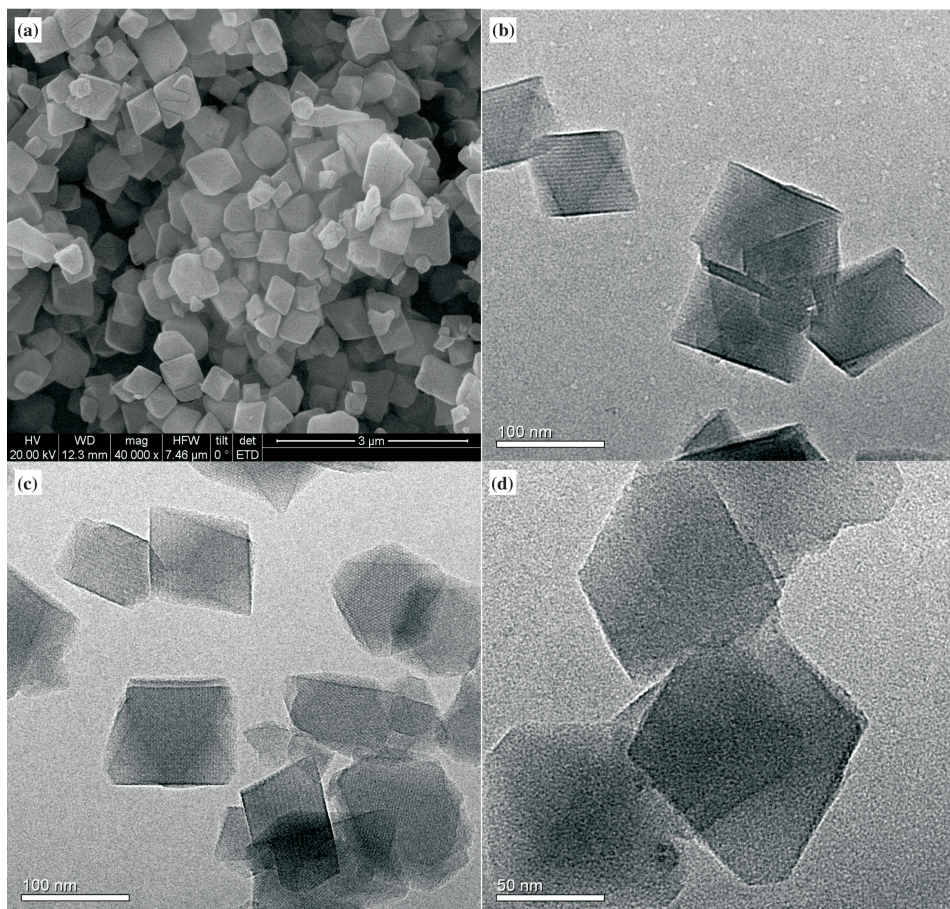


图 6 各样品的 SEM 图和 TEM 图

Fig.6 SEM and TEM images of samples

2.1.6 催化剂的 XPS 分析

金属离子与各元素配位形成化学键后会引引起配位原子周围电子云的变化, 因此电子结合能也会随

之发生变化, 我们通过采用 XPS 来分析催化剂表面的功能基团与金属离子之间的相互作用以及金属的价态存在形式. 从图 7a 中可以看到明显的 Si 和

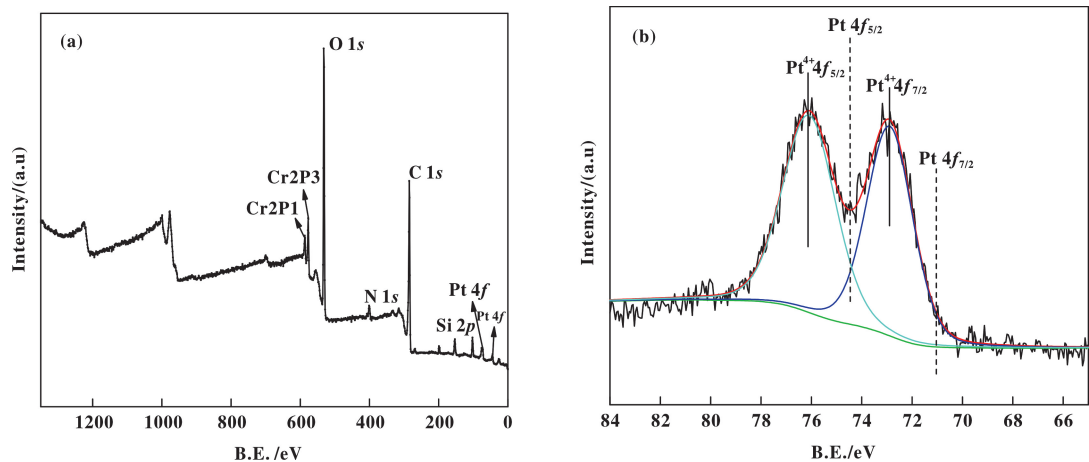


图 7 Pt/MIL-101-791 的 XPS 谱图, a 为全谱, b 为铂元素谱图

Fig.7 XPS spectrum of Pt/MIL-101-791, a is the full spectrum, b is the platinum element spectrum

N 元素峰,说明对材料接枝成功. 图 7b 中粗曲线为实测值,细曲线为分峰模拟曲线. 模拟曲线与实测结果吻合,从图中可以看出 Pt 的 4f 轨道在 76.1 和 72.8 eV 结合能下出现两个峰,分别对应于轨道 Pt 4f_{5/2} 和 Pt 4f_{7/2}. 峰位置在 Pt(0) 之后,表明该 Pt 元素不是以还原态存在,通过查阅 NIST X-ray 数据库得出该峰位为 Pt(IV) 的 4f_{5/2} 和 4f_{7/2} 轨道峰.

2.2 催化剂催化活性的测定

2.2.1 催化产物的红外分析 为了验证催化剂的催化性能,对合成产物和反应底物进行 FT-IR 分析,结果如图 8 所示,曲线 a 为 MD^HM,曲线 c 为

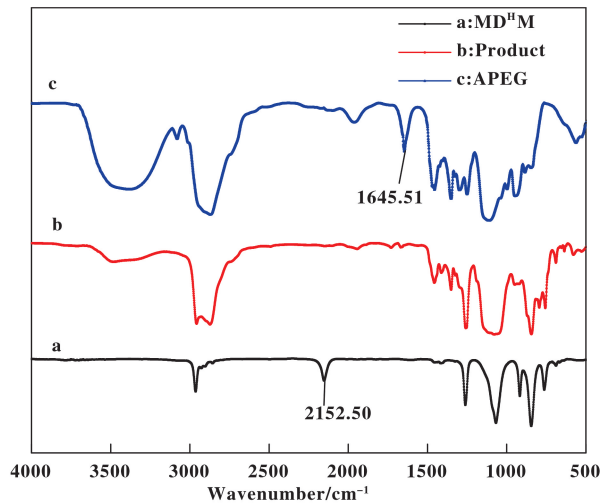


图 8 反应底物和产物的 FT-IR 图

Fig.8 FT-IR diagrams of the reaction substrate and product

APEG, 曲线 b 为反应产物,从曲线 a 中可以发现在 2152 cm⁻¹ 处有一个尖锐的 Si—H 键伸缩振动峰,而

曲线 c 在 1645 cm⁻¹ 处有一个强度较大的 C = C 键吸收峰,根据硅氢加成反应的机理可知,在曲线 b 处无 Si—H 键和 C = C 键的特征吸收峰,因此可以判断本实验已成功合成出目标产物.

2.2.2 催化剂用量对催化性能的影响 我们研究该硅氢加成反应的初始条件为:反应时间 3 h,底物摩尔配 $n(\text{APEG})/n(\text{MD}^{\text{H}}\text{M}) = 1/1$,反应温度 90 °C,考察催化剂用量对该反应转化率的影响. 结果如图 9(a) 所示,随着催化剂用量的增加,MD^HM 的转化率基本呈现出先上升后趋于水平的趋势,我们认为催化剂用量的增加提高了反应底物与催化剂活性中心的有效碰撞,当这种有效碰撞趋于饱和时,继续增加催化剂用量已经无法提供更好的转化率,从图中可看出当催化剂用量为 0.044 g 左右,即所用催化剂量约占总底物质量百分比的 0.24% 时达到最佳催化效果,转化率约为 88%.

2.2.3 反应底物对催化性能的影响 在催化剂用量为 0.044 g,催化反应时间为 3 h,反应温度为 90 °C 下,考察底物的摩尔比 $n(\text{APEG})/n(\text{MD}^{\text{H}}\text{M})$ 从 0.8/1~1.3/1 对硅氢加成转化率的影响. 结果如图 9(b) 所示,随着 APEG 的增加,曲线呈现出先增加后平缓的趋势. 并且在 $n(\text{APEG})/n(\text{MD}^{\text{H}}\text{M}) = 1.1/1$ 时 MD^HM 的转化率达到最高,约为 94%,说明该反应在此摩尔比下 MD^HM 能较多的和 APEG 发生接触并达到较优的转化率,且继续提高摩尔比并不能使反应的转化率进一步提升,因此,我们选用 $n(\text{APEG})/n(\text{MD}^{\text{H}}\text{M}) = 1.1/1$ 为底物摩尔比的最佳配比.

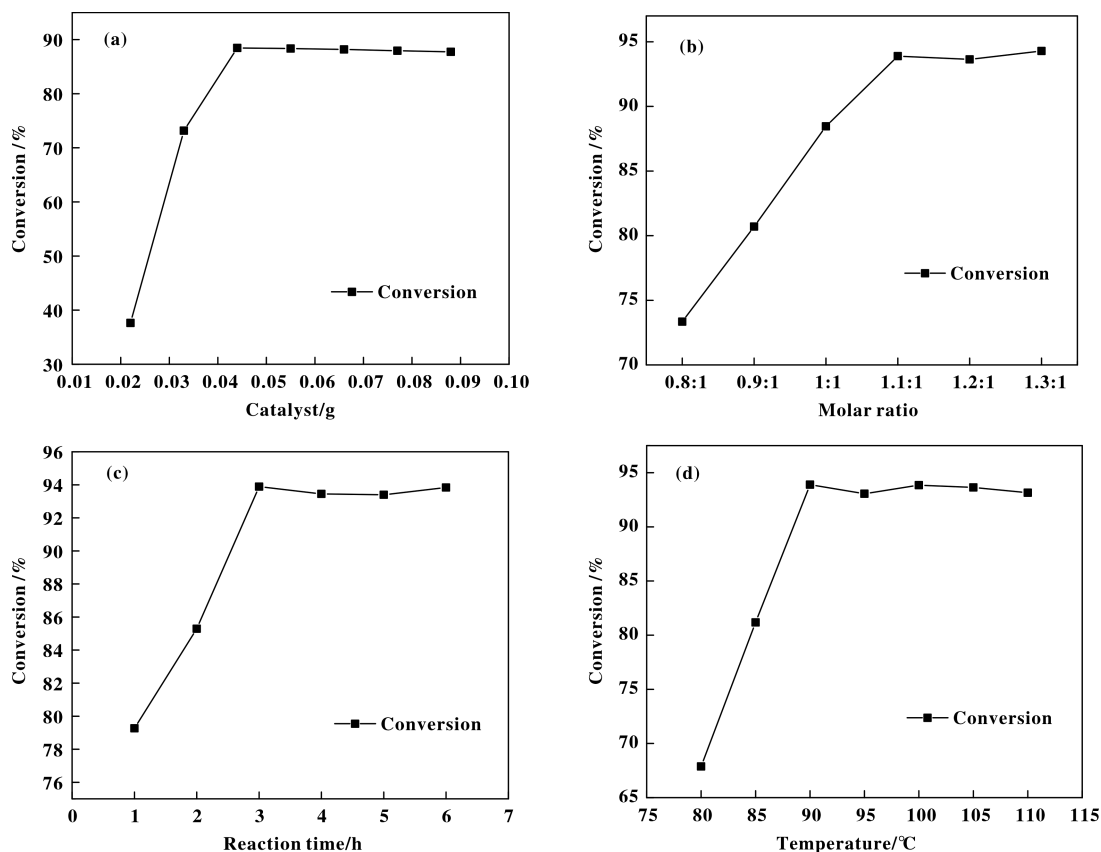


图 9 各因素对 MD^HM 转化率的影响, (a) 催化剂用量对 MD^HM 转化率的影响, (b) 反应底物对 MD^HM 转化率的影响, (c) 催化时间对 MD^HM 转化率的影响, (d) 催化温度对 MD^HM 转化率的影响

Fig.9 Effect of kinetic factors on MD^HM conversion, (a) effect of catalyst dosage on MD^HM conversion, (b) effect of reaction substrate on MD^HM conversion, (c) effect of catalytic time on MD^HM conversion, (d) catalytic temperature Effect on MD^HM conversion

2.2.4 催化时间对催化性能的影响 无论是在工业生产还是实验室合成, 反应时间均是一个不可忽视的问题. 我们在催化剂用量为 0.044 g, $n(\text{APEG})/n(\text{MD}^{\text{H}}\text{M}) = 1.1/1$, 反应温度为 90 °C 下, 考察 1、2、3、4、5 和 6 h 这 6 个反应时间下对比该反应转化率的影响. 由图 9(c) 可知, 当 $t = 1$ h 时, 该反应的转化率只有 79% 左右, 但随着反应时间的延长, 转化率与反应时间呈现正比例上升趋势, 到 3 h 后基本保持不变. 说明该催化反应在反应 3 h 后底物基本消耗完毕, 继续延长反应时间不仅对反应没有多大作用, 而且会促使产物变黄, 因此我们认为 3 h 为最佳催化时间.

2.2.5 催化温度对催化性能的影响 在催化剂用量为 0.044 g, $n(\text{APEG})/n(\text{MD}^{\text{H}}\text{M}) = 1.1/1$, 反应时间为 3 h 的条件下, 我们尝试在 80、85、90、95、100、105 和 110 °C 温度下对 MD^HM 转化率的影响. 实验结果如图 9(d) 所示, 当温度介于 80~90 °C 时,

MD^HM 的转化率呈现上升趋势, 直至在 90 °C 时达到最大值, 约为 94% 左右. 而继续升高温度, MD^HM 的转化率不再上升, 反而略有下降, 当在温度超过 100 °C 后, 产物开始从无色变为黄色, 我们认为由于温度的升高导致副反应的增加或 MD^HM 发生自交联引起的颜色变化. 因此将硅氢加成反应的最佳催化温度设置为 90 °C.

2.2.6 催化剂的循环使用性和实用性 为了评价催化剂的稳定性和实用性, 将相同条件下过滤得到的催化剂用乙醇洗涤干燥后用于下一个反应, 以此来探究催化剂的重复利用次数, 除此之外我们还采用多种烯烃聚醚以探讨该催化剂的实用性, 图 10 和表 2 分别为催化剂的重复利用次数和最佳工艺条件下不同扩展底物的转化率和转化数. 由图 10 可知, Pt/MIL-101-791 催化剂有一定的稳定性, 重复使用 5 次后 MD^HM 的转化率依然可以保持在 86% 以上, 说明该催化剂性能稳定且具有良好的重复使

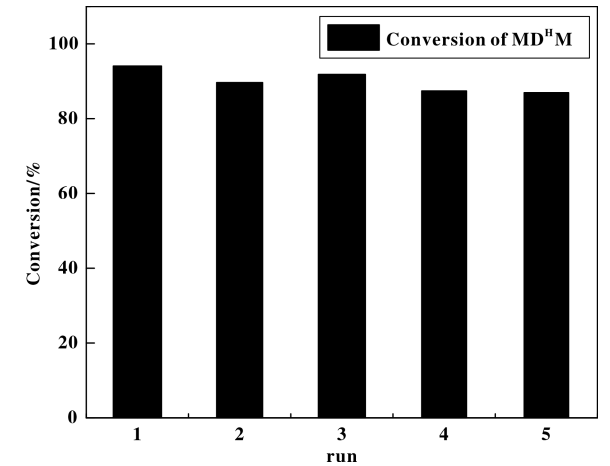


图 10 催化剂的循环使用次数
Fig.10 Catalyst recycling times

用性. 由表 2 可知该类催化剂对低分子量的烯烃聚醚具有广泛的实用性能, 但对于相对分子量较大的环氧聚醚, 其催化活性有明显的下降.

表 2 不同底物对 MD ^H M 转化率的影响		
Table 2 Effect of substrate on MD ^H M conversion rate		
Substrate	MD ^H M conversion/%	TON
APEG	94	4838.24
FAE-38	93	4786.76
F-6	91	4683.82
APEE	68	3500.00

Reaction conditions: 0.044 g of catalyst (3% Pt), 90 ℃, 3 h, olefin/MD^HM molar ratio of 1.1/1

2.2.7 硅氢加成产物的性能测试 针对催化产物, 我们对其进行了表面张力和在植被叶面铺展性能测试, 表面张力的测试是采用接触角测试仪, 催化产物与水的体积配比为 $V(\text{product})/V(\text{water}) = 1/1000$. 测试结果如表 3 和图 11 所示, 从表 3 可知,

表 3 各种产品的表面张力的比较			
Table 3 Comparison of surface tension of various products			
Name	Surface tension/(mN/m)		
Water	68.05	67.58	68.55
Catalytic product	19.53	19.64	19.57
Homogeneous catalytic product	20.89	20.13	19.84

采用 Pt/MIL-101-791 合成的硅氢加成产物的平均表面张力为 19.58 mN/m, 与均相催化剂相比, 使用该催化剂催化合成的产品具备更低的表面张力, 说明该催化剂合成的产物能够显著降低水的表面张力. 图 11 中 a 为自来水在植被叶面上的铺展状态, b 为添加了催化产物的自来水在植被叶面上的铺展

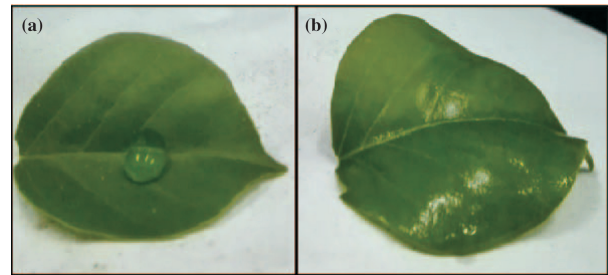


图 11 不添加和添加催化产物的水在植被上的铺展性能
Fig.11 The water of without adding and adding catalytic products spreadability on vegetation

情况. 由图可知, 该催化产物在植物表面具有良好的铺展能力, 在农药释放和植物表面对肥料的吸收上具有良好的应用前景.

3 结论

我们采用硅烷偶联剂 KH791 作为改性剂, 利用简单的浸渍法成功制备了一种性能优异的多相催化剂 Pt / MIL-101-791, 能够在温和的反应条件下实现硅氢加成反应并合成了性能良好的有机硅表面活性剂. 该催化剂具有良好的热稳定性和对硅氢加成表现出高的催化活性, 重复使用 5 次仍能保持较高的催化活性. 通过初步考察了该催化剂催化硅氢加成反应的影响因素, 得出最佳催化工艺为: 3% 催化剂用量占总底物用量的 0.24%, $n(\text{APEG})/n(\text{MD}^{\text{H}}\text{M}) = 1.1/1$, 催化时间 3 h, 催化温度 90 ℃ 下, MD^HM 的转化率约为 94%, 催化产物无色透明, 且对其他类型的烯烃也具备良好的催化效果, 表明该类催化剂具备实用性. 最后, 测试了该催化产物的使用性能, 结果显示其在植物表面具备良好的铺展性能, 为农用生产和精细化学品的加工提供了良好的应用前景.

参考文献:

[1] Mukhopadhyay T K, Flores M, Groy T L, *et al.* A highly active manganese precatalyst for the hydrosilylation of ketones and esters[J]. *J Amer Chem Soc*, 2014, **136**(3):

- 882–885.
- [2] Ye Z, Shi H, Shen H. Synthesis of MCM-41-supported mercapto and vinyl platinum complex catalyst for hydrosilylation[J]. *Phosp & Sulf & Rela Elem*, 2015, **190**(10): 1621–1631.
- [3] Deng Sheng-jun (邓圣军), Zheng Qiang (郑强), Rao Fu-yuan (饶福原). Diphenylphosphine functionalized graphite oxide loaded with platinum complex: preparation and catalytic performance for the hydrosilylation of olefins (二苯基膦功能化氧化石墨固载铂催化剂的制备及其催化烯烃硅氢加成性能) [J]. *Chin J Inorg Chem* (无机化学学报), 2015, **31**(6): 1085–1090.
- [4] Zhao J, Sun X, Xie B, *et al.* Silica-supported chitosan-platinum complex catalyst for hydrosilylation reactions [J]. *Res Chem Inter*, 2009, **35**(5): 625–631.
- [5] Shao Dong-yun (邵冬云), Li You-xin (李优鑫). Research progress of supported platinum catalysts for hydrosilylation (催化硅氢加成反应负载型铂催化剂的研究进展) [J]. *Mod Chem Ind* (现代化工), 2018, **38**(4): 13–17.
- [6] Zhang Shu-fang (张淑芳), Bai Ying (白赢), Peng Jia-jian (彭家建). Application of polystyrene immobilized transition metals as catalysts for hydrosilylation and hydrogenation (聚苯乙烯固载过渡金属催化剂在硅氢加成和加氢反应中的应用) [J]. *Prog Chem* (化学进展), 2013, **25**(5): 707–716.
- [7] Brook M A. Comments on total platinum concentration and platinum oxidation states in body fluids, tissue, and explants from women exposed to silicone and saline breast implants by IC-ICPMS[J]. *Analy Chem*, 2006, **78**(15): 5609–5611.
- [8] Xiao Jian-jun (肖建军), Qiu Zu-min (邱祖民), He Wei-juan (何维娟). Progress in platinum catalysts supported by inorganic carriers for hydrosilylation (无机载体负载型硅氢加成反应铂催化剂的研究进展_肖建军) [J]. *Chin J Org Chem* (有机化学), 2016, **2016**(36): 387–999.
- [9] Xiao Bin (萧斌), Li Feng-yi (李凤仪), Dai Yafeng (戴延凤). Highly selective synthesis of methylphenethyldichlorosilane by hydrosilylation reaction (硅氢加成反应高选择性合成甲基苯乙基二氯硅烷) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2006, **20**(2): 153–157.
- [10] Xiong Zhu-jun (熊竹君), Deng Feng-jie (邓锋杰), Li Feng-yi (李凤仪). Study on hydrosilylation reaction of acetylene and triethoxysilane (乙炔和三乙氧基硅烷的硅氢加成反应研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2007, **21**(5): 442–446.
- [11] Xie H, Yue H, Zhang W, *et al.* A chitosan modified Pt/SiO₂ catalyst for the synthesis of 3-poly(ethylene glycol) propyl ether-heptamethyltrisiloxane applied as agricultural synergistic agent[J]. *Catal Commun*, 2018, 104.
- [12] Hu R, Zha L, Cai M. MCM-41-supported mercapto platinum complex as a highly efficient catalyst for the hydrosilylation of olefins with triethoxysilane[J]. *Catal Commun*, 2010, **11**(6): 563–566.
- [13] Humayun M, Zada A, Li Z, *et al.* Enhanced visible-light activities of porous BiFeO₃ by coupling with nanocrystalline TiO₂ and mechanism [J]. *Appl Catal B Environ*, 2016, **180**: 219–226.
- [14] Pagliaro M, Ciriminna R, Pandarus V, *et al.* ChemInform abstract: platinum-based heterogeneously catalyzed hydrosilylation [J]. *Eur J Org Chem*, 2013, **44**(52): 6627–6235.
- [15] a. Hiroyasu F, Cordova K E, Michael O, *et al.* The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. *Cheminform*, 2013, **341**(6149): 974.
b. Chen Jun(陈君), Long Ji-lan(隆继兰). Bi-centered MOFs-derived Co-ZnO @ CN nano-materials as efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction (双中心MOFs衍生的Co-ZnO@CN纳米材料作为电化学催化剂用于氧还原反应的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(5): 463–471.
- [16] Wang Li-ping (王丽苹), Wang Gong-ying (王公应). Research progress of carboxyl ligand metal organic framework materials as catalysts (羧基配体金属有机骨架材料作为催化剂的研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(03): 275–287.
- [17] Morris W, Voloskiy B, Demir S, *et al.* Synthesis, structure, and metalation of two new highly porous zirconium metal-organic frameworks[J]. *Inorg Chem*, 2012, **51**(12): 6443–6445.
- [18] Almási M, Zelenák V, Palotai P, *et al.* Metal-organic framework MIL-101(Fe)-NH₂ functionalized with different long-chain polyamines as drug delivery system[J]. *Inorg Chem Commun*, 2018, **93**(7): 115–120.
- [19] Zhou H C, Long J R, Yaghi O M. Introduction to metal-organic frameworks[J]. *Chem Rev*, 2012, **112**(2): 673–674.
- [20] Chen Z, Chen J, Li Y. Metal-organic-framework-based catalysts for hydrogenation reactions [J]. *Chin J Catal*, 2017, **38**(7): 1108–1126.
- [21] Hupp J T, Poepelmeier K R. Chemistry. Better living through nanopore chemistry [J]. *Science*, 2005, **309**(5743): 2008–2009.

- [22] Zhang F, Jin Y, Fu Y, *et al.* Palladium nanoparticles incorporated within sulfonic acid-functionalized MIL-101 (Cr) for efficient catalytic conversion of vanillin [J]. *J Mater Chem A*, 2015, **3**(33): 17008–17015.
- [23] Ricco R, Malfatti L, Takahashi M, *et al.* Applications of magnetic metal-organic framework composites [J]. *J Mater Chem A*, 2013, **1**(42): 13033–13045.
- [24] Zhenqiang W, Tanabe K K, Cohen S M. Accessing postsynthetic modification in a series of metal-organic frameworks and the influence of framework topology on reactivity [J]. *Inorg Chem*, 2009, **48**(1): 296–306.
- [25] Jeongyong L, Farha O K, John R, *et al.* Metal-organic framework materials as catalysts [J]. *Chem Soc Rev*, 2009, **38**(5): 1450–1459.
- [26] Tanabe K K, Cohen S M. Modular, active, and robust Lewis acid catalysts supported on a metal-organic framework [J]. *Inorg Chem*, 2010, **49**(14): 6766.
- [27] Wu C D, Zhao M. Incorporation of molecular catalysts in metal-organic frameworks for highly efficient heterogeneous catalysis [J]. *Adv Mater*, 2017, **29**(14): 1605446.
- [28] Xiaojun G, Zhang-Hui L, Hai-Long J, *et al.* Synergistic catalysis of metal-organic framework-immobilized Au-Pd nanoparticles in dehydrogenation of formic acid for chemical hydrogen storage [J]. *J Amer Chem Soc*, 2011, **133**(31): 11822–11825.
- [29] Saikia M, Kaichev V, Saikia L. Gold nanoparticles supported on nanoscale amine-functionalized MIL-101 (Cr) as a highly active catalyst for epoxidation of styrene [J]. *RSC Adv*, 2016, **6**(108): 106856–106865.
- [30] Saikia M, Saikia L. Sulfonic acid-functionalized MIL-101 (Cr) as a highly efficient heterogeneous catalyst for one-pot synthesis of 2-amino-4H-chromenes in aqueous medium [J]. *Cheminform*, 2016, **47**(24): 15846–15853.
- [31] De Decker J, J R, De Clercq J, *et al.* Carbamoylmethylphosphine oxide-functionalized MIL-101 (Cr) as highly selective uranium adsorbent. [J]. *Analy Chem*, 2017, **89**(11): 5678–5682.
- [32] Maes S, Zhuang W Q, Rabaey K, *et al.* Concomitant leaching and electrochemical extraction of rare earth elements from monazite [J]. *Environ Sci & Technol*, 2017, **51**(3): 1654–1661.

Functionalized Metal-Organic Framework Supported Platinum Highly Efficient Catalytic Hydrosilylation

XIE Zhi-kai¹, CHEN Xiu-ying¹, HU Wen-bin^{*}, SHU Xu-gang¹,
ZHOU Xin-hua¹, CHEN Wei-wen¹

(Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China)

Abstract: The grafting method was used to synthesize MIL-101-791, and the Pt/MIL-101-791 catalytic material was prepared by a simple impregnation method. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), nitrogen adsorption desorption (BET), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffractometry (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to characterize the catalytic material. A hydrosilylation reaction was used as a probe for the catalytic performance of Pt/MIL-101-791. The results show that Pt is successfully dispersed on MIL-101-791, which shows high catalytic activity and good stability. After 5 cycles of recycling, it still maintains high catalytic activity, and the conversion can be maintained above 85%. By optimizing the production conditions of the reaction, the optimal catalytic process was obtained: 3% catalyst accounted for 0.24% of the total substrate amount, $n(\text{APEG})/n(\text{MD}^{\text{H}}\text{M}) = 1.1/1$, and the catalytic time was 3 h. The catalytic temperature is 90 °C, the conversion of MD^HM is about 94%, the product color is pure, and it has good spreading performance on the plant surface.

Key words: metal organic framework; post-modification; heterogeneous platinum catalyst; hydrosilylation; process optimization