文章编号：1001-3555(2020)03-0272-20

炭材料负载金属催化剂催化硅氢加成反应进展

王　榕[1,2]，黄　芬[1]，王鹏博[1]，李东辉[1]
(1. 南昌大学 资源环境与化工学院，江西 南昌 330031；
2. 南昌大学 鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室，江西 南昌 330047)

摘要：炭材料具有比表面积大、孔径可调、取材广泛等优点，以其为载体负载金属活性组分制备硅氢加成催化剂极具发展前景. 我们详细总结了近 20 年不同炭材料如活性炭、石墨与石墨烯、碳纳米管、富勒烯、卡宾等在硅氢加成反应中负载金属催化剂的制备方法、催化性能以及可能的催化机理，并对有望应用到该反应的新型炭材料载体进行了对比与展望. 认为未来硅氢加成炭负载型催化剂的研究可聚焦于(1) 探寻新型双金属活性组分以进一步提高催化活性；(2) 研发更具优势的金属配体,明晰配体与载体、配体与金属之间的相互作用关系以提高催化选择性与稳定性；(3) 结合科学可靠的催化机理研究，以期研发出更符合可持续发展要求的炭负载型硅氢加成金属催化剂，可使硅氢加成反应基本实现原子经济性.

关键词：炭材料；催化剂载体；多相金属催化剂；硅氢加成反应；构效关系
中图分类号：O643.32　　**文献标志码**：A

硅氢加成是指含 Si—H 键的有机硅化合物对不饱和化合物中的不饱和键在一定条件下的加成反应，是硅化学中最重要的反应之一，可用于制备许多难以得到的含官能团的有机硅单体或聚合物[1-4]. 按照反应机理主要有两种促进硅氢加成反应进行的方法：一是通过引发剂(紫外线、γ-射线、高温、过氧化物和偶氮化合物等)激发 Si—H 键产生自由基，发生自由基加成反应[5-6]；二是采用过渡金属催化剂. 引发剂法因反应条件苛刻，选择性差等限制了其在工业中的应用，而催化法因过渡金属的高催化活性而备受关注[2]. 如图 1 所示，以烯烃的硅氢加成反应为例，硅氢加成反应理论上应为原子经济性反应，但受催化剂性能或反应条件的影响，存在一系列可能的副反应，进而降低催化效率与目标产品收率[3]. 目前工业上广泛使用的为均相金属铂催化剂[7]，如经典的 Speier's 催化剂[8]和 Karstedt's

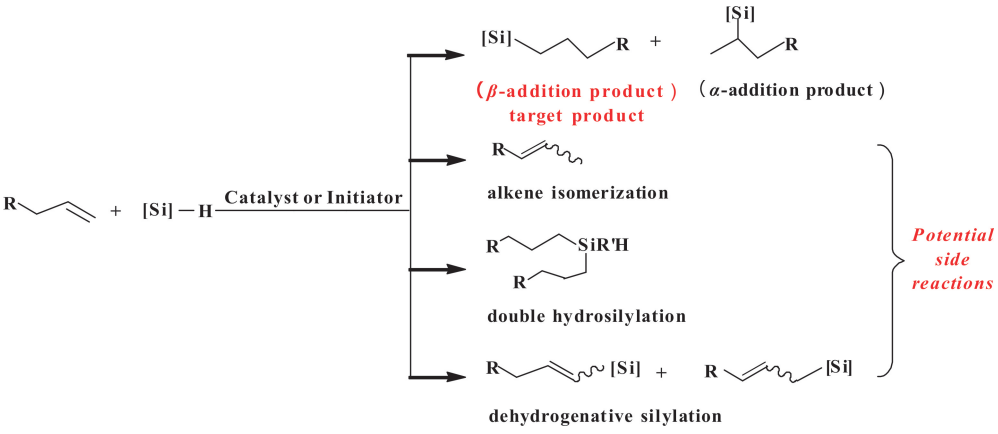


图 1 烯烃硅氢加成主反应与可能存在的副反应示意图[3]

Fig.1 Main reaction of olefin hydrosilylation and possible side reactions[3]

收稿日期：2020-03-29；**修回日期**：2020-04-18.
基金项目：国家自然科学基金地区基金项目(21968018,21666021)；国家公派访问学者项目(201806825007)(The National Natural Science Foundation Regional Foundation of China(21968018,21666021)；National Visiting Scholars Program(201806825007)).
作者简介：王榕(1983-)，女，博士，副教授，研究方向为高效催化材料、绿色新型化工分离材料的结构设计与应用；E-mail：wangrong020994@163.com (Wang Rong(1983-), Femal, PhD, Associate Professor, Research Interests: Structural design and application of efficient catalytic materials and green new chemical separation materials; E-mail: wangrong020994@163.com).

催化剂[9]，虽然相较已有多相催化剂的活性更高，但存在催化剂难分离、活性组分铂易流失、对环境危害大等问题，且反应常伴随强放热易引发不饱和化合物异构化或二次加成等副反应，因此开发一种集均相催化剂高活性与多相催化剂易分离、催化选择性较好等优点于一身的新型催化剂是当前硅氢加成领域中一项紧迫而具有挑战性的工作[10-11]. 对此，新型催化剂的结构设计与载体选择显得尤为重要，先通过结构设计与催化性能研究弄清具有良好催化性能的活性组分结构，再筛选出性能稳定、比表面积和孔径可调、利于活性组分分散并固定的载体，有望制备出符合可持续工业生产需要的新型硅氢加成催化剂，可使实际应用中硅氢加成反应基本实现原子经济性.

炭材料因其导电性好、疏松多孔的优点常做为电极材料和吸附剂，但随着人们对炭孔径的调控与开发，越来越多的炭材料像光电性能优异的石墨烯[12]、高孔隙率的碳气凝胶[13]、孔径丰富易调的碳纳米球[14]、取材极广的生物炭[15]等作为催化剂载体极具应用前景. 目前国内外已有关于硅氢加成反应催化剂的综述性报道[2,3,16-17]，但专注于炭材料作载体的硅氢加成催化剂并未有相关综述分析. 我们围绕炭材料为载体这一主题，以其负载型多相金属催化剂的制备、性能对比与催化机理讨论为重点，详细地介绍了近 20 年炭负载型金属催化剂用于硅氢加成反应的研究进展，总结并对比了现有炭材料作为载体所得催化剂的优点与存在的相关问题，并对有望应用到该类反应的新型炭载体材料进行了对比与展望，为研发出更符合当前可持续发展需要的炭负载型硅氢加成金属催化剂提供参考.

1 炭负载型硅氢加成催化剂

1.1 负载单金属型

1.1.1 活性炭　　活性炭孔径构造复杂，按半径大小可分为大孔、中孔、微孔. 其比表面积大，催化活性高，又可通过燃烧回收贵金属[18]，是一种独具优势的炭载体.

Monkiewicz 等[19]将 Pt 负载量为 0.1%(质量分数)的活性炭催化剂(0.1%(质量分数)Pt/AC)置于固定床反应器中催化烯丙基缩水甘油醚与三甲氧基硅烷的硅氢加成反应，发现在 120 ℃的固定床下反应 8 h 时催化剂性能最佳，其中目标产物收率可达 90%且基本不产生异构体.

Polizzi 等[20]将均三甲苯溶剂化的 Pt 单质固载于活性炭(AC)表面制备催化剂 Pt/AC，并分别以 $HSiCl_2CH_3$ 和 $HSi(OEt)_3$ 为反应物，考察并比较其与同样方法制备的 Pt/石墨、Pt/Al_2O_3 用于相同硅氢加成反应的催化活性，发现 Pt/AC 的催化性能最好，室温下硅烷全部转化，目的产物收率高达 95%，而 Pt/石墨和 Pt/Al_2O_3 只有在 70 ℃下才表现出相当的效果. 根据透射电子显微镜(TEM)与 X 射线光电子能谱(XPS)数据显示 Pt/Al_2O_3 和 Pt/石墨中 Pt 的平均粒径分别为 2 和 1.5 nm，而 Pt/AC 中 Pt 的平均粒径却非常小，均匀的分散在活性炭表面几乎难以检测到，该现象可用于合理解释上述反应中 Pt/AC 催化性能最为突出的原因.

Chauhan 等[21]将制备的 Pt/AC 分别用于催化端炔或内炔与三氯硅烷、甲基二氯硅烷、苯基二氯硅烷、三乙基硅烷、三乙烷氧基硅烷等的加成反应(见图 2)，发现特定硅烷和炔烃直接决定了产物的区域选择性.

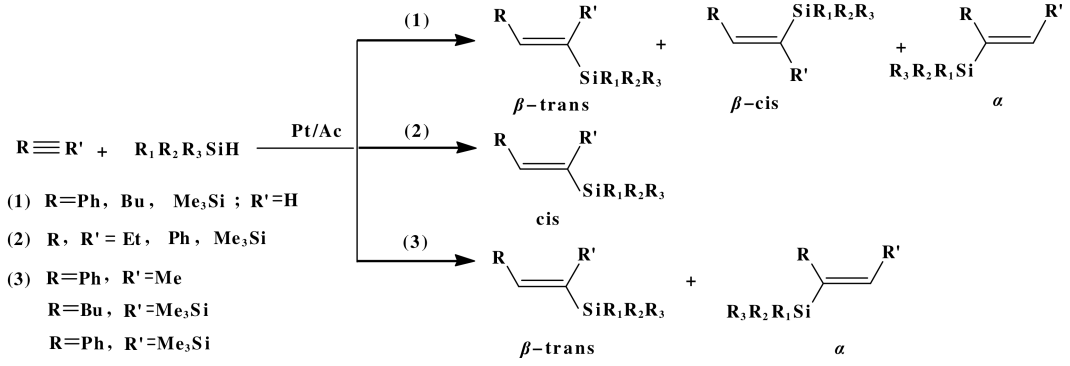


图 2 活性炭负载 Pt 催化端炔、内炔与硅烷的硅氢加成反应[21]

Fig.2 Hydrosilylation reaction of terminal alkyne, internal alkyne and silane catalyzed by activated carbon supported Pt[21]

Błazejewska-chadyniak 等[22]以氯丙烯和三氯硅烷为原料，通过透射电子显微镜与 X 射线光电子能谱等表征方法深入研究了 Pt/AC 催化该硅氢加成反应的具体历程和催化机理，如图 3 和图 4 所示.

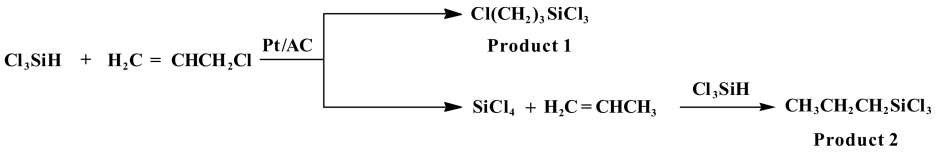


图 3 Pt/AC 催化的氯丙烯与三氯硅烷硅氢加成反应[22]

Fig.3 Hydrogen addition reaction of chloropropene and trichlorosilane catalyzed by Pt/AC[22]

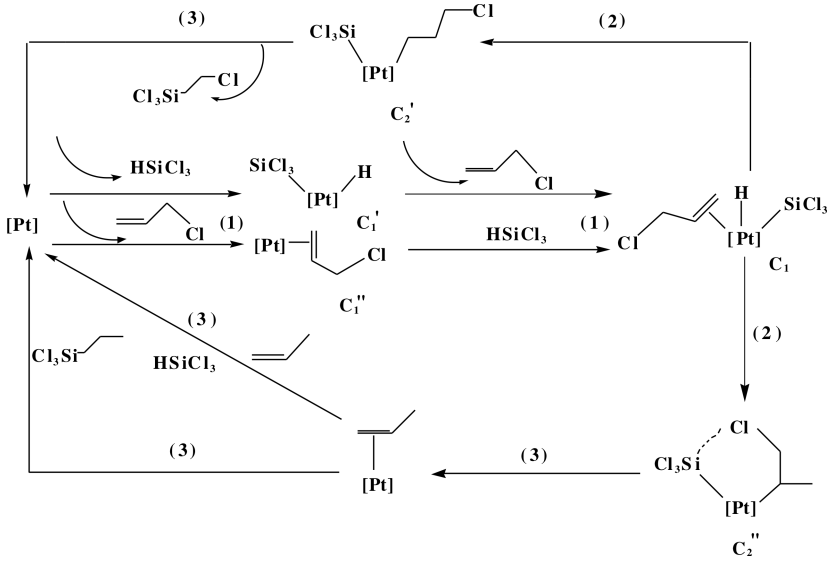


图 4 Pt/AC 催化氯丙烯与三氯硅烷发生硅氢加成反应的机理[22]

Fig.4 Mechanism of hydrosilylation reaction of chloropropene with trichlorosilane catalyzed by Pt/AC[22]

由图 3 和图 4 可知，Pt/AC 催化该反应可分为两个路径 3 个步骤：

(1)Pt/AC 中的活性 Pt 分别配合三氯硅烷和氯丙烯形成中间体 C_1'和 C_1''，C_1'和 C_1''再分别与氯丙烯和三氯硅烷配合形成复合物 C_1；

(2)复合物 C_1上的氯丙烯插入 Pt—H 键形成两种不同的化合物 C_2'、C_2''

(3)C_2'直接分解成 3-氯丙基三氯硅烷(产物 1)和金属 Pt，而 C_2''则先生成 $SiCl_4$与 Pt-丙烯配合物，Pt-丙烯配合物再分解得到丙烯，或在三氯硅烷的作用下，进一步分解得到丙基三氯硅烷(产物 2)和 Pt 催化剂.

以上研究证明该反应遵从 Chalk-Harrod 机理(图 5a)，即第二步中烯烃插入 Pt—H 键还原为 C_2'和 C_2''化合物为该反应的控速步骤，这与改进的 Chalk-Harrod 机理(图 5b)不同，后者的反应控速步骤为烯烃插入 Pt—Si 键[23-24]. 而 Friedrich 等[25]在研究 Co 金属催化硅氢加成反应的过程中，通过紫外光谱、红外光谱和高效液相色谱等光学检测分析，又证实了一种新的 Seitz-Wrighton 催化机理(图 5c)，认为 Si—C 键是由烯烃插入最初包含在金属配合物中的 M-SiR_3键形成的，然后再经氢硅烷的氧化加成和还原性消除烷基硅烷后，一部分分解为产品，另一部分为再生的硅基活性物质. 任丽洁[26]又通过透射电镜、光散射和光电子能谱测试等物理化学表征手段，发现并证实了胶体铂机理(图 5d)，认为该机理存在明显的诱导期，即铂配合物先经硅烷还原形成催化有效物质零价的胶体铂(1)，并释放出氢气和有机硅产物；然后硅烷又附着到胶体铂(1)上形成化合物(2)；化合物(2)再与烯烃结合形成中间产物(3)；最后中间产物(3)分解为 Si—C 产品和胶体铂，最终实现催化剂循环利用[10].

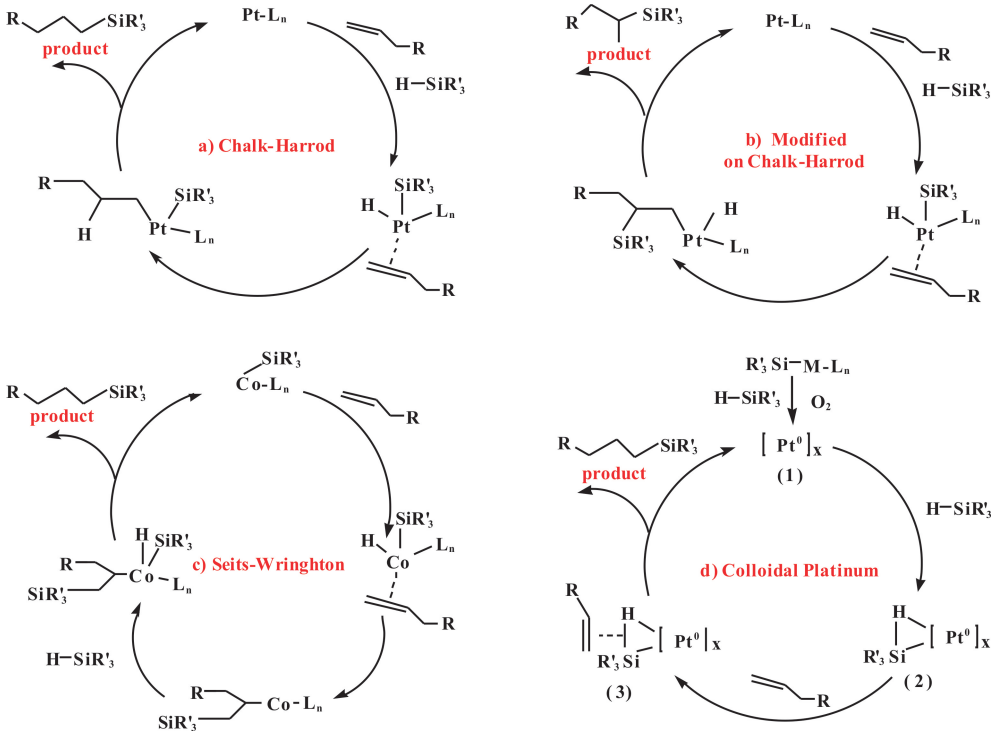


图 5（a）Chalk-Harrod 机理[23]（b）改进的 Chalk-Harrod 机理[23]
（c）Seitz-Wrighton 机理[25]和（d）胶体铂机理[26]

Fig.5 (a) Chalk-Harrod mechanism[23] (b) Modified Chalk-Harrod mechanism[23]
(c) Seitz-Wrighton mechanism[25] and (d) Colloidal platinum mechanism[26]

白赢等[27]用浸渍法将 Pt 负载于活性炭制得 Pt/AC，发现经 15%（质量分数）硝酸改性后的活性炭，在 pH 为 8.5 的弱碱条件下负载 5%（质量分数）的氯铂酸所制得的催化剂效果最佳，以苯乙烯与三乙氧基硅烷的硅氢加成反应为例，其反应时间极短，40 min 时苯乙烯基本完全转化且目的产物的选择性高达 95%.

杨虎等[28]先将壳聚糖（CS）接枝于活性炭上，再用 CS 上的氨基锚定铂构建 Pt/AC-CS 催化剂. 研究发现，在辛烯和三乙氧基硅烷的硅氢加成反应中，Pt/AC-CS 的最佳使用温度为 70 ℃，低于 60 ℃反应具有明显的诱导期. 需要特别指出的是，在 Pt/AC[28]催化的长链烯烃的硅氢加成反应中，由于较长的碳链制约了活性铂靠近不饱和键，烯烃转化率和 β-加成产物收率均相对较低. 但相较于 Pt/AC，活性炭载体上接枝适量的 CS 之后再引入 Pt 所得的催化剂能明显加快反应进行并能显著提高催化选择性和稳定性，其中 β-加成产物收率近 100%，这表明不同于 Pt/AC 中活性炭固载铂多借助物理吸附，而 Pt/AC-CS 中的 Pt 通过与 CS 上的氮原子形成稳定的化学螯合，在循环利用 15 次后催化剂性能仍保持稳定，说明在载体上引入配体一方面有助于增强金属活性组分在载体上负载的稳定性，另一方面可通过配体与金属前驱体形成具有特定化合价的金属螯合物进而提高催化剂的活性和选择性.

Haruta 等和 Hutchings[29-30]指出 Au 被分散到纳米级时是一种很好的催化剂. 2009 年 Laura 等[31]首次采用金属蒸汽合成技术，从低（0.16 mg Au/m 丙酮）或高（1.42 mg Au/m 丙酮）金浓度的金蒸汽/丙酮溶液中制备等含量的金纳米粒子并沉积于 AC 表面，得到催化剂 Au/AC（LC）和 Au/AC（HC），且透过高分辨传递电子显微镜可知，Au/AC（LC）中活性组分金的粒径平均为 4.4~5.3 nm，明显低于平均粒径为 10 nm 的 Au/AC（HC）. 在无溶剂、温度为 90 ℃、n（底物）：n（金）= 2000：1 条件下以 1-己炔与 Et_3SiH 的硅氢加成反应（图 6）为模板，对比考察两种催化剂的性能，发现 Au/AC（LC）表现出极佳的选择性，而 Au/AC（HC）基本无催化作用. Laura 等又对比了不同载体对产物分布的影响，发现不同催化剂对目标产物的选择性均较高，表明无机载

体对金负载型催化剂的性能影响轻微，具体结果见表 1[31]. 由此可知，Au/AC 的催化性能主要由金颗粒的大小及其与载体间的相互作用决定，其中金纳米粒子的尺寸严格依赖于前驱体中金属的浓度.

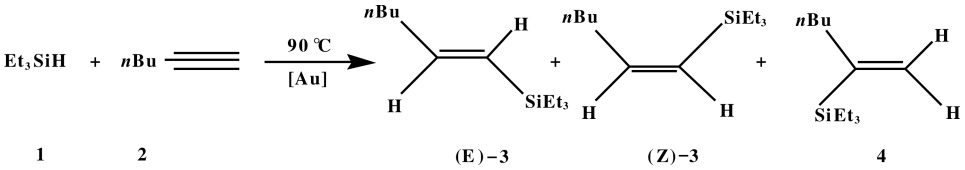


图 6 负载金纳米粒子催化 1-己炔与三乙基硅烷的硅氢加成反应[31]

Fig.6 Hydrogen addition reaction of 1-hexyne and triethylsilane catalyzed by gold nanoparticles loaded[31]

表 1 不同载体上金纳米粒子催化 1-己炔与三乙基硅烷的硅氢加成反应

Table 1 Hydrogen addition reaction of 1-hexyne with triethylsilane catalyzed by gold nanoparticles on different supports

No.	Reaction time /min	Catalyst	Product selectivity/%		
			(E)-3	(Z)-3	4
1	15	Au/AC(LC)	98	0	2
2	60	Au/AC(HC)	–	–	–
3	15	Au/Al_2O_3(LC)	93	3	4
4	15	Au/CeO_2(LC)	98	0	2
5	15	Au/Fe_2O_3(LC)	92	0	8
6	15	Au/TiO_2(LC)	95	2	3
7	15	Au/ZrO_2(LC)	96	0	4

由以上可知，活性炭负载的单金属催化剂在不饱和烃与硅烷的加成反应中具有良好的催化性能，金属活性组分在活性炭上的粒径越小，分散越均匀，催化剂的活性就越高，但是大多金属与活性炭之间为物理吸附，附着力弱导致催化剂稳定性差，加入适量的配体利用配体与金属活性组分之间的相互作用能显著提高其催化活性和稳定性. 因此，不断探究新的改性方法加强金属与炭载体之间的配合能力与电子传递将是未来的热门研究方向.

1.1.2 石墨与石墨烯　　石墨和石墨烯因其独特的结构和优异的性能逐渐成为热门研究领域[32-33]. 利用氧化反应在石墨片上引入含氧基团得到氧化石墨[34]，氧化石墨的高比表面积及表面大量的含氧官能团可将阳离子嵌入层间，为负载聚合物和无机纳米离子提供良好的条件[35]. 此外，在氧化石墨上引进适宜的配体进行修饰，有利于提高负载型多相催化剂的稳定性[36].

Rao 等[37]将氧化石墨(GO)分散于 N-甲基吡咯烷酮溶液中，并通过在其表面嫁接乙烯基三乙氧基硅烷(VTEO)与氯铂酸反应制得催化剂 GO-Karstedt，合成过程见图 7. 该催化剂对 1-辛烯的硅氢加成反应表现出高效的选择性，40~70 ℃范围内随温度成正比，相比未经 VTEO 修饰的 GO 直接负载铂所得的催化剂(*r*GO-Pt)在活性、选择性和稳定性上均具有显著优势，但当底物为芳香烯烃时，β-加成产物的选择性相比于直链烯烃明显下降(表 2). 推测其原因是零价胶体铂为反应真正的催化物质，温度升高和 VTEO 中的乙烯基均能促进H_2PtCl_6还原为 Pt(0)-烯烃化合物，而芳香烃中含有苯环，致使反应物产生较高的活化能和位阻，阻碍了其与胶体铂的接触.

邓圣军等[38]则先用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTS)处理氧化石墨，然后在 APTS 的末端接枝二苯基膦，最后配合金属 Pt 得到催化剂 GO-P-Pt(图 8). 发现 GO-P-Pt 同样能很好的催化直链烯烃反应，但对苯乙烯等芳香烃的区域选择性则明显降低，在 100 ℃下以三乙氧基硅烷为底物反应 90 min，反应物转化率随催化剂用量成正比，综合催化性能和成本可知反应物用量均为 5 mmol 时，催化剂的最佳用量为 0.0426 g.

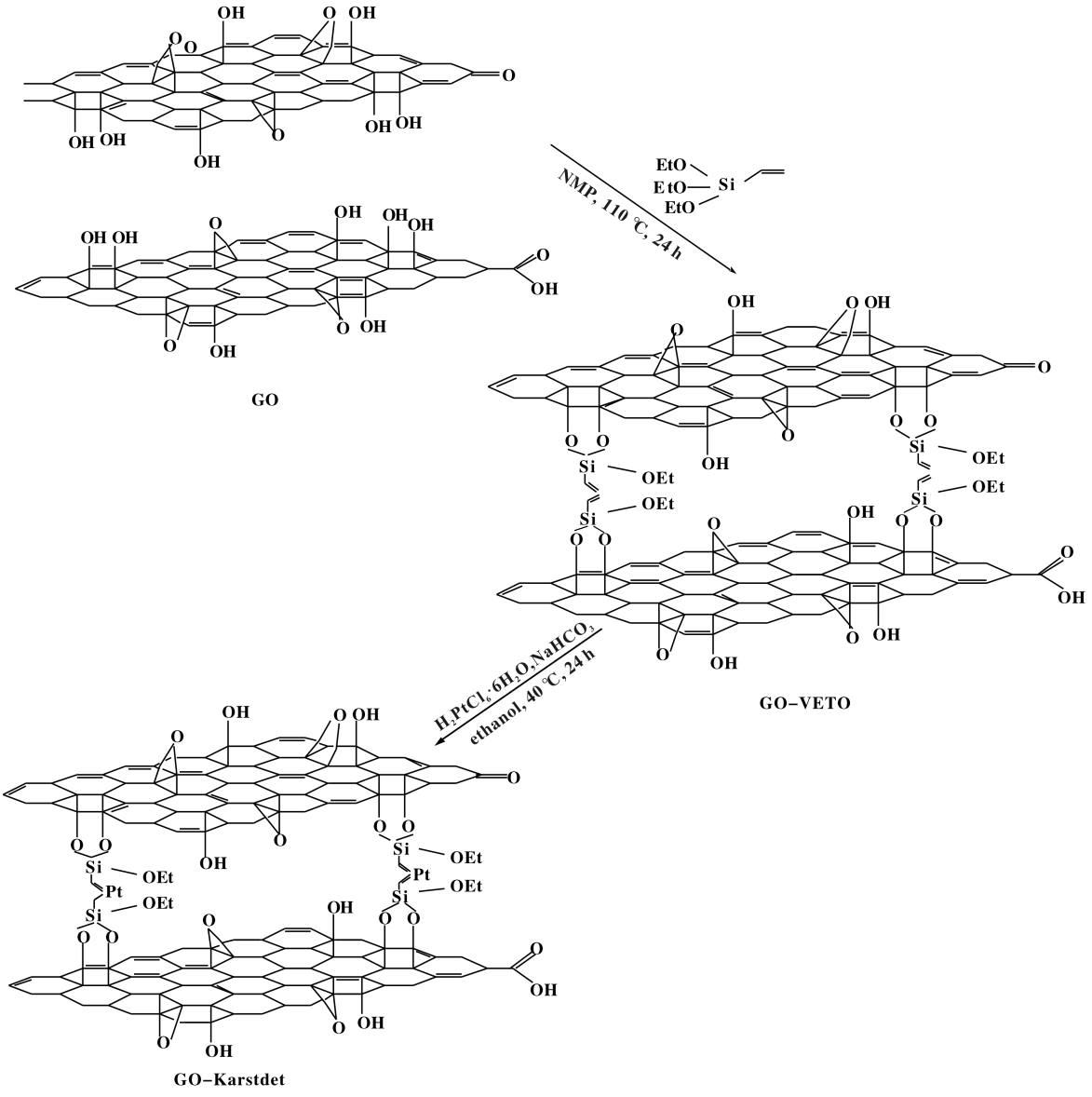


图 7 GO-Karstedt 催化剂合成路线[37]

Fig.7 Synthesis scheme of GO-Karstedt catalyst[37]

表 2　GO-Karstedt 和 *r*GO-Pt 催化剂催化不同烯烃性能的比较

Table 2　Comparison of properties of different olefins catalyzed by GO-Karstedt and *r*GO-Pt catalysts

No.	Catalyst	Olefin	Reaction time/min	Conversion rate/%	Selectivity /%	Conversion rate after 1 time/%	Conversion rate after 4 times/%	Conversion rate after 7 times/%
1	GO-Karstedt	1-octene	60	97.8	90.4	97.4	97.3	97.3
2	GO-Karstedt	Styrene	100	94.9	63.8	–	–	–
3	*r*GO-Pt	1-octene	180	79.1	74.9	21.9	≈0	≈0
4	*r*GO-Pt	Styrene	180	51.9	40.4	–	–	–

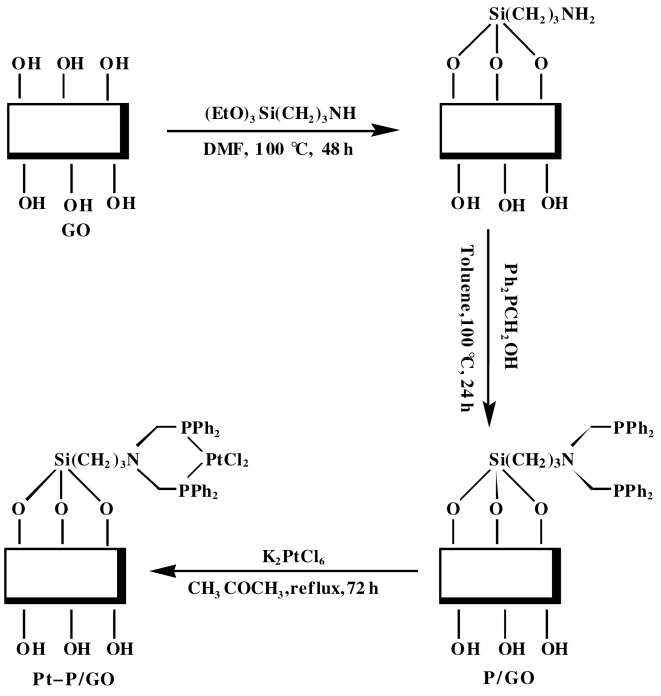


图 8 GO-P-Pt 催化剂的合成路线[38]

Fig.8 Synthesis scheme of GO-P-Pt catalyst[38]

Caleb 等[39]通过强静电吸附技术，将高活性的铂化合物固定于石墨烯纳米片(GNP)表面，制得催化剂 Pt-GNP. 实验结果表明，在 80 ℃、pH = 3.25、温和无溶剂下反应 2 h 时该催化剂性能最好，在 1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷与 1-辛烯的催化过程中，Pt-GNP 相较于 Karstedt 催化剂表现出更优异的催化活性和稳定性，其中转化率高达 95%，具体见图 9.

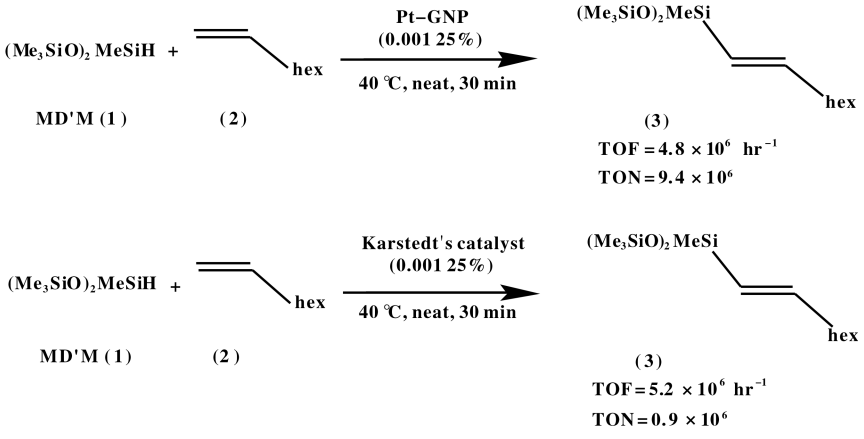


图 9 Pt-GNP 催化剂和 Karstedt's 催化剂性能的比较[39]

Fig.9 Comparison of performance between Pt-GNP catalyst and Karstedt's catalyst[39]

Zhu 等[40]通过 Na_2CO_3 辅助一锅热解法将 Pt-乙二胺四乙酸配合物还原为铂单质，单个铂元素被石墨烯载体中掺杂的氮原子配合，形成 Pt-N_4 键使其稳定的负载于石墨烯表面，制得 Pt-ISA/NG 多相催化剂，温和条件下可催化各种末端烯烃与工业有关硅烷的硅氢加成反应，且均具有较好的选择性和稳定性. 在 1-辛烯与三乙氧基硅烷的加成反应中(图 10)，反应物的转化率为 95%，基本不产生副产物，催化活性可比拟于均相 H_2PtCl_6 催化剂，催化效率是同等条件下商业 Pt/AC 催化剂的 4 倍，重复使用

5 次后，Pt-N 活性位点仍然稳定存在. Beatriz 等[41]又以功能化修饰的氮杂环卡宾为配体配合石墨烯，进而负载金属铑形成石墨烯- NHC-铑的新型硅氢加成混合催化剂，发现同样具有良好的催化效果.

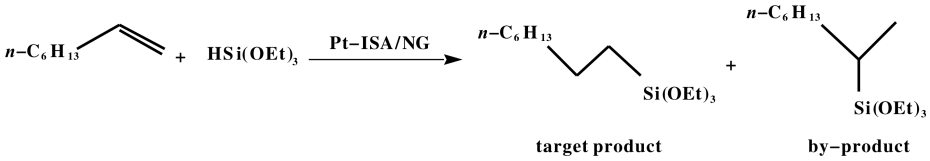


图 10 Pt-ISA/NG 催化硅氢加成反应式[40]

Fig.10 Pt-ISA/NG catalyzed hydrosilylation reaction[40]

Juan 等[42]采用海藻酸钠热解法从涡轮增压的石墨化碳中剥落得到单层石墨烯(G)，同时在乙二醇中悬浮相应的 G，并还原 $NiCl_2$中金属离子，使其自发地沉积在 G 上形成 Ni/G 催化剂. 研究表明，Ni/G 是促进醛类硅氢加成反应的通用催化剂，在 120 ℃、Ni 负载量为 0.06%(摩尔分数)下反应 3 h，其 β-产物选择性和反应物转化率均接近 100%，TON 可达 10^5且显示出较低的活化能，远高于 Cu/G 催化该类反应，催化活性可与 Pd/G 相媲美，这为贵金属如何被大量廉价的过渡金属取代提供了一个范例. 此外，Ni/G 还可以促进各种取代的氢硅烷和芳香族及脂肪族醛的加成，虽然在反应过程中 Ni/G 发生明显失活，但并没有观察到 Ni 浸出或 Ni 粒子. 通过 TEM 表征图像发现失活的主要原因是 G 片在折叠和包裹 2D 薄片时产生了 3D 物体的波纹，导致其二维形态的损失.

石墨和石墨烯因其优异的孔径结构，其作为催化载体已成功应用于一系列硅氢加成反应中. 但由于石墨烯易于堆积团聚的缺点，目前越来越多科学家采用配体修饰的方法来增强石墨烯与金属活性组分的配合能力，通过元素掺杂的手段改善石墨烯分子的内部结构并提高其电子传递性能，从而有效的改善了石墨烯易团聚和催化剂稳定性较差的问题. 氮、磷等元素因其与炭元素相邻且原子内部结构相似而常作为掺杂元素，且已有大量文献阐明掺杂后的炭材料负载型催化剂因减小了炭材料表面的缺陷而具有更高的催化性能和更好的稳定性[43]，因此，不断研发氮元素或其他高效元素掺杂改性的杂化炭材料负载金属催化剂是未来硅氢加成反应的一大方向.

1.1.3 碳纳米管　　1991 年饭岛博士在阴极碳棒上发现了由碳原子组成的无缝空心管材料[44]，也就是现在的碳纳米管，其比表面积高，空腔多而杂质少，具有独特的电子性质，常作为多相催化剂载体[45-46].

戴延凤等[47]将碳纳米管(CNT)浸渍于聚乙二醇，通过 PEG 与氯铂酸反应构建催化剂 Pt-PEG/CNT，30 ℃下催化苯乙烯与甲基二氯硅烷发生 β-反式加成反应，其中苯乙烯的转化率为 83.33%，催化剂循环利用 3 次仍保持稳定，相较于同等高活性的均相 Speier's 催化剂，Pt-PEG/CNT 的区域选择性明显增高. 其原因可能是 Pt-PEG/CNT 催化剂中 PEG 与 Pt 配合后产生的空间位阻效应较大，苯乙烯自发的以较小位阻的 β-碳原子接近活性组分 Pt，使产物均为 β-加成产物. 赵建波等[48]则用 CS 与 Pt 螯合制成催化剂 Pt -CS/CNT，该催化剂在 130 ℃下能选择性的催化烯丙基缩水甘油醚与三乙氧基硅烷的硅氢加成反应，产物均为 β-加成产物，相比于 Speier's 催化剂，Pt -CS/CNT 在产物的选择上明显更具优势，原因与戴延凤等[47]研究结果相似.

综上可知，聚乙二醇或含氮化合物等配体修饰后的碳纳米管能很好的配合金属，且配体与金属间的空间位阻越大，制得的催化剂对产物的选择性就越高，因此探寻更具优势的金属配体是提高催化剂性能的方向之一，但是由于碳纳米管自身管径生长不均一、改性后杂质较多不易去除等缺点，使其在工业生产中规模化应用受到阻碍，如何进一步改进碳纳米管的制备手段，得到性能更高的炭材料仍是一个巨大的挑战. 目前的一大研究方向是将碳纳米管和其他有丰富活性位点的炭材料通过化学键的强相互作用结合，形成炭-炭复合材料，通过构建 3D 网络结构，以增大催化剂的比表面积，提高金属与炭材料的电子传递，新型复合材料中大量的空隙还可减小传质阻力，进一步提高反应速率[49].

1.1.4 富勒烯　　富勒烯(C_{60})是一种类似足球形状的零维碳纳米材料[45]，其配合金属具有较高的催

化活性，工业上常利用这一特点研制出多种以富勒烯或其衍生物为载体的负载型金属催化剂[50-51].

方鹏飞，陈远萌等[52-53]在首次以 C_{60} 为载体负载 Pt 催化烯烃与三乙氧基硅烷的硅氢加成反应后，又引进乙二胺(EDA)对其进行修饰，构建催化剂 Pt-EDA /C_{60}. 研究发现，此催化剂除对苯乙烯表现特异外(产物均为 α-加成副产物)，对其他烯烃的硅氢加成均具有较好的普适性，反应多为 β-反式加成且催化剂循环使用 5 次后仍稳定存在. 通过对使用不同配体的研究发现，C_{60} 配位原子上相连的基团不同，会发生催化剂活性中心的微电子环境与空间结构的变化，从而影响到催化性能. 综合 XPS 数据和元素分析结果可知，催化剂中 Pt $f_{7/2}$ 的结合能低于 Pt 单质但高于 $PtCl_2$，且检测其中的 N 元素的结合能发现除了与原配体的 N 1*s* 相等之外，还发现另一类略高于原配体的 N 原子. 因此推测该催化剂中 C_{60} 通过与 EDA 配合，其中一部分的 EDA 保持稳定，另一部分中的 N 则与 Pt 发生电子传递，并以共价键的形式结合将铂负载于 C_{60} 表面，具体配位机理如图 11 所示. 该课题组又将 C_{60} 与乙醇胺反应制得 C_{60} 负载乙醇胺配合 Pt 催化剂，发现其催化效果与用乙二胺修饰的催化剂相媲美.

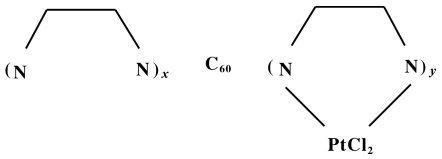


图 11 C_{60} 乙二胺铂配合物配位中心结构图[53]

Fig.11 Coordination center structure of C_{60} ethylene diamine platinum complex[53]

方鹏飞等[54]用正丙胺(MNPA)修饰 C_{60}，再分别与相应的铂/铑配合物键合得到 Pt/ Rh -MNPA / C_{60} 催化剂. 在 1-癸烯与三乙氧基硅烷的反应中，以物料添加顺序为变量，考察先将三乙氧基硅烷与催化剂混合与先将 1-癸烯与催化剂混合的反应速率，发现当活性组分为 Pt 时，前者反应速率更慢；而活性组分为 Rh 时，前者速率显著加快. 实验结果表明，铂/铑催化剂分别选择性的先与癸烯和三乙氧基硅烷反应，进一步推测其循环机理如图 12(a)和(b)所示.

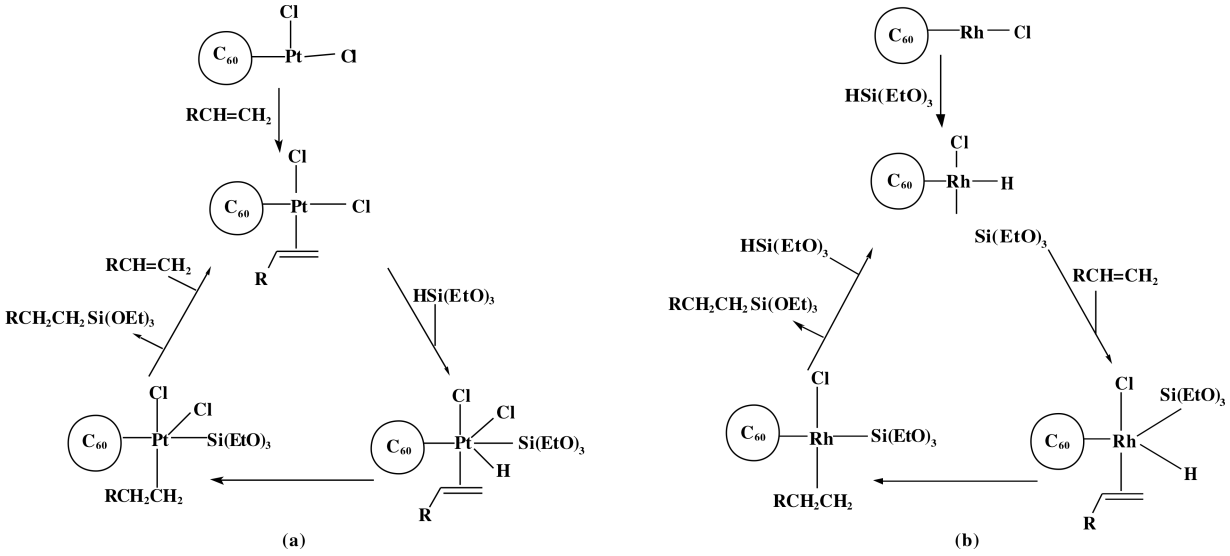


图 12 (a) 铂配合物催化烯烃硅氢加成循环反应机理[54] (b) 铑配合物催化烯烃硅氢加成循环反应机理[54]

Fig.12 (a) Catalytic mechanism of platinum complex catalyzed olefin hydrosilylation cycle[54]

(b) Catalytic mechanism of ruthenium complex catalyzed olefin hydrosilylation cycle[54]

综上可知，富勒烯因其独特的球形结构和较高的电催化性能被认为是一种良好的催化剂载体，并对烯烃的硅氢加成表现出良好的活性. 但其易溶于有机物，且制备成本较高，因此，如何优化富勒烯的物性，并不断挖掘更低廉的制备手段，研制出更具经济性的富勒烯负载型催化剂，仍需要我们不断努力.

1.1.5 卡宾　　1964 年 Fischer 等通过化学反应首次制得稳定的卡宾配合物，又根据卡宾碳邻位的原子类型将卡宾分为 Schrock 型(配位体中只含有 C、

H)和 Fischer 型(卡宾 C 原子邻位有杂原子)[55]. 杂环卡宾因其杂原子中孤对电子易向邻位的 C 原子提供电子，能更好的稳定卡宾中心进而在空气中稳定存在. 其中最常见的为 N-杂环卡宾(NHC)，其结构多样、热稳定性好且具有很强的给电子和配位能力常作为硅氢加成反应的良好载体.

张凤香等[56]以乙烯基四甲基二硅氧烷(dvtms)为配体修饰金属铂，成功制得 NHC-Pt(0)-dvtms 催化剂(图 13)，其催化 $(Me_3SiO)_2MeSiH$ 与 3-乙烯基-7-氧杂二环庚烷的硅氢加成反应效果较好，收率可达 95%以上，相比传统 Karstedt's 催化剂的 50%收率有了显著提升，当底物为烯烃时且催化剂热稳定性较佳，无 Pt 脱离. 又探究了不同官能团修饰卡宾配合物的催化活性，发现若取代基为环己烷，催化综合性能最好，且在催化过程中，卡宾配合物的催化性能与 N 位取代基产生的电子效应和空间效应直接相关，一般来说，取代基团的位阻越大，则其催化性能越差，但因降低了构型的灵活性，会带来一定产物选择性的提升. 又根据其结果和动力学研究进一步探讨，发现该反应符合胶体铂机理，Xie 等[57]也通过密度泛函理论(DFT)对镍负载氮杂环卡宾催化的烯丙基区域选择性硅氢加成反应机理进行了类似研究.

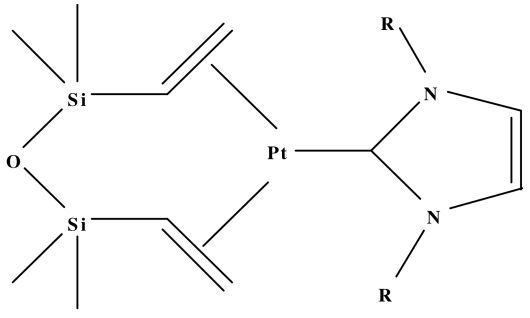


图 13 NHC-Pt(0)-dvtms 催化剂的结构示意图[56]

Fig.13 Structure diagram of NHC-Pt(0)- dvtms catalyst[56]

Fan 等[58]以金属铁(II)为中心，以环戊二烯(Cp)为配体，最终构成 NHC-Fe-Cp 催化剂(图 14)，主要探究了当以醛和酮为反应物时该催化剂的性能. 发现催化醛类化合物时表现出更高的活性，其中 30 ℃下反应 3 h 就表现出良好的活性，而催化酮类化合物则需 70 ℃下反应 16 h 才能获得较好的转化率. 且需要注意的是该反应需在光照条件下才能激活催化剂活性，因此仍存在不足之处.

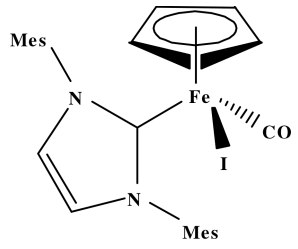


图 14 NHC-Fe-Cp 催化剂的结构示意图[58]

Fig.14 Structure diagram of NHC-Fe-Cp catalyst[58]

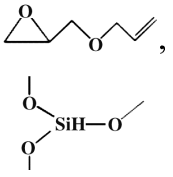
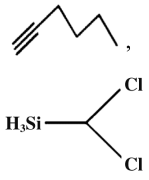
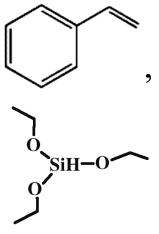
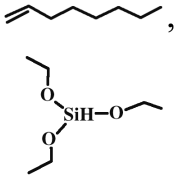
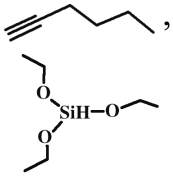
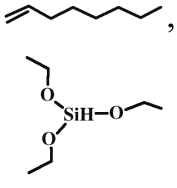
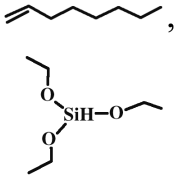
Miller 等[59]在控制其他条件相同的情况下，又深入探讨了丙二烯硅氢加成产物的区域选择性，发现其主要由催化剂的金属组分和 NHC 配体的大小决定. 当 Ni 为活性中心时，加成产物以端位烯键加成为主，且产物的选择性随着 NHC 配体的增大而增大，而当 Pd 为中心时，加成产物以烯丙基上的烯键加成为主，产物选择性随着配体的减小而增大，这两种金属的互补作用使任何一种区域异构的产品都能在特殊的区域控制下获得. 说明 NHC 配体对产物的选择性有重要影响，且证实了金属特性在区域选择性催化反应中的特殊作用，猜测这可能与配体的空间位阻和不同金属的电子效应有关.

综上可知，N-杂环卡宾配合物因其独特的结构与电子配位能力，导致较好的热稳定性，容易保存，能有效催化烯烃、炔烃、醛酮[60]等不饱和化合物的硅氢加成反应，但值得注意的是，活性炭、石墨和石墨烯、碳纳米管、富勒烯等炭材料为载体的新型硅氢加成催化剂通常由载体-配体-金属三部分构成，而卡宾为炭材料时催化剂往往为载体(配体)-金属-(配体)结构，通过配体直接修饰载体或金属组分，进而改善炭载体与活性金属之间的电子传递和空间位阻，进而加强该催化剂的活性和选择性. 但卡宾配合物发现时间不长，多数机理尚未明确且卡宾配合物的制备往往成本过高，在充分了解卡宾配合物催化硅氢加成反应机理的基础上考虑如何降低成本，是此类催化剂的一大挑战.

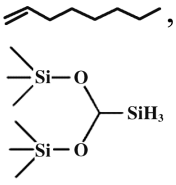
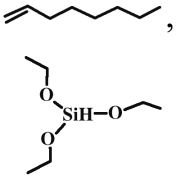
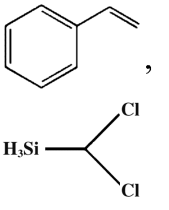
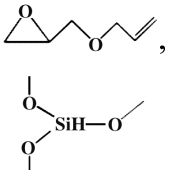
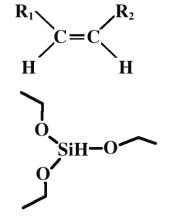
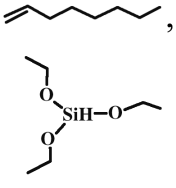
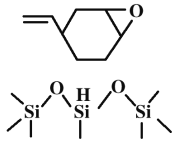
1.1.6 对比与小结　　表 3 中将以上 5 种炭材料负载的单金属型催化剂在最优条件下的性能进行了归纳对比，进而更直观的了解不同催化剂结构对硅氢加成反应的影响，并从温度、活性组分含量、配体、反应物以及炭材料本身等方面进行多角度分析，得到以下结论：(1) 一定范围内 5 种炭材料负载的单金属催化剂性能均与反应温度、催化剂上活性组分含量成正比，但温度或活性组分含量过高反而因催

表 3 五种炭材料所制催化剂在最优条件下的硅氢加成反应催化性能汇总

Table 3 Summary of the catalytic properties of silicon hydrogen-combined reaction catalysts made of catalysts made of five carbon materials under optimal conditions

Carbon material	Catalyst structure	Reactants	Optimal reaction condition	Catalytic performance	References
Activated carbon	Pt/AC		0.02% ~ 0.2% (Mass fraction) Pt, 120 ℃, 8 h, without solvent	Conversion rate is 95%, substantially no isomers are produced.	[19]
	Pt/AC		0.1% (Mass fraction) Pt, 25 ℃, 2 h, Mesitylene as solvent	Conversion rate is 100%, β-addition product selectivity is 95%	[20]
	Pt/AC		pH = 8.5, 15% (Mass fraction) HNO_3, 0.1% (Mass fraction) Pt, 60 ℃, 5 h	The reaction is substantially completely converted at 40 min, the selectivity of the β-addition product is 95%.	[27]
	Pt/AC		0.01 g Pt, 70 ℃, 30 min, without solvent	Rapid reaction, no obvious induction period, 93.8% of conversion rate, nearly 100% β-addition product	[28]
	Au/AC		0.1% (Mass fraction) Au, the substrate to gold molar ratio = 2000∶1, 90 ℃, 15 min, without solvent	Conversion rate is 71%, the selectivity of β-addition product is 98%	[31]
Graphite and graphene	GO-Karstedt		0.83×10^{-3} mmol Pt, 70 ℃, 120 min, without solvent	Conversion rate is above 90%	[37]
	GO-P-Pt		Catalyst: 0.0426 g, 110 ℃, 5 h, without solvent	Conversion rate is above 94%	[38]

续表 3

Carbon material	Catalyst structure	Reactants	Optimal reaction condition	Catalytic performance	References
	Pt-GNP		0.5%(Mass fraction) Pt, 80 ℃, 2 h, without solvent	Conversion rate is above 95%	[39]
	Pt-ISA/NG		2.5×10^{-3} mmol Pt, 60 ℃, 2 h, paraxylene as solvent	Conversion rate is 95%, the selectivity of β-addition product is 99%, TOF is 190 h^{-1}	[40]
Carbon nanotube	Pt-PEG/CNT		2.1 g Pt-PEG/CNT, 30 ℃, 195 min, without solvent	Conversion rate is 83.3%, the target product selectivity is close to 100%	[47]
	Pt-CS/CNT		130 ℃, 3 h, without solvent	Conversion rate is 70.4%, the selectivity of β-addition product is close to 100%	[48]
Fullerenes	Pt-EDA /C_{60}		8×10^{-4} mmol Pt、100 ℃、1 h、without solvent	Other olefins other than styrene are β-addition products	[53]
	Pt/Rh -MNPA/C_{60}		5.72×10^{-4} mmol Pt or $1.37\times10^{-4}\sim1.93\times10^{-4}$ mmol Rh, 100 ℃, without solvent	Only styrene hasα-addition product, other alkenes all have β-addition product	[54]
Carbene	NHC-Pt(0)-dvtms		72℃, toluene as solvent	The yield of target product is higher than 95% and the stability is better	[56]

化活性过高导致选择性变差、副产物增多、产生积碳等不利于反应进行，需控制好反应条件并优化金属活性组分含量，才能使催化剂在一定反应条件下既能保持较高的活性又有很好的选择性；(2) 在炭材料表面引进适宜的配体或掺杂元素能显著提高催化剂性能，特别是催化选择性，如多个乙烯基与金属离子螯合产生的零价态金属活性组分能显著提高 β-加成产物的选择性；掺杂氮元素能改善炭材料的结构和电子性质，一方面为载体提供更多活性位点，增强其对金属活性组分的固载能力，进而提高催化稳定性，另一方面增强载体与金属活性组分之间的电荷传递，影响活性金属表面电量，从而提高催化性能. 此外值得一提的是，选择有机配体时应注意配体的位阻效应与弯折角度，有时配体位阻的大小对产品的结构有着直观的影响；(3) 受反应物空间位阻大小的影响，现有炭负载单金属催化剂对芳烯和长链烯烃的硅氢加成反应选择性较差，对碳链短且位阻小的脂肪烯表具有良好的催化活性和选择性，并且目前硅氢加成反应并无统一的高效多相催化剂，仍需根据具体反应物和目标产品来设计优化催化剂结构；(4) 目前在硅氢加成领域中仍以活性炭为载体的研究居多，石墨和石墨烯为最新的研究方向，而纳米级炭材料、碳纳米管、富勒烯与卡宾等新型炭材料因规模化制备困难使其应用受限. 此外，研究存在以下问题：(1) 部分催化剂的活性和选择性有待提高，离基本实现原子经济性反应还有一段距离；(2) 催化剂或多或少仍存在活性组分流失的问题，改进缺乏充实可靠的理论指导，未完全达到工业应用的要求.

1.2 负载双金属型

具有良好表面结构、尺寸、组成和晶面的多金属纳米粒子已广泛应用于有机反应[61]、水裂解[62]、燃料电池[63]等. 重要的是，在实际反应中，多金属纳米结构因金属间的协同作用而表现出比单一金属更强的活性、选择性和稳定性[64]. 此外，用廉价的过渡金属作为助剂可减少贵金属用量，提高催化效率并降低催化剂成本，因此近年来被广泛研究，其中以越来越多的新型双金属配位催化剂如 Pt-Cu/AC[65]、Pt-Ru/AC[66]为主. 以下详细总结分析了不同炭材料负载多金属型催化剂用于硅氢加成反应的实例，也发现现有催化剂均聚焦于双金属负载型.

1.2.1 活性炭　　Wei 等[67]首次将 Pt 和 Cu 负载于活性炭表面制得 Pt-Cu/AC 双金属新型催化剂，发现其在烯丙基氯与含氟硅烷的硅氢加成反应中表现优异.

白赢等[68]在 Pt/AC 的基础上引入 Cu 原子制得催化剂 Pt-Cu/AC，发现以 $Cu(PPh_3)_2BH_4$ 溶液作铜源、$n(Pt):n(Cu)=1:1$ 时 Pt-Cu/AC 催化苯乙烯与三乙氧基硅烷反应的性能最好，其中 85.5% 的反应物发生转化且目标产物的收率达 88.3%，这相较于 Pt/AC 的催化选择性明显升高，证明了铂铜双金属的协同效应有助于提高单金属的催化选择性. 但随 $n(Pt)/n(Cu)$ 值的增长，催化剂的活性升高而对目的产物的选择性下降，可能是由于 Pt 为该双金属催化剂的主要催化组分，Cu 仅起辅助作用，一定数量的 Cu 影响着 Pt 的结构及其与载体位点的接触，进而影响产物的区域选择性. 研究还表明该双金属催化剂在己烯和辛烯等直连脂肪烯烃的硅氢加成反应中均可多次回收使用，催化性能较好，但在苯乙烯等芳烯和十一烯等长链烯的反应中性能较差.

1.2.2 氮掺杂炭　　Jun 等[69]成功开发了以氮掺杂炭(NC)为载体，并在不同温度下经 ZIF-8 碳化后，得到一系列纳米级的 PtNi/NC-600、PtNi/NC-800、PtNi/NC-900 和 PtNi/NC-1000 催化剂. 研究发现，在 60 ℃下的甲苯溶液中，PtNi/NC-1000 对 1-辛烯与 $(EtO)_3SiH$ 的硅氢加成反应(图 15)催化性能最高，其中反应物的转化率为99%，产物2(β-加成产物)的选择性高达 99%，重复使用 5 次后也没有明显的活性损失. 实验证明，PtNi/NC-1000 的高选择性催化主要是因为在 1000 ℃碳化后，纳米级 Pt、Ni 双金属颗粒与氮掺杂多孔炭载体之间存在明显

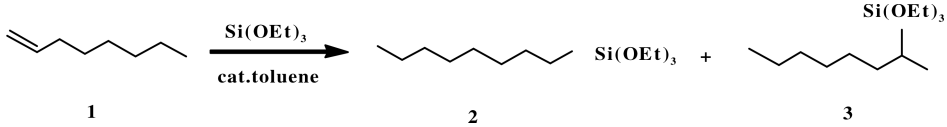


图 15 PtNi /NC-1000 催化 1-辛烯与 $(EtO)_3SiH$ 的硅氢加成反应式[69]

Fig.15 PtNi/NC-1000 catalyzed the addition of 1- octene to $(EtO)_3SiH$[69]

的电荷转移，导致两种金属上的电荷发生变化且在 PtNi/NC-1000 中 Pt 的正电荷相对较高，这可能是导致该催化剂活性高于其他纳米级 PtNi/NC 催化剂的原因. 该研究通过氮掺杂炭作为载体来增强金属活性物质与载体之间的电子传递，为设计和优化催化剂表面金属活性组分的电子结构提供了一条新的途径.

1.2.3 炭黑　　Qing Li 等[70]将制备的一系列 Pt_{1-x}-Ni_x（x=0，0.33，0.5，0.66，0.83，1）NPs 双金属负载于炭黑上，形成 $Pt_{1-x}Ni_x$ NPs /C 双金属催化剂，并在 50 ℃、0.5%（摩尔分数）Pt-Ni 负载的情况下分别考察其催化 1-己稀和苯乙烯与 $(EtO)_3SiH$ 硅氢加成反应的性能，详细探究催化剂结构与性能之间的关系，发现铂镍摩尔比为 1∶1 的双金属 PtNi NPs/C 催化剂具有最高的活性和选择性，且 Pt/C 催化剂活性明显低于 Pt_2Ni NPs /C 和 PtNi NPs /C，各催化剂的活性顺序为 PtNi>$PtNi_2$>$PtNi_5$>Ni；在苯乙烯的硅氢加成反应中反应物转化率高达 96%，目标产物的选择性为 88%，催化剂循环利用 5 次活性无明显下降. 但随着双金属中 Ni 含量的增加，反应物的转化率反而降低，这同样说明 Pt 是反应的主要活性组分，Ni 作为助剂可促进 Pt 的催化活性但含量不宜过高. 为分析催化剂立体结构对反应的影响，又制备了八面体、截断八面体、立方体等 3 种不同立体结构的 PtNi NPs/C，发现立体结构对催化剂的性能没有明显影响.

1.2.4 碳纳米纤维　　William 等[71]采用空心石墨化碳纳米纤维（GNF）作为烷基硅氢化反应的纳米级反应容器（图 16），系统地比较了 Rh 和 RhPt 纳米颗粒的催化活性，发现当催化剂为 RhPt/GNF

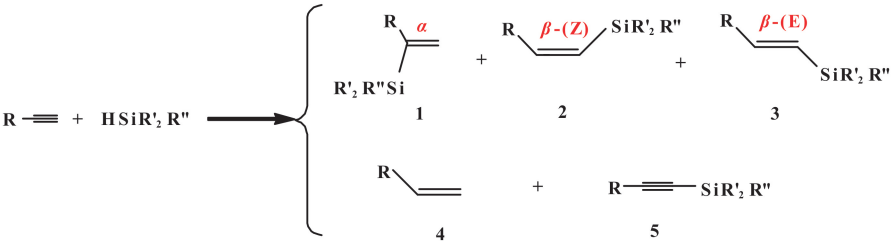


图 16 炔烃与硅烷的硅氢加成反应式[71]

Fig.16 The addition of siloxane to the alkyne[71]

时，β-加成产物 Z 与 E 的比值不变（Rh/GNF 催化时比值降低 5.8 倍），副产物 4 和 5 的生成量仅为 Rh/GNF 催化时的一半，说明双金属负载型催化剂在反应中表现出更高的选择性. 研究还分析了载体 GNF 的约束对碳-碳三键加成的区域选择性影响，发现 GNF 内部的反应主要由反应物分子与纳米纤维通道之间的非共价键相互作用控制的，特定的 p-p相互作用增加了芳香类反应物的电子密度，从而促进了 β-加成产物 E 异构体的形成，这说明反应物与载体之间的相互作用对产物选择性也至关重要.

综上可知，对于多相催化剂，一定配比的双金属具有协同效应，能显著提高单金属活性组分的选择性，因为金属活性组分的结构和电荷分布对催化活性和选择性均有重要影响，如果还能通过修饰载体适当地调节金属活性位中心的电荷，更有望提高多相催化的活性和选择性[69]. 此外，已有理论计算和实验数据表明，若载体上存在杂原子可增加载体与金属纳米粒子之间的相互作用，既可强力锚定金属活性组分提高催化稳定性，还可调节金属活性组分的电子密度提高催化活性和稳定性[42].

2 未来可开发的炭载体

总结以上用于负载单、双金属催化硅氢加成反应的炭材料，其中以活性炭、石墨与石墨烯、碳纳米管、富勒烯和卡宾为主，以上材料作为催化载体在硅氢加成反应中虽表现出明显的优势，但因材料本身的结构特性仍存在不足之处，详细优缺点以及改进方法见表 4.

随着人们对炭需求的不断增长，通过不断的改善其形貌和粒径，已制备出越来越多具有特定形态和高比表面积的新型炭载体，因其独特的结构和优异的性能已广泛应用于各类催化反应. 臧君娇等[72]将碳气凝胶负载钴和锰制备 Co-Mn/CA 催化剂，发现在电催化析氢反应中表现良好；朱舜等[73]用活性纤维负载 Pt 催化氧化甲醛，9 h 基本完全反应；

表 4 不同炭材料负载金属催化硅氢加成反应的优缺点及改进方法

Table 4 Advantages, disadvantages and improvement methods of hydrogen addition reaction catalyzed by different carbon materials supported metals

Material	Advantages	Disadvantages	Improvement methods
Activated carbon	Large specific surface area, developed pore structure and good thermal stability	Major of physical adsorption, small adhesion, and the catalytic performance greatly affected by the outside	Introducing suitable ligands to modify its surface and coordinate with metal ions to enhance catalyst stability
Graphite oxide and graphene	Two-dimensional carbon nanomaterials, rich surface functional groups, high catalyst selectivity, high recyclability	Easily to accumulate and agglomerate	Improving properties of graphene by loading or doping other elements
Carbon nanotube	One-dimensional carbon nanomaterials, large surface area, good stability, unique adsorption properties andelectronic properties	Grow unevenly, difficult to remove impurities after modification, easy agglomeration, difficult to scale production	Exploring material generation conditions and improving the preparation process
Fullerenes	Zero-dimensional carbon nanomaterials, unique spherical structure, excellent catalytic performance andelectrophilicity	Soluble in organic matter, causing loss and high preparation cost	Surface modification of fullerenes and seeking a cheaper preparation process
Carbene	Excellent thermal stability, goodphysical and chemical properties	Highcost of preparation and difficult hydrosilylation of ketones	Adding appropriate ligand to improve catalytic activity orcombination with other carbon materials

Nongwe 等[74]将铂负载于碳纳米球催化肉桂酸的加氢反应，其中产物选择性为 99.9%，催化剂可回收利用 12 次；Dong 等[75]采用双模板合成策略制备三维有序介孔碳负载银催化碱性水溶液的氧化还原反应，相较于其他银负载型催化剂具有更好的催化活性和耐久性；庞赟佶等[76]发现生物炭负载钙催化剂能有效催化玉米秸秆热解挥发分重整提高产气率，其中液相产率最低为 21.49%，是同等工况生物炭的两倍. 鉴于此，未来可考虑用碳气凝胶、活性炭纤维、碳纳米球、介孔碳和生物炭等新型炭材料用做硅氢加成金属催化剂载体，一方面可为催化剂制备提供新的研究方向，另一方面有助于研发可再生的炭材料用于硅氢加成反应催化剂载体，使反应尽早实现可持续发展.

3 结语与展望

近 20 年来用于硅氢加成反应的炭负载型金属催化剂逐渐趋于由金属活性组分、配体和炭载体 3 部分构成，因其具有高活性且易分离等特点，在硅化学领域已取得一定的研究进展. 目前炭材料负载的活性组分主要有铂、金、镍、铁等单金属和铂-铜、铂-镍、铂-铑等双配位金属，而双配位金属催化剂具有协同效应其活性明显高于单金属，因此，探寻高催化性能的双金属活性组分可作为未来的一个研究方向. 此外，从已有研究结果可知，要使活性组分在载体上固载稳定、对硅氢加成反应的活性与选择性更高，加入适宜的配体(如乙烯基、氨基、磷基、巯基等)或通过元素掺杂的方法改善炭材料的理化性质等是非常重要的手段. 研究配体与载体的相互作用关系，进而改进修饰手段既能让配体在炭载体上更加稳定又能让修饰后的载体空间效应更具优势，也是一个非常重要的研究方向. 配体如何引入到炭载体上并保持较大的空间位阻作用，载体的选择至关重要.

多种炭材料如活性炭、石墨与石墨烯、碳纳米管、富勒烯、卡宾等已用作硅氢加成反应多相金属催化剂的载体，但以上材料在工业化制备及自身物化性质等方面均各具优缺点，因此开发一些新型可再生的炭材料如碳气凝胶、活性炭纤维、生物炭等，有望发现更具潜能的炭材料载体用于合成新型炭负载硅氢加成金属催化剂. 此外，还需要特别指出的是未来硅氢加成多相催化剂的发展仍有以下 3 个问题亟需解决：(1)目前应用于工业的负载型催化剂的活性组分仍是铂、金等贵金属，低成本、高催化性能的过渡金属与贵金属双负载型催化剂仍有待探索开发；(2)载体与金属及金属配体的协同作用仍不明确，经配体修饰或者元素掺杂等手段改性后的炭材料与金属活性组分间相互协调、共同催化等机理目前仍处于推测阶段，尚缺乏具体的实验数据支撑；(3)现有的硅氢加成反应催化机理的研究仍处于探索与实验阶段，目前 Chalk-Harrod 及其改进机理和胶体铂机理为主要的两大机理，但仍存在离子加成机理、自由基催化机理、光催化机理以及一些其他机理等说法，如何进一步探究更符合实验事实的机理，并通过机理研究弄清催化剂结构与性能之间的构效关系，为硅氢加成催化剂的结构设计提供科学指导，应是炭负载型催化剂应用在硅氢加成反应中的主要研究内容，进而有望设计合成出具有更高催化性能、更符合可持续工业发展需要的新型炭负载金属催化剂应用于硅氢加成反应.

参考文献：

[1] Caporusso A M, Panziera N, Pertici P, *et al.* Hydrosilylation of aromatic nitriles promoted by solvated rhodium atom-derived catalysts[J]. *J Mol Catal A, Chem*, 1999, **150**(1/2): 275-285.

[2] Xiao Jian-jun(肖建军), Qiu Zu-min(邱祖民), He Wei-juan(何维娟), *et al.* 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)[J]. *Chin J Org Chem*(有机化学), 2016, **36**(5): 987-999.

[3] Du X Y, Huang Z. Advances in base-metal-catalyzed alkene hydrosilylation[J]. *ACS Catal*, 2017, **7**(2): 1227-1243.

[4] Xie Zhi-kai(谢志凯), Chen Xiu-ying(陈秀莹), Hu Wen-bing(胡文斌), *et al.* Functionalized metal-organic framework supported platinum highly efficient catalytic hydrosilylation(功能化金属有机骨架负载铂高效催化硅氢加成反应)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2018, **32**(6): 520-529.

[5] Zhao Jian-bo(赵建波), Sun Yu-an(孙雨安), Zhang Ning(张 宁), *et al.* Advances in supported metal complex catalysts for hydrosilylation(负载型金属配合物催化硅氢加成反应研究进展)[J]. *Indus Catal*(工业催化), 2005, (12): 10-13.

[6] Zeng Zhong-yi(曾中一), Yang Ding-qiao(杨定乔). Research progress in nickel-catalyzed cycloaddition reaction(镍催化环加成反应的研究进展)[J]. *Chin J Org Chem*(有机化学), 2013, **33**(10): 2131-2142.

[7] Nakajima Y, Shimada S. Hydrosilylation reaction of olefins: recent advances and perspectives[J]. *RSC Adv*, 2015, **46**(20): 20603-20616.

[8] Speier J L. Homogeneous catalysis of hydrosilation by transition metals[J]. *Adv Org Chem*, 1979, **17**: 407-447.

[9] Karstedt B. Platinum complexes of unsaturated siloxanes and platinum containing organopolysiloxanes[P]. US: 3814730, 1974-06-04.

[10] Liu Zu(刘 珠), Liu Xiao-xuan(刘晓煊), Hong Peng(洪 鹏), *et al.* Research progress of Pt catalyst for hydrosilylation(硅氢加成用铂催化剂的研究进展)[J]. *Sil Mater*(有机硅材料), 2019, **33**(3): 202-214.

[11] 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 Indus*(现代化工), 2018, **38**(04): 13-17, 19.

[12] Abraham J, Vasu K S, Williams C D, *et al.* Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes[J]. *Nat Nanotechnol*, 2017, **12**(6): 546-550.

[13] Huang Sun-tian(黄舜天), Suo Hap(锁 浩), Cui Sheng(崔 升), *et al.* Research development of carbon aerogels in electrochemical fields(碳气凝胶在电化学领域中的应用研究进展)[J]. *Mater Rev*(材料导报), 2018, **32**(S1): 10-15, 36.

[14] Ji Hao-ke(季豪克), Zhang Xue-jie(张雪洁), Wang Hao(王 昊), *et al.* Research progress of the porous carbon nanospheres and their supported metal catalysts(多孔炭纳米球及其负载金属催化剂的研究进展)[J]. *Chem Indus Eng Prog*(化工进展), 2019, **38**(7): 3142-3152.

[15] Wang Yao(王 耀), Mei Xiang-yang(梅向阳), Duan Zheng-yang(段正洋), *et al.* Advances in adsorption of heavy metals ions by biochar and its composites(生物炭及其复合材料吸附重金属离子的研究进展)[J]. *Ma-*

ter Rev (材料导报), 2017, **31**(19): 135-143.

[16] Ke Qi-ning(柯其宁), Dai Zhi-peng(代志鹏), Chen Chen (陈 琛), *et al.* Progress in platinum-catalyzed hydrosilylation reaction (铂催化硅氢加成反应研究进展)[J]. *Chem Indus Eng Prog*(化工进展), 2020, **39**(3): 992-999.

[17] Wen H N, Lu G X, Huang Z. Recent advances in tridentate iron and cobalt complexes for alkene and alkyne hydrofunctionalizations [J]. *Coord Chem Rev*, 2019, **386**: 138-153.

[18] Xie Qiang(解 强), Zhang Xiang-lan(张香兰), Li Lanting(李兰廷), *et al.* Structural adjustment of activated carbon pores: theory, method and practice(活性炭孔结构调节:理论、方法与实践)[J]. *New Carbon Mater* (新型炭材料), 2005, **2005**(2): 183-190.

[19] Monkiewicz J, Bade S, Schoen U. Process for preparing 3-glycidyloxypropyltrialkoxysilanes[P]. US: 6100408A, 2000-08-08.

[20] Pollizzi C, Cpaorusso A M, Vitulli G, *et al.* Supported platinum atoms derived catalysts in the hydrosilylation of unsaturated substrates[J]. *J Mol Catal*, l994, **91**(1): 83-90.

[21] Chauhan M, Hauck B J, Keller L P, *et al.* Hydrosilylation of alkynes catalyzed by platinum on carbon[J]. *J Org Chem*, 2002, **645**(1): 1-3.

[22] Błaz˙ejewska-chadyniak P, Kubicki M, Maciejewski H, *et al.* Synthesis and structure of the dinuclear chloro-rhodium π-complexes with vinylsilanes[J]. *Inorg Chim Acta*, 2003, **350**: 603-608.

[23] Sasaki S, Mizoe N, Sugimoto M. Theoretical study of platinum(0)-catalyzed hydrosilylation of ethylene. Chalk-Harrod mechanism or modified chalk-harrod mechanism [J]. *Organometallics*, 1998, **17**(12): 2510-2523.

[24] Sakaki S, Mizoe N, Sugimoto M, *et al.* Pt-catalyzed hydrosilylation of ethylene. A theoretical study of the reaction mechanism[J]. *Coord Chem Rev*, 1999, **190**: 933.

[25] Friedrich S, Mark S W. Photochemical reaction of $[(CO)_4Co(SiEt_3)]$ with ethylene: Implications for cobaltcarbonyl-catalyzed hydrosilation of alkenes[J]. *Angew Chem-Inter Ed*, 1988, **27**: 289-293.

[26] Ren Li-jie(任丽洁). Preparation of SiO_2\PAM\Nylon66 supported platinum catalysts and their catalytic properties for hydrosilylation(SiO_2、PAM 及尼龙 66 固载铂催化剂的制备及其催化硅氢加成反应的研究)[D]. Qingdao(青岛): Ocean University of China(中国海洋大学), 2013.

[27] Bai Ying(白 赢), Peng Jia-jian(彭家建), Li Jia-tun(厉嘉云), *et al.* Effect of the preparation method of Pt/C catalyst on the hydrosilylation reaction(Pt/C 催化剂制备工艺对硅氢加成催化性能的影响)[J]. *Sil Mater* (有机硅材料), 2008, **4**: 194-197.

[28] Yang Hu(杨 虎), Bai Ying(白 赢), Peng Jia-jian(彭家建), *et al.* Hydrosilylation of alkenes catalyzed by active carbon supported chitosan platinum complex(活性炭负载壳聚糖络合铂配合物催化硅氢加成反应)[J]. *Chem Rea*(化学试剂), 2012, **34**(8): 694-698.

[29] Haruta M, Kobayashi T, Sano H, *et al.* Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 ℃[J]. *Chem Lett*, 1987, **18**(42): 405-408.

[30] Hutchings G J. Vapor phase hydrochlorination of acetylene: Correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts[J]. *J Catal*, 1985, **96**(1): 292-295.

[31] Laura A A, Eleonoral S, Claudio E, *et al.* Solvated gold atoms in the preparation of efficient supported catalysts: Correlation between morphological features and catalytic activity in the hydrosilylation of 1-hexyne[J]. *J Catal*, 2009, **266**(2): 250-257.

[32] Wang Bing-yang(汪兵洋), Zheng Zhi-wen(郑治文), Zhao Kang(赵 康), *et al.* Application of non-covalent functionalized graphene/carbon nanotubes supported metal complex catalyst in catalytic reaction(非共价键功能化石墨烯/碳纳米管负载型金属配合物催化剂及催化反应中的应用)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2019, **33**(1): 90-101.

[33] Caleb J K, Stanley E G III, Brian R C, *et al.* Highly-active, graphene-supported platinum catalyst for the solventlesshydrosilylation of olefins[J]. *Royal Soc Chem*, 2018, **54**(95): 13343-13346.

[34] Liu Yu-rong(刘玉荣). Application of carbon materials in supercapacitors(碳材料在超级电容器中的应用)[M]. Beijing(北京): National Defense Industry Press (国防工业出版社), 2013: 211-237.

[35] Geim A K. Graphene: Status and prospects[J]. *Science*, 2009, **324**(5934): 1530-1534.

[36] Dongil A B, Bachiller-baeza B, Guerrero-ruiz A, *et al.* Graphite oxide as support for the immobilization of Ru-BINAP: Application in the enantioselective hydrogenation of methylacetoacetate [J]. *Catal Commun*, 2012, **26**(5): 149-154.

[37] Rao F Y, Deng S J, Chen C, *et al.* Graphite oxide-supported Karstedt catalyst for the hydrosilylation of olefins with triethoxysilane[J]. *Catal Commun*, 2014, **46**: 1-5.

[38] Deng Sheng-jun(邓圣军), Zheng Qiang(郑 强), Rao Fu-yuan(饶福原), *et al.* 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.

[39] Caleb J K, Stanley E G III, Brian R C, *et al.* Highly-active, graphene-supported platinum catalyst for the solventlesshydrosilylation of olefins[J]. *Royal Soc Chem*, 2018, **54**(95): 13343-13346.

[40] Zhu Y Q, Cao T, Cao C B, *et al.* One-pot pyrolysis to Ndoped graphene with high-density Pt single atomic sites as heterogeneous catalyst for alkene hydrosilylation[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(11): 10004-10011.

[41] Beatriz S, Victoria J, Jesus J, *et al.* Hybrid catalysts comprised of graphene modified with rhodium-based N-teterocyclic carbenes for Alkyne hydrosilylation[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, **3**(2): 1640-1655.

[42] Juan F B, Ivan E, Ana P, *et al.* Nickel nanoparticles supported on graphene as catalysts for aldehyde hydrosilylation[J]. *J Mol Catal A*: *Chem*, 2016, **412**: 13-19.

[43] Li Xiao-wei(李晓微), Xu Hai-fen(许海芬), Zhou Jin(周 晋), *et al.* Recent progress of N-doped carbon materials supported Pd nanocatalysts in organic reactions(氮掺杂碳材料负载 Pd 纳米催化剂在有机反应中的最新研究进展)[J]. *Chin J Org Chem*(有机化学), 2018, **38**(8): 1917-1929.

[44] Sumio L. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, **354**(6348): 56-58.

[45] Wang Chun-lei(王春雷), Ma Ding(马 丁), Bao Xin-he(包信和). Carbon nanomaterials and their heterogeneous catalytic application(碳纳米材料及其在多相催化中的应用)[J]. *Prog Chem*(化学进展), 2009, **21**(9): 1705-1721.

[46] Wu S C, Wen G D, Wang J, *et al.* Nitrobenzene reduction catalyzed by carbon: does the reaction really belong to carboncatalysis[J]. *Catal Sci & Technol*, 2014, **4**(12): 4183-4187.

[47] Dai Yan-feng(戴延凤), Li Feng-yi(李凤仪), Xiao Bin(萧 斌). Carbon nanotubes supported ligand Pt catalyst for hydrosilylation of styrene(碳纳米管负载络合铂催化苯乙烯硅氢加成反应)[J]. *Mod Chem Indus*(现代化工), 2005, **2005**(5): 31-33.

[48] Zhao Jian-bo(赵建波), Sun Yu-an(孙雨安), Liu Ying-fan(刘应凡), *et al.* Preparation of carbon nanotubes-supportedchitosan-platinum complex and its catalytic hydrosilylation activity(碳纳米管负载壳聚糖络合铂配合物的制备及其催化硅氢加成性能)[J]. *Chin Surf Deter & Cost*(日用化学工业), 2010, **40**(6): 427-431.

[49] Wang Qi-chen(王启晨), Wang Jing(王 璟), Lei Yong-peng(雷永鹏), *et al.* Research progress on carbon nanotubes in noble-metal-free electrocatalytic oxygen reduction reaction(碳纳米管基非贵金属催化剂在电催化氧化还原中的应用研究进展)[J]. *Chin J Inorg Chem*(无机化学学报), 2018, **34**(5): 807-822.

[50] Xu Bin-she(许并社). Progress and trends in nano onion-like fullerenes research(纳米洋葱状富勒烯的研究进展及动向)[J]. *New Carbon Mater*(新型炭材料), 2008, **23**(4): 289-301.

[51] Chen Q, Yin Q, Dong A W, *et al.* Metal complex hybrid composites based on fullerene-bearing porous polycarbazole for H_2, CO_2 and CH_4 uptake and heterogeneous hydrogenation catalysis[J]. *Polymer*, 2019, **169**(15): 255-262.

[52] Fang Peng-fei(方鹏飞), Chen Yuan-meng(陈远萌), Wang Zhong-hua(王中华), *et al.* Synthesis and catalytic hydrosilylation activity of C_{60} fullerene ethanolamine platinum complex(C_{60}乙醇胺铂配合物的合成及其催化硅氢化性能)[J]. *Org Chem*(有机化学), 1999, **6**: 600-605.

[53] Chen Yuan-meng(陈远萌), Fang Peng-fei(方鹏飞), Zhu Lin(朱 绫), *et al.* Synthesis of fullerene ethylenediamine derivative platinum complex and its catalytic behavior in the hydrosilylation of olefins(C_{60}乙二胺衍生物铂配合物的合成及其催化硅氢化性能)[J]. *Chem J Chin Univer*(高等学校化学学报), 1998, **7**: 6-10.

[54] Fang Peng-fei(方鹏飞), Chen Yuan-meng(陈远萌), Hu Lin(胡 翎), *et al.* Catalytic hydrosilylation properties of C_{60} *n*-propylamine-platinum and rhodium complexes(C_{60}正丙胺铂、铑配合物的合成及其催化硅氢化性能)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 1999, **13**(2): 7-12.

[55] Li Jia-yun(厉嘉云), Peng Jia-jian(彭家建), Li Xiao-nian(李小年), *et al.* Syntheses of metal complexes of N-heterocyclic carbenes and recent progress in carbon-carbon multiple bonds hydrosilylation(N-杂环卡宾金属配合物的制备及其在碳-碳多重键硅氢加成反应中的新进展)[J]. *Chin J Org Chem*(有机化学), 2010, **30**(10): 1468-1481.

[56] Zhang Feng-xiang(张凤香), Bai Ying(白 赢), Yang Xiao-ling(杨晓玲), *et al.* Synthesis of N-heterocyclic carbene platinum complexes and application in the organ-

ic reaction(N-杂环卡宾铂配合物的合成及其在有机反应中的应用)[J]. *Prog Chem*(化学进展), 2017, **29**(4): 412-425.

[57] Xie H J, Zhao L J, Yang L, *et al*. Mechanisms and origins of switchable regioselectivity of palladium- and nickel-catalyzed allene hydrosilylation with N-heterocyclic carbene ligands: A theoretical study[J]. *J Org Chem*, 2014, **79**(10): 4517-4527.

[58] Fan J, David B, Jean-Baptiste S, *et al*. N-heterocyclic carbene piano-stool iron complexes as efficient catalysts for hydrosilylation of carbonyl derivatives[J]. *Commun*, 2011, **353**(2/3): 239-244.

[59] Miller Z D, Li W, Belderrain T R, *et al*. Regioselective allene hydrosilylationcatalyzed by N-heterocyclic carbene complexes of nickel and palladium[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, **135**(41): 15282-15285.

[60] Jiang Lan(姜 岚), Li Zheng-nin(李争宁). Metal-N-heterocyclic carbene catalyzed hydrosilylation of prochiral ketones(过渡金属-NHC 催化的有机硼酸和醛酮的反应)[J]. *J Green Sci Technol*, 2014, **2014**(7): 235-238.

[61] Newton M A. Dynamic adsorbate/reaction induced structural change of supported metal nanoparticles: heterogeneous catalysis and beyond[J]. *Chem Soc Rev*, 2008, **37**(12): 2644-2657.

[62] Walter M, Warren E, Mckone J, *et al*. Solar water splitting cells[J]. *Chem Rere*, 2010, **110**(11): 6446-6473.

[63] Bing Y, Liu H, Zhang L, *et al*. Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reductionreaction[J]. *Chem Soc Rev*, 2010, **39**: 2184-2202.

[64] Cai S, Duan H, Rong H, *et al*. Highly active and selective catalysis of bimetallic Rh_3Ni_1 nanoparticles in the hydrogenation of nitroarenes[J]. *ACS Catal*, 2013, **3**(4): 608-612.

[65] Barrabesa N, Just J, Medina F, *et al*. Catalytic reduction of nitrate on Pt-Cu and Pd-Cu on active carbon using continuous reactor: The effect of copper nanoparticles [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2006, **62**(1/2): 77-85.

[66] Chen Yu(陈 煜), Tang Ya-wen(唐亚文), Li Gang(李钢), *et al*. Preparation of carbon supported high alloying Pt-Ru catalyst(一种制备碳载高合金化 Pt-Ru 催化剂的方法)[J]. *Chin J Inorg Chem*(无机化学学报), 2006, **22**(1): 59-64.

[67] Wei C, Dinh P C, Tzou M S. Hydrosilylation process using a bimetallic catalyst. Patent[P]. US: 6177585, 2001.

[68] Bai Ying(白 赢), Peng Jia-jian(彭家建), Hu Ying-qian(胡应乾), *et al*. Activated carbon-supported bimetallic catalyst Pt-Cu/C using $Cu(PPh_3)_2BH_4$ as reductant: Preparation and efficient catalytic performance in hydrosilylation of alkenes($Cu(PPh_3)_2BH_4$作还原剂制备 PtCu/C 催化剂催化烯烃硅氢加成反应研究)[J]. *Acta Chem Sin*(化学学报), 2009, **67**(10): 1155-1158.

[69] Jun F W, Yuan J C, Shu F J, *et al*. Metal-organic frameworks-derived nitrogen-doped carbon supported nanostructured PtNi catalyst for enhanced hydrosilylation of 1-octene[J]. *Nano Res*, 2019, **12**(10): 2584-2588.

[70] Qing L, Shu F J, Mu F, *et al*. Pt-Ni alloy catalysts for highly selective anti-Markovnikov alkene hydrosilylation [J]. *Sci Chin Mater*, 2018, **61**(10): 1339-1344.

[71] William A S, Graham A R, Mikhail S, *et al*. Controlling the regioselectivity of the hydrosilylation reaction in carbon nanoreactors[J]. *Chem-A Eur J*, 2012, **18**(41): 13180-13187.

[72] Zang Jun-jiao(臧君娇), Ni Xiao-hui(倪晓慧), Wang Dong(王 栋), *et al*. Preparation and properties characterization of Co-Mn doped carbon aerogels(Co-Mn 掺杂碳气凝胶的制备与性能)[J]. *Acta Mater Compos Sin*(复合材料学报), 2019, **36**(9): 2196-2203.

[73] Zhu Shun(朱 舜), Yao Yu-yuan(姚玉元), Lin Qi-song(林启松), *et al*. Catalytic oxidation of formaldehyde by activated carbon fibers supported platinum(活性炭纤维负载金属铂的制备及催化氧化甲醛)[J]. *J Text Res*(纺织学报), 2014, **35**(2): 1-5.

[74] Nongwe I, Rivat V, Meijboom R, *et al*. Pt supported nitrogen doped hollow carbon spheres for the catalyzed reduction of cinnamaldehyde[J]. *Appl Catal A-Gener*, 2016, **517**(5): 30-38.

[75] Dong J, Sun T T, Li S Y, *et al*. 3D ordered macro-/mesoporous carbon supported Ag nanoparticles for efficient electrocatalytic oxygen reduction reaction[J]. *J Coll Inter Sci*, 2019, **554**(15): 177-182.

[76] Pang Yun-ji(庞赟佶), Liu Xin-ming(刘心明), Chen Yi-sheng(陈义胜), *et al*. Catalytic reforming of volatiles in pyrolysis by using biomass carbon particle loading Ca and Fe and improving biogas yield(生物炭负载 Ca 和 Fe 催化玉米秸秆热解挥发分重整提高产气率)[J]. *Trans Chin Soc Agr Eng*(农业工程学报), 2019, **35**(3): 211-217.

Development of Carbon-supported Metal Catalysts Applied in Hydrosilylation Reaction

WANG Rong[1,2], HUANG Fen[1], WANG Peng-bo[1], LI Dong-hui[1]

(1. *School of Resources, Environment and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang* 330031, *China*;

2. *Key Laboratory of Poyang Lake Environment and Resource Utilization, Ministry of Education, Nanchang University, Nanchang* 330047, *China*)

Abstract: Carbon material with advantages in large specific surface area, adjustable pore size, and wide extraction, has great prospects to prepare hydrosilylation catalysts as supporter of metal active components. In this paper, the preparation methods, catalytic properties and possible catalytic mechanisms of metal-supported catalysts for hydrosilylation over different carbon in the past 20 years have been summarized and compared in detail. The new kinds of carbon materials that are expected to be used as carriers of hydrosilylation catalysts are also compared and prospected. Based on the above analysis, it is believed that the research of carbon supported catalysts for hydrosilylation should be focus on (1) exploring new bimetallic active components to further improve catalytic activity; (2) developing more advantageous metal ligands, clarifying the interacting relationship between the ligand and the carrier, the ligand and the metal to improve the catalytic selectivity and stability; (3) combining the scientific and reliable catalytic mechanism research, in order to develop a carbon-supported hydrosilylation metal catalyst which is more in line with sustainable development requirements, which makes the hydrosilylation reaction achieve atomic economy basically.

Key words: carbon material; supporter of catalyst; heterogeneous metal catalyst; hydrosilylation reaction; structure-activity relationships