有机改性纳米二氧化硅和介孔SBA-15并固载钌配合物的表征与催化加氢性质

赵强, 季姣, 贾爱铨, 辛志峰, 张千峰*

安徽工业大学分子工程与应用化学研究所, 马鞍山 243002

*通讯作者, E-mail: zhangqf@ahut.edu.cn

收稿日期: 2020-03-07; 接受日期: 2020-04-08; 网络版发表日期: 2020-05-11

国家自然科学基金(编号: 21372007)资助项目

摘要 过渡金属钌配合物在均相和异相催化中, 如加氢和加氢脱硫等方面具有广泛的应用. 本研究主要从有机烯烃改性纳米二氧化硅和介孔SBA-15着手, 将所合成的含有机硅基团配体的钌配合物有效地固载在改性的可溶性纳米二氧化硅和介孔SBA-15的表面, 改性后固载型催化剂在有机相中具有良好的分散性, 形成一个均相化的异相催化分子固载中心, 并探究了其在烯烃加氢中的催化效果. 研究表明, 有机硅基团改性后的固载型钌催化剂具有较高及较稳定的催化效率, 即常规烯烃在0.1 MPa压力下的催化加氢转化率可达到70%, 而且具有较好的多次循环使用的绿色催化效果, 这在分子催化方面具有非常好的潜在应用前景.

关键词 钌配合物, 纳米二氧化硅和介孔SBA-15有机改性, 含有机硅基团配体, 固载型催化剂, 催化加氢

1 引言

催化氢化反应是有机反应中的一类重要反应, 可用于烯烃、炔烃、醛、酮、亚胺等的还原, 在精细化工、合成氨、石油炼制等领域得到了广泛应用^[1]. 其中影响催化反应的关键是加氢催化剂, 根据反应系统物相的均一性, 可分为均相催化加氢和异相催化加氢. 尽管均相催化剂具有更高的选择性和活性、更温和的反应条件, 但反应后催化剂回收困难、热稳定性较差、对原料的性质要求高. 而部分异相催化剂虽然催化重复性较均相催化剂略差一些, 但其具有制备简单、反应易于控制、热稳定性好、与产物易分离等优点^[2], 因而异相催化剂的应用更为广泛. 在异相加氢催

化剂中有一类固载型催化剂, 即将载体上载有金属、硫化物、盐类等催化活性组分^[3], 其中过渡金属配合物是比较有效的活性组分前驱体, 具有活性高、性能稳定、操作简单、不易受反应物和产物的侵蚀而流失等特点. 在过渡金属中钌原子因独特的 $4d^7 5s^1$ 外层电子结构, 具有更多的氧化态, 每一种电子结构又可形成多种结构, 使钌配合物具有配位几何和结构变换的多样性, 在很多反应环境中比其他贵金属有更好的催化性能^[4]. 固载型钌催化剂已广泛地应用于氨合成反应^[5]、催化加氢反应^[6]、催化氧化反应^[7]和烯烃复分解反应^[8]等方面, 其制备常用的载体有纳米二氧化硅、分子筛、足球烯、炭材料、过渡金属氧化物、聚氯乙烯、有机-无机杂化材料等, 这些材料中的大多数

引用格式: Zhao Q, Ji J, Jia AQ, Xin ZF, Zhang QF. Catalytic hydrogenation properties and characterization of ruthenium complexes immobilized on the organic modified nano-SiO₂ and mesoporous SBA-15 substrates. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 695–706, doi: 10.1360/SSC-2020-0030

都可以进行改性修饰, 从而产生不同的特性, 以应用于固定金属配位化合物的载体^[9]. 其中, 纳米二氧化硅具有低毒、抗紫外线、可提高材料抗老化性和化学性能等优点, 在新型材料制备、电子技术、催化、药剂学和环境工程等领域有着广泛的应用^[10,11]. 然而, 由于纳米二氧化硅表面含有大量羟基, 易吸潮而产生团聚现象^[12], 从而严重影响其流动分散性能. 因此, 常使用改性试剂与纳米二氧化硅表面的羟基进行反应, 在不破坏纳米结构的基础上, 通过表面改性使其具有更多的应用性能, 以拓宽纳米材料的应用领域. 改性时在硅羟基表面连接上所需的功能基团, 如醇酯化法、硅烷偶联剂法、聚合物接枝改性法、胺类改性法、表面覆TiO₂改性法等^[13-19]. 改性后的纳米二氧化硅不仅能够提高在水相介质中的分散性, 且与有机相的亲性和、交联密度和反应活性也会得到提高. 制备固载钌配合物催化剂常用的方法有浸渍法、沉淀法、溶胶-凝胶法、离子交换法、保护剂化学还原法等, 其中浸渍法是最简单且最常用的方法之一^[1,20]. 固载金属钌催化剂的研究局限在异相催化领域, 很少涉及均相催化, 这在很大程度上限制了钌催化剂的应用及拓展. 因此, 本文使用长碳链的末端烯烃对纳米二氧化硅和介孔SBA-15进行表面有机改性使其成为有机可溶性固载体, 并合成了系列含有机硅基团的钌配合物, 采用浸渍固载法, 制备了可用于均相催化的含有机硅基团的钌固载型催化剂, 并进行了烯烃催化加氢的研究.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯和1-十四烯均为分析纯, 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司(中国); 硅烷偶联剂KH-550、KH-580均为分析纯试剂, 购自南京联硅化工有限公司(中国); 纳米二氧化硅粒径为15±5 nm, 含量为99.5%, 购自南京天行新材料有限公司(中国); SBA-15介孔分子筛^[21]、RuHCl(CO)-(PPh₃)₃^[22]和RuCl₂(PPh₃)₃^[23]按照参考文献制备. 红外光谱(IR)的样品用KBr压片法, 用美国Nicolet 6700型傅里叶红外光谱仪记录光谱信息; 核磁共振氢谱(¹H NMR)由Bruker公司(德国UltraShield 400 MHz型)核磁共振仪检测确定; 紫外-可见光吸收光谱由TU-1901型双光束紫外可见分光光度计(中国)测定; 扫描电子显

微镜(SEM)采用SUPRA 55型扫描电子显微镜(德国)进行测试; X射线衍射(XRD)在RINT 2000 vertical goniometer X-衍射仪(日本)上进行测试; X-射线荧光光谱(XRF)数据在ARLAdvant'X Intellipower 3600 (美国)上测定; 比表面测试(BET)在ASAP 2010C表面孔径吸附仪上(美国)测定, 氮气(N₂)作为吸附质, 在77 K获得了固载催化剂的比表面积; 热重(TGA)在SDTQ 600热重分析仪(美国)上测试, 升温速率为10℃/min, N₂流量为100 mL/min, 最终温度为800℃; 透射电子显微镜(TEM)在JEM-2100 (日本)透射电子显微镜上测定; 金属钌的含量通过电感耦合原子发射光谱仪(ICP-AES)ICPS-7510 PLUS (日本岛津)测试; 催化加氢产物通过GC 2010 Plus气相色谱(日本岛津)进行测试.

2.2 有机烯烃改性纳米二氧化硅的合成方法

在氮气保护下, 将质量分数为98%的浓硫酸(6.635 g)滴加到含CaF₂ (5.053 g)的250 mL三口聚四氟乙烯圆底反应瓶中, 搅拌加热至50℃, 产生氟化氢气体. 将氟化氢气体通入纳米二氧化硅(0.513 g)的无水乙醇(30 mL)悬浊液中, 剧烈搅拌, 加热至50℃反应5 h, 并用5%的NaOH溶液进行尾气吸收. 将上述氟化氢处理后的纳米二氧化硅滴加至1-辛烯(15.213 g)中, 在剧烈搅拌下, 加热至100℃回流6 h. 反应结束后, 将混合物离心得到改性后的纳米二氧化硅, 沉淀分别用正己烷、无水乙醚洗涤3次, 真空干燥即得到有机改性后的纳米二氧化硅载体.

1-辛烯改性纳米二氧化硅: IR (KBr压片, cm⁻¹): 3430, 2956, 2925, 2855, 1729, 1461, 1354, 1104, 809, 669. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 1.32 (m, 4H, CH₂), 1.28 (m, 10H, CH₂), 0.89 (t, 3H, CH₃).

1-癸烯改性纳米二氧化硅: IR (KBr压片, cm⁻¹): 3425, 2956, 2927, 2856, 1347, 1101, 933, 808, 670. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 1.33 (m, 4H, CH₂), 1.28 (m, 14H, CH₂), 0.90 (t, 3H, CH₃).

1-十二烯改性纳米二氧化硅: IR (KBr压片, cm⁻¹): 3378, 2947, 2926, 2855, 1627, 1410, 1101, 909, 810, 668. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 1.35 (m, 4H, CH₂), 1.29 (m, 18H, CH₂), 0.91 (t, 3H, CH₃).

1-十四烯改性纳米二氧化硅: IR (KBr压片, cm⁻¹): 3411, 2953, 2925, 2854, 2463, 1112, 931, 801, 665. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 1.32 (m, 4H, CH₂),

1.26–1.29 (m, 22H, CH_2), 0.89 (t, 3H, CH_3).

SBA-15 介孔纳米材料的表面改性方法与纳米二氧化硅表面改性的实验方法一致.

2.3 含有机硅的钌配合物的合成

2.3.1 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{HCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ 的合成

在氮气保护下, 向 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (95.2 mg, 0.1 mmol) 的四氢呋喃溶液中加入用 5 mL 无水四氢呋喃溶解的硅烷偶联剂 KH-550 (22.1 mg, 0.1 mmol), 在室温下搅拌反应 6 h, 反应结束后真空条件下去除溶剂, 分别用正己烷和无水乙醚洗涤 3 次, 真空干燥, 得到钌配合物 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{HCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$. 产率: 78.1 mg, 85.7%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.73 (m, 18H, Ph), 7.31 (d, 12H, Ph), 3.74 (m, 6H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 2.61 (t, 2H, $-\text{N}-\text{CH}_2-$), 1.58 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.20 (t, 9H, $-\text{CH}_3$), 0.52 (t, 2H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-$). ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3 , ppm): 28.5, 30.1.

2.3.2 $\text{Ru}^{\text{III}}\text{HCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\{\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ 的合成

在氮气保护下, 向加入硅烷偶联剂 KH-580 (23.8 mg, 0.1 mmol) 的四氢呋喃溶液中加入三乙胺 (10.1 mg, 0.1 mmol), 再将 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (95.2 mg, 0.1 mmol) 的四氢呋喃溶液加入至上述体系中, 在室温下搅拌反应 8 h, 反应结束后真空下去除溶剂, 分别用正己烷和无水乙醚洗涤 3 次, 真空干燥, 得到钌配合物 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\{\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$. 产率: 74.4 mg, 80.2%.

2.3.3 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_3\{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ 的合成

在氮气保护下, 将无水四氢呋喃溶解的硅烷偶联剂 KH-550 (22.1 mg, 0.1 mmol) 加入至 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (95.9 mg, 0.1 mmol) 的四氢呋喃溶液中, 在 80℃ 下搅拌回流, 反应 6 h, 溶液颜色由黑褐色变为深红色; 在真空下抽干溶剂, 分别用正己烷和无水乙醚洗涤 3 次, 真空干燥, 分离出所要合成的钌配合物 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_3\{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$. 产率: 85.7 mg, 72.6%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.76 (m, 27H, Ph), 7.34 (d, 18H, Ph), 3.69 (m, 6H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 2.68 (t, 2H, $-\text{N}-$

CH_2-), 1.67 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.21 (t, 9H, $-\text{CH}_3$), 0.56 (t, 2H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-$). ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3 , ppm): 27.9, 29.0.

2.3.4 $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_3\{\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ 的合成

氮气保护下, 在三乙胺 (10.1 mg, 0.1 mmol) 的存在下, 将无水四氢呋喃溶解的硅烷偶联剂 KH-580 (23.8 mg, 0.1 mmol) 加入至 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (95.9 mg, 0.1 mmol) 的四氢呋喃溶液中, 在 80℃ 下搅拌回流, 反应 6 h, 溶液颜色由褐色逐渐变为墨绿色; 在真空下抽干溶剂, 分别用正己烷和无水乙醚洗涤 3 次, 真空干燥, 得到所要合成的钌配合物 $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_3\{\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$. 产率: 99.1 mg, 82.8%.

2.4 固载催化剂的制备

2.4.1 改性纳米二氧化硅固载 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ (催化剂 1)

称取 100 mg 改性纳米二氧化硅固载体, 置于茄形瓶中, 油浴加热至 90℃, 抽真空 4 h, 对固载体进行活化处理. 另称取 10 mg 钌配合物 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ 溶于 10 mL 的无水甲苯中, 搅拌使其溶解, 溶液颜色为红棕色. 待固载体活化完成后, 将溶有钌配合物的甲苯溶液转移到装有固载体的茄形瓶中, 在 60℃ 剧烈搅拌 6~7 h. 待反应结束后, 冷却至室温, 离心, 固体用无水甲苯进行多次洗涤, 直至洗液无颜色为止, 再用无水乙醚洗涤一次, 将固体置于真空干燥箱中, 在 60℃ 干燥 3~4 h, 密封保存. 作为对比, 通过相同的合成方法制备了钌配合物质量分数不同 (1.5%、2.5%、3.5%、4.5%、5.5% 和 6.5%) 的固载催化剂.

2.4.2 改性纳米二氧化硅固载 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\{\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ (催化剂 2)

采用与 2.4.1 类似的实验方法制得催化剂 2 (钌配合物质量分数分别为 1.5%、2.5%、3.5%、4.5%、5.5% 和 6.5%).

2.4.3 改性介孔 SBA-15 固载 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3\{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ (催化剂 3)

采用与 2.4.1 类似的实验方法制得催化剂 3 (钌配合物质量分数分别为 1.5%、2.5%、3.5%、4.5%、

5.5%和6.5%).

2.4.4 改性介孔SBA-15固载 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3\{\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ (催化剂4)

采用与2.4.1类似的实验方法制得催化剂4 (钌配合物质量分数分别为1.5%、2.5%、3.5%、4.5%、5.5%和6.5%).

2.5 固载钌配合物催化直链烯烃加氢反应

在50 mL不锈钢高压反应釜中, 加入10 mL二氯甲烷、10 mg固载催化剂和1 mL烯烃(1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯和1-十四烯), 然后关闭反应釜, 对反应釜先进行排氮气三次, 再通氢气三次, 以充分除去反应釜中的空气, 调节氢气压力保持在0.1 MPa (即大气压), 剧烈搅拌反应. 以2 °C/min的速度升温至90 °C, 并维持2 h. 反应结束后冷却至室温, 先过滤, 滤液用无水乙醚萃取, 再取萃取液进行气相色谱分析.

2.5.1 不同固载量催化剂催化烯烃加氢反应

催化底物: 1-辛烯

催化剂1: $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}/\text{SiO}_2$ (改性), 钌配合物质量分数分别为1.5%、2.5%、3.5%、4.5%、5.5%、6.5%的6个催化剂.

2.5.2 固载钌催化剂催化不同烯烃加氢反应

催化底物: 1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯

催化剂1: $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}/\text{SiO}_2$ (改性), 钌配合物质量分数为5.5%.

2.5.3 不同固载钌催化剂催化相同烯烃加氢反应

催化底物: 1-辛烯

催化剂1, 2, 3和4, 钌配合物质量分数为5.5%.

2.5.4 固载钌催化剂催化烯烃加氢的循环使用次数

催化底物: 1-辛烯

催化剂1: $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}/\text{SiO}_2$ (改性), 钌配合物质量分数为5.5%.

按照上述方法及条件反应结束后, 过滤将液体及固体催化剂分开, 然后再加入相同量的二氯甲烷及1-辛烯, 以相同条件再次进行催化加氢测试, 连续进行6次, 以验证固载钌催化剂的循环使用次数.

3 结果与讨论

3.1 纳米二氧化硅的改性

3.1.1 烯烃对纳米二氧化硅改性机理分析

图1为烯烃改性纳米二氧化硅的反应机理图. 首先, 用氟化氢(HF)气体在无水无氧条件下处理纳米二氧化硅, 使二氧化硅表面吸附大量的活性氢, 然后加入直链烯烃改性剂, 在加热条件下, 烯烃末端的碳碳双键会与二氧化硅表面的活性氢发生加成反应, 从而使纳米二氧化硅表面连接大量的长碳链有机组分, 以达到有机改性的目的.

3.1.2 烯烃改性纳米二氧化硅的红外光谱

由烯烃改性纳米二氧化硅的红外光谱图(图2)可知, 经1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯和1-十四烯改性的纳米二氧化硅与未改性的纳米二氧化硅相比, 改性后的纳米二氧化硅在波数为2900 cm^{-1} 附近有强的吸收峰, 此处为烷烃C-H键的伸缩振动峰, 在波数为750 cm^{-1} 附近的吸收峰增强, 此处为烷烃C-H键的弯曲振动峰, 由此可表明烯烃已成功与纳米二氧化硅表面的活性氢

图1 烯烃改性纳米二氧化硅的推测机理图
Figure 1 Proposed mechanism of organic olefin modified nano-SiO₂.

图2 烯烃改性纳米二氧化硅的红外光谱图(网络版彩图)
Figure 2 Infrared spectra of organic olefin modified nano-SiO₂ (color online).

完成加成反应, 使长碳链有机组分接枝在纳米二氧化硅的孔径表面。此外, 从图2中还可以发现随着烯烃碳链的增长, 改性二氧化硅表面羟基的红外吸收峰强度有所降低。

3.1.3 烯烃改性后的纳米二氧化硅的分散性及光学性质

经烯烃改性后的纳米二氧化硅表面含有大量长碳链烷基基团, 已知烷基基团为疏水亲油基团, 因此, 经烯烃改性的纳米二氧化硅在有机溶剂中具有一定的分散性。以1-辛烯改性纳米二氧化硅为例, 将改性后的纳米二氧化硅溶于四氢呋喃中, 配制成一系列浓度梯度的溶液, 如表1所示, 并观察改性纳米二氧化硅在四氢呋喃中的分散性, 如图3(a)所示。经1-辛烯改性的纳米二氧化硅在四氢呋喃中具有一定的分散性, 当改性纳米二氧化硅在5 mL四氢呋喃中的质量低于10 mg (1~6号)时, 没有沉淀形成, 改性纳米二氧化硅能够完全分散在有机溶剂中; 当改性纳米二氧化硅的质量为12 mg (7号)时, 四氢呋喃底部开始有改性纳米二氧化硅白色沉淀; 随着改性纳米二氧化硅质量的继续增加, 四氢呋喃底部的聚沉也随之增加, 测试达到饱和状态时, 改性纳米二氧化硅在四氢呋喃溶液中浓度为2 mg/mL。

将上述配制的溶液进行紫外光吸收测试, 以四氢呋喃空白溶剂为参比, 从2号开始测试, 紫外-可见吸收

图3 (a) 1-辛烯改性纳米二氧化硅在四氢呋喃中的溶解性; (b) 1-辛烯改性纳米二氧化硅在四氢呋喃中的紫外-可见吸收光谱(网络版彩图)

Figure 3 (a) Solubility of 1-octene-modified nano-SiO₂ in THF solution; (b) UV-visible absorption spectra of 1-octene-modified nano-SiO₂ in THF solution (color online).

表1 一系列浓度梯度的改性纳米SiO₂/THF溶液

Table 1 A series of concentration of modified nano-SiO₂/THF solution

序号	改性纳米SiO ₂ (mg)	THF (mL)	浓度 (mg/mL)
1	0	5	0
2	2	5	0.4
3	4	5	0.8
4	6	5	1.2
5	8	5	1.6
6	10	5	2.0
7	12	5	2.4
8	14	5	2.8
9	16	5	3.2
10	18	5	3.6
11	20	5	4.0
12	22	5	4.4

光谱如图3(b)所示。四氢呋喃溶剂没有共轭体系, 而图中在波长236和278 nm处出现两个紫外吸收峰, 是由于改性后纳米二氧化硅与溶剂四氢呋喃发生效应, 产生了 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。从图中还可以看出, 当溶液浓度增大时, 吸收峰的位置并没有发生红移或蓝移现象, 只是吸收强度随浓度变化而发生相应的变化。

3.1.4 烯烃改性纳米二氧化硅的SEM分析

纳米二氧化硅经1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯和1-十四烯改性后, 分别进行SEM测试, 选取未改性纳米二氧化硅和1-辛烯改性二氧化硅为代表, 所得表面形貌如图4所示。未改性的纳米二氧化硅样品呈明显的颗粒状且粒径较小, 但经过不同烯烃改性后, 在SEM放大相同倍数下, 可以看到样品有呈块状趋势, 且粒径增大。改性后呈块状的原因是纳米二氧化硅在与烯烃

图4 未改性纳米二氧化硅(a)和1-辛烯改性纳米二氧化硅(b)的SEM图像

Figure 4 SEM images of nano-SiO₂ (a) and 1-octene modified nano-SiO₂ (b).

反应前, 先与氢氟酸反应, 氢氟酸可以腐蚀纳米二氧化硅表面, 使其变得相对比较粗糙, 表面吸附力也随之增大, 使颗粒间的间距减小; 纳米二氧化硅与氢氟酸反应后表面吸附大量活性氢, 再与烯烃进行加成反应, 使表面连接大量长碳链有机组分, 长碳链有机组分可填充颗粒间的空隙以及长碳链有机组分间的相互交错作用, 使颗粒与颗粒的间距进一步缩小. 由于改性后纳米二氧化硅表面有大量长碳链有机组分, 且为疏水亲油基团, 因此可在油相中具有良好的分散效果.

对改性后的纳米二氧化硅进行XRD测试, 如图5所示, 由于经不同烯烃改性后的纳米二氧化硅的XRD数据一致, 为此, 在图5中分别选取1-辛烯改性后纳米二氧化硅的XRD图谱为代表. 通过与未改性纳米二氧化硅的XRD数据对比可知, 烯烃改性后纳米二氧化硅XRD衍射峰的位置与未改性纳米二氧化硅XRD衍射峰的位置几乎一致, 在 $2\theta \approx 22^\circ$ 处, 此处的衍射峰是由于纳米二氧化硅骨架结构短程无序引起的. 除此衍射

图5 未有机改性纳米二氧化硅(a)和1-辛烯改性纳米二氧化硅(b)的XRD图

Figure 5 XRD patterns of unmodified nano-SiO₂ (a) and 1-octene modified nano-SiO₂ (b).

峰外, 再无其他衍射峰, 说明改性后的纳米二氧化硅原有的无定型结构并没有受到明显破坏.

3.2 含有机硅烷基团的钌配合物的制备与红外光谱表征

图6为KH-550和KH580与钌原料反应的合成路径. KH-550与RuHCl(CO)(PPh₃)₃在室温下反应时, 钌原料会离去一个PPh₃配体, KH-550末端氨基中的氮原子与钌原子中心发生配位得到相应的配合物. KH-550与RuCl₂(PPh₃)₃在四氢呋喃中加热回流, 得到RuCl₂(PPh₃)₃-{NH₂(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃}. KH-580与RuHCl(CO)(PPh₃)₃和RuCl₂(PPh₃)₃反应类似, 不过KH-580需要先用少量的三乙胺去除巯基上的质子, 再与钌原料发生配位反应. 根据红外光谱图可知, 4个含有机硅的钌配合物均在1100 cm⁻¹处有较强的Si-O伸缩振动峰^[24], 且化合物RuHCl(CO)(PPh₃)₂{NH₂(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃}和RuHCl-

图 6 KH-550、KH-580与 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 反应的合成路径

Figure 6 Synthetic route from reaction of KH-550 or KH-580 with $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ or $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

$(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\{\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ 在 1900 cm^{-1} 存在着羰基基团($\text{C}\equiv\text{O}$)的伸缩振动峰^[25].

3.3 固载型钌催化剂的表征

3.3.1 固载型钌催化剂的红外数据分析

不同的固载体与不同钌配合物,经浸渍法制备的固载型钌配合物作为催化剂的红外图谱均一致,将固载型催化剂**1**(Ru 配合物质量分数为6.5%)与对应钌配合物 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ 的红外图谱进行对比,如图7所示.由于无论固载体是改性的纳米 SiO_2 还是介孔SBA-15,其本质都是 SiO_2 类材料,固载后,钌配合物会进入固体载体的孔道内,因此红外测试时, SiO_2 的红外峰会覆盖钌配合物的红外吸收峰,在红外图谱中,固载型钌催化剂只会显示如图所示的 SiO_2 红外特征吸收峰($\nu_{\text{Si-O}}$, 1100 cm^{-1})^[26],通过红外光谱分析对比可以初步判断出钌配合物已固载在改性的纳米 SiO_2 和介孔SBA-15上,依据ICP-AES电感耦合原子发射光谱测试固载催化剂中金属钌的含量(质量分数测定值: 0.71%,计算值: 0.72%),可以推测出钌配合物通过 Si-O 键的形成,从而在纳米 SiO_2 和介孔SBA-15的孔道及表面成功固载.

图 7 钌配合物 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ (a)和固载型钌催化剂**1**(b)的红外图谱

Figure 7 Infrared spectra of ruthenium complex $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ (a) and immobilized ruthenium catalyst **1** (b).

3.3.2 固载型钌催化剂的热重分析

图8为固载钌催化剂**1**和**4**的热重(TGA)分析.由图可以看出,不同固载量的两种催化剂质量损失过程较相似,大致可分为三个阶段:在 $50\sim 200^\circ\text{C}$ 质量损失较小(1%~2%),主要为固载催化剂中的水分和气体被释放;而在 $250\sim 550^\circ\text{C}$ 范围内,质量迅速降到92%,此阶段主要为固载型钌配合物中的有机组分及固载体表面连接的长碳链发生分解;而从 $550\sim 800^\circ\text{C}$,质量损失趋于缓和,最后不再失重.改性纳米 SiO_2 固载催化剂的质量损失总量不同,可能是因为固载量及水分含量不同所导致的,而改性介孔SBA-15固载催化剂的质量趋于一致,最终质量失重大约为91%.进行热重分析的主要目的是为了测试固载催化剂的热稳定性,也为选择合适的催化温度提供参考.

图8 固载型催化剂1 (a)和固载型催化剂4 (b)的TGA曲线 (网络版彩图)

Figure 8 TGA curves of immobilized catalyst 1 (a) and immobilized catalyst 4 (b) (color online).

3.3.3 固载型钌催化剂的SEM和TEM分析

图9为未固载改性二氧化硅及固载型催化剂的SEM图。由于改性纳米二氧化硅和改性介孔SBA-15两种材料固载催化剂的SEM图相似, 因此分别选取钌配合物质量分数为5.5%的1和4的两种固载型催化剂为代表。由图可以看出, 未固载和固载后催化剂的SEM图片无太大区别, 这是由于经过固载后, 钌配合物大部分进入固载体的孔道内部, 而表面固载量相对较少, 因而只能看出表面颜色稍微有所加深。

图10为未改性SBA-15固载催化剂和两种改性固载型钌催化剂的TEM图像, 其中两种改性固载催化剂即为上述SEM测试中两种固载型催化剂。通过TEM图对比可知, 未改性SBA-15作为固载体制备的催化剂孔道结构有序排列, 但孔道较小^[27]。而经烯烃有机改性的二氧化硅和SBA-15作为固载体制备的催化剂, 孔道结构虽显杂乱无章, 但孔道却明显增大。孔道增大是

图9 改性纳米二氧化硅(a), 改性固载型催化剂1 (b)和4 (c)的SEM图

Figure 9 SEM images of modified nano-SiO₂ (a), immobilized catalyst 1 (b) and immobilized catalyst 4 (c).

图10 未改性介孔SBA-15 (a), 改性固载型催化剂1 (b)和改性固载型催化剂4 (c)的TEM图像

Figure 10 TEM images of mesoporous SBA-15 (a), immobilized catalyst 1 (b) and immobilized catalyst 4 (c).

由于在改性过程中与氟化氢的反应, 在固载过程中会更有利于钌配合物固载的进行, 使得金属有机配合物分子更易于进入孔道中, 以更好地完成有效的固载过程。

3.3.4 固载型钌催化剂的BET测试分析

将钌配合物质量分数为1.5%、2.5%、3.5%、4.5%、5.5%和6.5%的6个固载型催化剂1进行BET测试, 固载催化剂的比表面积数据和吸脱附曲线分别如表2和图11所示。与未改性纳米SiO₂固载催化剂相比,

有机改性后纳米 SiO_2 固载催化剂的比表面积和孔容均大幅度减小, 这是因为改性的 SiO_2 表面和孔道部分经氢氟酸部分腐蚀; 而平均孔径却增大, 是因为一部分小孔径被氢氟酸腐蚀, 还有一部分被钌配合物所占据. 因而平均孔径会增大. 由于钌配合物含量不同的6个同种固载催化剂的吸脱附曲线趋势均相似, 为此选取钌配合物质量分数为5.5%的固载催化剂为代表, 与未改性 SiO_2 固载催化剂进行比较. 通过对比可知, 改性后固载催化剂在低压区吸附脱附重合得比较好, 而滞后环起点出现在0.7, 与未改性固载催化剂相比有延后, 说明存在较大的孔, 这与孔径的测试数据相吻合. 通过SEM图像也可以看出, 经改性的纳米 SiO_2 表面受到氢氟酸的部分腐蚀, 出现颗粒堆积现象, 产生狭缝孔; 另外一部分孔道受到腐蚀, 导致平均孔径会出现增大.

3.4 固载型钌催化剂催化烯烃加氢反应分析

3.4.1 不同固载量催化剂对催化烯烃加氢反应的影响

基于含有机硅基团的钌配合物可以固载在纳米 SiO_2 和介孔SBA-15上进行催化氢化反应^[28-30], 我们进行了催化烯烃加氢反应的实验研究. 图12(a)为以1-辛烯为催化底物, 钌配合物质量分数为1.5%、2.5%、3.5%、4.5%、5.5%和6.5%的固载型钌催化剂1催化生成正辛烷的转化率. 由图可知, 随着固载量的增大, 转化率在一定程度上相应地增大, 而当钌配合物质量分数高于5.5%时, 转化率基本不再变化, 可稳定在70%. 由此可知, 催化剂固载量的增加有利于催化转化率的升高, 但固载量增加到一定程度后, 便趋于相对稳定, 其转化率不再增加. 由于所固载钌配合物结构相似, 其他固载钌催化剂也有相似的催化性质. 因此, 通过实验可知, 此类型固载催化剂比较合适的钌配合物质量分数为5.5%.

3.4.2 不同催化底物对固载催化剂催化效率的影响

以钌配合物质量分数为5.5%的 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{-}\{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}/\text{SiO}_2$ 作为催化剂, 催化不同的烯烃加氢反应, 其转化率如图12(b)所示. 有机改性固载催化剂在均相催化烯烃加氢反应时, 烯烃链的长短对烯烃加氢的反应没有太大影响, 在相同催化剂及其他条件也相同情况下, 4种烯烃(1-辛烯、1-癸烯、1-

图 11 未改性纳米 SiO_2 固载催化剂 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ (a)和改性后纳米 SiO_2 固载催化剂 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ (b)的吸脱附曲线(网络版彩图)

Figure 11 N_2 sorption isotherms of immobilized $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ (a) and immobilized $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ (b) on the modified nano- SiO_2 (color online).

表 2 不同固载量的改性纳米二氧化硅固载 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ 的比表面积、孔径、孔容

Table 2 Specific surface area, pore sizes, and pore volumes of different contents of immobilized $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ on the modified nano- SiO_2

催化剂	比表面积 (m^2/g)	孔容 (cm^3/g)	孔径 (nm)
0.0%	452.4	0.76	7.7
1.5%	263.4	0.40	12.8
2.5%	293.8	0.32	13.8
3.5%	288.5	0.36	12.3
4.5%	240.4	0.35	12.5
5.5%	228.2	0.32	11.4
6.5%	221.8	0.34	11.6

十二烯和1-十四烯)催化产生相应烷烃的转化率均在70.5%.

图 12 (a) 不同固含量催化剂催化烯烃加氢反应的转化率; (b) 同一种固载催化剂催化不同烯烃加氢反应的转化率; (c) 不同类型催化剂催化同种烯烃加氢反应的转化率; (d) 循环使用次数对应的催化效率(网络版彩图)

Figure 12 (a) Conversion rates of different content catalysts for olefin hydrogenation. (b) Conversion rates of the same catalyst for different olefin hydrogenation reactions. (c) Conversion rates of different types of catalyst for the same olefin hydrogenation reaction. (d) Relative catalytic efficiency of numbers of cycles (color online).

3.4.3 不同固载催化剂对催化效率的影响

在图12(c)中, 催化剂1-4即为实验部分2.4中所提出的4种类型催化剂, 底物烯烃为1-辛烯. 由图可知, 催化剂1、2催化1-辛烯加氢生成辛烷的转化率比催化剂3、4的催化转化率高1%, 这是由于催化剂结构中所包含元素造成的. 催化剂3、4固载的钌配合物分别为 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3\{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ 和 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3\{\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$, 与催化剂1和2固载的钌配合物相比, 结构中多一个氯原子, 已知催化剂中氯原子的含量会影响催化剂的催化效率^[31], 氯原子越多, 催化效率会相应降低. 因此, 催化剂3和4催化1-辛烯加氢反应的转化率相对比催化剂1和2的催化转化率低.

3.4.4 催化循环使用次数对固载型催化剂催化效率的影响

以在催化剂循环次数的测试实验中, 所催化加氢

反应的底物为1-辛烯, 固载型催化剂为钌配合物质量分数5.5%的 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}/\text{SiO}_2$ (改性). 由图12(d)可知, 随着循环次数的增加, 催化烯烃加氢反应的转化率稍有降低, 前三次时催化转化率降低较快, 而从第四次循环实验开始, 催化转化率逐渐趋于稳定, 最终转化率维持在68%. 固载催化剂的催化转化率之所以先迅速降低, 最后逐渐趋于稳定, 是因为经有机改性的固载体与氢氟酸反应后, 孔道变大, 进行固载时, 大部分钌配合物会进入到孔道中, 但仍会有少量固载在表面. 随着循环反应地进行, 固载在表面的钌配合物会发生脱附, 而使得催化转化率降低. X射线荧光光谱(XRF)检测分析发现, 经过催化三次后固载催化剂中钌元素的含量在0.59%~0.60% (质量分数, 理论计算值为0.61%), 验证了我们的推测. 因此, 随着循环次数地增多, 催化转化率趋于稳定是因为固载体表面的钌配合物部分已脱附, 而孔道中固载的钌配合物难脱附, 因而会使催化效率逐渐趋于稳定.

4 结论

本文介绍了纳米二氧化硅和介孔SBA-15新的表面改性方法, 改性后的固载体可以较好地溶解在有机溶剂中, 通过表征可知改性后催化效果稳定且良好, 且不同烯烃改性的效果相似, 虽然大规模工业改性操作难以实现, 但本研究仍具有重要的科学价值和研究意义. 通过对固载催化剂进行FTIR、SEM、TEM、BET及TGA等表征分析, 发现固载体在改性过程中与氢氟酸发生反应后, 孔道相应地变大, 在固

载时更有利于金属有机钌配合物均相催化剂进入孔道内, 以有效地完成固载过程, 并且也使固载变得较为容易. 此外, 制备的固载催化剂可用于均相催化烯烃加氢反应, 验证了催化剂在温和条件下具有较好的催化效率, 催化烯烃加氢生成相应烷烃的转化率平均达到70%, 而固载催化剂也具有良好的循环使用效果, 符合绿色催化的理念. 这不仅提供了一种良好的均相化的异相催化剂制备路径和应用体系, 而且为后期异相催化的均相化研究提供了新的思路和实验依据.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Song LY. Ru nanoparticles entrapped in mesopolymers for efficient catalytic hydrogenation. *Dissertation for Master's Degree*. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2010 (in Chinese) [宋丽英. 有机介孔材料固载钌催化剂的制备及其催化加氢性能研究. 硕士学位论文. 上海: 华东理工大学, 2010]
- 2 Chen LB. *Chem Newslett*, 1985, 1: 54–64 (in Chinese) [陈立班. 化学通讯, 1985, 1: 54–64]
- 3 Hronec M, Cvengrošová Z, Králík M, Palma G, Corain B. *J Mol Catal A-Chem*, 1996, 105: 25–30
- 4 Wang ZQ, Zhang LM, Lin JX, Wang R, Wei KM. *Chin J Catal*, 2012, 33: 377–388 (in Chinese) [王自庆, 张留明, 林建新, 王榕, 魏可镁. 催化学报, 2012, 33: 377–388]
- 5 Zheng XL, Wei KQ. *Prog Chem*, 2001, 13: 472–480 (in Chinese) [郑晓玲, 魏可镁. 化学进展, 2001, 13: 472–480]
- 6 Lv M, Liu HW. *Guangdong Chem Ind*, 2014, 15: 150–152 (in Chinese) [吕明, 刘华伟. 广东化工, 2014, 15: 150–152]
- 7 Okal J, Zawadzki M. *Appl Catal B-Environ*, 2009, 89: 22–32
- 8 Guo XY, Hua NP, Du YK, Yang P. *Chin J Catal*, 2007, 28: 137–142 (in Chinese) [郭晓勇, 华南平, 杜玉扣, 杨平. 催化学报, 2007, 28: 137–142]
- 9 Tfouni E, Doro FG, Gomes AJ, Silva RS, Metzker G, Benini PGZ, Franco DW. *Coord Chem Rev*, 2010, 254: 355–371
- 10 Wu YJ, Sha SL, Dong Y, Hu MX, Zhang ZB, Yang RB, Xiao X, Yu HW. *Silicone Mater*, 2019, 33: 479–487 (in Chinese) [武玉洁, 沙淑莉, 董妍, 胡梦璇, 张智博, 杨若冰, 肖霄, 于宏伟. 有机硅材料, 2019, 33: 479–487]
- 11 Wang S, Song FX, Zhang L, Zhang X, Li Y. *Bull Chin Ceram Soc*, 2019, 38: 2109–2117 (in Chinese) [王帅, 宋方祥, 张黎, 张雪, 李焱. 硅酸盐通报, 2019, 38: 2109–2117]
- 12 He HF, Kou XX, Lv HL, Bai RQ, Liu X, Jin T. *Mat Rep*, 2019, 33: 2882–2889 (in Chinese) [何海峰, 寇新秀, 吕海亮, 白瑞钦, 刘欣, 靳涛. 材料导报, 2019, 33: 2882–2889]
- 13 Chen KL, Zhao YH, Yuan XY. *Prog Chem*, 2013, 25: 95–104 (in Chinese) [陈凯玲, 赵蕴慧, 袁晓燕. 化学进展, 2013, 25: 95–104]
- 14 Yan F, Zhang X, Liu F, Li X, Zhang Z. *Compos Part B-Eng*, 2015, 75: 47–52
- 15 Chen B, Chen XQ, Ren J, Sun ZG. *Silicone Mater*, 2017, 31: 396–400 (in Chinese) [陈博, 陈学琴, 任军, 孙争光. 有机硅材料, 2017, 31: 396–400]
- 16 Chen X, Randall DP, Perruchot C, Watts JF, Patten TE, von Werne T, Armes SP. *J Colloid Interface Sci*, 2003, 257: 56–64
- 17 Rostami M, Ranjbar Z, Mohseni M. *Appl Surf Sci*, 2010, 257: 899–904
- 18 Barabanova AI, Pryakhina TA, Afanas'ev ES, Zavin BG, Vygodskii YS, Askadskii AA, Philippova OE, Khokhlov AR. *Appl Surf Sci*, 2012, 258: 3168–3172
- 19 Hedayati M, Salehi M, Bagheri R, Panjepour M, Maghzian A. *Powder Tech*, 2011, 207: 296–303

- 20 Sun JF, Ge CY, Yao XJ. *Acta Phys-Chim Sin*, 2013, 29: 2451–2458 (in Chinese) [孙敬方, 葛成艳, 姚小江. 物理化学学报, 2013, 29: 2451–2458]
- 21 Zhao D, Feng J, Huo Q, Melosh N, Fredrickson GH, Chmelka BF, Stucky GD. *Science*, 1998, 279: 548–552
- 22 Ahmad N. *Inorg Synth*, 1974, 15: 45–64
- 23 Hallman S, Wilkinson G. *Inorg Synth*, 1967, 12: 237–240
- 24 Shi LM, Wang XX, Ma XF, Jia AQ, Zhang QF. *J Coord Chem*, 2016, 69: 2630–2636
- 25 Ji J, Chen X, Lin H, Jia AQ, Zhang QF. *Inorg Chim Acta*, 2019, 494: 105–111
- 26 Xin Z, Wei W, Chen M, Jia AQ, Zhang QF. *Catal Commun*, 2015, 64: 86–90
- 27 Jia AQ, Shi LM, Wu F, Xin ZF, Zhang QF. *J Organomet Chem*, 2018, 855: 33–43
- 28 Ji J, Wu F, Shi LM, Jia AQ, Zhang QF. *J Organomet Chem*, 2019, 885: 1–6
- 29 Altan O, Yilmaz MK. *J Organomet Chem*, 2018, 861: 252–262
- 30 Huang EK, Cheung WM, Chan KW, Lam FL, Hu XJ, Zhang QF, Williams ID, Leung WH. *Eur J Inorg Chem*, 2013, 2893–2899
- 31 Murata S, Aika K. *J Catal*, 1992, 136: 118–125

Catalytic hydrogenation properties and characterization of ruthenium complexes immobilized on the organic modified nano-SiO₂ and mesoporous SBA-15 substrates

Qiang Zhao, Jiao Ji, Ai-Quan Jia, Zhi-Feng Xin, Qian-Feng Zhang*

Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China

*Corresponding author (email: zhangqf@ahut.edu.cn)

Abstract: Transition metal ruthenium compounds have a wide range of applications in homogeneous and heterogeneous catalysis such as in hydrogenation and hydrodesulfurization aspects. This research mainly started from organic olefin modified nano-SiO₂ and mesoporous SBA-15, and the ruthenium complexes containing ligands with silicone groups could be immobilized effectively on the surface of modified soluble nano-SiO₂ and mesoporous SBA-15, which could form an immobilized center of heterogeneous catalytic molecules solid immobilized center. The immobilized catalysts had good solubility in organic phase and the catalytic effect in the hydrogenation of olefins was also investigated. The results showed that the immobilized catalysts containing organic silicon groups had good and stable catalytic activity, and the olefin hydrogenation conversion rate could reach about ca. 70% under 0.1 MPa. Furthermore, the immobilized catalysts could be reused many times as the green catalysts, which was very promising in molecular catalysis.

Keywords: ruthenium complex, organic modification of nano-SiO₂ and mesoporous SBA-15, organic silicon groups, immobilized catalysts, hydrogenation catalysis

doi: [10.1360/SSC-2020-0030](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0030)