



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104258904 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 07

- (21) 申请号 201410415316. 7 *C07C 15/073* (2006. 01)
- (22) 申请日 2014. 08. 21 *C07C 15/06* (2006. 01)
- (71) 申请人 乐山师范学院 *C07C 13/18* (2006. 01)
- 地址 614004 四川省乐山市市中区滨河路 *C07C 9/15* (2006. 01)
- 778 号 *C07C 9/08* (2006. 01)
- (72) 发明人 聂万丽 田冲 *C07C 9/06* (2006. 01)
- 鲍尔佐夫·马克西姆 胡茜 *C07C 1/02* (2006. 01)
- 胡文杰 刘芹 姜亚 龚虎 李奎 *C07C 9/04* (2006. 01)
- 陈国聪 *C07C 29/15* (2006. 01)
- (74) 专利代理机构 西安永生专利代理有限责任 *C07C 31/04* (2006. 01)
- 公司 61201 *C07F 7/18* (2006. 01)
- 代理人 高雪霞 *C07F 7/04* (2006. 01)
- (51) Int. Cl. *B01J 31/02* (2006. 01)
- C07C 1/207* (2006. 01)
- C07C 1/20* (2006. 01)
- C07C 15/16* (2006. 01)

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

路易斯酸和胺盐或铵盐混合催化剂及其在氢化和硅氢化碳氧化合物中的应用

(57) 摘要

本发明公开了一种路易斯酸和胺盐或铵盐混合催化剂及其在氢化和硅氢化碳氧化合物中的应用,该催化剂是路易斯酸和胺盐或铵盐的混合物,其中所述的路易斯酸为三(五氟苯基)硼、三(四氟苯基)硼、三(三氟苯基)硼、三(二氟苯基)硼、三(氟苯基)硼、三苯基硼中的任意一种。本发明催化剂适用于任何碳氧化合物的氢化和硅氢化,并可彻底将醛、酮还原为烷烃,反应在常温常压的条件下可快速完成,且氢化硅烷的用量少、转化率高,产物的产率高,催化剂中不含有重金属,不存在重金属污染等问题,反应结束后可根据产物特性的差异使用蒸馏、萃取、柱色谱等分离方法分离产物,不需要氢氟酸或浓 H_2SO_4 与 NH_4F 进行后处理。

1. 一种路易斯酸和胺盐或铵盐混合催化剂,其特征在于:它由胺盐或铵盐与路易斯酸按摩尔比为 1:0.1 ~ 10 混合而成,其中所述的路易斯酸为三(五氟苯基)硼、三(四氟苯基)硼、三(三氟苯基)硼、三(二氟苯基)硼、三(氟苯基)硼、三苯基硼中的任意一种,所述的铵盐为氯化铵、溴化铵、碘化铵、硫酸铵、硝酸铵、氟硅酸铵、磷酸铵、乙酸铵中的任意一种,所述的胺盐为甲基氯化胺、甲基溴化胺、二甲基氯化胺、二甲基碘化胺、乙基氯化胺、乙基溴化胺、乙基碘化胺、二乙基氯化胺、二乙基溴化胺、三乙基氯化胺、丙基氯化胺、丙基溴化胺、二丙基氯化胺、二丙基溴化胺、正丁基氯化胺、三正丁基氯化胺、叔丁基氯化胺、苯基氯化胺、二苯基氯化胺、苯基甲基氯化胺、哌啶盐酸盐、2,2,6,6-四甲基哌啶盐酸盐、苯并咪唑盐酸盐、咪唑盐酸盐、吡啶盐酸盐、三唑盐酸盐、噻唑盐酸盐中的任意一种。

2. 根据权利要求 1 所述的路易斯酸和胺盐或铵盐混合催化剂,其特征在于:所述的胺盐或铵盐与路易斯酸的摩尔比为 1:0.8 ~ 1.2。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的路易斯酸和胺盐或铵盐混合催化剂,其特征在于:所述的路易斯酸为三(五氟苯基)硼,所述的铵盐为氯化铵、溴化铵、碘化铵、硫酸铵、磷酸铵、硝酸铵中的任意一种,所述的胺盐为叔丁基氯化胺或哌啶盐酸盐。

4. 权利要求 1 所述的路易斯酸和胺盐或铵盐混合催化剂在催化氢化硅烷还原碳氧化合物制备烷烃或硅氧烷中的用途,其使用方法如下:

在惰性气体保护下,将氢化硅烷、碳氧化合物加入到有机溶剂中,加入催化剂,氢化硅烷与催化剂中路易斯酸的摩尔比为 1:0.001 ~ 0.2,室温搅拌 10 ~ 60 分钟,所述的氢化硅烷与碳氧化合物的摩尔比为 $2n/m \sim 3n/m:1$,得到烷烃,氢化硅烷与碳氧化合物的摩尔比为 $0.8n/m \sim 2n/m:1$,得到硅氧烷,其中 m 为每分子氢化硅烷中与硅原子相连的氢原子的个数, n 为每分子碳氧化合物中氧原子的个数;

上述的氢化硅烷为氢化硅、苯硅烷、二苯基硅烷、三苯基硅烷、苯基甲基硅烷、三乙基硅烷、二乙基甲基硅烷、二氯氢硅、三氯氢硅、三乙氧基硅烷、二乙氧基甲基硅烷、三甲基硅氧二甲基硅烷、数均分子量为 222 ~ 642 的聚甲基氢硅氧烷中的任意一种;碳氧化合物为醛、酮、羧酸、酸酐、酰卤、酯、醚、醇、硅氧烷中的任意一种;有机溶剂为二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、正己烷、正戊烷、二氯乙烷、苯、氯苯、二氯苯、甲苯、二甲苯、乙基苯中的任意一种。

5. 根据权利要求 4 所述的路易斯酸和胺盐或铵盐混合催化剂在催化氢化硅烷还原碳氧化合物制备烷烃或硅氧烷中用途,其特征在于:所述的氢化硅烷与催化剂中路易斯酸的摩尔比为 1:0.01 ~ 0.1。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的路易斯酸和胺盐或胺盐混合催化剂在催化氢化硅烷还原碳氧化合物制备烷烃或硅氧烷中用途,其特征在于:所述的氢化硅烷为苯硅烷、二苯基硅烷、三乙基硅烷中的任意一种。

7. 权利要求 1 的路易斯酸和胺盐或铵盐混合催化剂在催化氢化硅烷还原二氧化碳制备甲烷或甲醇中的用途,其使用方法如下:

将氢化硅烷、催化剂加入甲苯中,氢化硅烷与催化剂中路易斯酸的摩尔比为 1:0.001 ~ 0.2,然后通入二氧化碳气体,控制二氧化碳的压力为 0.1 ~ 0.2 MPa, 20 ~ 100 °C 反应 5 ~ 12 小时,反应结束后水解,得到甲烷或甲醇;

上述的氢化硅烷为氢化硅、苯硅烷、二苯基硅烷、三苯基硅烷、苯基甲基硅烷、三乙基硅烷、二乙基甲基硅烷、二氯氢硅、三氯氢硅、三乙氧基硅烷、二乙氧基甲基硅烷、三甲基硅氧

二甲基硅烷、数均分子量为 222 ~ 642 的聚甲基氢硅氧烷中的任意一种。

8. 根据权利要求 7 所述的路易斯酸和铵盐或胺盐混合催化剂在催化氢化硅烷还原二氧化碳制备甲烷或甲醇中用途,其特征在于:所述的氢化硅烷与催化剂中路易斯酸的摩尔比为 1:0.01 ~ 0.1。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述的路易斯酸和铵盐或胺盐混合催化剂在催化氢化硅烷还原二氧化碳制备甲烷或甲醇中用途,其特征在于:所述的氢化硅烷为苯硅烷、二苯基硅烷、三乙基硅烷中的任意一种。

路易斯酸和胺盐或铵盐混合催化剂及其在氢化和硅氢化碳氧化合物中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于催化化学技术领域,具体涉及一种路易斯酸与 N 原子上至少含有一个 H 原子的胺盐或铵盐的混合催化剂,以及该催化剂在氢化和硅氢化碳氧化合物中的应用。

背景技术

[0002] 氢化反应是将氢加成到有机化合物上,比如,酮类化合物能被还原成醇类化合物。现有技术,通常需要相对较高的氢气压力和反应温度,还有固体催化剂 Pt、Rh、Pd、Ni 等多相催化剂。硅氢化反应涉及到将含氢硅烷加成到酮、醛、酯形成初级的硅氧烷。现有技术,硅氢化过程也需要稀有金属 Rh、Pt、Pd 作为催化剂。虽然其对羰基硅氢化有着较好的催化活性,但是对于酯、醚等低活性的含氧有机物基本没有催化活性。

[0003] 早在七十年代末文献报道过,利用在非均相条件下氟化盐活化 Si-H 键的方法,选择性催化硅氢化还原醛、酮、酯的羰基得到硅醚或其水解产物醇,而其它基团(如 C=C, NO₂, Br, -CONH₂) 不受影响。Clemmensen 和 Wolff-Kishner- 黄鸣龙两种还原反应可以彻底将羰基(酮类、醛类)还原为亚甲基,但 Clemmensen 还原法存在重金属污染、产率低、强酸条件等缺点;Wolff-Kishner- 黄鸣龙还原法存在原料毒性高、高温环境、产率低、强碱条件的缺点。除此以外 Clemmensen 和 Wolff-Kishner- 黄鸣龙还原方法都不能还原醛酮以外的含氧有机化合物。

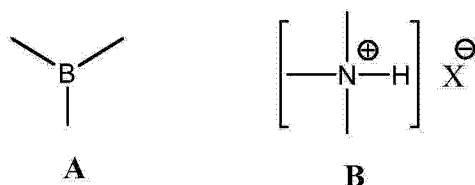
[0004] 近些年文献报道了一些在路易斯酸如 B(C₆F₅)₃(简称 BCF) 的参与下,氢硅烷可将醛、酮、羧酸、酯、醚、醇等含氧有机化合物氢化或硅氢化还原,得到烷烃或硅醚还原产物,硅醚可进一步水解得到醇。但是,所报道的方法存在一些局限性:(1) 不能彻底将酮类和芳醛还原;(2) 需要 3 或 6 倍的硅烷试剂;(3) 需要氢氟酸或浓 H₂SO₄ 与 NH₄F 作为后处理时的官能团转化试剂;(4) 通常反应需要较长时间。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题在于提供一种在温和条件下可以高效催化氢化硅烷还原碳氧化合物的路易斯酸和胺盐或铵盐混合催化剂,以及该催化剂在氢化和硅氢化碳氧化合物中的应用。

[0006] 解决上述技术问题所采用的技术方案是:该催化剂由胺盐或铵盐与路易斯酸按摩尔比为 1:0.1 ~ 10 混合而成,其中所述的路易斯酸的结构如式 A 所示,式中“—”代表所示原子可连接任意的基团或原子,具体如三(五氟苯基)硼、三(四氟苯基)硼、三(三氟苯基)硼、三(二氟苯基)硼、三(氟苯基)硼、三苯基硼等,其中优选三(五氟苯基)硼。

[0007]



[0008] 所述的胺盐或铵盐是结构如上式 B 所示的 N 原子上至少含有一个 H 原子的胺盐或铵盐, 式中 X^- 代表任意的阴离子, 铵盐具体如氯化铵、溴化铵、碘化铵、硫酸铵、硝酸铵、氟硅酸铵、磷酸铵、乙酸铵等, 胺盐具体如甲基氯化胺、甲基溴化胺、二甲基氯化胺、二甲基碘化胺、乙基氯化胺、乙基溴化胺、乙基碘化胺、二乙基氯化胺、二乙基溴化胺、三乙基氯化胺、丙基氯化胺、丙基溴化胺、二丙基氯化胺、二丙基溴化胺、正丁基氯化胺、三正丁基氯化胺、叔丁基氯化胺、苯基氯化胺、二苯基氯化胺、苯基甲基氯化胺、哌啶盐酸盐、2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶盐酸盐、苯并咪唑盐酸盐、咪唑盐酸盐、吡啶盐酸盐、三唑盐酸盐、噻唑盐酸盐中的任意一种, 其中铵盐优选氯化铵、溴化铵、碘化铵、硫酸铵、磷酸铵、硝酸铵中的任意一种, 胺盐优选叔丁基氯化胺或哌啶盐酸盐。

[0009] 上述催化剂中胺盐或铵盐与路易斯酸的摩尔比优选为 1:0.8 ~ 1.2。

[0010] 本发明催化剂在催化氢化硅烷还原碳氧化合物制备烷烃或硅醚中的用途, 具体方法为: 在惰性气体保护下, 将氢化硅烷、碳氧化合物加入到有机溶剂中, 然后加入催化剂, 氢化硅烷与催化剂中路易斯酸的摩尔比为 1:0.001 ~ 0.2, 室温搅拌 10 ~ 60 分钟, 所述的氢化硅烷与碳氧化合物的摩尔比为 $2n/m \sim 3n/m:1$, 得到烷烃, 氢化硅烷与碳氧化合物的摩尔比为 $0.8n/m \sim 2n/m:1$, 得到硅氧烷, 其中 m 为每分子氢化硅烷中与硅原子相连的氢原子的个数, n 为每分子碳氧化合物中氧原子的个数。

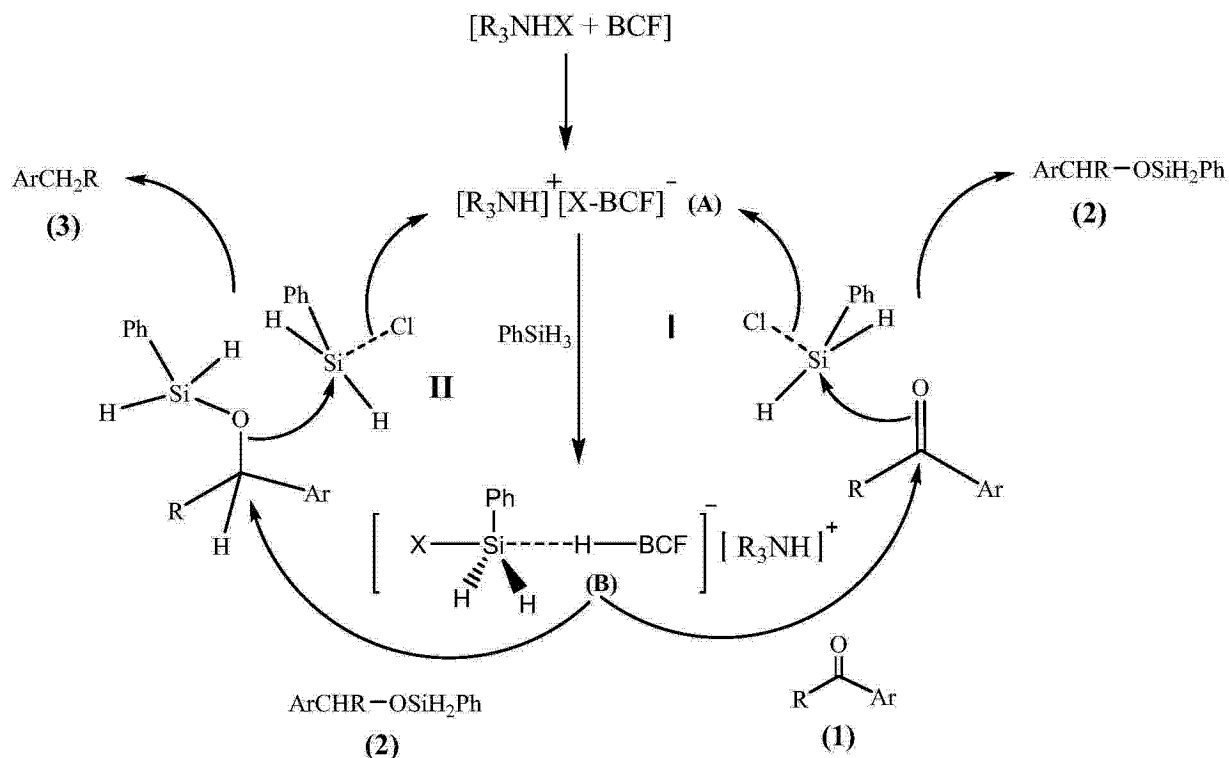
[0011] 本发明催化剂在催化氢化硅烷还原二氧化碳制备甲烷或甲醇中的用途, 具体方法为: 将氢化硅烷、催化剂加入甲苯中, 氢化硅烷与催化剂中路易斯酸的摩尔比为 1:0.001 ~ 0.2, 然后通入二氧化碳气体, 控制二氧化碳的压力为 0.1 ~ 0.2 MPa, 20 ~ 100℃ 反应 5 ~ 12 小时, 反应结束后水解, 得到甲醇或甲烷。

[0012] 上述的氢化硅烷与催化剂中路易斯酸的摩尔比优选为 1:0.01 ~ 0.1。

[0013] 上述的碳氧化合物为醛、酮、羧酸、酸酐、酰卤、酯、醚、醇、硅氧烷等; 有机溶剂为不含氧或氟元素的非质子溶剂, 具体如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、正己烷、正戊烷、二氯乙烷、苯、氯苯、二氯苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等; 氢化硅烷中至少有一个 H 原子与 Si 原子相连, 具体如氢化硅、苯硅烷、二苯基硅烷、三苯基硅烷、苯基甲基硅烷、三乙基硅烷、二乙基甲基硅烷、二氯氢硅、三氯氢硅、三乙氧基硅烷、二乙氧基甲基硅烷、三甲基硅氧二甲基硅烷、数均分子量为 222 ~ 642 的聚甲基氢硅氧烷等, 其中优选苯硅烷、二苯基硅烷或三乙基硅烷。

[0014] 本发明催化剂催化氢化硅烷还原碳氧化合物制备烷烃或硅醚的反应机理如下所示: 首先催化剂中的路易斯酸 (如三 (五氟苯基) 硼, 简称为 BCF) 与铵盐或胺盐反应生成硼化胺盐或硼氢化铵盐 (A), 然后路易斯酸与氢化硅烷反应 (如苯硅烷, 简称为 PhSiH_3) 生成活性中间体 (B); 活性中间体 (B) 与醛、酮的反应经过两步, 第一步硅氢化还原 I, 生成硅醚 (2); 第二步硅醚 (2) 彻底还原 II, 生成烷烃 (3)。羧酸的还原类似醛酮的反应机理, 醚及醇的还原反应主要经过第二步还原机理。

[0015]



[0016] 与现有技术比,本发明的有益效果如下:

[0017] 1、本发催化剂适用于任何碳氧化合物的氢化和硅氢化,如:醛、酮、羧酸、酸酐、酰卤、酯、醇、醚、硅氧烷、 CO_2 等等,并可彻底将醛、酮还原为烷烃。

[0018] 2、本发明催化剂催化氢化硅烷与醛、酮、羧酸、酸酐、酰卤、酯、醇、醚、硅氧烷等的反应在常温常压的条件下可快速完成,且氢化硅烷的用量少、转化率高,产物的产率高。

[0019] 3、本发明的催化剂中不含有重金属,不存在重金属污染等问题。

[0020] 4、本发明反应结束后,可根据产物特性的差异使用蒸馏、萃取、柱色谱等分离方法分离产物,不需要氢氟酸或浓 H_2SO_4 与 NH_4F 进行后处理。

具体实施方式

[0021] 下面结合实施例对本发明进一步详细说明,但本发明的保护范围不仅限于这些实施例。

[0022] 实施例 1

[0023] 1、制备催化剂

[0024] 将 53mg (0.1mmol) 三(五氟苯基)硼和 11mg (0.1mmol) 叔丁基氯化胺混合均匀,制备成催化剂。

[0025] 2、上述催化剂在催化苯硅烷还原二苯甲酮制备二苯基甲烷中的用途,其使用方法如下:

[0026] 将 216mg (2.0mmol) 苯硅烷、364mg (2.0mmol) 二苯甲酮溶解于 10mL 氯仿中,然后加入上述催化剂,室温搅拌 10 分钟,二苯甲酮被还原为二苯基甲烷。经 1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 100%,二苯基甲烷的产率为 80%。

[0027] 本实施例的三(五氟苯基)硼也可用等摩尔的三(四氟苯基)硼、三(三氟苯基)硼、三(二氟苯基)硼、三(氟苯基)硼或三苯基硼替换,苯硅烷也可用等摩尔的氢化硅、二

苯基硅烷、三苯基硅烷、苯基甲基硅烷、三乙基硅烷、二乙基甲基硅烷、二氯氢硅、三氯氢硅、三乙氧基硅烷、二乙氧基甲基硅烷、三甲基硅氧二甲基硅烷或数均分子量为 222 ~ 642 的聚甲基氢硅氧烷替换,氯仿也可用等体积的二氯甲烷、四氯化碳、正己烷、正戊烷、二氯乙烷、苯、氯苯、二氯苯、甲苯、二甲苯或乙基苯替换。

[0028] 实施例 2

[0029] 实施例 1 制备的催化剂在催化苯硅烷还原苯乙酮制备乙苯中的用途,其使用方法如下:

[0030] 在实施例 1 中,所用的二苯甲酮用等摩尔的苯乙酮替换,其他步骤与实施例 1 相同,苯乙酮被还原为乙苯。经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 100%,乙苯的产率为 70%。

[0031] 实施例 3

[0032] 实施例 1 制备的催化剂在催化苯硅烷还原苯甲醛制备甲苯中的用途,其使用方法如下:

[0033] 在实施例 1 中,所用的二苯甲酮用等摩尔的苯甲醛替换,其他步骤与实施例 1 相同,苯甲醛被还原为甲苯。经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 95%,甲苯的产率为 70%。

[0034] 实施例 4

[0035] 实施例 1 制备的催化剂在催化苯硅烷还原环己酮制备环己烷中的用途,其使用方法如下:

[0036] 在实施例 1 中,所用的二苯甲酮用等摩尔的环己酮替换,其他步骤与实施例 1 相同,环己酮被还原为环己烷。经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 80%,环己烷的产率为 70%。

[0037] 实施例 5

[0038] 实施例 1 制备的催化剂在催化苯硅烷还原 3-戊酮制备正戊烷中的用途,其使用方法如下:

[0039] 在实施例 1 中,所用的二苯甲酮用等摩尔的 3-戊酮替换,其他步骤与实施例 1 相同,3-戊酮被还原为正戊烷。经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 95%,正戊烷的产率为 70%。

[0040] 实施例 6

[0041] 实施例 1 制备的催化剂在催化苯硅烷还原丙酮制备丙烷中的用途,其使用方法如下:

[0042] 在实施例 1 中,所用的二苯甲酮用等摩尔的丙酮替换,其他步骤与实施例 1 相同,丙酮被还原为丙烷。经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 95%,丙烷的产率为 85%。

[0043] 实施例 7

[0044] 实施例 1 制备的催化剂在催化二苯基硅烷还原二苯甲酮制备二苯基二苯甲氧基硅烷中的用途,其使用方法如下:

[0045] 在实施例 1 中,所用的苯硅烷用等摩尔的二苯基硅烷替换,其他步骤与实施例 1 相同,二苯甲酮硅氢化得到二苯基二苯甲氧基硅烷。经 ^1H NMR 检测二苯基硅烷的转化率为 100%,二苯基二苯甲氧基硅烷的产率为 95%。

[0046] 实施例 8

[0047] 实施例 1 制备的催化剂在催化二苯基硅烷还原二苯甲酮制备二苯甲烷中的用途,其使用方法如下:

[0048] 在实施例 1 相同,所用的苯硅烷用 1.5 倍摩尔量的二苯基硅烷替换,其他步骤与实

施例 1 相同,二苯甲酮被还原为二苯甲烷。经 ^1H NMR 检测二苯基硅烷的转化率为 95%,二苯甲烷的产率为 67%。

[0049] 实施例 9

[0050] 实施例 1 制备的催化剂在催化三苯基硅烷还原二苯甲酮制备三苯基二苯甲氧基硅烷中的用途,其使用方法如下:

[0051] 在实施例 1 中,所用的苯硅烷用其摩尔量 2 倍的三苯基硅烷替换,其他步骤与实施例 1 相同,二苯甲酮硅氢化得到三苯基二苯甲氧基硅烷。经 ^1H NMR 检测三苯基硅烷的转化率为 98%,三苯基二苯甲氧基硅烷的产率为 69%。

[0052] 实施例 10

[0053] 实施例 1 制备的催化剂在催化三乙基硅烷还原二苯甲酮制备三乙基二苯甲氧基硅烷中的用途,其使用方法如下:

[0054] 在实施例 1 中,所用的苯硅烷用其摩尔量 2 倍的三乙基硅烷替换,其他步骤与实施例 1 相同,二苯甲酮硅氢化得到三乙基二苯甲氧基硅烷。经 ^1H NMR 检测三乙基硅烷的转化率为 99%,三乙基二苯甲氧基硅烷的产率为 89%。

[0055] 实施例 11

[0056] 实施例 1 制备的催化剂在催化三乙氧基硅烷还原二苯甲酮制备三乙氧基二苯甲氧基硅烷中的用途,其使用方法如下:

[0057] 在实施例 1 中,所用的苯硅烷用等摩尔的三乙氧基硅烷替换,其他步骤与实施例 1 相同,二苯甲酮硅氢化得到三乙氧基二苯甲氧基硅烷。经 ^1H NMR 检测三乙氧基硅烷的转化率为 86%,三乙氧基二苯甲氧基硅烷的产率为 92%。

[0058] 实施例 12

[0059] 实施例 1 制备的催化剂在催化苯硅烷还原苯甲酸乙酯制备甲苯和乙烷中的用途,其使用方法如下:

[0060] 在实施例 1 中,所用的二苯甲酮用其摩尔量 0.5 倍的苯甲酸乙酯替换,其他步骤与实施例 1 相同,苯甲酸乙酯被还原为甲苯和乙烷。经 ^1H NMR 检测三乙氧基硅烷的转化率为 95%,甲苯的产率为 70%。

[0061] 实施例 13

[0062] 实施例 1 制备的催化剂在催化苯硅烷还原乙酸乙酯制备乙烷中的用途,其使用方法如下:

[0063] 在实施例 1 中,所用的二苯甲酮用其摩尔量 0.5 倍的乙酸乙酯替换,其他步骤与实施例 1 相同,乙酸乙酯被还原为乙烷。经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 100%,乙烷的产率为 99%。

[0064] 实施例 14

[0065] 实施例 1 制备的催化剂在催化苯硅烷还原二噁烷制备乙烷中的用途,其使用方法如下:

[0066] 在实施例 1 中,所用的二苯甲酮用其摩尔量 0.5 倍的二噁烷替换,其他步骤与实施例 1 相同,二噁烷被还原为乙烷。经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 95%,乙烷的产率为 94%。

[0067] 实施例 15

[0068] 实施例 1 制备的催化剂在催化二苯硅烷还原乙醚制备乙烷中的用途,其使用方法如下:

[0069] 在实施例 1 中,所用的二苯甲酮用等摩尔的乙醚替换,苯硅烷用等摩尔二苯硅烷替换,其他步骤与实施例 1 相同,乙醚被还原为乙烷。经 ^1H NMR 检测二苯硅烷的转化率为 95%,乙烷的产率为 93%。

[0070] 实施例 16

[0071] 实施例 1 制备的催化剂在催化三乙基硅烷还原乙酸乙酯制备乙烷中的用途,其使用方法如下:

[0072] 在实施例 1 中,所用的二苯甲酮用其摩尔量 0.5 倍的乙酸乙酯替换,苯硅烷用其摩尔量 3 倍的三乙基硅烷替换,其他步骤与实施例 1 相同,乙酸乙酯被还原为乙烷。经 ^1H NMR 检测二苯硅烷的转化率为 89%,乙烷的产率为 88%。

[0073] 实施例 17

[0074] 实施例 1 制备的催化剂在催化三乙基硅烷还原丙酮制备丙烷中的用途,其使用方法如下:

[0075] 在实施例 1 中,所用的二苯甲酮用等摩尔的丙酮替换,苯硅烷用其摩尔量 2 倍的三乙基硅烷替换,其他步骤与实施例 1 相同,丙酮被还原为丙烷。经 ^1H NMR 检测二苯硅烷的转化率为 95%,丙烷的产率为 90%。

[0076] 实施例 18

[0077] 实施例 1 制备的催化剂在催化苯硅烷还原甘油制备丙烷中的用途,其使用方法如下:

[0078] 在实施例 1 中,所用的二苯甲酮用等摩尔量的甘油替换,苯硅烷的用量为实施例 1 中的 3 倍,其他步骤与实施例 1 相同,甘油被还原为丙烷。经 ^1H NMR 检测二苯硅烷的转化率为 95%,丙烷的产率为 87%。

[0079] 实施例 19

[0080] 1、制备催化剂

[0081] 将 53mg (0.1mmol) 三(五氟苯基)硼和 17.7mg (0.1mmol) 2,2,6,6-四甲基哌啶盐酸盐混合均匀,制备成催化剂。

[0082] 2、上述催化剂在催化苯硅烷还原二苯甲酮制备二苯基甲烷中的用途,其使用方法与实施例 1 相同,得到二苯基甲烷。经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 99%,二苯基甲烷的产率为 50%。

[0083] 实施例 20

[0084] 1、制备催化剂

[0085] 将 53mg (0.1mmol) 三(五氟苯基)硼和 10.9mg (0.1mmol) 二乙基氯化胺混合均匀,制备成催化剂。

[0086] 2、上述催化剂在催化苯硅烷还原二苯甲酮制备二苯基甲烷中的用途,其使用方法与实施例 1 相同,得到二苯基甲烷。其经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 72%,二苯基甲烷的产率为 96%。

[0087] 实施例 21

[0088] 实施例 20 制备的催化剂在催化苯硅烷还原苯甲醛制备甲苯中的用途,其使用方

法如下：

[0089] 在实施例 20 中，所用的二苯甲酮用等摩尔的苯甲醛替换，其他步骤与实施例 20 相同，得到甲苯。经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 98%，甲苯的产率为 69%。

[0090] 实施例 22

[0091] 实施例 20 制备的催化剂在催化苯硅烷还原苯乙酮制备乙苯中的用途，其使用方法如下：

[0092] 在实施例 20 中，所用的二苯甲酮用等摩尔的苯乙酮替换，其他步骤与实施例 20 相同，得到乙苯。经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 98%，乙苯的产率为 67%。

[0093] 实施例 23

[0094] 1、制备催化剂

[0095] 将 53mg (0.1mmol) 三（五氟苯基）硼和 5.3mg (0.1mmol) 氯化铵混合均匀，制备成催化剂。

[0096] 2、上述催化剂在催化苯硅烷还原二苯甲酮制备二苯基甲烷中的用途，其使用方法与实施例 1 相同，得到二苯基甲烷。经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 86%，二苯基甲烷的产率为 99%。

[0097] 实施例 24

[0098] 实施例 23 制备的催化剂在催化苯硅烷还原苯甲醛制备甲苯中的用途，其使用方法如下：

[0099] 在实施例 23 中，所用的二苯甲酮用等摩尔的苯甲醛替换，其他步骤与实施例 23 相同，得到甲苯。经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 99%，甲苯的产率为 70%。

[0100] 实施例 25

[0101] 1、制备催化剂

[0102] 将 53mg (0.1mmol) 三（五氟苯基）硼和 14.5mg (0.1mmol) 碘化铵混合均匀，制备成催化剂。

[0103] 2、上述催化剂在催化苯硅烷还原二苯甲酮制备二苯基甲烷中的用途，其使用方法与实施例 1 相同，得到二苯基甲烷。经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 91%，二苯基甲烷的产率为 100%。

[0104] 实施例 26

[0105] 1、制备催化剂

[0106] 将 53mg (0.1mmol) 三（五氟苯基）硼和 13.7mg (0.1mmol) 三乙基氯化胺混合均匀，制备成催化剂。

[0107] 2、上述催化剂在催化苯硅烷还原二苯甲酮制备二苯基甲烷中的用途，其使用方法与实施例 1 相同，得到二苯基甲烷。经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 99%，二苯基甲烷的产率为 48%。

[0108] 实施例 27

[0109] 1、制备催化剂

[0110] 将 53mg (0.1mmol) 三（五氟苯基）硼和 14.3mg (0.1mmol) 苯甲基氯化胺混合均匀，制备成催化剂。

[0111] 2、上述催化剂在催化苯硅烷还原二苯甲酮制备二苯基甲烷中的用途，其使用方法

与实施例 1 相同,得到二苯基甲烷。经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 90%,二苯基甲烷的产率为 80%。

[0112] 实施例 28

[0113] 1、制备催化剂

[0114] 将 53mg (0.1mmol) 三(五氟苯基)硼和 11.8mg (0.1mmol) 2-甲基咪唑盐酸盐混合均匀,制备成催化剂。

[0115] 2、上述催化剂在催化苯硅烷还原二苯甲酮制备二苯基甲烷中的用途,除反应时间延长至 60 分钟外,其他步骤与实施例 1 相同,得到二苯基甲烷。经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 80%,二苯基甲烷的产率为 75%。

[0116] 实施例 29

[0117] 1、制备催化剂

[0118] 将 53mg (0.1mmol) 三(五氟苯基)硼和 15.4mg (0.1mmol) 苯并咪唑盐酸盐混合均匀,制备成催化剂。

[0119] 2、上述催化剂在催化苯硅烷还原苯甲醛制备甲苯中的用途,除反应时间延长至 30 分钟外,其他步骤与实施例 1 相同,得到甲苯。经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 87%,甲苯的产率为 80%。

[0120] 实施例 30

[0121] 1、制备催化剂

[0122] 将 53mg (0.1mmol) 三(五氟苯基)硼和 8.0mg (0.1mmol) 硝酸铵混合均匀,制备成催化剂。

[0123] 2、上述催化剂在催化苯硅烷还原乙醚制备乙烷中的用途,其使用方法与实施例 1 相同,得到乙烷。经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 90%,乙烷的产率为 90%。

[0124] 实施例 31

[0125] 1、制备催化剂

[0126] 将 53mg (0.1mmol) 三(五氟苯基)硼和 13.2mg (0.1mmol) 硫酸铵混合均匀,制备成催化剂。

[0127] 2、上述催化剂在催化苯硅烷还原乙醚制备乙烷中的用途,其使用方法与实施例 1 相同,得到乙烷。经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 90%,乙烷的产率为 89%。

[0128] 实施例 32

[0129] 1、制备催化剂

[0130] 将 53mg (0.1mmol) 三(五氟苯基)硼和 17.8mg (0.1mmol) 氟硅酸铵混合均匀,制备成催化剂。

[0131] 2、上述催化剂在催化苯硅烷还原乙醚制备乙烷中的用途,其使用方法与实施例 1 相同,得到乙烷。经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 90%,乙烷的产率为 88%。

[0132] 实施例 33

[0133] 1、制备催化剂

[0134] 将 53mg (0.1mmol) 三(五氟苯基)硼和 7.8mg (0.1mmol) 乙酸铵混合均匀,制备成催化剂。

[0135] 2、上述催化剂在催化苯硅烷还原乙醚制备乙烷中的用途,其使用方法与实施例 1

相同,得到乙烷。经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 90%,乙烷的产率为 88%。

[0136] 实施例 34

[0137] 1、制备催化剂

[0138] 将 24.2mg (0.11mmol) 三苯基硼和 11mg (0.1mmol) 叔丁基氯化胺混合均匀,制备成催化剂。

[0139] 2、上述催化剂在催化苯硅烷还原二苯甲酮制备二苯基甲烷中的用途,其使用方法与实施例 1 相同,得到二苯基甲烷。经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 90%,二苯基甲烷的产率为 84%。

[0140] 实施例 35

[0141] 1、制备催化剂

[0142] 将 5.3mg (0.01mmol) 三(五氟苯基)硼和 11mg (0.1mmol) 叔丁基氯化胺混合均匀,制备成催化剂。

[0143] 2、上述催化剂在催化苯硅烷还原二苯甲酮制备二苯基甲烷中的用途,其使用方法与实施例 1 相同,得到二苯基甲烷。经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 90%,二苯基甲烷的产率为 84%。

[0144] 实施例 36

[0145] 1、制备催化剂

[0146] 将 53mg (0.1mmol) 三(五氟苯基)硼和 1.1mg (0.01mmol) 叔丁基氯化胺混合均匀,制备成催化剂。

[0147] 2、上述催化剂在催化苯硅烷还原二苯甲酮制备二苯基甲烷中的用途,其使用方法与实施例 1 相同,得到二苯基甲烷。经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 91%,二苯基甲烷的产率为 85%。

[0148] 实施例 37

[0149] 实施例 1 制备的催化剂在催化苯硅烷还原甲基三乙氧基苯硅烷制备乙烷中的用途,其使用方法如下:

[0150] 在实施例 1 中,所用的二苯甲酮用等摩尔的三乙氧基苯硅烷替换,苯硅烷的用量为实施例 1 中的 2 倍,其他步骤与实施例 1 相同,得到乙烷。经 ^1H NMR 检测苯硅烷的转化率为 95%,乙烷的产率为 90%。

[0151] 实施例 38

[0152] 1、制备催化剂

[0153] 将 10.6mg (0.02mmol) 三(五氟苯基)硼和 3.5mg (0.1mmol) 2,2,6,6-四甲基哌啶盐酸盐混合均匀,制备成催化剂。

[0154] 2、催化剂在 100℃ 下催化苯硅烷还原二氧化碳制备甲烷中的用途,其使用方法如下:

[0155] 将上述催化剂溶于 1mL 甲苯中,加入 43.2mg (0.4mmol) 苯硅烷,冷冻真空抽干,一个大气压下通入 CO_2 ,控制二氧化碳的压力为 0.2MPa,100℃ 加热 8 小时,加入稀盐酸水解,经 ^1H NMR 检测 CO_2 98% 转化成甲烷。

[0156] 本实施例的三(五氟苯基)硼也可用等摩尔的三(四氟苯基)硼、三(三氟苯基)硼、三(二氟苯基)硼、三(氟苯基)硼或三苯基硼替换,苯硅烷也可用等摩尔的氢化硅、二

苯基硅烷、三苯基硅烷、苯基甲基硅烷、三乙基硅烷、二乙基甲基硅烷、二氯氢硅、三氯氢硅、三乙氧基硅烷、二乙氧基甲基硅烷、三甲基硅氧二甲基硅烷或数均分子量为 222 ~ 642 的聚甲基氢硅氧烷替换。

[0157] 实施例 39

[0158] 实施例 38 制备的催化剂在催化苯硅烷还原二氧化碳制备甲烷中的用途,其使用方法如下:

[0159] 将上述催化剂溶于 1mL 甲苯中,加入 43.2mg (0.4mmol) 苯硅烷,冷冻真空抽干,一个大气压下通入 CO_2 ,控制二氧化碳的压力为 0.1MPa, 20℃ 放置 8 小时,加入稀盐酸水解,经 ^1H NMR 检测 CO_2 95% 转化成甲烷。

[0160] 实施例 40

[0161] 实施例 38 制备的催化剂在催化苯硅烷还原二氧化碳制备甲醇中的用途,其使用方法如下:

[0162] 将上述催化剂溶于 1mL 甲苯中,加入 43.2mg (0.4mmol) 苯硅烷,冷冻真空抽干,一个大气压下通入 CO_2 ,控制二氧化碳的压力为 0.1MPa, 80℃ 加热 8 小时,加入稀盐酸水解,经 ^1H NMR 检测 CO_2 83% 转化成甲醇。

[0163] 实施例 41

[0164] 1、制备催化剂

[0165] 将 10.6mg (0.02mmol) 三(五氟苯基)硼和 2.7mg (0.02mmol) 二异丙基氯化胺混合均匀,制备成催化剂。

[0166] 2、催化剂在催化苯硅烷还原二氧化碳制备甲烷中的用途,其使用方法如下:

[0167] 将上述催化剂溶于 1mL 甲苯中,加入 43.2mg (0.4mmol) 苯硅烷,冷冻真空抽干,一个大气压下通入 CO_2 , 100℃ 加热 8 小时,加入稀盐酸水解,经 ^1H NMR 检测 CO_2 97% 转化成甲烷。

[0168] 实施例 42

[0169] 实施例 41 制备的催化剂在催化苯硅烷还原二氧化碳制备甲烷中的用途,其使用方法如下:

[0170] 将上述催化剂溶于 1mL 甲苯中,加入 43.2mg (0.4mmol) 苯硅烷,冷冻真空抽干,一个大气压下通入 CO_2 , 25℃ 放置 8 小时,加入稀盐酸水解,经 ^1H NMR 检测 CO_2 93% 转化成甲烷。

[0171] 实施例 43

[0172] 实施例 41 制备的催化剂在催化苯硅烷还原二氧化碳制备甲醇中的用途,其使用方法如下:

[0173] 将路易斯酸碱催化剂溶于 1mL 甲苯中,加入 43.2mg (0.4mmol) 苯硅烷,冷冻真空抽干,一个大气压下通入 CO_2 , 80℃ 加热 8 小时,加入稀盐酸水解,经 ^1H NMR 检测 CO_2 81% 转化成甲醇。