

# 一种新型有机-无机杂化介孔碱性催化材料的合成与表征

王虹苏<sup>1</sup>, 吴淑杰<sup>1</sup>, 邵艳秋<sup>1,2</sup>, 徐玲<sup>1</sup>, 宋科<sup>1</sup>, 徐海燕<sup>1</sup>, 阚秋斌<sup>1</sup>  
(1. 吉林大学化学学院物理化学系, 长春 130021; 2. 牡丹江师范学院化学系, 牡丹江 157012)

**摘要** 通过直接合成方法, 制备了胺基功能化的 HMS 型有机无机杂化介孔碱性催化材料 (Amx-HMS). 采用粉末 X 射线衍射分析、透射电镜、氮气吸附-脱附、<sup>29</sup>Si 固体核磁共振、红外光谱和元素分析等方法对合成材料进行了表征. 通过典型的 2'-羟基苯基甲基酮和苯甲醛缩合制备黄烷酮的反应对其碱催化活性中心进行了表征.

**关键词** 介孔; 杂化材料; HMS 介孔材料; 碱性催化

**中图分类号** O643 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2007)08-1528-04

由于介孔材料特殊的孔道结构和表面性质, 为催化、吸附、光学和生物等研究领域带来了广阔的发展空间<sup>[1,2]</sup>. 在介孔材料中引入活性组分对理论和实际应用均具有重要意义<sup>[3~5]</sup>. 杂化介孔材料的合成主要有直接合成和后嫁接两种方法. 相对于后者, 用前种方法合成的材料, 尤其是对孔壁上含有有机基团的介孔材料, 其功能化基团分布得更加均匀. 大量的有机基团如巯基、胺基、苯基和乙烯等已被嵌入到 MCM, HMS, MSU 和 SBA 等介孔材料中<sup>[5~7]</sup>. 这些有机基团含有或可以通过修饰引入活性中心, 胺基功能化的杂化介孔材料被广泛地用作碱催化反应的催化剂或进一步功能化的媒介<sup>[8,9]</sup>. 在杂化介孔材料的合成过程中引入桥式的氨基硅烷, 可以把胺基固定在介孔的骨架上, 使有机基团的胺基更加分散, 从而更好地催化反应.

本文沿 S<sup>0</sup>1<sup>0</sup> 路径, 以十八胺为模板剂, Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine (BTMSPA) 为有机硅源, 通过与正硅酸乙酯共缩合的方法直接合成了孔壁上含有有机基团胺基的 HMS 型的介孔分子筛.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯 (TEOS), 苯甲醛和无水乙醇均为北京化工厂分析纯产品; 十八胺 (化学纯) 和二甲基亚砜 (分析纯) 为天津市光复精细化工研究所产品; Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine (BTMSPA, 纯度 95%, 分析纯) 和 2'-羟基苯基甲基酮 (纯度 99%, 分析纯) 为 Aldrich 公司的产品.

X 射线衍射测定采用 Siemens D5005 粉末 X 射线衍射仪, Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.15418$  nm, 扫描速度为 1°/min, 2 $\theta$  范围为 1.3° ~ 10°; 在 JEM-3010 型透射电镜上观测样品的介孔结构, 操作电压为 200 kV; 样品的孔结构参数在 Micromeritic ASAP 2020 型自动吸附仪上测试, 氮气为吸附质. 采用 Bruker DRX-400 核磁共振仪测定 <sup>29</sup>Si MAS NMR 谱.

### 1.2 介孔分子筛的合成

在 45 °C 恒温水浴和电磁搅拌条件下, 将十八胺溶于乙醇和水中, 再向此混合物中加入一定量的 TEOS, 继续搅拌 30 min. 然后, 加入一定量的 BTMSPA. 十八胺、TEOS、BTMSPA、水和乙醇的摩尔比为 1:4:x:200:50 ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.8$ ). 将得到的混合物继续搅拌 20 h. 洗涤, 过滤, 残余的有机硅源和表面活性剂以乙醇为溶剂用索式提取器抽提 72 h, 最后用乙醇洗涤后干燥. 分别将  $x$  取值为 0,

收稿日期: 2007-01-23.

基金资助: 国家自然科学基金 (批准号: 20673046) 和国家重点基础研究发展规划项目 (批准号: 2004CB217804) 资助.

联系人简介: 阚秋斌 (1962 年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事多相催化和催化材料研究. Email: qkan@mail.jlu.edu.cn

0.2, 0.4, 0.8 的样品记作 Am<sub>0</sub>-HMS, Am<sub>1</sub>-HMS, Am<sub>2</sub>-HMS 和 Am<sub>3</sub>-HMS.

### 1.3 催化反应

2'-羟基苯基甲基酮和苯甲醛液相缩合制备黄烷酮的反应在常压下进行. 反应前称取催化剂 0.2 g, 将其加入到 25 mL 单颈圆底烧瓶中, 于 100 °C 干燥过夜. 将烧瓶置于 140 °C 油浴中, 然后快速依次加入反应物各 10 mmol. 在此温度下搅拌反应 15 h, 然后加入少量二甲基亚砜, 继续搅拌 20 min. 过滤, 滤液用气相色谱 GC-8A (Shimadzu) 进行分析. 色谱配备 HP-5 毛细管柱, 2'-羟基苯基甲基酮的转化率和黄烷酮的选择性用归一化方法进行计算.

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征结果

图 1 给出了纯硅 HMS (Am<sub>0</sub>-HMS)、有机杂化的 HMS (Am<sub>1</sub>-HMS, Am<sub>2</sub>-HMS 和 Am<sub>3</sub>-HMS) 介孔材料的 XRD 谱图. 从图 1 可以看出, 以上样品均在  $2\theta = 2.0^\circ$  附近出现了 (100) 晶面的衍射峰, 这是典型的 HMS 类型的介孔材料的特征衍射峰<sup>[10,11]</sup>, 证明它们均具有介孔结构. 从图 1 谱线 b ~ d 可以看出, 随着桥式有机硅氧烷引入量的增加, 杂化介孔分子筛的 (100) 衍射峰的强度与纯硅 HMS 相比逐渐变弱, 说明介孔的有序度变差. 同时, 杂化样品的衍射峰位有右移的趋势, 表明介孔孔径随着功能基团的增多而逐渐减小. 图 2 给出了杂化材料 (Am<sub>2</sub>-HMS) 的 TEM 照片, 由图 2 可见, Am<sub>2</sub>-HMS 具有与 HMS 型分子筛相似的内径为 2 ~ 3 nm 的蠕虫 (Wormlike) 状孔道<sup>[12]</sup>.

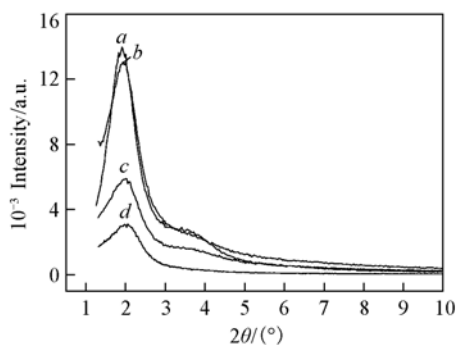


Fig. 1 XRD patterns of Am<sub>0</sub>-HMS (a), Am<sub>1</sub>-HMS (b), Am<sub>2</sub>-HMS (c) and Am<sub>3</sub>-HMS (d)

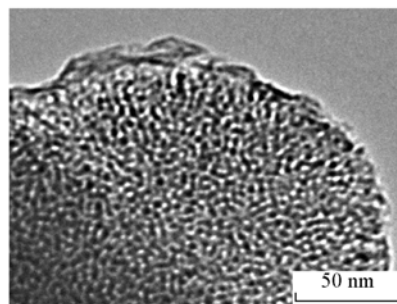


Fig. 2 TEM image of molecular sieve Am<sub>2</sub>-HMS

图 3 是样品的氮气吸附-脱附等温线和相应的孔分布图. 由图 3 可见, 与纯硅的 HMS 曲线相似<sup>[12]</sup>, 所有样品的氮气吸附-脱附等温线都是中孔分子筛特征的 IV 型吸附等温曲线. 随着相对压力的增加, 所有曲线都出现了急剧的毛细凝聚, 表明所有样品都有均匀分布的介孔孔道, 这与上述对样品的 XRD 谱图分析结果一致. 从图 3 和表 1 也可以发现, 随着桥式有机硅氧烷引入量的增加, 样品的孔容、孔径和比表面积有不同程度的减少, 表明有机功能基团的引入量对杂化介孔相的形成有一定的影响. 但由于胺基功能团处于介孔的孔壁中, 因此对孔径的调变作用较小.

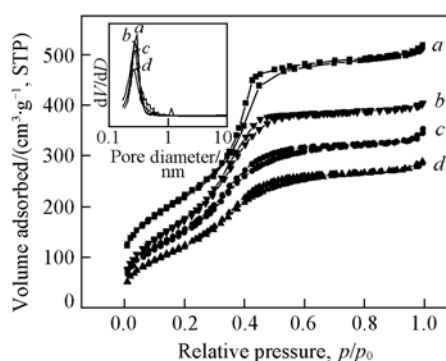


Fig. 3 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of Am<sub>0</sub>-HMS (a), Am<sub>1</sub>-HMS (b), Am<sub>2</sub>-HMS (c), Am<sub>3</sub>-HMS (d) and pore size distributions (inset)

图 4 为 Am<sub>2</sub>-HMS 样品的 <sup>29</sup>Si 固体核磁共振谱.  $\delta$  为 -90, -102, -110 的信号响应分别来自于 Si 原子的 Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup> 和 Q<sup>4</sup> 三种结构 [Q<sup>n</sup> = Si(OSi)<sub>n</sub>(OH)<sub>4-n</sub>, n = 2 ~ 4]<sup>[13]</sup>.  $\delta$  为 -61, -67 的信号应分别归属为有机硅物种的 T<sup>2</sup> 和 T<sup>3</sup> [T<sup>m</sup> = RSi(OSi)<sub>m</sub>(OEt)<sub>3-m</sub>, m = 1 ~ 3] 化学位<sup>[14]</sup>. 这表明在合成过程中, 有机硅烷和 TEOS 发生了共水解-缩聚反应, 生成了有机-无机杂化介孔材料. 此外在 <sup>29</sup>Si 图谱中基本没有

出现 T<sup>1</sup> 化学位, 说明有机组分是以多键与孔壁相连的, 即材料中的有机基团具有较高的稳定性.

Table 1 Physical properties of samples \*

Sample	Cell parameter/nm	BET surface area/(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	Pore volume/(cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	Pore diameter/nm
Am <sub>0</sub> -HMS	5.34	665.94	0.69	2.97
Am <sub>1</sub> -HMS	5.25	648.02	0.65	2.80
Am <sub>2</sub> -HMS	5.10	574.26	0.57	2.62
Am <sub>3</sub> -HMS	4.93	465.16	0.48	2.58

\* Calculated from adsorption branches.

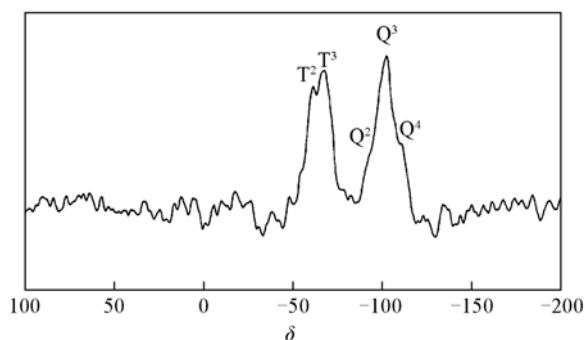


Fig. 4 <sup>29</sup>Si MAS NMR spectrum of molecular sieve sample Am<sub>2</sub>-HMS

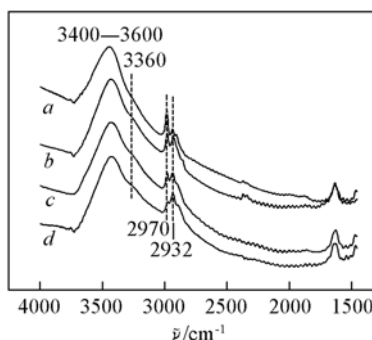


Fig. 5 FTIR spectra of Am<sub>0</sub>-HMS (a), Am<sub>1</sub>-HMS (b), Am<sub>2</sub>-HMS (c) and Am<sub>3</sub>-HMS (d)

BTMSPA 缩合进入介孔分子筛骨架也可以通过样品的红外光谱图(见图5)加以证实. 在图5中, 所有样品均在 3400 ~ 3600 cm<sup>-1</sup>处有一很宽的吸收峰, 该峰则对应样品中形成氢键的硅羟基<sup>[15]</sup>. 在 2932 cm<sup>-1</sup>处的红外振动对应于胺基丙基功能团中的—CH<sub>2</sub>, 而在 3360 cm<sup>-1</sup>处的红外振动则对应于 N—H<sup>[16,17]</sup>, 这表明胺基已被引入到分子筛的骨架中. 随着 BTMSPA 使用量的增加, —CH<sub>2</sub> 和 N—H 的峰强度逐渐增加, 这表明胺基功能团引入量增加. 表2中的元素分析结果也证实了这一分析. 此外, 我们还发现, 在所有样品的 FTIR 谱图中, 在 2970 cm<sup>-1</sup>处有一个较明显的红外振动峰, 该峰可归属于 —CH<sub>3</sub><sup>[16]</sup>, —CH<sub>3</sub> 振动峰的出现说明在制备分子筛的过程中正硅酸乙酯水解不完全. 当加入 BTMSPA 时, —CH<sub>3</sub> 振动峰减弱, 这可能是因为加入碱性的 BTMSPA 能够促使正硅酸乙酯水解趋于完全. 随着 BTMSPA 使用量的增加, 在 2970 cm<sup>-1</sup>处样品的红外吸收峰强度进一步减弱, 这也证明了 BTMSPA 的用量增加可以促使正硅酸乙酯水解, 使萃取模板剂后的样品中的乙氧基含量减少.

由表2可见, 在纯硅 HMS (Am<sub>0</sub>-HMS) 样品中没有检测到 N 元素的存在, 而在 Am<sub>1</sub>-HMS, Am<sub>2</sub>-HMS 和 Am<sub>3</sub>-HMS 样品中均检测到了 N 元素的存在, 表明桥式有机硅氧烷和正硅酸乙酯在表面活性剂的作用下通过共聚把有机基团胺基引入到了分子筛的骨架中. 随着 BTMSPA 使用量的增加, 从 Am<sub>1</sub>-HMS 到 Am<sub>3</sub>-HMS 胺基的引入量也逐渐增加. Am<sub>1</sub>-HMS, Am<sub>2</sub>-HMS 和 Am<sub>3</sub>-HMS 的 N/Si 原子摩尔比分别为 3.67, 6.34 和 12.46.

## 2.2 催化活性测试

通过苯甲醛和 2'-羟基苯基甲基酮的 Claisen-Schmidt 缩合反应来考察分子筛骨架中胺基引入量对反应的影响(见表3). 考察纯硅 HMS 在该反应中的催化活性发现, 2'-羟基苯基甲基酮的转化率很低. 而引入碱性胺基基团的杂化分子筛却表现出了一定的催化活性, 而且黄烷酮的选择性较高. 这说明催化剂的催化性能与杂化分子筛中的碱性中心有关. 随着引入有机活性基团的增多, 介孔孔径减小, 有序性变差, 反应活性却有较大提高, 这说明活性中心在介孔孔壁上增多, 能够与反应物充分接触, 从而促进催化反应进行. 2'-羟基苯基甲基酮的转化率有较大的提高, 但增加到一定程度后, 转化率有所降低, 这说明随着引入有机活性基团量的增加, 影响了介孔孔壁上活性中心的数量. 那些不在介孔孔壁上的碱性中心不能与反应物分子接触或不利于较大的反应物的生成和扩散, 导致反应活性降低.

Table 2 Elemental analysis (%) of C, N and H atoms in Am<sub>x</sub>-HMS

Sample	C	N	H	n(N):n(Si)
Am <sub>0</sub> -HMS	8.82	0.00	1.84	0.00
Am <sub>1</sub> -HMS	10.45	0.74	2.29	3.67
Am <sub>2</sub> -HMS	11.64	1.25	2.63	6.34
Am <sub>3</sub> -HMS	15.63	1.97	3.40	12.46

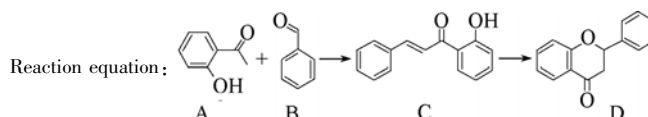
以上反应结果表明,桥式有机硅氧烷确实与正硅酸乙酯在模板剂的作用下直接缩合形成介孔,碱催化中心被固定在介孔分子筛的骨架中.由于此种方法合成的一系列分子筛孔径相对较小,因此更适合于较小体积的有机分子参与反应.

综上所述,在表面活性剂存在下采用桥式有机硅氧烷与正硅酸乙酯直接缩合制备胺基功能化的 HMS 类型的有机-无机杂化介孔分子筛.表征结果证明,有机碱中心能够被引入到介孔骨架中,在有机分子特别是小分子参与的碱催化反应中可能具有较好的应用前景.

**Table 3** Reaction of benzaldehyde and 2'-hydroxyacetophenone over the catalysts\*

Catalyst	Conversion of A (%)	Selectivity to C (%)	Selectivity to D (%)
Am <sub>0</sub> -HMS	2.71	91.68	8.32
Am <sub>1</sub> -HMS	8.77	39.16	60.84
Am <sub>2</sub> -HMS	24.50	40.66	59.34
Am <sub>3</sub> -HMS	21.04	39.23	60.77

\* Reaction temperature: 140 °C; time-on-stream: 15 h; n(A): n(B) = 1.



### 参 考 文 献

- [1] Corma A. Chem. Rev. [J], 1997, **97**: 2373—2419
- [2] Stein A., Melde B. J., Schroden R. C. Adv. Mater. [J], 2000, **12**: 1403—1419
- [3] Kickeklick G. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2004, **43**: 3102—3104
- [4] Burleigh M. C., Jayasundera S., Spector M. S., et al. Chem. Mater. [J], 2004, **16**: 3—5
- [5] Das D., Lee J. F., Cheng S. J. Catal. [J], 2004, **223**: 152—160
- [6] YUAN Xing-Dong(袁兴东), SHEN Jian(沈健), LI Guo-Hui(李国辉), et al. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2002, **23**(12): 2332—2335
- [7] Mckittrick M. W., Jones C. W. Chem. Mater. [J], 2003, **15**: 1132—1139
- [8] Wang X. G., Lin K. S. K., Chan J. C. C., et al. J. Phys. Chem. B [J], 2005, **109**: 1763—1769
- [9] Lee C. W., Ahn D. H., Wang B., et al. Micro. Mes. Mater. [J], 2001, **44/45**: 587—594
- [10] Tanev P. T., Chibwe M., Pinnavaia T. J. Nature [J], 1994, **368**(6469): 321—323
- [11] Gontier S., Tuel A. Zeolite [J], 1995, **15**(7): 601—610
- [12] Zhang W. Z., Pauly T. R., Pinnavaia T. J. Chem. Mater. [J], 1997, **9**: 2491—2498
- [13] LIN Wen-Yong(林文勇), PANG Wen-Qin(庞文琴), WEI Chang-Ping(魏长平), et al. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1999, **20**(9): 1495—1498
- [14] Jia M. J., Thiel W. R. Chem. Commun. [J], 2002: 2392—2393
- [15] Maria Chong A. S., Zhao X. S. J. Phys. Chem. B [J], 2003, **107**: 12650—12657
- [16] Sartori G., Bigi F., Maggi R., et al. J. Catal. [J], 2004, **222**: 410—418
- [17] Ek S., Iiskola E. I., Niinisto L. Langmuir [J], 2003, **19**: 3461—3471

## Synthesis and Characterization of a New Organic-inorganic Hybrid Mesoporous Basic Catalyst

WANG Hong-Su<sup>1</sup>, WU Shu-Jie<sup>1</sup>, SHAO Yan-Qiu<sup>1,2</sup>, XU Ling<sup>1</sup>, SONG Ke<sup>1</sup>, XU Hai-Yan<sup>1</sup>, KAN Qiu-Bin<sup>1\*</sup>

(1. Department of Physical Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China;

2. Department of Chemistry, Mudanjiang Normal Colledge, Mudanjiang 157012, China)

**Abstract** A hybrid mesoporous HMS silica materials were synthesized *via* co-condensation between tetraethyl-orthosilicate (TEOS) and bis[3-(trimethoxysilyl) propyl] amine (BTMSPA) by using octadecylamine as the template through the “S<sup>0</sup>I<sup>0</sup>” route. The sequential addition of TEOS and BTMSPA resulted in well-ordered porous hybrid silicates. The synthesized materials were characterized by means of X-ray diffraction, N<sub>2</sub> gas adsorption-desorption experiments, <sup>29</sup>Si MAS NMR and condensation reaction of benzaldehyde with 2'-hydroxyacetophenone.

**Keywords** Mesopore; Hybrid material; HMS mesopore material; Basic catalysis

(Ed.: V, I)