

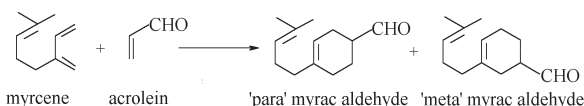
微波固相法制备 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂及其催化性能*银董红^{1,2} 秦亮生¹ 刘建福² 尹笃林¹¹ 湖南师范大学精细催化合成研究所, 长沙 410081; ² 白沙集团公司博士后科研工作站, 长沙 410007

摘要 采用微波固相法、普通加热法和溶剂分散法等不同方法制备了 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂, 以 XRD、FT-IR 和 TG-DSC 等表征手段, 比较了不同方法制备的催化剂中 ZnCl_2 在分子筛表面的存在状态. XRD 测定结果表明, 微波固相法和溶剂分散法制备的样品可使 ZnCl_2 完全分散于 MCM-41 分子筛表面, 而加热法制备的样品中仍存在 ZnCl_2 的晶相衍射峰. FT-IR、DSC 和原子吸收光谱的测定结果表明, 微波辐射可使 ZnCl_2 与分子筛表面羟基发生固态相互作用形成 O-Zn-Cl 活性位, 具有更加温和的 Lewis 酸性. 考察了不同方法制备和不同 ZnCl_2 负载量的催化剂在月桂烯与丙烯醛 Diels-Alder 反应中的催化性能, 与普通加热法制备的催化剂相比, 微波固相法与溶剂分散法制备的催化剂具有更好的催化活性和选择性, 但微波固相法制备催化剂更为简单.

关键词: 微波, MCM-41, ZnCl_2 , 月桂烯, Diels-Alder 反应

中图分类号: O643

具有高比表面和有序孔结构的介孔分子筛作为催化剂或催化剂载体显示了广阔的应用前景^[1]. 然而, 纯硅 MCM-41 表面几乎电中性限制了其在许多催化反应中的应用. 最近, 较多的研究报道了以 AlCl_3 等无机盐对分子筛表面改性以增加分子筛表面酸性的方法^[2-13], 这些表面改性方法包括溶剂分散法和加热 AlCl_3 升华法等, 在催化剂制备过程中存在需消耗大量溶剂和制备过程复杂等缺点. 谢有畅等^[14-15] 研究发现许多盐类或氧化物粉末在高比表面载体 (如 Al_2O_3 、分子筛等) 上可实现自发分散, 这种直接将催化活性组分分散于分子筛中的方法, 为制备多功能催化材料提供了新途径. 近年来, 我们在利用微波固相反应法促进 ZnCl_2 在 NaY 分子筛表面分散和固态离子交换反应方面开展了较多的研究^[16-18], 成功地制备了一系列催化剂并应用于一些精细有机合成反应中. 然而, 采用微波固相法直接将 ZnCl_2 与介孔材料经固态相互作用制备催化剂尚未见文献报道. 月桂烯与丙烯醛的 Diels-Alder 反应产物俗称柑菁醛, 存在对位 (*p* 型) 和间位 (*m* 型) 两种异构体 (见下式), 是重要的香料



原料和中间体. 本文比较了加热法、溶剂分散法和微波固相等三种不同方法制备 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂, 并考察其在月桂烯与丙烯醛 Diels-Alder 反应中的催化性能, 发现微波固相法制备的催化剂与溶剂分散法制备的催化剂具有更好的催化活性和选择性, 但微波固相法使催化剂的制备方法更为简单.

1 实验

1.1 介孔材料 MCM-41 的合成

参照文献方法^[19], 将 2.189 g 四甲基氢氧化铵 (TMAOH), 1.9 g 氢氧化钠, 17.44 g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTABr) 及 400 g 去离子水一起加入 1000 mL 三口烧瓶中形成适当浓度的溶液, 再慢慢加入 41.83 g 正硅酸乙酯 (TEOS), 搅拌老化 24 h, 抽滤, 依次用去离子水和无水乙醇洗涤两次, 室温凉干, 然后在马福炉中 773 K 下焙烧 6 h, 得到 MCM-41.

1.2 催化剂的制备

(1) 加热法制备 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂
按配比要求, 准确称取一定量的 ZnCl_2 和 MCM-41 放在研钵中充分研磨, 混合均匀, 盛于瓷坩埚中, 在马福炉中 463 K 下加热 1 h, 存放于干燥器中备用.

(2) 微波固相法制备 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂
按配比要求, 准确称取一定量的 ZnCl_2 和 MCM-41,

在玛瑙研钵中充分研磨,混合均匀,盛于瓷坩锅中,然后移入微波炉内(上菱牌,微波频率为 2450 MHz),在给定功率 650 W 时,经微波辐射 15 min 制得,存放于干燥器中冷却备用.

(3)溶剂分散法制备 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂^[3]按配比要求准确称取一定量的 ZnCl_2 (0.5452 g) 和 MCM-41 (1.0 g) 加入盛有 50 mL 甲苯的圆底烧瓶中,在室温下搅拌 4 h,过滤,用甲苯洗涤两次,在 388 K 下干燥,存放在干燥器中备用.

1.3 催化剂的表征

催化剂的 XRD 表征在 D500X 射线粉末衍射仪(德国西门子公司生产)上进行, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 36 kV, 30 mA, Ni 滤光片, 步进 0.04° , 扫描速度 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. 催化剂的 FT-IR 表征在 Nicolet 510P FT-IR 红外光谱仪(美国 Nicolet 公司生产)上进行, 样品与 KBr 混合压片, 摄取 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 红外光谱, 分辨率 4 cm^{-1} . 催化剂的热分析在德国 Netzsch 公司生产的 STA 449C 型热分析仪上进行, 升温速率 $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, $25 \sim 400^\circ \text{C}$, 氮气的流速为 $70 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作参比. 催化剂中 Zn 含量的测定用 5100 PC PERKIN-ELMER 型原子吸收光谱仪, 仪器参数是: 空气-乙炔火焰, 灯丝电流为 10 mA, 锌空心阴极灯, 波长为 213.8 nm, 光谱通带为 0.4 nm, 用 ZnO 溶于盐酸配成标准溶液.

1.4 催化剂催化性能的测定

量取 20 mL 二氯甲烷于 50 mL 的两口烧瓶中, 加入丙烯醛 2.5 mL (30.0 mmol) 和催化剂 (1.0 g), 搅拌 20 min 后, 加入 5 mL 月桂烯 (27.7 mmol), 在室温下搅拌反应. 定时取样在气相色谱仪 Agilent Technologies 6890N 上进行程序升温分析, FID 检测器, DB-35 毛细管柱, 氮气作为载气. 色谱数据以反式十氢萘为内标物进行定量分析, 以 GC-MS 进行定性.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 催化剂的 XRD 表征

采用 XRD 测定了微波固相法、普通加热法和溶剂分散法等三种不同方法制备的 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂上相同 ZnCl_2 负载量 ($4.0 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) 时, ZnCl_2 在分子筛表面的分散情况见图 1. 由图 1 可见, 在用不同方法制备的 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 样品中, MCM-41 分子筛仍然保持较完整的特征衍射

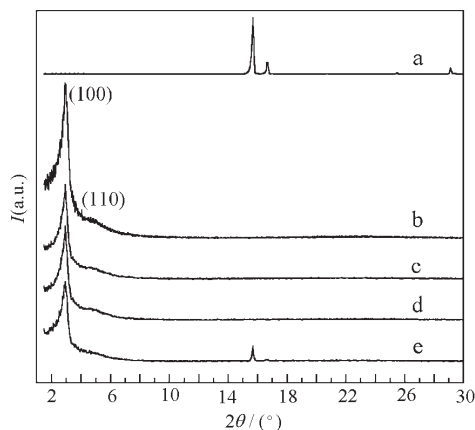


图 1 不同方法制备的 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 样品 XRD 图

Fig. 1 The XRD patterns of $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ sample with ZnCl_2 loading of $4.0 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ prepared by different methods

(a) pure ZnCl_2 , (b) pure MCM-41, (c) microwave heating method, (d) solvent dispersion method, (e) conventional heating method at 463 K for 1 h

峰(100);在用微波固相法和溶剂分散法制备的样品中,未观察到 ZnCl_2 晶相衍射峰(图 1c, 图 1d). 而加热法制备的相同负载量 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂,在 2θ 为 15.7° 左右仍存在 ZnCl_2 的晶相衍射峰(图 1e),表明加热法尚未使 ZnCl_2 完全分散于分子筛表面. 这些结果表明,经微波辐射只需 15 min 就可使 ZnCl_2 完全分散于 MCM-41 分子筛表面.

2.1.2 催化剂的 FT-IR 表征

测定了纯硅 MCM-41、微波固相法和加热法制备的 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂的红外光谱(见图 2). ZnCl_2 与 MCM-41 分子筛的混合物经微波加热以后,分子筛结构不敏感带 ($1074, 805, 449 \text{ cm}^{-1}$) 处的相对强度没有发生明显的变化. 分子筛的结构敏感带 960 cm^{-1} 的相对强度减弱(图 2b 和图 2c),有文献报道分子筛结构发生退化,产生晶体缺陷会诱发硅氧四面体产生更强的畸变^[20],此峰可能归入此类畸变. 但是一般认为 960 cm^{-1} 带应归属于载体中硅氧四面体受到外来客体分子的键合或嵌入作用产生的弱畸变振动带^[21]. 值得注意的是, 1622 cm^{-1} 与分子筛中的水含量或表面羟基有关,加热法制备的样品中其强度基本不变,而微波法制备的样品中(图 2b 和图 2c),随着 ZnCl_2 负载量的增加,其强度逐渐减弱,表明在微波作用下, ZnCl_2 与表面羟基发生相互作用,可能形成了表面 $\text{O}-\text{Zn}-\text{Cl}$ 活性位, Xu 等^[4]用 MAS NMR 证实 AlCl_3 可与 MCM-41

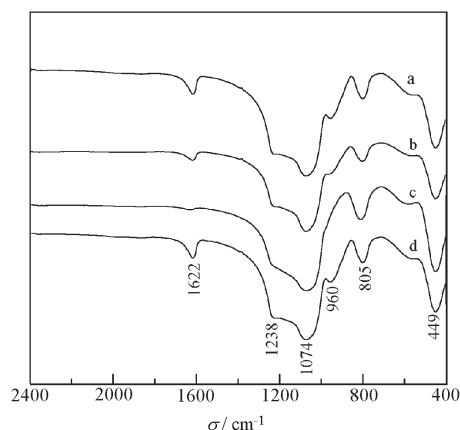


图2 不同方法制备的 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂样品的 FT-IR 谱图

Fig. 2 IR spectra of $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ samples prepared by different methods

(a) pure MCM-41, (b) ~ (c) the ZnCl_2 loading were 2 and 4 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ prepared by microwave heating, (d) the ZnCl_2 loading was 4 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ prepared by conventional heating

表面邻近的两个羟基相互作用形成新的活性位 $\text{O}-\text{Al}-\text{Cl}$ 。因此,微波辐射不仅能使 ZnCl_2 在 MCM-41 分子筛上比较好的分散且与分子筛表面的羟基存在较强的相互作用。

2.1.3 微波固相法制备的 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂的热分析表征

图3比较了微波固相法制备的不同负载量的 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂热分析结果。当 ZnCl_2 的负载量为 2 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,没有观察到其特征吸热峰(图3(b)),表明负载的 ZnCl_2 与分子筛表面的羟基完全相互作用可能形成了 $\text{O}-\text{Zn}-\text{Cl}$ 活性位,随着 ZnCl_2 负载量增加, ZnCl_2 的特征吸热峰向低温方向移动,表明分子筛表面未键合的 ZnCl_2 量增加。Rhodes 等^[13]用溶剂交换法把 ZnCl_2 负载到比表面值为 490 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的多孔硅土上制备 $\text{ZnCl}_2/\text{SiO}_2$, 即使负载量达到 30 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 也没有观察到 ZnCl_2 晶体的特征吸热峰,可能是由于多孔硅土表面存在更加丰富的表面羟基,可完全发生表面反应产生 $\text{O}-\text{Zn}-\text{Cl}$ 。

2.1.4 不同方法制备的 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂中表面键合的 Zn^{2+} 含量分析

从 XRD、FT-IR 和催化剂的热分析(DSC)表征结果可以发现,在微波作用下, ZnCl_2 可分散于分子筛表面,且分散于分子筛表面的 ZnCl_2 部分可与表面羟基发生固态相互作用形成 $\text{O}-\text{Zn}-\text{Cl}$ 。我们进一步用原子吸收光谱法测定了当 ZnCl_2 负载量为 4

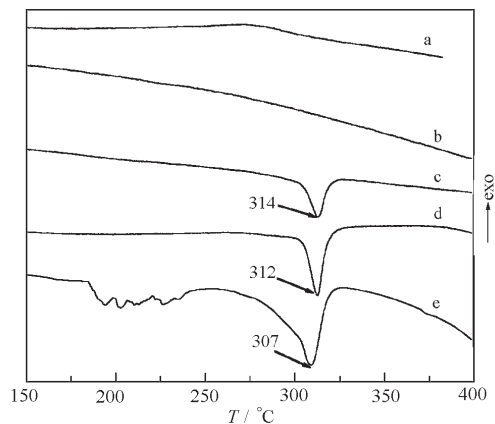


图3 MCM-41 及微波固相法制备的 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂的 DSC 谱图

Fig. 3 DSC traces of (a) pure MCM-41, (b ~ d) $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ samples prepared by microwave heating at ZnCl_2 loading of 2, 4 and 8 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, (e) ZnCl_2

$\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, ZnCl_2 与不同 MCM-41 分子筛经不同方法处理后表面键合的 Zn^{2+} 含量。例如,将微波固相法制备的样品用水充分洗涤,过滤,收集滤液,滤液中的 Zn^{2+} 被认为是 ZnCl_2 在分子筛表面的分散量;将滤渣用盐酸溶解,测定滤渣中 ZnCl_2 的含量,滤渣中的 Zn^{2+} 被认为是表面键合的 Zn^{2+} 含量。表1中的结果表明,以加热法制备的样品,滤液中的 ZnCl_2 量最高,而保留在分子筛中的 Zn^{2+} (换算成 ZnCl_2 的量)最少。表明加热法制备的 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂中表面键合的 ZnCl_2 量少。而微波固相法和溶剂分散法制备的样品中保留的 Zn^{2+} 含量基本一致,据此进一步证实了 ZnCl_2 在微波作用下与分子筛表面羟基更容易发生固态反应。

表1 不同方法制备的 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂经水充分洗涤后溶液与保留在固体中的 Zn^{2+} 含量^a

Table 1 Zn^{2+} content in solution and retained in solid determined by AAS after water washing the samples of $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ ^a

Sample prepared method	Solution after washing ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	Retained in zeolite ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)
Heating at 463 K for 1 h	2.180	1.820
Microwave heating	0.293	3.607
Dispersed in solvent of toluene	0.010	3.930

a) ZnCl_2 loading is 4 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. The samples were washed with water completely, and then determined the content of Zn^{2+} in the solution and retained in the solid by AAS (atomic absorption spectroscopy).

表 2 不同方法制备 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂在月桂烯与丙烯醛 Diels-Alder 反应中结果的比较^aTable 2 Comparison of $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ catalysts prepared by different methods in the Diels-Alder reaction^a

Catalyst preparation method	Conv. of myrcene (%)	Sel. for cycloadducts (%)	Regioselectivity (<i>p/m</i>) ^b
Anhydrous ZnCl_2^c	90.9	76.7	90:10
Heating at 463 K for 1 h ^d	90.6	86.8	92:8
Microwave irradiation ^d	94.1	93.2	93:7
Solvent dispersion ^d	92.8	90.6	93:7

a) The reaction was performed in CH_2Cl_2 solvent at 30 °C for 4 h;b) *p/m*—para/meta; c) the amount of ZnCl_2 used as a catalyst is4 mmol; d) ZnCl_2 loading in the catalyst of $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ is4 mmol · g⁻¹.

2.2 催化剂在月桂烯与丙烯醛 Diels-Alder 反应中的催化性能

2.2.1 不同方法制备的 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂性能比较
前文^[23]我们报道了无水 ZnCl_2 是月桂烯与丙烯醛 Diels-Alder 反应中高区域选择合成柑菁醛的温和催化剂,但 ZnCl_2 易溶解于反应体系中形成均相,催化剂与产物难以分离.因此,将 ZnCl_2 负载于多孔固体表面制备多相催化剂具有十分重要的意义.表 2 比较了三种不同的方法制备的 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂在月桂烯与丙烯醛反应中的催化性能.结果表明,四种催化剂都具有很好的催化活性,但无水 ZnCl_2 和加热法制备的 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂使环加成产物选择性下降,XRD 结果和原子吸收测定结果(表 1)也表明加热法制备的催化剂,由于存在表面未分散的 ZnCl_2 ,可溶解于反应体系中,导致产物柑菁醛等自聚合反应,引起选择性下降.而用微波固相法与溶剂分散法制备的 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂,具有更好的催化活性和产物选择性.这是由于微波固相法制备的催化剂表面形成了 O-Zn-Cl 活性位,具有更加温和的 Lewis 酸中心,减少了柑菁醛自聚合等副反应.与我们以前报道的 ZnCl_2/NaY 催化剂相比较^[18],由于 MCM-41 分子筛具有较大孔径和直通道的孔道特征,更有利于环加成产物在孔道内扩散迁出,因而使环加成产物选择性有所增加.

2.2.2 ZnCl_2 负载量对微波固相法制备的 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂催化性能的影响

表 3 比较了微波固相法制备的 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂中 ZnCl_2 负载量对催化性能的影响,表 3 中的结果表明,随着 ZnCl_2 负载量增加,月桂烯的转化

表 3 ZnCl_2 在 MCM-41 分子筛上的不同用量对催化性能的影响^aTable 3 Effect of ZnCl_2 loading on the Diels-Alder reaction^a

ZnCl_2 loading (mmol · g ⁻¹)	Conv. of myrcene (%)	Sel. for cycloadducts (%)	Regioselectivity (<i>p/m</i>) ^b
0	6.6	98.8	72:28
1	15.5	97.4	82:18
2	37.6	96.0	89:11
3	83.1	94.3	91:9
4	94.1	93.2	93:7
5	95.5	91.7	93:7
6	96.3	83.7	92:8
7	100	83.7	91:9

a, b) same as in Table 2

率增加,当达到 4 mmol · g⁻¹ 后月桂烯的转化率增加不明显.Xu 等^[4]用 ²⁹Si MAS NMR 测定了 MCM-41 分子筛表面 Si-OH 的浓度约为 7.6 ± 0.7 mmol · g⁻¹,如果一个 Zn²⁺与表面邻近的两个羟基相互作用,则 ZnCl_2 在 MCM-41 表面最大负载量应该为 4 mmol · g⁻¹ 左右.当 ZnCl_2 负载量大于 4 mmol · g⁻¹ 后,表面未键合的 ZnCl_2 可导致柑菁醛的选择性和产物区域选择性随着 ZnCl_2 的量的增加而下降.

3 结论

在微波作用下,通过 ZnCl_2 与介孔 MCM-41 分子筛之间的固态相互作用制备 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂,可使 ZnCl_2 完全分散于分子筛表面,分散的 ZnCl_2 与分子筛表面羟基相互作用形成 O-Zn-Cl 活性位,这种经过 ZnCl_2 修饰的 MCM-41 表面具有更加温和的 Lewis 酸性.将微波固相法制备的催化剂应用于月桂烯与丙烯醛的 Diels-Alder 反应中,表现出更加优异的催化活性和对位柑菁醛的区域选择性.

References

- 1 Corma, A. *Chem. Rev.*, **1997**, *97*: 2373
- 2 Zhao, X. S.; Lu, G. Q.; Song, C. *Chem. Commun.*, **2001**: 2306
- 3 Zhao, X. S.; Lu, G. Q.; Song, C. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2003**, *191*: 67
- 4 Xu, M.; Arnold, A.; Buchholz, A.; Wang, W.; Hunger, M. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*: 12140
- 5 Choudhary, V. R.; Mantri, K. *J. Catal.*, **2002**, *205*: 221
- 6 Corma, A.; Navarro, M. T.; Renz, M. *J. Catal.*, **2003**, *219*: 242
- 7 Kugita, T.; Jana, S. K.; Owada, T.; Hashimoto, N.; Onaka, M.; Namba, S. *Appl. Catal. A: General*, **2003**, *245*: 353
- 8 Bhattacharyya, K. G.; Talukdar, A. K.; Das, P.; Sivasanker, S. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2003**, *197*: 255

- 9 Choudhary, V. R. ; Mantri, K. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2002**, **56**: 317
- 10 Saber, A. ; Smahi, A. ; Solhy, A. ; Nazih, R. ; Elaabar, B. ; Maizi, M. ; Sebt, S. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2003**, **202**: 229
- 11 Goldbourt, A. ; Landau, M. V. ; Vega, S. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 724
- 12 Choudhary, V. R. ; Jana, S. K. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2002**, **180**: 267
- 13 Rhodes, C. N. ; Brown, D. R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1993**, **89**: 1387
- 14 Xie, Y. C. ; Tang, Y. Q. *Adv. Catal.*, **1990**, **37**: 1
- 15 Xie, Y. C. ; Wang, C. B. ; Tang, Y. Q. *Science in China B*, **1993**, **23**(2): 113 [谢有畅, 汪传宝, 唐有祺. 中国科学 B(*Zhongguo Kexue B*), **1993**, **23**(2): 113]
- 16 Yin, D. H. ; Yin, D. L. *Micropor. and Mesopor. Mater.*, **1998**, **24** (1-2): 123
- 17 Yin, D. H. ; Yin D. L. *Acta Phy. -Chim. Sin.*, **1998**, **14**(5): 448 [银董红, 尹笃林. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **1998**, **14**(5): 448]
- 18 Liu, J. ; Yin, D. H. ; Yin, D. L. ; Fu, Z. H. ; Li, Q. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2004**, **209**: 171
- 19 Kresge, C. T. ; Leonowicz, M. E. ; Roth, W. J. *Nature*, **1992**, **359**: 710
- 20 Boccuti, M. R. ; Raok, K. M. ; Zechina, A. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1989**, **48**: 133
- 21 Fu, Z. H. ; Yin, D. L. ; Zhao, W. ; Yin, D. H. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2000**, **16**: 624 [伏再辉, 尹笃林, 赵伟, 银董红. 无机化学学报(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2000**, **16**: 624]
- 22 Rhodes, C. N. ; Brown, D. R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1993**, **89**: 1387
- 23 Yin, D. H. ; Yin, D. L. ; Fu, Z. H. ; Li, Q. H. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1999**, **148**: 87

Preparation of ZnCl₂/MCM-41 Catalysts by the Solid-state Interaction under Microwave Heating and Their Catalytic Performances*

Yin Dong-Hong^{1,2} Qin Liang-Sheng¹ Liu Jian-Fu² Yin Du-Lin¹

(¹ Institute of Fine Catalysis and Synthesis, Hunan Normal University, Changsha 410081; ² Post-Doctoral Workstation for Science and Technology, Baisha Group, Changsha 410007)

Abstract ZnCl₂/MCM-41 catalysts are prepared by solid-state interaction of ZnCl₂ and mesoporous MCM-41 material using different method of microwave heating and conventional heating, as well as the method of solvent dispersion in toluene. The status of ZnCl₂ onto the surface of MCM-41 in the samples of ZnCl₂/MCM-41 is characterized by XRD, FT-IR, TG-DSC and atomic absorption spectroscopy (AAS). XRD patterns indicate that ZnCl₂ can be dispersed completely on the surface of MCM-41 at ZnCl₂ loading less than 4 mmol · g⁻¹ if the samples prepared by the method of microwave heating and solvent dispersion. FT-IR spectra, DSC curves and AAS measurement results indicate that the new Lewis acid sites of O – Zn – Cl are formed by the solid-state interaction between ZnCl₂ and the surface hydroxyl (Si – OH) under microwave heating. The catalytic performances of ZnCl₂/MCM-41 samples prepared by the different methods are also investigated in the Diels-Alder reaction of myrcene and acrolein for high regioselective synthesis of para-myrcaldehyde. It was found that the activity, selectivity for cycloadducts and regioselectivity of para-myrcaldehyde are higher over the catalysts of ZnCl₂/MCM-41 prepared by the methods of microwave heating and solvent dispersion than that over ZnCl₂/MCM-41 prepared by conventional heating. Apparently, the catalyst preparation method of microwave heating is simpler than the method of solvent dispersion in toluene. With an increase of ZnCl₂ loading, the catalytic activity increases but the selectivity of cycloadducts decrease. The activity and regioselectivity of para/meta increase slightly with the selectivity for cycloadducts decrease markedly when ZnCl₂ loading over 4 mmol · g⁻¹, which suggested that new active sites of O – Zn – Cl formed on the surface of MCM-41 plays very important role for high regioselective synthesis of para-myrcaldehyde.

Keywords: Microwave, MCM-41, Zinc Chloride, Myrcene, Diels-Alder reaction

Received : February 17, 2004; Revised: June 7, 2004. Correspondent: Yin Dong-Hong (E-mail: yindh@hunnu.edu.cn; Tel: 0731 8872576).

* The Project Supported by Scientific Foundation for Returned Overseas Chinese Scholars of Ministry State Education (2001-498) and NSF Hunan Province (01JJY3008)