

## 杂化 MCM-41 固载催化剂的合成、表征及催化研究

聂春发<sup>1,2</sup> 索继栓<sup>1</sup><sup>(1)</sup> 中国科学院兰州化学物理研究所, 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000; <sup>(2)</sup> 解放军第一医院, 兰州 730030)

**摘要** 用  $\gamma$ -氯丙基三乙氧基硅烷和正硅酸乙酯混合在模板剂引导下共水解合成了有机-无机杂化的介孔分子筛 MCM-41, 通过与 (1R, 2R)-1, 2-环己二胺和  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$  反应, 制成了固载化的不对称氢转移反应催化剂, 并进行了 FT-IR、XRD 和  $\text{N}_2$  吸附-脱附的表征. 不对称氢转移催化反应结果表明, 在催化还原苯乙酮成  $\alpha$ -苯乙醇的反应中, 平均转化率为 6.42%, 产物平均 ee(对映体过量) 值为 12.64%, 固载化催化剂与其匀相体系的催化性能相比(转化率为 3.56%, ee 值为 33.04%), 转化率更高, ee 值有一定程度的降低.

**关键词:** 有机-无机杂化, 介孔分子筛 MCM-41, 不对称氢转移反应, 固载催化剂

**中图分类号:** O648

催化不对称氢转移反应用手性氨基醇或手性二胺作为手性催化剂配体、Ru(II) 作为催化中心, 以异丙醇或甲酸为氢源, 可将潜手性的酮或亚氨还原成相应的对映体纯的醇或胺<sup>[1-6]</sup> (Scheme 1), 它的逆反应用来动态拆分外消旋的二级醇<sup>[7]</sup>. 该催化反应转化率和对映体过量(enantiomeric excess, ee) 值高<sup>[8-11]</sup>, 反应条件温和(室温), 操作简单, 反应原料价廉易得, 但其昂贵的催化剂回收困难, 从而限制了它的广泛应用. 介孔分子筛 MCM-41 自 1992 年问世以来<sup>[12-13]</sup> 即在催化领域得到了广泛的研究和应用<sup>[14-16]</sup>. MCM-41 具有规则的孔道结构和大的比表面积, 很适合作为催化剂的载体. 在 MCM-41 的表面分布着大量的硅羟基, 可与硅烷偶联剂进行反应, 通过表面功能化可将匀相催化剂固载化<sup>[17-21]</sup>, 因此, 催化剂可以反复使用, 既经济又环保. 但是用此种后修饰接枝的方法, 催化剂固载的量受到限制, 在分子筛的表面分布不均匀, 而且催化剂是用硅烷偶联剂以  $-\text{O}-\text{Si}-\text{R}$  的形式与分子筛表面连接的,  $\text{O}-\text{Si}$  键暴露于反应介质中, 易受到酸或碱的进攻而断裂, 从而造成固载的催化剂在反复使用中流失. 用硅烷偶联剂与正硅酸乙酯 (TEOS) 混合共水解可制得有机-无机杂化的介孔分子筛 MCM-41, 其中的有机基团直接以共价键与分子筛连接, 暴露在反应介质中是无法水解的  $\text{Si}-\text{C}$  键, 如此制得的固载催化剂可以克服上述催化剂固载量少且在使用中易流失的缺点. 为此, 本文用  $\gamma$ -氯丙基三乙氧基硅

烷 (3-chloropropyl-triethoxysilane, CPTE) 按一定比例与 TEOS 混合, 以溴代十六烷基吡啶 (CPBr) 做模板剂, 在酸性介质中制成了有机-无机杂化介孔分子筛 MCM-41, 再相继与 (1R, 2R)-1, 2-环己二胺和  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$  反应, 制成了固载化不对称氢转移反应催化剂, 并研究了其不对称氢转移反应性能.



Scheme 1

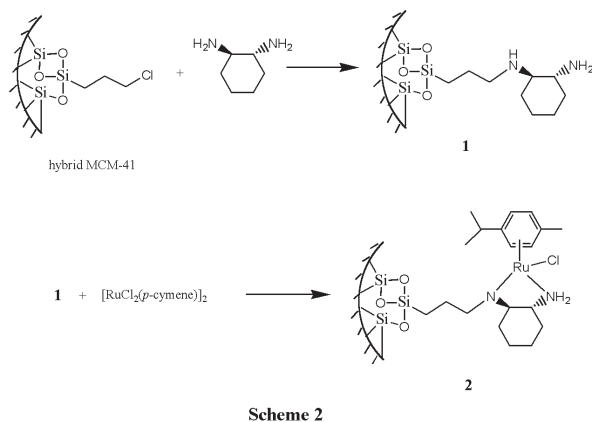
## 1 实验部分

### 1.1 杂化 MCM-41 的合成

以溴代十六烷基吡啶 (CPBr) 为模板剂在 HCl 介质中合成杂化 MCM-41. 按 TEOS: CPTE: CPBr: HCl:  $\text{H}_2\text{O}$  = 1: 0.1: 0.3: 6: 120 的摩尔比例投料, 在 50 °C 晶化 24 h, 过滤, 得到的固体在 EtOH/HCl 的混合液 (150 mL/g 固体) 中回流, 重复 3 次, 每次 2 h. 最后在 80 °C 真空干燥 12 h 即得.

### 1.2 固载催化剂的合成

得到的杂化 MCM-41 与 (1R, 2R)-1, 2-环己二胺在 Ar 气保护下于无水甲苯中回流 4 h, 得到化合物 1; 化合物 1 与  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$  在 Ar 气保护下于异丙醇中回流 1 h, 过滤, 固体用无水乙醇洗若干次, 80 °C 真空干燥即得固载不对称氢转移反应催



化剂 2 (Scheme 2).

### 1.3 催化剂的表征

杂化 MCM-41 及合成的催化剂用 FT-IR、XRD、 $N_2$  吸附-脱附等手段进行了表征. FT-IR 在 IFS 120HR (Bruker) 高分辨红外光谱仪上完成; XRD 在 D/MAX-2400 (Rigaku) 衍射仪上以  $Cu K\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ) 为辐射源进行, 扫描速率为  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ .  $N_2$  吸附-脱附等温线在 Micromeritics ASAP 2010 快速表面/孔结构分析仪上测得, 样品在  $150^\circ\text{C}$  及  $0.020 \text{ Pa}$  真空度下预脱附约 8 h. C、H、N 元素含量在 ARL 3520 型 ICP-AES 元素分析仪上测得.

### 1.4 不对称氢转移反应

在一个 50 mL 的圆底烧瓶中依次加入 100 mg 固载化催化剂 (含 Ru 0.78%,  $7.8 \mu\text{mol}$ ), 20 mL 异丙醇, 0.02 mL ( $0.156 \text{ mmol}$ , 底物、催化剂的 S/C 摩尔比为 20) 重蒸苯乙酮和  $5.0 \text{ mL}$  ( $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的 KOH 异丙醇溶液, 体系在 Ar 气保护下室温搅拌, 16 h 后用  $5 \text{ mL}$   $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 淬灭反应, 用约 15 mL 乙醚萃取 2 次, 醚层合并, 水洗 3 次后, 用 GC 测定转化率, ee 值用 CHIRALCEL OD-H 手性柱在

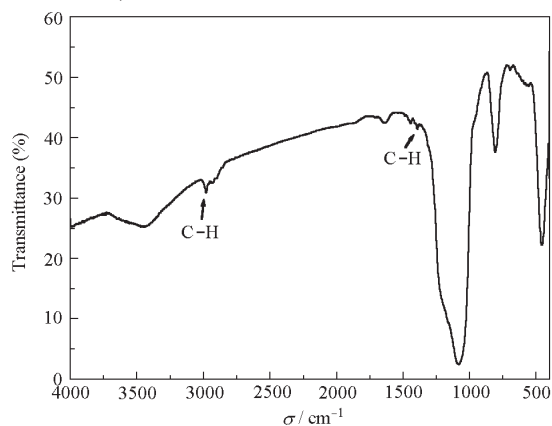


图 1 杂化 MCM-41 的 FT-IR 图谱

Fig. 1 FT-IR spectrum of hybrid MCM-41

WATERS 600E 液相色谱仪上测得.

匀相催化剂催化反应是在 50 mL 的圆底烧瓶中分别加入 4.1 mg ( $0.036 \text{ mmol}$ ) 的 (1R, 2R)-1, 2-环己二胺和 11.2 mg ( $0.018 \text{ mmol}$ ) 的  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ , 20 mL 异丙醇, 0.05 mL ( $0.39 \text{ mmol}$ , S/C = 21) 重蒸苯乙酮和  $8 \text{ mL}$  ( $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的 KOH 异丙醇溶液, 后面的操作同上.

## 2 结果与讨论

### 2.1 FT-IR 光谱和元素分析及 TEM 图

图 1 是模板剂被完全萃取之后的有机-无机杂化 MCM-41 的 FT-IR 图谱. 图中  $2981, 2933 \text{ cm}^{-1}$  处的峰是杂化进分子筛中的 CPTE 的  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}_2$  的 C-H 伸缩振动吸收峰.  $1445$  和  $1395 \text{ cm}^{-1}$  处的峰则是 C-H 的弯曲振动吸收峰, 此吸收峰的存在, 说明 CPTE 已经被杂化进 MCM-41, 样品的元素分析结果显示含 C 13.70%. 与后合成接枝法 (通常 C 含量在 6% ~ 8% 之间) 相比, 共缩合水解制得的有机-无机杂化介孔分子筛中有机物的含量明显增多.

图 2 是杂化 MCM-41 的高分辨电镜图 (TEM), 从图中可以看到分子筛中孔道排列较整齐. 但因其杂合有有机物, 因此排列不如纯硅分子筛整齐.

### 2.2 XRD 图谱

图 3 是杂化 MCM-41、1 和 2 的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 所有样品都有尖锐且较强的 (100) 晶面的衍射峰, 说明杂化 MCM-41 (图中曲线 A) 在经过与二胺的反应 (曲线 B) 以及与 Ru 配位后 (曲线 C), 其六方有序的介孔分子筛结构得到了保存. 但图谱中也显示, (100) 晶面衍射峰的强度逐渐下降, 同时二级 (110) 晶面和三级 (200) 晶面的衍射峰逐渐减小直至消失, 说明随着分子筛孔道中引入有机物

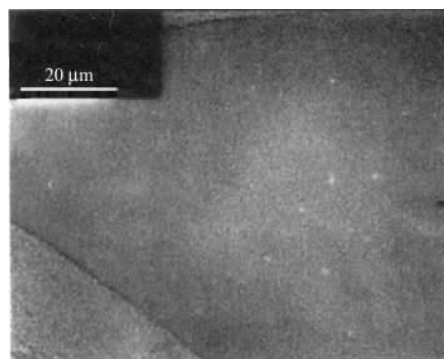


图 2 杂化 MCM-41 的 TEM 图 (比例尺 = 50 nm)

Fig. 2 TEM image of hybrid MCM-41 (scale bar = 50 nm)

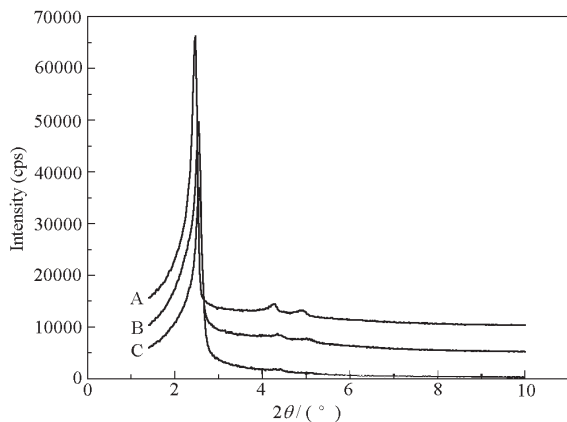


图 3 杂化 MCM-41、1 和 2 的 PXRD 图谱

Fig. 3 PXRD patterns of hybrid MCM-41, 1 and 2

A) hybrid MCM-41; B) 1; C) 2

的增多,介孔分子筛孔结构的有序度逐渐下降.

### 2.3 N<sub>2</sub> 吸附 - 脱附等温线及孔径分布曲线

有机 - 无机杂化 MCM-41 (曲线 A)、其与 (1R, 2R)-1, 2- 环己二胺反应后 (曲线 B) 以及与 [RuCl<sub>2</sub> (*p*-cymene)]<sub>2</sub> 配位后 (曲线 C) 的 N<sub>2</sub> 吸附 - 脱附图谱如图 4 所示. 图中如曲线 A 所示的杂化 MCM-41 的等温线  $p/p_0$  在约 0.2 ~ 0.3 之间有一个明显的突跃. 杂化 MCM-41 与 (1R, 2R)-1, 2- 环己二胺反应后, 这一突跃明显降低, 并且向  $p/p_0$  值减小的方向位移, 说明分子筛的孔径向微孔方向变化. 待进一步与 [RuCl<sub>2</sub> (*p*-cymene)]<sub>2</sub> 配位之后, 这一突跃基本消失, 显示杂化 MCM-41 介孔结构受到一定程度的破坏. 样品吸附 N<sub>2</sub> 的量随着反应进行

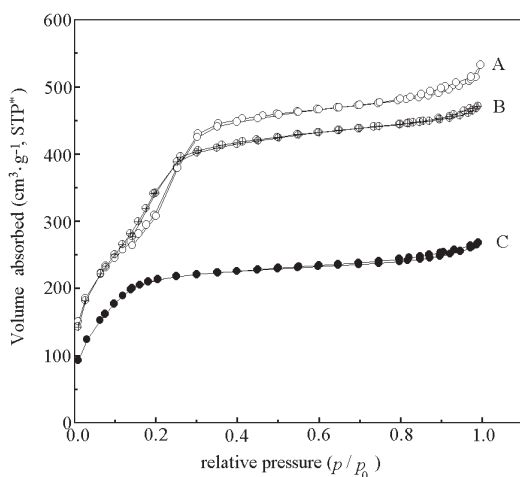


图 4 杂化 MCM-41、1 和 2 的氮气吸附 - 脱附等温线

Fig. 4 N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms of hybrid MCM-41, 1 and 2

A) hybrid MCM-41, B) 1, C) 2; STP\*: temperature and pressure at standard state

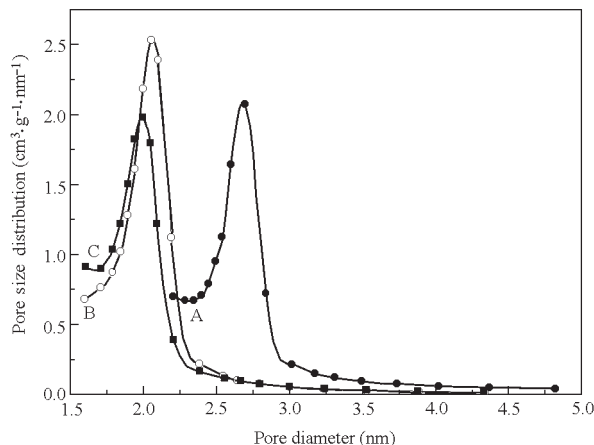


图 5 杂化 MCM-41、1 和 2 的孔径分布曲线

Fig. 5 Pore size distribution patterns of hybrid MCM-41, 1 and 2

A) hybrid MCM-41; B) 1; C) 2

显著减少. 图 5 是用 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 法求得得到的杂化 MCM-41 (曲线 A)、其与 (1R, 2R)-1, 2- 环己二胺反应后 (曲线 B) 以及与 [RuCl<sub>2</sub> (*p*-cymene)]<sub>2</sub> 配位后 (曲线 C) 的孔径分布曲线. 可以看出, 随着杂化 MCM-41 与 (1R, 2R)-1, 2- 环己二胺反应以及 [RuCl<sub>2</sub> (*p*-cymene)]<sub>2</sub> 配位, 分子筛的孔径逐步减小.

从表 1 样品的结构数据中可以看出, 随着杂化 MCM-41 与 (1R, 2R)-1, 2- 环己二胺反应以及 [RuCl<sub>2</sub> (*p*-cymene)]<sub>2</sub> 配位, 样品的 BET 表面积、总孔容和孔径都逐渐减小. 这是因为环己二胺与伸展在分子筛孔道中的 CPTe 反应, 占据了一部分孔道空间, 而环己二胺与 [RuCl<sub>2</sub> (*p*-cymene)]<sub>2</sub> 的配位则进一步使分子筛孔道变得狭小, 从而造成样品的 BET 表面积、总孔容和孔径都逐渐减小.

### 2.4 不对称氢转移反应

表 2 列出了用固载催化剂 2 以及其相应的匀相催化剂用异丙醇为氢源, 不对称催化氢化将苯乙酮还原成  $\alpha$ - 苯乙醇的反应的结果. 从中可以看出固载催化剂的转化率比其匀相催化剂 (Entry 4) 略高

表 1 杂化 MCM-41、1 和 2 的结构参数

Table 1 Structural properties of hybrid MCM-41, 1 and 2

Sample	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Total pore volume ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Pore diameter (nm)
Hybrid MCM-41	1354	0.79	2.7
1	1168	0.71	2.1
2	805	0.41	2.0

表 2 2 及其相应的均相催化剂不对称催化氢化还原苯乙酮的反应结果

Table 2 Asymmetric hydrogen transfer reactions of reduction of acetophenone catalyzed by 2 and its corresponding homogenous catalyst

Entry	Run cycle	Catalyst	Reaction time (h)	Conversion (%)	ee (%)
1	1	2	16	7.01	12.20
2	2	2	16	6.20	14.22
3	3	2	16	6.04	11.49
4		Homogenous catalyst	16	3.56	33.04

ee: enantiomeric excess

而 ee 值则有一定程度降低, 说明固载化后对催化剂的立体选择性有一定的影响, 这是因为固载化后的催化剂失去了一些“柔韧性”, 变得不能很好地契合底物. 固载化后转化率反而略高则可能是在固载催化剂中与配体氨基相连的烷基起了作用<sup>[1]</sup>. 在 3 次的循环使用中 (Entry 1 ~ 3), 固载催化剂的催化活性没有明显降低, 说明以共价键结合在 MCM-41 上的催化剂是牢固的.

### 3 结论

$\gamma$ -氯丙基三乙氧基硅烷 (CPTE) 与 TEOS 的混合液在模板剂引导下在酸性介质中共缩合水解, 可以合成有机-无机杂化介孔分子筛 MCM-41. CPTE 端基的 -Cl 可以与 (1R, 2R)-1, 2-环己二胺反应, 使手性二胺固载于 MCM-41 上, 固载在分子筛上的 (1R, 2R)-1, 2-环己二胺进一步与  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$  配位最终可制得固载的不对称氢转移反应催化剂. 随着杂化 MCM-41 与 (1R, 2R)-1, 2-环己二胺反应以及与  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$  配位, 样品的 BET 表面积、总孔容和孔径都逐渐减小, 但最终制成的固载催化剂仍然保留了 MCM-41 六方有序的孔结构. 不对称氢转移反应结果表明, 固载催化剂与其均相体系的催化性能相比, 转化率略高, ee 值有一定程度的降低, 在使用过程中催化剂与 MCM-41 结合牢固, 催化活性没有明显降低.

### References

- Noyori, R.; Hashiguchi, S. *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*: 97
- Frost, C. G.; Mendonca, P. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2000**, *11*: 1845
- Fujii, A.; Hashiguchi, S.; Uematsu, N.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*: 2521
- Haack, K. J.; Hashiguchi, S.; Fujii, A.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*: 285
- Aitali, M.; Allaoud, S.; Karim, A.; Meliet, C.; Mortreux, A. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2000**, *11*: 1367
- Wu, Y. G.; Yun, H. Y.; Wu, Y. S.; Ding, K. L.; Zhou, Y. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2000**, *11*: 3543
- Hashiguchi, S.; Fujii, A.; Haack, K. J.; Matsumura, K.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*: 288
- Ohkuma, T.; Koizumi, M.; Yoshida, M.; Noyori, R. *Org. Lett.*, **2000**, *2*: 1749
- Yamada, I.; Noyori, R. *Org. Lett.*, **2000**, *2*: 3425
- Ohkuma, T.; Ishii, D.; Takeno, H.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*: 6510
- Ohkuma, T.; Koizumi, M.; Ikehira, H.; Yokozawa, T.; Noyori, R. *Org. Lett.*, **2000**, *2*: 659
- Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature*, **1992**, *359*: 710
- Beck, J. S.; Varluli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*: 10834
- Chuah, G. K.; Hu, X.; Zhan, P.; Jaenicke, S. *J. Molecular Catal. A: Chemical*, **2002**, *181*: 25
- Galarneau, A.; Di Renzo, F.; Fajula, F.; Molo, L.; Fubini, B.; Ottaviani, M. F. *J. Coll. Interf. Sci.*, **1998**, *201*: 105
- Galarneau, A.; Lerner, D.; Ottaviani, M. F.; Di Renzo, F.; Fajula, F. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, *135*: 6
- Liu, C. J.; Li, S. G.; Pang, W. Q.; Che, C. M. *Chem. Commun.*, **1997**: 65
- Burch, R.; Cruise, N.; Gleeson, D.; Tsang, S. C. *Chem. Commun.*, **1996**: 951
- Kim, S. W.; Bae, S. J.; Hyeon, T.; Kim, B. M. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2001**, *44-45*: 523
- Abramson, S.; Bellocq, N.; Lasperas, M. *Topics in Catalysts*, **2000**, *13*: 339
- Clarke, R. J.; Shannon, I. *Chem. Commun.*, **2001**: 1936

## Synthesis, Characterization and Catalytic Applications of Asymmetric Hydrogenation Catalyst Immobilized on Hybrid MCM-41

Nie Chun-Fa<sup>1,2</sup>      Suo Ji-Shuan<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000; <sup>2</sup> The First Hospital of People's Liberation Army, Lanzhou 730030)

**Abstract** Organic-inorganic hybrid mesoporous molecular sieve MCM-41 was synthesized by co-condensation of tetraethoxysilane (TEOS) and 3-chloropropyl-triethoxysilane, then reacted with (1R, 2R)-1, 2-diaminocyclohexane and dichloro(*p*-cymene)-ruthenium dimer successively to afford immobilized asymmetric hydrogen transfer catalyst. The prepared catalyst was characterized by means of FT-IR, PXRD and N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms, and was applied in asymmetric hydrogen transfer reactions of reduction of acetophenone to  $\alpha$ -phenyl ethanol. It showed an average conversion of 6.42% and ee (enantiomeric excess) value of 12.64% in all 3 performances. The conversion was a little higher than its corresponding homogenous counterpart (conversion of 3.56% and ee value of 33.04%), while the ee values were somewhat lower.

**Keywords:** Organic-inorganic hybrid, Mesoporous molecular sieve MCM-41, Asymmetric hydrogen transfer, Immobilized catalyst