

新型有机-无机杂化碱性介孔材料的合成 ——空间位阻对催化性能的影响

邵艳秋^{1,2}, 王虹苏¹, 管景奇¹, 于小芳¹, 刘恒¹, 阚秋斌¹

(1. 吉林大学化学学院, 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2个二级胺功能化的SBA-15型有机-无机杂化碱性介孔材料. 粉末X射线衍射分析、氮气吸附-脱附和透射电镜表征表明, 合成的材料保持了SBA-15的有序介孔孔道结构, 而热重、红外光谱和元素分析表明有机功能团被成功引入. 在对硝基苯甲醛和丙酮的羟醛缩合反应中, 相对于一级胺功能化的材料, 二级胺功能化的SBA-15展示了极大改进的催化活性, 这可能是由于具有更大空间位阻效应的有机功能团的引入导致了碱性胺中心催化活性增强.

关键词 介孔; 碱催化; 空间位阻

中图分类号 O643

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)03-0592-05

介孔分子筛具有很高的比表面积、均一分布的介孔孔道、很好的机械稳定性和良好的热稳定性等优点. 通过直接合成或合成后嫁接的方法^[1~5], 使大量的有机基团如巯基、氨基、苯基和乙烯基等被嵌入了介孔材料中^[6~8]. 氨基功能化的介孔材料在催化、吸附、光学和生物等领域都具有很大的应用空间^[9,10]. 在很多碱催化反应中, 氨基功能化的MCM-41和SBA-15介孔材料都表现出了一定的催化活性^[11,12]. 然而, 由于氨基与其所在环境很容易发生相互作用, 特别是弱碱性的胺与弱酸性的介孔硅基材料的表面硅羟基作用, 以及胺与其材料表面邻近的胺之间的氢键作用, 使得胺带来的有效活性中心受到影响. 因此本文采取直接合成方法将相对较弱的一级胺转化为碱性较强的二级胺的同时, 利用较大分子的空间位阻^[13], 减小材料上硅烷醇-胺及胺-胺之间的相互作用, 得到碱性活性中心较强的介孔材料, 并用于对硝基苯甲醛和丙酮的羟醛缩合反应.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯(TEOS)、无水乙醇、HCl、甲苯、LiAlH₄、Acetone和四氢呋喃(THF)均为分析纯; 9-蒎-甲醛和4-硝基苯甲醛购于Acros公司; 苯甲醛、Pluronic123、氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS, Adrich公司). D₈ADVANCE粉末X射线衍射仪, Cu K α , $\lambda = 0.15418$ nm, 扫描速度为0.5°/min, 2 θ 范围为0.6°~5°; Hitachi H-8100型透射电镜, 操作电压是200 kV; Micromeritic AsAp 2020型自动吸附仪, 氮气为吸附质; Shimadzu DTG-60热重分析仪, 氮气氛, 升温速率为10 °C/min; VarioEL CHNS元素分析仪.

1.2 纯硅SBA-15的合成

以三段共聚物EO₂₀PO₇₀EO₂₀(P123)为模板剂, 正硅酸乙酯(TEOS)为硅源, 在酸性条件下合成纯硅SBA-15. 具体步骤如下: 称取2 g P123, 与60 mL 2 mol/L的盐酸和15 mL蒸馏水混合, 在40 °C水浴中搅拌1 h使其溶解. 然后加入4.17 mL TEOS, 搅拌5 h, 装入带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 在100 °C静置晶化24 h, 取出冷却后用蒸馏水洗涤, 抽滤, 烘干, 得原粉样品. 以400 mL/g无水

收稿日期: 2009-05-12.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20673046), 牡丹江师范学院博士科研启动基金项目(批准号: MSB201001)和青年学术骨干项目(批准号: G200902)资助.

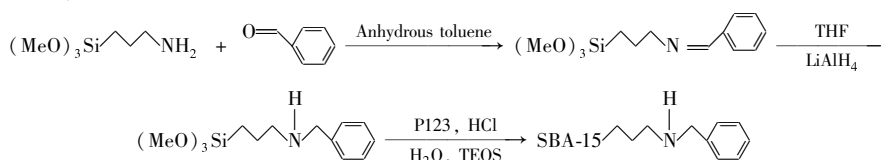
联系人简介: 阚秋斌, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事多相催化与催化材料研究. E-mail: qkan@jlu.edu.cn

乙醇抽提原粉 48 h, 而后用无水乙醇(500 mL × 2)洗涤, 抽滤, 烘干, 得到白色纯硅介孔分子筛 SBA-15.

1.3 Benzyl-APS-SBA-15 的合成

1.3.1 苄基-(3-三甲氧基硅基-丙基)-胺的制备 将苯甲醛(0.29 mL, 2.83 mmol)和 APTMS(0.53 mL, 2.85 mmol)加到配有分水器的 100 mL 圆底烧瓶中, 以无水甲苯为溶剂真空回流 24 h 后, 真空除去甲苯, 加入 0.23 g LiAlH₄, 以 THF 为溶剂, 室温反应 12 h, 真空除去 THF 后加入甲苯, 回流 2 h. 真空过滤, 得到苄基-(3-三甲氧基硅基-丙基)-胺, 命名为 Benzyl-APS.

1.3.2 Benzyl-APS-SBA-15 的合成 将 2 g P123 模板剂溶解于 3 mL H₂O 和 60 mL 2 mol/L HCl 混合溶液中. 在 40 °C 搅拌溶解后, 加入 4.1 g 正硅酸乙酯. 继续强力搅拌 40 min, 加入 Benzyl-APS, 并在 40 °C 下继续搅拌 20 h. 合成原料的摩尔比为 $n(\text{P123}) : n(\text{Benzyl-APS}) : n(\text{TEOS}) : n(\text{HCl}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 0.017 : 0.1 : 0.9 : 5.92 : 165$. 将合成凝胶转移到带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 在 100 °C 静置晶化 24 h. 待反应釜冷却后, 用大量水洗涤, 抽滤, 烘干, 得到原粉样品. 采用萃取方法去除模板剂. 将固体用索氏提取器以 400 mL/g 无水乙醇抽提 48 h, 用无水乙醇(500 mL × 2)洗涤, 最后得到白色介孔分子筛样品(Benzyl-APS-SBA-15), 反应过程见 Scheme 1.

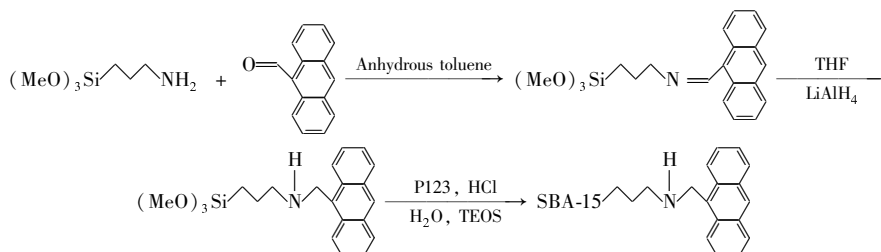


Scheme 1 Synthesis of Benzyl-APS-SBA-15

1.4 Anthracyl-APS-SBA-15 的合成

1.4.1 9-蒽甲基-(3-三甲氧基硅基-丙基)-胺的制备 用 9-蒽-甲醛替代苯甲醛, 按制备苄基-(3-三甲氧基硅基-丙基)-胺的方法, 制备 9-蒽甲基-(3-三甲氧基硅基-丙基)-胺, 命名为 Anthracyl-APS.

1.4.2 Anthracyl-APS-SBA-15 的制备 用 Anthracyl-APS 替代 Benzyl-APS, 以制备 Benzyl-APS-SBA-15 的方法制备 Anthracyl-APS-SBA-15, 具体过程见 Scheme 2.



Scheme 2 Synthesis of Anthracyl-APS-SBA-15

1.5 催化性能表征

对硝基苯甲醛和丙酮的羟醛缩合反应在常压下进行. 将 0.2 g Anthracyl-APS-SBA-15 和 Benzyl-APS-SBA-15 催化剂加入到 50 mL 单颈烧瓶中, 在 80 °C 真空干燥过夜. 冷却至室温后快速加入 76 mg 对硝基苯甲醛和 10 mL 丙酮, 于 50 °C 水浴反应 20 h, 过滤, 除去丙酮溶剂, 以 CDCl₃ 为溶剂, 通过 ¹H NMR 谱图分析反应转化率^[14].

2 结果与讨论

2.1 表征结果

图 1 给出了纯硅 SBA-15, Benzyl-APS-SBA-15 和 Anthracyl-APS-SBA-15 介孔材料的 XRD 谱图. 纯硅 SBA-15 样品的粉末 XRD 衍射图(图 1 谱线 a)在 2θ 值为 0.88° 时出现了一个强的衍射峰, 在 2θ = 1.3° ~ 1.8° 的范围内出现了 2 个小的衍射峰. 这和文献[15,16]中报道的纯硅 SBA-15 样品的粉末 XRD 衍射图一致. Anthracyl-APS-SBA-15 和 Benzyl-APS-SB-15 样品的粉末 XRD 衍射图见图 1 谱线 b 和 c. 图 1 中(100)衍射峰和在较高 2θ 值的(110)和(200)衍射峰都清晰可见, 表明这 2 个杂化介孔材料有

SBA-15 类型的孔道结构,但从 XRD 衍射图可以看到引入有机官能团后,材料的有序度下降.图 2 给出的样品 TEM 照片进一步证实了 XRD 的表征结果,即 Anthracyl-APS-SBA-15 和 Benzyl-APS-SBA-15 具有有序的纯硅 SBA-15 类型的介孔孔道结构.

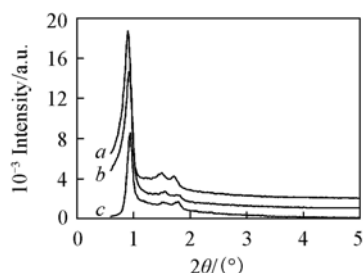


Fig. 1 XRD patterns of pure silica SBA-15 (a), Anthracyl-APS-SBA-15 (b) and Benzyl-APS-SBA-15 (c)

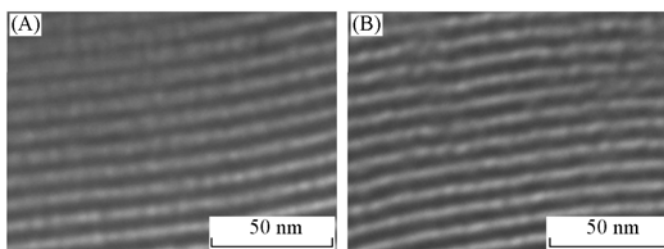


Fig. 2 TEM images of Anthracyl-APS-SBA-15 (A) and Benzyl-APS-SBA-15 (B)

图 3 为样品的氮气吸附-脱附等温线和对应的孔分布图.由图 3 可知,2 个有机改性样品的氮气吸附-脱附等温线与纯硅 SBA-15 曲线相似,都是典型的介孔分子筛 IV 型吸附等温线,有明显的 H_1 型滞后环.随着相对压力的增加,3 条曲线都出现了急剧的毛细凝聚,表明所有样品都有均一分布的介孔孔道^[15,16],与 TEM 分析结果一致.介孔材料的 BET 比表面积由纯硅 SBA-15 的 $831 \text{ m}^2/\text{g}$ 减少到 Anthracyl-APS-SBA-15 的 $375 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 Benzyl-APS-SBA-15 的 $324 \text{ m}^2/\text{g}$.而样品的介孔分布由等温曲线吸附分支运用 BJH 计算的孔径 Anthracyl-APS-SBA-15 为 7.1 nm , Benzyl-APS-SBA-15 为 6.2 nm ,比纯硅 SBA-15 的 9.6 nm 孔径都有所减小.此外,根据 XRD 谱图(图 1)可知,纯硅 SBA-15, Anthracyl-APS-SBA-15 和 Benzyl-APS-SBA-15 的晶胞参数 a_0 分别为 11.5 , 11.1 和 10.9 nm ,由此可得它们的孔壁厚度分别为 1.9 , 4.0 和 4.7 nm (晶胞参数 $a_0 = \text{介孔孔径} + \text{孔壁厚度}$),孔壁厚度的增加表明 Benzyl-APS-和 Anthracyl-APS-的确进入了 SBA-15 的介孔孔道.

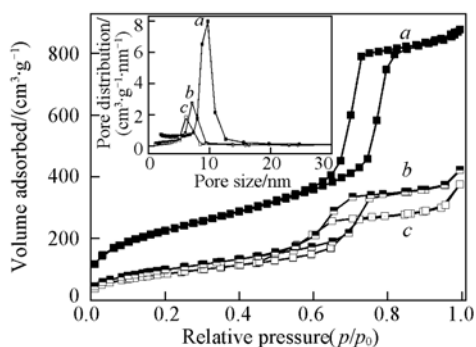


Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms of SBA-15 (a), Anthracyl-APS-SBA-15 (b), Benzyl-APS-SBA-15 (c) and pore size distributions (insert)

图 4 为样品的热失重测试结果.在纯硅 SBA-15 的 TG 曲线中,只有相对较少的失重.该失重应该是硅骨架脱水及未被抽提干净的模板剂造成的.而在 Anthracyl-APS-SBA-15 和 Benzyl-APS-SBA-15 的曲线中,可以观察到 3 个比较明显的失重($100 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下, $100 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $250 \sim 650 \text{ }^\circ\text{C}$),其中 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下的失重主要是由物理吸附的水和乙醇等易挥发的有机物造成的; $100 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ 的热失重和模板剂的分解相关;在 $250 \sim 650 \text{ }^\circ\text{C}$ 近 20% 的热失重是由于接枝上的有机基团和样品中的硅羟基通过缩合释放出的水以及未被除净的模板剂^[14,15]所致.相比 SBA-15, Anthracyl-APS-SBA-15 和 Benzyl-APS-SBA-15 的高温($250 \sim 650 \text{ }^\circ\text{C}$)失重更明显,表明 Anthracyl-APS 和 Benzyl-APS 的确被引入到了相应介孔材料中.此外, Benzyl-APS-SBA-15 在此温度区间的失重比 Anthracyl-APS-SBA-15 的大.在纯硅样品 SBA-15 中没有检测到 N 元素的存在,而在 Benzyl-APS-SBA-15 中检测到了 N(质量分数为 1.24%),在 Anthracyl-APS-SBA-15 中也检测到 N,其质量分数为 1.04% .这表明带有苄基的氨丙基硅烷和带有苄基的氨丙基硅烷分别被引入到分子筛的骨架中.

在图 4 中, SBA-15, Anthracyl-APS-SBA-15 和 Benzyl-APS-SBA-15 热失重测量后剩余 SiO_2 的质量分数分别是 82% , 72% 和 69% .因为合成方法和模板剂去除方法相同,所以可以近似地认为这 3 个介孔材料中所包含的物理吸附水等溶剂,残留的模板剂和硅羟基缩合所释放的水的总失重约为 18% .从而可以近似得到 Anthracyl-APS-SBA-15 和 Benzyl-APS-SBA-15 有机基团失重约为 10% 和 13% .根据 N 的元素分析得到 Anthracyl-APS-SBA-15 和 Benzyl-APS-SBA-15 有机基团理论失重分别为 18.5% 和 13.1% .因此,可以认为 Benzyl-APS-SBA-15 中 N 原子几乎都和有机功能团(Benzyl-)共价键(N—C)相接,而

Anthracyl-APS-SBA-15 材料上碱中心活性增加,从而更有利于碱催化反应的进行。

综上所述,空间位阻基团的引入,可以有效调节碱中心的性能,减小基团之间相互作用,使碱中心的催化作用更有效发挥。这种新材料的合成成为有机碱催化材料的制备和性能改善提供了新思路,在碱催化反应中具有很好的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Clark J. H. , Macquarrie D. J. . Chem. Commun. [J], 1998: 853—860
- [2] Yamamoto K. , Tatsumi T. . Micro. Meso. Mater. [J], 2001, **459**: 44—45
- [3] Stein A. , Melde B. J. , Schroden R. C. . Adv. Mater. [J], 2000, **12**: 1403—1419
- [4] Corma A. , Jorda J. L. , Navarro M. Rey T. F. . Chem. Commun. [J], 1998: 1899—1900
- [5] Bhaumik A. , Tatsumi T. . J. Catal. [J], 2000, **189**: 31—39
- [6] Das D. , Lee J. F. , Cheng S. . J. Catal. [J], 2004, **223**: 152—160
- [7] 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
- [8] Mckittrick M. W. , Jones C. W. . Chem. Mater. [J], 2003, **15**: 1132—1139
- [9] Corma A. . Chem. Rev. [J], 1997, **97**: 2373—2419
- [10] Stein A. , Melde B. J. , Schroden R. C. . Adv. Mater. [J], 2000, **12**: 1403—1419
- [11] Wang X. G. , Lin K. S. K. , Chan J. C. C. , *et al.* . J. Phys. Chem. B [J], 2005, **109**: 1763—1769
- [12] Lee C. W. , Ahn D. H. , Wang B. , *et al.* . Micro. Meso. Mater. [J], 2001, **44/45**: 587—594
- [13] Jason C. H. , Christopher W. J. . Langmuir [J], 2006, **22**: 2676—2681
- [14] Zeidan R. K. , Dufaud V. , Davis M. E. . J. Catal. [J], 2006, **239**: 299—306
- [15] Zhao D. , Feng J. , Huo Q. , *et al.* . Science [J], 1998, **279**: 548—552
- [16] Zhao D. , Huo Q. , Feng J. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 1998, **120**: 6024—6036
- [17] Llusar M. , Monros G. , Roux C. , *et al.* . J. Mater. Chem. [J], 2003, **13**: 2505—2514

Synthesis and Characterization of New Organic-inorganic Based Catalyst —— Effect of Steric Hindrance on Catalytic Performance

SHAO Yan-Qiu^{1,2}, WANG Hong-Su¹, GUAN Jing-Qi¹, YU Xiao-Fang¹, LIU Heng¹, KAN Qiu-Bin^{1*}

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

2. Department of Chemistry, Mudanjiang Teachers College, Mudanjiang 157012, China)

Abstract Two different hybrid secondary amine-functionalized mesoporous SBA-15 silica materials were synthesized by a direct synthesis method. X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption and transmission electron micrographs (TEM) showed that the prepared materials possessed similar mesoporous structure to pure siliceous SBA-15. Thermogravimetric analysis (TGA), FTIR and elemental analysis of nitrogen indicated the successful introduction of corresponding organic functional groups into mesoporous materials. In the Aldol condensation of acetone with 4-nitrobenzaldehyde, two different hybrid secondary amine-functionalized mesoporous materials displayed enhanced catalytic performance in comparison to primary amine-functionalized materials. The possible reason is that the presence of organic functional groups with larger steric hindrance led to the enhanced catalytic performance of basic amino groups.

Keywords Mesopore; Basic catalyst; Steric hindrance

(Ed. : V, I)