

苯官能化 MCM-41 的合成、表征、磺酰化及与二胺的反应

聂春发^{1,2} 索继栓^{*,1}

(¹ 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)

(² 解放军第一医院, 兰州 730000)

以三乙氧基硅基苯((C₂H₅O)₃Si-Ph, ((triethoxysilyl)benzene, TESB)以及正硅酸乙酯(TEOS)的混合液为硅源,以溴代十六烷基吡啶(CPBr)为模板剂,在 HCl 介质中合成了苯官能化的有机-无机杂化介孔分子筛 MCM-41。对合成的分子筛用 FT-IR、PXRD、TEM、N₂ 吸附-脱附等手段进行了表征。结果表明,合成的苯官能化的有机-无机杂化介孔分子筛具有良好的介孔孔道结构。用三甲基氯硅烷对分子筛表面的 Si-OH 进行了封端处理,用氯磺酸对合成的苯官能化的有机-无机杂化介孔分子筛进行了磺酰化,并与各种二胺进行了反应。

关键词: 介孔分子筛 MCM-41 苯官能化 有机-无机杂化 原位磺酰化
分类号: O611.4 O613.72

介孔分子筛 MCM-41 自 1992 年被成功合成以来^[1],因其具有六方有序排列的孔道结构,并且孔道的大小可以在 2~10 nm 之间调节而受到了广泛的关注和研究^[2-5]。其中很多是有关 MCM-41 的表面改性的。一般的改性方法是用硅烷偶联剂与分子筛表面 Si-OH 反应从而使有机基团枝接在分子筛的表面^[6-10]。但如此枝接上去的有机物在分子筛的表面分布不太均匀,另外,有机物负载的量受到分子筛表面 Si-OH 的数量和硅烷偶联剂空间位阻等因素的影响而不可能很大。因此,近年来直接用硅烷偶联剂和正硅酸乙酯(TEOS)混合共水解合成有机-无机杂化介孔分子筛越来越受到关注和青睐^[11-14]。Burkitt 等合成了苯官能化的杂化 MCM-41^[11];巩雁军等则进一步用浓硫酸将杂化分子筛中的苯基磺酸化,将其当作固体酸用于催化反应^[15]。氨基在有机合成中是一种非常实用的官能团,将氨基杂合进分子筛的报道有很多^[13,16,17]。但无论接枝还是杂化能杂合进分子筛的有机基团的种类是有限的,因为带各种官能团的硅烷偶联剂的种类是有限的。如果能在杂化分子筛中先引进反应性强的有机官能团,再进一步与其他的有机物反应,则能极大地拓宽分子筛负载有机物的种类。通过此方法还能扩展介孔分子筛的功能和应用范围,如固载了氨基或巯基的介孔分子筛,可应

用于环保领域;另外,用此方法还能将手性引入介孔分子筛,使其能应用于不对称催化合成领域。本文用溴代十六烷基吡啶(CPBr)作模板剂,以三乙氧基硅基苯((Triethoxysilyl)benzene, (C₂H₅O)₃Si-Ph, TESB)与 TEOS 的混合液作硅源,在酸性条件下合成了苯官能化的有机-无机杂化介孔分子筛 MCM-41,对合成的杂化分子筛进行了 FT-IR、PXRD 和 N₂ 吸附-脱附等手段的表征,用氯磺酸对分子筛中的苯基进行了磺酰化,并进一步与各种二胺进行了反应。杂化分子筛上的苯磺酰氯能和各种各样的胺反应,还能水解成苯磺酸,因而具有很强的灵活性。

1 实验部分

1.1 三乙氧基硅基苯的合成

在 500 mL 的三口瓶中加入 2.8 g 镁屑、104 mL 的 TEOS 和 200 mL 无水 THF,同时加入少量 I₂。体系在 Ar 保护下微微加热,同时滴加溶解在 50 mL 无水 THF 中的 15.7 g 溴苯(*n*(C₆H₅Br):*n*(Mg):*n*(TEOS)=1:1.17:5),溶液微沸时停止加热,保持微沸状态直至溴苯滴完(约 1.5 h),后加热回流 2 h。常压下蒸出 THF,冷至室温,过滤,滤液中加入 200 mL 干燥的正己烷,0 °C 环境中过夜,过滤,滤液减压蒸馏,收集 156 °C(10 mmHg)的馏分即得三乙氧基硅基

收稿日期:2003-12-16。收修改稿日期:2004-03-19。

*通讯联系人。E-mail:jssuo@ns.lzb.ac.cn; Fax: +86-931-8277787; Tel: +86-931-8275727

第一作者:聂春发,男,36岁,博士研究生;研究方向:有机-无机杂化介孔材料和多相催化等。

苯。 ^1H NMR(CDCl_3, δ): 1.23(9H), 3.86(6H), 7.39(5H); ^{13}C NMR(CDCl_3, δ): 17.85, 58.44, 127.55, 130.09, 130.76, 134.61; MS: $m/z=240$ 。

1.2 苯官能化有机-无机杂化介孔分子筛 MCM-41 的合成

苯官能化有机-无机杂化介孔分子筛 MCM-41 是用溴代十六烷基吡啶(CPBr)为模板剂,以 TESB 和 TEOS 为混合硅源,在 HCl 介质中合成的。原料投料物质的量之比为: $n(\text{TESB}):n(\text{TEOS}):n(\text{CPBr}):n(\text{HCl}):n(\text{H}_2\text{O})=0.1:0.9:0.3:6:120$ 。先将模板剂 CPBr 加入到 HCl 和 H_2O 中溶解,然后加入 TESB 和 TEOS 的混合液,在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌 24 h,过滤,得到的固体用 H_2O 洗涤数次后,用 HCl 与 EtOH 的混合液回流萃取掉模板剂,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥即得。

1.3 杂化 MCM-41 表面 Si-OH 的封端

在 100 mL 圆底烧瓶中加入约 60 mL 无水苯和适量的吡啶,加入 1.0 g 先前合成的苯官能化杂化 MCM-41 和 5 mL 三甲基氯硅烷 (Trimethyl chlorosilane, TMCS)(过量),在电磁搅拌下隔绝水加热回流,2 h 后过滤中止反应,固体产物 **1** 用无水苯洗涤,将未反应的三甲基氯硅烷洗净, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 (Scheme 1)。

1.4 原位磺酰化

在 100 mL 圆底烧瓶中加入约 40 mL 的氯仿,加入经过表面封端的杂化 MCM-41 1.0 g (含苯 1.69 mmol),体系用冰水浴冷却,氯磺酸 (0.2 g, 1.72 mmol) 用约 20 mL 氯仿稀释后于恒压漏斗中滴加,保持冰水浴冷却,反应 4 h 后,过滤,固体产物 **2** 用氯仿洗涤,将残留的氯磺酸洗净, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥。

1.5 与二胺的反应

在 100 mL 圆底烧瓶中加入约 40 mL 的无水苯,加入适量磺酰化后的杂化 MCM-41,再加入过量二胺,在常温下搅拌约 6 h,过滤,固体产物 **3** 用无水乙醇洗涤数次, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥。

1.6 固体样品的表征

杂化 MCM-41 及后续的样品用 FT-IR、XRD、 N_2

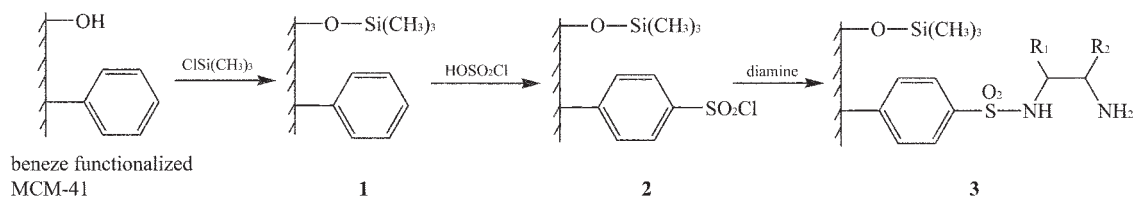
吸附-脱吸附等手段进行了表征。FT-IR 在 IFS 120HR (Bruker) 红外光谱仪上完成 (KBr 压片法); XRD 在 D/MAX-2400 (Rigaku) 衍射仪上以 $\text{CuK}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.154\text{ nm}$) 为辐射源进行,扫描速率为 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。 N_2 吸附-脱吸附等温线在 Micromeritics ASAP2010 快速表面/孔结构分析仪上测得,样品在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 及 $1.5\times 10^{-4}\text{ mmHg}$ 真空度下预脱附约 8 h。 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 在 Varian Inova 400M 核磁共振仪上测定;MS 在 HP-5988 四极矩质谱仪上完成。热重分析 (Thermogravimetric analysis, TGA) 在 DuPont 1090 热重分析仪上完成。

2 结果与讨论

2.1 苯官能化杂化有机-无机介孔分子筛 MCM-41 的表征结果

对合成的苯官能化杂化有机-无机介孔分子筛用 FT-IR、PXRD 和 N_2 吸附-脱附等手段进行了表征。图 1 是其 FT-IR 图谱,图中 3078 cm^{-1} , 3057 cm^{-1} 处的峰是苯环骨架上 C-H 的伸缩振动峰; 2982 cm^{-1} , 2929 cm^{-1} 处的峰是未完全缩合的 $\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$ 的 C-H 的伸缩振动峰; 1596 cm^{-1} , 1493 cm^{-1} 处的峰是苯环骨架的 C=C 键的伸缩振动吸收峰; 1432 cm^{-1} 是苯环与硅的 Si-C 键的伸缩振动峰; 1083 cm^{-1} 是 Si-O-Si 的伸缩振动峰; 741 cm^{-1} , 699 cm^{-1} 则是单取代苯上 C-H 键的弯曲振动吸收峰。FT-IR 图谱显示苯基已经被结合进了分子筛之中,特别是 1432 cm^{-1} 处的 Si-C 键的伸缩振动峰更是苯基杂合进了硅基分子筛的特征之一^[18]。

图 2 是模板剂被萃取后的苯官能化的杂化 MCM-41 的 TGA 曲线。样品在空气中从室温加热到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。从中可以看到,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,约有 5.5% 的失重,这是吸附在材料中的 H_2O 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 挥发造成的。在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内基本上没有失重,说明杂合进分子筛的有机物能耐受较高的温度,并且模板剂被萃取得很干净,因为分子筛中模板剂的分解温度一般在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 之间^[19]。在



Scheme 1

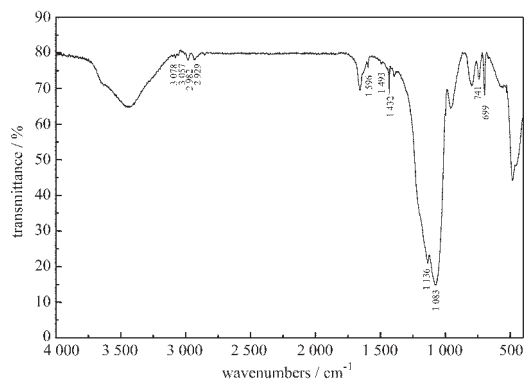


图 1 苯官能化有机-无机杂化 MCM-41 的 FT-IR 谱图

Fig.1 FT-IR spectra of benzene functionalized organic-inorganic hybrid MCM-41

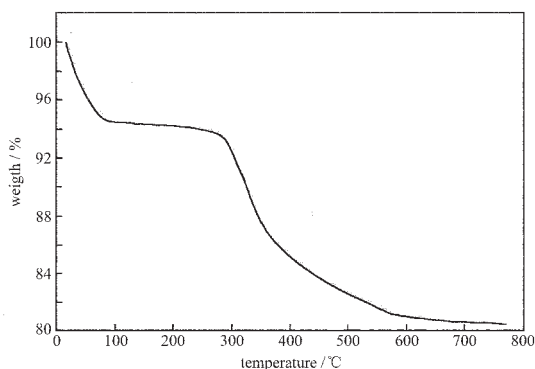


图 2 苯官能化有机-无机杂化 MCM-41 的 TGA 图

Fig.2 TGA curve of benzene functionalized organic-inorganic hybrid MCM-41

280 ℃到 600 ℃之间约 13%的失重是由于杂化分子筛中有机物的分解和燃烧造成的。

图 3 是苯官能化杂化有机-无机介孔分子筛模板剂被萃取之后的 XRD 图谱。从图中可以清楚的看出:(100)晶面的衍射峰强而尖锐,并且(110)晶面和(200)晶面的衍射峰也清晰可见,说明苯官能化杂化有机-无机介孔分子筛 MCM-41 具有良好的介孔结构,其 d_{100} 值为 3.59 nm。

图 4 是合成的苯官能化杂化有机-无机介孔分子筛的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线图。图中的等温线在 P/P_0 约 0.2~0.3 之间有一个明显的突跃,这是介孔结构存在的标志之一,是因为 N_2 在介孔中发生毛细管凝聚现象而产生的。从图中的小图中可以看到孔径的分布范围比较狭窄,显示分子筛主要由大量均一孔径的介孔构成。分析结果显示,合成的苯官能化杂化有机-无机介孔分子筛的 BET 表面积为 $1374 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,总孔容为 $0.74 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,孔径为

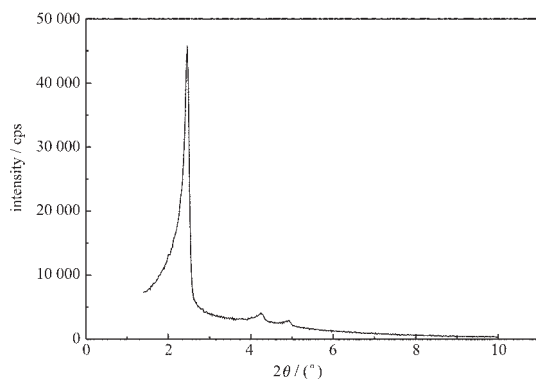
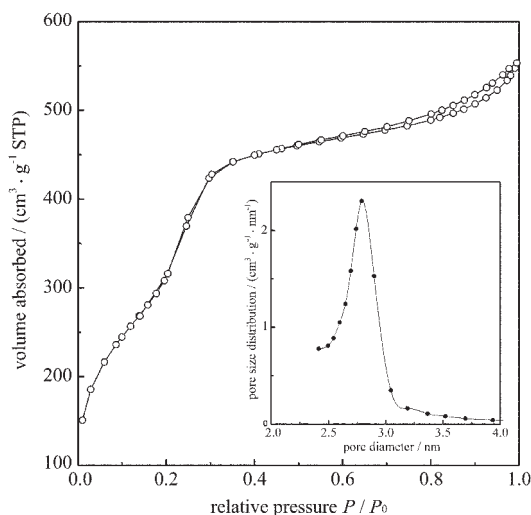


图 3 苯官能化有机-无机杂化 MCM-41 的 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of benzene functionalized organic-inorganic hybrid MCM-41

图 4 苯官能化有机-无机杂化 MCM-41 的 N_2 吸附-脱附等温线Fig.4 N_2 adsorption/desorption isotherm of benzene functionalized organic-inorganic hybrid MCM-41

2.8 nm。

元素分析结果显示:合成的苯官能化杂化有机-无机介孔分子筛中含 C 为 12.14%,如果按 TESB 上三个乙氧基被完全水解计算,则每克固体样品中含苯为 $1.69 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.2 杂化 MCM-41 表面 Si-OH 的封端情况

合成的苯官能化杂化有机-无机介孔分子筛的表面分布着大量的 Si-OH, 这些 Si-OH 在苯的磺酰化过程中会与氯磺酸反应, 因此要预先用三甲基氯硅烷等硅烷偶联剂进行封端处理。图 5 是合成的苯官能化杂化有机-无机介孔分子筛用三甲基氯硅烷对分子筛表面 Si-OH 进行封端前后的 FT-IR 图谱, 其中 A 是封端前的图谱,B 是封端后的图谱。可以

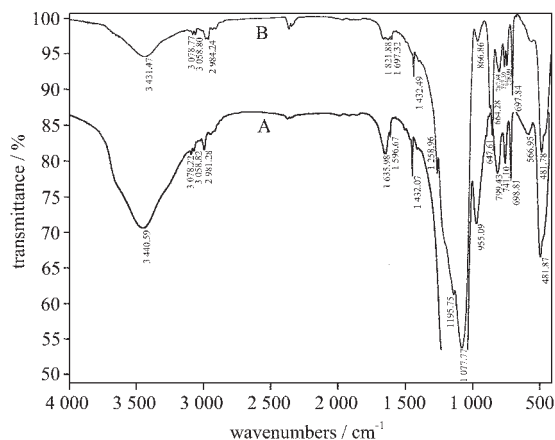


图5 苯官能化有机-无机杂化 MCM-41 与 TMCS 反应前 (A) 后 (B) 的 FT-IR 谱图

Fig.5 FT-IR spectra of benzene functionalized organic-inorganic hybrid MCM-41 before (A) and after (B) reaction with TMCS

看出:封端后 3440 cm^{-1} 和 955 cm^{-1} 处 Si-OH 的振动峰强度明显减弱,这是因为大部分的 Si-OH 都与三甲基氯硅烷发生了反应;封端后在 1257 cm^{-1} 处出现了 Si-CH₃ 上的 C-H 振动的吸收峰;封端前后, 3078 cm^{-1} , 3059 cm^{-1} , 1597 cm^{-1} , 740 cm^{-1} , 698 cm^{-1} 处苯环的特征吸收峰依然存在, 1432 cm^{-1} 处的苯环与硅相连的 Si-C 键的伸缩振动吸收峰也依然存在,说明在封端前后苯基依然完整的杂合于杂化分子筛之中,封端反应对苯基没有影响^[18]。

2.3 杂化分子筛上苯基的磺酰化

用氯磺酸对苯进行磺酰化是个比较容易进行的反应,为了控制磺酰化进行的程度,通常反应要在冰水浴中进行。氯磺酸是一种强酸,有机-无机杂化的分子筛暴露在强酸的环境中,会发生 Si-C 键的断裂。为此,我们用氯仿稀释氯磺酸,让反应在相对温和的条件下进行,在实现分子筛上苯基磺酰化的同时也比较好地避免了有机-无机杂化分子筛中 Si-C 键的断裂。图 6 是磺酰化前后的苯官能化有机-无机杂化介孔分子筛 MCM-41 的 FT-IR 图谱,其中 A 是磺酰化前的图谱,B 是磺酰化后的图谱。B 与 A 相比,分别在 1287 cm^{-1} , 614 cm^{-1} , 576 cm^{-1} 处新出现了几个吸收峰。 1287 cm^{-1} 处吸收峰是 S=O 键的振动吸收峰;而 614 cm^{-1} 和 576 cm^{-1} 处则是磺酰化后新出现的出处不明的两个吸收峰^[20]。它们的出现是分子筛中苯基磺酰化成功的证明。 3079 cm^{-1} , 1597 cm^{-1} , 740 cm^{-1} , 700 cm^{-1} 等苯环的特征吸收峰在 A

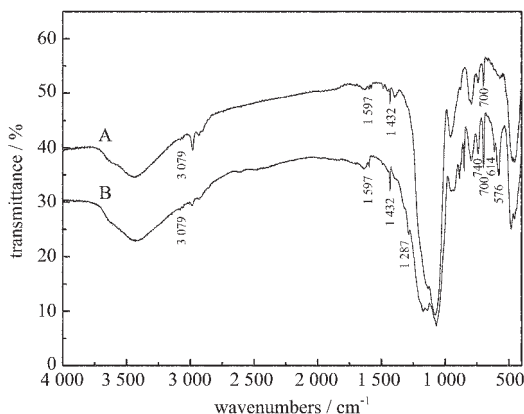


图6 苯官能化有机-无机杂化 MCM-41 磺酰化前 (A) 后 (B) 的 FT-IR 谱图

Fig.6 FT-IR spectra of benzene functionalized organic-inorganic hybrid MCM-41 before (A) and after (B) sulfonylation

和 B 两图谱中都出现, 1432 cm^{-1} 的苯基和硅之间 Si-C 键的振动吸收峰也同时在这两图谱中存在,说明合成的苯官能化杂化有机-无机介孔分子筛中的苯基在磺酰化过程中依然保存完好,没有在酸性的反应环境中受到破坏^[18]。

2.4 与二胺的反应

磺酰化后的苯官能化杂化有机-无机介孔分子筛分别与乙二胺、(1R,2R)-1,2-环己二胺和(1R,2R)-1,2-二苯基乙二胺等几种二胺进行了反应。反应容易进行,通常只需用苯做溶剂在常温下搅拌 2~4 h 即可,因为反应温度低,所以也无需用 N₂ 或 Ar 保

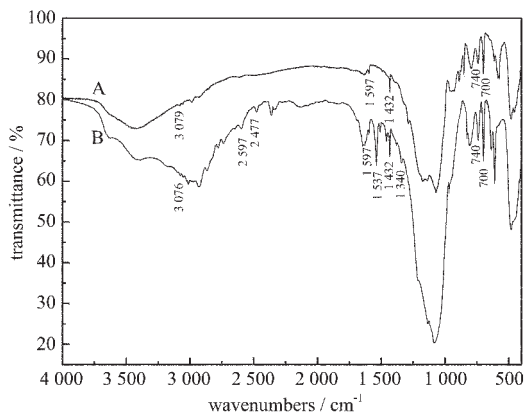


图7 磺酰化的有机-无机杂化 MCM-41 与乙二胺反应前 (A) 后 (B) 的 FT-IR 谱图

Fig.7 FT-IR spectra of sulfonylation benzene functionalized organic-inorganic hybrid MCM-41 before (A) and after (B) reaction with ethylenediamine

护。图7是磺酰化后的杂化分子筛与乙二胺反应前后的FT-IR图谱,其中A是反应前的图谱,B是反应后的图谱。从中可以看出:与乙二胺反应后 $3\,076\text{ cm}^{-1}$, $1\,597\text{ cm}^{-1}$, 740 cm^{-1} , 700 cm^{-1} 处的苯环的特征吸收峰和 $1\,432\text{ cm}^{-1}$ 处苯环与硅连接的Si-C键的伸缩振动吸收峰依然存在;B图中 $1\,537\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可归属为 -NH_2 的N-H弯曲振动吸收峰; $1\,340\text{ cm}^{-1}$ 是C-N键的伸缩振动吸收峰; $2\,597\text{ cm}^{-1}$, $2\,477\text{ cm}^{-1}$ 等处的吸收峰应是 -NH_2 的倍频^[20]。由于反应物二胺的量大大过量,因此得到的主要以单酰化产物为主。

3 结 论

以TESB和TEOS为混合硅源,以CPBr为模板剂,在酸性介质中合成了苯官能化的有机-无机杂化介孔分子筛MCM-41。FT-IR、PXRD和 N_2 吸附-脱附等表征结果表明合成的杂化分子筛中苯基被杂合进了分子筛,且伸展于分子筛的表面和孔道中,同时合成的杂化分子筛具有良好的介孔结构,孔径分布范围狭窄。在用三甲基氯硅烷对分子筛表面的Si-OH进行封端之后,用氯磺酸对分子筛中的苯基成功进行了磺酰化,磺酰化之后,又与乙二胺、(1*R*,2*R*)-1,2-环己二胺和(1*R*,2*R*)-1,2-二苯基乙二胺等进行了反应,成功地将各种二胺固载在了介孔分子筛上。用上述方法可以将各种胺固载在分子筛上,具有很大的灵活性,克服了用硅烷偶联剂将有机物固载在分子筛上因硅烷偶联剂的种类有限而能固载的有机物也受到限制的缺陷,拓宽了有机物固载的范围,并且反应条件相对温和,因此有一定的应用价值。我们用此方法将手性二胺固载在了介孔分子筛上,并与过渡金属Ru配位制成了固载化的不对称反应催化剂,相关的研究将另文报道。

参 考 文 献

[1] Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S. *Nature*, **1992**,**359**,710.

[2] Chuah G. K., Hu X., Zhan P., Jaenicke S. *J. Molecular, Catal. A. Chemical*, **2002**,**181**,25.

[3] Galarneau A., Di Renzo F., Fajula F., Molo L., Fubini B., Ottaviani M. F. *J. Coll. Interf. Sci.*, **1998**,**201**,105.

[4] Galarneau A., Lerner D., Ottaviani M. F., Di Renzo F., Fajula F. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**,**135**,6.

[5] CHAI Jin-Ling(柴金岭), ZHANG Gao-Yong(张高勇), LI Gan-Zuo(李干佐), ZHANG Yue(张越) *Huaxue Shijie (Chemistry World)*, **2002**,**11**,604.

[6] Liu C. J., Li S. G., Pang W. Q., Che C. M. *Chem. Commun.*, **1997**,65.

[7] Burch R., Cruise N., Gleeson D., Tsang S. C. *Chem. Commun.*, **1996**,951.

[8] Kim S. W., Bae S. J., Hyeon T., Kim B. M. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2001**,**44-45**,523.

[9] Abramson S., Bellocq N., Lasperas M. *Topics in Catalysts*, **2000**,**13**,339.

[10] Clarke R. J., Shannon I. *Chem. Commun.*, **2001**,1936.

[11] Burkitt S. L., Sims S. D., Mann S. *Chem. Commun.*, **1996**,1367.

[12] Lim M. H., Blanford C. F., Stein A. *Chem. Mater.*, **1998**,**10**,467.

[13] Fowler C. E., Burkett S. L., Mann S. *Chem. Commun.*, **1997**,1769.

[14] Ritcher R., Mercier L. *Chem. Commun.*, **1998**,1775.

[15] GONG Yan-Jun(巩雁军), LI Ying(李英), WANG Shu-Guo(王树国), WU Dong(吴东), SUN Yu-Han(孙予罕) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2002**,**21**,1916.

[16] JIA Xue-Ping(贾雪平), YANG Chun(杨春) *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2002**,**60**,1596.

[17] Burleigh M. C., Markowitz M. A., Spector M. S., Gaber B. P. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**,4760.

[18] Carrado K. A., Xu L., Csencsits R., Muntean J. V. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**,3766.

[19] Zhu H., Jones D. J., Zajac J., Dutartre R., Rhomari M., Roziere J. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**,4886.

[20] LU Yong-Quan(卢涌泉), DENG Zhen-Hua(邓振华) *Practical Infrared Spectra Assignment(实用红外光谱解析)*, Beijing: Electric Industry Press, **1989**.

Benzene Functionalized MCM-41: Synthesis, Characterization, Sulfonation and Reactions with Diamines

NIE Chun-Fa^{1,2} SUO Ji-Shuan^{*,1}

(¹State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

(²The First Hospital of PLA, Lanzhou 730030)

Benzene functionalized organic-inorganic hybrid mesoporous molecular sieve of MCM-41 type was synthesized by co-condensation of (triethoxysilyl)benzene (TESB) and tetraethoxysilane (TEOS) using cetyl pyridine bromide (CPBr) as template. The products were characterized by means of FT-IR, Powder XRD and N₂ adsorption/desorption isotherm. The prepared organosilica was with hexagonal structure and mesoporous pore size of 2.8 nm. The terminal Si-OH on organosilica surface was capped by trimethyl chlorosilane before sulfonation to benzene groups stretching out of the organosilica surface. Diamines were anchored to organosilica by reaction with sulfonated benzene groups in organosilica.

Keywords: mesoporous molecular sieve MCM-41 benzene functionalized
organic-inorganic hybrid *in-situ* sulfonation