

酰胺基改性的介孔 MCM-41 锚定 Cu(II) 杂化材料的合成和表征

胡军成, 曹勇, 杨平, 邓景发, 范康年

(复旦大学 化学系, 上海 200433)

摘要: 利用介孔分子筛 MCM-41 内孔壁表面的硅羟基, 成功地将酰胺基团嫁接到介孔材料的孔壁上, 并通过该官能团与铜离子形成配位键, 合成了 Cu(II) 复合物修饰的 MCM-41 新材料. 通过 XRD、BET、SEM-EDX、ICP 和 TG 等手段对该杂化材料进行了表征. 结果表明, 修饰过的 MCM-41 的有序度降低, 比表面积和孔容都有所下降; 而铜离子均匀分布在有机-无机杂化材料中.

关键词: 有机-无机杂化材料; 酰胺基; 介孔材料

中图分类号: O 641.12 文献标识码: A

自 1992 年 Mobil 公司的合成 MCM-41 以来^[1], 人们采用不同的模板剂或不同的反应条件相继合成了 MCM-48、FSM-16、MSU-X (X=1-4)、HMS、SBA-1、SBA-2 和 SBA-15 等硅基介孔材料; 这些材料因其拥有极大的比表面、规整的孔结构和在纳米范围内可调变的孔径, 在催化、吸附、分离、纳米器件和传感等方面有较大的应用前景, 而日益受到人们的关注. 但是, 与传统的分子筛相比, 这些介孔材料也有很多不足之处, 如: 孔壁较薄、水热稳定性较差和反应活性较低等. 最近几年人们一直在努力克服介孔材料的局限性, 其中对硅基质介孔材料的物理和化学性质进行改进的有效方法除了在介孔材料的骨架中引入金属离子如合成 Ti-MCM-41 等, 或在其孔道中负载金属化合物外, 用有机官能团来修饰介孔材料制备有机-无机杂化材料来改善其骨架和孔道性质也是人们研究的热点^[2-4].

由于介孔分子筛 MCM-41 具有高的比表面积、均匀的孔径分布, 且反应物、产物分子在其孔道内较小的扩散阻力而为该类分子筛在液相选择氧化中提供了广阔的应用前景. MCM-41 表面有许多端羟基, 这些端羟基可用来固定活性基团, 处于表面修饰位置的活性基团暴露在外表面, 活性点得以充分利用, 因而赋予介孔分子筛新的催化活性. 本文的工作就是利用 MCM-41 表面的硅羟基, 先用 $(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 来修饰 MCM-41 表面, 然后通过“酰基化”反应生成酰胺基, 最后引入 CuCl_2 , 使 Cu^{2+} 和酰胺基中的氮、氧原子形成配位键来将 CuCl_2 锚定在无机介孔材料上, 这样可实现 CuCl_2 复合物均相催化剂的多相化, 使其兼具均相催化剂的高活性、高选择性及多相催化剂易分离等优点.

1 实验部分

1.1 MCM-41 的制备

根据文献[5], 按一定比例充分混合十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 去离子水和氨水, 然后在剧烈搅拌下加入正硅酸乙酯(TEOS), 继续搅拌 24 h, 将产物抽滤, 洗涤, 烘干即得 MCM-41 原粉, 将所得原粉以 $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 5 h 除掉有机物即得 MCM-41.

1.2 Cu(II) 复合物修饰的 MCM-41 的制备

* 收稿日期: 2001-01-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29873010)和上海市科技发展基金资助项目(0112NM076)

作者简介: 胡军成(1974-), 男, 博士研究生; 通讯联系人范康年教授, 博士生导师.

将 10 g 预处理后的 MCM-41 加入 100 mL 新蒸过的甲苯中, 搅拌均匀, 然后加入 40 mL (EtO)₃Si(CH₂)₃NHCH₂CH₂NH₂ (简称 aapts) 和 50 mL 无水乙醇的混合物, 连续搅拌, 加热到 120 °C 回流 12 h; 抽滤, 用无水乙醇多次洗涤后置于真空干燥箱内抽真空烘干, 将产物(3)记作 MCM-aap. 将上述产物加入 100 mL 乙醇中, 再加入过量的甲酸甲酯, 搅拌混合均匀后回流 10 h; 抽滤, 用无水乙醇多次洗涤后置于真空干燥箱内抽真空烘干, 将产物(4)记作 MCM-aap-2HCO. MCM-aap-2HCO 加入 100 mL 乙醇中, 再加入 CuCl₂ 回流 10 h, 抽滤, 用无水乙醇多次洗涤后烘干即得目标产物(5), 记作 MCM-aap-2HCO-CuCl₂.

1.3 材料的表征

XRD 测试在德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线粉末衍射线上进行, X 光采用 Cu K α 射线($\lambda=1.5418$ Å), 管电压为 40 kV, 管电流为 20 mA; 样品的 Brunauer-Emmett-Teller(BET)比表面、孔容和孔分布在 Micromeritics TriStar 分析仪上测量得到, 吸附质为氮气, 吸附温度 77 K; 用 Atom Scan16 电感耦合等离子体发射光谱仪测定(美 TJA 公司生产)催化剂中铜含量; 碳、氮、氢的含量用德国 Vario EL 元素仪测定; 热重分析采用 Perkin Elmer TGA-7 热重分析仪分析, 载气为空气, 流速为 80 mL·min⁻¹, 升温速率 10 °C·min⁻¹; SEM 和 EDX 在 XL 30 Philips 型扫描电子显微镜上完成.

2 结果与讨论

2.1 材料合成过程及表征结果分析

在 MCM-41 上嫁接官能团及与氯化铜配合的合成过程分三步进行, 首先以 aapts 为前驱体通过 Si—O—Si 成键, 使—(CH₂)₃NHCH₂CH₂NH₂ 基团修饰孔内壁, 然后和甲酸甲酯反应使醛基嫁接在氨基上生成酰胺基, 接着 CuCl₂ 进入孔道与酰胺基配位, 从而将 CuCl₂ 锚定在孔道中.

图 1 是样品在 1°~10° 之间的 X 射线衍射图, 2 θ 在 4.4° 与 5.5° 处衍射峰的存在表明未经修饰的 MCM-41 有较高的有序度, 酰胺基团嫁接以后, MCM-aap-2HCO-CuCl₂ 的(100)衍射峰强度显著降低, 且 4.4° 与 5.5° 处衍射峰消失, 表明 MCM-aap-2HCO-CuCl₂ 的有序度有所下降, 但仍保持着长程有序的孔道结构.

图 2(见第 322 页)是氮气吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布曲线. 图 2(a)中的吸附曲线归属于 Langmuir IV 型, 是典型的规整介孔材料的吸附类型. 各样品的 BET 比面积、孔容及最可几孔径的详细数据总结列入表 1, 由表中结果可知有机基团嫁接到孔壁上后, 导致介孔材料的比表面积和孔容都有所下降, 随着 CuCl₂ 的引入比表面进一步下降.

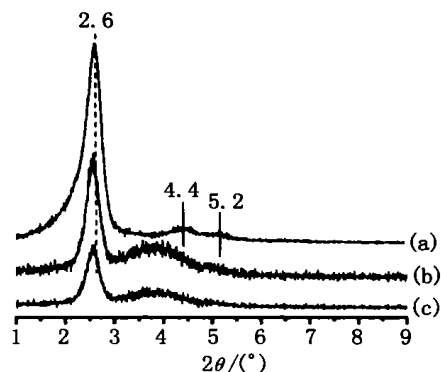


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of MCM-41 and

MCM-aap-2HCO-CuCl₂

(a) MCM-41; (b) MCM-aap-2HCO;

(c) MCM-aap-2HCO-CuCl₂

表 1 MCM-41 及锚定 Cu(II) 样品的物理参数

Tab. 1 Physical data for MCM-41 and the samples anchored with Cu(II) complex

样品	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{PL}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	D_{PL}/nm	$x(Cu)/x(Si)$ (EDX)
MCM-41	916	0.67	3.01	—
MCM-aap-HCO	812	0.39	1.92	—
MCM-aap-HCO-Cu(II)	670	0.33	1.90	1:11

图 3(见第 322 页)是 MCM-aap-2HCO-CuCl₂ 样品的 TG 曲线, 从样品在空气氛围中的热失重情况来看, 失重分为两个阶段: 第 1 阶段为低温段, 在 25~100 °C 之间, 是由于样品上物理吸附的水受热脱附所引起的, 经历了一段平台后, 第 2 阶段 200~650 °C, 这部分失重是 MCM-41 上嫁接的有机基团在高温区完

全氧化燃烧所致. 这两个阶段的失重率分别为 2.6% 与 12.5%; 总失重率为 15.1%, 与元素分析氮含量为 $w(\text{N})=2.13\%$, 碳含量为 $w(\text{C})=7.17\%$, 氢含量为 $w(\text{H})=2.06\%$ 相吻合, 且 N、C 和 H 的含量与嫁接上去的有机官能团组成一致. 上述热重分析结果很清晰地表明该过渡金属离子表面修饰的杂化介孔材料可在 200 °C 以下的温度范围内作为催化材料或选择性分离材料等功能材料使用.

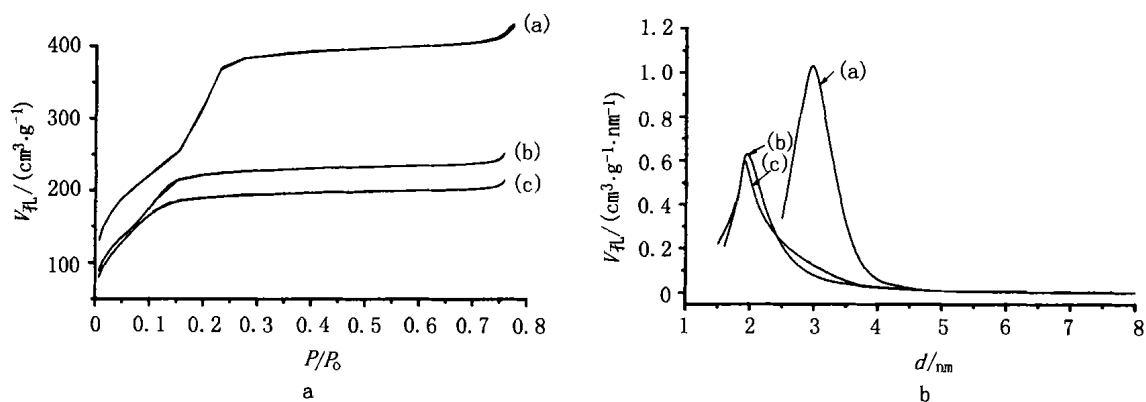


图 2 氮气吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布曲线

Fig. 2 N_2 adsorption/desorption isotherms at 77 K of samples a and pore diameter distributions calculated from the desorption branch by BJH method b

(a) MCM-41; (b) MCM-aap-2HCO; (c) MCM-aap-2HCO-CuCl₂

a. 氮气吸附-脱附等温线; b. BJH 孔径分布曲线

图 4a 是扫描电镜所观察到的催化剂的形貌图, 嫁接后的催化剂基本上保持和原来的 MCM-41 的外形一致, 直径约为 1 μm 的球状物; b 是随机取 10 个点所得到的 EDX 分析的结果, 表明 MCM-41 表面硅原子和铜原子的摩尔比约为 11:1, 并且活性铜组分均匀地高度分散在该杂化材料中, 经 Cu 原子吸收光谱测定 Cu 的含量为 $w(\text{Cu})=6.84\%$.

近年来, 杂化介孔材料已经被人们认为是一种潜在的优良多相催化剂, 可广泛用在酸催化、碱催化、氧化、还原、手性催化和聚合化等反应中^[6-10]. 与有机高分子材料相比, 介孔氧化硅基杂化材料具有在有机溶剂中使用不会溶胀或溶解等优点. 活性中心的多相化可大大地提高整个催化过程的效率, 因为固体催化剂在液相反应中通过简单的过滤即可将其分离出来, 均相催化剂则要采用萃取或蒸馏才能达到分离的效果. 由于过渡金属离子以较强的配合作用锚定在杂化材料表面, 因此这种催化剂可再生和循环使用; 另外, 由于该类催化剂活性组分固定在中孔内, 它还有可能提供大小或形状选择性催化. CuCl₂ 是目前工业上广泛用来合成碳酸二甲酯的催化剂, 最近有关论文^[11] 报道了含氮或氧原子的有机配体对 CuCl₂ 的活性有促进作用, 本文所合成的介孔杂化材料成功地实现了酰胺基配合的 CuCl₂ 复合物的固载化, 酰胺基对铜表面电荷的修饰作用有望使该材料在催化甲醇氧化羰基化合成碳酸二甲酯等反应中表现出优越于传统材料的催化效能.

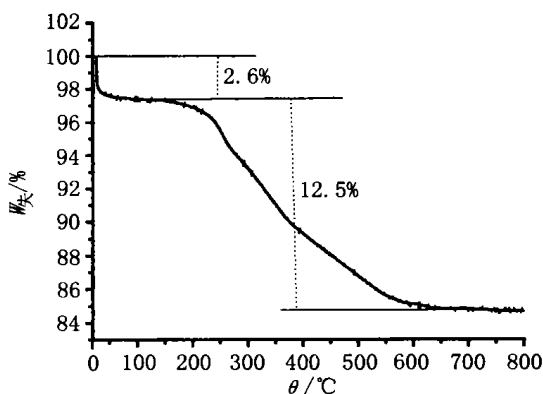


图 3 MCM-aap-2HCO-CuCl₂ 样品的热重分析曲线

Fig. 3 Thermogravimetry analysis curve of MCM-aap-2HCO-CuCl₂

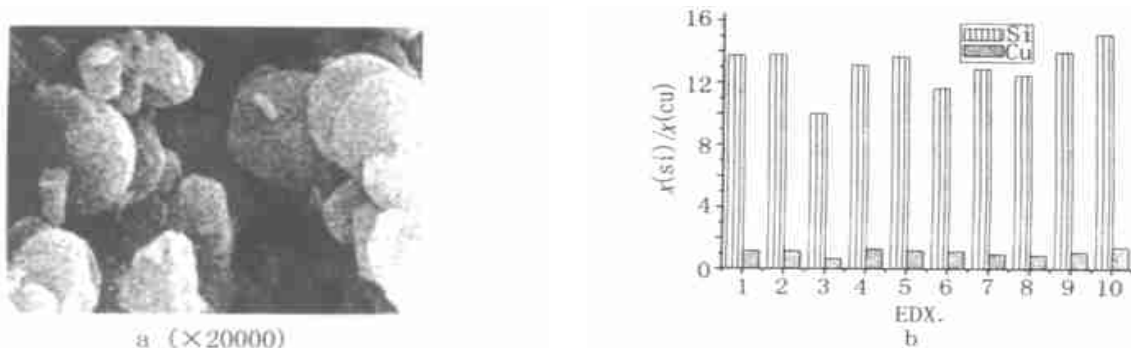


图4 扫描电镜所观察到的 MCM-aap-2HCO-CuCl₂ 外图 a 和随机取 10 个点所作的 EDX 分析的结果 b

Fig. 4 SEM image of CM-aap-2HCO-CuCl₂(a) and Batch results of the EDX analysis (b)

a MCM-aap-2HCO-CuCl₂; b 随机取 10 个点所做的 EDX 分析的结果

参考文献:

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al.* Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. *Nature*, 1992, **359**: 710-712.
- [2] Guan S, Inagaki S, Ohsuna T, *et al.* Cubic hybrid organic-inorganic mesoporous crystal with a decaoctahedral shape[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, **122**: 5660-5661.
- [3] Stein A, Melade B, Schrodner R. Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates-Nanosopic reactors coming of age[J]. *Adv Mater*, 2000, **19**: 1403-1419.
- [4] Bae S J, Kim S W, Hyeon T, *et al.* New chiral heterogeneous catalysts based on mesoporous silica: Asymmetric diethylzinc addition to benzaldehyde[J]. *Chem Commun*, 2000: 31-32.
- [5] Grun M, Unger K K, Matsumoto A, *et al.* Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: Control of porosity and morphology[J]. *Micro Mexo Mater*, 1999, **27**: 207-216.
- [6] Bossaert W D, De Vos D E, Van Rhijin W M, *et al.* Mesoporous sulfonic acids as selective heterogeneous catalysts for the synthesis of monoglycerides[J]. *J Catal*, 1999, **182**: 156-164.
- [7] Subba R Y V, De Vos D E, Jacobs P A. 1, 5, 7-triazabicyclo[4. 4. 0] dec-5-ene immobilized in MCM-41: A strongly basic porous catalyst[J]. *Angew Chem Int Engl*, 1997, **36**: 2661-2664.
- [8] Liu C J, Li S G, Pang W Q, *et al.* Ruthenium porphyrin encapsulated in modified mesoporous molecular sieve MCM-41 for alkene oxidation[J]. *Chem Commun*, 1997: 65-66.
- [9] Shyn S G, Cheng S W, Tzou D L. Immobilization of Rh(PPh₃)₃ Cl on phosphinated MCM-41 for catalytic hydrogenation of olefins[J]. *Chem Commun*, 1999: 2337-2338.
- [10] Tudor J, O'Hare D. Stereospecific propene polymerisation catalysis using an organometallic modified mesoporous silicate[J]. *Chem Commun*, 1997: 603-604.
- [11] Raab V, Merz M, Sundermeyer J. Ligand effects in the copper catalyzed aerobic oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate (DMC) [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2001, **175**: 51-63.

Synthesis and Characterization of A Novel Amide Ligand Immobilized Cu(II) Mesoporous Silica

HU Jun-cheng, CAO Yong, YANG Ping, DENG Jing-fa, FAN Kang-nian

(*Department of chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

Abstract By using the silica-hydroxyl group on the surface of inner hole wall of mesoporous sieve MCM-41, the amide group has been successfully grafted to the hole wall of the mesoporous material. Through the formation of a ligand bond between this functional group and copper ion, a Cu(II) complex modified MCM-41 material has been synthesized. Combined techniques of nitrogen adsorption-desorption isotherms, scan electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDX), powder X-ray diffraction (XRD), thermalgravimetric (TG), element analysis and ICP were used to characterize the samples. The results show that the ordering of the modified MCM-41 decreases, its surface area and pore volume decreases as well, but copper ions distribute uniformly in the organic-inorganic hybrid material.

Keywords: organic-inorganic hybrid material; amide; mesoporous material

~~~~~  
(上接第 319 页)

# Synthesis of Glutaraldehyde by Selective Oxidation of Cyclopentene with Aqueous solution of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Catalyzed by Peroxy-niobic Acid Catalyst

CHEN Hao, DENG Jing-fa, JIANG An-ren, DAI Wei-lin, FAN Kang-nian

**Abstract:** Novel peroxy-niobic acid catalyst was prepared with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as the precursor. In a system with alcohol as solvent and aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidizer, the catalyst peroxy-niobic acid can catalyze cyclopentene to prepare glutaraldehyde with high efficiency. Under optimal reaction condition, the conversion of cyclopentene is up to 100% and the yield of glutaraldehyde is up to 72%.

**Keywords:** peroxy-niobic acid; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Cyclopentene; Glutaraldehyde