

## 共聚法和嫁接法制备二茂铁杂化介孔材料及其催化性能

张铁明, 高鹏飞, 高春光, 杨恒权, 赵永祥

山西大学化学化工学院精细化学品教育部工程研究中心, 山西太原 030006

**摘要:** 以桥联硅氧烷 1,1'-双[(2-三乙氧基硅基)乙基]二茂铁 (BTEF) 和正硅酸乙酯为前驱体, 以十六烷基三甲基溴化铵为结构导向剂, 采用共聚法制备了二茂铁功能化的周期介孔有机硅烷材料 (PMO-Fc). 同时以 BTEF 为修饰剂, 以甲苯为分散剂, 采用嫁接法制备了 Fc-MCM-41 杂化介孔材料. 采用 N<sub>2</sub> 物理吸附、X 射线衍射、透射电镜和红外光谱等手段对材料进行了表征, 评价了其催化苯羟化反应活性. 结果表明, PMO-Fc 具有有序的二维六方形孔道结构, 较大的比表面积和孔体积, 在苯羟化反应中表现出比 Fc-MCM-41 更高的催化活性, 苯酚的选择性和收率分别为 65.3% 和 20.2%.

**关键词:** 嫁接; 共聚; 二茂铁; 桥联硅氧烷; 介孔材料; 杂化; 苯; 羟化; 苯酚

中图分类号: O643

文献标识码: A

## Ferrocene-Containing Hybrid Mesoporous Materials Prepared by Co-condensation and Grafting Methods and Their Catalytic Properties

ZHANG Tieming, GAO Pengfei, GAO Chunguang, YANG Hengquan, ZHAO Yongxiang\*

Engineering Research Center of Ministry of Education for Fine Chemicals, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, Shanxi, China

**Abstract:** A new Ferrocene (Fc)-containing periodic mesoporous organosilica (PMO-Fc) was synthesized directly through co-condensation of 1,1'-bis[2-(triethoxysilyl)ethyl]ferrocene and tetraethyl orthosilicate using supramolecular templates of cetyltrimethylammonium bromide as structure directing agents. A hybrid material, Fc-MCM-41, was also prepared by covalently anchoring ferrocene onto the mesoporous silica material MCM-41 using toluene as the dispersant. The prepared materials were characterized by nitrogen adsorption, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy. The results showed that PMO-Fc had an ordered two-dimensional hexagonal mesostructure, higher BET surface area and pore volume. In the hydroxylation of benzene to phenol, PMO-Fc was highly active with 65.3% of phenol selectivity and 20.2% of phenol yield.

**Key words:** grafting; co-condensation; ferrocene; bridged siloxane; mesoporous material; hybrid; benzene; hydroxylation; phenol

1999年, Inagaki<sup>[1]</sup>和 Ozin<sup>[2,3]</sup> 研究组同时报道了一类新型的多孔材料——周期介孔有机硅烷材料 (PMOs), 为介孔分子筛的制备开辟了一个新的方向. 与有机基团嫁接杂化材料相比, PMOs 中有机官能团键合于氧化硅网络骨架中, 且在骨架中均匀分布. PMOs 材料是以桥联硅氧烷为前驱体, 表面活性剂为结构导向剂, 在酸性或碱性条件下经水解、缩聚反应而制得. 制备 PMOs 材料的前驱体由有机桥联基团和两个或两个以上的 SiX<sub>3</sub> (X 一般为烷氧基团) 组成, 真正在分子水平上将有机和无机组分结合在一起.

由于有机基团进入了氧化硅骨架中, 因此不同的有机基团赋予材料不同的性质. 目前, 合成的 PMOs 材料中有机基团主要是一些具有刚性结构的烃类 (如亚乙基<sup>[4]</sup>和乙烯基<sup>[5]</sup>)、芳香烃类 (苯<sup>[6]</sup>和联苯<sup>[7]</sup>) 和一些杂环类基团<sup>[8-12]</sup>, 但含有金属有机基团的 PMOs 材料的报道较少.

二茂铁 (Fc) 是一种典型的金属有机化合物, 不仅具有良好的光、电和磁等性能, 还具有氧化还原可逆性、疏水性和易被有机官能团衍生等特性, 因而广泛应用于催化、传感器和生物等领域. 目前尚未见以

收稿日期: 2009-12-06.

联系人: 赵永祥. Tel: (0351)7011587; Fax: (0351)7011688; E-mail: yxzhao@sxu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20573071); 山西省自然科学基金 (20041017).

二茂铁衍生的桥联硅氧烷为前驱体制备 PMOs 材料的报道. Cerveau 等<sup>[13]</sup>以 1,1'-双(三甲氧基硅基)二茂铁为前驱体制备的杂化胶体材料是无定形、无孔和较小比表面积的材料.

本文以 1,1'-双[(2-三乙氧基硅基)乙基]二茂铁 (BTEF)<sup>[14]</sup>为前驱体,十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为结构导向剂,在碱性条件下与正硅酸乙酯 (TEOS) 共聚制备二茂铁功能化的 PMO-Fc 杂化材料,并以 BTEF 为修饰剂,采用嫁接法制备了 Fc-MCM-41 材料. 考察了两种材料结构和织构性质及其在苯羟化制苯酚反应中的催化性能.

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

#### 1.1.1 共聚法制备 PMO-Fc

将 CTAB (0.44 g)、水 (30 g)、乙醇 (3 g) 和浓氨水 (26%, 5 g) 在 30 °C 搅拌制得均匀、透明的溶液; 然后在剧烈搅拌下慢慢滴加由 BTEF (0.283 g), TEOS (1.872 g) 和乙醇 (1.5 g) 配制的均匀混合液, 得到大量浅黄色沉淀. 滴加完后在 30 °C 继续搅拌 24 h, 再在 60 °C 老化 72 h, 过滤, 所得沉淀用蒸馏水洗至中性, 干燥后得浅黄色粉末. 将浅黄色粉末用无水乙醇-盐酸溶液 (质量比 200:1) 萃取除去表面活性剂, 最后在 100 °C 真空干燥, 即得二茂铁功能化材料, 记为 PMO-Fc.

#### 1.1.2 嫁接法制备 Fc-MCM-41

将 2.08 g TEOS 和 1.5 g 乙醇的均匀混合物加入到 CTAB 溶液中, 在 30 °C 搅拌 24 h, 按以上步骤进行老化、萃取和干燥. 为了得到与 PMO-Fc 材料有相同二茂铁含量的嫁接材料, 采用一定质量比的 MCM-41 和 BTEF 进行嫁接. 具体步骤如下: 将制备好的 MCM-41 (3 g) 置于 250 ml 圆底烧瓶中, 120 °C 真空处理 5 h; 冷却到室温后通入氮气, 再加入 150 ml 甲苯, 剧烈搅拌 30 min 后, 滴加 3 g BTEF-50 ml 甲苯混合液; 然后在搅拌下回流 24 h, 过滤, 洗涤固体, 再在索氏提取装置中回流 24 h, 最后真空干燥, 即制得嫁接材料, 记为 Fc-MCM-41.

### 1.2 样品的表征

样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附实验在 Micromeritics ASAP 2020 型自动吸附仪上进行, 用 BET 法计算比表面积, BJH 法计算孔分布. 样品的物相在 Rigaku

D/max 2500 型 X 射线粉末衍射 (XRD) 仪上测定, Cu K<sub>α</sub> 辐射 (40 kV, 40 mA). 样品的红外光谱 (FT-IR) 在 Bruker Tensor 27 型 FT-IR 光谱仪上测定. 样品的形貌在 JEOL JEM-2000EX 型透射电镜 (TEM) 上观察. Fe 含量在 Vario EL 型电感耦合等离子体-原子发射光谱 (ICP-AES) 分析仪上测定. 热重 (TG) 分析采用 Netzsch STA449 C 型 TG/DSC 分析仪在 N<sub>2</sub> 气氛下进行测定.

### 1.3 催化性能评价

苯羟基化反应按文献<sup>[15,16]</sup>的方法进行. 在 100 ml 锥形瓶中依次加入 50 ml 硫酸溶液 (0.025 mol/L)、一定量催化剂 (含 0.64 mmol 二茂铁)、25.5 mmol 苯和 8.5 mmol 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) 后密封, 室温搅拌 5 h. 产物由装有 C18 色谱柱的 PR-2010 型液相色谱仪分析, 外标法定量. 流动相为甲醇-水 (体积比为 6:4), 采用紫外检测器 (波长 254 nm).

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的表征结果

#### 2.1.1 样品的吸附性能

图 1 为 PMO-Fc 和 Fc-MCM-41 样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布曲线. 可以看出, 样品的等温线均为典型介孔特征的 IV 型曲线, 在  $p/p_0 = 0.12 \sim 0.24$  范围内有一明显的突跃, 且吸附-脱附曲线重叠, 表明样品具有均一的介孔.

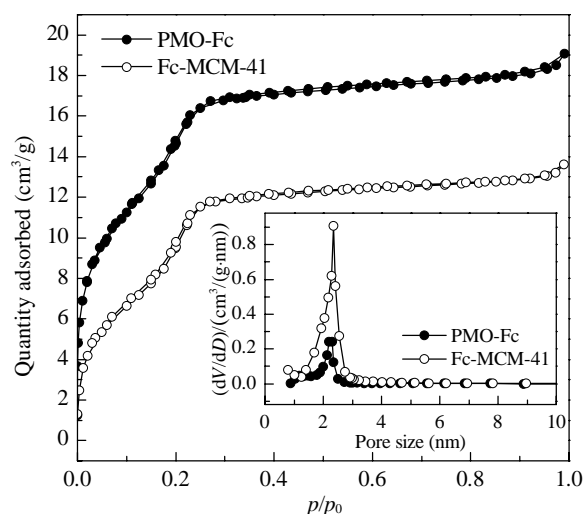


图 1 样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布曲线  
Fig. 1. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and BJH pore size distribution of periodic mesoporous organosilica-Ferrocene (PMO-Fc) and Ferrocene-MCM-41 (Fc-MCM-41).

表 1 为样品的结构参数. 可以看出, PMO-Fc 和 Fc-MCM-41 的平均孔径都为 2.2 nm, 但 PMO-Fc 具有较大的比表面积和较大的孔体积.

表 1 PMO-Fc 和 Fc-MCM-41 样品的结构参数

Sample	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	Pore size (nm)	Pore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
PMO-Fc	1081	2.2	0.66
Fc-MCM-41	825	2.2	0.47

### 2.1.2 样品的物相和形貌

图 2 为 PMO-Fc 和 Fc-MCM-41 样品的小角 XRD 谱. 可以看出, 以共聚法制备的 PMO-Fc 在  $2\theta = 2.42^\circ$  处出现较强的 (100) 衍射峰, 同时在  $2\theta = 4.06^\circ$  和  $4.94^\circ$  出现 (110) 和 (200) 两个较弱的衍射峰, 表明 PMO-Fc 材料具有典型的二维六方形介孔结构. 用嫁接法制备的 Fc-MCM-41 仅在  $2\theta = 2.42^\circ$  处出现具有介孔特征的衍射峰, 没有出现 (110) 和 (200) 的衍射峰, 表明样品的有序性较差.

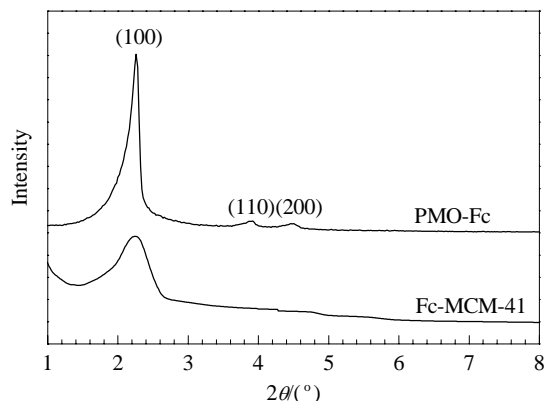


图 2 PMO-Fc 和 Fc-MCM-41 样品的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of PMO-Fc and Fc-MCM-41 samples.

图 3(a) 和 (b) 分别为平行和垂直于 PMO-Fc 样品介孔孔道方向的 TEM 照片. 由图可进一步证实这种有序的六方孔道结构的存在. 在 Fc-MCM-41 样品上观察到较不规则的孔道 (见图 3(c) 和 (d)), 这与 XRD 结果也一致.

### 2.1.3 FT-IR 谱和元素分析结果

图 4 为 Fc, PMO-Fc 和 Fc-MCM-41 样品的 FT-IR 谱. 可以看出, PMO-Fc 和 Fc-MCM-41 样品在  $2930$  和  $2850 \text{ cm}^{-1}$  处出现连接 Fc 和 Si 基间  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  中 C-H 键的伸缩振动峰. 参照 Fc 的 FT-IR 谱可知, 两样品在  $3090$  和  $1405 \text{ cm}^{-1}$  处分别出现 Fc 基团中 C-H

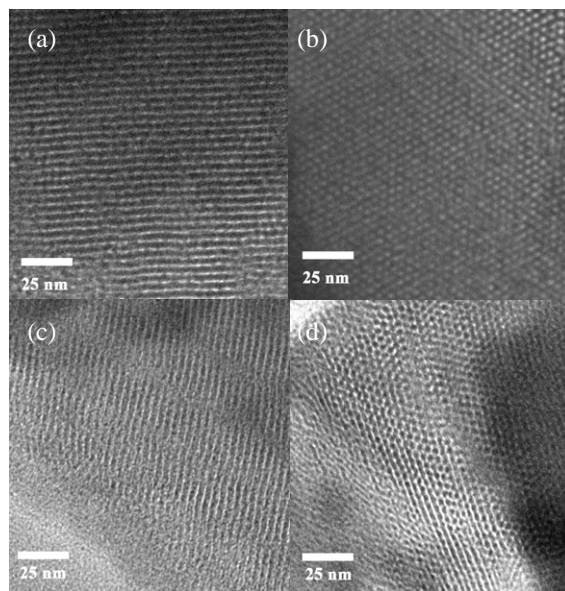


图 3 PMO-Fc 和 Fc-MCM-41 样品的 TEM 照片

Fig. 3. TEM images of the PMO-Fc (a, b) and Fc-MCM-41 (c, d) samples.

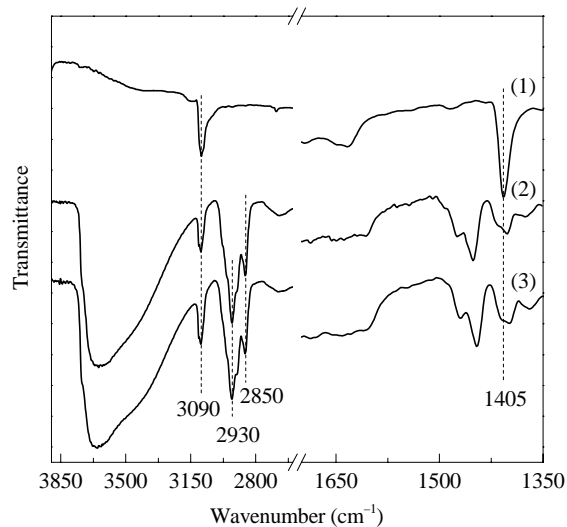


图 4 Fc, PMO-Fc 和 Fc-MCM-41 样品的 FT-IR 谱

Fig. 4. FT-IR spectra of Fc (1), PMO-Fc (2), and Fc-MCM-41 (3) samples.

和 C=C 键的伸缩振动峰, 表明样品中存在二茂铁.

元素结果表明, 共聚法合成的杂化材料中 Fe 含量为 3.53%, 而以嫁接法制备的杂化材料中铁的含量为 3.48%. 这说明两种材料中含有 Fc 基团且含量基本相同.

### 2.1.4 样品的 TG 结果

在 PMO-Fc 中, Fc 分布于样品骨架和孔道中, 而在 Fc-MCM-41 中, Fc 则主要分布于样品表面. Fc 的分布不同导致样品的疏水性能不同. 参照文献[17]

采用 TG 对材料的疏水性进行了考察. 先将 PMO-Fc 和 Fc-MCM-41 在 100 °C 真空干燥 5 h, 然后在含有饱和水蒸气的干燥器中放置一周, 通过测定样品的吸附量来考察样品的疏水性.

图 5 为 PMO-Fc 和 Fc-MCM-41 样品的 TG 曲线. 样品在 120 °C 以下的失重为表面物理吸附水的脱除. PMO-Fc 在 120 °C 前失重 9.80%, 而 Fc-MCM-41 仅失重 2.95%. 由此可见, Fc-MCM-41 疏水性高于 PMO-Fc.

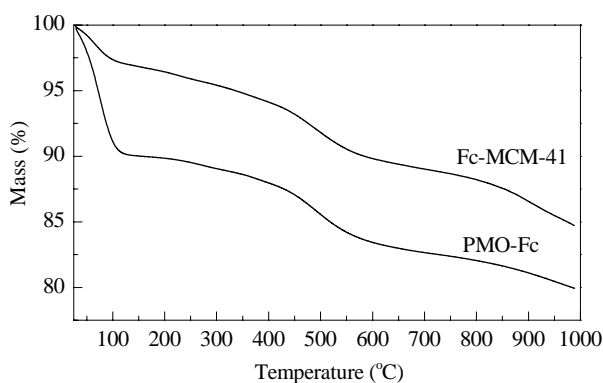


图 5 PMO-Fc 和 Fc-MCM-41 样品的 TG 曲线

Fig. 5. TG curves of PMO-Fc and Fc-MCM-41 samples.

综上所述, PMO-Fc 与 Fc-MCM-41 材料具有相同的 Fc 含量, 但前者具有有序六方形孔道介孔, 比表面积和孔体积较大, 而后的孔道有序性较差, 比表面积和孔体积较小, 疏水性较强.

## 2.2 样品的催化性能

表 2 是 Fc, PMO-Fc 和 Fc-MCM-41 样品对苯羟化反应的催化性能. 当不加催化剂或以 MCM-41 为催化剂时, 没有苯酚生成. 而以 PMO-Fc 为催化剂时, 苯酚选择性和收率分别为 65.3% 和 20.2%, 与相同条件下以 Fc 为均相催化剂时的反应结果相近. 以 Fc-MCM-41 为催化剂时, 苯酚选择性和收率分别为 58.7% 和 15.7%. 可见, PMO-Fc 具有较高的苯酚选择性和收率. 这可能是由于 PMO-Fc 具有较大的比表

表 2 不同催化剂的催化性能

Table 2 Benzene hydroxylation over different catalysts

Catalyst	Phenol selectivity (%)	Phenol yield <sup>a</sup> (%)
Fc	65.2	20.5
PMO-Fc	65.3	20.2
Fc-MCM-41	58.7	15.7

<sup>a</sup>Based on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

面积、有序的介孔结构及适宜的疏水性能, 有利于反应物和活性中心接触, 显示出较高的催化活性.

## 3 结论

分别以共聚法和嫁接法制备了含有 Fc 的介孔杂化材料. 所制材料具有有序二维六方介孔孔道, Fc 被成功引入到材料中. 由于共聚法制备的材料具有较大的比表面积和适宜的疏水性, 因而在苯基化制苯酚反应中, 苯酚选择性和收率较高, 分别达 65.3% 和 20.2%, 而以嫁接法制备的材料为催化剂时, 其较强的疏水性使得苯酚收率较低.

## 参 考 文 献

- Inagaki S, Guan S, Fukushima Y, Ohsuna T, Terasaki O. *J Am Chem Soc*, 1999, **121**: 9611
- Asefa T, MacLachlan M J, Coombs N, Ozin G A. *Nature*, 1999, **402**: 867
- Yoshina-Ishii C, Asefa T, Coombs N, MacLachlan M J, Ozin G A. *Chem Commun*, 1999: 2539
- 杨启华, 刘健, 钟华, 王培远. 无机材料学报 (Yang Q H, Liu J, Zhong H, Wang P Y. *J Inorg Mater*), 2009, **24**: 641
- Xia Y, Mokaya R. *J Phys Chem B*, 2006, **110**: 3889
- Cho E B, Kim D, Gorka J, Jaroniec M. *J Phys Chem C*, 2009, **113**: 5111
- Morell J, Teixeira C V, Cornelius M, Rebbin V, Tiemann M, Amenitsch H, Froba M, Linden M. *Chem Mater*, 2004, **16**: 5564
- García R A, van Grieken R, Iglesias J, Morales V, Gordillo D. *Chem Mater*, 2008, **20**: 2964
- Corriu R J P, Mehdi A, Reye C, Thieuleux C. *Chem Commun*, 2002: 1382
- Olkhoviy O, Jaroniec M. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**: 60
- Alvaro M, Benitez M, Das D, Ferrer B, Garcia H. *Chem Mater*, 2004, **16**: 2222
- Jiang D M, Gao J S, Li J, Yang Q H, Li C. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, **113**: 385
- Cerveau G, Corriu R J P, Costa N. *J Non-Cryst Solids*, 1993, **163**: 226
- Zhang T M, Gao C G, Yang H Q, Zhao Y X. *J Porous Mater*, DOI: 10.1007/s10934-009-9334-z
- Li L, Shi J L, Yan J N, Zhao X G, Chen H G. *Appl Catal A*, 2004, **263**: 213
- 蒋斯扬, 孔岩, 吴丞, 徐铮, 朱海洋, 王春燕, 王军, 颜其洁. 催化学报 (Jiang S Y, Kong Y, Wu Ch, Xu Zh, Zhu H Y, Wang Ch Y, Wang J, Yan Q J. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 421
- 郭金福, 李惠云. 石油化工 (Guo J F, Li H Y. *Petrochem Technol*), 2006, **35**: 828