

环戊二烯掺杂乙烷桥联有序介孔材料的制备、表征及应用

周媛, 高鹏飞, 张铁明, 王永钊, 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: 以单硅酯(2-(环戊基-1,3-二烯基)乙基)三乙氧基硅烷(TEECp)和含有亚乙基桥键的硅酯1,2-二(三乙氧基硅基)乙烷为硅源,以三嵌段共聚物P123为模板剂,通过调节TEECp预水解时间,采用共聚法合成了环戊二烯掺杂乙烷桥联材料(Cp-PMO),并采用小角X射线衍射、N₂物理吸附、透射电镜、红外光谱和热重等技术对样品进行了表征.结果表明,环戊二烯基被成功引入到乙烷桥联材料中,所得Cp-PMO样品具有高度有序的二维六方介孔孔道,热稳定性较高;随着材料中环戊二烯含量的增加,其有序性降低,孔径、比表面积和孔体积均有所减小,孔壁逐渐增厚.在乙酸乙酯与正丁醇的酯交换反应中,Cp-PMO样品表现出较高的催化活性.当该样品中环戊二烯含量为30%时,乙酸乙酯转化率和乙酸丁酯收率分别可达19.3%和10.6%.

关键词: 共缩聚; 环戊二烯; 介孔材料; 乙酸乙酯; 丁醇; 酯交换; 乙酸丁酯

中图分类号: O643

文献标识码: A

Preparation, Characterization and Application of Cyclopentadiene-Containing Mesoporous Ethanesilica

ZHOU Yuan, GAO Pengfei, ZHANG Tieming, WANG Yongzhao, 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: By adjusting the prehydrolysis time of (2-(cyclopenta-1,3-dienyl)ethyl)triethoxysilane (TEECp), cyclopentadiene-containing mesoporous ethanesilica (Cp-PMO) was synthesized through the co-condensation of 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane (BTEE) and TEECp using triblock PEO-PPO-PEO copolymer P123 as the structure-directing agent. The prepared material samples were characterized by X-ray diffraction, N₂ adsorption-desorption, transmission electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, and thermogravimetric analysis. The results showed that cyclopentadiene was successfully incorporated into the material, which had highly ordered hexagonal mesostructure. With increasing cyclopentadiene loading, the mesostructure order, pore size, BET surface area, and pore volume of Cp-PMO decreased, while the pore wall widths increased. The Cp-PMO with 30% cyclopentadiene loading showed high activity in the transesterification of ethyl acetate and *n*-butanol to *n*-butyl acetate and its yield was 10.6%.

Key words: co-condensation; cyclopentadiene; mesoporous material; ethyl acetate; butanol; transesterification; butyl acetate

周期性介孔有机硅材料(PMOs)不仅具有较大的比表面积、高度有序的孔结构、均一可调的孔径以及较高的水热稳定性、机械稳定性和化学稳定性^[1~7];同时,材料中的有机物负载量高,分布均匀可控,化学活性位点多,因而受到广泛关注^[8].目前,PMOs材料的合成条件也由早期的碱性拓展到酸性乃至中性条件;模板剂种类也由离子型表面活性剂延伸到非离子型、中性及混合模板剂^[9,10].为了改善

酸性及中性条件合成的PMOs结构,也可在合成过程中添加NaCl和KCl等无机盐^[11,12].

通过单硅酯[RSi(OR')₃]与有机基团桥键的硅酯(R'O)₃-Si-R-Si-(OR')₃共缩聚合成的PMOs可使多种有机基团同时引入到材料的孔道和骨架中.该类材料不仅具有PMOs的优点,而且进入孔道中的有机官能团比在骨架中的更易调节和修饰^[13].目前,人们已经利用含有不同有机基团的单硅酯前驱体合成了

收稿日期: 2010-05-19.

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).

具有不同结构和性能的 PMOs. 这些单硅酯中的 R 基团主要包括苯及其衍生物, 胺及其衍生物, L-脯氨酸, 硫醇和吡啶等^[14~18]. 迄今为止, 该类材料的合成方法是将两种有机硅源同时加入到含模板剂的溶液中进行缩聚; 两种硅源水解聚合速率的差异对介孔材料形成的影响较大, 预水解可使两种硅源的水解聚合速率匹配, 从而形成高度有序的介孔材料^[19].

环戊二烯具有共轭双键和亚甲基上的活泼氢原子, 性质较为活泼, 可进行聚合、氢化、卤化、加成、氧化、缩合及还原等反应; 同时, 它还是稀土金属有机配合物很好的配体. Liu 等^[20]采用嫁接法将甲基取代的环戊二烯基团引入到 MCM-41 表面. 但与共缩聚法相比, 嫁接法引入的有机基团含量少, 分布不均匀且易造成孔道堵塞^[21]. 目前尚未见采用共缩聚法制备环戊二烯掺杂的有序介孔材料的报道.

本文以单硅酯 (2-(环戊基-1,3-二烯基) 乙基) 三乙氧基硅烷 (TEECp) 和含亚乙基桥键的硅酯 1,2-二(三乙氧基硅基) 乙烷 (BTEE) 为硅源, 以 P123 为模板剂, 采用共缩聚法合成环戊二烯掺杂乙烷桥联有序介孔材料 (Cp-PMO), 并采用小角 X 射线衍射 (XRD)、N₂ 物理吸附 (BET)、透射电镜 (TEM)、红外光谱 (FT-IR) 和热重 (TG) 等手段探讨了介孔材料中环戊二烯含量对其结构的影响, 考察了该材料在丁醇与乙酸乙酯的酯交换反应中的催化性能.

1 实验部分

1.1 Cp-PMO 的制备

将 P123 (1.2 g)、蒸馏水 (10 g)、HCl (2 mol/L, 30 g) 和 NaCl (3.5 g) 的混合物在 40 °C 搅拌至澄清透明, 然后在剧烈搅拌下滴加 TEECp, 20 min 后滴加 BTEE, 两种前驱体的量之和为 6 mmol, 体系中各物质摩尔比为 (TEECp+BTEE):P123:HCl:NaCl:H₂O = 1:0.034:10.14:10.14:356. 在 40 °C 继续搅拌 24 h 后转入水热釜中, 在 80 °C 静置 24 h, 过滤, 用蒸馏水洗涤, 室温下干燥得浅黄色粉末. 在 50 °C 将该粉末用乙醇-盐酸 (质量比 30:1) 溶液萃取表面活性剂 6 h, 过滤, 用乙醇洗涤, 室温下干燥, 重复萃取过程两次, 即得 Cp-PMO-*x* 材料. 其中 *x* 为初始溶胶混合物中 TEECp/(TEECp+BTEE) 摩尔比.

1.2 Cp-PMO 的表征

样品的物相在 Bruker D8 Advance 型 X 射线粉末

衍射仪上测定. 电压 40 kV, 电流 40 mA, Cu 靶 K_α 射线 ($\lambda = 0.154$ nm), 扫描速率 0.5°/min, 扫描范围 $2\theta = 0.8^\circ \sim 5^\circ$. 样品的 N₂ 物理吸附实验用 Micromeritics ASAP 2020 型自动吸附仪测定. 样品预先在 100 °C 真空处理 5 h, 在液氮温度下进行 N₂ 吸附测定. 用 BET 方法计算样品比表面积, 用 BJH 法计算孔径分布 (吸附分支). 样品的 TEM 照片在 Jeol JEM-2100 型透射电镜上观测. 加速电压 200 kV. 样品的 FT-IR 谱在 Bruker Tensor 27 型红外光谱仪上测定. 仪器分辨率 4 cm⁻¹, 扫描范围 4 000~400 cm⁻¹. TG 分析在 NETZSCH STA 449C 型分析仪上进行. 以 10 °C/min 升至 800 °C, 在 N₂ (50 ml/min) 下进行测定.

1.3 Cp-PMO 的评价

丁醇和乙酸乙酯的酯交换反应在常压下进行. 称取 0.5 g 催化剂, 18.12 g 丁醇和 2.2 g 乙酸乙酯加入到 50 ml 单颈圆底烧瓶中, 将烧瓶置于 80 °C 油浴中, 搅拌反应 9 h. 反应液离心后取上层清液用 GC-7900 型气相色谱 (HP-101 毛细管柱) 进行分析, 以甲苯作为内标.

2 结果与讨论

2.1 样品物化性质

2.1.1 XRD 结果

图 1 为不同 Cp-PMO-*x* 样品的 XRD 谱. 可以看出, 所有样品在 $2\theta = 0.76^\circ \sim 0.92^\circ$ 间出现较大的衍射峰. 这是典型的 2D *P6mm* 的特征衍射峰, 归属于

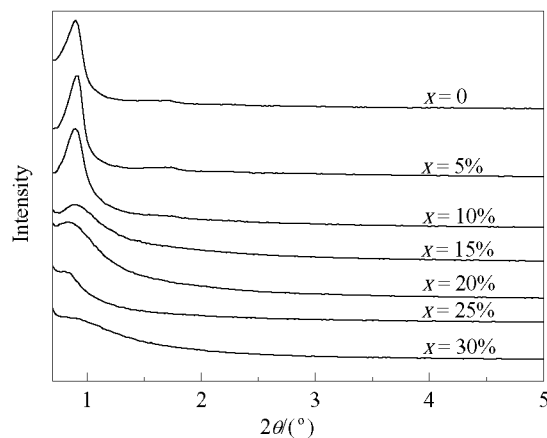


图 1 不同 Cp-PMO-*x* 样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of Cp-PMO-*x* samples. *x* = $n(\text{TEECp})/n(\text{TEECp}+\text{BTEE})$. Cp-PMO—Cyclopentadiene-containing mesoporous ethanesilica; TEECp—(2-(cyclopenta-1,3-dienyl)ethyl) triethoxysilane; BTEE—1,2-bis(triethoxysilyl)ethane.

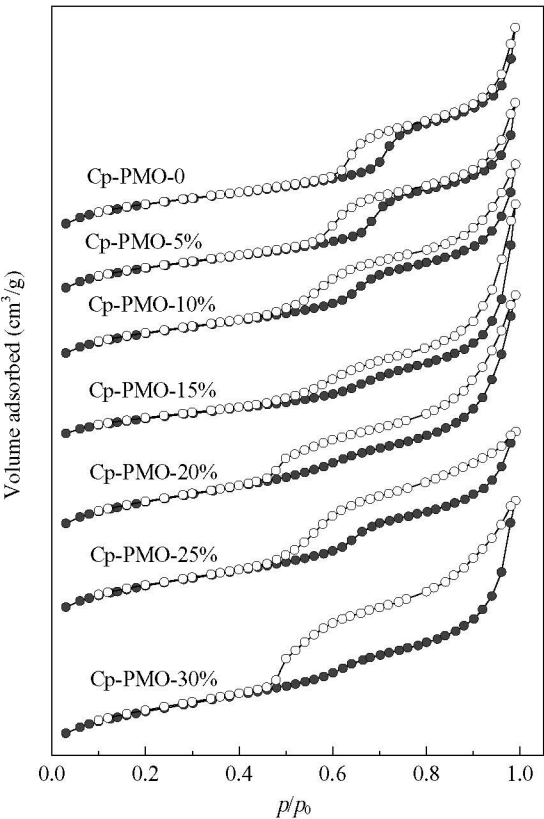


图2 不同Cp-PMO-*x*样品的N₂吸附-脱附等温线
Fig. 2. N₂ adsorption-desorption isotherms of Cp-PMO-*x* samples.

(100)晶面的衍射,说明材料均具有二维六方介孔结构^[22].随着材料中环戊二烯含量的增加,该衍射峰逐渐变宽变弱,表明环戊二烯的引入使得材料介孔的有序性降低.同时,样品衍射峰向小角度方向偏移,说明晶面间距 d_{100} 值增加,晶胞参数 a_0 增大^[23].

2.1.2 N₂物理吸附结果

图2为不同Cp-PMO-*x*样品的N₂吸附-脱附等温线.由图可见,各样品的等温线均为典型的IV型等温线,呈现出明显的H2型滞后环,表明所合成的材料具有介孔结构,且孔径分布均一.随着压力的增加,N₂吸附量不断增加.当 $p/p_0 > 0.5$ 时,由于毛细凝

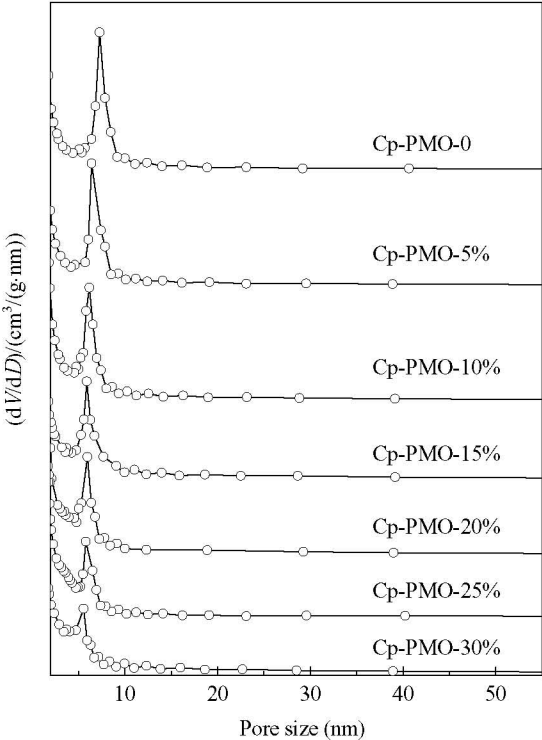


图3 不同Cp-PMO-*x*样品的孔径分布
Fig. 3. Pore size distribution of Cp-PMO-*x* samples.

聚作用,导致N₂的吸附量剧增.等温线中吸附量剧增时的相对压力 p/p_0 也较高,说明形成的介孔材料孔径较大^[25].随着样品中环戊二烯含量的增加, p/p_0 向压力小的方向移动,表明孔径变小.

图3为不同Cp-PMO-*x*样品的孔径分布.可以看出,材料的孔径分布较窄,表明样品具有高度有序的孔结构,且随着环戊二烯含量的增加,样品的孔径逐渐减小.

表1为不同Cp-PMO-*x*样品的结构参数.由表可见,所有材料均具有较大的比表面积(700~900 m²/g)和较大的孔体积(1.1~1.4 cm³/g),且随着环戊二烯含量的增加,样品孔体积、孔径和比表面积均有所减小,而孔壁变厚.可见,环戊二烯的引入对样品的介

表1 各Cp-PMO-*x*样品的结构参数
Table 1 Structure parameters of Cp-PMO-*x* samples

Sample	d_{100}/nm	a_0/nm	Pore size (nm)	Pore volume (cm ³ /g)	Wall thickness ^a (nm)	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$
Cp-PMO-0	9.59	11.07	7.8	1.370	3.27	878
Cp-PMO-5%	9.59	11.07	7.2	1.296	3.87	858
Cp-PMO-10%	9.81	11.33	6.7	1.298	4.63	817
Cp-PMO-15%	9.81	11.33	6.4	1.310	4.93	811
Cp-PMO-20%	10.77	12.44	5.8	1.291	6.64	807
Cp-PMO-25%	11.04	12.75	5.8	1.189	6.75	738
Cp-PMO-30%	11.62	13.42	5.6	1.107	7.72	707

^aWall thickness = a_0 - pore size, $a_0 = 2d_{100}/3^{1/2}$.

孔有一定影响.

2.1.3 TEM 结果

图 4 为不同 Cp-PMO-*x* 样品平行和垂直于介孔方向的 TEM 照片. 可以看出, 各样品均呈现有序的二维六方结构. 但与 Cp-PMO-10% 样品相比, Cp-PMO-20% 样品的有序性较低. 这与 XRD 及 N₂ 吸附结果一致.

2.1.4 FT-IR 结果

图 5 为不同 Cp-PMO-*x* 样品的 FT-IR 谱. 由图可见, 所有样品均在 3 400~3 600 cm⁻¹ 处有一很宽的吸收峰, 对应于样品中的 Si-OH^[24]; 位于 2 976 和 2 907 cm⁻¹ 处吸收峰分别归属于亚乙基桥键和连接 Si 基与环戊二烯基间 CH₂CH₂ 的 C-H 键的伸缩振动峰; 1 417 和 1 267 cm⁻¹ 处吸收峰归属于亚乙基桥键和连接 Si 基与环戊二烯基间 CH₂CH₂ 的 C-H 键的弯曲振动峰; 785 和 688 cm⁻¹ 处为 Si-C 的伸缩振动峰^[4]. 当环戊二烯含量较少时, 1 707 和 1 550 cm⁻¹ 处吸收峰不明显, 但随着环戊二烯含量的增加而逐渐增强. 前者可归属于环戊二烯中的 C=C 双键伸缩振动, 后者可归属于环戊二烯中共轭双键的振动. 这说明环戊二烯基被成功引入到材料中.

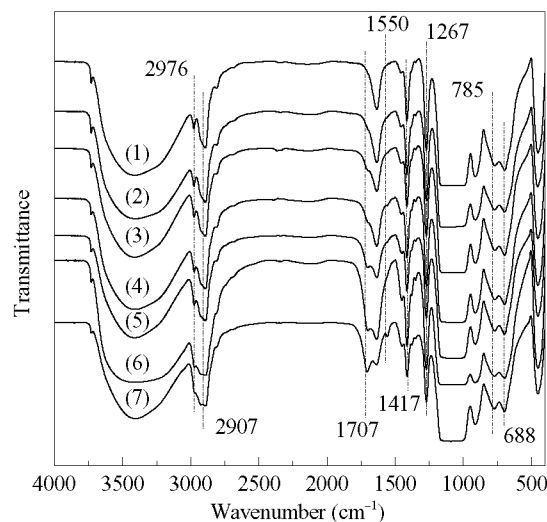


图 5 不同 Cp-PMO-*x* 样品的 FT-IR 谱

Fig. 5. FT-IR spectra of Cp-PMO-*x* samples. (1) Cp-PMO-0; (2) Cp-PMO-5%; (3) Cp-PMO-10%; (4) Cp-PMO-15%; (5) Cp-PMO-20%; (6) Cp-PMO-25%; (7) Cp-PMO-30%.

2.1.5 TG 结果

图 6 为不同 Cp-PMO-*x* 样品的 TG 曲线. 可以看出, 在 120 °C 以下所有样品的失重率均为 2%~3%. 这是材料孔道内和表面物理吸附水的脱附^[26]. 样品 Cp-PMO-0 在 250~700 °C 内的大量失重是由于材料

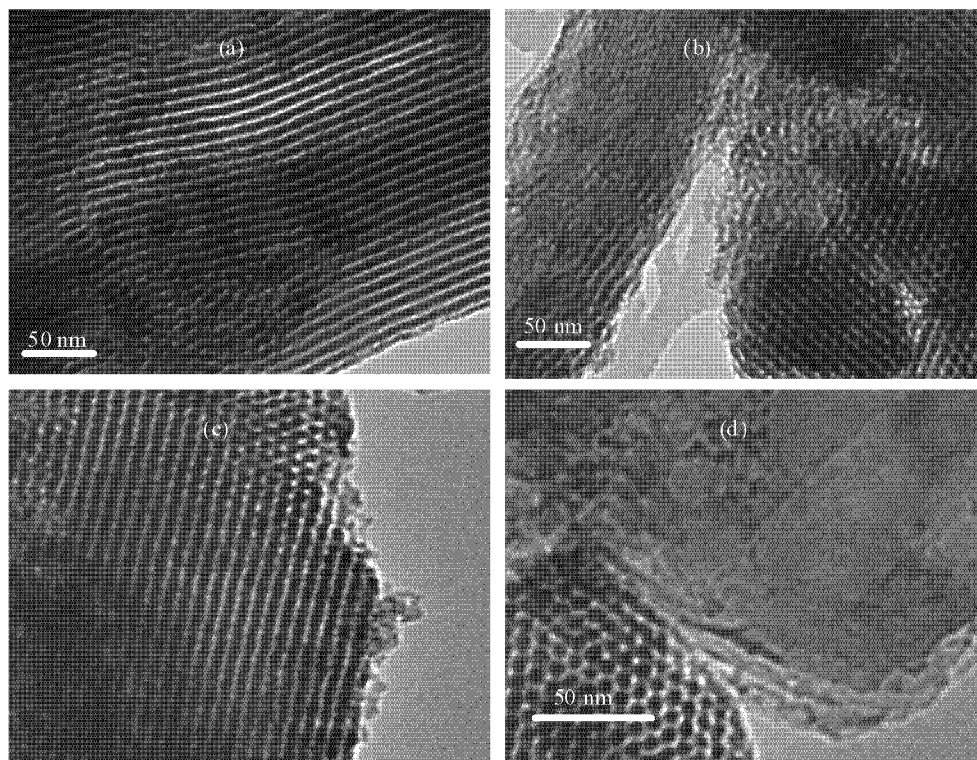


图 4 不同 Cp-PMO-*x* 样品的 TEM 照片

Fig. 4. TEM images of Cp-PMO-10% (a, b) and Cp-PMO-20% (c, d) samples.

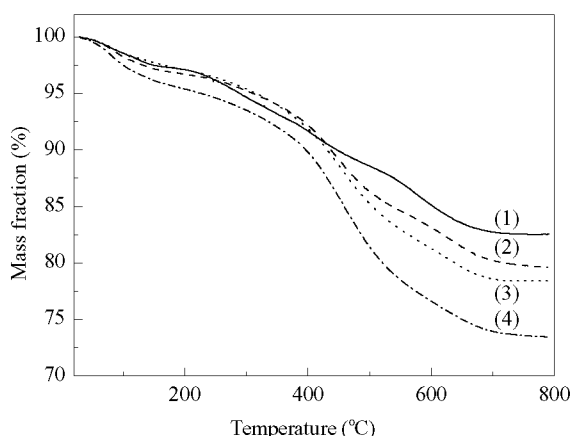
图6 不同Cp-PMO-*x*的TG曲线

Fig. 6. TG curves of different Cp-PMO-*x* samples. (1) Cp-PMO-0; (2) Cp-PMO-10%; (3) Cp-PMO-20%; (4) Cp-PMO-30%.

中亚乙基桥键的乙基官能团分解所致; 而Cp-PMO-10%, Cp-PMO-20% 和 Cp-PMO-30% 样品的第二失重峰延后至 350~700 °C, 为亚乙基桥键的乙基官能团和环戊二烯基官能团的共同分解所致. 可见, 环戊二烯基的引入增强了材料的热稳定性; 随着其引入量的增加, 材料总失重率逐渐增加 (分别为 17.4%, 20.3%, 21.7% 和 26.5%). 另外, 由 TG 曲线可估算出 Cp-PMO-10%, Cp-PMO-20% 和 Cp-PMO-30% 样品中环戊二烯实际含量分别为 11.3%, 19.4% 和 31.6%, 与理论值接近. 这说明环戊二烯基被成功引入到材料中, 与 FT-IR 结果一致.

综上所述, 通过控制 TEECp 的预水解时间, 采用共缩聚法, 在酸性条件下成功地将环戊二烯基引入到介孔材料中, 该材料具有高度有序的六方介孔孔道, 孔径均一且热稳定性较高.

2.2 催化剂上酯交换反应性能

表 2 为不同 Cp-PMO-*x* 样品上乙酸乙酯与正丁醇酯交换反应结果. 由表可见, 不加催化剂或以 Cp-PMO-0 为催化剂时, 乙酸乙酯转化率较低, 且几乎没有乙酸丁酯生成. 随着催化剂中环戊二烯含量的增多, 乙酸乙酯转化率和乙酸丁酯收率均逐渐升高 (最高分别可达 19.30% 和 10.58%), 表现出明显的催化酯交换反应活性. 以上结果表明, 样品中所含的环戊二烯为酯交换反应提供活性中心. 当环戊二烯含量较少时, 可提供的活性中心数目较少, 故乙酸丁酯收率较低; 随着环戊二烯含量的增加, 催化剂中活性中心数目也随之增加, 故乙酸丁酯收率明显提高.

表 2 不同 Cp-PMO-*x* 样品上的酯交换反应结果

Table 2 The results of the transesterification of ethyl acetate and *n*-butanol over Cp-PMO-*x* catalyst samples

Sample	$X(\text{MeCO}_2\text{Et})/\%$	$Y(\text{MeCO}_2\text{Bu})/\%$
—	2.44	0.36
Cp-PMO-0%	1.53	0.17
Cp-PMO-10%	7.08	3.91
Cp-PMO-20%	14.57	7.99
Cp-PMO-30%	19.30	10.58

Reaction conditions: MeCO_2Et 25 mmol, *n*-BuOH 2.5 mmol, catalyst 0.5 g, 80 °C, 9 h.

还可以看出, 当催化剂中不含环戊二烯时, 几乎没有乙酸丁酯生成; 当环戊二烯含量为 10% 时, 乙酸丁酯收率仅为 3.91%; 当环戊二烯含量为 20% 时, 乙酸丁酯收率增至 7.99% (收率增加了 4.08%); 当环戊二烯含量为 30% 时, 乙酸丁酯收率可达 10.58% (收率增加了 2.59%). 可见, 乙酸丁酯收率随着环戊二烯含量的增加而升高, 但收率增长率有所减小. 这可能是由于环戊二烯含量为 10% 和 20% 时, 样品具有有序的孔结构和较大的比表面积, 能够使活性组分较好地分散; 同时具有大的孔径和孔体积, 能提供足够的空间使反应物进入孔道内部与活性中心充分接触. 当环戊二烯含量高达 30% 时, 由于样品的有序性降低, 比表面积、孔径减小, 一方面使得活性组分的分散变差, 另一方面使得反应物与产物在孔道内的传质受阻, 从而造成乙酸丁酯收率增长率减小.

3 结论

通过控制 TEECp 的预水解时间采用共缩聚法成功合成了 Cp-PMO 材料. 该材料具有高度有序的二维六方形介孔孔道, 且随着环戊二烯含量的增加, 材料的孔径、比表面积和孔体积均有所减小, 孔壁增厚. 在乙酸乙酯与正丁醇的酯交换反应中, 该材料表现出明显的催化活性. 其催化性能不仅与活性中心数目有关, 也与材料的结构有关.

参 考 文 献

- 1 Asefa T, MacLachlan M J, Coombs N, Ozin G A. *Nature*, 1999, **402**: 867
- 2 Inagaki S, Guan S, Fukushima Y, Ohsuna T, Terasaki O. *J Am Chem Soc*, 1999, **121**: 9611
- 3 Melde B J, Holland B T, Blanford C F, Stein A. *Chem Mater*, 1999, **11**: 3302
- 4 Muth O, Schellbach C, Fröba M. *Chem Commun*, 2001: 2032

- 5 Lu Y F, Fan H Y, Doke N, Loy D A, Assink R A, LaVan D A, Brinker C J. *J Am Chem Soc*, 2000, **122**: 5258
- 6 Wyndham K D, O'Gara J E, Walter T H, Glose K H, Lawrence N L, Alden B A, Izzo G S, Hudalla C J, Iraneta P C. *Anal Chem*, 2003, **75**: 6781
- 7 Burleigh M C, Markowitz M A, Jayasundera S, Spector M S, Thomas C W, Gaber B P. *J Phys Chem B*, 2003, **107**: 12628
- 8 Hunks W J, Ozin G A. *J Mater Chem*, 2005, **15**: 3716
- 9 朱桂茹, 杨启华, 李灿. 色谱 (Zhu G R, Yang Q H, Li C. *Chin J Chromatogr*), 2007, **25**: 505
- 10 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
- 11 Guo W P, Park J Y, Oh M O, Jeong H W, Cho W J, Kim I, Ha C S. *Chem Mater*, 2003, **15**: 2295
- 12 Zhong H, Liu J, Wang P Y, Yang J, Yang Q H. *Microporous Mesoporous Mater*, 2009, **123**: 63
- 13 Asefa T, Kruk M, MacLachlan M J, Coombs N, Grondy H, Jaroniec M, Ozin G A. *J Am Chem Soc*, 2001, **123**: 8520
- 14 Zhu G R, Yang Q H, Jiang D M, Yang J, Zhang L, Li Y, Li C. *J Chromatogr A*, 2006, **1103**: 257
- 15 Burleigh M C, Markowitz M A, Spector M S, Gaber B P. *J Phys Chem B*, 2001, **105**: 9935
- 16 Jiang D M, Yang Q H, Yang J, Zhang L, Zhu G R, Su W G, Li C. *Chem Mater*, 2005, **17**: 6154
- 17 Gao J S, Liu J, Jiang D M, Xiao B, Yang Q H. *J Mol Catal A*, 2009, **313**: 79
- 18 Yang Q H, Liu J, Yang J, Kapoor M P, Inagaki S J, Li C. *J Catal*, 2004, **228**: 265
- 19 Tan B, Rankin S E. *J Phys Chem B*, 2006, **110**: 22353
- 20 Liu Y, Zhao G M, Liu G, Wu S J, Chen G H, Zhang W X, Sun H Y, Jia M J. *Catal Commun*, 2008, **9**: 2022
- 21 Lim M H, Stein A. *Chem Mater*, 1999, **11**: 3285
- 22 Gao P F, Zhang T M, Yang H Q, Gao C G, Zhao Y X. *Mater Lett*, 2010, **64**: 2084
- 23 沈亚丽, 李晓红, 宋丽英, 王红娜, 吴鹏. 高等学校化学学报 (Shen Y L, Li X H, Song L Y, Wang H N, Wu P. *Chem J Chin Univ*), 2009, **30**: 1375
- 24 王虹苏, 吴淑杰, 邵艳秋, 徐玲, 宋科, 徐海燕, 阚秋斌. 高等学校化学学报 (Wang H S, Wu Sh J, Shao Y Q, Xu L, Song K, Xu H Y, Kan Q B. *Chem J Chin Univ*), 2007, **28**: 1528
- 25 吴皓园, 刘湘, 陈明清, 刘士荣. 功能材料 (Wu H Y, Liu X, Chen M Q, Liu Sh R. *J Funct Mater*), 2009, **40**: 1074
- 26 刘子玉, 朱子彬, 王仁远, 朱学栋. 催化学报 (Liu Z Y, Zhu Z B, Wang R Y, Zhu X D. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 928