

有机官能团化介孔分子筛固载铑膦配合物的制备及其对己烯-1 氢甲酰化的催化性能

杨 勇, 彭庆蓉, 袁友珠

(厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室, 福建厦门 361005)

摘要: 制备了表面有机官能团化的 MCM-41 和 MCM-48 介孔分子筛以及 SiO₂ 等载体固载铑膦配合物催化剂, 考察了所制备催化剂对液相己烯-1 氢甲酰化的催化性能, 并用 X 射线衍射、BET、红外光谱和原子吸收光谱等技术对载体和催化剂的组成和结构进行了表征。结果表明, 固载铑膦配合物对烯烃氢甲酰化的催化性能与有机官能团的种类及载体的结构有关; 固载于含胺基和腈基有机官能团化介孔分子筛载体的铑膦配合物表现出较高的催化活性和稳定性。

关键词: 介孔分子筛, 二氧化硅, 有机官能团化, 膦, 铑配合物, 己烯, 氢甲酰化, 庚醛

中图分类号: O643 文献标识码: A

Preparation of Organo-Functionalized Mesoporous Zeolites Supported Phosphine-Rhodium Complex and Their Catalytic Performance for Hexene-1 Hydroformylation

YANG Yong, PENG Qingrong, YUAN Youzhu *

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Organo-functionalized mesoporous zeolites MCM-41 and MCM-48, and amorphous SiO₂ were used as supports to prepare heterogenized phosphine-rhodium complex *via* anchoring for the hydroformylation of hexene-1. The supports and the catalysts were characterized by means of XRD, BET, FT-IR and AAS. The MCM-41 and MCM-48 were functionalized with silanes containing (mono-, di-, tri-) amino-, mercapto- and nitrile-groups, respectively, without destruction of the mesoporous structure of the zeolites. The catalytic performance of the catalysts was related to the structure of organo-groups and also to the structural features of the supports. Higher catalytic activity and selectivity for *n*-C₆H₁₃CHO were obtained in the case of the catalysts using the mesoporous zeolites functionalized with amino- and nitrile-silanes as supports. No significant decrease in the catalytic performance of the phosphine-rhodium complex immobilized on the amino-functionalized mesoporous zeolites used repeatedly for 6 times was observed.

Key words: mesoporous zeolite, silica, organo-functionalization, phosphine rhodium, complex, hexene, hydroformylation, heptanal

20 世纪 60 年代末兴起的将过渡金属配合物以化学键形式锚定在固体载体上, 以制备负载型催化剂的研究, 虽取得了许多进展, 但并未从根本上解

决负载催化剂的活性和选择性不高以及活性组分在使用过程中因剥离而流失等问题。尽管如此, 开展均相催化剂多相化的基础研究, 可从分子及原子水

收稿日期: 2003-08-11. 第一作者: 杨 勇, 男, 1976 年生, 博士研究生.

联系人: 袁友珠. Tel: (0592)2184565; Fax: (0592)2183047; E-mail: yzyuan@xmu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金(20023001, 20021002)和国家重点基础研究发展规划(G2000048008)资助项目.

平上关联均相和多相催化剂的作用机理,并为设计新型催化材料提供思路和基础依据^[1]。譬如,均相配合物固载在负载金属组分的新型多相化催化剂,即为该研究领域中的新进展,已在芳烃加氢和烯烃氢甲酰化等反应中显示出优异的催化性能^[2~5]。另一方面,介孔分子筛如 M41S 系列作为一类比较新的无机氧化物载体,由于其具有较大的比表面积和较规则的孔道(1~10 nm),为固载化一些尺寸大的催化剂提供了可能。近年来,在介孔分子筛表面进行了有机官能团化,通过这些有机官能团与均相催化剂中的活性中心金属发生化学键联,从而实现固载化,这方面的研究有许多报道^[6]。介孔分子筛 MCM-41 直接负载铑膦配合物,在丙烯氢甲酰化中表现出良好的催化性能^[7,8]。本文研究了多种表面有机官能团(胺基、腈基、巯基和烷基)化 MCM-41 和 MCM-48 介孔分子筛以及 SiO₂ 等载体固载铑膦配合物的制备,并考察了它们在液相烯烃氢甲酰化中的催化性能。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

介孔分子筛 MCM-41 和 MCM-48 根据文献^[9]方法合成。表面有机官能团化介孔分子筛的制备参照文献^[10,11]方法。具体操作如下:将 1.5 g 的 MCM-41 或 MCM-48 置于 Schlenk 管中,在 473 K 下真空处理 2 h,以除去表面吸附的水分子,冷却后加入 50 ml 干燥甲苯和 2 ml 有机官能团化前驱体(包括 APTMS(3-氨丙基三甲氧基硅烷),AAPTMS(*N*-(2-氨乙基)-3-氨丙基三甲氧基硅烷),TESBN(3-氰丙基三甲氧基硅烷)和 MPTMS(3-巯丙基三甲氧基硅烷)等,均为 Aldrich 产品),剧烈搅拌并在 383 K 和氩气保护下回流 24 h,过滤,固体粉末用干燥的甲苯充分洗涤,323 K 真空干燥 12 h,即得有机官能团化载体。然后,取 1.0 g 经表面修饰的介孔分子筛加入到 100 ml 含有 0.1 g 的 HRh(CO)(PPh₃)₃ (合成方法见文献^[12])的乙醇溶液中,氩气保护下室温搅拌 16 h,过滤;固体样品置于乙醇溶液中回流 12 h,以除去未键合的 Rh 配合物,经过滤、洗涤、真空干燥,即制得催化剂。表面有机官能团化 SiO₂ 固载的铑膦配合物催化剂用类似的方法制备。

作为对比,本文还参照文献^[13]方法,利用 Ph₂SiCl₂ 试剂先与外表面羟基反应,再制备内表面

有机官能团化的载体。取 1.0 g 的 MCM-41 或 MCM-48 置于 Schlenk 管中,在 473 K 下真空处理 2 h,以除去表面吸附的水分;加入定量的 CH₂Cl₂ 和 0.03 ml 的 Ph₂SiCl₂,室温下搅拌 1 h;将混合液冷却至 193 K,逐滴加入 APTMS(或 AAPTMS),继续搅拌 1 h;慢慢恢复至室温,并在 313 K 搅拌 24 h,经过滤,固体粉末用干燥的甲苯充分洗涤,323 K 真空干燥 12 h,即得官能团化载体用以制备催化剂。

1.2 催化剂的表征

样品的 XRD 测试在 Rigaku 公司 D/max-C 型 X 射线衍射仪上进行,Cu K 靶,电压 40 kV,电流 20 mA。BET 测定在 Micromeritics 公司 TriStar 3000 型比表面积和孔隙分析仪上进行,在液氮温度下用 N₂ 吸附测定。FT-IR 测定在 Nicolet 740 型红外光谱仪上进行,仪器分辨率 4 cm⁻¹,KBr 压片。铑含量在 WFX-1E2 原子吸收光谱仪上测定,波长为 343.5 nm,光谱通带为 0.2 nm,灯电流为 2.5 mA,空气-乙炔火焰。样品经下列方法处理:50 mg 催化剂用 5 ml 王水于 363 K 下溶解 5~10 min,再加入 5 ml 的 5% HF 在 363 K 下继续溶解 5~10 min,然后用二次水定容至 25 ml。

1.3 催化剂的活性评价

催化剂活性评价在带有强磁力搅拌的高压釜(100 ml)中进行。加入定量的固载铑膦配合物催化剂、己烯-1 和甲苯后,用合成气清洗 3 次,充压至反应所需压力,升温至设定反应温度进行反应。反应结束后用冰浴降温、释压,离心分离出油相和催化剂相。用色谱分析油相组成,FID 检测器,色谱柱为 SE-30(φ0.32 mm × 0.25 μm × l 30 m)。用色谱工作站处理峰面积,转化率和选择性用修正面积归一化法计算。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的催化性能

表 1 比较了几种不同催化剂对己烯-1 氢甲酰化反应的催化性能(所有催化剂对产物醛的选择性均高于 98%)。可以看出,相对于均相催化剂 HRh(CO)(PPh₃)₃,固载化催化剂的 TOF 值均大幅度降低,产物中正构醛的选择性则因有机官能团结构不同而有差别。铑膦配合物固载于巯基官能团化载体上所表现的催化活性最低,而当铑膦配合物固载于含双胺基和腈基有机官能团化介孔分子筛表面时,则表现出较高的催化活性和正构醛选择性。

表 1 HRh(CO)(PPh₃)₃ 与固载化铑磷配合物催化剂的孔结构性质及其对己烯-1 氢甲酰化的催化性能Table 1 Properties of HRh(CO)(PPh₃)₃ and immobilized Rh-P complex catalysts and their catalytic performance for hexene-1 hydroformylation

Catalyst	w (Rh)/ %	A/ (m ² /g)	d _p / nm	V _p / (cm ³ /g)	t/ h	X(C ₆ H ₁₂)/ %	n ⁻ / i ⁻	TOF (h ⁻¹)
HRh(CO)(PPh ₃) ₃	—	—	—	—	0.5	95.0	2.0	2353
Rhr-P/ 1N-MCM-41	1.29	805	2.3	0.48	1.0	99.8	1.8	607
Rhr-P/ 2N-MCM-41	1.52	759	2.1	0.44	1.0	86.6	2.9	548
Rhr-P/ CN-MCM-41	1.20	900	2.5	0.71	1.0	95.0	1.1	678
Rhr-P/ SH-MCM-41	1.24	903	2.4	0.59	1.0	10.2	1.3	68
Rhr-P/ 1N-MCM-48	1.65	698	2.4	0.30	1.0	94.0	1.8	475
Rhr-P/ 2N-MCM-48	1.90	526	2.4	0.16	1.0	83.6	2.8	358
Rhr-P/ 1N-SiO ₂	1.48	174	4.2	0.10	1.0	84.5	2.0	476
Rhr-P/ 2N-SiO ₂	1.78	116	4.0	0.07	1.0	84.6	2.6	396

d_p — Pore diameter, V_p — Pore volume, n⁻/ i⁻ — n(*n*-C₆H₁₃CHO)/ n(*i*-C₆H₁₃CHO), Rh-P — HRh(CO)(PPh₃)₃

A (MCM-41) = 1118 m²/g, A (MCM-48) = 1076 m²/g, A (SiO₂) = 315 m²/g; d_p(MCM-41) = d_p(MCM-48) = 2.8 nm, d_p(SiO₂) = 4.4 nm;

V_p(MCM-41) = 0.96 cm³/g, V_p(MCM-48) = 0.95 cm³/g, V_p(SiO₂) = 1.8 cm³/g

1N — 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS), 2N — (3-(2-aminoethyl) aminopropyl)-trimethoxysilane (AAPTMS), CN — 4-(triethoxysilyl)-butyronitrile (TESBN), SH — 3-mercaptopypropyltrimethoxysilane (MPTMS)

Reaction conditions: V(C₆H₁₂) = 2 ml, V(PhCH₃) = 23 ml, m (cat) = 0.2 g but m (HRh(CO)(PPh₃)₃) = 12 mg, V(H₂)/ V(CO) = 1, p = 4 MPa, f = 800 r/min, T = 373 K

图 1 示出了不同载体负载的铑磷配合物催化剂对己烯-1 氢甲酰化循环使用的结果。可以看出, 未经处理的 MCM-41 负载的催化剂的初始活性较高, 但其催化活性随着循环次数的增加急剧降低; Rh-P/2N-MCM-41 和 Rh-P/2N-SiO₂ 表现出相近的催化活性和稳定性, 两种催化剂均在第 2 次使用时己烯-1 转化率降低约 22%, 此后经多次循环使用则催化活性基本保持不变。这可能是由于与介孔分子筛及硅胶载体外表面键联的部分铑配合物在反应温度

和剧烈搅拌下发生剥离溶入到有机相中, 使部分铑配合物发生流失, 导致再次使用时催化剂活性降低。Rh-P/2N-MCM-48-S 催化剂的活性虽低近 1 倍, 但表现出良好的稳定性。由图 1 (b) 结果可以推测, 该催化剂由于载体外表面的羟基已被大分子苯基硅所覆盖, 使有机胺基官能团修饰主要在分子筛孔道内进行, 从而 HRh(CO)(PPh₃)₃ 主要在分子筛孔道内与胺基官能团发生相互作用, 导致催化反应在介孔分子筛孔道内进行, 催化剂活性组分不易流失。

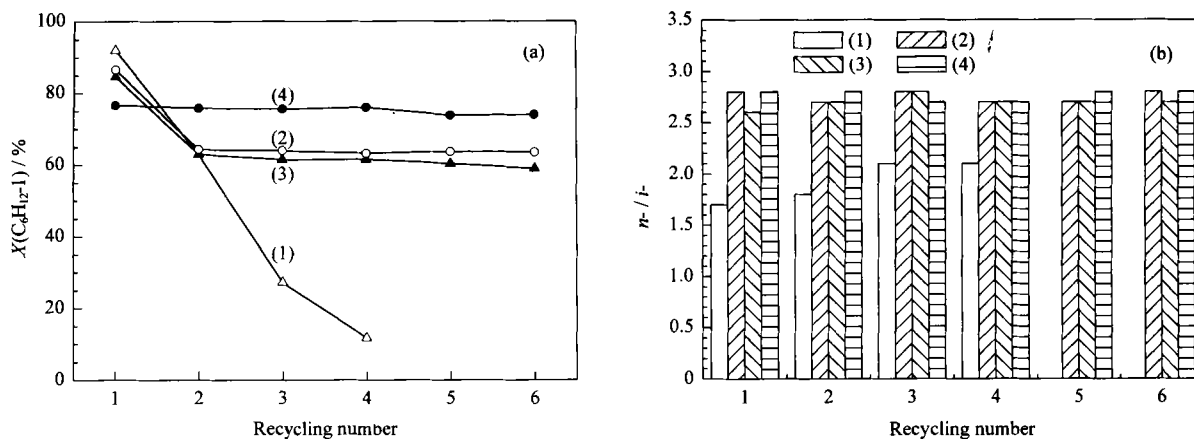


图 1 不同载体负载的铑磷配合物催化剂在己烯-1 氢甲酰化中的稳定性

Fig 1 Stability of different catalysts in hexene-1 hydroformylation

(a) Hexene-1 conversion, (b) n(*n*-C₆H₁₃CHO)/ n(*i*-C₆H₁₃CHO)

(1) 1.50 % Rh-P/ MCM-41, (2) 1.52 % Rh-P/ 2N-MCM-41, (3) 1.78 % Rh-P/ 2N-SiO₂, (4) 1.53 % Rh-P/ 2N-MCM-48-S

(The reaction conditions are the same as in Table 1, but t = 1 h for (1) ~ (3) and t = 2 h for (4);

2N-MCM-48-S — amino-functionalized MCM-48 inside)

2.2 催化剂的 XRD 结果

图 2 为不同载体及催化剂的 XRD 谱. 可以看出, 经有机胺基或膦基修饰后, MCM-41 和 MCM-48 的特征衍射峰除相对强度略有降低外, 峰位置也略向高角度方向位移. 负载 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 后, 所有样品的特征衍射峰强度进一步降低, 并继续略向高角度方向位移. 其他有机官能团化分子筛载体也表现出类似的结果. 这可能与有相当部分的有机官能团及 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 进入分子筛的孔道内部, 使孔道结构改变及孔径变小等因素有关. 由表 1 可以看出, 经有机官能团修饰和负载 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 后, 催化剂样品的比表面积和孔径均有不同程度的减小, 但孔径仍比 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 分子的理论尺寸 ($\sim 2 \text{ nm}$) 来得大. 这从一个侧面说明分子筛孔道的内外表面可能已键联有机官能团, 且借

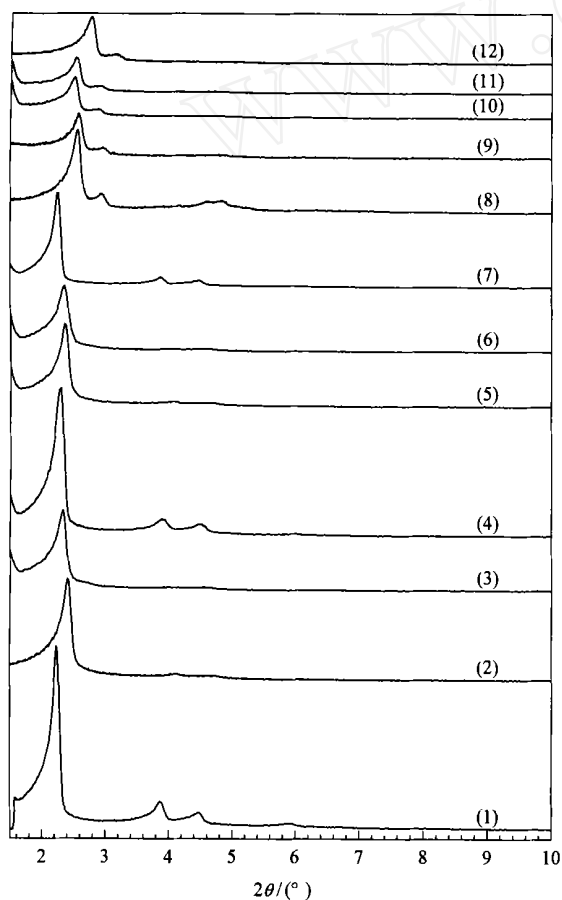


图 2 不同载体和 Rh-P 催化剂的 XRD 谱

Fig 2 XRD patterns of different supports and Rh-P catalysts

- (1) MCM-41, (2) 1N-MCM-41, (3) 2N-MCM-41,
- (4) CN-MCM-41, (5) Rh-P/1N-MCM-41,
- (6) Rh-P/2N-MCM-41, (7) Rh-P/CN-MCM-41,
- (8) MCM-48, (9) 1N-MCM-48, (10) 2N-MCM-48,
- (11) Rh-P/1N-MCM-48, (12) Rh-P/2N-MCM-48

助这些有机官能团与 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 之间的相互作用将铑膦配合物固载于分子筛孔道内.

图 3 为某些催化剂的大角度 XRD 谱. 可以看出, 介孔分子筛或硅胶载体表面经有机官能团修饰后负载 Rh-P 催化剂的 XRD 谱相对于晶态 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 发生了较明显的变化, 强度明显减弱. 这一方面是由于负载量较小所致, 另一方面可能是由于 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 与有机官能团胺基发生了相互作用, 使 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 的构型发生一定程度的畸变, 并且通过胺基与 Rh 中心的配位作用, 使 Rh-P 或/和 Rh-H 间的相互作用有所削弱或被取代所致. 此外, 比较图 3(2) 和 (3) 可以看出, 含两个胺基的载体可能与 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 会发生更强的相互作用, 从而观察不到明显的 XRD 衍射峰.

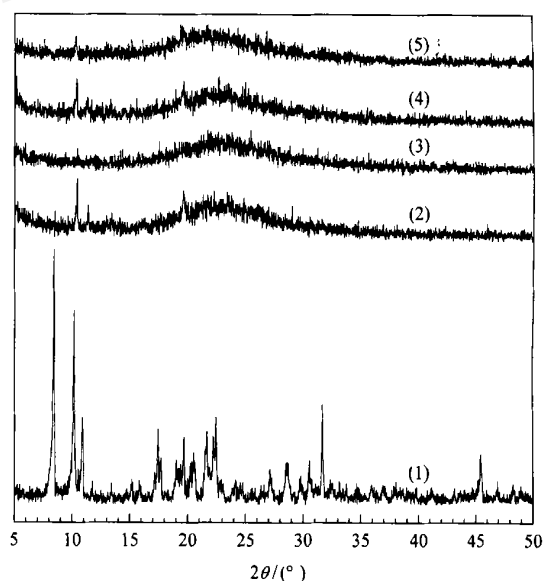


图 3 不同催化剂的 XRD 谱

Fig 3 XRD patterns of different catalysts

- (1) $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, (2) Rh-P/1N-MCM-41, (3) Rh-P/2N-MCM-41,
- (4) Rh-P/1N-MCM-48, (5) Rh-P/1N-SiO₂

2.3 催化剂的 FT-IR 结果

由样品的红外光谱(图略)可知, 经表面修饰后的 MCM-41 和 MCM-48 分子筛在 $2980 \sim 2850 \text{ cm}^{-1}$ 范围内出现 (CH_2) 吸收峰; 在 2264 cm^{-1} 出现一个弱的 (CN) 吸收峰, 说明修饰试剂已嫁接到分子筛载体的表面. 图 4 为不同催化剂的 FT-IR 谱. 可以看出, 纯晶态 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 中 Rh-H 的键伸缩振动峰出现在 2039 cm^{-1} 处附近, 配位羰基 C-O 的键伸缩振动峰出现在 1921 cm^{-1} 处. 固载化铑

膦配合物中 Rh-H 键的伸缩振动峰基本消失,但在 $1981 \sim 1966 \text{ cm}^{-1}$ 间和 1869 cm^{-1} 处附近出现新吸收峰,其强度和位置依载体种类而有所差别。Rh-P/1N-MCM-41 和 Rh-P/CN-MCM-41 催化剂在 1981 cm^{-1} 处附近出现强吸收峰。这与文献[14]结果类似,但不同于 Rh-P/ Al_2O_3 及 Rh-PPh₃/MCM-41 负载型液相催化剂的结果^[6,7,15,16]。初步分析认为,这多半缘由胺基或膦基与金属铑配位,取代了原结构中的某些配位基团(如 PPh₃ 或/和 H),使配合物中铑原子的电子密度降低,造成其特征(CO)向高波数位移。但是,Rh-P/2N-MCM-41 和 Rh-P/2N-SiO₂ 或 Rh-P/SiH-MCM-41 在 $1981 \sim 1966 \text{ cm}^{-1}$ 间的谱峰减弱,而在 1869 cm^{-1} 处附近出现较明显的新峰。这可能是双胺基或巯基与铑配合物之间存在更强的相互作用所致。

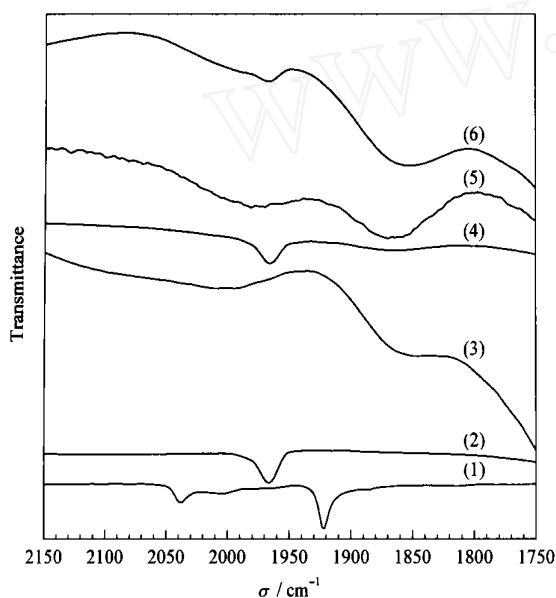


图4 不同催化剂的红外光谱

Fig 4 FT-IR spectra of different catalysts

- (1) HRh(CO)(PPh₃)₃, (2) Rh-P/1N-MCM-41,
(3) Rh-P/2N-MCM-41, (4) Rh-P/CN-MCM-41,
(5) Rh-P/SiH-MCM-41, (6) Rh-P/2N-SiO₂

上述结果表明,将铑膦配合物固载于经有机官能团修饰的介孔分子筛和硅胶表面后,其液相烯烃氢甲酰化催化活性大幅度降低,且催化性能与有机官能团种类及载体的结构有密切关系。铑膦配合物固载于含双胺基和膦基有机官能团化载体表面时表现出较高的催化活性和稳定性。有机官能团化介孔

分子筛本身所具有的 $2 \sim 3 \text{ nm}$ 的规整孔道足以容纳有机官能团和铑膦配合物;固载铑膦配合物后仍呈现特有的规整孔结构和分子筛骨架,为反应物分子的扩散和反应提供适度的空间,从而具有足够高的催化活性。FT-IR 和 XRD 表征结果表明,表面有机官能团与铑膦配合物之间存在较强的相互作用。

参 考 文 献

- Hartley F R. Supported Metal Complexes: A New Generation of Catalysts. Dordrecht: D Reidel Publish Co, 1985
- Gao H R, Angelici R J. *J Am Chem Soc*, 1997, **119**(29): 6937
- Yang H, Gao H R, Angelici R J. *Organometallics*, 2000, **19**(4): 622
- Bianchini C, Dal Santo V, Meli A, Moneti S, Moreno M, Oberhauser W, Psaro R, Sordelli L, Vizza F. *Angew Chem, Int Ed*, 2003, **42**(23): 2636
- Zhu H J, Ding Y J, Yin H M, Yan L, Xiong J M, Lu Y, Luo H Y, Lin L W. *Appl Catal A*, 2003, **245**(1): 111
- De Vos D E, Dams M, Sels B F, Jacobs P A. *Chem Rev*, 2002, **102**(10): 3615
- 蔡阳, 袁友珠, 傅琪佳, 杨意泉, 蔡启瑞. 厦门大学学报(自然科学版)(Cai Y, Yuan Y Zh, Fu Q J, Yang Y Q, Tsai K R. *J Xiamen Univ (Natur Sci)*, 2000, **39**(1): 128
- Cai Y, Li Zh H, Yang Y Q, Yuan Y Zh. *Chem Res Chin Univ*, 2002, **18**(3): 311
- Chen L Y, Horiuchi T, Mori T, Maeda K. *J Phys Chem B*, 1999, **103**(8): 1216
- Mukhopadhyay K, Sarkar B R, Chaudhari R V. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**(33): 9692
- Yoshitake H, Yokoi T, Tatsumi T. *Chem Mater*, 2003, **15**(8): 1713
- Evans D, Yagupsky G, Wilkinson G. *J Chem Soc A*, 1968, (11): 2660
- Shephard D S, Zhou W, Maschmeyer T, Matters J M, Roper C L, Parsons S, Johnson B F G, Duer M L. *Angew Chem, Int Ed*, 1998, **37**(19): 2719
- Mukhopadhyay K, Mandale A B, Chaudhari R V. *Chem Mater*, 2003, **15**(9): 1766
- 特木勒, 焦凤英, 苏桂琴, 高润雄, 张文忠, 殷元骥. 催化学报(Temure, Jiao F Y, Su G Q, Gao R X, Zhang W Zh, Yin Y Q. *Chin J Catal*), 1991, **12**(5): 415
- 特木勒, 焦凤英, 殷元骥. 分子催化(Temure, Jiao F Y, Yin Y Q. *J Mol Catal (China)*), 1992, **6**(3): 193

(Ed WGZh)