文章编号：1001-3555(2008)02-0117-06

功能化 SBA-15 的合成、表征及其在 Knoevenagel 缩合反应中溶剂效应的研究

高金宝，王丽冰，刘秀丽，高国华[1)]
（上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室，华东师范大学　化学系，上海 200062）

摘　要：利用后接枝法合成了含有 N-丙基苄胺、N-丙基邻羟基苄胺、N-丙基对羟基苄胺功能化的 SBA-15，通过傅里叶红外、X 射线衍射、N_2-吸附脱附、元素分析对功能化 SBA-15 的表征表明，功能化的 SBA-15 保持了规整有序的介孔孔道；同时考察了 3 种功能化 SBA-15 对 Knoevenagel 缩合反应的催化性能，结果表明，三种催化剂都具有较高的催化活性，在以乙醇为溶剂，50 ℃反应 6 h 的条件下，苯甲醛和氰乙酸乙酯的反应产率均达到 80% 左右，在该反应体系中有明显的溶剂化效应，质子化溶剂更有利于 Knoevenagel 缩合反应的进行.

关　键　词：SBA-15；功能化；Knoevenagel 缩合反应；质子化溶剂
中图分类号：O643.32　　**文献标识码：**A

二十世纪九十年代，自 M41S 系列介孔分子筛问世以来，由于其孔道结构均一、比表面积大和孔径可调节等特征，使介孔分子筛在催化、分离以及其它领域得到了很广泛的应用[1~3]. 后来相继出现了 MSU 系列、SBA 系列以及 HMS 等介孔分子筛，其中 SBA-15 介孔分子筛具有较大的孔径(4.6 ~ 30 nm)、孔容，而且有更好的水热稳定性，因此在催化、分离、生物及纳米材料等领域有广泛的应用前景[4, 5]. 近几年来，为了克服介孔分子筛内在低活性的缺点，使它得到更广泛的应用，介孔分子筛的改性就成为科研人员研究的热点，而介孔分子筛表面丰富的硅羟基就为其表面的功能化修饰提供了可能，目前国内外很多文章都报道了功能化介孔分子筛的制备及其应用[6~11].

Knoevenagel 缩合反应是含有活泼亚甲基氢的化合物和羰基化合物的加成消除反应，它是医药中间体合成中制备不饱和烯烃的重要方法，通常是以吡啶、哌啶[12]、水滑石[13]、碱性离子交换的 X 型 Y 型沸石等为催化剂的. 近几年来，许多研究者把有机胺嫁接在硅胶、介孔分子筛的表面，结果表明这类有机胺功能化的介孔硅材料对 Knoevenagel 缩合反应表现出很高的催化活性[9, 14, 15]，这些报道中普遍认为溶剂对 Knoevenagel 缩合反应有较大的影响，非极性溶剂更有利于反应的发生. 我们在研究氨丙基功能化 MCM-41 催化的 Knoevenagel 缩合反应时发现，尽管水是该反应的副产物，但它比其它有机溶剂给出更高的活性，这充分说明了溶剂对 Knoevenagel 缩合反应的重要性[16]. 本论文中我们在以前研究基础上，利用后接枝法制备了 N-丙基苄胺、N-丙基邻羟基苄胺、N-丙基对羟基苄胺三种有机功能团修饰的介孔 SBA-15，系统地研究了该反应体系中，Knoevenagel 缩合反应的溶剂效应，并提出了溶剂促进反应的机理.

1 实验部分

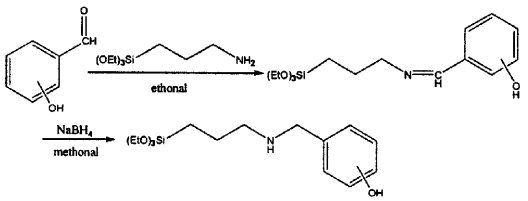
1.1 催化剂的合成

1.1.1 SBA-15 的合成　　以三嵌段共聚物 $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$(P123) 为模板剂，正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源，在酸性条件下合成纯硅 SBA-15，其原料摩尔组成为 P123：HCl：H_2O：TEOS = 0.017：5.88：197：1. 具体合成步骤如下：称取 2 g P123，与 60 g 2 mol/L 的盐酸和 15 mL 蒸馏水混合，室温下搅拌使其溶解，然后加入 4.25 g TEOS，40℃下搅拌 20 h，装入带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中，在 100 ℃的烘箱中静置晶化 24 h，冷却后抽滤，并用蒸馏水反复洗涤，40 ℃烘干后得 SBA-15

收稿日期：2007-05-28；**修回日期：**2007-07-05.
基金项目：教育部留学回国人员科研启动基金资助项目.
作者简介：高金宝，女，生于 1982 年，硕士生.
1）通讯联系人，Tel：(021)62233323；E-mail：ghgao@chem.ecnu.edu.cn.

样品原粉. 500 ℃下焙烧得到纯硅的 SBA-15 介孔分子筛[15].

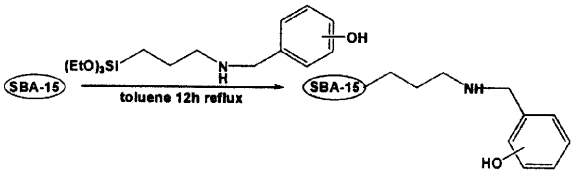
1.1.2 有机硅烷偶联剂前驱体的合成　取 1.13 g (5 mmol)氨丙基三乙氧基硅烷，在 N_2保护下缓慢加入含有0.61 g(5 mmol)对羟基苄醛的10 mL 无水乙醇溶液中，35 ℃搅拌 2 h 后，真空下除去乙醇，将所得黄色固体用10 mL 甲醇溶解，缓慢加入0.28 g(7.5 mmol) $NaBH_4$，35 ℃下反应2 h，真空下除去甲醇得白色固体. 以同样的方法制备含有 N-丙基苄胺、N-丙基邻羟基苄胺的有机硅烷偶联剂前驱体.



图示 1 有机硅烷偶联剂前驱体的合成

Scheme 1 Synthesis of organosiloxane precursor

1.1.3 N-丙基苄胺、N-丙基邻羟基苄胺、N-丙基对羟基苄胺功能化的 SBA-15 的合成　取 1.0 g 经过焙烧的纯硅 SBA-15，加入到含有 50 mL 无水甲苯的圆底烧瓶中，搅拌均匀，称取2 mmol 已制备好的有机硅烷偶联剂前驱体，在搅拌下加入圆底烧瓶，加热，回流 12 h，抽滤，以甲苯反复洗涤，60 ℃下干燥 12 h，即得到功能化的 SBA-15. 分别称为 N-丙基苄胺功能化的 SBA-15，记作 SBA-N-Ph，N-丙基邻羟基苄胺功能化的 SBA-15，记作 SBA-N-Ph-OH(o)，N-丙基对羟基苄胺功能化的 SBA-15，记作 SBA-N-Ph-OH(p).



图示 2 功能化 SBA-15 的合成

Scheme 2 Synthesis of functionalized SBA-15

1.2 分子筛的表征

XRD 衍射由德国 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪测定，辐射源 CuKα，Ni 滤波，管电压40 kV，管电流 40 mA，扫描范围为 $2\theta = 1° \sim 10°$. 比表面积(BET)测定采用美国 Quancachrome 公司的 O2108-KR-1 比表面-孔径分布测定仪. FT-IR 测定采用美国 Nicolet 公司的 NEXUS 670 型红外光谱仪.

1.3 Knoevenagel 缩合反应

在装有回流冷凝管的 100 mL 烧瓶中，分别加入0.212 g(2 mmol) 苯甲醛，0.226 g(2 mmol) 氰乙酸乙酯，10 mL 溶剂，一定量的十二烷(内标)，不断搅拌下加入50 mg 催化剂，50 ℃反应 6 h. 产物的定性和定量分析分别在美国 Agilent 公司的 HP 6890/5973N 色-质联用仪和日本导津公司 GC-14B 型气相色谱仪上测定.

2 结果及讨论

2.1 分子筛的表征

2.1.1 傅里叶红外　图 1 为 N-丙基苄胺三乙氧基

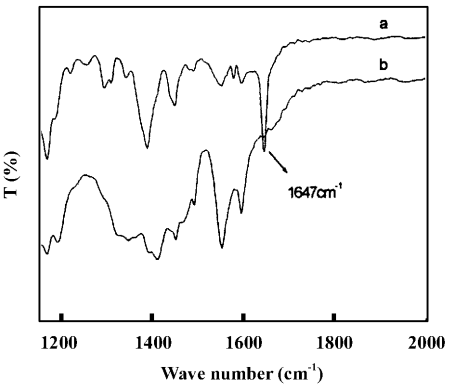


图 1 N-丙基苄胺三乙氧基硅烷偶联剂的 IR 图谱

Fig. 1 IR Spectra of N-propylbenzylamine triethoxyslane

a. before-reduction; b. after-reduction

硅烷偶联剂前驱体经 $NaBH_4$还原前和还原后的红外图谱，由图中可以看出，未经 $NaBH_4$还原的硅烷偶联剂在 1 647 cm^{-1}处有强的 C = N 的吸收峰，经 $NaBH_4$还原后，1 647 cm^{-1}处的吸收峰消失，这说明 C = N 完全被还原为 C-N. 图 2 和图 3 分别为 N-丙基邻羟基苄胺三乙氧基硅烷偶联剂、N-丙基对羟基苄胺三乙氧基硅烷偶联剂经 $NaBH_4$还原前和还原后的红外图谱，未还原的硅烷偶联剂图谱分别在 1 633 cm^{-1}和 1 643 cm^{-1}处出现强的 C = N 的吸收峰，经过 $NaBH_4$还原后这两处的吸收峰都消失，说明 C = N 完全被还原. 图 4 为纯硅 SBA-15 和 N-丙基苄

胺、N-丙基邻羟基苄胺、N-丙基对羟基苄胺功能化的 SBA-15 的红外图谱. 由图中可以看出，3 种功能化的 SBA-15 与纯硅的 SBA-15 相比，在2 933 cm^{-1}处出现的峰为-CH_2的 C-H 伸缩振动吸收峰[18]，在 687 cm^{-1}处出现一个弱峰为 N-H 的弯曲振动吸收

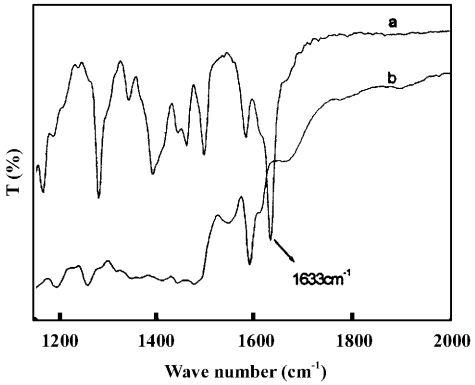


图 2 N-邻羟基丙基苄胺三乙氧基硅烷偶联剂的 IR 图谱

Fig. 2 IR Spectra of N-propyl-o-hydroxybenzylamine triethoxysilane

a. before-reduction; b. after-reduction

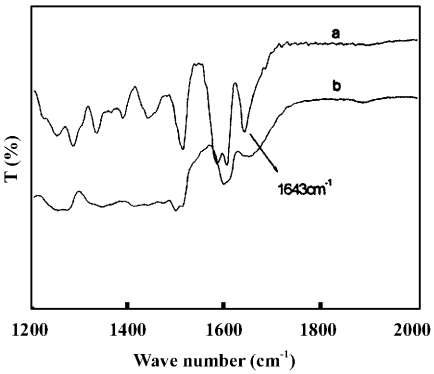


图 3 N-丙基对羟基苄胺三乙氧基硅烷偶联剂的 IR 图谱

Fig. 3 IR Spectra of N-propyl-p-hydroxybenzylamine triethoxysilane

a. before-reduction; b. after-reduction

峰[6]，在 1 460 cm^{-1}附近出现的峰，既有-CH_2的弯曲振动引起的吸收峰，也有苯环骨架伸缩振动吸收峰，两个吸收峰相互重叠. 对于 N-丙基苄胺功能化的 SBA-15 的红外图谱来说，在 690 cm^{-1}、750 cm^{-1}附近有明显的吸收峰，这两个吸收峰是由单取代苯环上的碳氢键面外弯曲振动引起的，其中 690 cm^{-1}处的吸收峰与 687 cm^{-1}处 N-H 的弯曲振动吸收峰重叠. 在 N-丙基邻羟基苄胺功能化的 SBA-15 的红外图谱中，750 cm^{-1}附近的吸收峰为邻位取代苯环上的碳氢键面外弯曲振动吸收峰. 在 N-丙基对羟基苄胺功能化的 SBA-15 的红外图谱中，850 cm^{-1}附近的吸收峰为对位取代苯环上的碳氢键面外弯曲振动吸收峰. 所有的红外数据说明我们成功的制备了功能化的 SBA-15.

2.1.2 X 射线衍射　　图 5 为功能化的 SBA-15 的

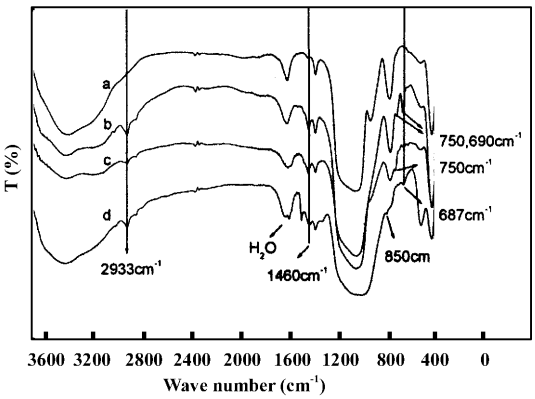


图 4 纯硅 SBA-15 和功能化的 SBA-15 的 IR 图谱

Fig. 4 IR Spectra of pure SBA-15 and functionalized SBA-15

a. pure SBA-15; b. SBA-N-Ph;

c. SBA-N-Ph-OH(o); d; SBA-N-Ph-OH(p)

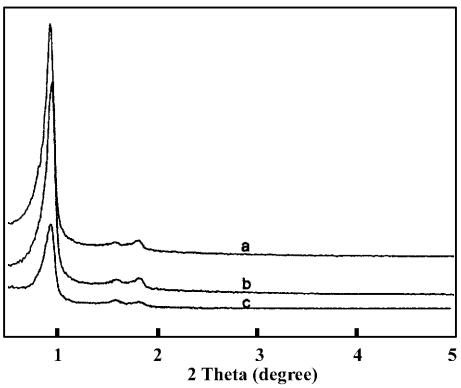


图 5 功能化 SBA-15 的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of functionalized SBA-15

a. SBA-N-Ph; b. SBA-N-Ph-OH(o);

c. SBA-N-Ph-OH(p)

小角度 X 射线衍射图谱. 由 XRD 衍射图谱可以看出 N-丙基苄胺、N-丙基邻羟基苄胺、N-丙基对羟基苄胺功能化的 SBA-15 保持了介孔材料典型的(100)晶面，同时(110)和(200)处的衍射峰表明功能化的 SBA-15 具有高度有序的介孔孔道结构.

2.1.3 N_2-吸附脱附和元素分析　　功能化 SBA-15 的 N_2吸附-脱附等温线和相应的孔径分布如图 6 所示，3 种样品的 N_2吸附-脱附等温线是典型的Ⅳ型等温曲线，且具有 H1 型滞后环，这是典型的介孔结构，说明功能化的 SBA-15 保持了介孔结构且高度有序. 通过对脱附等温线的 BJH 计算得出表 1 中的数据. SBA-N-Ph，SBA-N-Ph-OH(o)，SBA-N-Ph-OH(p)三种介孔分子筛的孔径分别为 6.83、6.96、7.62 nm. 比表面积分别为 321、346、387 m^2/g，孔

容分别为0.548、0.602、0.647 cm^3/g，孔径、比表面积以及孔容较纯硅SBA-15都有所下降，这说明有机硅前驱体进入了介孔孔道内. 同时以元素分析仪测定了N的负载量，结果见表1，表中数据进一步证明我们成功合成了N-丙基苄胺、N-丙基邻羟基苄胺、N-丙基对羟基苄胺功能化的SBA-15，3个有机功能团的N负载含量基本相同，分别为1.17 mmol、1.10 mmol、1.13 mmol，根据元素分析计算得出的C/N个数比分别为9.9、9.6、10.9，这与理论值(C/N=10)基本一致. 这些数据进一步证明3种基团成功的嫁接到了SBA-15的表面.

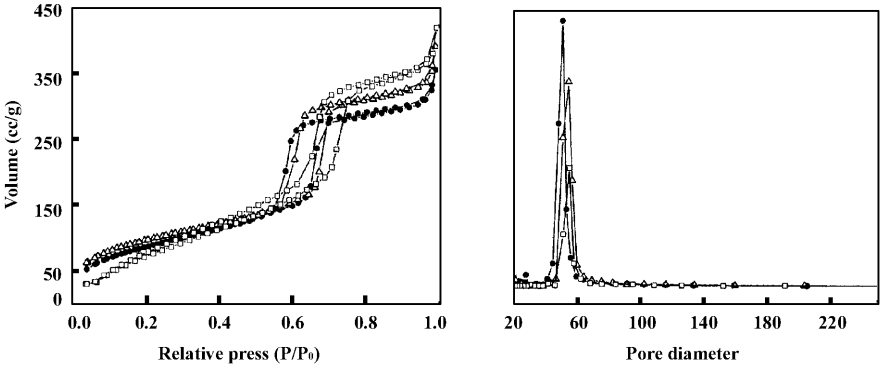


图6 三种功能化SBA-15的N_2吸附-脱附等温线和相应的孔径分布图

Fig. 6 Nitrogen adsorption-desorption isothems and pore size distribution of functionalized SBA-15

● SBA-N-Ph; △ SBA-N-Ph-OH(o); □ SBA-N-Ph-OH(p)

表1 功能化SBA-15的物化性能

Table 1 Physicochemical Properties of the Functionalized SBA-15

Sample	BET surface area (m^2/g)	BJH pore volume (cm^3/g)	BJH pore size (nm)	Loadings of N (mmol/g)
Pure SBA-15	922	1.270	7.91	0.00
SBA-N-Ph	321	0.548	5.07	1.17
SBA-N-Ph-OH(o)	346	0.602	5.43	1.10
SBA-N-Ph-OH(p)	387	0.647	6.17	1.13

2.2 Knoevenagel 缩合反应

表2列出了分别以3种功能化的SBA-15为催化剂，Knoevenagel缩合反应的产率. 由表中可以看出，N-丙基苄胺、N-丙基邻羟基苄胺、N-丙基对羟基苄胺功能化的SBA-15对Knoevenagel缩合反应都表现出较好的催化活性，在以乙醇为溶剂，50 ℃反应6 h的条件下，苯甲醛和氰乙酸乙酯的反应产率分别为76%、75%、81%，三种催化剂的催化性能没有很大的差别，当以纯硅的SBA-15为催化剂时，在同样反应条件下反应产率仅为8%，这说明我们成功地将碱性活动中心引入到了介孔SBA-15的孔道内，这与前面的元素分析结果相符合.

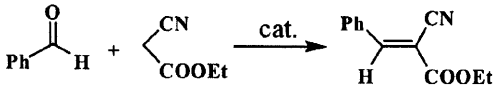


表2 三种催化剂对Knoevenagel缩合反应的影响

Table 2 Effect of functionalized SBA-15 on Knoevenagel condensation

Sample	SBA-N-Ph	SBA-N-Ph-OH(o)	SBA-N-Ph-OH(p)	SBA-15
Yield (%)	76	75	81	8

Reaction conditions: benzaldehyde: 2 mmol, ethyl cyanoacetate: 2 mmol, cat.: 0.05 g, 50 ℃, ethanol: 10 mL, 6 h

以N-丙基对羟基苄胺功能化的SBA-15为催化剂，考察溶剂对Knoevenagel缩合反应的影响.

表3为不同溶剂对Knoevenagel缩合反应的影响. 由表中可以看出，在相同的反应条件下，以甲苯为溶剂时，产率仅为28%，以乙腈为溶剂，产率为69%. 我们还考察了质子化溶剂对反应的影响，实验结果表明质子化溶剂更有利于Knoevenagel缩

合反应的进行，当以 H_2O 为溶剂时，产率仅为53%，这可能是由于Knoevenagel缩合反应本身是

表 3 不同溶剂对 Knoevenagel 缩合反应的影响

Table 3 Effect of solvent on Knoevenagel condensation

Entry	Solvent	Yield (%)
1	toluene	28
2	acetonitrile	69
3	H_2O	53
4	ethanol	81
5	*i*-PrOH	86
6	*i*-BuOH	85
7	glycol	96
8	1, 4-Butanediol	63
9	glycerol	67

Reaction conditions: benzaldehyde: 2 mmol, ethyl cyanoacetate: 2 mmol; cat: SBA-N-Ph-OH(p) 0.05 g, 50 ℃, solvent: 10 mL, 6 h

一个脱水反应造成的. 当以乙醇为溶剂，在相同的反应条件下产率提高到81%，以异丙醇、异丁醇为溶剂得到的反应产率也比较高，分别为 86%、85%，以乙二醇为溶剂时，在相同条件下产率能达到96%，这种质子化溶剂对 Knoevenagel 缩合反应的促进作用可能是由于以下原因造成的：在功能化 SBA-15 中的苄胺(碱中心)活化氰乙酸乙酯中的亚甲基氢的同时，质子化溶剂通过氢键活化了苯甲醛中的羰基，从而降低了反应的能垒，促进了反应的进行. 质子化溶剂对 Knoevenagel 缩合反应促进作用的可能机理见图 7，其中以乙二醇为溶剂时，它的两个质子氢通过氢键与苯甲醛中羰基组成七元环，活化了苯甲醛中的羰基，从而进一步提高了反应产率. 当以丙三醇为溶剂时，产率仅为67%，这

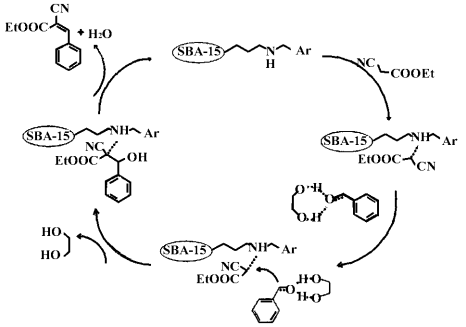


图 7 以乙二醇为溶剂，Knoevenagel 缩合反应的反应机理

Fig. 7 The mechanism of Knoevenagel condensationin glycol

可能是由于丙三醇粘度太大，阻碍了反应物和催化剂活性中心的接触. 以 1, 4-丁二醇为溶剂时，产率也仅为63%，一方面可能是因为两个质子氢距离太远无法共同活化羰基，另一方面它的粘度大于乙醇，导致反应物和催化剂活性中心无法完全接触. 有关催化剂通过氢键活化羰基已有研究报道，Seong Huh 等人[19, 20]发现在碱性功能团修饰的分子筛上同时嫁接尿素能够极大的促进 Henry 反应、Knoevenagel 缩合反应的进行[18, 19]，这一结果与我们的结果相一致.

3 结　　论

利用后接枝法成功地制备了 N-丙基苄胺、N-丙基邻羟基苄胺、N-丙基对羟基苄胺功能化的 SBA-15，XRD、BET、FT-IR 表征发现修饰后的有机无机杂化材料仍保持了高度有序的六方介孔孔道结构. 功能化的 SBA-15 在 Knoevenagel 缩合反应中表现出较好的催化活性. 溶剂对 Knoevenagel 缩合反应的产率有很大的影响，质子化溶剂比其它溶剂表现出更好的活性，其中乙二醇由于双羟基的存在，在相同的反应条件下可达到更高的反应产率，这与双质子通过羟基活化反应底物中的羰基有关.

参考文献：

[1] Victor S Y L, Lai C Y, Huang J G, *et al. J. Am. Chem. Soc.* [J], 2001, **123**: 11 510 ~ 11 511

[2] Yoshitake H, Yokoi T, Tatsumi T. *Chem. Mater.* [J], 2003, **15**: 1 713 ~ 1 721

[3] Jamali M R, Assadi Y, Shemirani F, *et al. Analytica Chimica Acta* [J], 2006, **579**: 68

[4] Wu S J, Huang J H, Wu T H, *et al. Chin. J. Catal.* [J], 2006, **27**(1): 9 ~ 14

[5] Yang L M, Wang Y J, Luo G S, Dai Y Y. *Micro. Mes. Mater.* [J], 2005, **84**: 275 ~ 282

[6] Wang X G, Lin K S, Chan J C C, Cheng S. *J. Phys. Chem.* B[J], 2005, **109**: 1 763 ~ 1 769

[7] Martins L, Bonagamba T J, de Azevedo E R, *et al. Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2006, **312**: 77 ~ 85

[8] Wang X G, Chan J C C, Tseng Y H, Cheng S. *Micro. Mes. Mater.* [J], 2006, **95**: 57 ~ 65

[9] a Wang Huan-ling(王奂玲), Yan Liang(闫　亮), Zhao Rui(赵　睿), Suo Ji-shuan(索继栓). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化)[J], 2005, **19**(1): 1 ~ 6

b Gao Qiang(高　强), Wang Bin(王　滨), Ji Dong(季　东), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2006, **20**(1)7 ~ 10

c Xue Ping(薛　屏), Xu Li-dong(徐立东). *J. Mol.*

Catal.(China)(分子催化)[J], 2006, **20**(6): 579 ~ 584

[10] a Zhou Wen-juan(周文娟), Gao Jin-bao(高金宝), Xue Qing-song(薛青松), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2006, **20**(2): 119 ~ 124
b Luo Xu(雒 旭), Ji Dong(季 东), Qian Guang(钱 广), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2006, **20**(5): 409 ~ 413

[11] a Hao Xiang-ying(郝向英), Zhang Cui(张翠), Zhang Yin-qing(张寅清), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2006, **20**(1): 73 ~ 75
b Yang Hai-xia(杨海霞), Li Hui(李 辉), Li He-xing(李和兴). *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2007, **21**(1): 43 ~ 47

[12] Xing C, Zhu S. *J. Org. Chem.* [J], 2004, **69**: 6 486 ~ 6 488

[13] Khan F A, Dash J, Satapathy R, Upadhyay S K. *Tetrahedron Lett.* [J], 2004, **45**: 3 055 ~ 3 058

[14] Wight A P, Davis M E. *Chem. Rev.* [J], 2002, **102**: 3 589 ~ 3 614

[15] Macquarrie D J, Ackson J D B. *Chem. Commun.* [J], 1997 , 1 781

[16] Guohua Gao, Jinbao Gao, Wenjuan Zhou, *et al. Chin. Chem. Lett.* [J], 2006, **17**(10), 1 293 ~ 1 296

[17] Zhao D Y, Huo Q S, Feng J L, *et al. J. Am. Chem. Soc.* [J], 1998, **120**: 6 024 ~ 6 031

[18] Seo Y K, Park S B, Park D H. *J. Sol. State. Chem.* [J], 2006, **179**: 1 285

[19] Huh S, Chen H T, Wiench J W, *et al. Angew Chem. Int. Ed.* [J], 2005, **44**: 1 826

[20] Huh S, Chen H T, Wiench J W, *et al. J. Am. Chem. Soc.* [J], 2004, **126**: 1 010 ~ 1 011

The Synthesis, Characterization of Functionalized SBA-15 and the Solvent Effect in Knoevenagel Condensation

GAO Jin-bao, WANG Li-bing, LIU Xiu-li, GAO Guo-hua
(*Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Process*, *Department of Chemistry*, *East China Normal University*, *Shanghai* 200062, *China*)

Abstract: Functionalized SBA-15 have been synthesized by anchoring N-propyl-benzylamine、N-propyl-o-hydroxybenzylamine、N-propyl-4-hydroxybenzylamine on the surface of SBA-15. XRD, nitrogen adsorption and desorption, FT-IR show that three group were successfully anchored on the surface of SBA-15 and the mesopore ordering decreased after the anchoring. The resulting materials showed good activity to Knoevenagel condensation, benzaldehyde and ethyl cyanoacetate gave the corresponding alkenes in 80% isolated yields in ethanol at 50 ℃ for 6 h. Solvent has much effect on the yield, hydroxylic solvent gives higher yield in the same reaction condition.

Key words: Mesoporous material; Functionalized; Knoevenagel condensation; Hydroxylic solvent