

文章编号: 1001-3555(2008)01-0011-06

# 介孔 Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6 催化剂应用于水相中 烯丙醇异构化的研究

张 昉<sup>1</sup>, 李和兴<sup>1,2\*</sup>

(1. 华东师范大学 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062;

2. 上海师范大学 化学系, 上海 200234)

**摘 要:** 以 2-(二苯基膦)乙基三乙氧基硅烷和正硅酸乙酯为混合硅源, 运用延时共缩聚法制备带有二苯基膦(PPh<sub>2</sub>-)修饰配体的 KIT-6 型介孔氧化硅材料, 通过络合 Ru(II) 获得固载化 Ru(II) 有机金属催化剂(Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6), 该催化剂具有规整介孔结构. 在水相烯丙醇异构化反应中显示高活性和高选择性, 催化性能接近均相催化剂, 活性相与载体结合牢固, 能够重复使用 5 次以上.

**关键词:** 均相催化剂固载化; Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6; 烯丙醇异构化; 清洁有机合成

**中图分类号:** O643.3 **文献标识码:** A

烯丙基醇异构化反应不仅广泛应用于有机合成步骤, 而且也是制备药物中间体的关键步骤<sup>[1,2]</sup>. 传统烯丙基醇异构化反应需要在有机溶剂中进行, 然而有机溶剂的挥发和排放是构成环境污染的重要因素, 在水介质中进行清洁有机合成是实现绿色化学的关键之一<sup>[3]</sup>. 但由于受溶解性限制, 目前所报道的水介质中烯丙基醇异构化反应大多采用均相有机金属催化剂, 其缺点是难以重复使用且存在重金属污染<sup>[4]</sup>. 固载化均相催化剂体系则能够有效克服上述缺点, 但由于活性位分散度差, 催化活性远远低于均相催化剂<sup>[5~7]</sup>. 介孔氧化硅材料具有大比表面积和孔径<sup>[8~9]</sup>, 有利于活性相的高分散以及反应物的扩散和吸附, 为设计高效固载化有机金属催化剂提供了新途径<sup>[10~11]</sup>. 本文采用共缩聚方法合成带有二苯基膦配体的具有 Ia3d 三维孔结构的纳米无机-有机杂化硅材料, 利用表面二苯基膦基团螯合 Ru(II), 制备具有有序介孔结构的固载化有机金属 Ru 催化剂, 考察其在水介质烯丙醇异构化反应中的催化性能, 并讨论催化剂的构效关系.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

聚氧乙烯醚-聚氧丙烯醚-聚氧乙醚(P123,

EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>, Aldrich 公司); 正硅酸乙酯(TEOS, 上海化学试剂公司); 正丁醇(上海化学试剂公司); 2-(二苯基膦)乙基三乙氧基硅烷(DPPTS, Gelest); 3-(三苯基膦)氯化钌(RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Aldrich); 1-苯基-3-丁烯-1-醇(PBE, Aldrich).

样品晶相结构由 XRD(Rigaku D/max-RB, Cu K $\alpha$ )确定, 其精细结构可通过 FT-IR(Nicolet, Magna 550)光谱和固体 NMR(Bruker AV400M)光谱进一步确证; 采用 TEM(JEOL JEM2011)观察样品的孔道结构和表面形貌; N<sub>2</sub> 吸附脱附等温线由 BET( NOVA 4000e)法测定, 并由此计算比表面积、孔径和孔体积; 采用 ICP(Varian VISTA-MPX)分析确定催化剂中 Ru 的负载量(质量分数).

### 1.2 实验过程

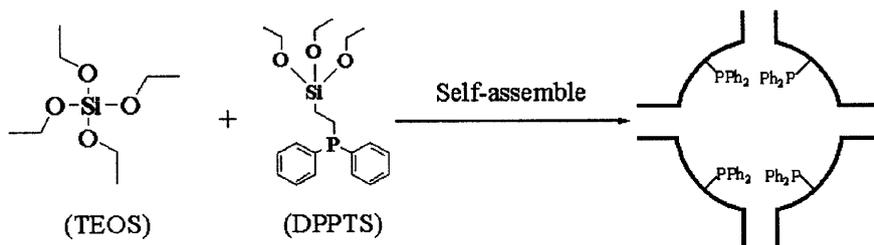
1.2.1 催化剂制备 二苯基膦型介孔氧化硅材料的合成过程如示意图 1 表示(Scheme 1). 实验中将 1.0 g P123、35 g 0.60 mol/L 的盐酸和 1.0 g 正丁醇混合, 在油浴条件下于 34 ~ 36 °C 搅拌至表面活性剂全部溶解; 然后加入 2.0 mL TEOS 后继续搅拌 1 h, 加入 0.41 mL DPPTS, 在相同温度下继续搅拌 24 h. 将所得到的混合溶液转移到聚四氟乙烯水热釜中, 在 100 °C 烘箱中水热 1 天, 经抽滤、洗涤、室温自然干燥, 最后采用萃取去除有机残留物即可得

收稿日期: 2007-08-28; 修回日期: 2007-10-29.

基金项目: 国家自然科学基金(20407014), 科技部 973 预研项目(2005CCA01100).

作者简介: 张 昉, 男, 生于 1982 年, 博士生.

1) 通讯联系人, e-mail: HeXing-Li@shnu.edu.cn.

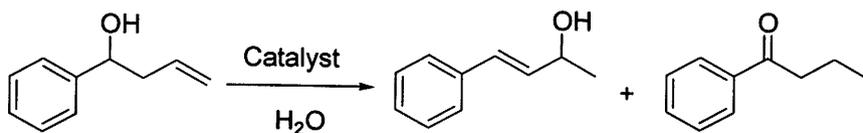


Scheme 1

### PPh<sub>2</sub>-KIT-6.

室温下将 96 mg RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0.10 mmol) 溶解在 30 mL 经蒸馏干燥预处理的无水甲苯溶液中并搅拌 0.5 h, 加入 1.0 g PPh<sub>2</sub>-KIT-6, 在 Ar 气氛下继续搅拌 24 h, 过滤, 用甲苯洗至溶液无色, 真空干燥后用甲苯回流萃取 24 h, 再真空干燥, 获得固载化的有机 Ru 催化剂 (Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6), ICP 分析显示 Ru 负载量为 0.50%.

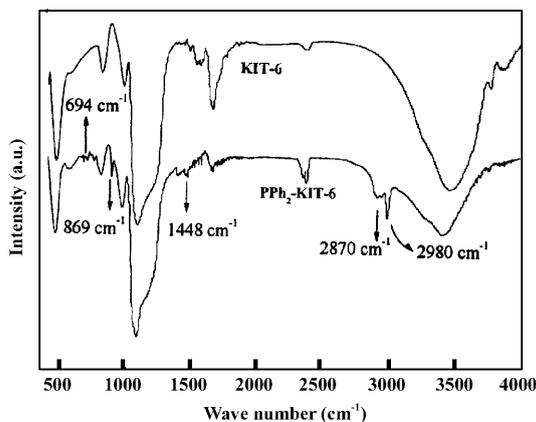
1.2.2 活性测试 在装有回流冷凝管的 10 mL 圆底烧瓶中加入 5.0 mL 水、25 μL PBE 和 0.2 g Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6, 于 100 °C 下搅拌回流 10 h, 用 NMR 进行产物定性分析, 用 HPLC (SPD-20AD) 进行产物定量分析并由此计算 PBE 的转化率和对目标产物 4-苯基-3-丁烯-2-醇 (OBA) 的选择性, 如示意图 2 (Scheme 2).



Scheme 2

## 2 结果与讨论

图 1 的 FTIR 谱表明, 与纯 KIT-6 相比, PPh<sub>2</sub>-KIT-6 样品出现了一些新吸收峰, 其中在 2 980

图 1 样品 PPh<sub>2</sub>-KIT-6 的红外光谱Fig. 1 IR spectra of KIT-6 and PPh<sub>2</sub>-KIT-6

cm<sup>-1</sup> 和 2 870 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰可归属为 C-H 键的不对称和对称伸缩振动<sup>[12]</sup>, 694 cm<sup>-1</sup> 和 869 cm<sup>-1</sup> 左右的吸收峰归属于苯环上的 C-H 伸缩振动和苯分子骨架振动, 同时在 1 435 cm<sup>-1</sup> 处观察到 P-CH<sub>2</sub> 的特征振动峰<sup>[12]</sup>, 表明二苯基膦 (PPh<sub>2</sub>) 已成功嫁

接到 KIT-6 材料上.

PPh<sub>2</sub>-KIT-6 样品的固体 NMR 谱如图 2. 由<sup>29</sup>Si MAS 谱可见, PPh<sub>2</sub>-KIT-6 样品在 -111 ppm、-101 ppm 和 -90 ppm 处分别呈现 3 个特征峰, 归属于由 TEOS 水解缩聚生成的无机 Si 中的 Q<sup>4</sup>、Q<sup>3</sup>、Q<sup>2</sup> 特征峰 (Q<sup>n</sup> = Si-(OSi)<sub>n</sub>-(OH)<sub>4-n</sub>, n = 2-4), 同时在 -65 ppm 和 -57 ppm 处存在两个清晰的 NMR 峰, 这是由 DPPTS 水解缩聚形成的有机 Si 中的 T<sup>3</sup> 和 T<sup>2</sup> 特征峰 (T<sup>m</sup> = RSi(OSi)<sub>m</sub>-(OH)<sub>3-m</sub>, m = 1-3)<sup>[13]</sup>. <sup>13</sup>C CP MAS 谱进一步显示, 在 δ 为 10 ppm 和 130 ppm 处出现与 PPh<sub>2</sub>-基团相连的 C 原子和 PPh<sub>2</sub>-基团中苯环 C 原子的特征吸收峰<sup>[14]</sup>, 进一步证明 PPh<sub>2</sub> 已成功嫁接到 KIT-6 表面.

样品的<sup>31</sup>P CP MAS 谱 (图 3) 显示, PPh<sub>2</sub>-KIT-6 样品只在 -11 ppm 处出现有一个特征峰, 这是 PPh<sub>2</sub>-基团中 P 元素的特征峰<sup>[15]</sup>, 而 Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6 样品则分别在 -11 ppm, 17 ppm 和 42 ppm 处呈现出三个特征峰, 前者是没有完全配位的 PPh<sub>2</sub>-基团, 而后两者则是由于 PPh<sub>2</sub>-基团与 Ru(II) 配位后形成的特征峰, 证明 PPh<sub>2</sub>-配体成功络合 Ru(II)<sup>[16]</sup>, NMR 谱图基线不光滑主要归因于顺磁性 Ru(II) 物质.

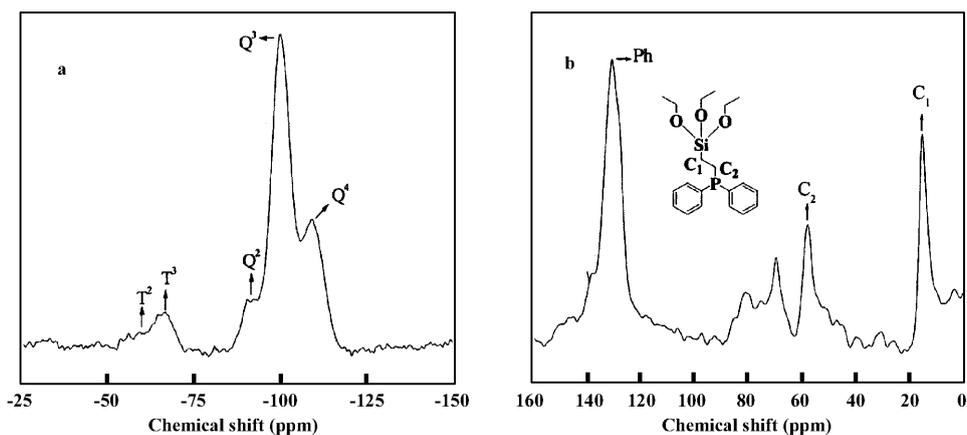


图 2 样品 PPh<sub>2</sub>-KIT-6 的固体核磁共振谱图

Fig. 2 Solid NMR spectra of the PPh<sub>2</sub>-KIT-6 sample

a. <sup>29</sup>Si MAS; b. <sup>13</sup>C CP MAS

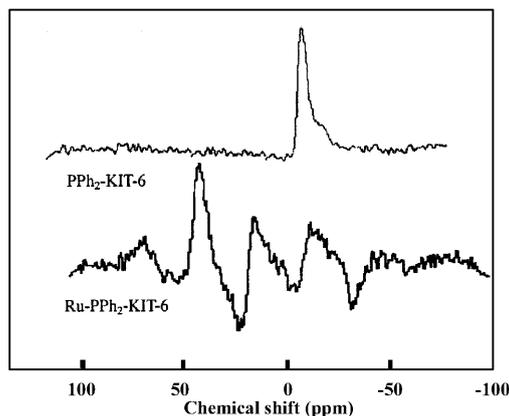


图 3 样品 PPh<sub>2</sub>-KIT-6 和 Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6

的<sup>31</sup>P CP MAS 核磁谱图

Fig. 3 <sup>31</sup>P CP MAS NMR spectra of the PPh<sub>2</sub>-KIT-6 and Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6 samples

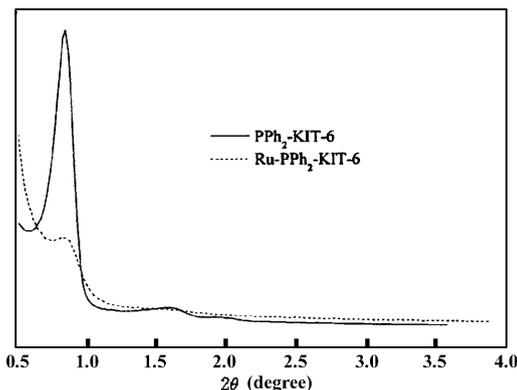


图 4 PPh<sub>2</sub>-KIT-6 和 Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD spectra of PPh<sub>2</sub>-KIT-6 and Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6 samples

图 4 的小角 XRD 谱显示, PPh<sub>2</sub>-KIT-6 样品在 0.85° 出现强衍射峰, 同时在 1.5° ~ 2.0° 范围内出现宽峰, 表明材料具有有序介孔结构. 衍射峰所对应的 d 值的比值为 0.866, 符合 Ia3d 空间群(211)

和(220)峰的相对比值. Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6 的衍射峰强度降低, 表明孔道内引入 Ru(II) 导致孔结构有序性下降. 从 TEM 形貌(图 5)可见, 样品具有大面积有序排列的孔道, Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6 催化剂具有类似

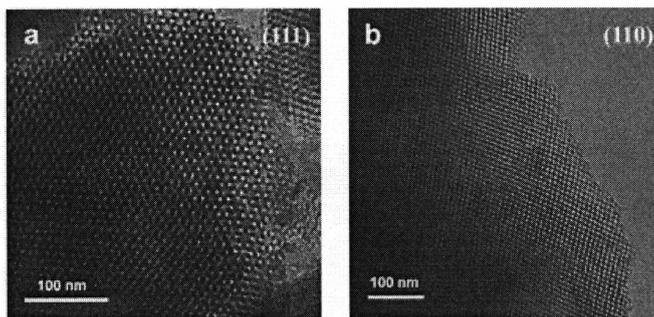


图 5 Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6 样品的 TEM 照片

Fig. 5 TEM images of the Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6 sample

KIT-6 的双螺旋立方介孔材料<sup>[17]</sup>.

从图 6 的 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线可见, PPh<sub>2</sub>-KIT-6 和

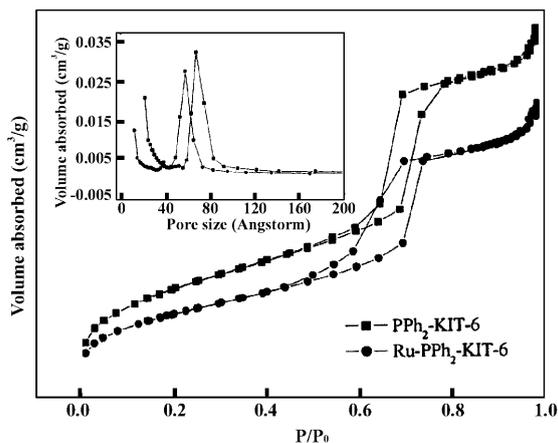


图6 PPh<sub>2</sub>-KIT-6 和 Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6

样品的氮气吸脱附等温线

Fig. 6 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of the PPh<sub>2</sub>-KIT-6 and Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6 samples

Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6 样品均显示典型的第 IV 类型特征及清晰的 H<sub>1</sub> 型滞后环, 表明上述样品具有典型的笼型结构介孔分子筛的吸附特征<sup>[17]</sup>. 孔径分布曲线显示, 样品具有均匀孔径, 负载化 Ru(II) 后, 孔径略有下降, 说明 Ru(II) 不仅负载在外表面, 同时也负载在孔道内表面. 从 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线计算获得的结构参数如表 1, 可见相对于 KIT-6, PPh<sub>2</sub>-KIT-6 的比表面积和孔径均有所下降, 而 Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6 催化剂的表面积、孔容和孔径又在 PPh<sub>2</sub>-KIT-6 基础上进一步小幅下降, 这可能是由于二苯基膦和 Ru(II) 化合物被“锚定”在孔腔内的缘故.

表 2 水介质中高烯丙醇异构化反应中不同催化剂的催化性能

Table 2 Performance of different catalysts during PBE isomerization in aqueous media

Catalyst	Ru content (mmol)	Recycling times	Conversion (%)	Selectivity (%)	Yield (%)
RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.010	1	56	95	53
Ru-PPh <sub>2</sub> -KIT-6	0.010	1	53	95	50
Ru-PPh <sub>2</sub> -KIT-6	0.010	2	52	94	49
Ru-PPh <sub>2</sub> -KIT-6	0.010	3	51	94	49
Ru-PPh <sub>2</sub> -KIT-6	0.010	4	49	93	46
Ru-PPh <sub>2</sub> -KIT-6	0.010	5	43	94	40

Reaction conditions: 5.0 mL H<sub>2</sub>O, 25 L PBE, catalyst containing 0.010 mmol Ru, reaction temperature = 100 °C, reaction time = 10 h. The Ru content is determined by ICP analysis.

4-苯基-1-丁烯-2-醇均具有高选择性, 表明负载化后

表 1 样品的结构参数

Table 1 Structural parameters of different samples

Sample	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	d <sub>p</sub> (nm)
KIT-6	790	0.68	7.9
PPh <sub>2</sub> -KIT-6	593	0.75	6.5
Ru-PPh <sub>2</sub> -KIT-6	487	0.64	5.4

以水为反应介质, 考察 Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6 催化剂在 1-苯基-3-丁烯-1-醇 (PBE) 异构化反应中的催化性能. 反应机理见图 7<sup>[2]</sup>. 为证明上述反应真正被

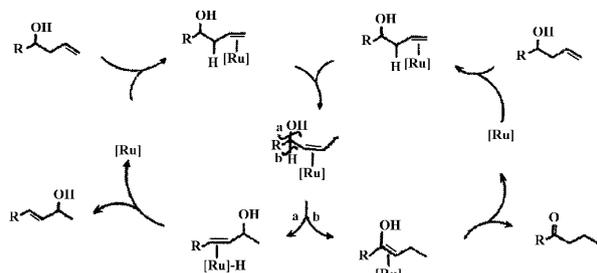


图 7 烯丙基醇异构化反应的可能机理

Fig. 7 A plausible mechanism for isomerization of homoallylic alcohol

固载化的 Ru(II) 催化, 而非脱落在水介质中的均相 Ru(II) 催化剂所催化, 根据 Sheldon 等<sup>[18]</sup> 提出的方法, 当反应 5 h 后对反应体系进行过滤, 除去催化剂, 然后在相同条件下使体系继续反应 10 h, 没有观察到明显的反应活性, 表明在上述反应中真正起催化作用的是固载化的 Ru(II), 而非从 Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6 上脱落的 Ru(II) 均相催化剂.

从表 2 可见, 无论是均相还是非均相催化剂对

活性位的本质基本保持不变. Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6 的催

化活性几乎可以与均相催化剂 RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>相当,一方面, KIT-6 具有大表面积有利于获得高分散且分布均一的活性位;另一方面 KIT-6 具有大孔隙以及三维孔道有利于反应物的扩散和吸附;同时二苯基膦基团不仅具有强螯合有机金属催化剂的能力,而且能够增加催化剂疏水性,有利于提高反应物的吸附,从而得到良好的催化性能. 重复实验显示,催化剂可重复 5 次以上. ICP 分析显示, Ru(II) 活性物种的脱落可忽略 (<10 ppm), 活性位与载体结合牢固, 催化剂失活主要归因于催化剂结构的变化.

### 3 结 论

采用带强配体的大比表面积和大孔道无机载体锚定金属离子, 获得固载化有机金属和催化剂, 其催化性能接近甚至达到均相催化剂水平, 其优点是易于分离和重复使用, 且能够减少重金属离子污染. 此方法不仅适合于 Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6 的制备, 也能够应用于合成其他金属离子的固载化有机金属催化剂, 促进水介质中清洁有机合成向工业化应用发展.

### 参考文献:

- [1] McGrath D V, Grubbs R H. *Organometallics* [J], 1994, **13**(1): 224 ~ 235
- [2] Li C J, Wang D, Chen D. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1995, **117**(51): 12 867 ~ 12 868
- [3] Min En-ze (闵恩泽), Wu Wei (吴巍). *Green Chem. Chem. Indus.* (绿色化学与化工) [M], Beijing, Chemical Industry Press 2000, p. 11 (in Chinese), 2000. 11 ~ 13
- [4] Price P M, Clark J H, Macquarrie D J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* [J], 2000, 101 ~ 104
- [5] Lu Z, Lindner E, Mayer H A. *Chem. Rev.* [J], 2002, **102**(10): 3 543 ~ 3 578
- [6] Li C. *Catal. Rev.* [J], 2004, **46**: 419 ~ 492
- [7] Zhu He-jun (朱何俊), Ding Yun-jie (丁云杰), Xiong Jian-min (熊建民), Lin Li-wu (林励吾). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(3): 226 ~ 229
- [8] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature* [J], 1992, **359**: 710 ~ 714
- [9] Blaser H U, Pugin B, Studer M. *Chiral Catalyst Immobilization and Recycle* [M], eds. VCH, Weinheim, 2000. 165 ~ 170
- [10] Walcarius A, Delacote C. *Chem. Mater.* [J], 2003, **15**(22): 4 181 ~ 4 192
- [11] Lv Gao-meng (吕高孟), Zhao rui (赵 睿), Qi Yan-xing (齐彦兴), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2004, **18**(6): 416 ~ 419
- [12] Socrates G. *Infrared Characteristic Group Frequencies* [M], John Wiley & Sons. Inc, 1994, 278 ~ 279
- [13] Burkett S L, Sims S D, Mann S. *Chem. Comm.* [J], 1996, **11**: 1 367 ~ 1 368
- [14] Hu Q Y, Hampsey J E, Lu Y, et al. *Chem. Mater.* [J], 2005, **17**(6): 1 561 ~ 1 569
- [15] Corriu R J P, Hoarau C, Mehdi A, et al. *Chem. Comm.* [J], 2000, **1**: 71 ~ 72
- [16] Talhami A, Penn L, Jaber N, et al. *Appl. Catal. A: Chem.* [J], 2006, **312**(1): 115 ~ 119
- [17] Freddy K, Shin H C, Ryong R. *Chem. Comm.* [J], 2003, **17**: 2 136 ~ 2 137
- [18] Sheldon R A, Schuchardt C E. *Acc. Chem. Res.* [J], 1998, **31**(8): 485 ~ 493

## Study on the Mesoporous Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6 as a Catalyst Used in Water-medium Isomerization of Homoallylic Alcohol

ZHANG Fang<sup>1</sup>, LI He-xing<sup>1,2\*</sup>

(1. *Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China;*

2. *Department of Chemistry, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)*

**Abstract:** A diphenylphosphine (PPh<sub>2</sub>)-modified KIT-6 type mesoporous silica was synthesized by co-condensation method using tetraethoxysilane (TEOS) and 2-(diphenylphosphino)ethyltriethoxysilane (DPPTS) as the mixed silicon source, from which the immobilized Ru(II) organometallic catalyst was obtained through strong coordination between the PPh<sub>2</sub>-group on the KIT-6 support and the Ru(II). The as-prepared Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6 catalyst exhibited ordered mesoporous structure. During the isomerization of homoallylic alcohol in an aqueous medium, the Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6 catalyst exhibited high activity and selectivity, almost the same as the corresponding homogeneous catalyst. The catalyst could be used repetitively for more than 5 times owing to the strong interaction of the Ru(II) active sites with the support which prevent them from leaching.

**Key words:** Immobilization of the homogenous catalyst; Ru-PPh<sub>2</sub>-KIT-6; Isomerization of homoallylic alcohols; Clean organic synthesis