

Synthesis and Acidic Properties of Heteropolyacid Immobilized on Ionic Liquid-modified Mesoporous Silica SBA-15

Li-Li Liu (劉莉莉),^{a,b} Chin-Te Hung (洪錦德),^a Pitchaimani Veerakumar (維拉庫瑪),^a Pei-Hao Wu (吳培豪),^a

Chen-Bin Wang (汪成斌),^c Soofin Cheng (鄭淑芬),^d and Shang-Bin Liu (劉尚斌)^{a,b,*}

^a Institute of Atomic & Molecular Sciences, Academia Sinica, Taipei 10617, Taiwan

^b Department of Chemistry, National Taiwan Normal University, Taipei 11677, Taiwan

^c Dept. of Chemical & Materials Eng., Chung Cheng Inst. of Tech., National Defense Univ., Taoyuan 33449, Taiwan

^d Department of Chemistry, National Taiwan University, Taipei 10617, Taiwan

*E-mail: sbliu@sinica.edu.tw

1 摘要

12-磷鎢酸(HPW)是雜多酸中布忍斯特酸性最強的一種，可做為環保固態酸性觸媒。但其低比表面積、內部的酸位、難以回收等性質限制了其發展。所以，將其將其分散在具有高比表面積的孔洞基材上，例如：SBA-15可以改善其缺點。為了避免浸析作用的情況，導致磷鎢酸流失[1]，本實驗利用官能基上含氮的部分固定磷鎢酸，亦探討不同比例HPW/IL 合成參數的影響，其結構和酸性則藉由各種分析及光譜儀器鑑定。

Keywords: Surface functionalization; Mesoporous silica; Heteropolyacid; Acidity

NSC Project No.: NSC101-2113-M-001-020-MY3

2 前言

雜多酸在環保異相酸性催化反應具有很大的應用價值，但對於極性溶劑的高溶解度、低比表面積和難以回收等皆為其嚴重的缺陷。歷年來提出的實驗方法，在各種基材上固定雜多酸[2,3]，就是為了克服這些缺陷。目前提出方法使用的基材有ZrO₂、TiO₂、Al₂O₃、SiO₂、石墨，其中又以SiO₂的熱穩定性最好[4]。但用物理方法固定雜多酸，易受到浸析作用而流失。因此，用化學方法，透過化學鍵將雜多酸固定在官能化的矽材上，能夠避免浸析作用而保留酸性進行反應。

本實驗內容，成功的將帶正電的咪唑環(imidazolium ring)修飾在SBA-15孔洞的表面，用以吸附磷鎢酸陰離子。此SBA-15附載型磷鎢酸觸媒的結構及物化特性透過各種分析及光譜儀器鑑定，包含氮氣恆溫吸脫附儀、X光繞射儀及固態核磁共振儀。另外，我們以TMPO為探針分子，並使用³¹P MAS NMR偵測此觸媒的酸性[5]。

3 實驗流程

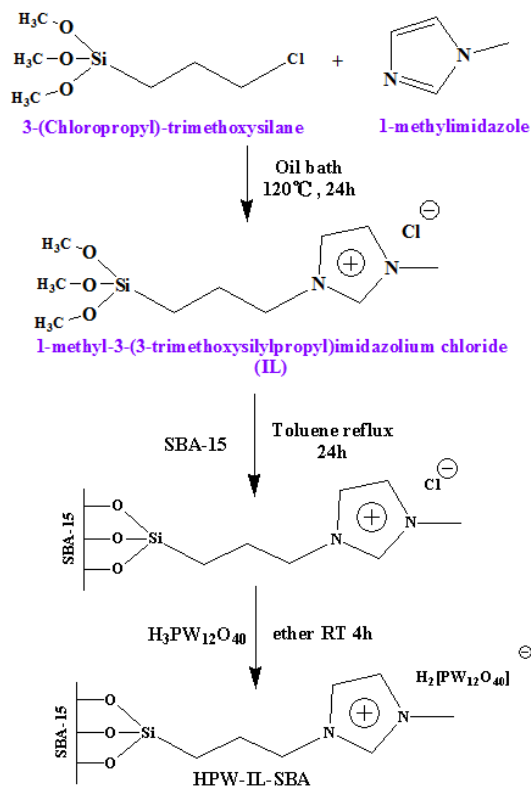
將18.6 mL (3-chloropropyl)-trimethoxysilane和8 mL 1-methylimidazole在油浴環境下，於120 °C下反應24 h可製得 1-methyl-3-(trimethoxysilylpropyl)-imidazolium chloride離子液體(IL)，如圖一所示。之後，取0.19 g的離子液體和1.7 g SBA-15混和於100 mL甲苯中，在氮氣系統、80 °C加熱迴流24 h。將產物(IL-SBA)粉末過濾水洗並隔夜烘乾。

取烘乾後的IL-SBA 0.5 g加入含0.5 g的磷鎢酸(HPW; H₃PW₁₂O₄₀)的乙醚溶液50 mL，在室溫環境下攪拌4 h後用乙醚過濾清洗產物並烘乾，得HPW-IL-SBA-15。

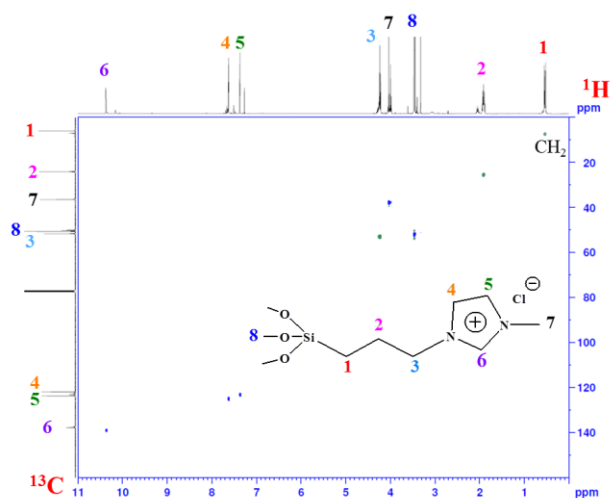
4 結果與討論

離子液體的HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) 和 HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation)光譜分別如圖二和圖三所示。從圖中訊號所對應的位置，可以進一步確認合成出之離子液體結構是否正確。IL-SBA-15的²⁹Si CP-MAS NMR光譜，如圖四

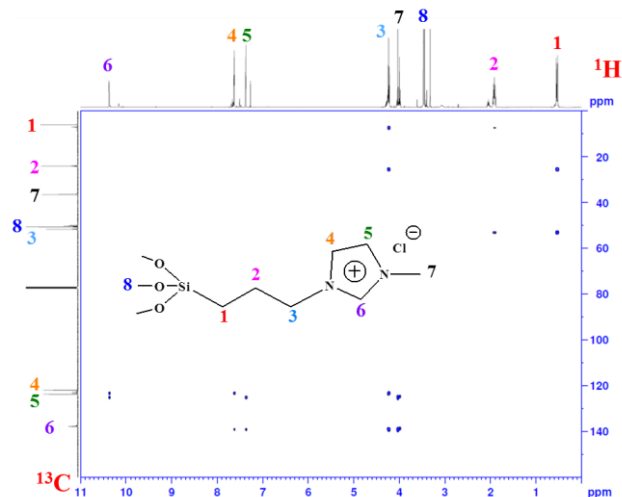
所示，光譜顯示有五根訊號，分別為，分別為-109.9、-101.3、-92.2、-65.9及-58.6 ppm。其中，前三者是由 Q^4 [Si(OSi)₄]、 Q^3 [Si(OSi)₃OH]及 Q^2 [Si(OSi)₂(OH)₂]三種物種所產生；而後二者則為則為 T^3 [Si(OSi)₃C]及 T^2 [Si(OSi)₂COH]物種的訊號[3]。此外，IL-SBA-15的¹³C CP-MAS NMR光譜中出現五根訊號，明確指出IL-SBA固態部分中的六個碳原子，如圖五所示。



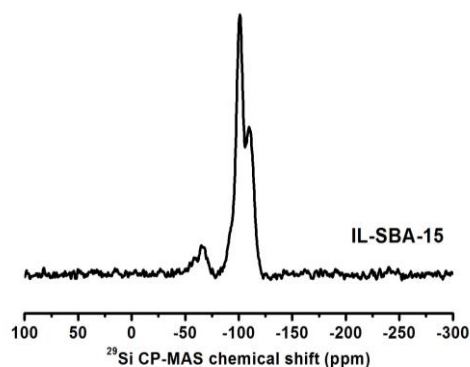
圖一、HPW-IL-SBA-15觸媒製備流程示意圖。



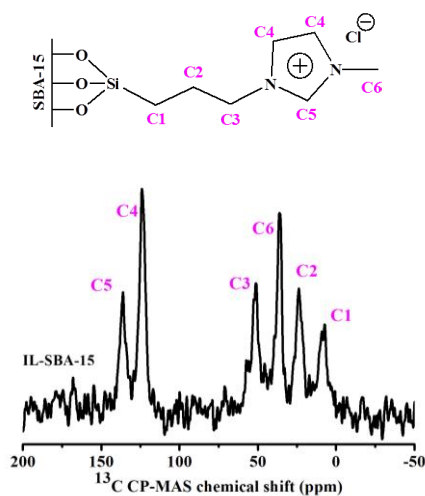
圖二、IL-SBA-15之HSQC NMR譜圖。



圖三、IL-SBA-15之HMBC NMR譜圖。

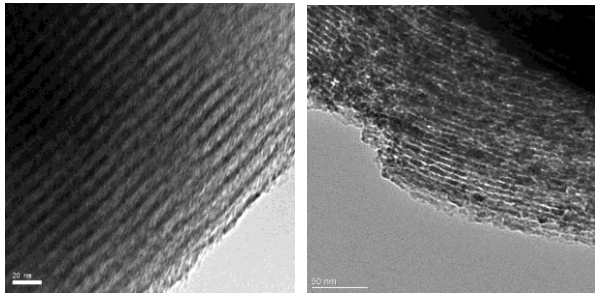


圖四、IL-SBA-15之²⁹Si CP-MAS NMR譜圖。



圖五、IL-SBA-15之¹³C CP-MAS NMR譜圖。

從圖六的TEM圖中，可以觀察到在負載磷鎢酸前後，SBA-15的結構不受影響，仍然保持規則有序的孔洞。正如吾人所預期的，樣品孔洞體積隨著離子液體的表面修飾量及磷鎢酸的負載量的增加而下降，證明這些物質確實被錨定在氧化矽孔洞表面，如表一。



圖六、(左) SBA-15及(右) HPW-IL-SBA之TEM圖。

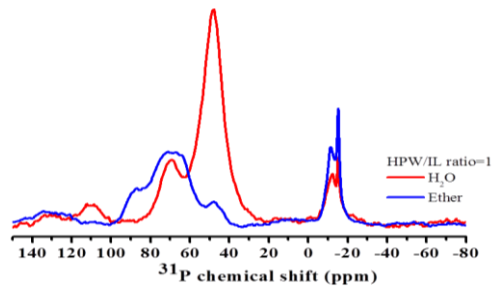
表一、各樣品之物性一覽表。

sample	SBA-15	IL-SBA	0.3	0.5	1	1.5	2	3
S_{BET} (m^2/g)	820	520	436	356	277	210	178	118
V_{pore} (cc/g)	1.38	1.27	0.86	0.69	0.50	0.36	0.28	0.17

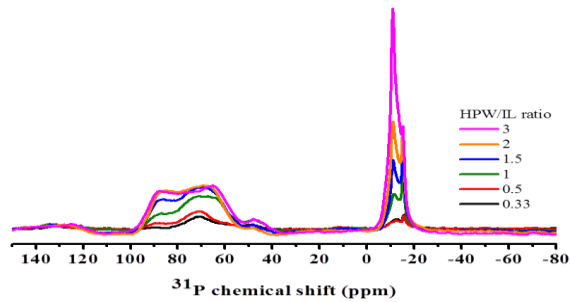
吾人進一步以鹼性的三甲基磷氧(TMPO; $(CH_3)_3PO$)為探針分子，利用本實驗室所開發之固態 ^{31}P -TMPO MAS NMR實驗技術[5]鑑定HPW-IL-SBA-15觸媒的酸性特性，如圖七及圖八所示。由圖七中可看見在 ^{31}P 化學位移($\delta^{31}P$)在約90 ppm位置上，唯有以乙醚為溶劑負載HPW在IL上時，才有超強酸訊號($\delta^{31}P \geq 86$ ppm)的存在；當以水為溶劑時，HPW-IL之酸性強度則大幅下降。故吾人選定以乙醚為溶劑，在IL-SBA-15中加入不同比例的HPW，並鑑定其酸性特性，結果如圖八所示。結果顯示當HPW/IL比例增加時， $\delta^{31}P \sim 90$ ppm處的訊號也隨之增強，且在比例為2時達到最大值。另外，針對 $\delta^{31}P \sim 60-90$ ppm全部訊號所佔的比例進行計算，即得到超強酸量占總酸量的比例分佈，如圖九所示。結果與圖八相符。

5 結論

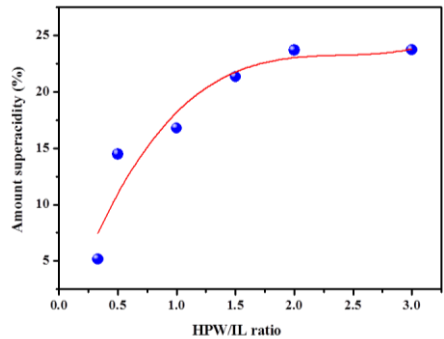
本實驗藉由離子液體官能化SBA-15，利用其咪唑環成功將磷鎢酸固定在中孔洞矽材表面上，除保有磷鎢酸原有酸性強度外，並藉由調控其負載量成功的獲得不同酸量之HPW-IL-SBA-15觸媒。



圖七、以乙醚及水為溶劑下HPW-IL之 ^{31}P NMR譜圖。



圖八、不同HPW/IL附載量下各HPW-ILSBA-15樣品之 ^{31}P NMR譜圖。



圖九、強酸量隨HPW/IL比例變化圖。

6 參考文獻

[1] S.H. Liu, C.H. Wu, H.K. Lee, S.B. Liu, *Top. Catal.* 53 (2010) 210.
[2] J. Deleplanque, R. Hubaut, P. Bodart M. Fourneir, A. Rives, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 4897.
[3] L.T. Aany Sofia, A. Krishnan, M. Sankar, N.K. Kala Raj, P. Manikandan, P.R. Rajamohanam, T.G. Ajithkumar, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 21114.
[4] P.G. Vazquez, M.N. Balnco, C.V. Caceres, *Catal. Lett.* 60 (1999) 205.
[5] A. Zheng, S.J. Huang, S.B. Liu, F. Deng, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 14889.