

# 手性钨酸离子液体空心介孔硅球 用于苯乙烯双羟化反应

郭晓萍<sup>1</sup>, 孟慧琴<sup>1</sup>, 焦勇霞<sup>2</sup>, 王晓春<sup>2</sup>, 王俊飒<sup>2</sup>, 梁 栋<sup>1\*</sup>

(1. 中北大学 化学工程与技术学院, 山西 太原 030051; 2. 太原生态环境监测中心, 山西 太原 030002)

**摘要:** 以 1,12-二溴十二烷、(S)-烟碱和二水合钨酸钠为原料制备手性钨酸离子液体, 再以九水合硅酸钠为硅源, 经一步水热法制得含手性多酸离子液体的功能化空心介孔硅球。用 SEM、TEM、FTIR、UV-Vis、N<sub>2</sub> 吸附-脱附、XPS、电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES)、水接触角和圆二色谱对其进行表征, 并考察其对于苯乙烯双羟化反应的催化性能。结果表明, 空心介孔硅球的平均直径约为 100 nm, 比表面积为 20~54 m<sup>2</sup>/g, 平均孔径为 7.73~15.98 nm; 手性钨酸离子液体成功嵌入到空心介孔硅球壳层, 固体具有圆二色性, 可用于苯乙烯双羟化反应, 由  $n(W) : n(Si) = 0.25 : 0.75$  制得的催化剂催化性能最好、反应 3 h (*R*)-苯基乙二醇产率达 89.6%, 使用 5 次后产率仍可达 87.0%; 未含钨酸离子液体的样品为无定形纳米颗粒, 因此推测钨酸基手性离子液体对空心介孔硅球形成具有导向作用。

**关键词:** 手性; 离子液体; 催化; 介孔硅球; 双羟化; 催化技术

**中图分类号:** TQ223.1; TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 08-1654-08

## Chiral tungstic ionic-liquid hollow mesoporous silica spheres for dihydroxylation of styrene

GUO Xiaoping<sup>1</sup>, MENG Huiqin<sup>1</sup>, JIAO Yongxia<sup>2</sup>, WANG Xiaochun<sup>2</sup>,  
WANG Junsu<sup>2</sup>, LIANG Dong<sup>1\*</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, Shanxi, China; 2. Taiyuan Ecological Environment Monitoring Center, Taiyuan 030002, Shanxi, China)

**Abstract:** Hollow mesoporous silica spheres functionalized with chiral tungstic ionic liquid in various ratios were synthesized via one-step hydrothermal reaction between sodium silicate nonahydrate and chiral tungstic ionic liquid, which was prepared from 1,12-dibromododecane, (S)-nicotine and sodium tungstate dihydrate. The samples were then characterized and analyzed by SEM, TEM, FTIR, UV-Vis, N<sub>2</sub> adsorption-desorption, XPS, ICP-OES, water contact angle and electronic circular dichroism. Moreover, studies were conducted to explore the catalytic performance of the samples for dihydroxylation of styrene. The results demonstrated that the chiral tungstic ionic liquid was successfully embedded in the mesoporous hollow spheres with a diameter of about 100 nm, a BET surface area of 20~54 m<sup>2</sup>/g, and average pore diameter of 7.73~15.98 nm. Meanwhile, the spherical solids presented circular dichroism and could promote dihydroxylation of styrene leading the yield of product (*R*)-phenylethylene glycol to 89.6% with reaction time 3 h and still up to 87.0% after being used for 5 times when  $n(W) : n(Si) = 0.25 : 0.75$ . It was speculated that tungstate chiral ionic liquid could guide the formation of mesoporous hollow silicon spheres since samples without tungstate ionic liquid was amorphous.

**Key words:** chirality; ionic liquids; catalysis; mesoporous silica spheres; dihydroxylation; catalysis technology

收稿日期: 2021-10-14; 定用日期: 2022-03-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211049

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21406211, 21407101, 22176117); 山西省自然科学基金项目 (201901D111171)

作者简介: 郭晓萍 (1992—), 女, 硕士生, E-mail: gxiao92@foxmail.com。联系人: 梁 栋 (1979—), 男, 副教授, E-mail: liangdong@nuc.edu.cn。

光学活性的 1,2-邻二醇为医药、化妆品、香料等精细化工原料, 以往通过环氧化物的酶催化水解以及烯炔双羟化来合成<sup>[1-2]</sup>。其中, 烯炔双羟化反应的催化剂主要为钨系催化剂, 但钨物种的高毒性、挥发性和二次污染限制了其工业应用。本课题组前期发现, 与手性烟碱离子液体结合的磷酸盐可较好的催化烯炔得到手性双羟化产品<sup>[3]</sup>。此类基于多酸的手性离子液体, 结合了多酸、手性和离子液体的优点, 与经典的金属络合催化剂、有机催化剂和生物酶催化剂相比, 在不对称加成、羟醛缩合、氮甲基化和环氧化等反应上表现出较佳的手性催化性能<sup>[4]</sup>。但这类功能化离子液体催化剂的推广受到其固有性质的限制, 包括催化剂分离困难、回收不理想、用量大和黏度高等问题<sup>[5]</sup>, 将其进行非均相化可有效克服上述问题。

为提高手性多酸离子液体的稳定性和可回收性, 经典方法是将离子液体锚定或封装于特定的聚合物或无机载体上, 再与多金属氧酸盐结合<sup>[6-8]</sup>, 制得的催化剂在氧化脱硫和酯化反应上表现出较好的催化性能和循环利用性能<sup>[9-10]</sup>。这种两步法非均相催化剂的负载率、分散性和催化效率很大程度上依托于载体自身的比表面积、多孔以及粒径尺寸等性质。中空介孔微球作为一类优良的催化剂载体, 具有比表面积大、孔体积大、热稳定性好和扩散阻力低等特点, 空腔内甚至可作为微型反应器<sup>[11-12]</sup>。然而, 在现有离子液体介入中空微球的报道中, 例如  $\text{MoS}_2$ <sup>[13]</sup>、 $\text{ZnSe}$ <sup>[14]</sup>、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[15]</sup>、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ <sup>[16]</sup>等中空微球, 均采用非手性、无功能的咪唑离子液体为模板, 而且在合成末期以煅烧或萃取等方式去除模板, 并未赋予中空微球以手性特征。

基于此, 本文以 1,12-二溴十二烷、(S)-烟碱和二水合钨酸钠制备了一种双烟碱十二烷基钨酸离子液体, 其兼有手性和钨酸催化活性, 以九水合硅酸钠为硅源、仅一步即合成含有手性多酸离子液体的功能化空心介孔硅球。分析了其组成结构特征, 并以苯乙烯双羟化反应验证其催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

1,12-二溴十二烷、乙腈、(S)-烟碱、九水合硅酸钠、二水合钨酸钠, AR, 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 1 mol/L 的盐酸由 12 mol/L 的浓盐酸(AR, 天津大茂化学试剂厂)稀释后得到; 无水乙醇, AR, 天津市北辰方正试剂厂; 乙酸乙酯、苯乙烯、异丙醇、正己烷, AR, 上海阿拉丁试剂有限公司; 氯仿, AR, 成都市科隆化学品有限公司;  $\text{H}_2\text{O}_2$  (质量分数

30%), 天津欧博凯化工有限公司。

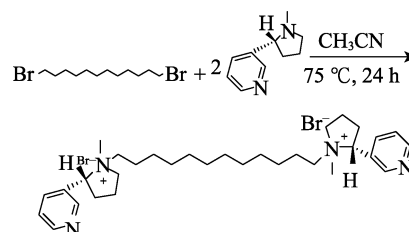
Tenson27 型红外光谱分析仪、Avance NEO 600 型核磁共振波谱仪(NMR), 德国 Bruker 公司; EVO18 型扫描电子显微镜(SEM)及 X 射线能谱(EDX)分析仪, 德国 Zeiss 公司; Tecnai F30 型透射电子显微镜(TEM), 荷兰 Philips-FEI 公司; ASAP2460 型全自动比表面及孔隙度分析仪(BET), 美国 Micromeritics 公司; OCA20 型接触角/表面张力测量仪, 德国 Dataphysics 公司; Aglient 7250 型高分辨质谱仪(HRMS)、Aglient 5110 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES), 美国 Aglient 公司; K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS), 美国 Thermo Fisher 公司; MOS-500 型圆二色光谱仪(ECD), 法国 BioLogic 公司; LC5090 型液相色谱分析仪(色谱柱为大赛璐 chiralcel OD-RH), 浙江福立分析仪器公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 手性钨酸离子液体功能化空心介孔硅球的制备

称取 1.64 g 1,12-二溴十二烷(0.005 mol)与 1.6 mL (S)-烟碱(0.01 mol)加入 20 mL 乙腈中, 于 75 °C 回流反应 24 h, 减压蒸馏除去溶剂, 得黄色双烟碱十二烷基离子液体(3.2 g)。HRMS(ESI),  $m/z$ :  $[\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{N}_4]^+$  492.42, 实测值 492.45;  $^1\text{H}$ NMR [氘代甲醇( $\text{CD}_3\text{O}$ ), 600 MHz],  $\delta$ : 9.07 (s, 2H), 8.97 (d,  $J = 6.0$  Hz, 2H), 8.62 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 8.12 (dd,  $J = 7.8$ 、6.3 Hz, 2H), 4.87 (s, 4H), 4.76~4.65 (m, 2H), 4.13 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 3.63~3.55 (m, 2H), 3.35 (tt,  $J = 6.9$ 、3.5 Hz, 1H), 2.53 (dd,  $J = 17.6$ 、9.4 Hz, 2H), 2.32 (d,  $J = 15.2$  Hz, 6H), 2.10~2.06 (m, 4H), 2.06~2.03 (m, 6H), 1.42 (d,  $J = 3.6$  Hz, 8H), 1.34 (s, 10H), 1.28 (t,  $J = 7.1$  Hz, 4H); FTIR: 1450~1400  $\text{cm}^{-1}$  归属于吡啶环上 C=N 和 C=C 的骨架振动吸收峰, 2950、2830  $\text{cm}^{-1}$  归属于  $-\text{CH}_2$  的 C-H 伸缩振动吸收峰<sup>[17-18]</sup>。

双烟碱十二烷基离子液体合成路线如下所示:



称取二水合钨酸钠 1.65 g (0.005 mol) 于 20 mL 蒸馏水中, 溶解后加入 10 mL 30% (质量分数, 下同)  $\text{H}_2\text{O}_2$  后溶液呈亮黄色, 滴加 1 mol/L HCl 直至溶液由黄色刚好褪为无色, 加入上述双烟碱十二烷基离子液体(3.2 g), 搅拌反应 3 h, 用氯仿萃取产物, 减压蒸馏后得棕黄色黏稠状钨酸离子液体(3.6 g)。

将制得的钨酸离子液体溶于 100 mL 醇水溶液 [  $V(\text{无水乙醇}) : V(\text{水}) = 2 : 8$  ] 中, 加入九水合硅酸钠 4.26 g (0.015 mol), 用 1 mol/L 盐酸调节溶液 pH 为 2~3, 反应 3 h 以上出现淡黄色细小颗粒后停止反应, 转入聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜, 于 110 °C 反应 24 h, 用去离子水洗涤, 过滤, 在 -55 °C 冷冻干燥 48 h, 得到手性钨酸离子液体功能化空心介孔硅球, 命名为 NS- $W_{0.25}$ 。

依照上述步骤制备了  $n(W) : n(\text{Si})$  为 0.05 : 0.95、0.15 : 0.85、0.25 : 0.75、0.50 : 0.50 的催化剂, 分别命名为 NS- $W_{0.05}$ 、NS- $W_{0.15}$ 、NS- $W_{0.25}$ 、NS- $W_{0.50}$ 。作为对比, 直接用 3.2 g (0.005 mol) 双烟碱十二烷基离子液体与 4.26 g (0.015 mol) 九水合硅酸钠制成的样品不含钨酸, 命名为 NS。

### 1.2.2 烯烃双羟化催化性能评价

在 50 mL 锥形瓶中加入 0.1 g 催化剂、20 mL 水、1 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) 和 0.2 mL 苯乙烯, 55 °C 下搅拌反应 3 h。每隔 1 h 定量移取 0.5 mL 溶液, 加入 1.5 mL 乙酸乙酯, 以 12000 r/min 转速离心处理 3 min, 取上层有机相, 用手性液相色谱跟踪分析, 以面积归一化法计算 (*R*)-苯基乙二醇的产率和对映选择性, 而下层沉淀经离心后收集, 用无水乙醇洗涤并干燥, 即为回收催化剂。

### 1.3 表征方法

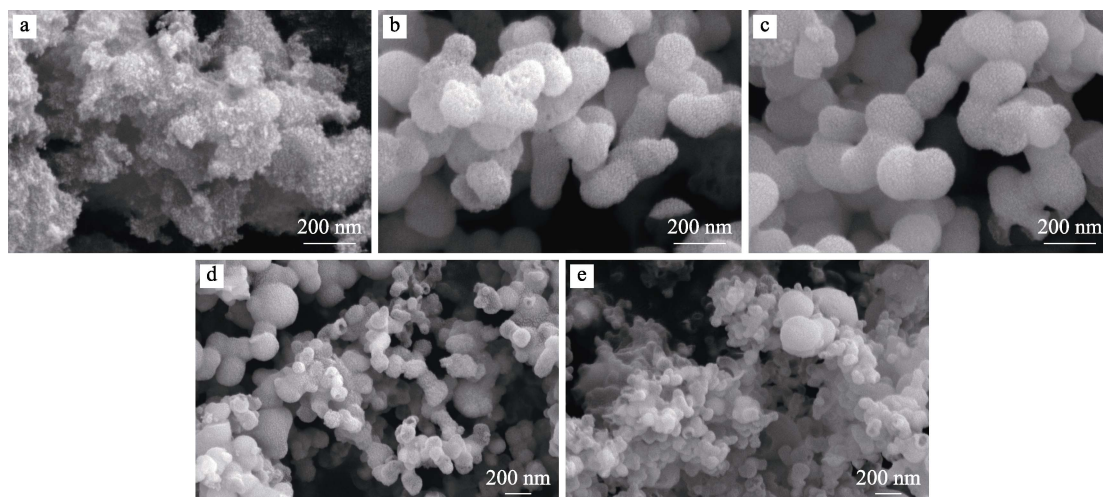
SEM: 将待测样品贴于导电胶上, 经真空喷金后进行测试, 加速电压为 1.0 kV; TEM: 将待测样品用无水乙醇稀释到质量分数为 1%, 吸取少量溶液于铜网, 晾干后进行观察; FTIR: 将待测样品与溴

化钾按照质量比为 1 : 20 混合研磨, 压片后进行红外分析; XPS: 将待测样品包裹在两层铝箔之间压片, 剪开后进行光电子能谱分析; NMR 与 MS: 氘代甲醇 ( $\text{CD}_3\text{O}$ ) 溶解样品进行 600 MHz 氢谱测试, 质谱测试离子源为 ESI; BET: 将样品加热到 120 °C 脱气 6 h, 置于液氮中进行测试; 水接触角: 将样品进行压片, 采用滴液法进行测试; UV-Vis 与 ECD: 扫描速度为 2 nm/s, 扫描范围 200~400 nm; ICP-OES: 依次用氢氟酸、王水和硫酸对样品进行消解处理后转化为液体进行测试; HPLC: 进样量 20  $\mu\text{L}$ , 以正己烷/异丙醇 [  $V(\text{正己烷}) : V(\text{异丙醇}) = 8 : 2$  ] 为流动相, 流速 0.5 mL/min, 柱温 35 °C, 紫外检测波长 250 nm, (*R*)-苯基乙二醇的保留时间为 9~10 min, (*S*)-苯基乙二醇的保留时间为 12~13 min、苯乙烯保留时间为 16~17 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 功能化空心介孔硅球的形貌控制

一步法合成掺杂手性钨酸离子液体的空心介孔  $\text{SiO}_2$  微球, 其 SEM 和 TEM 表征见图 1、2。如图 1 所示, 未掺杂钨酸的 NS 样品, 表现为由纳米颗粒堆积的无定形颗粒 (图 1a), 但随着钨酸含量增加, 从 NS- $W_{0.05}$ 、NS- $W_{0.15}$  到 NS- $W_{0.25}$ , 逐渐发展成为均匀的纳米微球 (图 1b~d), 平均直径约 100 nm, 其中 NS- $W_{0.25}$  的球体有部分破裂, 暴露出空心结构, 而 NS- $W_{0.50}$  生长不均匀、有明显破损、甚至失去均匀球形分布特征。



a—NS; b—NS- $W_{0.05}$ ; c—NS- $W_{0.15}$ ; d—NS- $W_{0.25}$ ; e—NS- $W_{0.50}$

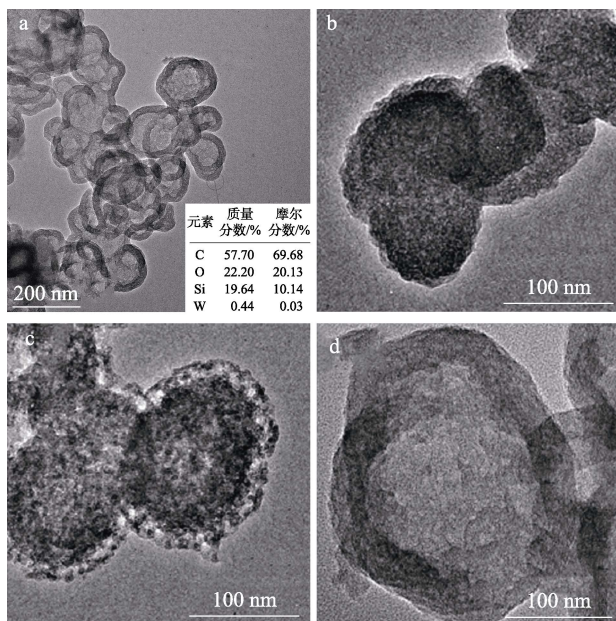
图 1 不同钨酸掺杂量的功能化空心介孔硅球的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of functionalized hollow mesoporous silica spheres with different tungstic doping contents

进一步对 NS- $W_{0.25}$  样品显露出的空心结构进行 TEM 分析, 结果见图 2。如图 2 所示, NS- $W_{0.25}$  为黏连的介孔空心球结构, 平均直径约为 100 nm, 壳

层厚度约 20 nm, 对空心球进行面扫描的 EDX 元素分析 (见图 2a 插图), 证明  $\text{WO}_4^{2-}$  确实引入到所合成空心介孔球中。依据柯肯德尔效应<sup>[12,19]</sup>和电镜结果

(图 2b~d), 对功能化空心介孔硅球的形成进行观察并合理推测: 反应开始时, 离子液体作为模板与钨酸、硅酸形成均一的溶胶, 质量占多数的硅酸处于中心, 强酸性条件下硅酸和钨酸发生水解缩聚, 硅酸根( $\text{SiO}_3^{2-}$ )水解速度慢于钨酸根( $\text{WO}_4^{2-}$ )扩散沉积速度, 钨酸离子液体首先形成一个不稳定的凝胶框架, 随后核心  $\text{SiO}_3^{2-}$  逐渐向外生长、待溶剂挥发后形成空腔, 硅酸物种即在钨酸离子液体导向作用下逐步形成介孔壳。



A—NS- $W_{0.25}$ ; b、c、d 依次为 NS- $W_{0.25}$  形成过程中 3、12、24 h 的 TEM 图

图 2 功能化空心介孔硅球的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of functionalized hollow mesoporous silica spheres

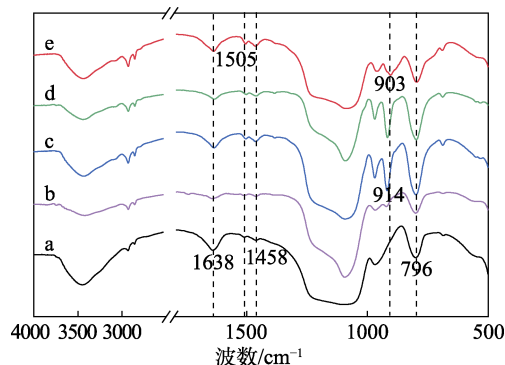
这种空心结构是由凝胶框架界面上物种沉积速度差异所致, 即所谓柯肯德尔效应, 但是其比例不易控制。掺杂较多的钨酸离子液体凝胶框架可能迫使积聚更多能量的硅酸冲破束缚, 如 NS- $W_{0.25}$  的 SEM 所示形成暴露破损的空心颗粒, 也可能如 NS- $W_{0.50}$  的 SEM 所示束缚更多的硅酸离子形成较大的不均匀球体。而在对照实验 (NS 组) 中, 只有单一硅酸物种只能形成无数纳米颗粒, 并堆砌成不规则形状。

## 2.2 功能化空心介孔硅球的化学分析

对功能化空心介孔硅球的化学组成用 FTIR 进行分析, 结果见图 3。如图 3 所示, 钨酸掺杂的 4 种催化剂与 NS 样品具有相似的谱带, 在  $796\text{ cm}^{-1}$  和  $1089\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于 Si—O—Si 的对称伸缩振动和不对称伸缩振动, 而  $1638$ 、 $1505$ 、 $1458\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应吡啶环的 C=N、C=C 伸缩振动, 说明烟碱分子的存在<sup>[17-18,20]</sup>。与钨酸掺杂的催化剂相比, NS 样品不具有  $903\sim 914\text{ cm}^{-1}$  处的特征吸收峰, 该峰对应于 W=O 键<sup>[21-22]</sup>的伸缩振动, 表明钨

酸功能位点被引入到空心介孔硅球中。

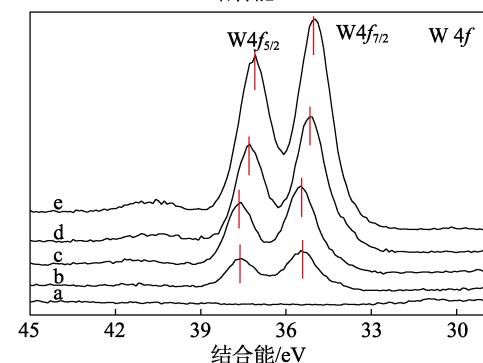
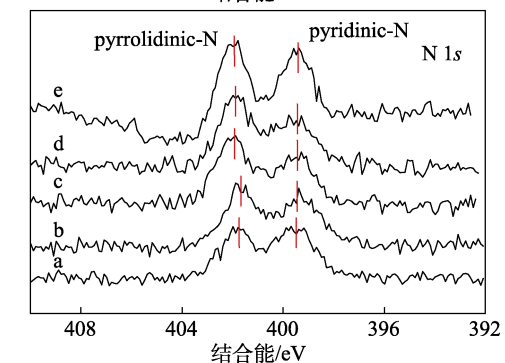
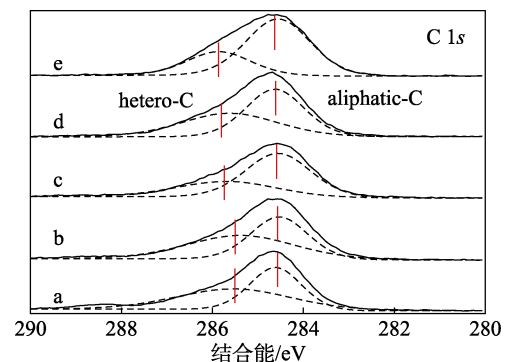
用 XPS 进一步检测功能化空心介孔硅球的元素分布, 结果见图 4。



a—NS; b—NS- $W_{0.05}$ ; c—NS- $W_{0.15}$ ; d—NS- $W_{0.25}$ ; e—NS- $W_{0.50}$

图 3 不同钨酸掺杂量的功能化空心介孔硅球的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of functionalized hollow mesoporous silica spheres with different tungstic doping contents



a—NS; b—NS- $W_{0.05}$ ; c—NS- $W_{0.15}$ ; d—NS- $W_{0.25}$ ; e—NS- $W_{0.50}$

图 4 不同钨酸掺杂量的功能化空心介孔硅球的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of functionalized hollow mesoporous silica spheres with different tungstic doping contents



由图 4 可知, 离子液体和钨酸的结合可能导致元素的结合能发生一定变化。对照样品 (NS) 未检出钨元素, 其余样品均检出  $W4f_{7/2}$  (约 35.4 eV) 和  $W4f_{5/2}$  (约 37.5 eV) 的钨特征峰<sup>[23]</sup>。相较而言, 掺杂量较少的钨与离子液体相互作用较弱, 例如 NS- $W_{0.05}$ 、NS- $W_{0.15}$  的  $W4f_{7/2}$  和  $W4f_{5/2}$  的结合能分别位于 35.4 和 37.5 eV, 而 NS- $W_{0.25}$ 、NS- $W_{0.50}$  的  $W4f$  特征峰均向右偏移了约 0.4 eV, 可能是由于钨酸与离子液体的作用增强, 使周围电子云变厚、结合能略减小。图 4a(C 1s) XPS 谱图中, NS 在 285.8 和 284.6 eV 处有两个特征峰, 归于杂环碳 (hetero-C) 和烷基碳 (aliphatic-C)<sup>[24-25]</sup>; 图 4b(N 1s) XPS 谱图中, NS 在 401.8 和 399.5 eV 处有两个特征峰, 归于烟碱分子上吡咯烷氮 (pyrrolidinic-N) 和吡啶氮 (pyridinic-N)<sup>[26]</sup>。与对照样品 (NS) 相比, 离子液体吡咯烷阳离子部分受钨酸阴离子影响而使周围电子云变薄、结合能略增大, NS- $W_{0.25}$  和 NS- $W_{0.50}$  的杂环碳和吡咯烷氮分别偏移了约 0.2 和 0.3 eV。

### 2.3 功能化空心介孔硅球的多孔结构

以全自动比表面及孔隙度分析仪评价功能化空心介孔硅球的孔结构参数, 结果如表 1 所示。

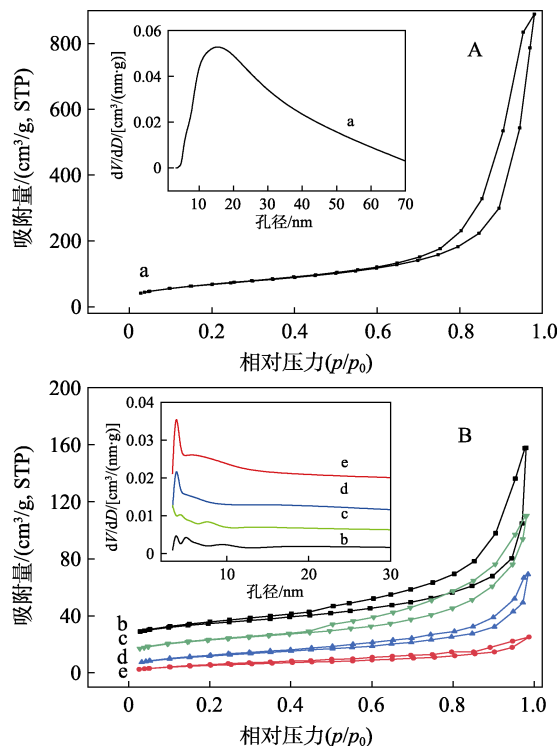
表 1 不同钨酸掺杂量的功能化空心介孔硅球的比表面积与孔结构参数

Table 1 Specific surface area and pore structure parameters of functionalized hollow mesoporous silica spheres with different tungstic doping contents

	$S_{BET}/(m^2/g)$	$V_{总}/(cm^3/g)$	$D_{平均}/nm$
NS	247.23	1.40	22.26
NS- $W_{0.05}$	53.29	0.21	15.98
NS- $W_{0.15}$	48.72	0.15	12.73
NS- $W_{0.25}$	42.97	0.11	9.95
NS- $W_{0.50}$	20.08	0.04	7.73

由表 1 可知, 无钨酸的 NS 样品比表面积 ( $S_{BET}$ ) 为 247.23  $m^2/g$ , 总孔容 ( $V_{总}$ ) 为 1.40  $cm^3/g$ , 平均孔径 ( $D_{平均}$ ) 为 22.26 nm, 而钨酸掺杂样品的  $S_{BET}$  为 20~54  $m^2/g$ ,  $V_{总}$  为 0.04~0.21  $cm^3/g$ , 平均孔径为 7.73~15.98 nm。这说明比表面积和孔容的下降, 是由于体积较大的钨酸分子填充阻塞, 使孔道变窄<sup>[27-28]</sup>。记录  $N_2$  吸附量随相对压力的变化曲线, 结果见图 5。由图 5a 可知, 无钨酸的 NS 样品表现为第 IV 型等温吸附线, 滞后环集中于高压区 ( $p/p_0=0.8\sim 1.0$ ), 图 5A 插图中的 BJH 孔径分布图显示孔径分布很宽、为 10~40 nm, 具有较多的堆积孔道<sup>[5]</sup>。而在图 5b~e 中, 钨酸掺杂样品在中压区 ( $p/p_0=0.4\sim 0.8$ ) 出现明显的 H3 迟滞环, 介孔特征较为明显<sup>[29-30]</sup>, NS- $W_{0.25}$  和 NS- $W_{0.50}$  样品在高压区的迟滞环较弱, 如图 5B 插

图中 BJH 孔径分布图所示, NS- $W_{0.25}$  和 NS- $W_{0.50}$  的平均孔径分布较窄。

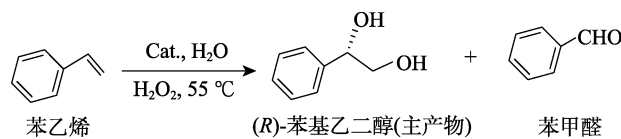


a—NS; b—NS- $W_{0.05}$ ; c—NS- $W_{0.15}$ ; d—NS- $W_{0.25}$ ; e—NS- $W_{0.50}$   
图 5 不同钨酸掺杂量的功能化空心介孔硅球的吸附等温线与孔径分布

Fig. 5 Adsorption isotherms and pore size distribution of functionalized hollow mesoporous silica spheres with different tungstic doping contents

### 2.4 功能化空心介孔硅球的催化性能

图 6 为手性钨酸离子液体功能化的空心介孔硅球用于苯乙烯双羟化反应的催化数据, 以及 NS- $W_{0.25}$  样品的循环使用情况。相关反应式如下所示。



由图 6A 可知, 与对照样品 (NS) 相比, 钨酸掺杂的手性功能化空心介孔硅球均表现出较好的催化性能。其中, NS- $W_{0.25}$  催化性能最好, 反应 3 h 下 (R)-苯基乙二醇产率为 89.6%, NS- $W_{0.05}$ 、NS- $W_{0.15}$  和 NS- $W_{0.50}$  的 (R)-苯基乙二醇产率分别为 70.20%、82.50% 和 85.30%, 苯甲醛为主要副产物。必须指出的是, 在本文的苯乙烯双羟化反应中, (R)-构型产物的对映体过量值 (e.e.) 均为 100%, 优于 (S)-构型产物, 这是由于手性烟碱离子液体对于 (R)-苯基乙二醇的识别结合能力显著大于 (S)-苯基乙二醇<sup>[3]</sup>, 高负载量的手性烟碱离子液体会改善和提高钨酸催化中心

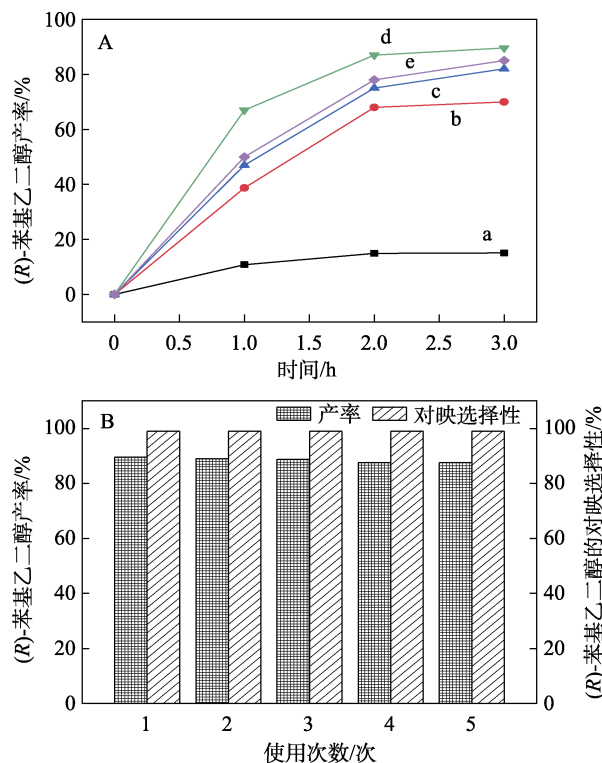
的活性和选择性<sup>[4]</sup>。而本文提出的空心介孔纳米微球结构, 具有较高的比表面积和中空结构, 更便于烯烃双羟化反应的进行, 也为手性钨酸离子液体提供了较好的保护。由 ICP-OES 测得 NS-W<sub>0.25</sub> 的 W 质量分数为 0.11%, 以钨元素为有效催化位点计算催化剂的转换频率 [TOF=底物物质的量/(钨物质的量×反应时间)], 其转换频率 (TOF) 达到 435 h<sup>-1</sup>, 优于以往多酸咪唑基离子液体催化剂在烯烃环氧化和双羟化反应中的表现<sup>[31-33]</sup>。

为了验证功能化中空介孔微球催化剂的稳定性与可回收性, 本文以 NS-W<sub>0.25</sub> 为例, 在相同的反应工艺条件下进行了回收循环测试。发现在使用 5 次后 (R)-苯基乙二醇的产率略有下降, 但仍可达 87.0%, 而相对于 (S)-构型产物的对映体优势基本保持不变 (图 6B)。将定量的催化剂粉末压制成片进行水接触角测试, 结果见图 7。由图 7 可知, 无钨酸掺杂时 NS 样品水接触角为 29.87°, 引入钨酸离子液体后水接触角趋势大体为先升高后下降, NS-W<sub>0.25</sub> 样品的水接触角最高为 43.06°, 证明钨酸离子液体一定程度上改变了材料的界面性能, 使催化剂更容易接触有机物<sup>[34-35]</sup>, 而样品 NS-W<sub>0.50</sub> 水接触角下降到 21.25°, 从 SEM 照片上观察到 NS-W<sub>0.50</sub> 破碎较多、生长不均匀, 故而 NS-W<sub>0.50</sub> 表面粗糙度增大、水接触角下降<sup>[36]</sup>, 可能导致活性略有下降。

苯乙烯双羟化的高选择性体现在空心介孔硅球的手性特征上, 借助固体紫外光谱 (UV-Vis) 和圆二色谱 (ECD) 对 NS 和 NS-W<sub>0.25</sub> 进行表征, 结果见图 8。

如图 8a 所示, 不含钨酸的 NS 样品在 210、270 nm

处有明显的紫外吸收, 应用手性钨酸离子液体制备的 NS-W<sub>0.25</sub> 则在 210、270、330 nm 处有紫外吸收, 相比 NS 增加的特征峰应归属于钨酸化合物中 W=O 对紫外光的吸收 (图 8a)。



a—NS; b—NS-W<sub>0.05</sub>; c—NS-W<sub>0.15</sub>; d—NS-W<sub>0.25</sub>; e—NS-W<sub>0.50</sub>  
图 6 不同催化剂对苯乙烯双羟化的催化性能 (A) 及 NS-W<sub>0.25</sub> 的循环使用性能 (B)

Fig. 6 Catalytic performance of different catalysts for dihydroxylation of styrene (A) and recycling performance of NS-W<sub>0.25</sub> (B)

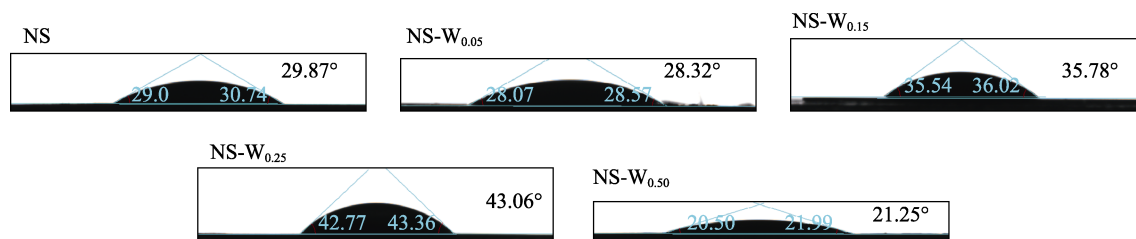


图 7 不同钨酸掺杂量的功能化空心介孔硅球水接触角

Fig. 7 Water contact angles of functionalized hollow mesoporous silica spheres with different tungstic doping contents

此外, 只有手性物质才会对圆二色谱激发的椭圆偏振光有选择性吸收, 称之为科顿效应<sup>[37]</sup>, 而普通纳米氧化硅未见有圆二色性的报道。如图 8b 所示, 不含钨酸的 NS 样品在 210、270 nm 附近出现负的吸收峰, 这两个特征峰和紫外光谱一样, 分别归属于 (S)-烟碱吡啶环共轭体系的 E 带和 B 带跃迁<sup>[38-39]</sup>, 而钨酸掺杂的 NS-W<sub>0.25</sub> 在 210、270、330 nm 处也呈现负的吸收峰。从结构上说钨酸并无手性特

征以呼应椭圆偏振光, 但与 NS 相比, NS-W<sub>0.25</sub> 在 330 nm 处的新增特征吸收峰证实 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 在手性烟碱离子液体的诱导下可以呈现出圆二色性。类似的这种手性传递现象还见于氨基酸、苯乙胺等手性分子与多酸的结合, 例如: 由分子模拟与单晶衍射推测和观察到手性氨基酸多酸复合物的结构<sup>[40]</sup>, 以及手性树枝状苯乙胺与磷钨酸结合催化苯基甲硫醚氧化得到 (R)-苯甲基亚砷 (e.e. 值 14%) 的反应<sup>[41]</sup>。

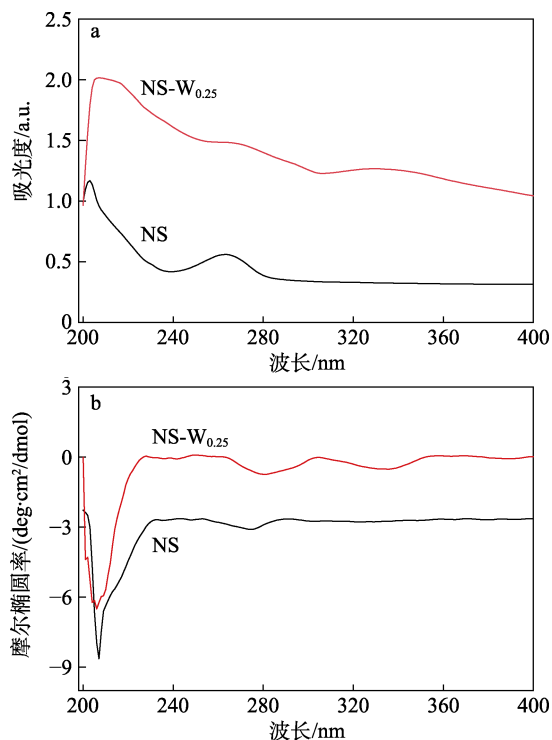


图 8 NS- $W_{0.25}$  和 NS 的固体紫外光谱 (a) 和圆二色谱 (b)  
Fig. 8 Ultraviolet absorption spectra (a) and circular dichroic spectra (b) of NS- $W_{0.25}$  and NS

### 3 结论

(1) 利用手性钨酸离子液体一步法合成了纳米中空硅球,  $n(W) : n(Si) = 0.25 : 0.75$  时制得的催化剂形貌最为均匀, 平均粒径约为 100 nm, 且表现出手性特征圆二色性;

(2) 将上述具有手性特征的功能化空心介孔硅球用于苯乙烯的双羟化反应, 在反应温度 55 °C, 反应时间 3 h 下, (*R*)-苯基乙二醇产率为 89.6%, 对映体过量值为 100%, 使用 5 次后催化剂仍具有较稳定的催化效果;

(3) 由 1,12-二溴十二烷、(*S*)-烟碱和二水合钨酸钠构成的这种手性钨酸离子液体还可扩展至钼酸、钒酸等多酸化合物, 可尝试更多烯烃的双羟化反应, 为 1,2-邻二醇产品提供一种绿色、非均相的催化途径。

#### 参考文献:

- [1] DUARAH A, GOSWAMI A, BORA T C, *et al.* Enantioconvergent biotransformation of racemic styrene oxide to (*R*)-phenyl-1,2-ethanediol by a newly isolated filamentous fungus *Aspergillus tubingensis* TF1[J]. *Applied Biochemistry & Biotechnology*, 2013, 170: 1965-1973.
- [2] KOBAYASHI S, SUGIURA M. Immobilization of osmium catalysts for asymmetric dihydroxylation of olefins[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2006, 348(12/13): 1496-1504.
- [3] LIANG D, ZHU N, ZHU H L, *et al.* Improvement of the polyoxometalate's performance in the asymmetric oxidation of styrene *via* combined with chiral ionic liquid[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 79: 49-52.
- [4] LIANG D, WANG Y, WANG S F, *et al.* Well-confined polyoxometalate-ionic liquid in silicic framework for environmentally friendly asymmetric di-hydroxylation of olefins[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(11): 6102-6106.
- [5] GU Q Q, ZHU W S, XUN S H, *et al.* Preparation of highly dispersed tungsten species within mesoporous silica by ionic liquid and their enhanced catalytic activity for oxidative desulfurization[J]. *Fuel*, 2014, 117: 667-673.
- [6] SOFIA L, KRISHNAN A, SANKAR M, *et al.* Immobilization of phosphotungstic acid (PTA) on imidazole functionalized silica: Evidence for the nature of PTA binding by solid state NMR and reaction studies[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(50): 21114-21122.
- [7] LI M, ZHANG M, WEI A M, *et al.* Facile synthesis of amphiphilic polyoxometalate-based ionic liquid supported silica induced efficient performance in oxidative desulfurization[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 406: 23-30.
- [8] YAN L, WU J H, JIANG P P, *et al.* Amphiphilic phosphotungstate-paired ionic copolymer as a highly efficient catalyst for triphase epoxidation of alkenes with  $H_2O_2$ [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(5): 1293-1300.
- [9] ZHANG M, LI M, CHEN Q, *et al.* One-pot synthesis of ordered mesoporous silica encapsulated polyoxometalate-based ionic liquids induced efficient desulfurization of organosulfur in fuel[J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 76048.
- [10] JIANG W, ZHENG D, XUN S H, *et al.* Polyoxometalate-based ionic liquid supported on graphite carbon induced solvent-free ultra-deep oxidative desulfurization of model fuels[J]. *Fuel*, 2017, 190: 1-9.
- [11] LIU J, LIU F, GAO K, *et al.* Recent developments in the chemical synthesis of inorganic porous capsules[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19: 6073-6084.
- [12] SOARES S F, FERNANDES T, DANIEL-DA-SILVA A L, *et al.* The controlled synthesis of complex hollow nanostructures and prospective applications[J]. *Proceedings of the Royal Society A*, 2019, 475(2224): 20180677.
- [13] LUO H, XU C, ZOU D B, *et al.* Hydrothermal synthesis of hollow  $MoS_2$  silica spheres in ionic liquids/water binary emulsions[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(20): 3558-3560.
- [14] LIU X D, MA J M, PENG P, *et al.* One-pot hydrothermal synthesis of ZnSe hollow nanospheres from an ionic liquid precursor[J]. *Langmuir*, 2010, 26(12): 9968-9973.
- [15] YIN H, ZHAO Y L, HUA Q S, *et al.* Controlled synthesis of hollow  $\alpha-Fe_2O_3$  silica spheres assembled with ionic liquid for enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2019, 7: 58.
- [16] NI X, HE Z Z, LIU X, *et al.* Ionic liquid-assisted solvothermal synthesis of hollow  $CoFe_2O_4$  silica spheres and their absorbing performances[J]. *Materials Letters*, 2017, 193(15): 232-235.
- [17] LIANG D (梁栋), ZHU N (朱娜), CHEN X P (陈小平), *et al.* Preparation of nicotine ionic liquids and their application to catalytic synthesis of phenyl-substituted cyclic carbonate[J]. *Tobacco Science & Technology (烟草科技)*, 2017, 50(2): 42-47.
- [18] ALISHAHI N, NASR-ESFAHANI M, MOHAMMADPOOR-BALTORK I, *et al.* Nicotine-based ionic liquid supported on magnetic nanoparticles: An efficient and recyclable catalyst for selective one-pot synthesis of mono- and bis-4*H*-pyrimido[2,1-*b*]benzothiazoles[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2020, 34(8): e5681.
- [19] WANG W S, DAHL M, YIN Y D. Hollow nanocrystals through the nanoscale Kirkendall effect[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(8): 1179-1189.
- [20] MOEINIKORBEBANDI M, NASR-ESFAHANI M, MOHAMMADPOOR-BALTORK I, *et al.* Preparation and application of a new supported nicotine-based organocatalyst for synthesis of various 1,5-benzodiazepines[J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149: 1057-1066.
- [21] RAJABI F, NAFE M, BARDAJEE G R. Tungstate ion ( $WO_4^{2-}$ ) confined

- in hydrophilic/hydrophobic nanomaterials functionalized Brønsted acidic ionic liquid as highly active catalyst in the selective aerobic oxidation of alcohols in water[J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 497: 111202.
- [22] AKRAMI S, KARAMI B, FARAH M. A new and green approach for regioselective synthesis of novel chromeno-triazolopyrimidin using tungstic acid immobilized MCM-41 as a reusable catalyst[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2020, 57(6): 1-9.
- [23] ZHU R, SHAN C, TIAN Y Y, *et al.* A “three-in-one” water treatment material: Nitrogen-doped tungstic acid[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(51): 5787-5789.
- [24] ZHANG Y J, CHENG X L, ZHANG X F, *et al.* Ionic liquid-assisted synthesis of tungsten oxide nanoparticles with enhanced NO<sub>2</sub> sensing properties at near room temperature[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 505: 144533.
- [25] MA R L, GUO J R, WANG D H, *et al.* Preparation of highly dispersed WO<sub>3</sub>/few layer g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and its enhancement of catalytic oxidative desulfurization activity[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2019, 572(5): 250-258.
- [26] XIAO J, WANG L, RAN J R, *et al.* Quaternary ammonium functionalized polyacrylonitrile fiber supported phosphotungstic acid as efficient heterogeneous catalyst: Hydrophobic tuning of the catalytic microenvironment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 274(27): 122473.
- [27] AZIZ M, PUAD K, TRIWAHYONO S, *et al.* Transesterification of croton megalocarpus oil to biodiesel over WO<sub>3</sub> supported on silica mesoporous-macroparticles catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316(15): 882-892.
- [28] PERUZZOLO T M, STIVAL J F, BAIKA L M, *et al.* Efficient esterification reaction of palmitic acid catalyzed by WO<sub>3-x</sub>/mesoporous silica[J]. *Biofuels*, 2020, 5: 1-11.
- [29] ZHANG M, ZHU W S, LI H P, *et al.* Fabrication and characterization of tungsten-containing mesoporous silica for heterogeneous oxidative desulfurization[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(6): 971-978.
- [30] ABDALLA Z E, LI B S, TUFAIL A. Direct synthesis of mesoporous (C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>N)<sub>4</sub>H<sub>3</sub>(PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>)/SiO<sub>2</sub> and its catalytic performance in oxidative desulfurization[J]. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 2009, 341(1/2/3): 86-92.
- [31] YAMAGUCHI K, YOSHIDA C, UCHIDA S, *et al.* Peroxotungstate immobilized on ionic liquid-modified silica as a heterogeneous epoxidation catalyst with hydrogen peroxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(2): 530-531.
- [32] SHI X Y, WANG P M, LIU K Y, *et al.* Peroxophosphotungstate held in an ionic liquid brush: An efficient and reusable catalyst for the dihydroxylation of olefins with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in neat water[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2014, 28(10): 760-763.
- [33] SOFIA L, KRISHNAN A, SANKAR M, *et al.* Immobilization of phosphotungstic acid (PTA) on imidazole functionalized silica: Evidence for the nature of PTA binding by solid state NMR and reaction studies[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(50): 21114-21122.
- [34] BUJOK S, HODAN J, BENE H. Effects of immobilized ionic liquid on properties of biodegradable polycaprolactone/LDH nanocomposites prepared by *in situ* polymerization and melt-blending techniques[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(5): 10050969.
- [35] SUO H B, XU L L, XU C, *et al.* Enhanced catalytic performance of lipase covalently bonded on ionic liquids modified magnetic alginate composites[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 553: 494-502.
- [36] LAW K Y. Contact angle hysteresis on smooth/flat and rough surfaces: Interpretation, mechanism, and origin[J]. *Accounts of Material Research*, 2022, 3: 1-7.
- [37] LUO K J (骆开均), JIN J (晋军), XIE M G (谢明贵), *et al.* Synthesis, characterization and CD spectrum of porphyrin derivatives with circularly polarized property[J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2007, 65(10): 977-982.
- [38] EGIDI F, RUSSO R, CARNIMEO I, *et al.* The electronic circular dichroism of nicotine in aqueous solution: A test case for continuum and mixed explicit-continuum solvation approaches[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 119(21): 5396-5404.
- [39] CLAYTON P M, VAS C A, BUI T, *et al.* Spectroscopic studies on nicotine and nornicotine in the UV region[J]. *Chirality*, 2013, 25(5): 288-293.
- [40] KORTZ U, SVELIEFF M G, GHALI F Y A, *et al.* Heteropolymolybdates of As<sup>III</sup>, Sb<sup>III</sup>, Bi<sup>III</sup>, Se<sup>IV</sup>, and Te<sup>IV</sup> functionalized by amino acids[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(21): 4070-4073.
- [41] JAHIER C, CANTUEL M, MCCLENAGHAN N D, *et al.* Enantiopure dendritic polyoxometalates: Chirality transfer from dendritic wedges to a POM cluster for asymmetric sulfide oxidation[J]. *Chemistry A European Journal*, 2009, 15: 8703-8708.

(上接第 1640 页)

- [23] ZHAO B T, ZHANG J, GUO X, *et al.* Microwave-assisted extraction, chemical characterization of polysaccharides from *Lilium davidii* var. unicolor *Salisb* and its antioxidant activities evaluation[J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 31(2): 346-356.
- [24] SONG S (宋坤), ZHAO B T (赵保堂), LIU Q (刘琴), *et al.* Extraction and separation of polysaccharides from uatermelon seeds and its monosaccharide composition analysis by GC-MS[J]. *Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业)*, 2013, 39(5): 238-245.
- [25] WANG Z J (王志娟), ZHANG W (张伟), TIAN G (田格), *et al.* Ultrahigh pressure extraction technology of saponins from quinoa husk[J]. *Chinese Journal of Cereals and Oils (中国粮油学报)*, 2020, 35(6): 45-50.
- [26] LIU Y (刘颖). The technology of sweet potato protein separation using foam fractionation and the research on it's properties[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University (福建农林大学), 2013.
- [27] SHI R Q (史瑞琴), LIANG J J (梁静静), LI D W (李大伟), *et al.* Isolation, purification and physicochemical properties of polysaccharides from *Chlorella*[J]. *Food Science (食品科学)*, 2020, 41(20): 61-67.
- [28] MATHLOUTHI M, KOENIG J L. Vibrational spectra of carbohydrates[J]. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 1987, 44: 7-89.
- [29] WU D S, CHEN Y H, LIU D, *et al.* Structural characterization and hypoglycemic effect of green alga *Ulva lactuca* oligosaccharide by regulating microRNAs in *Caenorhabditis elegans*[J]. *Algal Research*, 2020, 51: 102083.
- [30] DING X, FENG S, CAO M, *et al.* Structure characterization of polysaccharide isolated from the fruiting bodies of *Tricholoma matsutake*[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 81(4): 942-947.
- [31] WANG Y T, LIU Y, YU H, *et al.* Structural characterization and immuno-enhancing activity of a highly branched water-soluble  $\beta$ -glucan from the spores of *Ganoderma lucidum*[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 167: 337-344.
- [32] WEI W (魏威). Preparation and properties of polysaccharide components smart hydrogels[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology (南京理工大学), 2017.
- [33] ZHAO Y Y (赵岩岩), WU S L (吴赛乐), ZHANG H (张浩), *et al.* Effects of dynamic high pressure microfluidization-assistant extraction on the antioxidation of polysaccharide from carp scales[J]. *Science and Technology of Food Industry (食品工业科技)*, 2020, 41(14): 46-51.
- [34] GAO W H, LIN P Z, ZENG X A, *et al.* Preparation, characterization and antioxidant activities of litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) polysaccharides extracted by ultra-high pressure[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2017, 52(8): 1739-1750.