

介孔分子筛表面丁基锡的制备和性能

王绪绪* 陈 旬 傅贤智

(福州大学光催化研究所, 福州 350002)

在高真空系统中研究了 MCM-41 介孔分子筛与四丁基锡的反应, 并用元素分析、气体容量分析、XRD、FTIR、 ^{13}C 及 ^{119}Sn MAS NMR 和氮气及烃吸附等方法表征了产物的组成、结构和性质。结果表明, MCM-41 的表面羟基与四丁基锡能在 150°C 发生反应, 在 200°C 预脱水处理后的 MCM-41 上生成组成为 $(=\text{Si}-\text{O})_2\text{Sn}(\text{n-Bu})_{4-2}$ 的表面混合物, 而在 500°C 预脱水处理后的 MCM-41 上则得到组成为 $=\text{Si}-\text{O}-\text{Sn}(\text{n-Bu})_3$ 的表面单接枝物种; 表面接枝丁基锡物种导致 MCM-41 的孔道尺寸变小, 表面组成改变, 从而引起对烷烃的吸附行为发生变化。

关键词: 介孔分子筛 四丁基锡 接枝反应 金属有机化学
分类号: O624.43+1 O624.3+1 O613.72

表面金属有机化学 (Surface Organometallic Chemistry 简称 SOMC) 是近年来发展起来的一门新的研究领域, 对于定量修饰和再造固体表面, 认识表面物理化学过程的本质, 开发和制备新催化和吸附材料具有重要的意义^[1]。金属有机化合物在固体材料表面的接枝反应性能是 SOMC 研究的基础, 目前国际上对氧化物材料表面的研究已比较多, 而对于沸石分子筛却还较少涉及。作者最近考察了八面 Y 沸石超笼内的酸性羟基与四甲基锡^[2]、MCM-41 分子筛孔道内表面的羟基与四新戊基锡^[3]的反应, 发现在一定的条件下这些反应都具有化学计量性, 使相应的金属有机基团完好地接枝在固体表面, 得到具有特殊吸附或催化性能的改性分子筛。在本文中, 作者采用气体容量分析、红外光谱、固体魔角自旋核磁共振及元素分析等方法详细研究了四丁基锡与介孔分子筛的反应, 通过对所得复合材料与原始样品的 N_2 吸附和烃吸附表征比较表明, 其吸附性能发生显著的改变。

1 实验部分

1.1 试剂

实验中所用 MCM-41 的制备和基本物理性质与以前报道的相同^[2]。四正丁基锡 (SnBu_4) 为 Aldrich

公司产品, 使用前经干燥处理并保存在氩气气氛下。

1.2 接枝反应

SnBu_4 与分子筛的接枝反应在真空条件下进行。把分子筛样品装入一个特制的玻璃反应器内, 首先在 10^{-2}Pa 动态真空下 200°C 或 500°C 处理 5h 后冷却到室温, 然后把 SnBu_4 通过一个由硅橡胶堵塞的小孔引入到体系, 密封小孔, 置整个反应器于管式炉中在 150°C 加热 10h, 最后再在相同温度下抽空处理 3h 除去未反应的 SnBu_4 并冷却到室温, 在氩气中将样品转移一个小玻璃管中密封。后续测定中样品的取用在氩气手套箱内进行。固相红外光谱的测定在与上述完全相同反应条件下用一个原位池进行。

1.3 物理表征

元素分析结果由法国国家科学研究中心分析服务中心提供。X 射线衍射用 Phillips PW 1710 衍射仪测定 (Cu 靶, $K\alpha$ 射线)。 ^{13}C 和 ^{119}Sn NMR 谱记录在 Bruker DSX-300 型核磁共振仪上, 分别在 75.5 和 111.9MHz 进行, 并以 TMS 为外标。IR 谱记录在 Nicolet 550 FT 光谱仪上 (配有带 ZnSe 窗口的原位吸收池)。样品在 -196°C 下的 N_2 吸附-脱附等温线在法国里昂第一大学环境中心测定, 孔径分布用 D-H 法^[4]计算得到。烃的脉冲吸附量在 0°C 测得。

收稿日期: 2001-10-30。收修改稿日期: 2001-12-25。

国家自然科学基金资助项目 (No. 20173009), 福建省教育厅科技项目 (No. K2001010)。

* 通讯联系人。E-mail: xwang@fzu.edu.cn

第一作者: 王绪绪, 男, 46 岁, 博士, 教授; 研究方向: 多相催化和光催化研究。

2 结果与讨论

2.1 SnBu_4 与表面羟基的反应

当室温下将四丁基锡引入到经 200°C 真空脱水处理后的 MCM-41 上并在 150°C 加热时, 有大量正丁烷释放入气相中。原位 IR 分析显示, 分子筛的孤立 Si-OH 羟基振动带显著减弱, 而氢键合羟基没有明显的变化, 同时出现丁基 C-H 键伸缩和变形振动吸收带 (图 1) 和 Si-O-Sn 键的振动吸收带 (790 cm^{-1}) (图 2), 表明 MCM-41 的表面孤立羟基与 SnBu_4 发生了反应。元素分析和气相色谱分析表明, 接枝 1mol 锡释放 1.45mol 的丁烷, 固体的 C/Sn 原子比为 10.6 (wt% Sn = 15.6, wt% C = 16.8), 这意味着两者反应后在分子筛的表面上生成了烷基锡基团, 与 H_2SnBu_2 和硅胶表面反应形成的物种^[5]类似是一个混合表面物种,

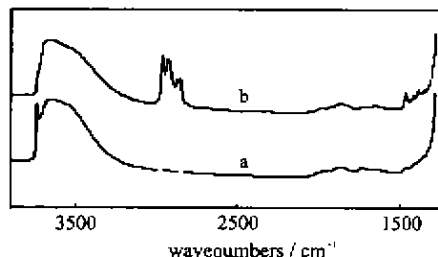
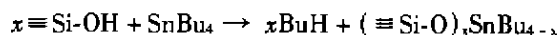


图1 与 SnBu_4 反应前后 MCM-41 的 IR 谱

Fig. 1 IR spectra of MCM-41 (a) after dehydration at 200°C , (b) after reaction of SnBu_4

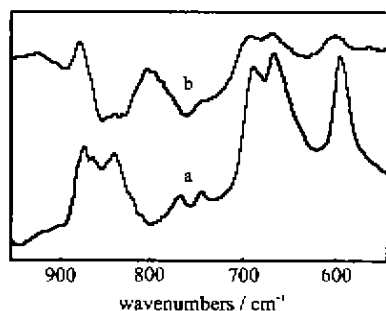
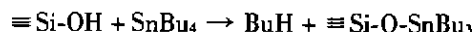


图2 SnBu_4 及其反应后的 MCM-41 的 IR 谱

Fig. 2 IR spectra of (a) SnBu_4 (I) and (b) MCM-41 after reaction with SnBu_4 (this is a different spectrum from that of started MCM-41)

当 SnBu_4 与 500°C 真空脱水处理的 MCM-41 在同样条件下反应时, 从 IR 光谱上看到, 由于分子筛表面上的氢键合羟基完全缩合而只剩有孤立 Si-OH 羟基, 反应后表面羟基几乎完全消失, 同时出现与前

述类似的 C-H 键伸缩和变形振动吸收。定量分析表明, 这时接枝 1mol 锡释放 1.06mol 丁烷, 固体的 C/Sn 原子比等于 11.8 (wt% Sn = 13.5, wt% C = 16.1)。这与普通硅胶与 SnBu_4 的反应完全一致^[6], 生成表面单接枝物种,



两种不同温度条件下预处理的 MCM-41 在接枝反应上表现出的差别, 与表面羟基的状态和数量有关, 在 500°C 预处理 MCM-41 的表面上主要为非氢键合羟基, 且羟基的数量也较少, 因而易形成单接枝物种。

2.2 接枝样品的 ^{13}C 和 ^{119}Sn 核磁共振

200°C 预处理 MCM-41 上接枝产物的 ^{13}C CP-MAS NMR 谱 (图 3A) 在化学位移值 12.8、16.3 和 27.4ppm 处出现三个明显的共振峰, 分别对应于正丁基中的 C(δ)、C(α)、C($\gamma + \beta$) 原子^[6]。这些化学位移值不同于液态及物理吸附态 SnBu_4 的 C(δ)、C(α)、C(γ) 和 C(β) 原子的化学位移值 (分别在

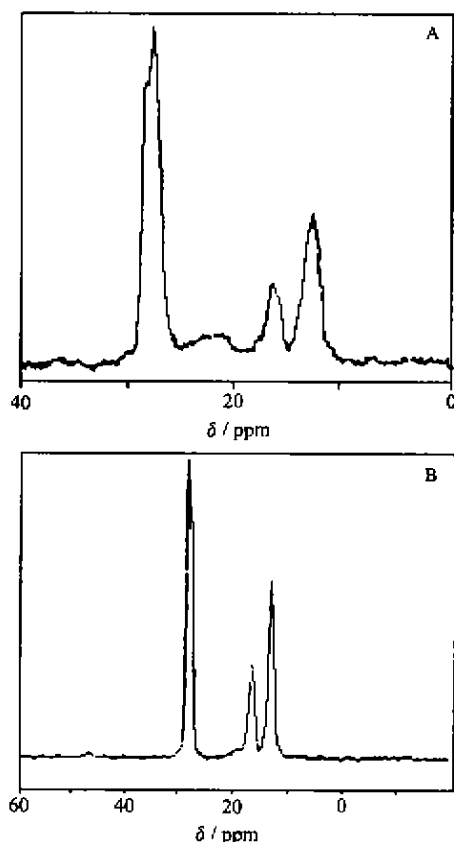


图3 与 SnBu_4 反应后的 MCM-41 ^{13}C 核磁共振谱

Fig. 3 ^{13}C CP-MAS NMR spectra of MCM-41 after reaction with SnBu_4

(A) on MCM-41 dehydrated at 200°C

(B) on MCM-41 dehydrated at 500°C

13.7、9.1、27.6和29.6ppm),与普通硅胶接枝样品的也有差别。另外,在大约22ppm处还出现一小而宽的新吸收峰,可能与 $(\text{=Si-O})_2\text{SnBu}_x$ ($x=2,3$)物种的丁基C(α)有关。而由500℃处理的MCM-41得到的样品,其 ^{13}C CP-MAS NMR谱与普通硅胶接枝样品的却基本一致(图3B)。

非常有意义的是上述两种预处理条件下所得接枝产物的 ^{119}Sn MAS NMR谱图存在明显的差别。在MCM-41(200℃)接枝样品的谱图(图4A)上出现多重峰,其中的+100ppm(最强)、-15ppm(较窄)和中心位于-40ppm(宽峰)分别归属于 =Si-O-SnBu_3 、 SnBu_4 (I)和 $(\text{=Si-O})_2\text{SnBu}_2$ 物种,其它峰可能与三或四接枝锡物种有关。而MCM-41(500℃)接枝样品只在+100ppm出现一个单峰(图4B)。这些结果与反应定量和红外研究结果完全吻合,进一步说明预处理温度不同将得到不同的表面丁基锡基团。200℃脱水分子筛样品与普通硅胶样品所表现出的在接枝反应产物上的差别,可以用它们的结构不同来解释: MCM-41为桶状孔道结构,而普通硅胶为小球状,前者的凹面孔道可能有利于多接枝产物的形成。

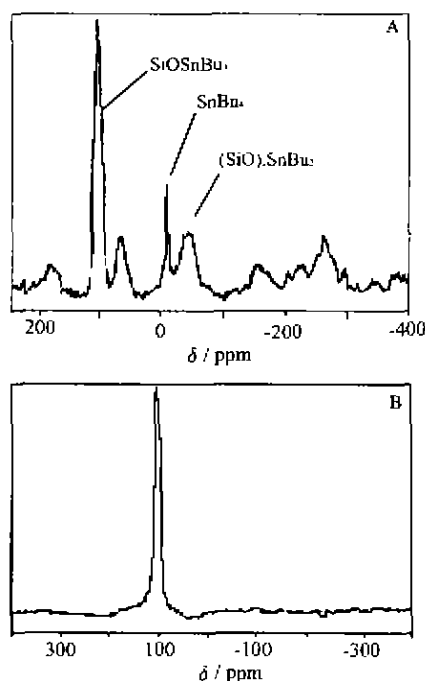


图4 MCM-41与 SnBu_4 反应产物的 ^{119}Sn 核磁共振谱
Fig. 4 ^{119}Sn CP-MAS NMR spectra of MCM-41 after reaction with SnBu_4

(A) on MCM-41 dehydrated at 200℃
(B) on MCM-41 dehydrated at 500℃

2.3 接枝样品的结构和吸附性质

接枝反应后MCM-41的所有XRD衍射线没有明显改变,说明反应不会破坏分子筛的骨架结构。根据 N_2 吸附等温线(图5)计算,接枝反应后,MCM-41的孔直径、BET比表面积和孔体积分别从原来的2.7nm、 $1070\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.8\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 降低为2.0nm、 $670\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.4\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,表明分子筛的内壁完全被有机锡所覆盖。实验还表明,正己烷、3-甲基戊烷和2,3-二甲基戊烷在修饰后的MCM-41上的动态脉冲吸附量与改性前的样品的比较,分别下降36、35和15%。这几种烷烃分子在改性和未改性MCM-41分子筛上的吸附等温线也呈现出有意思的差别(图6)。未改性样品的吸附等温线与文献报道

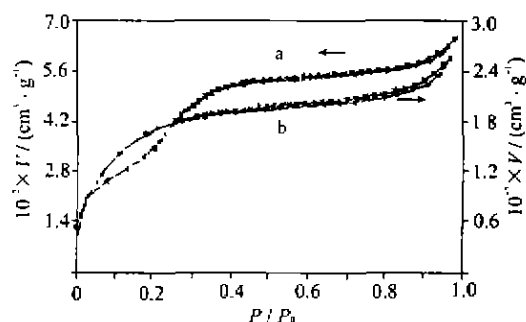


图5 接枝丁基锡基团前后MCM-41的 N_2 吸附等温线
Fig. 5 Adsorption isotherm at -196°C of N_2 on (a) started MCM-41(dehydrated at 200℃); (b) MCM-41 after reaction with tetrabutyltin

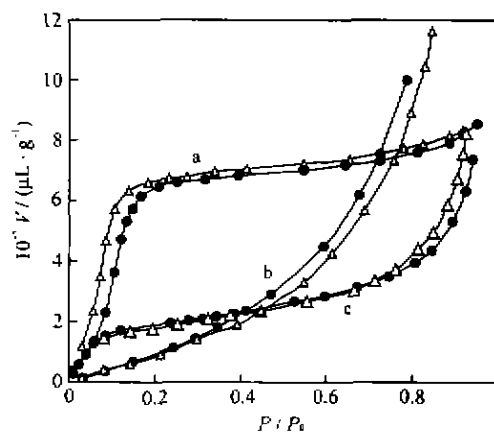


图6 烷烃在改性和未改性MCM-41上的吸附等温线
Fig. 6 Adsorption isotherms at 0°C of some hydrocarbons on (a) MCM-41; (b) MCM-41 dehydrated at 200℃ and after reaction with tetrabutyl tin; (c) MCM-41 dehydrated at 500℃ and after reaction with tetrabutyl tin
●: n-hexane; Δ: 2,3-dimethylbutane

的一致, 而 500℃ 脱水处理 MCM-41 对应的改性样品呈现出完全不同的烃吸附等温线, 由 200℃ 脱水处理 MCM-41 得到的改性样品的吸附等温线似乎是前两种等温线的过渡。这样的差异除了孔道尺寸变化的影响外, 主要可能与分子筛表面组成的改变有关。在未改性 MCM-41 上, 吸附作用发生在烷烃分子与表面羟基(亲水表面)之间; 当分子筛经 500℃ 预处理并与 SnBu_4 反应时, 剩余的孤立羟基完全被丁基锡基团所取代, 其吸附作用表现为烷烃分子与表面丁基(憎水表面)之间的相互作用; 而对于经 200℃ 预处理的分子筛样品, 接枝反应后表面上除了丁基锡基团外, 还残留一些未被反应的羟基, 所以两种吸附相互作用同时存在。类似的效应也曾在接枝三甲基锡的 Y 沸石上观察到^[2]。

改性样品的热稳定性、化学稳定性及在催化中的应用将另文介绍。

参 考 文 献

- [1] Scott S. L., Basset J. M., Nicolai G. P. et al *New J. Chem.*, **1994**, **18**, 115.
- [2] Wang X. X., Zhao H. X., Lefebvre F. et al *Chem. Letters*, **2000**, **10**, 1164.
- [3] WANG Xu-Xu(王绪绪), ZHAO Hui-Xia(赵慧霞), FU Xian-Zhi(傅贤智) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**, **17**(1), 83.
- [4] Dollimore D., Heal G. R. *J. Appl. Chem.*, **1964**, **14**(3), 109.
- [5] Nédez C., Choplin A., Lefebvre F. et al *Inorg. Chem.*, **1994**, **33**(6), 1099.
- [6] Nédez C., Théolier A., Lefebvre F. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**(2), 722.

Preparation and Properties of Surface Butyltin of Mesoporous Molecular Sieves

WANG Xu-Xu* CHEN Xun FU Xian-Zhi

(Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

Reaction of MCM-41 mesoporous molecular sieves with tetrabutyl tin was studied in a high vacuum. The composition, structure and properties of the resulted materials were characterized by using element analysis, gas volumetry analysis, XRD, FTIR, ^{13}C and ^{119}Sn MAS NMR, adsorption of nitrogen and hydrocarbons etc., respectively. The results showed that the reaction leads to formation of multigrafted species $(\equiv\text{Si-O})_n\text{Sn}(n\text{-Bu})_{4-n}$ for MCM-41 dehydrated at 200℃, and to formation of monografted species $\equiv\text{Si-OSn}(n\text{-Bu})_3$ for MCM-41 dehydrated at 500℃. Grafting butyltin species onto the surface resulted in reduction of MCM-41 pore size and modification of adsorptive performance of MCM-41 to hydrocarbons.

Keywords: mesoporous silica tetrabutyltin grafting reaction organometallic chemistry