

研究简报

 β -环糊精修饰 MCM-41 复合介孔材料的合成与表征马 骞^{1,2} 侯经国¹ 吕卫华¹ 杜新贞¹ 毛学峰¹ 高锦章^{*,1}⁽¹⁾ 西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070)⁽²⁾ 金川集团有限公司, 金昌 737100)

关键词: MCM-41 β -CD GPTS 修饰 表征
 分类号: O613.72 O629.12

自1992年Mobil公司^[1]合成了以MCM-41为代表的M41S系列新型介孔材料以来, 由于这类材料具有较大的比表面积($> 1000\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、有序的孔道结构(2.0~50.0nm)和较大的孔体积($> 0.7\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)等特征, 已被广泛地应用于催化、吸附和色谱分离等领域^[2,3]。不同孔道结构^[4~6]和不同外貌形态的介孔材料^[7~9]均已被合成。另外, 在吸附、离子交换、催化和分子传感等应用方面, 往往要求材料具有特殊的作用位点、立体化学构型、一定的电荷密度和酸度等, 因此, 对介孔孔道进行有机改性的无机-有机复合介孔材料的研究正在兴起, 诸如, 巯基(-SH)、磺酸基(-SO₃H)、苯基(-Ph)、不同碳链的烷基和氨基已被成功地接枝于介孔材料的孔道表面^[10~13]。这种介孔分子筛表面的功能化可以分两步实现, 也可以一步合成^[14]。由于这种改性是在均一的体系中进行, 可以合成出高键合量、表面分布均匀的介孔复合材料。

β -环糊精(β -CD)是由7个葡萄糖分子通过 α -1, 4糖苷键连接而成的环状低聚糖, 由于其特殊的结构, 能够在其疏水空腔内选择性地包结各种客体分子, 形成具有不同稳定性的包结配合物, 因而, 广泛应用于主客体化学、仿生化学、超分子化学和模拟酶化学等, 起到分离、乳化、增溶、抗氧抗热、运载药物和杀菌缓释等作用^[15]。目前, 固载的 β -CD主要是将其键合于硅胶表面制成键合固定相用于色谱分离^[16]。

本文以 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(γ -glycidoxypolytrimethoxy silane, CH₂OCHCH₂O(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, GPTS)为偶联剂, 首次将 β -环糊精键合到MCM-41介孔分子筛孔道表面, 成功地制备了 β -CD-MCM-41有机-无机复合材料。用XRD、SEM、N₂吸附-脱附、元素分析、FT-IR和荧光光谱对复合材料进行了表征。由于 β -CD-MCM-41复合材料的合成是将 β -CD固载于MCM-41材料上, 拓宽了 β -CD的使用范围, 不仅可用于分子识别, 而且还可用于环境污染治理。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 中国医药上海化学试剂公司)、正硅酸乙酯(TEOS, 上海试剂总厂)、盐酸(HCl, 36%, 甘肃长兴化学试剂厂)、GPTS(辽宁盖州粘合剂厂)、甲苯(天津化学试剂二厂)、甲醇(天津化学试剂三厂)和丙酮(天津化学试剂二厂)为分析纯。 β -环糊精(美国Beckman公司)使用前用去离子水重结晶2次, 于110℃真空干燥5h。N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 北京中联化工试剂厂, A.R.)使用前用无水MgSO₄干燥过夜, 再蒸馏收集145℃馏分, 密封待用。去离子水由Milli-Q超纯水装置制备。CQ250超声仪(上海超声仪器厂)用来超声溶解, SRJK-2.5-13高温燃烧管式炉(北京光明医疗仪器厂)用于材料高温脱模。

收稿日期: 2003-07-15。收修改稿日期: 2003-09-09。

西北师范大学科技创新基金资助项目(No. KJCXGC-01)。

*通讯联系人。E-mail: jzgao@nwnu.edu.cn

第一作者: 马 骞, 男, 33岁, 硕士, 工程师; 研究方向: 分离科学和介孔材料合成及应用研究。

1.2 MCM-41 的合成

将 3.1g CTAB 超声溶解于 120 mL 水中, 加入 38mL 盐酸, 然后在剧烈搅拌下逐滴加入 11mL TEOS, 缓慢搅拌 2h, 加盖于室温下老化 3h 后用砂漏斗抽滤, 用去离子水反复洗涤至 $\text{pH} = 7$, 然后转移至坩锅内, 于 100°C 真空干燥 12h, 即为样品原粉 (MCM- S_0)。将一定量 MCM- S_0 于管式炉中, 以 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度加热至 550°C , 焙烧 5h, 得到纯 MCM-41 样品 (MCM- S_1)。

1.3 β -CD-MCM-41 复合材料的合成

取 1.0g 上述 MCM- S_1 , 用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 浸泡 24h 活化, 再用去离子水洗涤至无 Cl^- , 然后于 110°C 真空干燥 5h。将 2.0g 干燥的 β -CD 置于 150 mL 三颈瓶中, 加入 50mL DMF, 0.1g 金属 Na, 室温搅拌 15min, 过滤。将滤液返回三颈瓶, 再加入 20mL GPTS, 在氮气保护下, 于 95°C 搅拌反应 5h 后, 加入 1.0g 活化 MCM- S_1 , 再于 75°C 反应 24h, 将产物抽滤, 依次用 DMF、甲苯、甲醇、水和丙酮洗涤, 然后于 70°C 真空干燥 5h, 即得到白色粉末状产物 MCM- S_2 。

1.4 样品表征

利用德国 ADVANCE X 射线衍射仪 (电压: 40kV, 电流: 60mA, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5406\text{nm}$, 扫描范围 $2\theta = 1.6^\circ \sim 10^\circ$) 分析样品介孔结构; 利用日本 HITACHI S-450 扫描电子显微镜观察材料的外貌形态; 利用美国 ASAP2400 型自动比表面和空隙率测定仪测定样品在液氮温度下的氮气吸附-脱附曲线, 测定 BET 比表面积, 以 BJH 法计算孔径; 利用美国 Nicolet 205 型 FT-IR (KBr 压片, 波数范围 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$) 测定样品的红外振动光谱; 利用美国 PERKIN-ELMER 2400 CHN 元素分析仪测定样品中有机物质的 C、H 含量; 利用岛津 RF-540 荧光光度计, 以蔡普生 (中国医药上海公司) 为荧光探针分子, 测试合成材料的荧光增敏作用。

2 结果与讨论

图 1 为各样品的小角 X 射线衍射图谱 (SAXRD)。SAXRD 的衍射峰对应于介孔材料的结构特征, 即在对应较低角度有较强的衍射峰。图 1a 是 MCM- S_0 的 XRD 图, 在 2.1° 时有较强的衍射峰, 根据布拉格方程 $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ ($n = 1$) 推算, $d = 44.6$, 衍射峰面为 (100)。在 3.6° 和 4.2° 有两个较弱的衍射

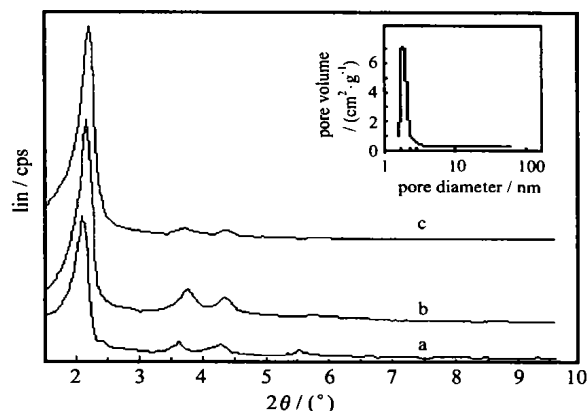


图 1 样品的 SAXRD 及孔径分布图

Fig. 1 SAXRD patterns of samples and the corresponding pore size distribution curve (inset)

a: MCM- S_0 ; b: MCM- S_1 ; c: MCM- S_2

峰, 该衍射峰对应的 d 值分别为 24.5 和 21.0, 其衍射晶面分别为 (110) 和 (200)。图 1b 为高温焙烧脱模后 MCM- S_1 的 XRD, 最强衍射峰 $d = 38.1$, 比未焙烧的 MCM- S_0 的 d 值略有降低, 但衍射峰强度大大提高。这是因为介孔分子筛在高温焙烧脱模过程中分子筛骨架在热振动作用下, 不断弥补其在合成中出现的晶格缺陷, 进而使介孔分子筛 MCM-41 骨架晶格更整齐, 从而提高了衍射峰强度, 但孔径却出现了一定程度的收缩。从 SAXRD 图谱说明, 样品 MCM- S_0 和 MCM- S_1 具有典型的 MCM-41 介孔特征, 样品内部有序度较高, 分子筛属于六方密堆结构^[1]。结合 MCM- S_1 的扫描电镜 SEM 图 (图 2) 可以看出所合成的介孔材料为石块颗粒, 粒径在 $5 \sim 10\mu\text{m}$ 之间。另外, 从图 1 中孔径分布状态可以看出所合成的 MCM-41 的孔径分布较窄, 表明该分子筛具有规整单一的中孔骨架结构。当用 β -CD 对 MCM- S_1 孔道表面进行改性后, 产物的 SAXRD 衍射峰 (110) 晶面的



图 2 样品 MCM- S_1 的 SEM 图

Fig. 2 Scanning electron micrograph of MCM- S_1 sample

表 1 样品的孔结构参数
Table 1 Pore Structure Parameters for Sample

samples	d_{100}/nm	specific surface area BET/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	specific pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	average pore diameter BJH desorption/ nm
MCM-S ₁	3.81	1031	1.14	2.85
MCM-S ₂	3.68	716	0.87	2.13

d 值和(110)、(200)晶面的衍射峰略有降低,说明在反应中,硅烷化试剂和 β -CD 分子进入了材料的孔道,对 MCM-S₁ 的孔道有一定的破坏作用,引起晶格缺陷的增多;同时也表明偶联剂分子已成功地修饰了材料孔道内表面,使孔径明显减小。

根据氮气吸附-脱附实验,测得样品的 BET 比表面积及 BJH 孔径,各参数列于表 1。从中可看出,样品 MCM-S₁ 具有较大的比表面积、孔径和孔体积,各参数均属于典型的 MCM-41 介孔材料。当用 β -CD 对 MCM-S₁ 表面进行改性后,介孔材料的比表面、孔容和孔径均缩小了,进一步证明 GPTS 和 β -CD 分子不但修饰了材料孔道内表面,并且保持了材料的介孔特征。

图 3a 为 MCM-S₁ 的 IR 图,在 1082cm^{-1} 处的强吸收峰和 800cm^{-1} 处的吸收峰是由于 MCM-41 骨架 Si-O-Si 键的反对称伸缩振动和对称伸缩振动引起的; 457cm^{-1} 处的吸收峰对应于 Si-O-Si 键的弯曲振动; 963cm^{-1} 处的尖峰是端基 Si-OH 的对称伸缩振动,也是 MCM-41 的特征 IR 吸收峰。当键合了 β -CD 后,比较 MCM-S₂(图 3b)和 MCM-S₁ 的 IR 图,可以看出,图 3b 中出现了 2944cm^{-1} 、 2844cm^{-1} 和 1482cm^{-1} 振动峰,归属于 β -CD 和 GPTS 分子 CH_2 和 CH 基团的振动。同时,图 3b 中 960cm^{-1} 左右的振动峰($\nu_{\text{Si-OH}}$)的明显减弱,说明所合成的介孔复合材料已成功地键合了 β -CD。

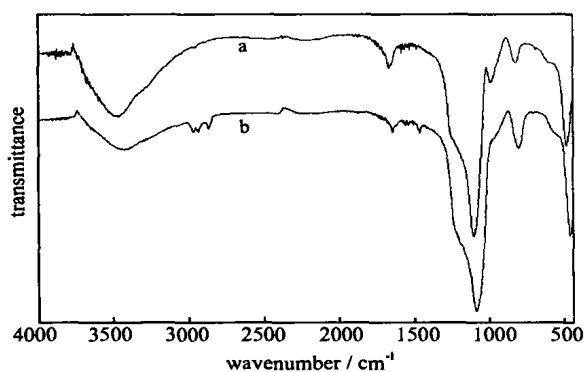


图 3 样品的红外光谱图
Fig. 3 FT-IR spectra of samples
a: MCM-S₁; b: MCM-S₂

以萘普生(NPX)为荧光探针分子,利用 β -CD 对萘普生有荧光增稳、增敏作用,对合成的复合材料进行了表征。如图 4 所示, β -CD、MCM-S₁ 和 MCM-S₂ 都对 NPX 有荧光增敏作用,其中以 MCM-S₂ 增敏作用最为显著,其次为 MCM-S₁。这是由于所合成的介孔分子筛 MCM-S₁ 具有 2.8nm 左右的有序孔道结构,其孔道对分子有一定的择形性,当分子吸附于孔道中时,使 NPX 分子具有了一定的刚性,从而使分子荧光增强;而当键合了 β -CD 后,不仅具有孔道的择形性(孔径 2.13nm),而且由于 β -CD 的包结作用,使分子自由旋转受到阻碍,弛豫效应减弱,这样使分子刚性进一步增加,从而出现了显著的荧光增敏作用。这一结论反过来可说明,MCM-41 孔道内键合了 β -CD 分子。

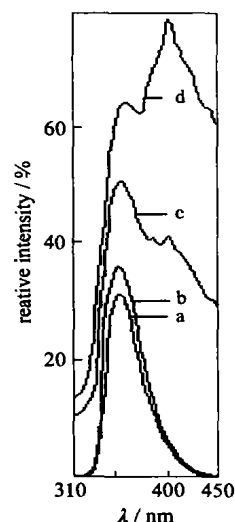
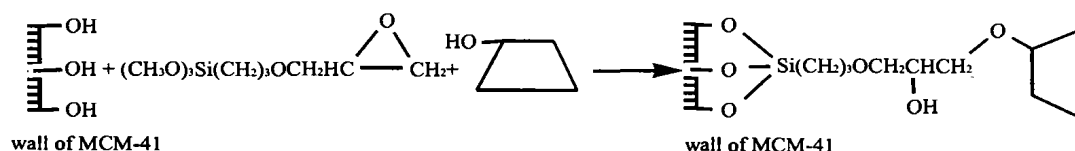


图 4 萘普生的荧光光谱图

Fig. 4 Fluorescence spectra of NPX
($\lambda_{\text{ex}} = 229\text{nm}$, 50% (V/V) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ solution)
a: $5.0 \times 10^{-6}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NPX
b: $5.0 \times 10^{-6}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NPX
+ $5.0 \times 10^{-6}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ β -CD
c: $5.0 \times 10^{-6}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NPX + 620mg MCM-S₁
d: $5.0 \times 10^{-6}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NPX + 620mg MCM-S₂

图 5 表示 β -CD 通过 GPTS 偶联剂与 MCM-41 之间的反应过程。可能的反应是: MCM-41 孔道内表面的 Si-OH 基团与偶联剂分子中的 EtO-Si 基团发

图 5 MCM-41 和 β -CD 的反应示意图Fig. 5 Schematic representation of the reaction between MCM-41 and β -CD

生缩合反应,生成 Si-O-Si 键,而 β -CD 通过 6 位 -OH 与 GPTS 另一端醚键生成的羟基发生酯缩合反应,从而使 β -CD 接枝于 MCM-41 孔道表面。产物 MCM-S₂ 元素分析结果为: C: 10.52%; H: 2.77%, 复合物中有机物含量为 13.29%, 说明在所合成的复合材料中含有一定量的有机基团。

3 结 论

本文首次以 GPTS 为偶联剂,将 β -环糊精键合到 MCM-41 介孔分子筛孔道表面,成功地制备了 β -CD-MCM-41 有机-无机复合材料。用 XRD、SEM、N₂ 吸附-脱附、元素分析、FT-IR 和荧光光度法对复合材料进行了表征。结果表明, β -CD 分子不仅进入了 MCM-41 孔道,修饰了孔壁,而且使 MCM-41 保持了有序的孔道结构。

参 考 文 献

- [1] Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartull J. C., Beck J. S. *Nature*, **1992**, **359**, 710.
- [2] Ying J. Y., Mehnert C. P., Wong M. S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**, 56.
- [3] Grün M., Kurganov A. A., Schacht S. et al. *J. Chromatogr. A*, **1996**, **740**, 1.
- [4] Tanev P. T., Chibwe M., Pinnavaia T. J. *Nature*, **1994**, **368**, 321.
- [5] Bagshaw S. A., Prouzet E., Pinnavaia T. J. *Science*, **1995**, **268**, 1242.
- [6] Huo Q. S., Margolese D. I., Ciesla U. et al. *Nature*, **1994**, **378**, 317.
- [7] Lee C. H., Park S. S., Choe S. J., Park D. H. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2001**, **46**, 257.
- [8] Schacht S., Huo Q., Voigt-Martin I. G., Stucky G. D., Schütt F. *Science*, **1996**, **273**, 768.
- [9] Ferry Iskandar, Mikrajuddin, Kikao Okuyama *Nano. Letters*, **2001**, **1**(5), 231.
- [10] Feng X., Fryxell G. E., Wang L. Q., Kim A. Y., Liu J., Kimner K. M. *Science*, **1997**, **276**, 923.
- [11] Rhijn W. M. V., Vos D. E. D., Sels B. F., Bossaert W. D. et al. *Chem. Commun.*, **1998**, 317.
- [12] Dai S., Burleigh M. C., Shin Y. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**(9), 1235.
- [13] Juan F. D., Hitzky E. R. *Adv. Mater.*, **2000**, **12**(6), 430.
- [14] Mercier L., Pinnavaia T. J. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**, 188.
- [15] TONG Lin-Hui (童林荟) *Cyclodextrin Chemistry* (环糊精化学), Beijing: Science Press, **2001**, p330.
- [16] Armstrong D. W. *US* 4 539 399, **1985**.

Synthesis and Characterization of β -CD Modified MCM-41 Complex Mesoporous Material

MA Qian^{1,2} HOU Jing-Guo¹ LU Wei-Hua¹ DU Xin-Zhen¹ MAO Xue-Feng¹ GAO Jin-Zhang^{*·1}

(¹ Department of Chemistry, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

(² Jinchuan Group Ltd., Jinchang 737100)

The β -CD was first successfully introduced into the pore of MCM-41 mesoporous sieve, with γ -glycidoxypyrpyltrimethoxy silane (GPTS) as a coupling agent. An inorganic/organic complex mesoporous material β -CD-MCM-41 was synthesized, and characterized by XRD, nitrogen adsorption-desorption, elemental analysis, FT-IR and spectrophotofluorimetry. The results show that β -CD molecular not only get into the modified inner wall, but also remain the ordered mesoporous structure of MCM-41.

Keywords: MCM-41 β -CD GPTS modification characterization