

HY沸石超笼“半三明治”环戊二烯铁物种的接枝

龙金林 王绪绪* 付贤智 郑 瑛 刘 平

(福州大学光催化研究所,福州 350002)

摘要: 在真空条件下研究了 Cp_2Fe 在 HY 沸石表面的接枝反应,并用原位 FTIR、ICP、XRD、TPD-MS 和 UV-Vis DRS 等方法对接枝产物的组成、结构及性质进行了表征。结果表明,在低于 423 K 的温度下, Cp_2Fe 可以强吸附在沸石的超笼内,并被氧化为 Cp_2Fe^+ 阳离子;当在 423 K 长时间加热时, Cp_2Fe^+ 可与超笼表面的酸性中心发生化学反应,脱除一个环戊二烯基团,在沸石超笼形成“半三明治”环戊二烯铁 $\text{CpHFe}(\text{OZ}=\text{Z})_3$ (Z 为沸石骨架 Si 或 Al 原子)表面物种。一个超笼中可接枝 3 个 CpHFe 基团,该物种在真空、惰性气体气氛和 473 K 以下能够在表面稳定存在。接枝反应不破坏 HY 的骨架结构,修饰后 HY 沸石的 BET 比表面积和微孔体积大约降低一半。

关键词: HY 沸石; Cp_2Fe ; 接枝反应; “半三明治”环戊二烯铁

中图分类号: O614.43²; O613.72; O621.25⁸

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)01-0020-07

Grafting of “Half-sandwich” Cyclopentadiene Iron Species into HY Supercage

LONG Jin-Lin WANG Xu-Xu* FU Xian-Zhi ZHENG Ying LIU Ping

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

Abstract: The grafting reaction of Cp_2Fe with Brönsted acid sites in HY zeolite supercages was studied under high vacuum condition. The chemical composition, structure and property of the grafted sample were characterized by in situ FTIR, ICP, XRD, TPD-MS and UV-Vis DRS. The results showed that Cp_2Fe was adsorbed strongly in the supercages of zeolite at the temperature lower than 423 K, and was oxidized there into Cp_2Fe^+ cation. When HY containing Cp_2Fe was heated at 423 K for 3 h, the cation reacted with the acidic hydroxyl of zeolite to translate into a “half sandwich” cyclopentadiene iron species $\text{CpHFe}(\text{OZ}=\text{Z})_3$ (Z: Si or Al within the framework of zeolite) bonding on surface of the zeolite supercages by eliminating a Cp group. Three CpHFe groups could be grafted into a supercage, and existed stably in vacuum or helium atmosphere up to a temperature of 473 K. The grafting reaction did not destroy the framework of HY zeolite but made the BET surface area and microporous volume of the raw HY decreased.

Key words: HY zeolites; ferrocene; grafting reaction; “half sandwich” cyclopentadiene iron

由于独特的电子效应和分子立体结构,二茂铁(Cp_2Fe)及其衍生物在催化和生物化学领域有着广泛的应用前景。 Cp_2Fe 不仅对苯和芳香烃类化合物的羟化作用表现出良好的催化性能^[1-3],而且对有机合成中的均相不对称催化作用过程具有很好的空间立

体选择性。但由于它直接作为催化剂使用时与产物之间分离难度大,使其实际工业应用受到很大的限制。沸石分子筛是一类具有优良催化和吸附性能的无机固体材料,其高度有序的晶体结构和明确的孔结构为均相催化剂的负载化提供了良好的载体,若

收稿日期:2005-05-08。收修改稿日期:2005-08-21。

国家自然科学基金(No.20373011,20133010),国家重大基础研究前期研究专项(No.2004CCA07100)资助。

*通讯联系人。E-mail: xwang@fzu.edu.cn, Tel: 0591-83731234-8501

第一作者:龙金林,男,27,硕士研究生;研究方向:催化与光催化。

将 Cp_2Fe 或其衍生物固定在沸石分子筛孔道再用于催化反应,这能使催化剂与产物之间易于分离。近年来发展起来的表面金属有机化学(SOMC)为这种固载化提供了一条新途径,而且通过金属有机化合物与无机固体材料表面的定量接枝反应可以构建结构和组成明确的、具有“单点催化”活性中心的催化剂,使多相催化作用过程的机理研究提高到分子水平^[4]。这种方法在制备具有高度分散和明确活性中心的茂金属表面改性沸石分子筛材料方面已有成功的例子^[5,6]。

Cp_2Fe 分子在沸石孔道的负载研究已有不少报道。有研究发现吸附在 Y 沸石的孔内的 Cp_2Fe 分子,不象它的纯固态和纯气态分子,很容易被氧化^[7-10]。Ozin 等^[7]研究了 Cp_2Fe 与 NaY 和 $\text{H}_n\text{Na}_{56-n}\text{Y}$ 的相互作用。Dutta 等^[8]研究了氧气存在下在 Y 沸石中 Cp_2Fe 分子到 Cp_2Fe 离子的氧化。Suib 等^[9]研究了 Cp_2Fe 与 ZSM-5 沸石的相互作用。Overweg 等^[10]研究了 Cp_2Fe 分子在 Na_{55}Y 沸石孔道内的运动,发现固定在沸石孔道的 Cp_2Fe 分子只能作 Cp 环绕 Cp_2Fe 分子轴的自由旋转运动,认为沸石与 Cp_2Fe 分子的作用是发生在 Na^+ 和略带负电荷的 Cp 环之间。Moller 等^[11]研究了 Cp_2Fe 在 Y 沸石孔道的热解过程,认为可以在沸石表面得到 CpFe 物种。但是,这些文献都以把 Cp_2Fe 分子完整地封装在沸石的内孔为目的,没有详细地研究 Cp_2Fe 分子与沸石表面之间的化学作用过程,特别是 HY 沸石表面羟基与 Cp_2Fe 分子的化学反应及其表面物种。本文在真空中详细考察两者在不同温度下的化学作用过程,发现 Cp_2Fe 分子在一定温度下可以选择性地接枝在 Y 沸石的超笼可形成一个“半三明治”环戊二烯铁表面化合物,并证实其在 473 K 以下可以稳定存在。

1 实验部分

1.1 药品

NH_4Y 沸石为 Aldrich(现 Sigma-Aldrich)公司产品, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.10$ 。 $\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe})$ 购自 ACROS 公司,纯度 98%,使用前经升华纯化处理。

1.2 接枝反应

先将 NH_4Y 沸石在氧气气氛下 793 K 焙烧 20 h,使其完全转化为 HY。称取 20~30 mg HY 样品并压成直径 18 mm 的自撑片置于自制带 CaF_2 窗口的原位红外吸收池中密封,然后在 673 K 和 10^{-3} Pa 动

态真空下加热脱水 3 h。待冷却到室温后,333 K 下原位加热升华 Cp_2Fe 到沸石片表面。加热反应器到 423 K 使两者发生反应。整个过程用红外光谱跟踪监测。

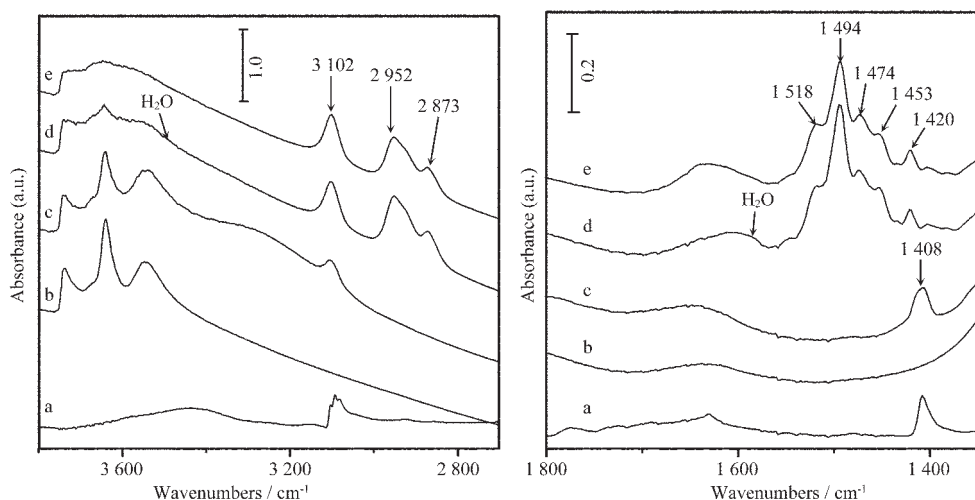
1.3 产物分析与表征

反应过程用 Nicolet Nexus 670 红外光谱仪跟踪测定,仪器分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次,扫描范围 $4\,000\sim1\,100\text{ cm}^{-1}$ 。反应气相产物用 HP-5972 GC-MS 分析,配有毛细管柱 HP-5MS (5% phenyl methyl siloxane, $30.0\text{ m} \times 250\text{ }\mu\text{m} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$),进样口温度 423 K,进样气体体积 $200\text{ }\mu\text{L}$,柱温从 308 K 以 $2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 程序升温到 353 K 保持 3 min 后继续以 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温到 453 K 保持 2 min;质谱采用 EI 离子源(电子轰击能量 70 eV),传输线温度为 523 K,在全扫描(SCAN)模式中, m/z 的扫描范围为 35~300。固相产物的晶相结构用 Bruker Advance D8 X 射线衍射仪表征,Cu 靶 $K\alpha$ 射线,Ni 滤光片,组成通过 Vario EL III 元素分析仪以及电感耦合等离子体原子发射光谱法确定。紫外漫反射光谱(DRS)在 Varian Carry 500 型 UV-Vis-NIR 分光光谱仪测定,标准 BaSO_4 粉末为参比。BET 表面积、微孔体积以及吸附脱附等温线在 OMNisorp 100CX 气体吸附分析仪上通过 N_2 吸附测定,样品量为 0.10~0.15 g,在 333 K 下真空预处理 3 h,真空度为 10^{-4} Pa。程序升温热分解 TPD-MS 实验在接有 Omnistar GSD30103 质谱仪的 AutoChem 2910 型自动催化剂表征系统上进行,样品用量 0.200 0 g,载气为 He 气(流速 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)升温速度为 $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 Cp_2Fe 与 HY 沸石表面酸中心的反应

NH_4Y 沸石在 793 K 氧气气氛下焙烧 20 h 和在 673 K 动态真空下处理 3 h 后,羟基区可分辨出 3 个明显的 IR 吸收带:3 740、3 638 和 $3\,546\text{ cm}^{-1}$ (图 1b),依次对应于沸石外表面孤立硅醇羟基、超笼表面酸性羟基和方钠石孔道表面酸性羟基的振动吸收^[12]。当升华少量的 Cp_2Fe 到 HY 片上时,HY 的硅羟基和超笼酸性羟基带强度仅略有降低,并在 $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 处出现 1 个宽吸收带。同时,在 $3\,102\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,408\text{ cm}^{-1}$ 处可观察到 $=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动和 $\text{C}=\text{C}$ 吸收带^[13](图 1c),它们与 Cp_2Fe 分子中相应键的振动带(图 1a)有相近的振动波数,虽然样片的颜色由开始时的白色变为黄色。这说明 Cp_2Fe 分子强吸附在沸



(a) ferrocene (solid); (b) HY zeolite dehydrated at 673 K in vacuum; (c) after adsorption of Cp_2Fe at room temperature; (d) after reaction at 423 K for 3 h; (e) after elimination of the physically adsorbed species at 423 K in vacuum

图 1 HY 沸石与 Cp_2Fe 接枝反应前后红外光谱的变化

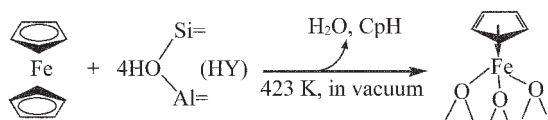
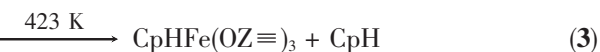
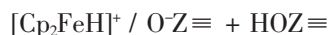
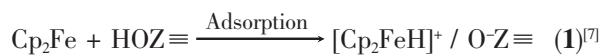
Fig.1 IR Spectra of HY after and before the reaction of Cp_2Fe

石内孔及外表面。当加热样品到 423 K 并保持 3 h, 随后在相同温度下抽空除去未反应的 Cp_2Fe 时, 样品的 IR 光谱会发生十分显著的变化(图 1d,e): 超笼内酸性羟基和方钠石孔道酸性羟基的振动吸收显著降低, 同时 3300 cm^{-1} 吸收带消失, 3102 cm^{-1} 吸收带增强, 1408 cm^{-1} 吸收带减弱, 特别是在 2952 cm^{-1} 、 2873 cm^{-1} 和 1453 cm^{-1} 处分别出现亚甲基($=\text{CH}_2$)的伸缩和弯曲振动吸收带, 在 1518 、 1494 、 1474 和 1420 cm^{-1} 出现新吸收带 (可能与 $\text{C}=\text{C}$ 键的振动有关), 而且样品的颜色随之加深, 先变成蓝色, 最后转变为绿色。这表明, 升高到这个温度时, Cp_2Fe 与 HY 发生了化学反应。为了检测方便, 取大量样品(500 mg HY 和过量 Cp_2Fe) 在相同条件下进行实验, 经 GC-MS 分析表明气相产物含有环戊烷、甲基环丁烷以及环戊烯等; 所得固体样品中碳质量分数为 1.26%, 铁质量分数为 1.10%, 即 C/Fe 的物质的量之比为 5.35, 接近于 5。这说明, HY 和 Cp_2Fe 发生了化学反应, Cp_2Fe 分子被破坏, 每个 Cp_2Fe 分子反应时失去一个 Cp 基团, 而剩余部分留在表面。

大量研究表明, Cp_2Fe 分子由于独特的分子结构及成键方式而有较高的稳定性, $470\text{ }^\circ\text{C}$ 以下不会发生热分解, 在室温下也不会被空气中氧分子氧化^[14-16]。但是, 它在溶液中却比较容易被氧化为 Cp_2Fe^+ 阳离子, 如果负载在酸性沸石(如 NaY、HY 和 A) 的孔道内, 在室温下也能被少量分子氧氧化成阳离子^[8]。在真空下, Cp_2Fe 若吸附在弱酸性 MCM-

41 分子筛孔道内, 加热到 413 K 时也能转变成 $\text{Cp}_2\text{Fe}^{+17}$ 。Ozin 等^[7]通过氘(D)示踪反应并采用 UV-Vis、IR 和 EPR 等光谱分析, 对室温和真空条件下吸附在 Y 沸石孔道内的茂金属($\text{M}=\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$)的氧化过程进行了研究, 认为 Cp_2Fe^+ 是通过超笼表面质子转移到 Cp_2Fe 分子, 然后再与另一个 B 酸中心作用使沸石骨架脱水而形成。据此, 观察到的样品在加热过程中变蓝以及产生水分子吸收带, 可能与 Cp_2Fe 分子转变成 Cp_2Fe^+ 有关。 Cp_2Fe^+ 可能象沸石的补偿阳离子那样处在沸石的孔道内, 虽然其中心铁原子与配体的配位键键长与 Cp_2Fe 的基本一致, 有一定的稳定性, 但由于带有正电荷, 配体环戊二烯基环易被许多亲核试剂(如 Cl^- 、 Br^- 等)进攻而导致发生取代或分解反应^[18]。Karin Moller 等^[11]研究了 Cp_2Fe 和 $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ 在 HY 沸石孔道内的热分解过程, 认为在 $100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围 Cp_2Fe 分解时, 形成“半三明治”茂铁(CpFe)基团并通过 2~3 个氧桥锚联在沸石孔道表面。从上面的 IR 实验推断, 在 423 K 加热时吸附在 HY 沸石的 Cp_2Fe 确实能在沸石孔道内形成“半三明治”表面化合物, 但其是“半三明治”环戊二烯铁(CpHFe)物种, 而非“半三明治”环戊二烯基铁(CpFe)碎片。因为从样品的 FTIR 谱观察到, 2952 cm^{-1} 和 2873 cm^{-1} 有非常强的亚甲基($=\text{CH}_2$)伸缩振动吸收, 也在 1453 cm^{-1} 观察到明显的 $=\text{CH}_2$ 弯曲振动吸收, 这些带比 Cp 环的特征 $\text{C}-\text{H}$ 振动带 3102 cm^{-1} 更强。由于 Cp_2Fe 分子中 Cp 环的直径为 0.517

nm, 两环之间的距离为 0.486 nm^[7], 而 Y 沸石超笼的直径为 1.18 nm, 显然 1 个超笼可至少容纳 3 个 Cp₂Fe 分子, 但它不能进入沸石的其它笼。按照元素分析结果和 Y 沸石的化学式估计每个超笼也大致接枝 3 个 CpHFe 基团。通过上面的分析, 估计在 423 K 下吸附在 HY 沸石超笼内的 Cp₂Fe 分子与超笼表面的酸性中心发生了 Scheme 1 的化学反应。

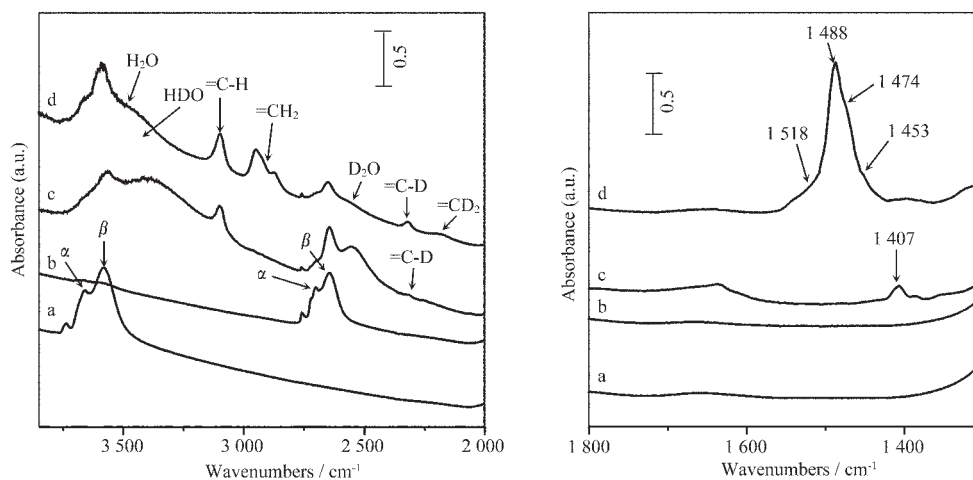


Scheme 1 Reaction of the hydroxyls of HY supercages with the adsorbed ferrocene molecules

2.2 Cp₂Fe 与 DY 沸石表面酸中心的反应

为了进一步证实上述反应的发生, 在同样条件下考察了 Cp₂Fe 分子与氙化 Y 沸石(DY)的反应, 反应前后样品的红外光谱见图 2 所示。经 3 次重水(D₂O) 交换和 673 K 真空处理 2 h 后, HY 沸石的 3 种 -OH 羟基几乎完全转化为 -OD 羟基, 吸收带分别位移到 2 645、2 701 和 2 759 cm⁻¹ (图 2b)。当升华

Cp₂Fe 到样品片上时, 在室温下由于 Cp₂Fe 在孔道表面的吸附, -OD 羟基峰强度明显下降, 3 550、3 370 和 2 548 cm⁻¹ 附近出现宽吸收包 (可能与 Cp₂Fe、-OH、-OD 间的 H-D 交换有关); 同时, 在 3 100 cm⁻¹ 和 1 407 cm⁻¹ 处出现 Cp 环特征 =C-H 和 C=C 振动吸收^[13](图 2c), 且在 2 300 cm⁻¹ 处可分辨出很弱的 Cp 环 =C-D 伸缩振动吸收。当接着加热样品在 423 K 并抽空后, 相似于与 HY 的反应, DY 的红外光谱也发生非常显著的变化(图 2d)。-OD 羟基区吸收明显减弱, 尤其是超笼羟基消失; -OH 羟基区吸收明显增大, 但比氙化前稍弱且宽化, 并且在 3 480 cm⁻¹ 和 2 580 cm⁻¹ 处的出现 H₂O 和 D₂O 的吸收带^[7]。这时, -OD 羟基和 -OH 羟基的总和似乎比原 HY 或氙交换后 DY 的羟基更多, 说明在加热过程中确实有水(H₂O 或 DHO)生成, 使未与 Cp₂Fe 发生反应的表面发生了羟基化, 这验证了 Scheme 1 中的机理(2)。通过简谐振动模型理论计算表明, 3 200~2 830 cm⁻¹ 与 2 400~2 100 cm⁻¹ 区间各自出现的 3 个吸收带分别对应于亚甲基 =CH₂ 与 =C-D(=CD₂, =CDH) 的振动吸收(图 3d), 证明 Cp₂Fe 与 -OH(-OD) 发生了化学反应, 而非自身的热分解。在 1 350~1 600 cm⁻¹ 范围出现与图 1d 基本相似 C-H 吸收带, 与此相对应的 C-D 键吸收由于在低于此波数处, 被分子筛的强骨架振动淹没未观察到。这表明, Cp₂Fe 确实是与沸石的表面羟基(主要是超笼羟基)发生化学反应(图示 1), 但由于 H-D 间的交换反应, 与 DY 的反应得到的可能是

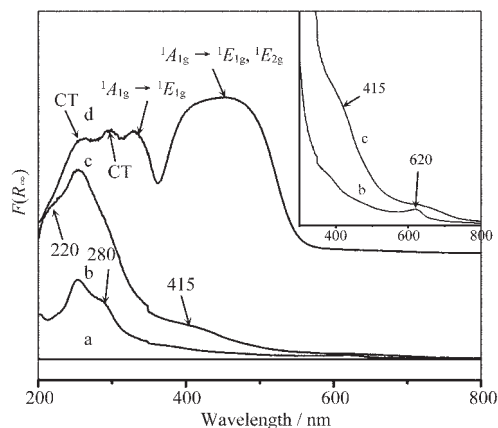


(a) HY dehydrated in vacuum at 673 K; (b) DY zeolite dehydrated in vacuum at 673 K; (c) DY after adsorption of Cp₂Fe at room temperature; (d) DY after reaction with Cp₂Fe at 423 K for 3 h and elimination of the physisorbed species at 423 K in vacuum

图 2 DY 沸石与 Cp₂Fe 接枝反应前后的红外光谱变化

Fig.2 IR Spectra of DY after and before the reaction with Cp₂Fe

CpHFe和 CpDFe 混合表面“半三明治”接枝物种。



(a) HY zeolites; (b) Cp_2Fe + HY at 373 K in vacuum;
(c) Cp_2Fe + HY at 423 K in vacuum; (d) ferrocene

图 3 改性前后 HY 沸石的 DRS 谱图

Fig.3 DRS spectra of HY before and after reaction with Cp_2Fe

2.3 样品的 UV-Vis 漫反射光谱表征

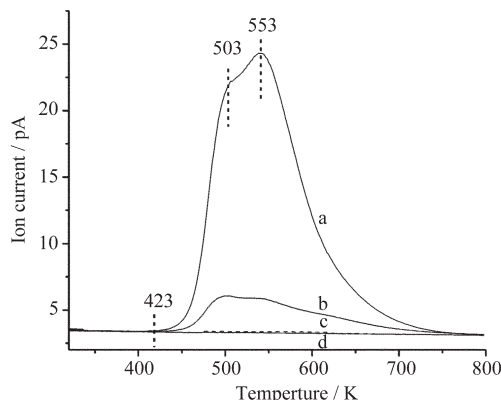
为了进一步探明 Cp_2Fe 在 HY 孔道表面的吸附和反应差别,测定了不同温度下改性样品的紫外漫反射谱(图 3)。可以看出,在 200~800 nm 区间, HY 沸石几乎没有任何激发吸收带(图 3a),纯 Cp_2Fe 在 200~400 nm 内有多个吸收带,这些带已经有明确的归属^[7]。 Cp_2Fe 在 HY 上原位吸附后的样品在 254 nm 和 280 nm 处有与纯 Cp_2Fe 相似的 CT 吸收激发带。在 373 K 加热后,样品除 280 nm 出现 $[\text{Fe}^{2+}\text{-O}]^*$ 电荷迁移激发吸收带外,在 620 nm 处出现 Cp_2Fe^+ 离子的电荷转移特征吸收带(图 3b)^[7],说明吸附在 HY 沸石孔道内的 Cp_2Fe 在加热时被氧化成 Cp_2Fe^+ 阳离子,它可能类似于沸石的补偿阳离子与沸石骨架结合。当在 423 K 进一步加热时,620 nm 处的吸收峰基本消失(图 3c),280 nm 处的吸收带几乎消失,220 nm 出现新吸收带,415 nm 处出现铁离子 $d-d$ 跃迁激发吸收带,说明铁原子的配位状态有明显改变,铁原子与沸石骨架氧原子之间的相互作用力增强,这可能与一个环戊二烯环的脱除和铁原子与表面氧原子的结合有关。

现在需要说明的是表面“半三明治”CpHFe 表面物种是否能稳定存在。一般认为,茂金属如 Cp_2Fe 、 Cp_2Ru 和 Cp_2Os 等化合物之所以具有较高的稳定性是因为它们满足 18 电子规则。然而,据报道,具有 15~20 电子结构的茂金属,如 Cp_2Cr 、 Cp_2V 和 Cp_2Mn 等化合物也表明有很好的稳定性^[9]。此外,除

了环戊二烯基配体以外的其他配体,如环丁二烯(C_4H_4)和戊二烯二聚物等,也能与铁原子构成符合 18 电子规则的金属有机配合物,如(cyclobutadiene) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ^[20]和 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Fe}(\text{CO})_3$ ^[21]等化合物。本实验得到的这种表面“半三明治”接枝物种 CpHFe(OZ≡)₃ 在文献中还未见有报道。虽然其结构还需要进一步表征,但从上述分析推测,如果 CpH 环向铁原子提供 4 个 π 电子,三个配位氧原子分别提供 2 个电子,这个表面物种将满足 18 个电子的结构;并且由于其处在 Y 沸石的超笼中,沸石孔道的特殊晶体场、静电场和限域作用也有可能使其稳定存在。

2.4 表面物种的热分解

首先采用 TPD-MS 方法研究了吸附在 HY 沸石超笼内二茂铁分子在 He 气氛中程序升温条件下的热分解反应,结果见图 4 所示。吸附 Cp_2Fe 的 HY 沸石,当被加热到 423 K 时,质谱检测到有环戊二稀 $\text{CpH}(m/e, 66)$ 气体,以及有机碎片 $\text{Cp}(m/e, 65)$ 产生,未检测到 $\text{Cp}_2\text{Fe}^+(m/e, 186)$ 以及由二茂铁阳离子热分解产生的 $\text{CpFe}(m/e, 121)$ 。由于是在程序升温的动态条件下,环戊二稀开始在 423 K 释放,并出现两次明显释放过程,分别在约 503 K 和 553 K。表明吸附在 HY 沸石超笼内的 Cp_2Fe 分子与沸石表面的酸中心发生了两个作用过程,一个开始于 423 K,另一个在较高温度。在 423 K 长时间反应并脱除物理吸附 Cp_2Fe 后的样品在同样的条件下进行程序升温分解时,起始热分解温度在 473 K 左右,且只出现一个产物环戊二稀峰(图 5),峰顶温度与图 4 中第二个脱附峰的相同。这清楚地表明, Cp_2Fe 分子在低于 423 K 的温度下基本保持其分子的完整性,423 K 加热时 Cp_2Fe 会与 HY 发生化学反应失去一个 Cp 环。这

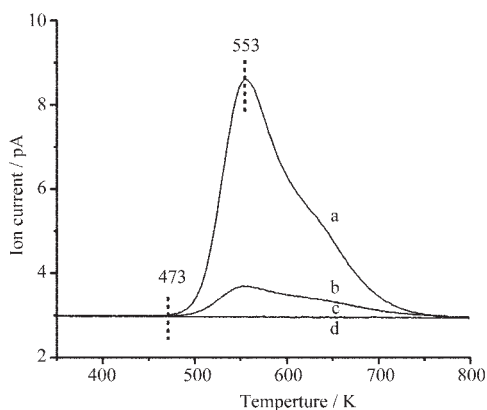


a: $m/e=66$; b: $m/e=65$; c: $m/e=121$; d: $m/e=186$

图 4 $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{HY}$ 沸石的 TPD-MS 图

Fig.4 TPD-MS plots of $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{HY}$

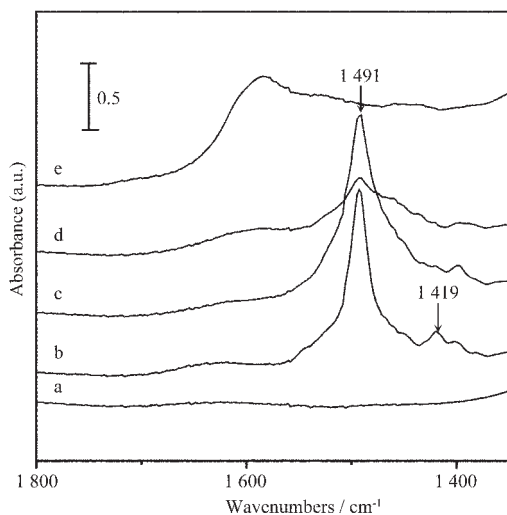
很好地验证了前面的红外研究结果。此外,这个结果还表明,得到的“半三明治”表面物种在 473 K 以下是热稳定的。这与红外光谱(图 6)的观察一致,当在 423~473 K 之间加热时,接枝样品的红外光谱没有明显变化,但当加热温度高于 523 K 时,样品的最强吸收带大大减弱,说明其发生了分解;当进一步升高温度到 573 K 时,表面物种被完全破坏。



a: $m/e=66$; b: $m/e=65$; c: $m/e=121$; d: $m/e=186$

图 5 接枝样品的 TPD-MS 图

Fig.5 TPD-MS plots of the grafted sample



(a) HY; (b) at 423 K; (c) at 473 K; (d) at 523 K; (e) at 573 K

图 6 动态真空下接枝产物的热分解红外光谱

Fig.6 IR spectra of the grafted HY Zeolite as a function of the temperature in dynamic vacuum

2.5 接枝反应对 HY 的结构和性能的影响

X 射线粉末衍射结果(图 7)表明,经 Cp_2Fe 改性的 HY 沸石基本保持原有的衍射特征峰,只是衍射峰向低衍射角方向轻微位移,强度略有减弱。这说明经过上述反应过程, HY 沸石晶相结构没有变化,反

应没有破坏沸石的骨架结构。低温氮气吸附结果(表 1)表明,改性样品与接枝前样品的吸附等温线相似,改性后样品的 BET 比表面积及微孔体积分别由原来的 $673 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.36 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 $355 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.18 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这表明,改性后的 HY 沸石的微孔仍然有足够的空间。

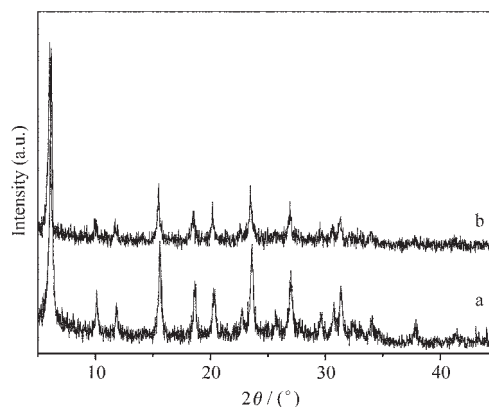


图 7 改性前后 HY 沸石的 XRD 图

Fig.7 XRD plots of HY Zeolite before (a) and after modification (b)

表 1 改性前后 HY 沸石的比表面积和微孔体积

Table 1 BET surface area and pore volume of the modified samples

Sample	Surface area / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Total pore volume / $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	Micropore volume / $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$
HY	693	0.35	0.36
Grafted sample	355	0.18	0.18

3 结 论

在低于 423 K 的温度下, Cp_2Fe 可以强吸附在沸石的超笼内,并被氧化为 Cp_2Fe^+ 阳离子。当在 423 K 长时间加热时, Cp_2Fe^+ 可与超笼表面的酸性中心发生化学反应,脱除一个环戊二烯环,在沸石表面形成“半三明治”环戊二烯铁 $CpHFe(OZ \equiv)_3$ (Z 为沸石骨架)接枝物种。一个超笼中可接枝 3 个 $CpHFe$ 基团,该物种在真空和惰性气氛和 473 K 以下能够在表面稳定存在。接枝反应不破坏 HY 的骨架结构,修饰后 HY 沸石的 BET 比表面积和微孔体积大约降低一半。

参考文献:

- [1] Kaneko K, Kadokawa J I, Tagaya H, et al. *Res. Dev. Pure Appl. Chem.*, **1998**, *2*:563~572

- [2] *US Patent* 3929913, **1979**.
- [3] LI Liang, SHI Jian-lin, YAN Ji-na, et al. *Appl. Catal. A: General*, **2004**,**263**:213~217
- [4] Cop  ret C, Chabanas M, Basset J M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**,**42**:156~181
- [5] Maschmeyer T, Rey F, Sankar G, et al. *Nature*, **1995**,**378**:159~162
- [6] Jezequel M, Dufaud V, Ruiz-Garcia M J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**:3520~3540
- [7] Ozin G A, Godber J. *J. Phys. Chem.*, **1989**,**93**:878~893
- [8] Dutta P, Tomson M A. *Chem. Phys. Lett.*, **1986**,**131**:435~437
- [9] Suib S L, Macmahon K C, Psaras D. *Intrazeolite Chemistry*; Stucky G D, Dwyer F G, Eds., ACS Symposium 218, American Chemical Society. Washington DC, **1986**.301
- [10] Overweg A R, Koller H, de Haan J W, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1999**,**103**:4298~4308
- [11] Moller K, Borvornwattananont A, Bein T. *J. Phys. Chem.*, **1989**,**93**:4562~4571
- [12] Sarria F R, Marie O, Saussey J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,
109:1660~1662
- [13] Bodenheimer J S, Low W. *Spectrochimica Acta A*, **1973**,**29**:
1733~1743
- [14] Hendrickson D N, Sohn Y S, Gray H B. *Inorg. Chem.*, **1971**,
10:1659~1675
- [15] Duggan D M, Hendrickson D N. *Inorg. Chem.*, **1975**,**14**:955
~968
- [16] Shaul M A, Morton H L. *J. Organometal. Chem.*, **1970**,**22**:
171~177
- [17] Youko T, Shinichi I, Ryuichi I, et al. *J. Phys. Chem. Soli.*,
2004,**65**:471~473
- [18] Prins R, Korswagen A R, Kortbeek A G T G. *J. Organometal.*
Chem., **1972**,**39**:335~344
- [19] Richard D E. *Chem. Rev.*, **1988**,**88**:1255~1291
- [20] (a) Emerson G F, Watts L, Pettit R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**,
87:131~133
(b) Fitzpatrick J D, Watts L, Emerson G F. *J. Am. Chem. Soc.*,
1965,**87**:3254~3255
- [21] Yasuda H, Ohnuma Y, Yamauchi M, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1979**,**52**:2036~2042