

表面金属有机化学: SnMe_4 在 HY 沸石超笼表面的接枝反应

郑 瑛 王绪绪* 付贤智 魏可镁*

(福州大学化肥催化剂国家工程研究中心 福州 350002)

摘要 研究了高真空条件下 SnMe_4 在 HY 沸石超笼的接枝反应,并用元素分析,ICP, GC, XRD, FTIR, DTG, DTA, UV-vis, DRS, N_2 吸附等方法对产物的组成、结构和性质进行了详细表征. 研究结果表明,两者可以定量地、有选择性地地进行化学反应,将确定数目的三甲基锡基团接枝在沸石的超笼中. 反应可以在非常低的温度下快速进行,表观活化能为 $10.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 经 SnMe_4 改性后的 HY 沸石分子筛 BET 比表面积降低,孔体积变小,对不同尺寸的烃分子表现出明显的吸附择形性.

关键词 表面金属有机化学,四甲基锡, Y 沸石,接枝

Surface Organometallic Chemistry: Grafting Reaction of SnMe_4 on HY Zeolite Supercage Surface

ZHENG, Ying WANG, Xu-Xu* FU, Xian-Zhi WEI, Ke-Mei

(National Engineering Research Center of Chemical Fertilizer Catalyst, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

Abstract The grafting reaction of SnMe_4 onto the supercages of HY zeolite was studied under high vacuum condition, and the chemical composition and structure of resulting solid were characterized by *in situ* FT-IR, XRD, UV-Vis, DRS, DTG, DTA, N_2 adsorption, ICP, elemental analysis, and gas chromatography. The reaction could occur rapidly and quantitatively at low temperature down to 188 K (apparent active energy was $10.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), resulting in the grafting of well-defined $-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ fragments onto the surface of zeolite supercages. The grafted Y zeolite is quite different from the starting HY zeolite in adsorption properties, and showed obvious size selectivity for hydrocarbons.

Keywords surface organometallic chemistry, tetramethyltin, Y zeolite, grafting reaction

表面金属有机化学(SOMC)由于能通过金属有机化合物与固体表面的接枝反应来定量改性或修饰固体表面而成为近年来受人们重视的一个研究领域. 沸石分子筛是一大类性能优良和在催化和吸附方面用途广泛的无机固体,其完好的晶体结构和明确的表面组成为表面金属有机化学的研究提供了良好的载体. 通过接枝反应可在沸石分子筛表面制备出结构和组成确定的表面金属有机基团,在分子水平上修饰和再造沸石分子筛的表面. 这种方法还可用于结构良好、性能特殊的无机-有机杂化材料、表面金属原子簇、表面功能化膜,甚至一些在分子化学中难得到的特殊物种的制备^[1]. 对氧化物类固体,国内外的研究比较多^[2],最近有少量涉及沸石分子筛的报道,如采用接枝不同大小的烷基锆或烷基锡基

团调节丝光沸石的孔口尺寸、修饰 Cloveit 内表面^[3~7],利用接枝茂钛的方法制备高氧化活性表面含钛的 TiMCM-41 等^[8~10]. 尚未发现有关其它沸石分子筛表面金属有机化学的研究报道. 系统研究沸石分子筛表面与金属有机化合物的反应性能及其接枝产物的性能对认识发生在沸石分子筛表面的各种物理化学过程(如吸附和催化)的微观本质具有重要的意义^[11,12].

本文在前期工作的基础上^[13]系统地考察了四甲基锡与 HY 沸石的反应性能,包括反应的动力学. 研究发现,两者可以在非常低的温度下定量、快速和有选择性地地进行化学反应,把确定数目的三甲基锡基团接枝在沸石的超笼中. 对不同大小烃分子的吸附实验表明,所得复合 Y 沸石表现出明

* E-mail: xwang@fzu.edu.cn

Received August 8, 2003; revised and accepted November 5, 2003.

国家自然科学基金(No. 20173009)和福建省自然科学基金(No. E0210008)资助项目.

显择形吸附效应。

1 实验部分

1.1 主要试剂

NH_4Y 沸石 (Aldrich 产品, $\text{Si}/\text{Al} = 5.0$), 四甲基锡 (SnMe_4 , Aldrich 产品, 含量 99.5%) 使用前经过除水纯化。

1.2 接枝反应

将 NH_4Y 沸石在流动氧气中 793 K 处理 10 h, 使其完全转化成 HY 沸石。称取 25 ~ 30 mg HY 样品压成 18 mm 的支撑片置于自制的带 CaF_2 窗口的原位吸收池中, 密封后再在 673 和 10^{-2} Pa 动态真空下脱水处理 3 h。冷却到室温后在液氮冷却下将 SnMe_4 液体从一个硅橡胶堵塞的小孔引入到固体中, 移去冷阱后使两者在室温和静态真空下接触并发生反应。反应结束后在相同条件下除去未反应的 SnMe_4 。整个过程用红外光谱跟踪分析。

1.3 反应动力学测定

取 200 mg HY 沸石装入玻璃反应器, 在与上述红外测定相同的预处理和反应条件下进行动力学实验, 反应在四个温度: 188, 198, 208 和 218 K 下进行, 用液氮和异丙醇浴调节温度。反应过程释放的甲烷气体用 GC 跟踪分析。

1.4 物理化学表征

反应气相产物用 DP-AD100 型精密压力计和 HP-5972 型 GC-MS 和 Agilent 6890 型气相色谱仪分析测定。固相产物的组成通过 Vario EL 元素分析仪、ICPQ-100 型电感耦合等离子体确定。样品的晶相用 Phillips PW1710 衍射仪表征。样品的紫外漫反射谱在 Varian Carry 500 型 UV-VIS-NIR 分光光谱仪上测定。红外光谱用 Nicolet Nexus 670 FTIR 光谱仪在一个自制的带 CaF_2 窗口的原位吸收池内测定。BET 表面积在 OMNISORP 100CX 气体吸附分析仪上通过 N_2 吸附测定。烃吸附性能在 AutoChem 2910 型自动催化剂表征系统上测定。DTA 和 DTG 分析在 PE TGA7 热重分析仪上进行。

2 结果与讨论

2.1 SnMe_4 与 HY 沸石超笼羟基的反应

经 793 K 氧气气氛中焙烧 10 h 后, 在 673 K 真空下处理 3 h 的 NH_4Y 沸石样品, 没有发现有 $\text{N}-\text{H}$ 键 IR 振动吸收带, 说明 NH_4Y 经过此处理转变成了 HY 沸石。此时, 样品有三个明显的红外羟基吸收带: 3744, 3669 和 3600 cm^{-1} , 它们分别对应于外表面非酸性的硅醇羟基、可接近的超笼酸性羟基和不可接近的超笼酸性羟基^[14] (图 1-a)。这些羟基吸收带与文献对比有位移, 可能与所用 Y 沸石的高硅铝比有关。当室温下引入 SnMe_4 时, 立即可观察到 2983 和 2918 cm^{-1} 处出现明显甲基 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩吸收带 (图 1-b), 同时用气相色谱可检测到有大量甲烷生成, 并且随着超笼羟基 3669 cm^{-1} 吸收带强度的减弱甲烷的量逐渐增加。当超笼羟基 3669 cm^{-1} 吸收带接近消失时, 甲烷的生成量不再增加而达到稳定值。由此可见,

$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 与 HY 沸石超笼内的羟基发生了反应。气体的定量分析结果显示, 当四甲基锡过量时, 每克 HY 沸石分子筛在反应中生成 1.69 mmol 甲烷 (5 次平行实验的结果分别为 1.64, 1.67, 1.70, 1.71, 1.75)。元素分析表明, 固体产物中的 Sn 和 C 含量分别为 15.89% 和 5.06%, 即 C/Sn 原子比等于 3.15。当接枝产物在 673 K 真空处理 3 h 后, GC 定量分析证实生成甲烷的量为 5.01 mmol, 近似等于接枝反应所释放甲烷的 3 倍, 说明接枝基团的化学式为 $-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ 。这表明, HY 沸石与四甲基锡发生计量化学反应

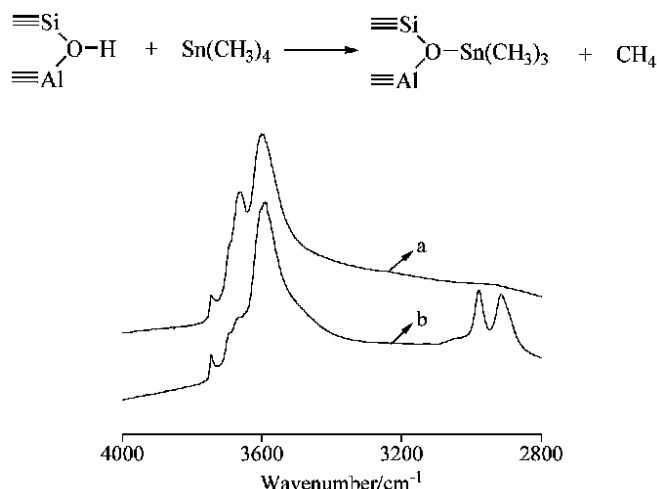


图 1 与 SnMe_4 反应前后 HY 沸石的红外谱图

Figure 1 Infrared spectra of HY zeolite after and before reaction with SnMe_4

a—HY, b—HY contacted with tetramethyl tin during 1 h at room temperature

为了进一步证明接枝反应发生在沸石超笼中的强 B 酸中心上, 比较了 HY 样品与接枝样品在 325 K 的吡啶吸附红外光谱, 结果见图 2。可以看出, HY 沸石在吸附吡啶后, 分别在 1545 和 1490 cm^{-1} 处出现强 B 酸吸收带和 B 酸 + L 酸吸收带^[15] (图 2a), 但接枝 $-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ 后, 1545 cm^{-1} 带基本消失, 1490 cm^{-1} 带减小 (图 2b)。这表明接枝反应确实发生在沸石的强酸性中心上。

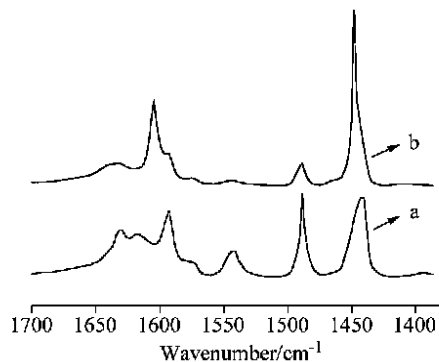


图 2 与 SnMe_4 反应前后 HY 沸石的吡啶吸附红外谱图

Figure 2 Infrared spectra of pyridine adsorbed on zeolite

a—HY, b—the modified HY by SnMe_4

2.2 SnMe₄ 与 HY 沸石超笼接枝反应动力学

188, 198, 208 和 218 K 下四甲基锡与 HY 沸石表面酸性羟基反应的动力学曲线如图 3 所示. 可以看出, 在各个温度下 CH₄ 生成量(用压力表示)的对数与反应时间成线性关系, 说明该反应是一级反应. 由此可获得不同温度下的表观速率常数

$$k_{(188\text{K})} = 0.0102 \text{ s}^{-1}, k_{(198\text{K})} = 0.0140 \text{ s}^{-1}, k_{(208\text{K})} = 0.0193 \text{ s}^{-1}, k_{(218\text{K})} = 0.0252 \text{ s}^{-1}$$

$\ln k$ 对 $1/T$ 曲线符合方程 $\ln k = -1248.5/T + 2.0493$. 反应的表观活化能 $E_a = 10.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明此反应的活化能很低, 速率很大. 上述结果表明, 四甲基锡很容易与 HY 沸石超笼内的强酸性羟基发生缩合反应, 这一点与四甲基锡和硅胶表面羟基的反应形成鲜明对比, 因为在硅胶上的反应需要加热到 150 °C 才可发生^[16]. 由于表面反应很快且四甲基锡分子的动力学直径(0.7 nm)稍小于 HY 沸石超笼的孔口(0.74 nm), 从反应的低活化能判断, 上述反应受扩散控制.

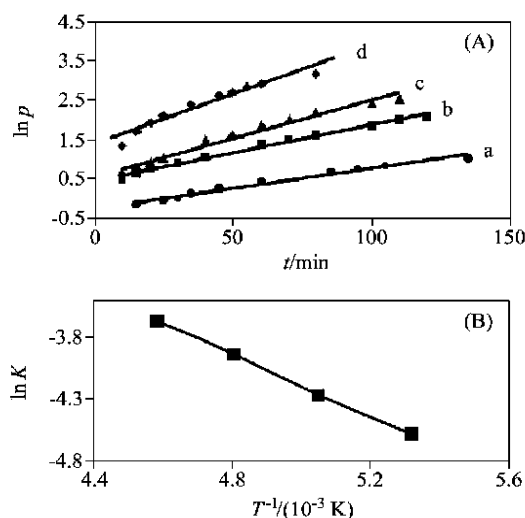


图 3 不同反应温度下反应的动力学曲线

Figure 3 Kinetic curve of the reaction system

a—188 K; b—198 K; c—208 K; d—218 K

2.3 接枝产物的结构和性能

经 SnMe₄ 改性后, HY 沸石的 XRD 衍射谱线的位置没有明显改变(图 4), 说明反应没有破坏分子筛的骨架结构, 接枝反应仅发生在 HY 沸石表面. 然而, 样品的 BET 比表面积和微孔体积分别从接枝前的 679 m²·g⁻¹ 和 0.3473 mL·g⁻¹ 降至 187 m²·g⁻¹ 和 0.0982 mL·g⁻¹, 降低率达 72.46% 和 71.73%. 这表明分子筛的孔道被有机锡基团部分占据. 与接枝前的 HY 比较, 改性后的样品在紫外漫反射谱图上 205 nm 处出现一个较强吸收带(图 5c). 由于 HY 分子筛的 SiO₄ 和 AlO₄ 结构单元在紫外光区吸收很弱, 接枝 SnMe₄ 后在 205 nm 波长出现较强吸收带说明锡原子接枝在表面并以四配位状态存在^[17], 这可归属于表面 SiO—SnMe₃ 物种.

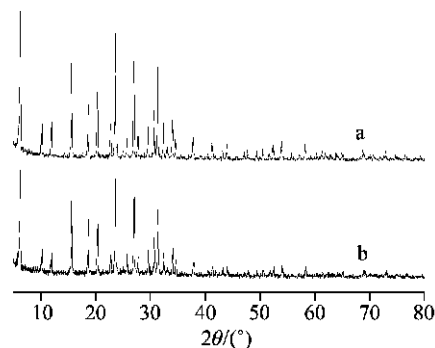


图 4 改性前(a)、后(b)HY沸石的 XRD 谱图

Figure 4 XRD profile of HY zeolite before (a) and after (b) modification

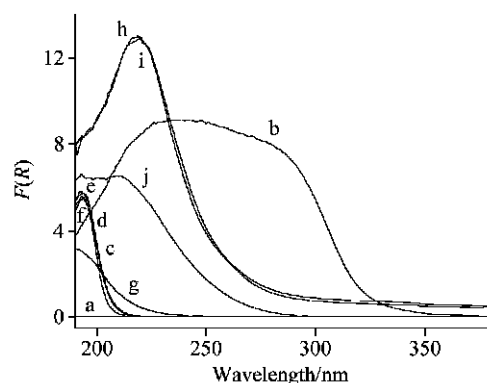


图 5 不同条件处理后改性样品、HY 沸石和 SnO₂ 的紫外漫反射谱

Figure 5 DRS spectra of SnO₂, HY and the modified Y zeolite treated at different conditions

a—HY zeolite; b—SnO₂; c—at 298 K in vacuum; d—at 373 K in vacuum; e—at 473 K in vacuum; f—at 523 K in vacuum; g—at 573 K in vacuum; h—at 623 K in vacuum; i—at 673 K in vacuum; j—at 773 K in O₂

图 5 (c~f) 是经真空和 298~523 K 不同温度处理后改性样品的紫外漫反射谱. 这些样品的吸收带基本一致, 都在大约 205 nm 出现吸收, 说明接枝物种是稳定的, 锡仍然保持四配位状态. 但当真空处理温度高于 573 K 时, 样品的紫外漫反射吸收带向长波红移(图 5-i, h), 说明接枝物种开始分解. 在氧气氛下 773 K 焙烧后, 样品除了在 205 nm 有吸收外还在 225 nm 处出现吸收带. 由于 SnO₂ 在 225~280 nm 范围表现出一个宽的吸收带(图 5b), 这被分别归属于四配位、六配位和多聚态锡氧化物^[18], 据此推断经氧气氛中焙烧后, 样品表面的氧化锡物种主要为四配位形式^[17~19].

2.4 改性样品的热稳定性和吸附性能

热稳定性是样品能否作为催化剂和吸附剂实际应用的重要指标, 为此采用原位红外光谱和程序升温热解法考察了改性 HY 沸石在真空和空气气氛中的热稳定性. 从图 6 可以看出, 真空中 573 K 以下改性样品的红外谱图没有明显变化, 说明其是稳定的; 但当温度高于 573 K 时, 2983 和 2918 cm⁻¹ 甲基红外吸收带强度明显减弱(图 6f), 说明样品开始分

解;623 K时甲基吸收带几乎消失,同时归属于超笼羟基的 3669 cm^{-1} 吸收带部分恢复,说明样品完全分解.此外,由DTA和DTG曲线可知,在空气中样品的分解温度大约在494 K.

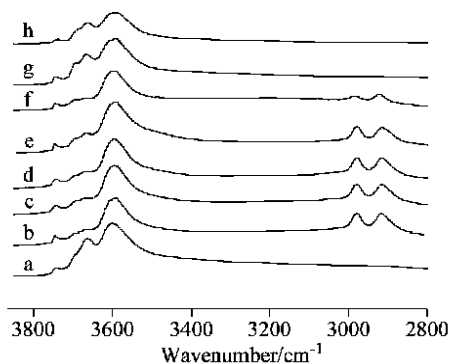


图6 改性HY沸石的红外光谱随真空热处理温度的变化

Figure 6 Infrared spectra of the grafted HY zeolite as function of the thermolysis high temperature

a—HY; b—the grafted sample at 298 K; c—b at 373 K; d—c at 473 K; e—d at 523 K; f—e at 573 K; g—f at 623 K; h—g at 673 K

图7为不同分子大小的烷烃和芳烃在改性和未改性HY沸石上的吸附量比较.与HY沸石相比,改性样品对正己烷、正庚烷、异辛烷、苯、甲苯、乙苯和异丙苯的吸附量发生很大变化,尺寸较大的异辛烷分子几乎不能被吸附.其原因可归结于^[6]:接枝甲基锡碎片后,分子筛的孔口和微孔体积变小,空间障碍使较大尺寸的烃分子(如异辛烷)难以进入Y沸石的孔道,同时使较小尺寸分子的烃(如正己烷和苯等)的吸附能力下降.

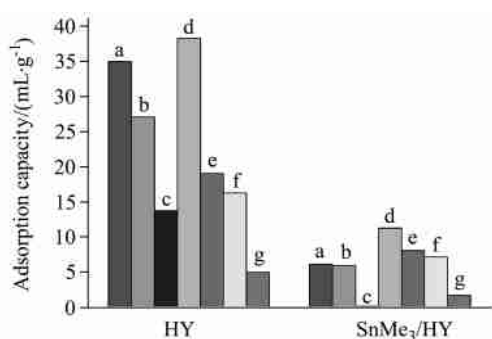


图7 HY和 SnMe_3/HY 对不同分子大小烷烃和芳烃的吸附量

Figure 7 The pulse adsorption capacities of hydrocarbons on HY and SnMe_3/HY

a—*n*-hexane; b—*n*-heptane; c—*iso*-octane; d—benzene; e—toluene; f—ethylbenzene; g—*e*-umene

3 结论

HY沸石分子筛的表面羟基可以与 SnMe_4 发生化学反

应,导致 SnMe_3 基团接枝在Y沸石的超笼.每克HY沸石分子筛与过量 SnMe_4 完全反应时可释放1.69 mmol甲烷.反应可快速定量进行,反应的表现活化能为 $10.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. SnMe_3 基团改性不破坏Y沸石的晶相结构,使沸石的表面酸性减弱,并对较大分子尺寸的烃表现出明显的择形吸附效应.该改性样品在真空和空气中约250℃以下是稳定的.

References

- Zheng, Y.; Wang, X.-X.; Fu, X.-Z.; Wei, K.-M. *Chin. J. Struct. Chem.* **2003**, 22 (4), 373 (in Chinese). (郑瑛, 王绪绪, 付贤智, 魏可镁, 结构化学, **2003**, 22 (4), 373.)
- Copéret, C.; Chabanas, M.; Saint-Arroman, R. P.; Basset, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42 (2), 156.
- Nélez, C.; Theolier, A.; Lefebvre, F.; Choplin, A.; Basset, J. M.; Joly, J. F.; Benazzi, E. *Microporous Mater.* **1994**, 2, 251.
- Adachi, M.; Lefebvre, F.; Schotte, C.; Kessler, H.; Basset, J. M. *Appl. Surf. Sci.* **1997**, 121 ~ 122, 355.
- (a) Adachi, M.; CorKer, J.; Kessler, H.; Lefebvre, F.; Basset, J. M. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 21, 81.
(b) Adachi, M.; CorKer, J.; Kessler, H.; Lefebvre, F.; Basset, J. M. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 28, 155.
- Lefebvre, F.; de Mallmann, A.; Basset, J. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 361.
- Lefebvre, F.; Basset, J. M. *Main Group Met. Chem.* **2002**, 25 (1 ~ 2), 15.
- Mashmeyer, T.; Rey, F.; Sankar, G.; Thomas, J. M. *Nature* **1995**, 378, 159.
- Wang, X.-X.; Zhao, H.-X.; Fu, X.-Z.; Lefebvre, F.; Basset, J. M. *Chem. J. Chin. Univ.* **2001**, 22, 285 (in Chinese). (王绪绪, 赵慧霞, 付贤智, Lefebvre, F.; Basset, J. M., 高等学校化学学报, **2001**, 22, 285.)
- Wang, X.-X.; Zhao, H.-X.; Fu, X.-Z. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2001**, 17, 83 (in Chinese). (王绪绪, 赵慧霞, 付贤智, 无机化学学报, **2001**, 17 (1), 83.)
- Scott, S. L.; Basset, J. M.; Niccolai, G. P.; Santini, C. C.; Candy, J. P.; Lecuyer, C.; Quignar, F.; Choplin, A. *New. J. Chem.* **1994**, 18, 115.
- Scott, S. L.; Basset, J. M. *J. Mol. Catal.* **1994**, 86, 5.
- Wang, X.-X.; Zhao, H.-X.; Lefebvre, F.; Basset, J. M. *Chem. Lett.* **2000**, 10, 263.
- Jacobs, P. A.; Uytterhoeven, J. B. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1973**, 169, 359.
- Parry, E. P. *J. Catal.* **1963**, 2, 371.
- Nélez, C.; Lefebvre, F.; Choplin, A.; Basset, J. M.; Benazzi, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3039.

- 17 Mal, N. K.; Ramaswamy, V. A. *J. Catal. A: Chem.* **1996**, 105, 149.
- 18 Chaudhari, K.; Das, T. K.; Rajmohan, P. R.; Lazar, K.; Sivasanker, S.; Chandwadkar, A. J. *J. Catal.* **1999**, 183, 281.
- 19 Dutoit, D. C. M.; Schneider, M.; Baiker, A. *J. Catal.* **1995**, 153, 165.

(A0308141 ZHAO, X. J.; LU, Z. S.)