

## 四甲基锡在 MCM-41 分子筛表面的接枝反应及产物性能\*

郑 瑛<sup>1,2</sup>王绪绪<sup>1</sup>付贤智<sup>1</sup>魏可镁<sup>1</sup>( <sup>1</sup> 福州大学化肥催化剂国家工程研究中心, 福州 350002; <sup>2</sup> 福建师范大学化学与材料学院, 福州 350007)

**摘要** 研究了真空条件下 SnMe<sub>4</sub> 在 MCM-41 分子筛表面的接枝反应, 并用元素分析、ICP、GC-MS、XRD、FTIR、DRS、<sup>13</sup>C 及 <sup>119</sup>Sn MAS NMR、XPS、BET、TPD、TPR 等方法对产物的组成、结构和性质进行了表征。结果表明, 两者可以定量地进行化学反应, 将确定数目的甲基锡基团接枝在分子筛表面, 形成 SnMe<sub>3</sub>/MCM-41 物种; 接枝反应发生在分子筛表面上, 不破坏 MCM-41 分子筛骨架结构; 改性分子筛的 BET 比表面积有所降低, 孔体积变小, 表面性质发生变化。四甲基锡在 MCM-41 上接枝反应的温度为 343 K, 比它与 HY 沸石的反应温度(193 K)高得多, 并且产物 SnMe<sub>3</sub>/MCM-41 的热稳定性也高于 SnMe<sub>3</sub>/HY。

**关键词:** 表面金属有机化学, 四甲基锡, MCM-41, 接枝反应

**中图分类号:** O614.43, O613.72, O621.25

通过金属有机化合物与表面羟基或表面 T-O-T 单元反应可以实现对氧化物类材料表面的定量修饰, 并由此直接或衍生制备具有特殊性质的无机-有机杂化材料, 如催化剂、吸附剂等, 这种被称之为“表面金属有机化学”的研究近年来受到催化科学和材料科学家的广泛关注<sup>[1-3]</sup>。作为表面金属有机化学的基础, 金属有机化合物在固体表面的接枝反应已经有许多报道<sup>[4-6]</sup>。沸石分子筛具有确定的结构和丰富的表面羟基, 而且依赖于其结构和组成表现出不同的酸性, 这些特点决定了它们对金属有机化合物具有不同的选择性和反应性能。因此沸石分子筛表面金属有机化学的研究具有重要的意义。最近我们考察了四甲基锡与 HY 沸石表面的反应, 发现由于 Y 沸石的强酸性可给超笼中引入准 SnMe<sub>3</sub> 离子<sup>[7-9]</sup>。为了比较不同分子筛表面与金属有机化合物反应性能的差别, 本文详细考察了 SnMe<sub>4</sub> 与 MCM-41 分子筛的表面反应, 表征了所得产物的表面结构和性质, 并与 SnMe<sub>4</sub> 与 HY 沸石和硅胶的反应进行了比较。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

MCM-41 分子筛参考文献 [9] 合成, 四甲基锡 (Aldrich 产品, 含量 99%) 实验前经除水纯化。

### 1.2 接枝反应

称取一定量的 MCM-41 分子筛装入反应管中, 密封后在 10<sup>-2</sup> Pa 动态真空和 773 K 下脱水处理 3 h。待冷却到室温后, 用液氮冷却池体并从一个硅橡胶堵塞的小孔将 SnMe<sub>4</sub> 液体引入到体系。移去冷阱, 使两者在 423 K 和静态真空下接触并发生反应。反应结束后在相同条件下抽真空除去未反应的 SnMe<sub>4</sub>。原位 IR 研究是将 15 ~ 20 mg MCM-41 分子筛压成 18 mm 的支撑片, 置于自制的带 CaF<sub>2</sub> 窗口的原位红外吸收池中, 在上述条件下进行。

### 1.3 分析和表征方法

反应的气相产物用精密压力计、HP-5973 GC-MS 和 Agilent 6890 气相色谱仪分析测定; 固相产物及其组成通过 Vario EL III 元素分析仪、ICPQ-100 型电感耦合等离子体仪和 Phillips PW1710 衍射仪分析表征。原位红外用 Nicolet Nexus 670 FTIR 红外光谱仪检测。BET 比表面用 OMNISORP100CX 气体吸附分析仪测定。紫外漫反射光谱在 Vairian Carry 500 型 UV-Vis 漫反射光谱仪上进行。XPS 在 PHI-5300/ESCA 光谱仪上进行, Al/Mg 双阳极靶, 能量分辨率 0.8 eV, 灵敏度 8 × 10<sup>4</sup> cps, 角分辨率 45°, 分析室真空度 2.0 × 10<sup>-7</sup> Pa。溅射条件: 扫描型 Ar<sup>+</sup> 枪, 面积 8 × 8 mm<sup>2</sup>, 溅射速率约 4 nm · min<sup>-1</sup>, 能量为 3.0 kV, 发射电流 25

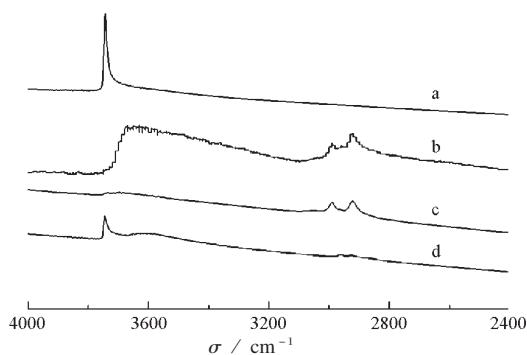


图1 MCM-41 与  $\text{SnMe}_4$  接枝反应前后的红外光谱  
Fig. 1 IR spectra of MCM-41 before and after reaction with  $\text{SnMe}_4$

a) MCM-41 dehydroxylated at 773 K; b) MCM-41 after reaction with  $\text{SnMe}_4$  at 423 K for 10 h; c) (b) heated at 423 K for 3 h under vacuum; d) (c) heated at 773 K for 3 h under vacuum

mA, 以碳 285 eV 为内标. 核磁共振谱测定用 Bruker AV300 核磁共振仪(配有 4 mm 多核探头),  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR 共振频率 75.47 MHz, 转速 10.33 Hz, TMS 作外标.  $^{119}\text{Sn}$  MAS NMR 共振频率 111.94 MHz, 转速 10.92 Hz.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{SnMe}_4$ 在 MCM-41 表面接枝反应的原位 FTIR 表征

MCM-41 分子筛经 773 K、 $10^{-2}$  Pa 动态真空下处理后, 只在  $3745\text{ cm}^{-1}$  处出现强吸收峰(图 1), 表明表面氢键合羟基被消除, 仅剩孤立态羟基<sup>[10-11]</sup>. 当引入  $\text{SnMe}_4$  并在不同温度加热时, 色谱分析发现

表 1 四甲基锡与 MCM-41 发生接枝反应的温度

Table 1 Grafting temperatures of $\text{SnMe}_4$ on MCM-41						
$T / \text{K}$	293	303	313	323	333	343
$\text{SnMe}_4 + \text{MCM-41}$	-	-	-	-	-	+
+ reaction, - no reaction						

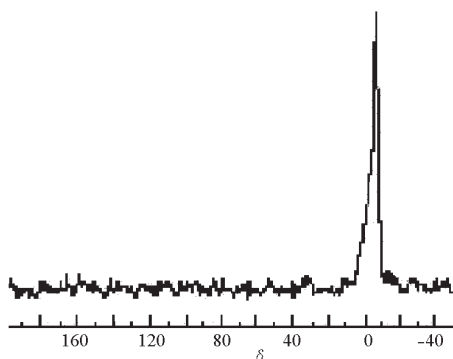


图2 接枝样品的  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR 谱  
Fig. 2  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR spectrum of  $\text{SnMe}_4$  grafted on MCM-41 dehydroxylated at 773 K

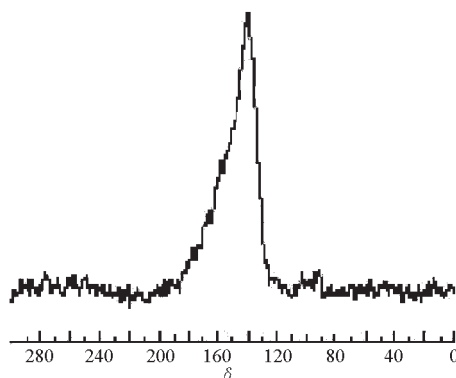


图3 接枝样品的  $^{119}\text{Sn}$  MAS NMR 谱  
Fig. 3  $^{119}\text{Sn}$  MAS NMR spectrum of  $\text{SnMe}_4$  grafted on MCM-41 dehydroxylated at 773 K

当体系温度达到 343 K 时才开始有甲烷释放(表 1), 这个反应温度比  $\text{SnMe}_4$  与 HY 沸石的反应温度高得多, 后者在 193 K 下就能进行<sup>[8]</sup>, 说明反应的难易与表面羟基的酸性密切相关. 当在 423 K 反应 10 h 后,  $3745\text{ cm}^{-1}$  羟基带大部分消失, 随之在  $3000 \sim 2900\text{ cm}^{-1}$  和  $3500\text{ cm}^{-1}$  附近出现吸收带, 前者归属于甲基 C-H 键振动吸收带, 后者为一宽羟基带, 这可能与吸附在表面的尚未反应的  $\text{SnMe}_4$  分子和 MCM-41 表面羟基的相互作用有关<sup>[12]</sup>. 当在 423 K 下抽真空 3 h 后此吸收带消失. 此后, 在 773 K 和  $10^{-2}$  Pa 动态真空下继续加热 3 h, 甲基 C-H 键的振动吸收带消失(图 1d), 说明接枝产物发生分解, 同时  $3745\text{ cm}^{-1}$  处羟基吸收峰强度降低 90% ~ 95%. 这进一步表明 MCM-41 分子筛表面孤立态羟基确实与  $\text{SnMe}_4$  发生了接枝反应. 相同条件下 500 mg MCM-41 与过量  $\text{SnMe}_4$  在 423 K 反应所得产物的分析表明, 有  $3.8 \times 10^{-4}$  mol 甲烷生成, 固体中含  $w = 2.67\%$  的 C 和  $w = 9.02\%$  的 Sn, 且  $n(\text{C})/n(\text{Sn})$  为 2.94. 根据这些结果推断在 MCM-41 表面生成了  $(\equiv\text{Si}-\text{O})\text{SnMe}_3$  有机基团, 即  $\text{SnMe}_4$  与 MCM-41 表面羟基  $(\equiv\text{Si}-\text{OH})$  发生了如下反应:

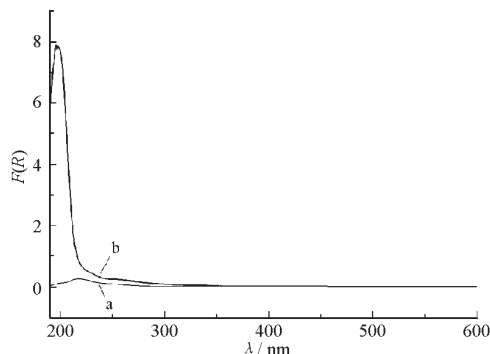
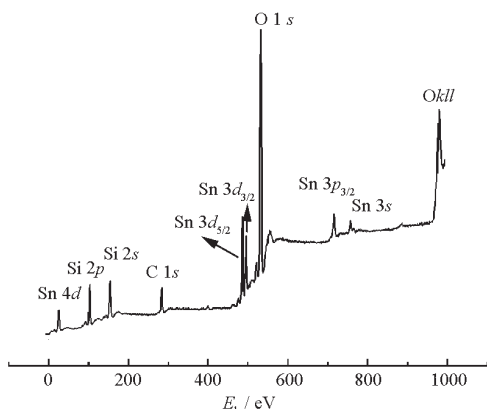
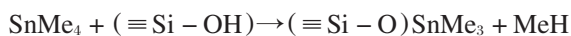


图4 改性前后 MCM-41 的紫外漫反射谱  
Fig. 4 UV-DRS spectra of MCM-41 before (a) and after (b) reaction with  $\text{SnMe}_4$

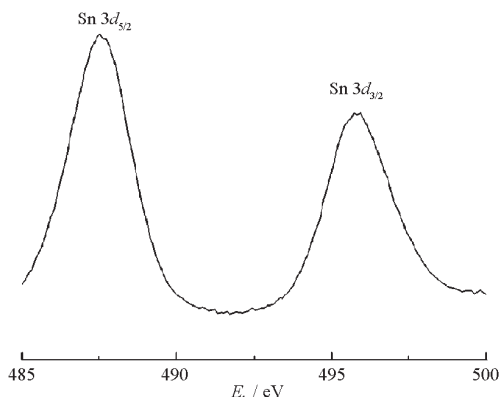
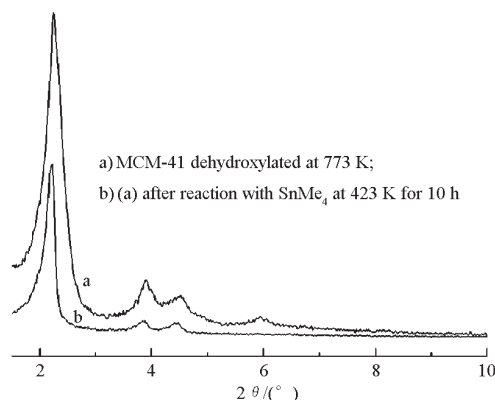
图5 SnMe<sub>3</sub>/MCM-41的XPS的宽程扫描谱Fig. 5 XPS survey scan spectrum of SnMe<sub>3</sub>/MCM-41

这与有机锡物种与普通硅胶反应<sup>[13]</sup>及有机锡和HY沸石的反应<sup>[14]</sup>类似。

## 2.2 接枝样品的<sup>13</sup>C和<sup>119</sup>Sn NMR、DRS和XPS表征

接枝样品的<sup>13</sup>C CP-MAS NMR谱图上(图2)只观察到一个强峰( $\delta = -7.8$ ),说明碳原子处在相同的化学环境,归属于甲基中的碳原子。<sup>119</sup>Sn MAS NMR谱(图3)也只在 $\delta = 140$ 处检测到一个强峰,化学位移值与硅胶和四甲基锡接枝反应所得表面化合物的相近<sup>[10]</sup>。说明四甲基锡与MCM-41接枝反应和在硅胶上的反应类似,在表面生成单接枝物种。

另外,在样品的紫外漫反射谱图上可以看到210 nm处有一个较强吸收带(图4b)。由于MCM-41分子筛的SiO<sub>4</sub>结构单元在紫外光区吸收很弱,这个吸收带的出现同样说明在分子筛表面上锡元素以四配位状态存在<sup>[15]</sup>。图5为接枝样品的XPS宽程扫描图,谱线清晰地显示出Sn 3d、C 1s、Si 2p和Si 2s及O 1s峰,说明接枝样品表面存在Sn、C、Si、O等元

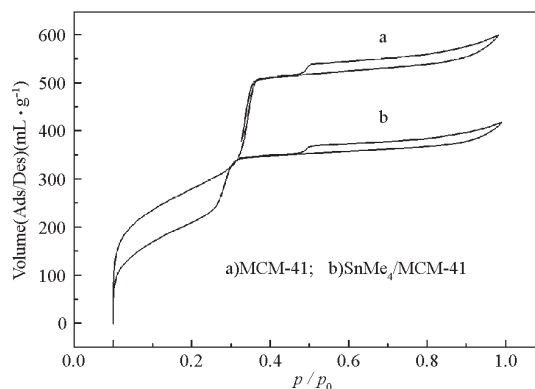
图6 SnMe<sub>3</sub>/MCM-41样品Sn 3d扫描谱Fig. 6 XPS Sn 3d narrowscan spectrum of SnMe<sub>3</sub>/MCM-41图7 MCM-41与SnMe<sub>4</sub>接枝反应前后的XRD谱图Fig. 7 XRD patterns of MCM-41 before and after reaction with SnMe<sub>4</sub>

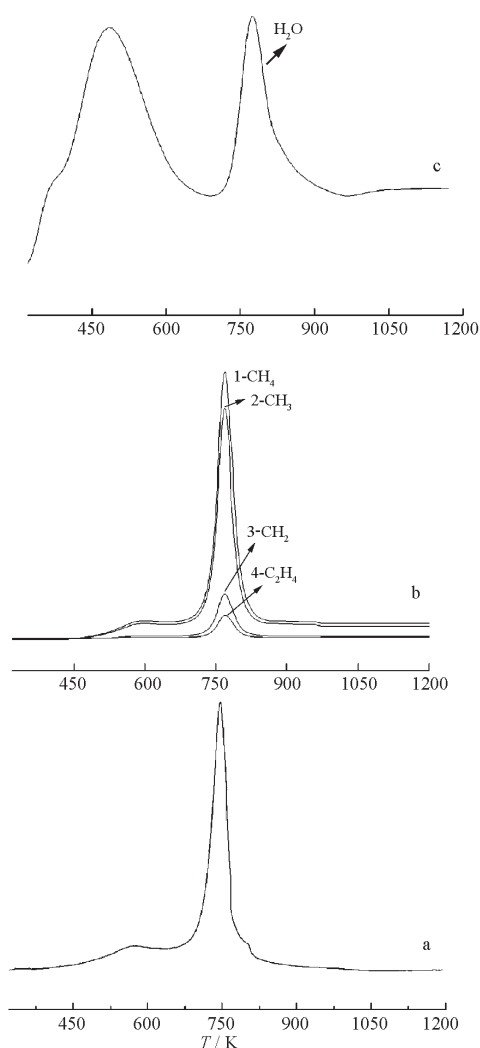
素。Sn 3d<sub>3/2</sub>和Sn 3d<sub>5/2</sub>的结合能分别为495.73和487.43 eV,两峰间距为8.30 eV(图6),表明锡不是以Sn<sup>0</sup>形式存在,主要是四价态形式存在<sup>[16-17]</sup>。

上述所有表征证明,四甲基锡与MCM-41表面羟基的确发生了2.1节中所推断的化学反应,形成单接枝的表面物种( $\equiv\text{Si}-\text{O})\text{SnMe}_3$ ,得到了SnMe<sub>3</sub>/MCM-41样品。

## 2.3 SnMe<sub>3</sub>/MCM-41样品的XRD及吸附性能

SnMe<sub>3</sub>/MCM-41样品与MCM-41比较,XRD衍射峰位置几乎一致<sup>[9]</sup>,只是衍射强度有所变化(图7),说明接枝反应进行在分子筛的表面,介孔分子筛骨架结构完好,接枝仅使分子筛表面被修饰。N<sub>2</sub>吸附测定证实,MCM-41和SnMe<sub>3</sub>/MCM-41的吸附等温线均属于IV型(图8),用BJH法计算接枝前后孔径分别为4.1和3.0 nm,BET比表面积和孔体积分别从接枝前的1010 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>和0.923 mL·g<sup>-1</sup>降至792 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>和0.640 mL·g<sup>-1</sup>,分别降低了21.58%和30.66%。根据接枝样品的锡含量(质量分数9.02%)计算,每克样品表面含有约0.76 mmol的

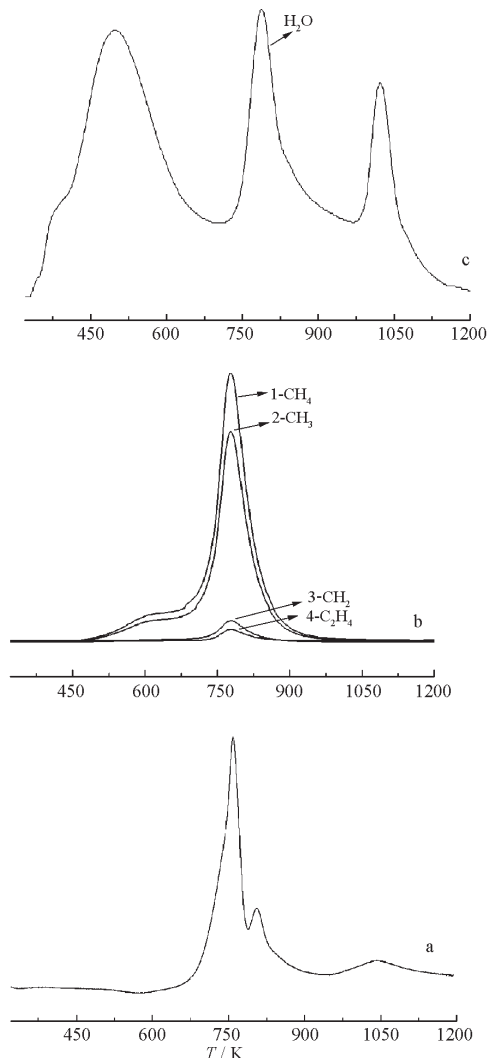
图8 MCM-41接枝前后的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线Fig. 8 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of MCM-41 before and after reaction with SnMe<sub>4</sub>

图9 SnMe<sub>3</sub>/MCM-41 的 TPD-MS 图Fig. 9 TPD-MS plots of SnMe<sub>3</sub>/MCM-41a) TPD plot; b)  $m/e(14, 15, 16, 28)$ ; c)  $m/e(18)$ 

Sn, 或 1 g 分子筛表面接有大约 0.86 mmol SnMe<sub>3</sub>. 那么, 按分子筛的比表面积 (1010 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>) 估算, 每 2 nm<sup>2</sup> 上接有 1 个 SnMe<sub>3</sub> 基团. 由于一个 SnMe<sub>3</sub> 基团的直径约为 0.7 nm, 显然, 这些接枝的 SnMe<sub>3</sub> 基团间有一定的距离并分布在表面, 使分子筛比表面、孔径和孔体积均发生变化. 虽然孔道被有机锡基团部分占据, 但分子筛仍然保持其介孔特性, 并有相当大的自由空间.

#### 2.4 SnMe<sub>3</sub>/MCM-41 样品的 TPD 和 TPR 表征

图 9 为接枝物种在氦气氛中的程序升温热分解 (TPD) 实验结果. 423 K 之前由 MS 法检测到有 H<sub>2</sub>O 生成 (图 9c), 低温脱水峰与实验时样品短暂暴露到环境条件下的吸附水有关, 高温脱水峰与羟基的缩合有关. 723 ~ 873 K 检测到 CH<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 等物种生成, 表明在这个温度范围 SnMe<sub>3</sub>/

图10 SnMe<sub>3</sub>/MCM-41 的 TPR-MS 图Fig. 10 TPR-MS plots of SnMe<sub>3</sub>/MCM-41a) TPR plot; b)  $m/e(14, 15, 16, 28)$ ; c)  $m/e(18)$ 

MCM-41 物种发生分解反应及分解产物的聚合等过程. 图 10 为接枝物种的 H<sub>2</sub>-TPR 图. 由 TCD 检测并与 TPD 检测结果相比发现, 除了在 798 和 1048 K 处出现两个新的还原峰和在 973 ~ 1098 K 范围出现新的 H<sub>2</sub>O 峰外, 两个过程基本类似, 热解温度也基本相同. 798 K 还原峰可能与 Sn<sup>4+</sup> → Sn<sup>2+</sup> 的部分还原有关, 而 1048 K 的还原峰与 Sn<sup>2+</sup> → Sn<sup>0</sup>、Sn<sup>4+</sup> → Sn<sup>0</sup> 的还原相对应<sup>[18]</sup>. 从 TPD 和 TPR 结果可得到两点重要认识: (1) SnMe<sub>3</sub>/MCM-41 热分解温度在 673 K 以上, 比 SnMe<sub>3</sub>/HY 稳定 (在 523 K 分解)<sup>[7]</sup>, 说明接枝在强酸性沸石 HY 表面和弱酸性 MCM-41 表面的 SnMe<sub>3</sub> 基团处在不同的状态, 前者可能具有离子的性质<sup>[8]</sup>, 后者则以共价键结合在表面; (2) 接枝物种在氦气氛中除了锡物种被还原外, 其热分解温度和分解生成的物种与氦气氛基本相同.

### 3 结论

MCM-41 分子筛的表面羟基可以与  $\text{SnMe}_4$  发生化学反应生成组成为  $(\equiv\text{Si}-\text{O})\text{SnMe}_3$  的表面单接枝物种, 在 423 K 下反应 10 h, 锡在样品上的接枝量为 0.76 mmol. 锡以四配位四价形式与表面键合, 接枝  $-\text{SnMe}_3$  基团不破坏 MCM-41 分子筛的晶相结构. 经甲基锡改性后, 分子筛的表面性质发生变化, 如 BET 比表面和孔体积下降, 但仍保持介孔分子筛的特性. 四甲基锡与 MCM-41 接枝反应的温度为 343 K, 远高于  $\text{SnMe}_4$  与 HY 沸石的反应温度 (193 K), 接枝产物在 673 K 以下是热稳定的, 热稳定性也高于  $\text{SnMe}_4$  改性的 HY 沸石.

### References

- Copéret, C.; Chabanas, M.; Saint-Arroman, R. P.; Basset, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*(2): 156
- Corker, J.; Lefebvre, F.; Lécuyer, C.; Dufaud, V.; Quignard, F.; Choplin, A.; Evans, J.; Basset, J. M. *Science*, **1996**, *271*: 966
- Zheng, Y.; Wang, X. X.; Fu, X. Z.; Wei, K. M. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2003**, *22*(4): 373 [郑 瑛, 王绪绪, 付贤智, 魏可镁. 结构化学 (*Jiegou Huaxue*), **2003**, *22*(4): 373]
- Lefebvre, F.; Basset, J. M. *Main Group Mat. Chem.*, **2002**, *25*(1-2): 15
- Tena, E.; Candy, J. P.; Spagnol, M.; Basset, J. M. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, *182-183*: 303
- Didillon, B.; Houtman, C.; Shay, T.; Candy, J. P.; Basset, J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*: 9380
- Zheng, Y.; Wang, X. X.; Fu, X. Z.; Wei, K. M. *Acta Chimica Sinica*, **2004**, *64*(5): 449 [郑 瑛, 王绪绪, 付贤智, 魏可镁. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **2004**, *64*(5): 449]
- Wang, X. X.; Zhao, H. X.; Lefebvre, F.; Basset, J. M. *Chem. Lett.*, **2000**, *10*: 1164
- Chen, C. L.; Cheng, S.; Lin, H. P.; Wong, S. T.; Mou, C. Y. *Appl. Catal. A: General*, **2001**, *215*: 21
- Wang, X. X.; Fu, X. Z. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2001**, *17*: 165 [王绪绪, 付贤智. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2001**, *17*: 165]
- Chen, J. S.; Li, Q. H.; Xu, R. R.; Xiao, F. S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *34*(23-24): 2694
- Adachi, M.; Corker, J.; Kessler, H.; Lefebvre, F.; Basset, J. M. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1998**, *21*: 81
- Nédez, C.; Theolier, A.; Lefebvre, F.; Choplin, A.; Basset, J. M.; Joly, J. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*: 722
- Zheng, Y.; Wang, X. X.; Fu, X. Z.; Wei, K. M. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2004**, *20*(9): 1029 [郑 瑛, 王绪绪, 付贤智, 魏可镁. 无机化学学报 (*Wuji Huaxue Xuebao*), **2004**, *20*(9): 1029]
- Mal, N. K.; Ramaswamy, V. A. *J. Catal. A: Chem.*, **1996**, *105*: 149
- Bernede, J. C.; Marsillac, S. *Materials Research Bulletin*, **1997**, *32*(9): 1193
- Lee, W. H.; Son, H. C.; Moon, H. S.; Kim, Y. I.; Sung, S. H.; Kim, J. Y.; Lee, J. G.; Park, J. W. *J. Power Sources*, **2000**, *89*: 102
- Verbeek, H.; Sachtler, W. M. H. *J. Catal.*, **1976**, *42*(2): 257

## Grafting Reaction of $\text{SnMe}_4$ on MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves Surface\*

ZHENG, Ying<sup>1,2</sup>      WANG, Xu-Xu<sup>1</sup>      FU, Xian-Zhi<sup>1</sup>      WEI, Ke-Mei<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>National Engineering Research Center of Chemical Fertilizer Catalyst, Fuzhou University, Fuzhou 350002;

<sup>2</sup>College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

**Abstract** The reaction of MCM-41 with tetramethyl tin was studied under high vacuum condition, and the composition, structure and properties of the resulted solid were characterized by element analysis, gas volumetry analysis, ICP, XRD, FTIR, DRS(diffuse reflectance spectroscopy), <sup>13</sup>C and <sup>119</sup>Sn MAS NMR, XPS, BET, TPD, TPR, adsorption of nitrogen etc., respectively. The results showed that the reaction occurred on the surface without destroying the framework structure of the zeolite, leading to the formation of the monografted species  $(\equiv\text{Si}-\text{O})\text{SnMe}_3$  for MCM-41 at 773 K. Grafting methyltin species on the surface resulted in decrease of the pore size and the mesoporous volume of MCM-41. The reaction temperature of MCM-41 with tetramethyl tin was 343 K which is higher than that of HY zeolite with tetramethyl tin (193 K) and  $\text{SnMe}_3/\text{MCM-41}$  is thermal stable under 673 K and its thermal stability is higher than that of  $\text{SnMe}_3/\text{HY}$ .

**Keywords:** Surface organometallic chemistry, Tetramethyl tin, MCM-41, Grafting reaction