

介孔分子筛 HMS 上碱性基团功能化的条件探索

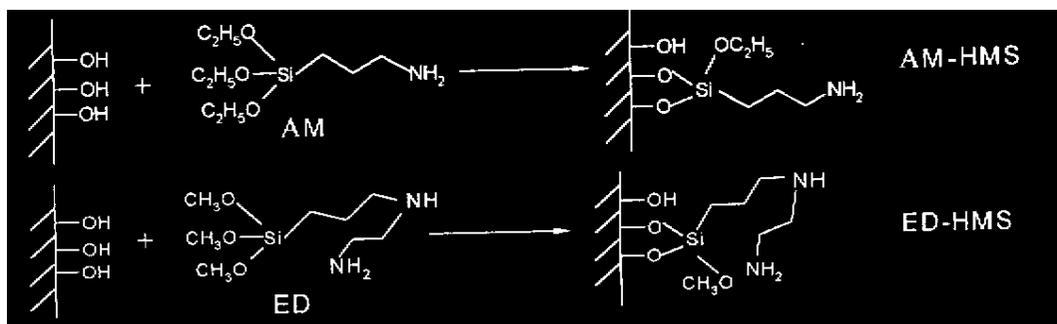
曹雨诞 杨春

(南京师范大学化学与环境科学学院,南京 210097)

介孔分子筛材料的合成和应用已经引起了国内外的普遍注意,其中一些已被用作催化剂^[1]及催化剂载体^[2,3].介孔分子筛由于具有宽大的孔道和大量的表面 SiOH,故与传统的微孔分子筛相比,在通过表面功能化引入催化活性中心方面有着独特的优势.这已成为近几年来分子筛领域的研究热点^[4,5].然而,功能化条件对样品性质的影响还未见详细报导.本文通过表面硅烷化反应在介孔分子筛 HMS 上共价锚接了碱性基团(氨基和乙二胺基),考察了功能化反应条件以及孔道大小和不同功能分子对功能基团负载量的影响.

用十二胺(DDA)或十八胺(ODA)作模板合成的介孔分子筛 HMS,在焙烧脱模板剂后被用作功能化反应的母体样品,记作 DDA-HMS 或 ODA-HMS.这些样品与一定浓度的硅偶联剂(γ -氨丙基三乙氧基硅烷,记作 AM; γ -乙二胺丙基三甲氧基硅烷,记作 ED)的甲苯溶液混合成悬浊液(固液比 = 1g:50 mL),搅拌下于一定温度反应 3h.反应结束后,将样品滤出,在索氏抽提器中用二氯甲烷于回流温度下抽提,除去未反应的偶联剂(固液比 = 1g:80 mL),抽提 10h 后换等量的二氯甲烷再抽提 10h,直至抽提液中检测不出硅偶联剂(GC 检测).取出样品,100℃烘 30 min,真空保存.功能化后的样品记作 AM-DDA(ODA)-HMS 和 ED-DDA(ODA)-HMS.功能化样品中有机物的含量由元素分析仪测定.

偶联剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷和 γ -乙二胺丙基三甲氧基硅烷与表面 SiOH 反应后,共价联接于表面.如下式所示:



收稿日期 2001-09-28

基金项目 江苏省教育厅自然科学基金(2000HXX0000SJ3)资助

作者简介:曹雨诞,1977—,女,南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生,主要从事催化化学的学习与研究.

通讯联系人:杨春,1959—,女,南京师范大学化学与环境科学学院研究员,硕士生导师,从事催化化学的教学与研究.

表 1 示出了 AM 用量对功能分子负载量的影响.可见,随着功能化反应中偶联剂用量的增加,样品上有机功能分子的负载量增加,并且在相同的反应条件下,ODA-HMS 上的负载量高于 DDA-HMS 上的负载量.这是因为 ODA-HMS 的孔径比 DDA-HMS 大,这样,进入 ODA-HMS 孔道的功能分子更多,因此负载量增加.

表 1 AM 用量对功能分子负载量的影响

样品	AM 用量/ (mmol/g)	元素分析/(mmol/g)		C/N	有机物百分 含量/%	功能分子负载量/ (mmol/gHMS)
		C	N			
AM-DDA-HMS-1	1	3.04	0.79	3.85	8.30	0.86
AM-DDA-HMS-2	5	5.55	1.10	5.05	14.53	1.29
AM-DDA-HMS-3	12	6.48	1.56	4.15	17.46	1.89
AM-ODA-HMS-1	1	3.79	1.10	3.45	10.57	1.23
AM-ODA-HMS-2	2	5.00	1.34	3.73	13.72	1.55
AM-ODA-HMS-3	5	6.41	1.81	3.54	17.77	2.20
AM-ODA-HMS-4	12	8.11	2.43	3.34	22.77	3.14
AM-ODA-HMS-5	15	9.87	2.88	3.43	27.56	3.98

功能化反应条件:反应温度 120℃,反应时间 3h.

图 1 示出了不同反应温度对功能分子负载量的影响.由图可知,室温时功能基团的负载量高于 120℃时的负载量,尤其是在偶联剂用量较大时.这可能是因为,在高温下母体样品的孔结构受到一定程度的破坏,表面积下降,从而导致表面负载量降低的缘故.偶联剂用量越大,这种破坏作用越显著.关于这一问题的详细研究正在进行中.

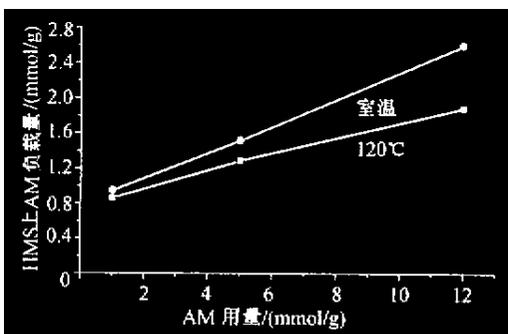


图 1 不同反应温度对功能分子负载量的影响

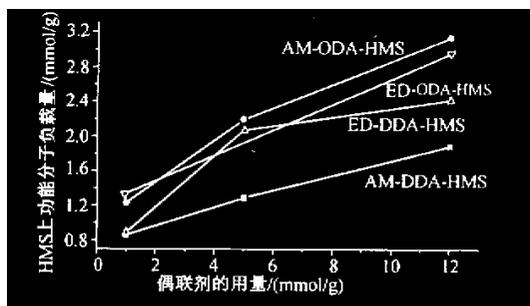


图 2 不同偶联剂对功能分子负载量的影响

图 2 示出了不同偶联剂对功能分子负载量的影响.对于 DDA-HMS 母体来说,在相同的反应条件下,ED 的负载量要高于 AM 的负载量.这种影响来自于偶联剂上烷氧基的活泼性不同.ED 的负载量之所以高,是因为其偶联剂上的烷氧基是活泼性较高的甲氧基,而 AM 上的烷氧基是活泼性较差的乙氧基.而对于 ODA-HMS 母体来说,在相同条件下,ED 的负载量与 AM 的负载量相差不大,这与 DDA-HMS 母体的情况有所不同.这是因为尽管 AM 的反应活泼性不够高,但由于 ODA-HMS 的孔道较大,进入孔道的 AM 分子仍然较多,硅烷化反应完全.这样 AM 的负载量并不低于 ED 的负载量.从图 2 还可看出,不论是 AM 还是 ED,在 ODA-HMS 上的负载量均高于 DDA-HMS 母体.再一次表明母体孔道大有利于功能分子的表面负载.

总之,本文的结果表明,硅偶联剂用量、母体样品孔道的大小和功能化反应温度的改变都会影响功能分子在介孔分子筛 HMS 上的锚接.偶联剂用量增加、母体孔道较大、反应温度降低都有利于增加功能分子的负载量.功能化条件相同时,ED 的负载量大于 AM 或与之相近.(下转 87 页)

[参考文献]

- [1] Pen-Shing Eugene Dai. Zeolite catalysis for a better environment[J]. Catalysis Today , 1995 , 26 : 3.
- [2] Kozhevnikov I V , Sinnema A , Jansen B J J , *et al.* New acid catalyst comprising heteropoly acid on a mesoporous molecular sieve MCM-41[J]. Catal Lett , 1995 , 30 : 241.
- [3] Liu C B , Ye X K , Wu Y. Hydroxylation of phenol by iron(II)-phenanthroline (Phen)/MCM-41 zeolite[J]. Catal Lett , 1996 , 36 : 263.
- [4] Duncan J M. Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterisation of aminopropyl-MCM and 2-cyanoethyl-MCM[J]. Chem Commun , 1996 , 1961.
- [5] Christabel E F , Sandra L B , Stephen Mann. Synthesis and characterization of ordered organo-silica-surfactant mesophases with functionalized MCM-41-type architecture[J]. Chem Commun , 1997 , 1769.

[责任编辑 孙德泉]