

一些晶态层状有机 - 无机混合磷酸锆的制备、 表征和层间距分析

马学兵 傅相锴* 李龙芹 陈静蓉
(西南师范大学化学化工学院, 重庆 400715)

关键词: N-吗啉亚甲基磷酸 - 磷酸氢锆 N, N-二乙酸亚氨基亚甲基磷酸 - 磷酸氢锆
制备 表征
分类号: O614.41

磷酸氢锆和有机磷酸锆是一类具有层状结构的多功能材料, 具有较高的热稳定性和较好的耐酸碱性能, 可用作离子交换剂、催化剂及催化剂载体、吸附剂和色谱填充剂等^[1, 2]。典型的 α -磷酸氢锆具有数十至数百 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面^[3]。且无论是晶态、半晶态或是非晶态, 所有有机基团均位于其表面或层间面上, 这一优点可以充分发挥活性基团的配位作用。利用有机合成化学的丰富多样性, 合成含有不同种类有机活性基团的有机磷酸, 从而将不同种类的有机活性基团引入有机 - 无机混合磷酸锆层状结构材料^[4-6]。这些磷酸盐的另一优点是有机基团的含量比是可设计的, 不同含量和层间距的有机 - 无机混合磷酸锆可以满足各种用途。

本文首次报道了用 N-吗啉亚甲基磷酸 $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ (MMPA) 和 N, N-二乙酸亚氨基亚甲基磷酸 $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ (PMIDA) 制备了晶态的层状有机 - 无机混合磷酸锆 $\text{Zr}(\text{HPO}_4) \cdot [\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ZPMMPA) 和 $\text{Zr}(\text{HPO}_4) \cdot [\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ZPPMIDA)。用 IR、XRD、TG-DTA 对其晶态和非晶态结构进行了对比表征, 并用相似结构的磷酸锆对其层间结构进行了分析讨论。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

N-吗啉亚甲基磷酸和 N, N-二乙酸亚氨基亚甲基磷酸按文献^[7]合成, IR 及 ^1H NMR 确证其结构无误。其余所有试剂均为分析纯。PK-6000FTIR 红外光谱仪, KBr 压片, dpx-300 核磁共振仪, PE2400 C H N 元素自动分析仪, D/MAX-3C 全自动 X 射线粉末衍射仪, Q-型差热分析仪。

1.2 无定形、晶态 ZPMMPA 及 ZPPMIDA 的制备

无定形 ZPMMPA 及 ZPPMIDA 按文献^[2]制备, 分子式为 $\text{Zr}(\text{HPO}_4) [\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a-ZPMMPA) 和 $\text{Zr}(\text{HPO}_4) \cdot [\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a-ZPPMIDA)。元素分析:

收稿日期: 2000-07-05。收修改稿日期: 2000-09-20。

国家自然科学基金和中国石化总公司石油化工科学院联合资助项目 (No. 29473144)。

* 通讯联系人。

第一作者: 马学兵, 男, 33 岁, 讲师, 研究方向: 水溶性有机磷配体。

a-ZPMMPA, 计算值: C, 14.99; H, 3.75; N, 3.50。实测值: C, 14.74; H, 3.68; N, 3.44。
 a-ZPPMIDA, 计算值: C, 13.40; H, 2.90; N, 3.12。实测值: C, 13.36; H, 2.84; N, 3.02。晶态混合磷酸锆的制备: 在塑料杯中, 电磁搅拌下, 2.4g NaH_2PO_4 (0.02mol) 及 3.6g MMPA (0.02mol) 或 4.5g PMIDA (0.02mol) 和 80mL H_2O 的混合液, 滴加入 6.45g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0.02mol) 和 10mL 40% 氢氟酸 (0.2mol) 的 100mL 水溶液, 60 ~ 70°C 搅拌 72h, 过滤, 蒸馏水洗涤至 pH = 5, 真空干燥至恒重。分别得 4.9 和 5.2g 白色晶体。分子式为 $\text{Zr}(\text{HPO}_4) \cdot [\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (c-ZPMMPA) 和 $\text{Zr}(\text{HPO}_4) \cdot [\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (c-ZPPMIDA)。元素分析: c-ZPMMPA, 计算值: C, 15.62; H, 3.38; N, 3.64。实测值: C, 15.57; H, 3.32; N, 3.58。c-ZPPMIDA, 计算值: C, 13.96; H, 2.56; N, 3.25。实测值: C, 13.87; H, 2.52; N, 3.18。

2 结果与讨论

2.1 IR 吸收

从 IR 吸收谱图可以看出, 无定形与晶态 ZPMMPA 和 ZPPMIDA 的 IR 吸收在峰形和吸收位置上都有一定的差异 (图 1)。晶态峰形均窄而锐, 可观察到有机基团 MMPA 和 PMIDA 的精细特征吸收峰; 无定形的峰形宽而钝, 峰数减少, 有机基团的吸收峰被掩盖。表明这些基团在不同晶态中所处的化学环境的微小变化导致其特征吸收峰频率和峰形发生了变化。

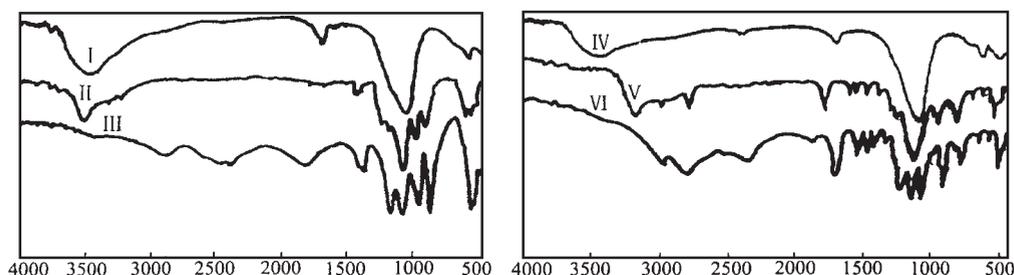


图 1 无定形与晶态 ZPMMPA 和 ZPPMIDA 的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of a- or c-ZPMMPA and ZPPMIDA

I: a-ZPMMPA II: c-ZPMMPA III: MMPA IV: a-ZPPMIDA

V: c-ZPPMIDA VI: PMIDA

2.2 热分析

ZPMMPA 和 ZPPMIDA 的晶态和非晶态的 TG 和 DTA 曲线相似。在相同条件下, a- 和 c-ZPMMPA 在 40 ~ 172°C 之间失重量分别为 9.0% 和 4.7%, 计算表明晶态 c-ZPMMPA 每分子含一个结晶水, 而无定形 a-ZPMMPA 每分子含两个结晶水。a- 和 c-ZPPMIDA 在 40 ~ 184°C 之间分别失重量为 8.0% 和 4.2%, 分别含两个和一个结晶水。在 172 ~ 664°C 和 184 ~ 680°C 有机基团 $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ 和 $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ 逐渐分解, 分别失重 25.7% 和 33.4%, 比理论失重 27.7% 和 35.4% 少, 这与该温度范围内三价的有机磷被氧化为五价的磷有关。664 ~ 900°C 均失重 3.7%, 最后热解产物为 ZrP_2O_7 。

2.3 XRD 结果

a-ZPMMPA 及 a-ZPPMIDA 无 X 衍射峰, 测不出层间距, 实际上无定形磷或磷酸锆或其混合磷酸锆盐本质是“长程无序, 短程有序”的微晶态, 只不过结晶度很低, XRD 反映不出其微晶的层状结构。c-ZPMMPA 及 c-ZPPMIDA 为规则的层状结晶 (图 2)。c-ZPMMPA 在 $2\theta = 5.500$ 、

11. 140、22. 520、28. 460°处有四个主衍射峰, 对应的晶面间距分别是 16. 055、7. 936、3. 945、3. 134Å, 层间距为 16. 055 Å。比 α -Zr(HPO₄)₂·H₂O 的层间距 7. 56 Å 大得多, 这归因于有机基团 -CH₂N(CH₂CH₂)₂O 在层间的支撑作用。c-ZPPMIDA 在 $2\theta = 4 \sim 40^\circ$ 范围内共有 18 个衍射峰, 层间距为 15. 384Å。这比结构类似的晶态 Zr(O₃PCH₂)₂CH₂CO₂H(ZGDMP) [18] 12. 390Å 多 2. 994Å。

2.4 层间距分析

理想的 α -Zr(HPO₄)₂·H₂O(ZP) 其层状结构的基平面由锆原子组成, 层面两个相邻锆原子距离为 5. 3Å, 每菱形单位面积 24Å²。表面和层间面的羟基在理想结构状态下, 两个相邻羟基距离也为 5. 3Å, 每菱形单位面积 24Å²[9]。

Zr(O₃PG)₂·H₂O(G 为有机基团) 的结构即为晶面的羟基全部被有机基团取代, 而有机-无机混合磷酸锆 Zr(HPO₄)_{2-x}(O₃PG)_x($x = 0 \sim 2$) 的结构则是 ZP 的羟基被部分地取代, 取代的程度, 即 x 值可根据需要进行设计, 本文着重讨论 $x = 1.0$ 的有机-无机混合磷酸锆的结构(图 3)。生成 ZGDMP 的有机磷酸为 (H₂O₃PCH₂)₂NCH₂CO₂H, 具有两个能与锆作用的磷酸基。ZGDMP 的结构相当于混合磷酸锆

$x = 1$ 时的结构, 只是晶体结构中羟基基团被取代。-(CH₂)₂NCH₂CO₂H 在基面方向上的间距分别为 5. 3 和 10. 6Å, 横向可利用的活动空间相当大, -(CH₂)₂NCH₂CO₂H 易于弯曲变形, 因而支撑的层间距相对较小。理想的 c-ZPMMPA 和 c-ZPPMIDA($x = 1.0$) 结构是 P-OH 与 P-G 基团尽可能均匀地交错分布, 呈 ABABAB 型排布, 各基团之间的最小间距与 ZP 中的羟基及有机磷酸锆中的有机基团间的间距一样均为 5. 3Å。但 c-ZPMMPA 和 c-ZPPMIDA 中有机基团 -CH₂N(CH₂CH₂)₂O, -CH₂N(CH₂CO₂H)₂ 均较为庞大拥挤, 在横向伸展的自由度很小, 尤其是后者具有两个 -CH₂CO₂H, 易于形成分子内氢键, 因此这两个有机基团都具有一定的纵向刚性, 不易弯曲, 能形成具有更大层间距的层状结构。因此 c-ZPMMPA 和 c-ZPPMIDA 的层间距较大, c-ZGDMP 的层间距较小, 仅为 12. 390Å, 比 c-ZPPMIDA 的层间距小 2. 994Å。

图 3 中层间有机基团较少时, 有机基团与对面层板上的 -OH 顶端相对。当有机基团较多时, 有机基团与对面层板上的有机基团顶端相对。考虑氮、碳原子的 sp^3 杂化状态、磷酸基团中磷原子距基面的距离、碳-磷键 [10] 及碳-碳、碳-氧等键的键长 [11] (图 4), 计算 c-ZPMMPA 和 c-ZPPMIDA 在层间的纵向支撑距离分别为 $15. 10 + d_1$ Å 和 $14. 70 + d_2$ Å, 与 XRD 测定的层间距数据相比较, 可以得出 $d_1 = 0. 96$ Å 和 $d_2 = 0. 68$ Å 为层间有机基团间的距离, 其空间可能为结晶水占据。可归因于该类有机基团中均含氮、氧原子, 结晶水在层间与有机基团形成氢键, 使

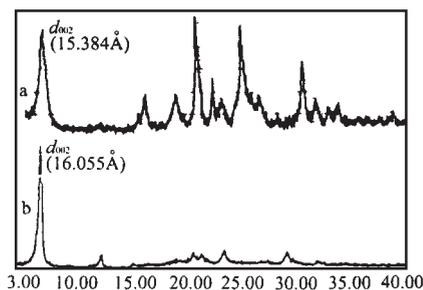


图 2 样品的 X-射线衍射谱图

Fig. 2 XRD profile of the samples studied

a: ZPPMIDA b: ZPMMPA

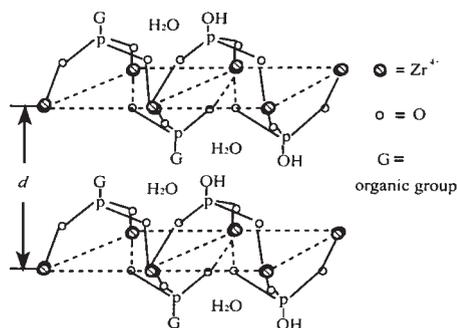


图 3 $x = 1$ 的有机-无机混合磷酸锆的理想模型

Fig. 3 Ideal model of zirconium phosphonate-x-phosphate

得层板上有机基团不能完全顶端相对, 而是有一定的间隙。这与 (苯膦酸 - 磷酸氢) 铝中有机基团为疏水性基团的情况不同, 含疏水性的有机基团不能与结晶水形成氢键, 结晶水只能占据同层面上 P-OH 和 P-C 间的空隙空间, 相邻两层面的有机基团能顶端相对^[10]。由此可见, 结晶水在层间的位置不同是造成这一差别的主要原因。

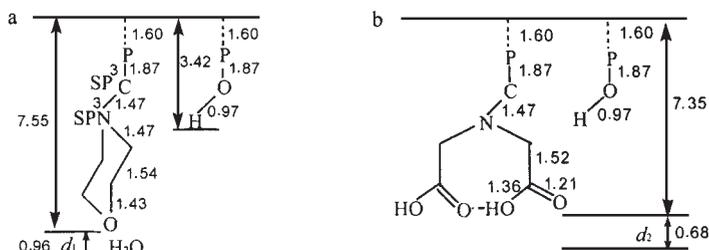


图 4 c-ZPMMPA 和 ZPPMIDA 的模型

Fig. 4 Model of c-ZPMMPA 和 c-ZPPMIDA (Unit of bond length: Å)

a: c-ZPMMPA, b: ZPPMIDA

参 考 文 献

- [1] Clearfield A., Thakur D. S. *Appl. Catal.*, **1986**, **26**, 1.
- [2] FU Xiang-Kai (傅相锴), HE You-Qiu (何佑秋), MA Xue-Bing (马学兵) et al *Cuihua Xuebao (Chinese J. Catal.)*, **1996**, **17**(3), 260.
- [3] Dines M. B., Digacomo P. M. *Inorg. Chem.*, **1981**, **20**, 92.
- [4] FU Xiang-Kai (傅相锴), MA Xue-Bing (马学兵), LIU Chang-Hua (刘昌华) et al *Yingyong Huaxue (Chinese J. Appl. Chem.)*, **1997**, **14**(1), 74.
- [5] FU Xiang-Kai (傅相锴), MA Xue-Bing (马学兵), WEN Shu-Ying (温淑英) et al *Yingyong Huaxue (Chinese J. Appl. Chem.)*, **1998**, **15**(1), 17.
- [6] FU Xiang-Kai (傅相锴), MA Xue-Bing (马学兵), GONG Cheng-Bin (龚成斌) et al *Yingyong Huaxue (Chinese J. Appl. Chem.)*, **1999**, **16**(1), 11.
- [7] Moedritzer K., Irani R. R. *J. Org. Chem.*, **1966**, **31**, 1603.
- [8] FU Xiang-Kai (傅相锴), MA Xue-Bing (马学兵), GONG Cheng-Bin (龚成斌) et al *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Physico-Chimica Sinica)*, **1996**, **12**(12), 1079.
- [9] Alberti G. *Acc. Chem. Res.*, **1978**, **11**, 163.
- [10] XIAO Jin-Bing (肖进兵), XU Jin-Suo (徐金锁), TANG Yi (唐 颐) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. of Chinese University)*, **1998**, **19**, 1107.
- [11] HU Hong-Wen (胡宏纹) *Organic Chemistry, Vol. 1 (有机化学 (上册))*, Second Edition, Beijing: Higher Education Press, **1990**.

Preparation, Characterization and Interlayer Spacing Analysis of Some Layered Zirconium Phosphonate-Phosphate

MA Xue-Bing FU Xian-Kai* LI Long-Qing CHENG Jing-Rong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest-China Normal University, Chongqing 400715)

The crystalline layered and amorphous samples of $\text{Zr}(\text{HPO}_4)[\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2$) (c- or a-ZPPMIDA) and $\text{Zr}(\text{HPO}_4)[\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2$) (c- or a-ZPMMPA) were prepared with zirconium oxychloride, sodium dihydrogen phosphate and $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ (MMPA) or $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ (PMIDA) in the presence or absence of hydrofluoric acid for the first time. The samples were comparatively characterized by XRD, IR, TG-DTA and elemental analysis. The interlayer spacings of c-ZPPMIDA and c-ZPMMPA were also measured and calculated. XRD results showed that interlayer spacings of c-ZPMMPA and c-ZPPMIDA were 16.055 Å and 15.384 Å respectively. The similar structure $\text{Zr}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ZGDMP) were used to analytically compare with c-ZPMMPA and c-ZPPMIDA. The influences of distribution and rigidity of organic groups on the interlayer spacing were discussed.

Keywords: zirconium N-morpholinylmethylphosphonate-phosphate
zirconium (N, N-diacetic acid)iminomethylphosphonate-phosphate
preparation characterization