

晶态层状苯乙胺-*N,N*-双甲基膦酸锆的合成及层间距异常分析

邹晓川^{1,2} 傅相锴^{*,1,2} 李跃东^{1,2} 龚必伟^{1,2} 陈俊显^{1,2} 涂小波^{1,2}

(¹ 西南大学化学化工学院, 应用化学研究所, 重庆 400715)

(² 重庆市应用化学市级重点实验室, 重庆 400715)

摘要: 本文用氢氟酸络合法合成了高结晶度的苯乙胺-*N,N*-双甲基膦酸锆 (ZBEDP), 用 ¹H NMR、³¹P NMR、FTIR、TG-DSC、XRD 和 SEM 对其进行了结构表征和形貌分析。热重研究表明该化合物具有较好的热稳定性, 直到 400 °C 层状结构才开始破坏。XRD 和 SEM 结果表明 ZBEDP 具有典型的层状结构, 其层间距 (1.70 nm) 比 α-ZrP (0.76 nm) 增加了 0.94 nm。有趣的是 ZBEDP 的层间距比少一个 C 原子的苄胺-*N,N*-双甲基膦酸锆 (ZBMDP) 减少了 0.06 nm, 与烷胺双膦酸锆的层间距线性关系相反。ZBEDP 层间距反常现可能是 -NCH₂CH₂C₆H₅ 部分在层板间的空间排列不同于 ZBMDP 所致。

关键词: 苯乙胺; 苯乙胺-*N,N*-双甲基膦酸; 苯乙胺-*N,N*-双甲基膦酸锆; 层状化合物; 层间距

中图分类号: O614.41² 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2009)02-0290-06

Synthesis of Crystalline Layered Zirconium Phenylethylamino-*N,N*-bis Methylphosphonates and Analysis for Its Novel Interlayer Distance

ZOU Xiao-Chuan^{1,2} FU Xiang-Kai^{*,1,2} LI Yue-Dong^{1,2} GONG Bi-Wei^{1,2} CHEN Jun-Xian^{1,2} TU Xiao-Bo^{1,2}

(¹ Research Institute of Applied Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Southwest China University, Chongqing 400715)

(² Key Laboratory of Applied Chemistry of Chongqing Municipality, Chongqing 400715)

Abstract: Zirconium phenylethylamino-*N,N*-bis methylphosphonate (ZBEDP) with high crystalline was synthesized in the presence of HF in this paper, this compound was well characterized by ¹H NMR, ³¹P NMR, FTIR, TG-DSC, XRD and SEM. The result showed that the ZBEDP possess a high thermal stability by TG-DSC analysis, the layered structure wasn't be destroyed till 400 °C. Meanwhile, the results showed that the ZBEDP is a typical layered compound by XRD and SEM, with the interlayer distance (1.70 nm) increasing 0.940 nm comparing to α-ZrP, however, an interesting thing is that the interlayer distance of ZBEDP decreased 0.060 0 nm comparing to Zirconium phenylamino-*N,N*-bis methylphosphonate (ZBMDP), which is opposite to the linear relation of Zirconium alkylamino-*N,N*-bismethylphosphonate' interlayer distance. The novel interlayer distance of ZBEDP differing from ZBMDP is likely to the difference of space arrangement for C₆H₅CH₂CH₂N-.

Key words: phenylethylamine; phenylethylamino-*N,N*-bis-methylphosphonic; zirconium phenylethylamino-*N,N*-bis methylphosphonate; layered compounds; interlayer distance

四价金属有机膦酸盐[M^{IV}(O₃PC₆H₅)]^[1,2]是一类处于研究热点的多功能层状材料,它具有与 α-磷酸氢锆(α-ZrP)类似的层状结构特征,具有较高的热稳定

性和较好的耐酸碱性能,主要用作催化剂载体、吸附剂、质子导体、光化学试剂、分子识别材料等^[3-5]。同时它还具有无机层板的稳定性和规整性及

收稿日期: 2008-09-23。收修改稿日期: 2008-11-14。

重庆市高校重点实验室建设基金(No.20500104)项目资助。

*通讯联系人。E-mail: fxx@swu.edu.cn

第一作者: 邹晓川, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 有机催化及功能材料。

层间有机(无机)功能团的可设计性、可修饰性和可调节性,在新型催化材料的研究和开发中表现出广阔的应用前景,被誉为分子工程的层状结构材料(简称 MELS)^[6]。但是当制备层状化合物的条件不合适时,往往会形成不同晶态磷酸盐的混合物或发生相分离而不能得到所希望的表面性质和孔结构均一的层状材料^[7]。

本课题组 20 世纪 90 年代初较早开展对有机磷酸锆和有机-无机杂化磷酸锆作为催化剂及催化剂载体和超分子插层组装等^[8,14]方面的研究,合成了层状苯磷酸锆和磺化苯磷酸锆,系统地研究了其催化反应^[8],并合成了层状磺化甲苯磷酸锆^[9],甘氨酸-*N,N*-双亚甲基磷酸锆^[10],*N,N*-二乙酸亚氨基亚甲基磷酸-磷酸氢锆^[11],脯氨酸-*N*-甲基磷酸-磷酸氢锆^[12]等。然而研究表明,磷酸基团直接与苯环键连会使苯环钝化,不易引入新的活性中心;所合成化合物层间距较小,在层间引入客体分子时存在困难;溶解性差、结晶度低限制了对它们进行详尽的表征,因此亟待开发一类新型的、易于修饰的多功能复合材料。

本文以苯乙胺、甲醛、亚磷酸为原料合成了苯乙胺-*N,N*-双甲基磷酸,随后采用氢氟酸络合法合成了高结晶度的层状苯乙胺-*N,N*-双甲基磷酸锆。通过 ¹H NMR、³¹P NMR、FTIR、TG-DSC、XRD 和 SEM 对其进行了结构表征和形貌分析,并对该化合物与 ZBMDP 的层间距差异进行了初步探讨。由于该化合物具有层间距大、热稳定性好、且容易对苯环进行各种修饰等诸多优点,因此有望成为一类多功能材料被广泛应用于离子-分子识别材料、质子导体、磁性装置等。由于层间苯环上可进行修饰的功能化反应很多,尤其有望被用作催化剂载体,通过化学键将活性基团或活性配体基团引入层间,充当催化剂或催化剂载体的同时,改善活性配体基团的选择性。常规的多相催化反应是在载体表面进行,而在层状化合物中,反应物可以扩散到与本体环境不同的层内空间,从而有可能降低反应的活化能并增强反应选择性。因此,这类化合物具有独特的应用前景^[15]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯乙胺(天津阿法埃莎化学有限公司),氧氯化锆(天津市科密欧化学试剂开发中心),亚磷酸(上海金山亭新化工试剂厂),甲醛、甲醇(成都市科龙化工试剂厂),浓盐酸(国营重庆无机化学试剂厂)。所用试剂均为国产分析纯或优级纯试剂,直接使用,实验用水为去离子水。

用 S-4800 扫描电子显微镜(日本日立公司)对层状化合物进行微观形貌分析;用 AV-300 型超导核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司,NaOD)进行结构分析;用 Bruker 红外光谱仪进行基团分析(波数范围为 4 000~400 cm⁻¹),KBr 压片,KBr 与样品的比例为 100:1;用 D/MAX-3C 型(北京普析通用仪器公司)XRD 确定晶相,扫描角度:5°~40°,Cu 靶,扫描速度 2°·min⁻¹,40 kV,30 mA;用 SDTQ 600 型(美国)TG/DSC 分析仪对化合物进行热稳定性分析,升温速率 10 °C·min⁻¹,N₂ (100 mL·min⁻¹),25~1 000 °C;X-6 精密显微熔点测定仪(温度未校正)。

1.2 实验制备

1.2.1 苯乙胺-*N,N*-双甲基磷酸(BEDPA)的合成^[16]

将 0.3 mol 亚磷酸溶于 40 mL 水中后加入装有温度计、搅拌子和回流冷凝管的三颈瓶中,再加入苯乙胺 0.15 mol(18.86 mL),冰浴中滴加 40 mL 浓盐酸,加热到 95 °C,缓慢搅拌下滴加甲醛溶液 0.56 mol (37%,36.5 g),(15~30 min 滴加完毕)。加热到 110 °C 回流 2 h,90 °C 时缓慢搅拌下加蒸馏水浓缩 3 次,冷却,结晶,重结晶,100 °C 真空干燥,得白色鱼鳞状产品,产率 86%。m.p.:238~240 °C(文献值^[16] 237 °C)。

1.2.2 晶态层状苯乙胺-*N,N*-双甲基磷酸锆(ZBEDP)的合成^[17]

塑料瓶中将物质的量比为 1:20 的 ZrOCl₂·8H₂O (0.0025 mol)和 HF(40%)溶于 40 mL 蒸馏水中,搅拌下滴加 0.005 mol 的 BEDPA 水溶液,80 °C 反应 5 d,直到白色沉淀析出来,离心过滤,用水洗涤至滤液为 pH=5,甲醇洗涤(40 mL×3),70 °C 真空干燥 24 h。

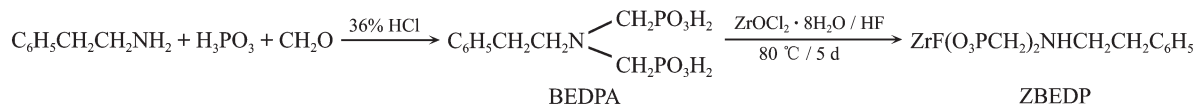


图 1 层状化合物的合成路线

Fig.1 Synthetic routes of the layered compounds

2 结果与讨论

2.1 BEDPA 的 ^1H NMR 和 ^{31}P NMR

BEDPA 的 ^1H NMR 见图 2, 各基团的核磁归属: 6.39~6.47(m, 5H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 1.88(s, 2H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$); 2.05(s, 2H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1.77~1.81(d, 4H, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{Na}_2)_2$).

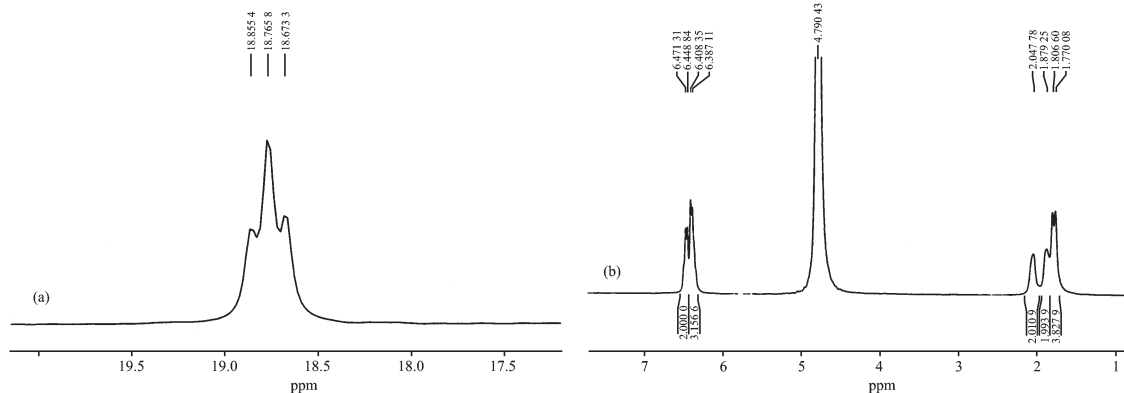


图2 化合物 BEDPA 的核磁共振氢谱、磷谱

Fig.2 ^1H NMR, ^{31}P NMR of BEDPA (Solvent: NaOD)

2.2 FTIR 分析

BEDPA 和 ZBEDP 的 FTIR 谱见图 3, 有机磷酸形成磷酸锆以后 IR 吸收峰大为减少, 峰形变宽, 主要原因是有机基团在层状磷酸盐中的振动具有较强的刚性, 一些吸收峰发生了移位、重叠或者消失。BEDPA 的吸收峰明显多而精细、峰形也锐细。在 3031 cm^{-1} 的吸收峰归因于芳香环的 C-H 伸缩振动; 在 2992 和 2955 cm^{-1} 出现的较强的尖峰则是亚甲基的 C-H 伸缩振动; 化合物在 $3000\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ 区域出现的吸收峰归因于 O-H 形成的氢键; 与之相对应的第 2 个宽峰区域在 $2600\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ 则被认为是 $\text{R}_3\text{N}-\text{H}^+$ 的伸缩振动; 在 $1600\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 出现

的吸收为芳香环的 C-C 伸缩振动; 而在 1400 cm^{-1} 以下的区域主要是 P-O 的伸缩和弯曲振动, 以及 C-C 和 C-H 的弯曲振动同样也被观察到; 与 BEDPA 不同的是, 在 ZBEDP 中红外吸收峰大为减少, 峰形变宽, 在 $3300\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰归因于结晶水分子所致。我们并没有看到 PO-H 的伸缩振动, 但是 C-H 的伸缩振动($3030\sim 2950\text{ cm}^{-1}$)以及芳香环的 C-C 伸缩振动(1450 cm^{-1} 附近)仍然能够观察到; 在 $2600\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ 出现的宽峰仍然被认为是 $\text{R}_3\text{N}-\text{H}^+$ 的伸缩振动, 在 1400 cm^{-1} 以下, 主要为 P-O 的伸缩和弯曲振动, 以及 C-C 和 C-H 的弯曲振动。

2.3 TG 和 DSC 分析

BEDPA、ZBEDP 的 TG-DSC 曲线见图 4。室温至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, BEDPA 优先于 ZBEDP 发生质量损失。ZBEDP 的失重过程可分为 3 级失重阶梯。第 1 级失重从 $25\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$, 失重率为 3.9%, 归因于层间结晶水分子以及 HF 分子的脱除, 但该失重过程缓慢进行, 说明在层板有序性较高的晶体的层间水有可能存在着易脱除的较暴露的水分子和蕴含在晶体聚集体中较难脱除的水分子 2 种不同的状态^[18], 而后者比较多; 第 2 级失重过程发生在 $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 归因于有机基团的分解, 失重率为 22.1%; 第 3 步损失在 $600\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$, 失重率为 6.62%, 峰形简单, 与该温度范围内残余的有机基团进一步氧化, 有机磷被氧化成五价磷生成焦磷酸锆

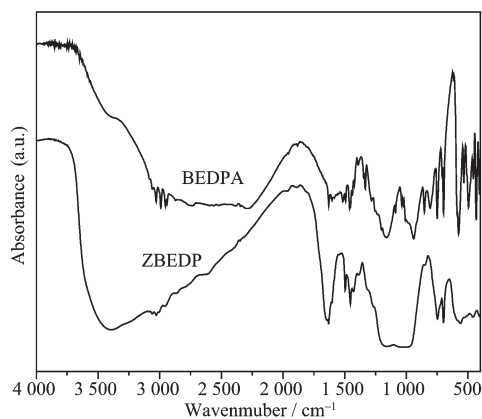


图3 化合物 BEDPA 和 ZBEDP 的红外谱图

Fig.3 FTIR spectra of BEDPA, ZBEDP

(ZrP_2O_7)有关。从曲线可知样品质量损失率为32.6%与计算值吻合较好(33.1%)。ZBEDP脱除结晶水后直到400℃层状结构才开始受到破坏,说明它具有较高的热稳定性,非常适宜作为一类层状催化材料

的前驱物。此外,在DSC曲线上证实了在失重过程中伴随有热量的变化,对应于DSC曲线上面的能量变化解释为层间结晶水分子的脱除以及层状结构受到破坏。ZBEDP质量损失过程见图5。

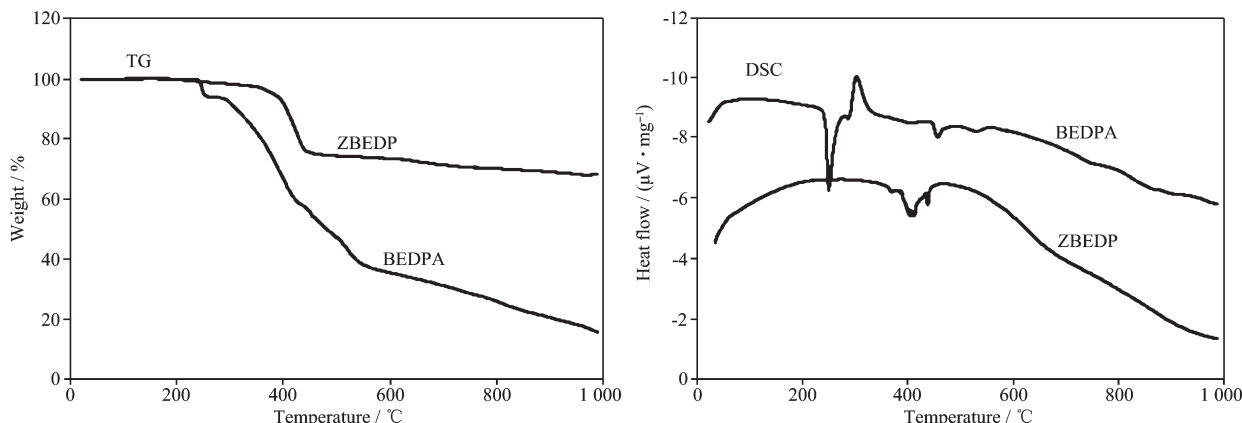


图4 BEDPA、ZBEDP的TG-DSC曲线

Fig.4 TG-DSC curves of BEDPA and ZBEDP

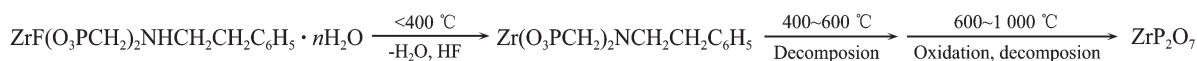


图5 层状化合物的质量损失过程

Fig.5 Weight loss of layered compounds

2.4 X-射线衍射分析

α -ZrP、ZBEDP的XRD图见图6。 α -ZrP的XRD显示,在 $2\theta=11.58^\circ$ 、 19.48° 、 24.54° 处的3个主强衍射峰对应于 α -ZrP的3个特征衍射峰: d_{002} (0.764 nm)、 d_{110} (0.455 nm)、 d_{112} (0.362 nm),层间距0.764 nm,与文献值层间距0.760 nm^[19]基本一致。

ZBEDP在谱图上出现1个强的吸收峰,对应的层间距 d 为:1.700 nm($2\theta=6.110^\circ$),主衍射峰峰形尖锐,表明样品结晶度高,其他的衍射峰强度较弱,表明样品晶相单一,其层间距远大于 α -ZrP(0.760

nm),是由于有机基团在层间的占据和支撑作用所致;同时,我们还发现了一个奇特的现象,ZBEDP的层间距比其少1个C原子的ZBMDP层间距有所降低,通常随着碳链长度的增加,烷基类有机双膦酸锆的层间距符合 $d(\text{nm})=0.928+0.104n_{\text{C}}$ ^[20](n_{C} 为碳原子个数)线性关系。本课题组^[21]在相同条件下合成的ZBMDP的层间距为1.760 nm,ZBEDP与ZBMDP相比,结构相同但增加了1个C原子的链长,层间距反而减少了0.0600 nm。这种C原子的链长增加,层间距反而下降的异常现象,在有机单膦酸锆、有机双膦酸锆和有机-无机杂化膦酸锆的各类系列中是极其少见的。

2.5 层状化合物的SEM形貌分析

图7为ZBEDP直接制样和以三氯甲烷为溶剂超声分散制样的SEM谱图,结果表明,ZBEDP是一类典型的层状化合物,层与层之间的距离较为均匀。由图7(ZBEDP-1)可知,样品为长方形透明薄片,但是层面有部分微晶结构,出现少许团聚现象且层与层之间的堆积不是非常规则;而对于图7(ZBEDP-2)表面光滑,层状结构明显,主要是因为超声波的空化效应所致,即液体中气泡的形成、成长和几微秒之内突然崩溃引起的局部高温和高压,对防止团聚能够起到很大作用。

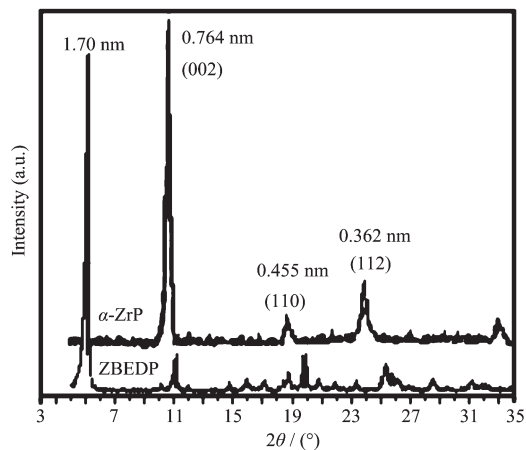
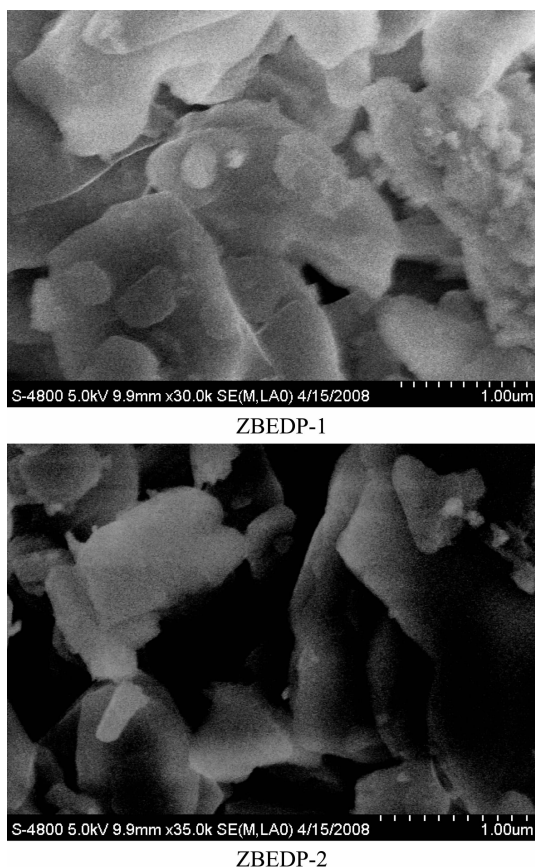


图6 α -ZrP、ZBEDP的XRD图

Fig.6 XRD patterns of α -ZrP and ZBEDP



ZBEDP-1: Prepared directly; ZBEDP-2: Prepared by super sonic,
Solvent: (CHCl₃)

图 7 ZBEDP 的 SEM 照片

Fig.7 SEM micrograph image of ZBEDP

2.6 ZBEDP 层间距反常的初步分析

对于 ZBEDP 层间距反常现象我们进行了多次重复认真的实验研究和分析测定,肯定了层间距的测定无误,也不是合成条件和溶剂的差异。对于 ZBEDP 层间距比其少 1 个 C 原子的 ZBMDP 层间距不仅没有增加通常的 0.104 nm,反而减少了 0.0600 nm,这是一个反常的奇特现象,在其他层状磷酸锆系列的研究中尚未见报道。我们初步分析认为: $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}$ 部分的刚性结构对于 ZBMDP 和 ZBEDP 的层间距贡献应该基本相同,层间距反常的根源应该归因于 $-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 和 $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 部分刚性差异引起不同的空间排列,由于苯环较大的体积使 $-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 的刚性显著大于 $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$,因而刚性较大的 $-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 在层间不易形变,对于 ZBMDP 来说,上下层板之间的 2 个 $-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 近似以“头碰头”的方式排列。而对于 ZBEDP 来说,增加了 1 个碳原子的 $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 刚性较 $-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 小,意味着有一定的柔顺性,上下层板之间的 2 个

$-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 可以将苯环互相镶嵌到对方的 $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 位置中,而且 2 个 C-C 单键和 1 个 N-C 单键 $0.154 \times 2 + 0.151 = 0.459$ nm,正好拥有可以容纳 $-\text{C}_6\text{H}_5$ ($0.15 + 0.28 = 0.430$ nm)的空间。ZBEDP、ZBMDP 的层间距结构模型和基团的空间排列示意图如图 8。

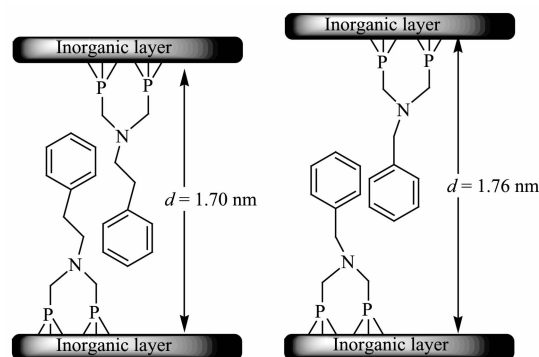


图 8 ZBEDP、ZBMDP 的理想结构模型

Fig.8 Ideal structure representation of ZBEDP, ZBMDP

3 结 论

本文合成了高结晶度的苯乙胺-*N,N*-双甲基磷酸锆层状晶体(ZBEDP),并对其进行了结构表征和形貌分析,TG-DSC 研究表明该化合物具有较好的热稳定性,直到 400 °C 层状结构才开始破坏;SEM 研究表明化合物具有典型的层状结构,表面光滑,层与层之间的距离较为均匀;XRD 研究表明其层间距(1.700 nm)比 $\alpha\text{-ZrP}$ (0.760 nm)增加了 0.940 nm,有趣的是 ZBEDP 的层间距比少 1 个碳原子的 ZBMDP 减少了 0.06 nm,ZBEDP 的层间距反常现象可能是 $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 部分在层板间的空间排列不同于 ZBMDP,而对于 $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{Ph}$ 系列的层间距规律还有待逐一研究,积累数据。

参考文献:

- [1] Clearfield A, Don Wang J, Ying Tian, et al. *J. Solid State Chem.*, **1995**,**117**(2):275~289
- [2] Alberti G, Costantin U, Allulli S, et al. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1978**,**40**:1113~1117
- [3] Kijima T, Sakoh K, Masato M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**,**7**:1245~1248
- [4] Costantino U. *J. Chem. Soc. Dalton Tran.*, **1979**:402~405
- [5] Ma X B, Fu X K, Zeng R Q, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**,**208**:129~133
- [6] XIAO Jin-Bing(肖进兵), XU Jin-Suo(徐金锁), TANG Yi(唐颐), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao*

- Huaxue Xuebao*), **1998**,**7**:1107~1111
- [7] Wang J D, Clearfield A, Peng G. Z. *Mater. Chem. Phys.*, **1993**,**35**:208~216
- [8] FU Xiang-Kai(傅相锴), LUO Bi-Kui(罗必奎), LEI Qing-Ying(雷庆英). *Chinese Journal of Applied Chemistry*(*Yingyong Huaxue*), **1991**,**8**(5):6~9
- [9] LUO Bi-Kui(罗必奎), FU Xiang-Kai(傅相锴). *Ion Exchange and Adsorption*(*Lizi Jiaohuan Xifu*), **1995**,**11**(2):162~165
- [10] FU Xiang-Kai(傅相锴), MA Xue-Bing(马学兵), WEN Shu-Ying(温淑英), et al. *Acta Physico-Chimica Sinica*(*Wuli Huaxue Xuebao*), **1996**,**12**(12):1079~1082
- [11] MA Xue-Bing(马学兵), FU Xiang-Kai(傅相锴), LI Long-Qin(李龙芹), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2001**,**1**(17):124~128
- [12] RAO Xiao-Ping(饶小平), FU Xiang-Kai(傅相锴). *Chem. J. Chinese Universities*(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2004**,**25**(7):1209~1212
- [13] Zeng R Q, Fu X K, Sui Y, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**,**229**(1~2):1~5
- [14] Wu X J, Ma X B, Fu X K, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**,**265**:316~322
- [15] YI Jian-Jun(义建军), Evans D G, DUAN Xue(段雪), et al. *J. Beijing University Chem. Technol.*(*Beijing Huagong Daxue Xuebao*), **1998**,**25**(3):59~63
- [16] Moedritzer K, Irani A. *J. Org. Chem.*, **1966**,**31**(5):1063~1067
- [17] Vivani R, Costantino F, Nocchetti M, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**,**177**:4013~4022
- [18] ZHANG Hua(张华), XU Jin-Suo(徐金锁), TANG Yi(唐颐), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1997**,**18**(2):172~176
- [19] Alberti G, Torracca E. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1968**,**30**(1):317~318
- [20] Costantion U, Nocchetti M, Vivani R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**(28):8428~8432
- [21] ZENG Ren-Quan(曾仁权). *Thesis for the Doctorate of Sichuan University*(四川大学博士论文). **2007**.