

正丁胺对晶态层状苯乙烯基膦酸-磷酸氢锆的插层研究

张怀志 傅相锴* 王长炜 罗云飞 贾紫永
(西南大学化学化工学院, 重庆市应用化学市级重点实验室,
三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400715)

摘要: 合成了晶态层状有机-无机多功能材料苯乙烯基膦酸-磷酸氢锆(α -ZPPVPA), 并研究了正丁胺(BA)对 α -ZPPVPA 的插层性能。用元素分析、XRD、IR、TG、SEM 和 TEM 等分析方法对 α -ZPPVPA 及其插层化合物 α -ZPPVPA-BA 进行了结构表征和形貌分析。结果表明, 正丁胺成功地插入了 α -ZPPVPA 层板之间, 层间距为 2.41 nm, 正丁胺的插入使 α -ZPPVPA 的层间距(1.66 nm)增大了 0.75 nm, 插入的正丁胺在 α -ZPPVPA 中呈双分子层排列, 且苯乙烯基侧链不饱和双键的存在不影响 α -ZPPVPA 与正丁胺的插层反应。

关键词: 苯乙烯基膦酸-磷酸氢锆; 层状化合物; 插层; 正丁胺

中图分类号: O614.41²; O613.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2011)05-0872-05

Intercalation of *n*-Butylamine into Layered Crystalline Zirconium Phenylvinylphosphonate-Phosphate

ZHANG Huai-Zhi FU Xiang-Kai* WANG Chang-Wei LUO Yun-Fei JIA Zi-Yong
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Key Laboratory of Applied Chemistry of
Chongqing Municipality, Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Regions Eco-Environment, Ministry of
Education, Chongqing 400715, China)

Abstract: Layered crystalline zirconium phenylvinylphosphonate-phosphate (α -ZPPVPA) was synthesized as organic-inorganic multifunctional material. The intercalation complex of *n*-butylamine (BA) into α -ZPPVPA was studied. α -ZPPVPA and its intercalation complex α -ZPPVPA-BA were characterized by elemental analysis, XRD, IR, TG, SEM and TEM. The results indicated that *n*-butylamines were successfully intercalated into α -ZPPVPA interlayer and the interlayer distance of α -ZPPVPA-BA was 0.75 nm larger than that of α -ZPPVPA (1.66 nm). The *n*-butylamines, which intercalated into α -ZPPVPA, formed bi-molecule layer. The existence of unsaturated double bonds has no influence on the intercalation reaction of *n*-butylamine into α -ZPPVPA

Key words: zirconium phenylvinylphosphonate-phosphate; layered compound; intercalation; *n*-butylamine

0 引言

有机-无机混合磷酸锆是一类具有类似 α -ZrP 层状结构特征的多功能材料, 且具有较高的热稳定性和较强的耐酸碱性, 主要用做催化剂、催化剂载

体、化学吸附剂、离子交换剂、分子识别材料、传感器、化学阻燃剂等^[1-6]。近年来, 有机-无机混合磷酸锆超分子插层化合物在医药、催化、吸附、离子交换、电化学、环保等领域的广泛应用, 使人们对这一领域的研究产生了极大兴趣^[7-11]。 α -ZrP 是一种经典的阳

收稿日期: 2010-11-11。收修改稿日期: 2010-01-14。

国家科技部科技中小企业技术创新基金(No.09C26215112399)和国家人力资源和社会保障部留学人员回国创业启动支持计划(人社厅发 2009(143 号))资助项目。

*通讯联系人。E-mail: fxxk@swu.edu.cn

离子型层状化合物,国内外对其超分子插层化合物有较多的报道^[1-2,12],但有机-无机混合磷酸锆的超分子插层化合物却很少有报道,尤其是含有不饱和双键的有机-无机混合磷酸锆的超分子插层化合物未见文献报道。

从20世纪90年代以来,本课题组利用 α -ZrP结构上的可设计性,设计合成了一系列的晶态层状有机-无机混合磷酸锆,如,*N*-吗啉亚甲基膦酸-磷酸氢锆^[13]、*N,N*-二乙酸亚氨基亚甲基膦酸-磷酸氢锆^[14]、脯氨酸-*N*-甲基膦酸-磷酸氢锆^[15]、甘氨酸-*N,N*-双甲基膦酸^[16]等,并系统地研究了其插层性能。所合成的化合物由于具有较大的层间距,且不溶于水和有机溶剂的特点,因此可作为新型的催化剂载体而得到推广和应用。

本工作以苯乙烯基膦酸、磷酸二氢钠和氧氯化锆为原料,通过氢氟酸络合法直接沉淀制备了晶态层状苯乙烯基膦酸-磷酸氢锆(α -ZPPVPA),并研究了正丁胺对 α -ZPPVPA的插层反应。其合成和插层反应式如下:

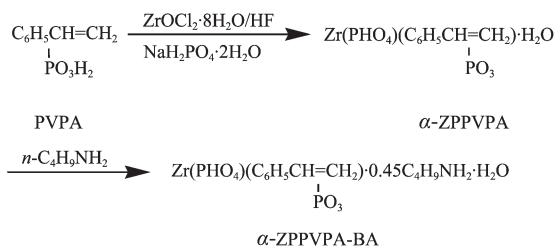


图1 α -ZPPVPA和 α -ZPPVPA-BA的合成路线
Fig.1 Synthetic routes of α -ZPPVPA and α -ZPPVPA-BA

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯乙酮(成都市科龙化工试剂厂);三氯化磷(上海试剂一厂);冰醋酸(重庆博艺化学试剂有限公司);氧氯化锆(成都市科龙化工试剂厂);氢氟酸(成都市科龙化工试剂厂);正丁胺(成都市科龙化工试剂厂)。所用其他试剂均为市售分析纯或化学纯。

D/MAX-3C型X射线粉末衍射仪(日本),NaI晶体闪烁计数器,平晶石墨单色器,扫描角度:2°~45°(2 θ),扫描速度2°·min⁻¹,Cu靶K α 1(λ =0.15406 nm),2 θ 角测量准确性:不大于0.01°,管电压36 kV,管电流20 mA;PK-6000型FTIR红外光谱仪(美国),波数范围4 000~400 cm⁻¹,KBr压片,准确度:波数不大于0.1 cm⁻¹,透过率不大于0.1;SDTQ-600型热重分析仪(美国),升温速率20 °C·min⁻¹,N₂气氛,100 mL·

min⁻¹,25~1 000 °C;S-4800扫描电子显微镜(日本),20 kV,高真空分辨率3.0 nm,低真空分辨率4.0 nm,放大倍数范围5~100 000;TECNAI-10型透射电子显微镜(荷兰),分辨率:线分辨率0.144 nm,点分辨率0.282 nm,放大倍数:最大放大倍数700 KX,最低放大倍数25 X;PE-22400型CHN元素分析仪(美国),Ar作为载气,准确度:0.3%,分析范围:0.001~6.0 mg,样品量:0~500 mg。

1.2 苯乙烯基膦酸(PVPA)的合成^[17]

将盛有46.6 mL(0.4 mol)苯乙酮的500 mL三颈烧瓶置于冰水浴中,搅拌下向三颈烧瓶中滴加52.4 mL(0.6 mol)PCl₃,搅拌7 h,再向反应液中滴加80.8 mL(1.4 mol)冰醋酸,搅拌过夜。将反应液倒入盛有400 mL冰水的烧杯中,静置5~6 h,浓缩除水,浓缩液中加入200 mL浓盐酸,90 °C回流6 h,将反应液浓缩去水。浓缩液中加入100 mL甲苯回流4 h,倒入烧杯中静置,结晶,过滤,滤饼用石油醚洗涤,干燥得白色片状晶体。

1.3 α -ZPPVPA的合成

在聚四氟乙烯塑料瓶中,加入6.45 g(0.02 mol)ZrOCl₂·8H₂O和10 g(0.2 mol)HF(40%),再加入50 mL蒸馏水,搅拌使之溶解,振荡下向塑料瓶中滴加含有3.68 g(0.02 mol)PVPA和3.12 g(0.02 mol)NaH₂PO₄·2H₂O的50 mL水溶液,80 °C振荡反应3 d,直到白色晶体析出,趁热过滤,水洗至滤液pH值为5~6,甲醇洗3次,70 °C真空干燥24 h。

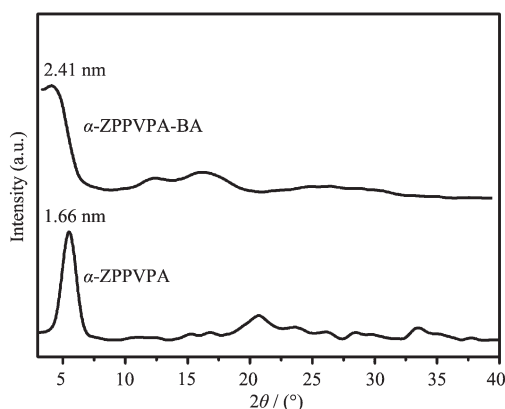
1.4 正丁胺对 α -ZPPVPA的插层反应

向盛有0.5 g α -ZPPVPA的锥形瓶中加入50 mL 0.1 mol·L⁻¹的正丁胺溶液,室温下振荡反应5 d,将所得固体过滤,用石油醚洗涤数次,真空干燥至恒重。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析和元素分析

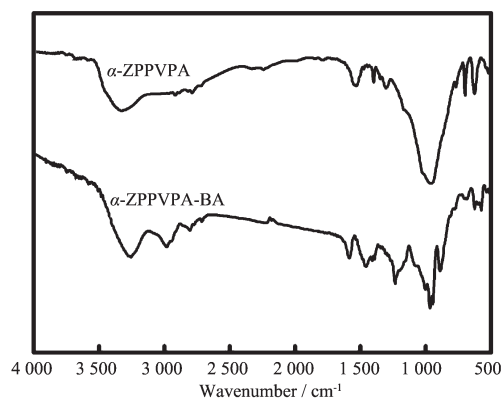
α -ZPPVPA和 α -ZPPVPA-BA的XRD图见图2。从 α -ZPPVPA的XRD图中可以看出, α -ZPPVPA在2 θ =5.33°处出现一个强的衍射峰,对应的层间距为1.66 nm,比 α -ZrP的层间距(0.76 nm^[18])增大了0.9 nm,这主要归因于有机苯乙烯基侧链在 α -ZPPVPA分子层间的支撑作用。图中 α -ZPPVPA的主衍射峰形尖而窄,表明样品具有很高的结晶度。其他衍射峰强度较弱,表明样品的晶相单一。从 α -ZPPVPA-BA的XRD图中可以看出, α -ZPPVPA与正丁胺发

图 2 α -ZPPVPA 和 α -ZPPVPA-BA 的 XRD 图Fig.2 XRD patterns of α -ZPPVPA and α -ZPPVPA-BA

生插层反应后, α -ZPPVPA 在 $2\theta=5.33^\circ$ 处的强衍射峰完全消失, 表明 α -ZPPVPA 已经全部转变成插层复合物。在 $2\theta=3.66^\circ$ 处出现一强衍射峰, 层间距为 2.41 nm, 较 α -ZPPVPA 的层间距增加 0.75 nm。这是由于正丁胺的插入将 α -ZPPVPA 的板层进一步撑开的原故, 且吸收峰峰形尖锐, 表明正丁胺的插入并没有降低 α -ZPPVPA 的结晶度。 α -ZPPVPA-BA 的元素分析计算值(%): C 27.94, H 3.82, N 1.50; 实测值(%): C 28.16, H 3.71, N 1.52。

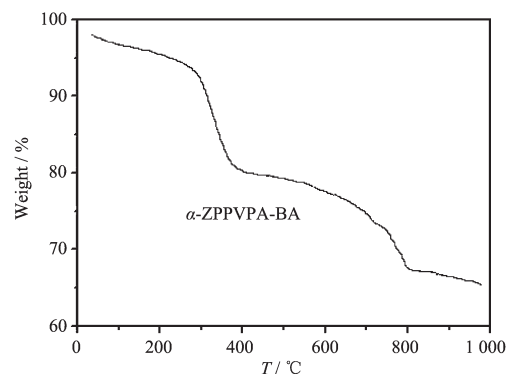
2.2 IR 分析

α -ZPPVPA 和 α -ZPPVPA-BA 的红外谱图见图 3。从 α -ZPPVPA 的 IR 图谱中可以看出, 3 500~3 600 cm^{-1} 之间的吸收峰是由于样品分子中结晶水和 P-OH 的吸收, 3 069 cm^{-1} 处的吸收峰归因于苯环和碳碳双键中的碳氢伸缩振动, 1 450 和 1 649 cm^{-1} 的碳氢弯曲振动吸收峰进一步证实了化合物中苯环和碳碳双键的存在, 900~1 200 cm^{-1} 的吸收峰可归因为 P-O 之间的伸缩振动和弯曲振动。从图 3 中可以看出, 插层复合物 α -ZPPVPA-BA 与 α -ZPPVPA 的红外吸收在峰形和位置相似, 只是在 2 971 cm^{-1} 处出现较宽的吸收峰, 应归属于 NH_3^+ 的不对称振动, 表明插入的正丁胺分子的氨基已被 α -ZPPVPA 中的磷酸残基 P-OH 质子化。

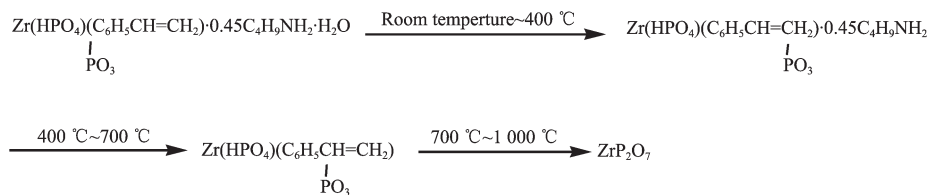
图 3 α -ZPPVPA 和 α -ZPPVPA-BA 的 IR 谱图Fig.3 IR spectra of α -ZPPVPA and α -ZPPVPA-BA

2.3 TG 分析

α -ZPPVPA-BA 的热重分析曲线见图 4。从图 4 中可以看出, 随着温度的升高, α -ZPPVPA-BA 在失重过程中呈现三级失重阶梯。从室温~200 $^\circ\text{C}$ 为第一级失重阶梯, 失重率为 3.58%, 这一过程中的失重归因于 α -ZPPVPA-BA 中板层间结晶水的脱除; 第二级失重阶梯从 200~400 $^\circ\text{C}$, 失重率约为 16.44%, 该过程的失重是由于正丁胺的脱除以及分子中有机基团的部分分解; 第三级失重阶梯从 400~1 000 $^\circ\text{C}$, 失重率为 13.94%, 是有机基团的进一步分解氧化和磷酸中的羟基脱水生成 ZrP_2O_7 的过程。

图 4 α -ZPPVPA-BA 的 TG 曲线Fig.4 TG curve of α -ZPPVPA-BA

热重反应式可以表示为:

图 5 α -ZPPVPA-BA 的质量损失过程Fig.5 Weight loss scheme for α -ZPPVPA-BA

2.4 SEM和TEM分析

图6为 α -ZPPVPA-BA的SEM和TEM照片。在图6(SEM)中可以清晰地看出,样品 α -ZPPVPA-BA的层状结构非常明显,层与层之间距离比较均匀,层间堆积规整。从图6(TEM)可知, α -ZPPVPA-BA具有良好的结晶度,颗粒大小比较均匀。测试结果表明: α -ZPPVPA-BA是一类典型的层状化合物,与XRD测试结果相吻合。

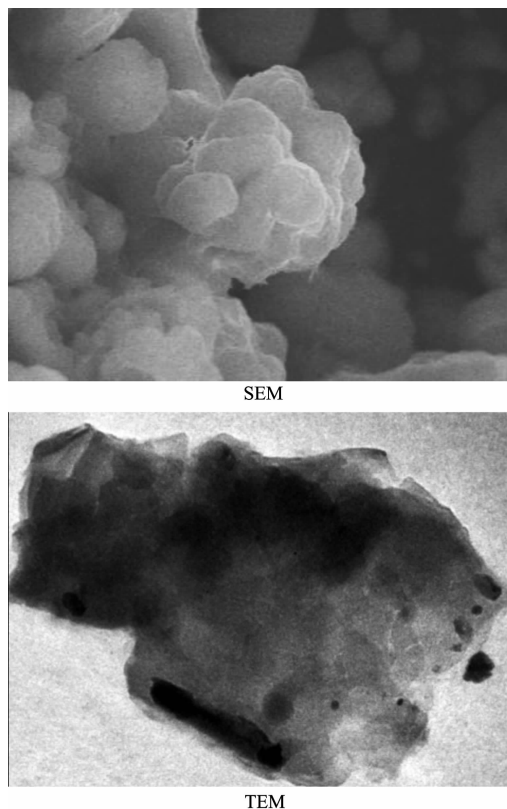


图6 α -ZPPVPA-BA的SEM和TEM图
Fig.6 SEM and TEM image of α -ZPPVPA-BA

2.5 α -ZPVPA的插层性能分析

α -ZrP中的磷酸P-OH残基是活泼的布朗斯特酸,碱性客体分子能通过酸碱反应嵌入其中。文献报道^[19],在 α -ZrP的正丁胺插层复合物中,插入的预撑剂^[20]正丁胺通常呈双分子层排列,层间距从0.76 nm增大到1.86 nm,增加了1.10 nm。有机-无机混合磷酸锆可以看做是 α -ZrP中的磷酸P-OH部分被有机基团取代,由于有机基团的体积较 α -ZrP中的P-OH大的多,插入正丁胺后层间距的变化都小于1.10 nm,本课题组的研究证实了这一现象^[3,14-15]。本文数据表明:正丁胺插入 α -ZPPVPA的层板之中形成的超分子插层复合物 α -ZPPVPA-BA,层间距为2.41 nm,较 α -ZPPVPA的层间距增大了0.75 nm,因

此正丁胺在插层复合物 α -ZPPVPA-BA中也呈双分子层排列。同时表明,苯乙烯基侧链不饱和双键的存在不影响 α -ZPPVPA与正丁胺的插层反应,苯乙烯基侧链不饱和双键在插层反应前后仍然稳定存在。

3 结论

用氢氟酸络合法合成了高结晶度的晶态层状苯乙烯基膦酸-磷酸氢锆,研究了正丁胺对 α -ZPPVPA的插层反应。用元素分析、XRD、IR、TG、SEM和TEM等分析方法对 α -ZPPVPA及其插层复合物 α -ZPPVPA-BA进行了结构表征和形貌分析。结果表明,正丁胺成功插入了 α -ZPPVPA的层板之中,层间距为2.41 nm,较 α -ZPPVPA的层间距大0.75 nm;正丁胺的插入并没有降低 α -ZPPVPA的结晶度。样品受热到400℃时,层状结构才开始受到破坏,表明样品具有良好的热稳定性。从 α -ZPPVPA-BA的SEM和TEM图中可以清晰的看到形成的超分子插层化合物具有典型的层状结构,与XRD测试结果一致。同时表明,苯乙烯基侧链不饱和双键的存在不影响 α -ZPPVPA与正丁胺的插层反应。

参考文献:

- [1] Clearfield A, Stynes J A. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1964**,**26**: 117-129
- [2] Clearfield A, Thakur D S. *Applied Catalysis*, **1986**,**26**:1-26
- [3] YANG Xin-Bin(杨新斌), FU Xiang-Kai(傅相锴), NIU Li-Ming(牛丽明), et al. *Chinese J. Appl. Chem (Yingyong Huaxue)*, **2005**,**22**(7):784-787
- [4] ZENG Qiong(曾琼), JIANG Jian-Hui(蒋建晖). *Chem. Sens. (Huaxue Chuanganqi)*, **2009**,**29**(4):53-57
- [5] Tai Q L, Kan Y C, Chen L J, et al. *React. Funct. Polym.*, **2010**, **70**:340-345
- [6] Alongi J, Frache A. *Polym. Degrad. Stab.*, **2010**,**95**:1928-1933
- [7] Costantino U, Nocchetti M, Vivani R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**(28):8428-8434
- [8] ZOU Xiao-Chuan(邹晓川), FU Xiang-Kai(傅相锴), LI Yue-Dong(李跃东), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(2):290-295
- [9] YI Jian-Jun(义建军), LI Feng(李峰), HE Jing(何静), et al. *J. Beijing University Chem. Technol. (Beijing Huagong Daxue Xuebao)*, **1998**,**25**(3):59-63
- [10] Hayashi A, Nakayama H, Tsuchioka M. *Solid State Sci.*, **2009**, **11**:1007-1015

- [11] Lanari D, Montanari F, Marmottini F. *J. Catal.*, **2011**, **277**: 80-87
- [12] DU Yi-Bo(杜以波), LI Feng(李峰), HE Jing(何静), et al. *Chem. J. Chinese Universities. (Gaodeng Huaxue Xuebao)*, **1998**, **19**(11):1711-1714
- [13] 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
- [14] NIU Li-Ming(牛丽明), FU Xiang-Kai(傅相锴), YANG Xin-Bin(杨新斌), et al. *J. Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2005**, **36**(3):448-450
- [15] RAO Xiao-Ping(饶小平), FU Xiang-Kai(傅相锴), RAO Kai(饶凯). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2004**, **25**(7):1209-1212
- [16] YANG Xin-Bin(杨新斌), FU Xiang-Kai(傅相锴), ZENG Ren-Quan(曾仁权), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(2):326-330
- [17] GONG Bi-Wei(龚必伟), FU Xiang-Kai(傅相锴), SHEN Hong-Sheng(申红胜), et al. *Fine Chem. (Jingxi Huagong)*, **2008**, **25**(6):603-605
- [18] Alberti G, Torracca E. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1968**, **30**(1): 317-318
- [19] Moedritzer K, Irani R R. *J. Org. Chem.*, **1966**, **31**(5):1603-1607
- [20] ZENG Ren-Quan(曾仁权). *Thesis for the Doctorate of Sichuan University(四川大学博士论文)*. **2007**.