

混合型甘氨酸-*N,N*-双亚甲基膦酸-磷酸锆:合成、表征及插层

杨新斌^{*,1} 傅相锴² 曾仁权¹

(¹ 西南大学荣昌校区基础部, 荣昌 402460)

(² 西南大学化学化工学院, 北碚 400715)

摘要: 采用氢氟酸络合法, 在 $n_{\text{P}}/n_{\text{Zr}}=2.0$ 条件下, 以甘氨酸-*N,N*-双亚甲基膦酸(DMPG)和 H_3PO_4 为原料, 按不同投料物质的量的比制备了 2 个 α 、 γ -混合型甘氨酸-*N,N*-双亚甲基膦酸-磷酸锆层状主体化合物 $\text{Zr}(\text{PO}_4)_{0.41}(\text{HPO}_4)_{0.043}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{COOH}]_{0.67} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) 和 $\text{Zr}(\text{PO}_4)_{0.21}(\text{HPO}_4)_{0.038}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{COOH}]_{0.82} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), 用元素分析、X 射线衍射、红外光谱、热分析、固体核磁磷谱等对化合物进行了表征, 同时研究了与正丁胺客体分子的插层组装性能。

关键词: 功能材料; 混合型甘氨酸-*N,N*-双亚甲基膦酸-磷酸锆; 插层; 正丁胺

中图分类号: O614.41²; TB34

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)03-0519-04

Mixed Zirconium Glycine-*N,N*-Dimethylphosphonate-Phosphate: Synthesis, Characterization and Intercalation

YANG Xin-Bin^{*,1} FU Xiang-Kai² ZENG Ren-Quan¹

(¹Department of Basic Science Rongchang Campus, Southwest University, Chongqing 402460 China)

(²School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715 China)

Abstract: Two α 、 γ -mixed layered zirconium glycine-*N,N*-dimethylphosphonate phosphates, $\text{Zr}(\text{PO}_4)_{0.41}(\text{HPO}_4)_{0.043}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{COOH}]_{0.67} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) and $\text{Zr}(\text{PO}_4)_{0.21}(\text{HPO}_4)_{0.038}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{COOH}]_{0.82} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), were synthesized by the reaction of zirconium oxychloride with glycine-*N,N*-dimethylphosphonate and phosphonic acid on the basis of different feeding molar ratios in the presence of HF, and were characterized by XRD, IR, TG-DSC, elemental analysis and ³¹P MAS NMR. The intercalation behavior with *n*-butylamine was also studied.

Key words: functional materials; mixed zirconium glycine-*N,N*-dimethylphosphonate-phosphate; intercalation, *n*-butylamine

0 引 言

磷酸锆(ZrP)是一类层状结构的多功能材料, 具有较好的化学稳定性、离子交换性、催化特性和插层组装性能^[1-7]。根据磷酸提供氧原子与锆配位情况可分为 α -型(每个磷酸基团提供 3 个氧原子与锆配位)、 γ -型(一部分磷酸基团提供 4 个氧原子与锆配位, 另一部分磷酸基团提供 2 个氧原子与锆配位)及 α 、 γ -混合型(一部分磷酸基团提供 4 个氧原子与锆配位, 另一部分磷酸基团提供 3 个氧原子与锆配

位)^[8-10]。在 ZrP 结构中, 处于 ZrP 层间的 P-OH 或 H_2PO_4^- 可以被有机基团全部或部分取代, 形成功能性无机-有机膦酸锆杂化材料。由于这类杂化磷酸锆既保留了无机 ZrP 的层状结构特点, 同时又具有有机基团的大小和含量比可根据需要进行设计等优点, 因此可获得具有与 ZrP 不同的反应活性和可控制微环境的新型有机-无机杂化磷酸锆主体^[11-14]。在前期的研究中, 我们曾报道了采用氢氟酸络合法, 以甘氨酸-*N,N*-双亚甲基膦酸为原料制备了层状有机双膦酸锆主体化合物 $\text{Zr}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

收稿日期: 2011-08-10。收修改稿日期: 2011-11-23。

重庆市自然科学基金(CSTC, 2009BB5300)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yangxbqq@126.com; 会员登记号: S06N0190M1006。

(ZGDMPP), 并研究了正烷基单胺和环状脂肪胺等客体分子对主体的插层性能^[15-16]。选择甘氨酸-*N,N*-双亚甲基磷酸的目的是:(1)双磷酸分子中两个磷酸基团只连接一个有机残基,层间空间位阻小;(2)有机残基中含有-COOH 功能基,这两个因素有利于碱性客体分子插入主体层间形成插层复合物。为了系统的研究有机基团的取代及取代程度对层状主体化合物结构的影响,本工作以甘氨酸-*N,N*-双亚甲基磷酸(DMPG)和 H_3PO_4 按投料物质的量的比 1:1 和 1.5:1 制备了两个新的有机-无机杂化磷酸锆层状主体化合物,通过 X 射线衍射、红外光谱、热分析和固体核磁磷谱等详细的分析了不同投料物质的量的比对杂化磷酸锆层状主体化合物结构的影响,同时探讨了对正丁胺的插层组装性能。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

甘氨酸-*N,N*-双亚甲基磷酸(DMPG)按文献^[17]合成,其余试剂均为市售分析纯或化学纯。PK-6000FTIR 红外光谱仪(美国),KBr 压片法;PE-2400CHN 元素自动分析仪;Bruker Advance II WB 400 MHz 核磁共振仪(瑞士),4 mm MAS BB-1H 固体探头,探头以 10 KHz 旋转,在 161.97 MHz 测定,磷酸二氢铵定标;d/max-3C X 射线衍射仪(日本),Ni 滤光,Cu 靶 $K\alpha$ 射线,波长 0.154 18 nm,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描方式:连续扫描,扫描范围:3°~40°(2 θ),步宽:0.02°;netzschsta-449C 热重分析仪(德国),氮气气氛,升温速率为 15 °C·min⁻¹。

1.2 混合型甘氨酸-*N,N*-双亚甲基磷酸-磷酸锆的制备

在物质的量之比 $n_{\text{P}}/n_{\text{Zr}}=8.0$ 和 $n_{\text{P}}/n_{\text{Zr}}=2.0$ 条件下,将甘氨酸-*N,N*-双亚甲基磷酸(DMPG)和 H_3PO_4 分别以物质的量的比 1:1 和 1.5:1 混合,溶于 80 mL 水中,搅拌下滴加到氧氯化锆和氢氟酸的水溶液中,在 60~70 °C 磁力搅拌 120 h。析出的白色沉淀过滤,用蒸馏水洗至 pH=5,真空干燥,得 ZGDMPP(1 和 2)。元素分析实测值(理论计算值)/%:化合物 1, C 9.98(9.88), N 2.96(2.88), H 2.01(2.08); 化合物 2, C 11.04(10.84), N 3.45(3.16), H 2.52(2.71)。

1.3 插层组装

在锥形瓶中加入 0.1 mol·L⁻¹ 的正丁氨水溶液 50 mL 和 0.5 g 化合物 1 或 2, 室温振荡 120 h, 过滤, 水洗, 真空干燥得插层复合物样品。

2 结果与讨论

2.1 混合型甘氨酸-*N,N*-双亚甲基磷酸-磷酸锆的 IR 光谱分析

不同投料比制备的混合型甘氨酸-*N,N*-双亚甲基磷酸-磷酸锆的红外光谱如图 1 所示。从红外吸收光谱图看出, 化合物 1 在 3 400 cm⁻¹ 左右的吸收峰都很宽, 是磷酸氢根中-OH、甘氨酸的-OH 以及混合磷酸锆中游离水或结合水的振动吸收, 2 369 cm⁻¹ 附近出现的吸收峰为质子化的 NH⁺ 振动吸收, 1 737 和 1 632 cm⁻¹ 证明游离的 COOH、CO₂⁻ 共存于结构中, 1 430 和 2 970 cm⁻¹ 说明 CH₂ 的存在, 在 1 040~1 250 cm⁻¹ 范围内的峰为有机、无机磷酸根的振动吸收峰。化合物 2 的红外图谱与化合物 1 基本相似, 但化合物 2 在 1 725 cm⁻¹ 出现了强的羧基吸收峰, 与化合物 1 的羧基吸收峰相比较, 红移了 12 cm⁻¹, 这表明化合物 2 的相邻层板间羧基发生了缔合作用, 使得羧基吸收峰向低波数方向移动, 化合物 2 在 1 000 cm⁻¹ 出现的吸收峰也证实了相邻层板间羧基发生缔合形成二聚体。

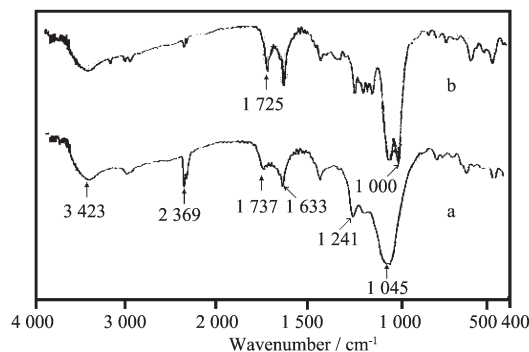
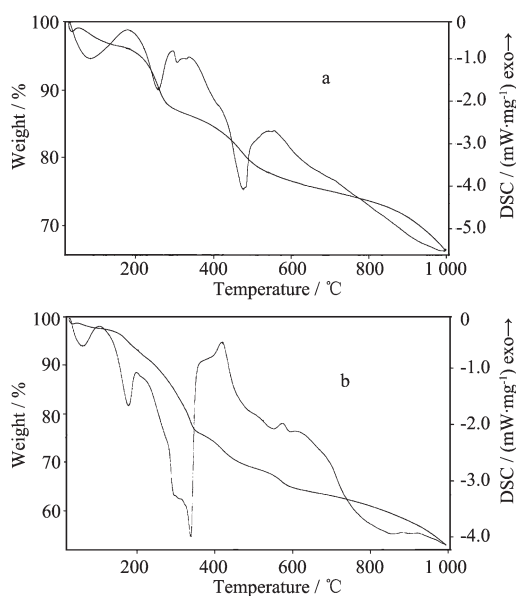


图 1 化合物 1(a)和 2(b)的红外光谱图

Fig.1 IR spectra of compound 1(a) and 2(b)

2.2 混合型甘氨酸-*N,N*-双亚甲基磷酸-磷酸锆的 TG-DSC 分析

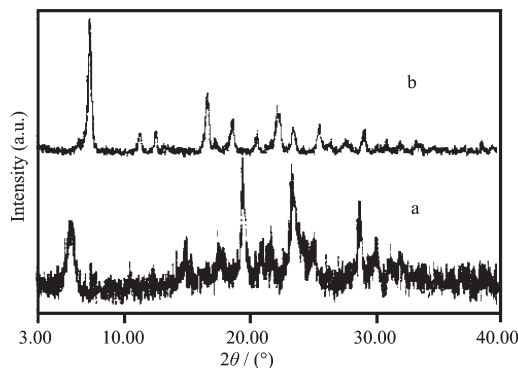
化合物 1 的 TG-DSC 曲线见图 2(a), 第一步失重在 25~200 °C, 峰温 79 °C, 归因于化合物 1 失去游离水; 第二步失重在 200~400 °C, 峰温 258 °C, 为化合物 1 有机部分的分解脱羧; 第三步失重在 400 °C 以上, 包括残余有机基团氧化为 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 以及 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 脱水生成 ZrP_2O_7 等。化合物 2 的 TG-DSC 曲线与化合物 1 相比有较大的差异, 在第一步失水阶段, 峰温为 64 和 181 °C, 分别为失去游离水和结合水; 第二步化合物 2 有机部分的脱羧峰温(339 °C)明显高于化合物 1, 这表明化合物 2 相邻层板间羧基

图2 化合物 **1(a)**和 **2(b)**的 TG-DSC 曲线图Fig.2 TG-DSC curves of **1(a)** and **2(b)**

氢键相互作用,使热稳定性提高。

2.3 混合型甘氨酸-*N,N*-双亚甲基磷酸-磷酸锆的 XRD 分析

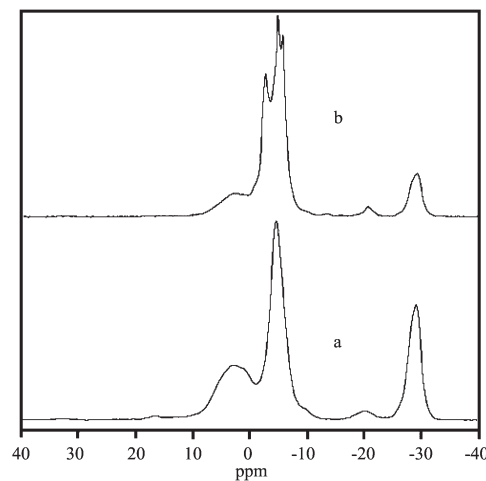
不同投料比制备的混合型甘氨酸-*N,N*-双亚甲基磷酸-磷酸锆的 XRD 如图 3 所示。从 XRD 图看出,化合物 **1** 和 **2** 都出现了一组较强的衍射峰,但化合物 **1** 衍射峰较多,在低衍射角峰的强度较低,表明化合物 **1** 结晶度较差,晶相不单一。由于有机侧链基团-(CH₂)₂NCH₂COOH 在层间的支撑作用,每个样品的层间距比无机 α -ZrP 的层间距(0.76 nm)大得多,化合物 **1** 和 **2** 的层间距分别为 1.58 和 1.24 nm。从化合物 **1** 和 **2** 的层间距看出,甘氨酸-*N,N*-双亚甲基磷酸(DMPG)和 H₃PO₄ 投料物质的量的比从 1:1 变化到 1.5:1 时,层间距反而减小了 0.34 nm,初步分析认为,有机-无机杂化磷酸锆可看作是 ZrP 的 P-OH

图3 化合物 **1(a)**和 **2(b)**的 XRD 图Fig.3 XRD patterns for compound **1(a)** and **2(b)**

或 H₂PO₄⁻ 部分被有机磷酸取代,取代的程度决定了有机基团在层间的排列情况。考虑到氮、碳原子的 sp³ 杂化、以及有机磷酸基团中磷原子距基面的距离、碳-磷键、碳-碳键、碳-氧键等键长的因素^[18-19],如按相邻层板间有机基团顶端相对考虑,有机基团在层间纵向支撑的理论距离为 1.47 nm,但从 XRD 测定的层间距看出,化合物 **1** 层间距略大于理论值,表明化合物 **1** 是相邻层板间的有机基团顶端相对,两个相对的有机基团之间的空间可能被水分子占据,这也使得层板有机基团不能完全顶端相对,而是有一定间隙。化合物 **2** 层间距小于理论值,表明随着层间有机基团取代程度的增加,相邻层板间的有机基团没有顶端相对,而是相互缠绕,羧基之间以氢键相互作用形成缔合体,使层间距减小。

2.4 混合型甘氨酸-*N,N*-双亚甲基磷酸-磷酸锆的 ³¹P MAS NMR 谱分析

有机磷酸和无机磷酸根在层间有不同的化学环境,为了详细了解不同投料比制备的有机-无机杂化磷酸锆的结构信息,化合物 **1** 和 **2** 的 ³¹P MAS NMR 谱如图 4 所示,2 个化合物的峰较宽,表明有机磷酸和无机磷酸根在层间排列是非有序的,否则应为窄的吸收峰。³¹P 的化学位移在 -29.3 和 -20.2 ppm 左右分别归属于 PO₄³⁻ 和 HPO₄²⁻; 在 -10.00/5.00 ppm 范围出现的峰归属于有机磷酸根,2 个化合物在这区域的峰都出现了不同程度的偶合裂分,可能是连在同一个氮原子上的 2 个双亚甲基磷酸基团中的磷原子相互偶合作用;PO₄³⁻ 提供 4 个氧原子与锆配位;HPO₄²⁻ 和有机磷酸的磷酸基团提供 3 个氧原子与锆配位;因此化合物 **1** 和 **2** 都为 α 、 γ -混合型磷

图4 化合物 **1(a)**和 **2(b)**的固体核磁磷谱图Fig.4 ³¹P MAS NMR spectra of compound **1(a)** and **2(b)**

酸锆^[20-21]。有趣的是,虽然化合物 **1** 和 **2** 实验设计的有机膦酸和无机磷酸投料比为 1:1 和 1.5:1, 但有机膦酸和无机磷酸的 ³¹P 相应峰积分面积之比分别为 1.50:1 和 3.35:1, 表明化合物 **2** 的有机膦酸基团的含量远高于化合物 **1**, 这与 XRD、TG-DSC 和 IR 分析的结果是一致的。根据 ³¹P MAS NMR、元素分析和 TG, 化合物 **1** 和 **2** 建议的分子式分别为 $\text{Zr}(\text{PO}_4)_{0.41}(\text{HPO}_4)_{0.043}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{COOH}]_{0.67} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zr}(\text{PO}_4)_{0.21}(\text{HPO}_4)_{0.038}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{COOH}]_{0.82} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

2.5 插层组装

在混合型甘氨酸-*N,N*-双亚甲基膦酸-磷酸锆的层间插入正丁胺形成插层复合物后, 主体的主衍射峰全部消失, 而在低衍射角处出现强的单衍射峰, 层间距增大, 表明主体全部生成插层复合物(图 5)。比较插层前后样品的 XRD 数据可知, 化合物 **1** 和 **2** 的层间距分别增加了 0.93, 0.98 nm, 这表明由于主体的微环境结构不同, 正丁胺分子在不同主体层间的排列可能有差异。

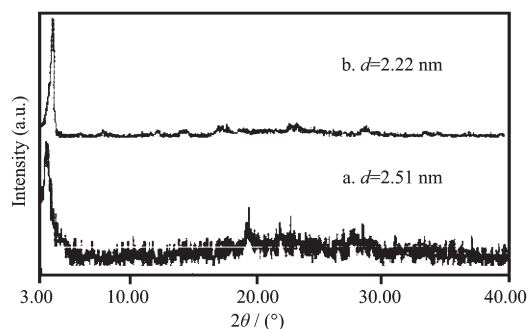


图 5 化合物 ZGDMPP-1-BA(a), ZGDMPP-2-BA(b)的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns for ZGDMPP-1-BA(a), ZGDMPP-2-BA(b)

3 结 论

采用氢氟酸络合法, 以不同投料比制备了 2 个混合型甘氨酸-*N,N*-双亚甲基膦酸-磷酸锆的层状主体化合物, 并对其结构进行了表征和插层性能研究。结果表明 2 个化合物都为 α 、 γ -混合型磷酸锆。当有机双膦酸与无机磷酸投料物质的量比从 1:1 变化到 1.5:1, 化合物层间距减小, 热稳定性增加。这一现象可能是当取代程度小时, 相邻层板之间的有机基团顶端相对, 羧基与层间水分子形成氢键; 随着取代程度的增加, 相邻层板之间的羧基相互缠绕, 羧基之间以氢键相互作用形成缔合体, 使层间距减小, 热稳定性增加。这 2 个 α 、 γ -混合型磷酸锆作为主体对

正丁胺客体分子都具有插层组装性能。

参考文献:

- [1] Clearfield A, Thakur D S. *Appl. Catal.*, **1986**, *26*:1-26
- [2] Clearfield A. *Chem. Rev.*, **1998**, *88*:125-148
- [3] GENG Li-Na(耿利娜), XIANG Ming-Hui(相明辉), LI Na(李娜), et al. *Progress in Chemistry(Huaxue Jinzhan)*, **2004**, *16*(5):717-727
- [4] Alberti G, Costantino U. *Intercalation Chemistry*. New York: Academic Press, Inc., **1982**, 147
- [5] Bestaoui N, Spurr N A, Clearfield A. *J. Mater. Chem.*, **2006**, *18*:759-764
- [6] Mudhivarthi V K, Bhambhani A, Kumar C V. *Dalton Trans.*, **2007**:5483-5497
- [7] Costantino U, Nocchetti M, Vivani R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*:8428-8434
- [8] Clearfield A, Stynes J A. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1964**, *26*:117-119
- [9] Alberti G, Costantino U, Vivani R, et al. *React. Polym.*, **1992**, *17*:245-253
- [10] Zhang B, Clearfield A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*:2751-2752
- [11] Alberti G, Casciola M, Costantino U, et al. *Adv. Mater.*, **1996**, *8*:291-303
- [12] FU Xiang-Kai(傅相楷), LUO Bi-Kui(罗必奎), LEI Qing-Ying(雷庆英). *Chin. J. Appl. Chem.(Yingyong Huaxue)*, **1991**, *8*(5):6-9
- [13] HUANG Kun-Lin(黄坤林), YU Ji-Hong(于吉红), ZOU Yong Cun(邹永存), et al. *Chem. J. Chinese Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2004**, *25*(8):1387-1390
- [14] XIAO Jin-Bing(肖进兵), XU Jin-Suo(徐金锁), TANG Yi(唐颐), et al. *Chem. J. Chinese Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1998**, *19*(7):1107-1111
- [15] YANG Xin-Bin(杨新斌), FU Xiang-Kai(傅相楷), ZENG Ren-Quan(曾仁权), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, *22*(2):326-330
- [16] Yang X B, Fu X K, Zeng R Q. *Chem. Pap.*, **2010**, *64*(1):118-122
- [17] Moedrzner K, Irani R R. *J. Org. Chem.*, **1966**, *31*:1603-1609
- [18] NING Yong-Cheng(宁永成). *Structural Identification of Organic Compounds and Organic Spectroscopy. 2nd Ed* (有机化合物结构鉴定与有机波谱学. 2 版). Beijing: Science Press, **2000**.
- [19] MA Xue-Bing(马学兵), FU Xiang-Kai(傅相楷), LI Long-Qin(李龙芹), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2001**, *17*(1):124-128
- [20] Alberti G, Casciola M, Donnadio A, et al. *Solid State Ionics*, **2005**, *176*:2893-2898
- [21] HUANG Kun-Lin(黄坤林). *Thesis for the Doctorate of Jilin University(吉林大学博士学位论文)*. **2004**.