

新型层状有机聚合物-无机杂化磷酸铝(AIPS-PVPA)催化剂 载体材料的合成及表征

吴小菊 傅相锴* 黄 静 贾紫勇

(西南大学化学化工学院,应用化学研究所,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: 以苯乙烯-苯乙烯基膦酸共聚物、磷酸二氢钠作磷(膦)源,在温和的条件下,通过调节有机膦酸和无机磷酸的比例,合成了一系列不同化学计量比的聚(苯乙烯-苯乙烯基膦酸)-磷酸铝有机聚合物-无机杂化材料。通过 FTIR、TG、 N_2 吸附、XRD、SEM 和 TEM 等表征手段对其进行了表征,并提出了其理想的结构模型。结果表明,这类杂化材料具有规则的层状结构和较高的热稳定性,作为催化剂载体具有潜在的应用价值。

关键词: 有机-无机杂化磷酸铝;微孔介孔材料;催化剂载体;热稳定性

中图分类号: O614.3⁺1; TQ133.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-4861(2012)11-2341-06

Synthesis and Characterization of New Layered Organic Polymer-Inorganic Hybrid Catalyst Support Materials Aluminium Poly (Styrene-Phenylvinyl Phosphonate)-Phosphate

WU Xiao-Ju FU Xiang-Kai* HUANG Jing JIA Zi-Yong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Research Institute of Applied Chemistry, 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: A new type of organic polymer-inorganic hybrid materials aluminium poly (styrene-phenylvinyl phosphonate) phosphates (AIPS-PVPA) were prepared in mild conditions from the copolymer of styrene-phenylvinylphosphonic acid and sodium dihydrogen phosphate treated with different proportions of organic phosphonate and inorganic phosphate. These hybrid materials were characterized by FTIR, TG, N_2 volumetric adsorption, XRD, SEM and TEM and the ideal structure model of AIPS-PVPA was also proposed. The results showed that these new hybrid materials with regular layered structure and high thermal stability could have potential applications for catalyst supports.

Key words: organic-inorganic hybrid aluminium phosphates; microporous and mesoporous materials; catalyst supports; thermal stability

自 1982 年 Wilson 报道了磷酸铝分子筛($AlPO_4-n$)以来^[1],大量具有一维链状、二维层状和三维空旷骨架结构的磷酸铝化合物相继被合成出来^[2-4]。到目

前为止,在 194 种分子筛拓扑结构中,近 60 种基于磷酸铝体系^[5]。磷酸铝分子筛不仅有着丰富的骨架结构,并且在催化剂载体、吸附分离、主客体分子离

收稿日期:2012-01-14。收修改稿日期:2012-03-13。

国家科技部科技中小型企业技术创新基金(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:fxk@swu.edu.cn

子交换等领域有着广泛的应用^[6-13]。

我们课题组自 20 世纪 90 年代以来,开展了一系列有机聚合物-无机杂化磷酸铝、磷酸锌材料的研究^[14],合成了低聚苯乙烯基膦酸-磷酸氢锆(ZSPP)^[15-17]、聚(苯乙烯基-异丙烯基膦酸)-磷酸氢锆(ZPS-IPPA)^[18]、聚(苯乙烯-苯乙烯基膦酸)-磷酸氢锆(ZPS-PVPA)^[19-22]、聚(苯乙烯-苯乙烯基膦酸)-磷酸锌(ZnPS-PVPP)^[23-24]等载体,并将其成功应用于固载手性 Salen Mn 催化剂方面的研究。然而,鲜有有机聚合物-无机杂化磷酸铝作为载体材料方面的研究。

本文在无模板剂添加的情况下,通过一种简单的、温和的、经济的合成方法,在以水-THF 为溶剂的温和条件下,用自制聚(苯乙烯-苯乙烯基膦酸)共聚物,异丙醇铝和磷酸二氢钠合成出不同有机无机磷酸比例的聚(苯乙烯-苯乙烯基膦酸)-磷酸铝 $\{Al(NaPO_4)_{1.5-x} \{ [O_3PCH(Ph)CH_2-(CH(Ph)CH_2)_n]_m \}_{x/m} \cdot yH_2O\}$ 催化剂载体材料。有机聚合物-无机磷酸铝的杂化材料不同于单一的聚苯乙烯或无机磷酸铝分子筛,既拥有无机磷酸铝丰富的骨架结构的特征,又具有聚苯乙烯聚合物的可设计性、可调节性和可修饰性。运用 FTIR、TG、 N_2 吸附、XRD、SEM、TEM 等表征手段对 AIPS-PVPA 进行了表征,并结合实验数据提出了其理想的结构模型。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:苯乙烯(St);苯乙烯基膦酸(PVPA,自制);过氧化苯甲酰(BPO);乙酸乙酯;四氢呋喃;异丙醇铝;磷酸二氢钠;三乙胺等试剂均为市售分析纯。

仪器:美国 PK-6000 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片,400~4 000 cm^{-1});AV-300 核磁共振波谱仪;D/MAX-3C 型 XRD 衍射仪;NETZSCH STA-449C 型差热分析仪(空气气氛,升温范围从室温~1 000 $^{\circ}C$,升温速度 10.0 $K \cdot min^{-1}$);Quantachrome Autosorb-1 全自动氮吸附比表面测试仪测定样品的 N_2 吸附-脱附等温线;KYKY-EM3200 型扫描电子显微镜;荷兰飞利浦公司 TECNAI10 型透射电子显微镜。

1.2 实验制备

1.2.1 苯乙烯-苯乙烯基膦酸共聚物(PS-PVPA)的合成

苯乙烯-苯乙烯基膦酸共聚物(PS-PVPA)的合成

参考文献^[19],以乙酸乙酯为溶剂,其中苯乙烯和苯乙烯基膦酸的投料比例为 8:1,过氧化苯甲酰(BPO)用量为 5%。合成路线见图 1。³¹P NMR(CD_3OD):26.2;IR (KBr):3 059,3026,2 925 (CH),1 602,1 493,1 453,760,699 ($-C_6H_5$),1 150 (P=O),983 (P-O) cm^{-1} ;GPC: $M_n=29560$, $m=34$, $n=6.5$ 。

1.2.2 聚(苯乙烯-苯乙烯基膦酸)-磷酸铝(AIPS-PVPA)的合成

向三颈瓶中加入 PS-PVPA(4.30 g, 5.0 mmol),四氢呋喃(100 mL),加入二水合磷酸二氢钠(a 未加二水合磷酸二氢钠,b、c 和 d 中 PS-PVPA 和二水合磷酸二氢钠的投料比分别为 2:1、1:1、1:2)的去离子水饱和溶液,常温下搅拌 30 min 后逐滴滴加 10 mL 异丙醇铝 $[(n_{PS-PVPA}+n_{NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O}) \times 2/3]$ 的去离子水溶液。滴加完毕后,缓慢升温到 70 $^{\circ}C$,反应 72 h。反应结束后,在室温下静置 24 h,滴加 Et_3N 调 pH 值为 6~7,继续搅拌 30 min。然后抽滤,用去离子水洗涤,60 $^{\circ}C$ 真空干燥 24 h,得到聚(苯乙烯-苯乙烯基膦酸)-磷酸铝 a、b、c 和 d 按照相同的方法制备。合成路线见图 1。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

AIPS-PVPA a~d 的红外谱图分析如图 2 所示。在 3 700~3 100 cm^{-1} 范围,中心位于 3450 cm^{-1} 处有强而宽的吸收谱带,归属为 O-H 的伸缩振动吸收峰。在 3 071 和 3 031 cm^{-1} 处的吸收峰,为苯环上 C-H 的伸缩振动吸收峰;1 600~1 450 cm^{-1} 范围内的吸收峰,归属为苯环骨架振动。在 1 250~800 cm^{-1} 范围,有一强的吸收谱带并裂分成多个尖锐小峰,为 P-O(H)的特征吸收峰,反映出 P-O(H)的多种伸缩振动形式;从 AIPS-PVPA a~d 的红外光谱图,可以明显地看到随着无机磷酸基团比例的增加,P-O (H)的吸收峰明显增强。 $Al-PO_3^{2-}$ 的伸缩振动吸收峰在 1 113 和 1 105 cm^{-1} 处,与 P-O(H)的伸缩振动吸收峰有所重叠^[25]。

2.2 热重分析

以 d 为例,由图 3 热重曲线可知,AIPS-PVPA(d)的失重过程主要分 3 个阶段,从 90~212 $^{\circ}C$,失重率为 8.04%,主要是失去表面吸附水或结晶水的过程。从 212~600 $^{\circ}C$,AIPS-PVPA(d)的重量急剧减少,失重率为 70.06%,主要是由于有机基团的分解,在 DSC

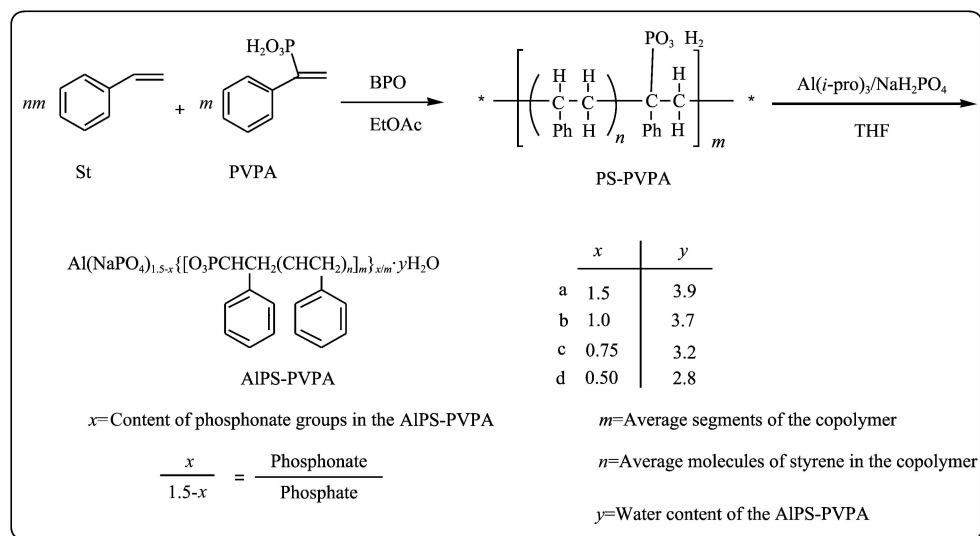


图 1 AIPS-PVPA a~d 的合成路线图

Fig.1 Synthesis route of AIPS-PVPA a~d

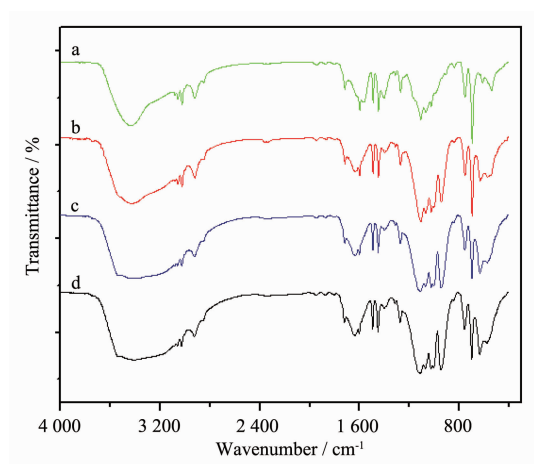


图 2 AIPS-PVPA a~d 的红外光谱图

Fig.2 IR spectra of AIPS-PVPA a~d

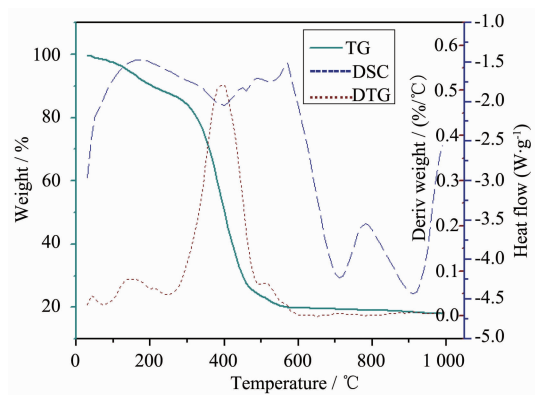


图 3 AIPS-PVPA (d) 的 TG、DSC 和 DTG 曲线图

Fig.3 TG、DSC and DTG curves of the

AIPS-PVPA (d)

曲线中可以看出伴有尖锐的吸热峰。随着 AIPS-PVPA(d) 中的有机基团的分解、挥发, 有机磷酸铝成分转化为 AlPO_4 。最后, 在 600~1000 °C, 失重率仅为 1.81%, 归因于 AlPO_4 相变为 $\text{AlPO}_4 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ 。以上结果表明 AIPS-PVPA (d) 在 210 °C 以下具有良好的热稳定性。一般情况下, 有机催化反应在 200 °C 以下进行, 因此, AIPS-PVPA (d) 具有优良的热稳定性, 可用作催化剂的载体材料。

2.3 AIPS-PVPA 微观形貌分析

AIPS-PVPA(d) 的 SEM 和 TEM 图如图 4(a)、(b) 所示。SEM 图(图 4(a))显示 AIPS-PVPA(d) 规则的层状结构, 这些层状微粒的粒径是微米级的, 大小在数十到数百甚至上千纳米范围。TEM 图(图 4(b)) 显示 AIPS-PVPA(d) 为类球形结构, 粒径在 70~80 nm 范围; 而且可以清楚的辨别出这些微粒结构疏松, 存在大量的孔洞、空腔和通道。若这类杂化材料用作催化剂载体时, 这些孔洞、空腔和通道可以为催化反应提供足够的反应场所和微环境, 有利于底物接近反应的活性中心外还增加了载体的限阈效应, 从而提高了催化反应的对映选择性。

2.4 N_2 吸附比表面积测定

在 77 K 下通过测定 AIPS-PVPA 的 N_2 吸附体积, 得到 N_2 吸附-脱附等温线孔径分布图 (以 d 为例, 见图 5), 再利用 BET 程序计算其比表面积、孔容和平均孔径(表 1)。图 4 表明 AIPS-PVPA(d) 的 N_2 吸附-脱附曲线图属于 IV 型等温线, 在 P/P_0 约为 0.95

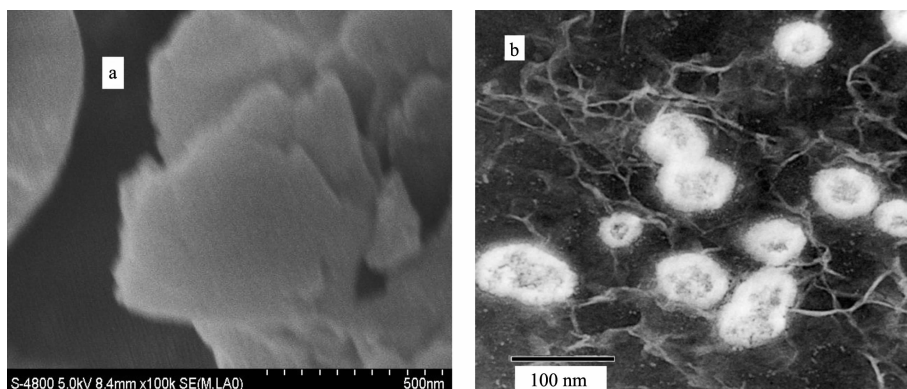


图 4 AIPS-PVPA(d)的 SEM(a)和 TEM(b)图

Fig.4 SEM (a) and TEM (b) image of the AIPS-PVPA (d)

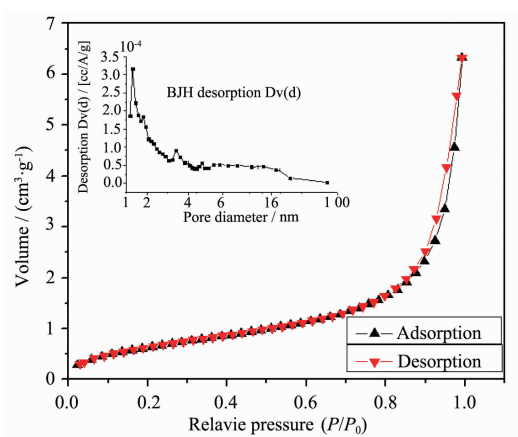
图 5 AIPS-PVPA (d) 的 N_2 吸附-脱附等温线孔径分布图

Fig.5 Isotherms and distribution of pore diameter of AIPS-PVPA (d)

时等温线急剧上升, 并且出现明显的 H1 型滞后回线。BJH 分析显示 AIPS-PVPA(d) 具有宽泛的且不整齐的孔道分布, 孔径主要在 1.5~3.5 nm, 属于微孔和介孔范围。因此 AIPS-PVPA(d) 很容易固载诸如 Salen Mn(III)Cl (分子直径约为 1.61 nm^[27]) 等较大体积的均相手性催化剂。

我们课题组发现对于有机-无机杂化的铝盐, 有机膦酸和无机磷酸的比例会影响有机-无机杂化

磷酸盐的比表面积, 进而导致磷酸盐结构的变化。当有机膦酸与无机磷酸的物质的量比为 1:2 时, 有机-无机杂化的磷酸铝盐比表面积达到最大值, 从而有利于均相催化剂的固载和催化反应中底物的扩散^[19]。对于 AIPS-PVPA 载体, 我们也发现了类似的现象。有机-无机杂化磷酸铝 $\{[Al(NaPO_4)_{1.5-x}(O_3PG)_x]\}$ (G 代表有机基团), 其中 x 的取值范围为 0~1.5, x 的取值越大表明引入的有机基团的含量越高。实验数据表明, x 的取值对载体的比表面积、孔容和平均孔径存在显著的影响。随着 x 值的降低, 无机磷酸所占的比例增加, 化合物的比表面积、孔容及平均孔径也随之增大, 如 x 值从 1.5 减少到 0.50, 比表面积从 $3.98 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $6.20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容从 $0.0050 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $0.012 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径从 1.2 nm 增加到 3.3 nm (见表 1)。仔细分析有机-无机杂化磷酸铝的结构不难发现, x 值的本质是活性基团在载体层间和表面的分布。换句话说, x 值反映的是活性基团在载体表面和层间的排列密度。若 x 值较大, 载体中有机基团的含量较高, 共聚物大量聚集导致聚苯乙烯链段紧紧缠绕, 形成的孔洞和空腔反而减少, 比表面积、孔容及平均孔径均降低。

表 1 AIPS-PVPA a~d 的比表面积、孔容和平均孔径

Table 1 Surface area pore volume and average pore diameter data of AIPS-PVPA a~d

APS-PVPA	$n_{\text{Phosphonate}}:n_{\text{Phosphate}}$	BET surface Area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore Diameter / nm
a($x=1.5$)	1:0	3.98	0.005 0	1.2
b($x=1.0$)	2:1	4.82	0.009 0	2.5
c($x=0.75$)	1:1	5.47	0.010	2.8
d($x=0.50$)	1:2	6.20	0.012	3.3

2.5 X-射线粉末衍射扫描分析

AIPS-PVPA(d)的 XRD 图如图 6 所示,经 Bragg equation ($n\lambda=2d\sin\theta$)分析计算知化合物 d 的层间距在 1.88~2.94 nm 范围,与 N_2 吸附所测得的孔径大小基本吻合。从图中我们可以观察到在 $3.0^\circ\sim 4.7^\circ$ 范围 AIPS-PVPA(d)的衍射峰分成若干小峰;这是由于杂化磷酸铝的有机聚合物链段的长度不是固定值,造成 AIPS-PVPA(d)的层间距是在一个范围之内波动。

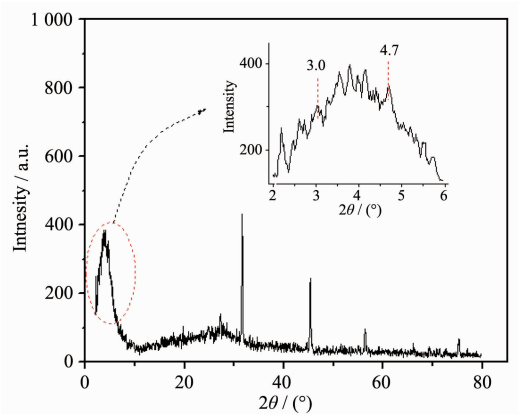


图 6 AIPS-PVPA (d) 的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of AIPS-PVPA (d)

2.6 AIPS-PVPA 的可能形成机理

共聚物 PS-PVPA 可能结构如图 7 所示。在实验中,我们通过调整引发剂的用量和苯乙烯与苯乙烯基磷酸的投料比来控制共聚物中 PVPA 的含量。一般来说,共聚物中分子链段主要是-(St) n_1 -(PVPA) r_1 -(St) n_2 -(PVPA) r_2 -(St) n_3 -,由于 PVPA 竞聚率比 St 低,空间位阻大,投料又仅为苯乙烯的 1/8,2 个苯乙烯链段间的 PVPA 个数 r 基本上都是 1,即 $r_1=r_2=\dots=1$ 。我们测得,在所制得的共聚物中苯乙烯与苯乙烯基磷酸的比值 n 的平均值为 6.5, n_1 、 n_2 和 n_3 通常大约是 3~17 这个范围^[9]。

因此,PS-PVPA 共聚物可以看成是一个长链聚苯乙烯分子中无规则地嵌入若干单个苯乙烯基磷酸。当这些亲水的- PO_3H_2 基团聚集在一起时,共聚物中的聚苯乙烯链段聚集、联结、缠绕,就形成了不同孔径与不同形状的孔洞、空腔和通道。

然而,在制备 AIPS-PVPA 的过程中,溶剂是水-四氢呋喃极性溶剂,此时疏水的苯乙烯链段聚集在一起,亲水的- PO_3H_2 基团则悬挂在共聚物分子的外围,形成亲水的胶束,也就是说和图 7 的结构模型(PS-PVPA 在乙酸乙酯中制备)完全相反。当加入异丙醇铝的水溶液时,PS-PVPA 胶束外围的磷酸基

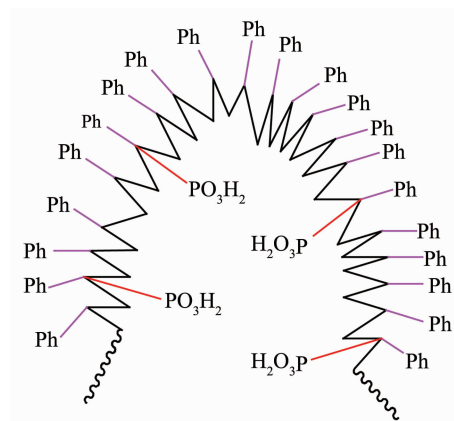


图 7 PS-PVPA 可能的结构模型

Fig.7 Possible structure of the PS-PVPA

团、无机酸根立即与 Al^{3+} 反应,生成杂化磷酸铝的白色胶体沉淀。由于共聚物是以单个的 PVPA 分别处于多个苯乙烯链段之间的方式连结,聚苯乙烯链段两端的磷酸基团有可能处于同一个杂化磷酸铝沉淀微粒中,也有可能处于不同的杂化磷酸铝沉淀微粒中。AIPS-PVPA 中疏水的聚苯乙烯链段和亲水的有机-无机磷(磷)酸基团,使得 AIPS-PVPA 既具有疏水性,又具有亲水性。这意味着,AIPS-PVPA 载体既可以在水相中反应,又可以在有机相中反应,还可以在水和有机混合相中反应;这是单一的聚苯乙烯和无机磷酸铝载体材料无法媲美的。

结合 AIPS-PVPA 的 SEM 和 TEM 图分析,AIPS-PVPA 既具有层状结构,又有类球形结构,我们提出了其可能的结构模型(如图 8 所示)。图 a 表示同一共聚物分子长链上的所有磷酸基团都处于同一个杂化磷酸铝沉淀微粒中,图 b 表示共聚物分子长链上的磷酸基团处于不同的杂化磷酸铝沉淀微粒中。AIPS-PVPA 载体颗粒是由若干杂化磷酸铝微粒聚集而成

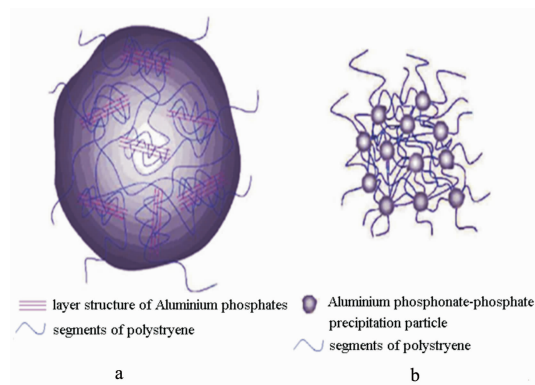


图 8 AIPS-PVPA 的理想层状结构

Fig.8 Idealized layered structure of AIPS-PVPA

的,微粒之间由多条苯乙烯链段采用图 b 的方式形成不同大小和形态的孔洞、空腔和通道。而每个杂化磷酸铝微粒又采用图 a 的方式形成不同大小和形态的二级通道。而这些孔洞、空腔和通道则是以混合磷酸铝的层板、微粒为主要部分,苯乙烯链段为辅助部分构成的有机-无机复合孔洞、空腔和通道。因此,AIPS-PVPA 载体在孔洞、空腔和通道方面同样具有单纯聚苯乙烯和无机磷酸铝载体材料所不具备的新性能。

3 结 论

本论文以聚(苯乙烯-苯乙烯基膦酸)、磷酸二氢钠作磷(膦)源,合成了不同比例的有机聚合物-无机杂化的聚(苯乙烯-苯乙烯基膦酸)-磷酸铝 $\{Al(NaPO_4)_{1.5-x}[\{O_3PCH(Ph)CH_2-(CH(Ph)CH_2)_n\}_{xm} \cdot yH_2O)\}$ 催化剂载体材料;当 $x=0.50$ 时,AIPS-PVPA 的比表面积、孔容及平均孔径最大。使用多种分析方法对 AIPS-PVPA 进行表征,并结合实验数据提出了其可能的理想结构模型。此类材料具有规则的层状结构,结构疏松,存在大量的孔洞、空腔和通道;同时又具有较好的热稳定性,且有机聚合物部分可以进行各种化学修饰。因此,此类材料有望成为一种新型的催化剂载体材料。

参考文献:

- [1] Wilson S T, Lok B M, Messina C A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**,**104**:1146-1147
- [2] Chipindale A M, Turner C. *J. Solid State Chem.*, **1997**,**128**: 318-322
- [3] Gao Q, Chen J, Li S, et al. *J. Solid State Chem.*, **1996**,**127**: 145-150
- [4] Davis M E, Saldarriaga C, Montes C, et al. *Nature*, **1988**, **331**:698-699
- [5] Baerlocher C, McCusker L B. *Database of Zeolite Structures*. <http://www.iza-structure.org/database/>
- [6] Thomas J M, Raja R, Sankar G, et al. *Nature*, **1999**,**398**:227-230
- [7] Thomas J M, Raja R, Sankar G, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2001**,**34**:191-200
- [8] Rao C N R, Natarajan S, Choudhury A, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2001**,**34**:80-87
- [9] Chong K, Sivaguru J, Shichi T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**:2858-2859
- [10] Joy A, Uppili S, Netherton M R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**:728-729
- [11] Cowley A R, Jones R H, Teat S J, et al. *Micro. Meso. Mater.*, **2002**,**51**:51-64
- [12] ZHAO Zhen-Hua (赵振华). *Chinese J. Synth. Chem. (Hecheng Huaxue)*, **2006**,**14**(1):103-105
- [13] HUANG Qi-Wei(黄奇伟), ZHANG Shi-Ying(张世英). *J. Mol. Catal.(China)(Fenzi Cuihua)*, **2003**,**17**(6):417-420
- [14] LUO Yun-Fei(罗云飞), ZOU Xiao-Chuan(邹晓川), FU Xiang-Kai(傅相锴), et al. *Sci. Sinica Chim. (Zhongguo Kexue)*, **2011**,**41**(3):433-450
- [15] Bai R F, Fu X K, Bao H B, et al. *Catal. Commun.*, **2008**,**9**: 1588-1594
- [16] Ren W S, Fu X K. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2009**,**312**:40-47
- [17] LUO Yun-Fei(罗云飞), FU Xiang-Kai(傅相锴), ZOU Xiao-Chuan(邹晓川), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**:1302-1308
- [18] Tu X B, Fu X K, Hu X Y, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2010**,**13**:404-407
- [19] Gong B W, Fu X K, Chen J X. *J. Catal.*, **2009**,**262**:9-17
- [20] Zou X C, Fu X K, Li Y D, et al. *Adv. Synth. Catal.*, **2010**,**352**:163-170
- [21] WANG Chang-Wei(王长炜), FU Xiang-Kai(傅相锴), HUANG Jing(黄静). *Acta Chim. Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2011**,**69**(14):1681-1687
- [22] ZOU Xiao-Chuan(邹晓川), FU Xiang-Kai(傅相锴), LUO Yun-Fei(罗云飞). *Acta Chim. Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2011**,**69**(4):431-437
- [23] Huang J, Fu X K, Wang G, et al. *Dalton Trans.*, **2011**,**40**: 3631-3639
- [24] Hu X Y, Fu X K, Xu J W, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2011**, **696**:2797-2804
- [25] Paola Castaldi, Margherita Silveti, Giovanni Garau, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2010**,**182**:266-272
- [26] DUAN Fang-Zheng(段芳正), LI Ji-Yang(李激扬), SUN Wei(孙伟), et al. *Sci. Sinica Chim. (Zhongguo Kexue)*, **2011**,**41** (1):24-29
- [27] Zhang H D, Li C. *Tetrahedron*, **2006**,**62**:6640-6649