

有机-无机杂化磷酸锆及胺插层化合物的 MAS NMR 研究

马学兵* 傅相镨 牛丽明 王宁

(西南大学化学化工学院应用化学研究所, 重庆 400715)

关键词: 有机-无机杂化磷酸锆; 胺插层化合物; MAS NMR

中图分类号: O614.41⁺2; O611.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2006)01-0111-04

MAS NMR Study on Zirconium Phosphonate-phosphates and Their Amine-intercalated Compounds

MA Xue-Bing* FU Xiang-Kai NIU Li-Ming WANG Ning

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

Abstract: The layered zirconium [*N*-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid-phosphate] $Zr(HPO_4)_{1.34}[O_3PCH_2N(CH_2CO_2H)_2]_{0.66} \cdot H_2O$ can only be prepared in the series of the zirconium phosphonate-phosphates $Zr(HPO_4)_{2-x}[O_3PCH_2N(CH_2CO_2H)_2]_x \cdot H_2O$ (ZPPMIDA) by the reaction of zirconium oxychloride with phosphonic acid and $H_2O_3PCH_2N(CH_2CO_2H)_2$ in the designed x range of $0 < x < 2$, which had been monitored by using the phosphorus integration value ratio of HPO_4^{2-} and $[O_3PCH_2N(CH_2CO_2H)_2]^{2-}$ group in the ^{31}P MAS NMR spectra. After intercalation of *n*-butyl amine, the ^{31}P chemical shift of HPO_4^{2-} group at $-8.0 \sim -10.0$ ppm moved to 6.0 ppm with a change of $14.0 \sim 16.0$ ppm and that of $[O_3PCH_2N(CH_2CO_2H)_2]^{2-}$ group at -29.1 ppm changed only 0.5 ppm. Due to the pillared effect of $[O_3PCH_2N(CH_2CO_2H)_2]^{2-}$ groups on the interlayer spacing, intercalated amines such as *n*-butylamine, *n*-hexyl amine and *n*-octyl amine easily reacted with HPO_4^{2-} group in ZPPMIDA ($x=0.66$) rather than that in α -ZrP, and carboxylic group ($-CO_2H$) in ZPPMIDA ($x=0.66$).

Key words: zirconium phosphonate-phosphate; amine-intercalated compound; MAS NMR

α -Zr(HPO_4)₂·H₂O(简称 α -ZrP)是一类具有层状结构的无机离子交换剂^[1],磷酸基团中3个氧原子与锆原子成键,通过磷酸基团POH残基形成氢键,磷酸残基在锆原子所在平面的上方和下方,从而使锆原子处于一个平面形成层状化合物^[2]。 α -ZrP的POH残基是活泼Brønsted酸,碱类物质胺容易通过酸-碱反应嵌入 α -ZrP^[3,4]。但绝大多数 α -ZrP胺插层化合物单晶非常难于制备,X-射线衍射仅限于层间距的结构分析^[5]。已有文献报道用 ^{31}P MAS NMR的化学位移研究 α -ZrP磷酸基团的离子状态、氢键数

量和类型^[4]以及 α -ZrP在丁胺滴定过程中的不同存在状态^[3]。另一类 α -ZrP衍生的有机-无机杂化磷酸锆 $Zr(HPO_4)_{2-x}(O_3PG)_x(x=0\sim 2, G=\text{有机基团})$ 在催化氢化、氢甲酰化和胺插层反应也显现出与 α -ZrP类似的性能^[6-8]。由于在锆平面的上方和下方引入了比磷酸长的有机基团,有机-无机杂化磷酸锆的层间距由于有机基团的柱撑效应而增长,且有机基团分布于表面或层间面上^[8]。一般认为有机-无机杂化磷酸锆 $Zr(HPO_4)_{2-x}(O_3PG)_x$ 的有机基团含量 x 值是可设计的,设计不同 x 值合成不同层间距的有机-无机杂化磷

收稿日期:2005-05-15。收修改稿日期:2005-10-25。

重庆市自然科学基金资助项目(No.2003-8117)。

*通讯联系人。E-mail: zcj123@swnu.edu.cn

第一作者: 马学兵, 男, 38岁, 博士, 副教授; 研究方向: 手性催化剂的固载。

酸锆可以满足各种用途。本文用 ^{31}P MAS NMR 和 ^{13}C CPMAS NMR 分析研究有机-无机杂化磷酸锆 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{2-x}[\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2]_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ZPPMIDA) 中有机基团的含量及胺插层化合物结构的表征。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

α -ZrP 按 Alberti 和 Torracca 合成法合成^[9], 所用其他试剂均为市售分析纯试剂, ^{31}P MAS NMR 和 ^{13}C CPMAS NMR 用 AV-3000 型核磁共振仪测定, 元素分析在 PE2400 CHN 元素自动分析仪上进行测定, 红外光谱在 Bio-Rad FTS-185 型红外光谱仪上进行测定, 热重分析在 NETZSCH STA 449C 热重分析仪上进行测定, 层间距在 D/MAS-3C X 射线衍射仪上进行测定。

1.2 晶态 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{2-x}[\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2]_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ZPPMIDA) 的合成

在物质的量之比 $n_{\text{P}^-}/n_{\text{Zr}^{4+}}=10$ 条件下, $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ (3.065 g, 13.4 mmol) 和 H_3PO_4 (0.749 g, 85%, 6.6 mmol) 的 80 mL 水溶液中, 搅拌下滴加氧氯化锆 (3.225 g, 10 mmol) 和氟化氢 (40%, 5 mL, 100 mmol) 的 80 mL 水溶液, 在 60~70 °C 反应 72 h, 过滤, 水洗至 pH 值为 5~6, 真空干燥。改变有机磷酸 $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ 与无机磷酸 H_3PO_4 的比例, 同样的步骤合成 $x=0.66, 1.0$ 和 1.64 的 ZPPMIDA。元素分析按 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{1.34}[\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2]_{0.66} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 计算的理论值(%): C 10.26; H 1.38; N 2.39; 测定值(%): C 10.11; H 1.43; N 2.21。

1.3 ZPPMIDA 胺插层化合物的合成

40 mL 胺 (n -丁胺, n -己胺和 n -辛胺) 和 1 g $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{1.34}[\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2]_{0.66} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合, 在室温下搅拌 5 d, 过滤, 石油醚洗涤, 真空干燥。

1.4 ^{31}P MAS NMR 的测定

把样品研细填入 5-mm ZrO_2 转子中, 在固体探头中以 5 kHz 旋转。 ^{31}P MAS NMR 和 ^{13}C CP-MAS NMR 分别在 121.31 MHz 和 75.48 MHz 测定。用 NaH_2PO_4 ($\delta=0$ ppm) 和六甲基苯 ($\delta=17.4$ ppm) 分别对 ^{31}P NMR 和 ^{13}C NMR 的化学位移进行定标。

2 结果与讨论

2.1 ZPPMIDA 的 ^{31}P MAS NMR 表征

一般来说, α -ZrP 有晶态、半晶态和无定形 3 种存在状态, 其羟基在层面上形成间距为 0.53 nm、面

积为 0.24 nm² 的六边形, ^{31}P MAS NMR 谱在 -19.5 ppm 处为单一尖锐的吸收峰。而磷酸锆 $[\text{Zr}(\text{O}_3\text{PG})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{G}=\text{有机基团}]$ 被认为是 α -ZrP 晶面上的羟基完全被有机基团取代, 虽然其真实结构并非想象的那么简单。有机-无机杂化磷酸锆的结构更为复杂。从 ZPPMIDA ($x=0.66$) 中 HPO_4^{2-} 和 $[\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2]^{2-}$ 残基的 ^{31}P 化学位移有 20 ppm 差距的吸收峰 (图 1a), 可以推断不同有机磷酸和无机磷酸根有不同的化学环境, 且有机磷酸和无机磷酸根在层面的排列是非有序的, 否则其吸收峰应为窄的吸收峰。ZPPMIDA 中 HPO_4^{2-} 的 ^{31}P 化学位移为 $\delta=-8.0\sim-10.0$ ppm, 吸收峰呈两组宽峰, 反映了由于 $[\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2]^{2-}$ 的引入, 使得 HPO_4^{2-} 在层面上的排列呈非均匀性分布, 这种非均匀性分布也可由羧基的羰基 ($\delta=166.3\sim171.8$ ppm) 和亚甲基 ($\delta=52.3\sim60.8$ ppm) 的宽峰特性得到证明。 $[\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2]^{2-}$ 的 ^{31}P 化学位移为 $\delta=-29.1$ ppm (图 1a)。由于 ^{31}P 在自然界的丰度大、测定的灵敏度高和弛豫时间短的特性, 设定足够弛豫时间如 $D_1=5$ s, ZPPMIDA 中有机磷酸的含量即 x 值可以用 ^{31}P NMR 相应峰积分面积之比来定量分析。有趣的是, 虽然实验设计 x 值为 0.66、1.0、1.34 和 1.66, 但 ^{31}P MAS NMR 谱实验结果表明, 无机磷酸与有机磷酸的 ^{31}P 相应峰积分面积之比为固定值, 即 x 值在 0.64~0.66 之间。由此可以认为设计的 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{2-x}[\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2]_x$ ($x=0\sim 2$) 系列化合物只能制备得到 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{1.34}[\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2]_{0.66}$, 这是对已报道研究结果的重要补充^[10]。这归因于两个方面的原因, 一方面是平面上有机基团之间的排斥作用, 另一方面是羧酸基团 ($-\text{CO}_2\text{H}$) 氢键的形成。氢键的形成需要适当的空间距离, 若有机磷酸基团含量较大, 空间拥挤造成排斥作用增强, 不利

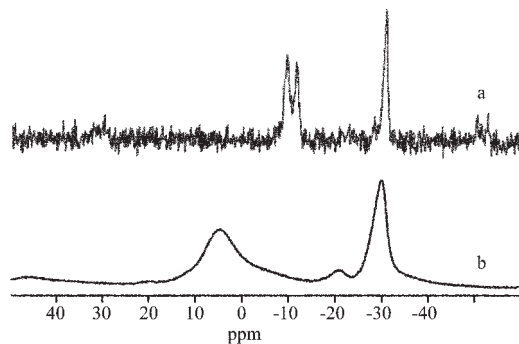


图 1 ZPPMIDA ($x=0.66$) (a) 及插入丁胺的 ZPPMIDA (b) 的 ^{31}P MAS NMR 谱

Fig.1 ^{31}P MAS NMR spectra of ZPPMIDA ($x=0.66$) (a) and n -butyl amine-intercalated ZPPMIDA (b)

于氢键的形成;若有机磷酸基团含量较小,羧基团的空间距离变远,也不利于氢键的形成。可能是在 $x=0.64\sim 0.66$ 之间时达到二者的统一,利于氢键的形成,从而使锆原子处于一个平面上,形成层间距为 $1.462\text{ nm}(2\theta=6.04^\circ)$ 的层状有机-无机杂化化合物 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{1.34}[\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2]_{0.66}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [ZPPMIDA ($x=0.66$)].

2.2 ZPPMIDA($x=0.66$)的热重分析

ZPPMIDA($x=0.66$)的 TG-DSC 分析表明(图 2),第一步失重在 $25\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$, 峰温 $156\text{ }^\circ\text{C}$, 失重率 5.21% , 归因于 ZPPMIDA 失去一分子结晶水(理论上失重 5.54%);第二步失重在 $180\sim 280\text{ }^\circ\text{C}$, 峰温 $215\text{ }^\circ\text{C}$, 失重率 15.96% , 为 ZPPMIDA 失去有机基团;第三步失重在 $280\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$, 失重率 16.23% , 包括残余有机基团的氧化、有机磷酸氧化为 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 以及 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 脱水生成 ZrP_2O_7 分子等。ZPPMIDA($x=0.66$)到生成 ZrP_2O_7 理论上应失重 31.42% , 实测值为 32.19% , 这说明 TG-DSC 分析有机磷酸含量与 ^{31}P MAS NMR 表征结果一致。

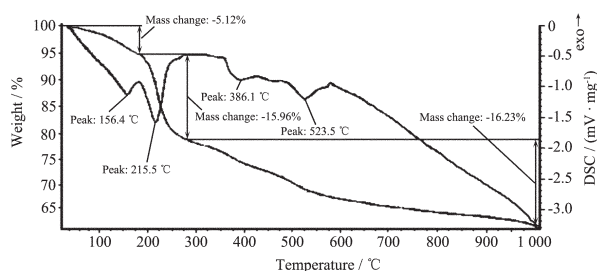


图 2 ZPPMIDA($x=0.66$)的 TG-DSC 图谱

Fig.2 TG-DSC spectra of ZPPMIDA ($x=0.66$)

2.3 ZPPMIDA($x=0.66$)插层化合物的

^{31}P MAS NMR 表征

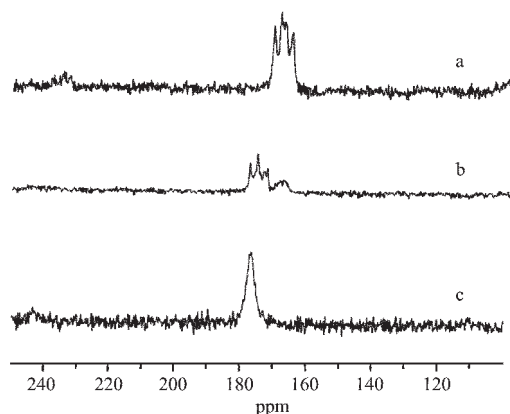
由于在锆原子所在的平面引入有机基团,有机基团对层间有支撑作用,使得有机-无机杂化磷酸锆的层间距增加。因此相对于 $\alpha\text{-ZrP}$ 而言, ZPPMIDA ($x=0.66$) 可提供更大的空间以利于胺的插入反应^[8]。当 ZPPMIDA($x=0.66$)插入正丁胺后,层面 HPO_4^{2-} 基团的 ^{31}P 化学位移 $\delta=-8.0\sim -10.0\text{ ppm}$ 消失,而在 $\delta=6.0\text{ ppm}$ 出现一个新的吸收峰(图 1b),这归因于层面 HPO_4^{2-} 的羟基与正丁胺发生反应,在层间生成 $^-\text{NH}_3\text{OPO}_3^{2-}$, 从而使得正丁胺得以插入层间。ZPPMIDA($x=0.66$)层间面上的 $[\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2]^{2-}$ 基团不仅可以在层间有支撑、扩大内腔的作用,同时它对正丁胺的插入也是有贡献的。由于 $-\text{CO}_2\text{H}$ 与正丁胺形成 $-\text{CO}_2\text{-NH}_3^+$, 使得正丁胺得以插入层间有机

羧酸部分,其 ^{31}P MAS NMR 的化学位移(-29.1 ppm)仅位移 0.5 ppm , 这可能是 $-\text{CO}_2\text{-NH}_3^+$ 与磷酸根层面有较远的距离,不如 $^-\text{NH}_3\text{OPO}_3^{2-}$ 的形成对磷谱的影响大。

2.4 ZPPMIDA($x=0.66$)插层化合物的

^{13}C CPMAS NMR 表征

羧酸插入胺可以从 $-\text{CO}_2\text{H}$ 羧基的 ^{13}C CPMAS NMR 变化更明显地证明正丁胺插入了层面羧基上(图 3b、c)。从图 3 知道,在正丁胺插入的不同时间取样的 ^{13}C CPMAS NMR 研究发现, ZPPMIDA($x=0.66$)层间面上羧基羰基的 ^{13}C 化学位移 $168.6\sim 170.8\text{ ppm}$ (图 3a),在插入反应进行 2 d 后,部分羧基羰基的 ^{13}C 化学位移至 $176.8\sim 178.2\text{ ppm}$ (图 3b)。当插入反应进行 5 d 后,羧基羰基在 $168.6\sim 170.8\text{ ppm}$ 的吸收峰完全消失,仅在 177.5 ppm 出现单一的吸收峰(图 3c)。这归因于层面羧基由于正丁胺的插入形成 $-\text{CO}_2\text{-NH}_3^+$ 所致。在相同时间取样的 ^{31}P MAS NMR 研究表明, $\alpha\text{-ZrP}$ 的正丁胺插入反应 5 d,在 -14.1 ppm 出现新的吸收峰,但未反应的 POH 残基在 -17.7 ppm 处 ($\alpha\text{-ZrP}$ 在 -19.5 ppm) 的吸收峰仍然未完全消失,说明 $\alpha\text{-ZrP}$ 酸活性点未中和完全, ^{31}P MAS NMR 定量分析表明约有 10% 未反应的酸活性点;当正丁胺插入 ZPPMIDA($x=0.66$)反应进行 2 d 后,层面 HPO_4^{2-} 基团的 ^{31}P 化学位移 $\delta=-8.0\sim -10.0\text{ ppm}$ 全部消失,而在 $\delta=6.0\text{ ppm}$ 出现一个新的吸收峰(图 1b),说明正丁胺插入 ZPPMIDA($x=0.66$)插入反应速度比 $\alpha\text{-ZrP}$ 快,且层面 HPO_4^{2-} 基团的胺插入反应比羧基插入正丁胺的反应速度快得多,可能是有机基团羧酸引入对层间的支撑作用,形成内腔而有利于胺插入层面内腔

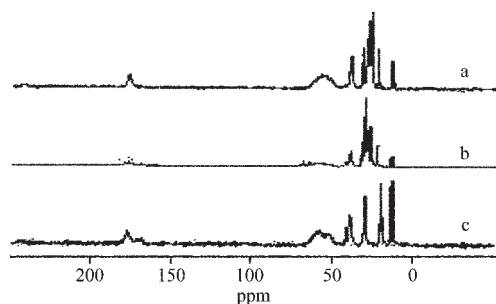


a: ZPPMIDA; b: 2 d; c: 5 d

图 3 ZPPMIDA ($x=0.66$)羧基的 ^{13}C CPMAS NMR 谱
Fig.3 ^{13}C CPMAS NMR spectra of carbonyl group in ZPPMIDA ($x=0.66$)

HPO₄²⁻基团。

用体积更大的正己胺和正辛胺插入 ZPPMIDA ($x=0.66$) 层间面,³¹P MAS NMR 研究表明,ZPPMIDA ($x=0.66$)与胺常温反应 5 d,所有的羧酸和磷酸酸活性点均能完全地插入胺。正丁胺、正己胺和正辛胺插入 ZPPMIDA($x=0.66$)层间面后,使层间距分别增加 0.847 nm、1.277 nm 和 1.967 nm。IR 分析数据表明,正丁胺的插入使羧酸的羰基和 HPO₄ 残基的特征吸收峰分别以 11 cm⁻¹ 和 7 cm⁻¹ 红移至 1 632 cm⁻¹ 和 1 037 cm⁻¹。



a: hexyl amine intercalated
b: octyl amine intercalated
c: butylamine intercalated

图 4 Zr(HPO₄)_{1.34}[O₃PCH₂N(CH₂CO₂H)₂]_{0.66}·H₂O 胺插层化合物的 ¹³C CPMAS NMR

Fig.4 ¹³C CPMAS NMR of the amine-intercalated Zr(HPO₄)_{1.34}[O₃PCH₂N(CH₂CO₂H)₂]_{0.66}·H₂O

¹³C CPMAS NMR 表征发现 ZPPMIDA($x=0.66$)的碳谱呈现宽的多峰现象,羧基的羰基碳在 166.6~171.4 ppm 呈宽的多重峰,亚甲基碳在 46.6~59.1

ppm 呈宽的多重峰(图 3),这归因于层间面有机和无机基团的排列缺乏有序性。而嵌入的胺由于相距层间面有机无机基团的不规则排列较远而显示窄的单峰(图 4)。

参考文献:

- [1] Clearfield A. *Inorganic Ion Exchange Materials*. Boca Raton and Florida: CRC Press, **1982**.1
- [2] Alberti G, Costantino U. *Intercalation Chemistry*. New York: Academic Press, Inc., **1982**.147
- [3] MacLachlan D J, Morgan K R. *J. Phys. Chem.*, **1992**,**96**:3458~3464
- [4] MacLachlan D J, Morgan K R. *J. Phys. Chem.*, **1990**,**94**:7656~7661
- [5] Clearfield A, Poojary D M, Grohol D. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **1995**,**56**:1383~1389
- [6] Karlsson M, Andersson C, Hjortkjaer J. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2001**,**166**:337~402
- [7] Xuebing M, Xiangkai F. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2004**, **208**:129~133
- [8] RAO Xiao-Ping(饶小平), FU Xiang-Kai(傅相锴), RAO Kai(饶凯). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. of Chinese Universities)*, **2004**,**25**:1209~1212
- [9] Alberti G, Torracca E. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1968**,**30**:317~318
- [10] MA Xue-Bing(马学兵), FU Xiang-Kai(傅相锴), LI Long-Qin(李龙芹), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**,**17**(1):124~127