

• 研究论文 •

长链烷胺及手性钛的螯合物 $\text{Ti}[(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{N}][\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]$ 在层状 V_2O_5 中的插层行为

郭宪吉^{a,b} 侯文华^{*,a} 陈静^c 许爱荣^b

(^a 南京大学化学化工学院介观化学教育部重点实验室 南京 210093)

(^b 郑州大学化学系 郑州 450052)

(^c 南京工业大学理学院应用化学系 南京 210009)

摘要 用一种简便快速方法合成了一系列长链有机胺插层 V_2O_5 化合物. 用粉末 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)、漫反射紫外-可见光谱(DR UV-VIS)等手段对插层产品的结构进行了表征. 除了正十六胺插层 V_2O_5 产品外, 其它长链烷胺插层 V_2O_5 产品的层间距 d_{001} 与长链烷胺碳数 n 之间具有良好的线性关系: $d_{001}=0.160n_C+0.731$ nm. 正十六胺与 V_2O_5 反应后生成两个插层相, 一个相的层间距 d_{001} 为 4.01 nm, 另一相的 d_{001} 为 3.20 nm. 此外, 研究了手性钛的螯合物 $\text{Ti}[(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{N}][\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]$ (记为 TEAIP) 在 V_2O_5 层间的插层行为, 得到相应的插层产品.

关键词 有机胺; 手性钛的螯合物; 插层; 层状 V_2O_5 ; 结构表征

Intercalation Behavior of Long-chain n -Alkylamine and Chiral $\text{Ti}[(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{N}][\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]$ in Layered V_2O_5

GUO, Xian-Ji^{a,b} HOU, Wen-Hua^{*,a} CHEN, Jing^c XU, Ai-Rong^b

(^a Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Nanjing University, Nanjing 210093)

(^b Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

(^c Department of Applied Chemistry, School of Science, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract A series of long-chain n -alkylamine-intercalated layered V_2O_5 materials were synthesized through a simple and quick route. X-ray diffraction (XRD), framework FT-IR and diffuse reflectance UV-visible spectroscopy (DR UV-Vis) were employed to investigate the structure of the obtained products. An excellent linear relationship between the basal interlayer distances of the n -alkylamine-intercalated V_2O_5 and the number of carbon atoms in the n -alkyl chain ($d_{001}=0.160n_C+0.731$ nm) with an exception for n -hexadecanamine was presented. n -Hexadecanamine-intercalated V_2O_5 was composed of two guest-intercalated layered phases, and the basal interlayer distances (d_{001}) of the two phases were 4.01 and 3.20 nm, respectively. The intercalation behavior of titanium(IV) (triethanolaminate)-isopropoxide (TEAIP) in layered V_2O_5 was also investigated, and the TEAIP intercalated layered V_2O_5 product was obtained.

Keywords organic amine; chiral titanium(IV) pentacoordinated complex; intercalation; layered V_2O_5 ; characterization of structure

* E-mail: whou@nju.edu.cn

Received January 5, 2006; revised March 3, 2006; accepted May 16, 2006.

国家自然科学基金(No. 29903005)和国家重大基础研究规划课题(No. 2003CB615804)资助项目.

长期以来, 钒氧化物由于其化学结构上的可变性以及优异的催化氧化性质和在电化学方面的巨大应用价值而受到人们的广泛关注. V_2O_5 是一种具有层状结构的氧化物, 其层板由四方锥 VO_5 通过共边和共角连接形成, 层板与层板之间的相互作用很弱. V_2O_5 这种特殊结构能够使许多客体物种嵌入到其层间, 形成插层产物. 早在上世纪 80 年代, 即有文献报道导电聚合物插层 V_2O_5 的合成^[1]. 近年来, 许多新的有机物插层 V_2O_5 化合物不断地被合成^[2~9]. 但我们注意到, 在大多数的插层合成中, 需先制备 V_2O_5 凝胶($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 其制备过程是相当繁琐和耗时的. 最近, Cheng 等^[4]采用一种简便方式将有机胺嵌入到 V_2O_5 层间. 不过, 在该项研究工作中, 他们仅选用了 3 个碳数较少的有机胺进行插层合成.

在本研究工作中, 我们利用 Cheng 的方法^[4]合成一系列具有不同碳数的长链脂肪胺插层 V_2O_5 化合物, 尝试将一种手性钛烷氧基化合物 $\text{Ti}[(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{N}][\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]$ (简记为 TEAIP) 插入到 V_2O_5 层间, 并对所得的各种插层产品的结构进行了表征.

1 实验部分

1.1 材料和试剂

五氧化二钒(V_2O_5) (A.R., 上海化学试剂总厂); 正丙胺(C.P., 上海化学试剂一厂); 正丁胺(C.P., 上海化学试剂公司); 正辛胺(99%, Aldrich); 正癸胺(C.P., 北京化工厂); 正十二胺(99%, 南京华康公司供应); 正十六胺(99%, Aldrich); 正十八胺(99%, Aldrich); $\text{Ti}[(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{N}][\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]$ (TEAIP) (80% 异丙醇溶液, Aldrich).

1.2 合成

有机胺(或 TEAIP)、蒸馏水和 V_2O_5 按 18:6:1 的配比(物质的量之比)准备. 将有机胺与蒸馏水在适当温度(正丙胺、正丁胺、正辛胺和正癸胺为室温, 正十二胺为 50 °C, 正十六胺和正十八胺为 65 °C, TEAIP 为 40 °C)下混合并搅拌 1 h 后, 加 V_2O_5 粉末, 继续搅拌. 发现在 0.5~1 h 内, 反应体系发生粘结. 放置 36 h 后, 用丙酮(对正十六胺和正十八胺插层产物, 先用石油醚洗; 对 TEAIP 插层产物, 先用异丙醇洗)充分洗涤, 最后在室温下风干.

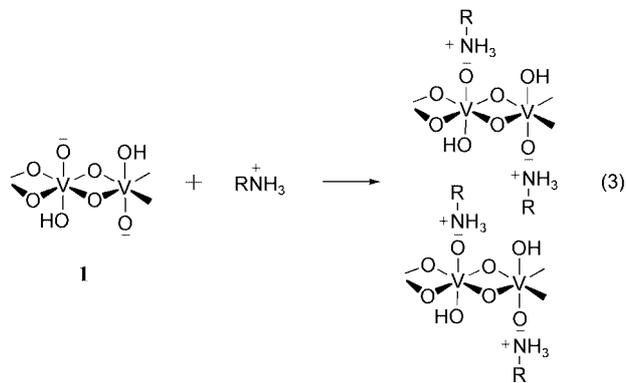
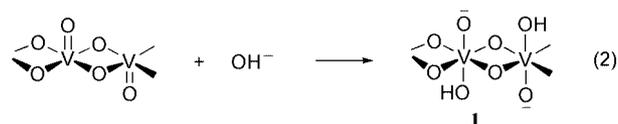
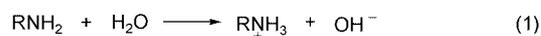
1.3 表征

样品的 X 射线衍射(XRD)表征在 ARL-X'TRA 型衍射仪上进行, Cu 靶, Ni 滤波片, $\text{K}\alpha$ 辐射. 傅利叶变换红外光谱(FT-IR)测定在 Nicolet NEXUS 870 型红外光谱仪上进行, 采用 KBr 压片法. 漫反射紫外-可见光谱(DR UV-VIS)测定在 Shimadizu UV-2401 PC 紫外-可见光谱

仪上进行. 测试时, 以光谱纯硫酸钡作参比物, 并将测试样品平铺于硫酸钡衬底上.

2 结果与讨论

V_2O_5 本身具有典型的层状结构, 但其层板不带电荷, 很难直接同有机胺或者其它柱化剂反应形成层柱材料, V_2O_5 需经修饰使其层板带负电而层间存在补偿阳离子后, 才能够与各种阳离子型客体物种发生交换反应并形成柱撑产物^[10]. 因此, 在制备客体插层 V_2O_5 材料时, 通常是先将 V_2O_5 制成凝胶, 然后经过一步或多步离子交换反应制得层柱 V_2O_5 . 然而, V_2O_5 凝胶制备过程非常繁琐. 如果将少量水与有机胺充分混合后, 加入 V_2O_5 粉末, 则可使 V_2O_5 层板修饰与胺的插入同步快速进行, 其反应历程^[4]见 Scheme 1.



图式 1 层状 V_2O_5 与长链烷胺进行反应的机理

Scheme 1 Mechanism of the reaction between V_2O_5 and n -alkylamine

图 1 给出的是具有不同链长的有机胺插层 V_2O_5 产物的 XRD 图. 可以看出, 随客体烷胺分子碳链的增长, 插层产物的层间距 d_{001} 增加, 且产物结晶度增高. 正丙胺和正丁胺插层的 V_2O_5 仅显示(001)衍射峰, 正辛胺、正癸胺、正十二胺插层的 V_2O_5 均显示 3 个(00 l)衍射峰; 正十八胺插层的 V_2O_5 则呈现出 5 个(00 l)衍射峰. 正十六胺插层产品的情况比较特殊. 正十六胺插层的 V_2O_5 显示两套(00 l)衍射峰. 表明正十六胺与 V_2O_5 反应后生成两个插层相, 一个相的层间距 d_{001} 为 4.01 nm, 另一相的 d_{001} 为 3.20 nm. 针对该现象, 我们进行了多次重复实验, 均获得相同结果, 由此排除了实验原料方面的

问题. 正十六胺这种特殊插层行为的原因目前尚不清楚. 此外, 在正十二胺插层 V_2O_5 的 XRD 图上观察到弱的 V_2O_5 晶相的衍射峰, 说明在插层过程中 V_2O_5 未能与有机胺反应完全. 我们将正十六胺插层 V_2O_5 排除在外, 将其余插层产物的层间距 d_{001} 对插层客体的碳数作图, 可见, d_{001} 与长链烷胺碳数 n 之间具有良好的线性关系 (Figure 2). 将该直线进行计算机拟合后, 得到 d_{001} 与碳数 n 之间的函数关系为: $d_{001} = 0.160n + 0.731$ nm, d_{001} 随碳数 n 增加的梯度为每碳原子 0.160 nm, 对于烷基碳链来说, 通常, 碳数每增加 1, 碳链长度增加 0.127 nm^[11]. 由此可以推测, 烷铵离子在 V_2O_5 层间呈倾斜的双层排列. 由 $\theta = \sin^{-1}[0.160/(2 \times 0.127)]$, 计算出层间烷铵离子与层板之间的夹角为 39°.

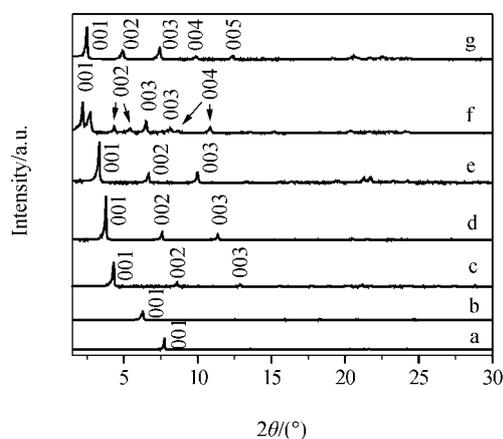


图 1 V_2O_5 分别与(a)正丙胺, (b)正丁胺, (c)正辛胺, (d)正癸胺, (e)正十二胺, (f)正十六胺和(g)正十八胺反应的插层产物的 XRD 图

Figure 1 XRD patterns of the intercalation products of V_2O_5 with (a) *n*-propyl-, (b) *n*-butyl-, (c) *n*-octyl-, (d) *n*-decyl-, (e) *n*-dodecyl-, (f) *n*-hexadecyl- and (g) *n*-octadecylamine

红外光谱实验可以进一步地证实 V_2O_5 层板电荷修饰和有机胺客体在层间的插入. 图 3 给出原料 V_2O_5 和 3 个典型有机胺(正辛胺、正癸胺和正十二胺)插层 V_2O_5 产物的红外光谱图. 原料 V_2O_5 在 1100~400 cm^{-1} 区间呈现 4 个吸收峰, 其中, 1020 cm^{-1} 处的峰对应于 $V=O$ 的特征振动吸收^[4]. 有机胺在 V_2O_5 层间插层后, 1020 cm^{-1} 处 $V=O$ 的振动吸收峰消失, 表明电中性的 V_2O_5 层板被 OH^- 修饰成带负电荷的 1^- [见 Scheme 1 反应式(2)]; 在 956 和 913 cm^{-1} 处出现了两个新的红外吸收峰, 可归属为 $V-O^-$ 和 $V-OH$ 的振动; 2962 cm^{-1} 处的吸收峰归于 CH_3 的伸缩振动, 2925 和 2850 cm^{-1} 处是 CH_2 的伸缩振动吸收峰, 1466 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 CH_2 的弯曲振动, 1510 cm^{-1} 附近的吸收峰归属为 NH_2 的弯曲振动. 3035 cm^{-1} 处的红外吸收峰源于 $-NH_3^+$ 的振动, 表明有机胺客体以离子形式存在于 V_2O_5 层间.

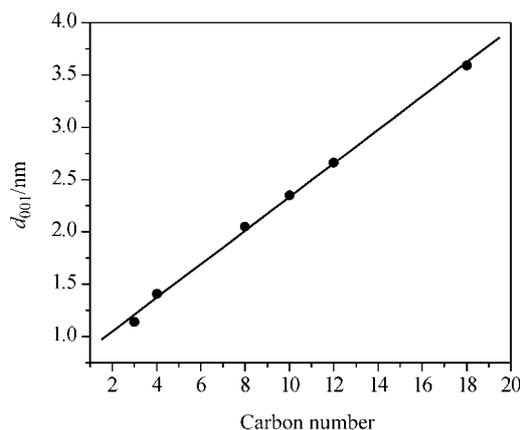


图 2 长链烷胺插层 V_2O_5 产物的层间距与烷基链碳原子数之间的关系

Figure 2 A plot of interlayer distance d_{001} against carbon numbers

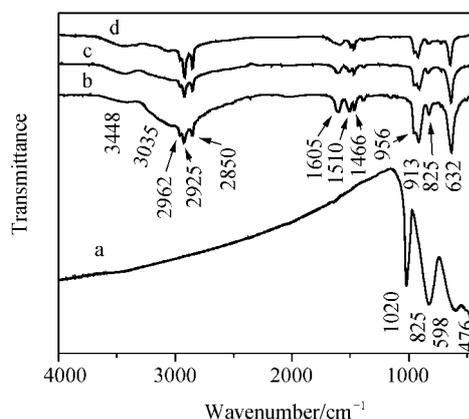


图 3 V_2O_5 (a)及 V_2O_5 分别与(b)正辛胺, (c)正癸胺和(d)正十二胺插层产物的 FT-IR 谱

Figure 3 FT-IR spectra of (a) V_2O_5 and the intercalation products of V_2O_5 with (b) *n*-octyl-, (c) *n*-decyl- and (d) *n*-dodecylamine, respectively

图 4 给出的是 V_2O_5 和 3 种有机胺(正辛胺、正癸胺和正十二胺)插层 V_2O_5 的漫反射紫外-可见光谱(DR UV-VIS)结果. 对于 V_2O_5 (Figure 4a)来说, 在 200~550 nm 区间呈现一宽的吸收带, 最大吸收峰位于 490 nm 处的吸收对应于 $V=O$ 的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[4], 最大吸收峰位于 238 和 340 nm 处的吸收对应于 O^{2-} 配体与金属离子 V^{5+} 间的低能电荷转移跃迁(LMCT)^[12]. 如图 4(b)所示, V_2O_5 与正辛胺反应后, 在 490 nm 附近对应于 $V=O$ 的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收带消失, 这与红外结果吻合, 也是有机胺插层 V_2O_5 的一个旁证. 正癸胺插层 V_2O_5 的 DR UV-VIS 谱(Figure 4c)与正辛胺插层 V_2O_5 相似, 但对于正十二胺插层 V_2O_5 (Figure 4d)来说, 在 400~500 nm 范围内还有弱的吸收带存在, 说明该插层产品中有少量的 V_2O_5 , 这与 XRD 结果相符合.

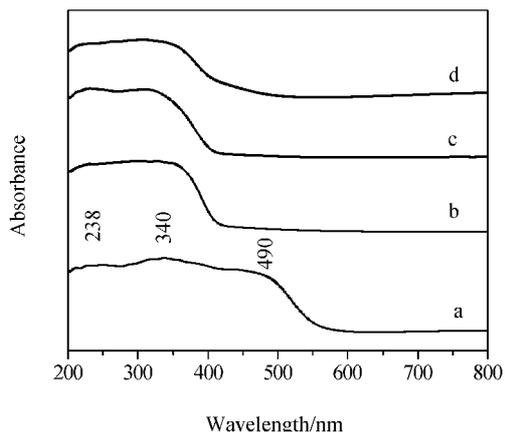


图 4 V_2O_5 (a)及 V_2O_5 与(b)正辛胺, (c)正癸胺和(d)正十二胺插层产物的漫反射 UV-VIS 谱

Figure 4 DR UV-VIS spectra of (a) V_2O_5 and the intercalation products of V_2O_5 with (b) *n*-octyl-, (c) *n*-decyl- and (d) *n*-dodecylamine, respectively

化学结构式为 $Ti[(OC_2H_3(R))_3N](OR')$ 的有机钛化合物是一类钛的五配位螯合物^[13]. 近年来, 这类有机钛化合物作为一种理想的钛源用于合成钛硅微孔分子筛和钛取代的中孔硅基分子筛(Ti-MCM-48 和 Ti-SBA-15)已有报道^[14,15]. 更为值得关注的是, 研究发现钛的五配位螯合物是优良的不对称氧化反应催化剂^[16~18], 而且在其它液相有机反应(如由环醚与二硫化碳反应生成环状三硫代碳酸酯)中也呈现良好的催化性能^[19]. 我们曾对 $Ti[(OC_2H_4)_3N][OCH(CH_3)_2]$ (TEAIP)在层状 HNb_3O_8 和 $HTiNbO_5$ 中的插层行为进行过报道^[20]. 在本研究工作中, 我们成功地将 TEAIP 插入到 V_2O_5 层间. 图 5 展示的是 TEAIP 插层 V_2O_5 的 XRD 结果, 产物的层间距 d_{001} 为 1.21 nm. 在 XRD 图上除 TEAIP 插层相的衍射峰外, 还观察到 V_2O_5 的特征衍射, 表明在插层过程中, TEAIP 与 V_2O_5 的反应不够彻底, 这一点也可从漫反射 UV-VIS 谱(Figure 6)上得到验证. 与长链有机胺插层 V_2O_5 的 XRD 结果(见 Figure 1)相比, TEAIP 插层 V_2O_5 的衍射峰强度很弱, 说明其结晶度很低. 我们推测其原因是, 客体 TEAIP 分子体积庞大且具有较强碱性, 当大量客体分子进入 V_2O_5 层间时, 可使层板发生一定程度的层离, 插层 V_2O_5 产品不易形成高度有序的层状结构, 有相当一部分 V_2O_5 层板可能呈散落状. TEAIP 这种作用与大体积且具有较强碱性的四丁基氢氧化铵(TBAOH)的作用^[21]是类似的. 图 7 是 TEAIP 插层 V_2O_5 的 IR 结果, 在 1080 和 1100 cm^{-1} 处的 IR 吸收峰归属为 $N-CH_2-CH_2-O-$ 的振动吸收, 在 1260 cm^{-1} 处的吸收带对应于 $C-N$ 的振动, 在 1365 和 1455 cm^{-1} 处的吸收带分别对应于 $-CH_3$ 和 $-CH_2$ 弯曲振动.

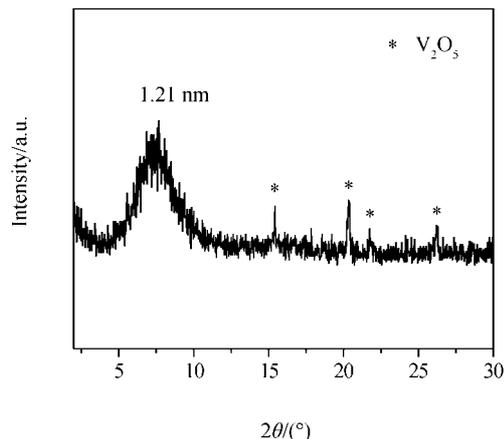


图 5 V_2O_5 与 TEAIP 插层反应产物的 XRD 图

Figure 5 XRD pattern of the intercalation product of V_2O_5 with TEAIP

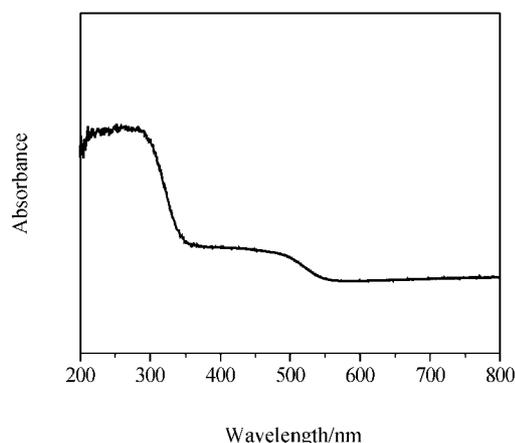


图 6 V_2O_5 与 TEAIP 插层反应产物的漫反射 UV-VIS 谱

Figure 6 DR UV-VIS spectrum of the intercalation product of V_2O_5 with TEAIP

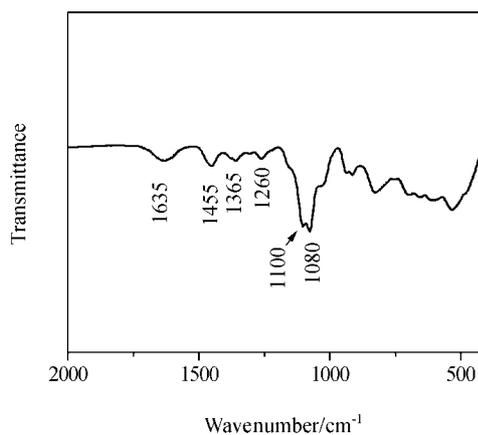


图 7 V_2O_5 与 TEAIP 插层反应产物的 FT-IR 谱

Figure 7 FT-IR spectrum of the intercalation product of V_2O_5 with TEAIP

3 结论

(1) 将 V_2O_5 加入到有机胺和少量水的混合体系中, 能使 V_2O_5 层板电荷修饰和有机胺插层过程同时进行. 采用这种快速简便方式, 合成出一系列具有规整层状结构的长链有机胺插层 V_2O_5 材料, 并成功地将手性钛的螯合物 $Ti[(OC_2H_4)_3N][OCH(CH_3)_2]$ 嵌入到 V_2O_5 层间形成插层产品.

(2) 除正十六胺外, 其它长链胺, 包括正丙胺、正丁胺、正辛胺、正癸胺、正十二胺和正十八胺等, 与 V_2O_5 反应后, 分别形成单一的插层相. 插层相的层间距 d_{001} 与胺碳数 n 之间呈现良好的线性关系: $d_{001} = 0.160n + 0.731$ nm.

(3) 正十六胺插层的 V_2O_5 显示两套(001)衍射峰, 表明正十六胺与 V_2O_5 反应后形成两个插层相, 一个相的层间距 d_{001} 为 4.01 nm, 另一相的 d_{001} 为 3.20 nm.

References

- Kanatzidis, M. G.; Wu, C.-G.; Marcy, H. O.; Kannewurf, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4139.
- Okuno, S.; Matsubayashi, C. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 459.
- Chirayil, T. G.; Boylan, E. A.; Mamak, M.; Zavalij, P. Y.; Whittingham, M. S. *Chem. Commun.* **1997**, 33.
- Cheng, S.; Hwang, H. D.; Maciel, G. E. *J. Mol. Struct.* **1998**, *470*, 135.
- Yatabe, T.; Nakano, M.; Matsubayashi, G. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 699.
- Chirayil, T.; Zavalij, P. Y.; Whittingham, M. S. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2629.
- Murugan, A. V.; Kale, B. B.; Kwon, C.-W.; Campet, G.; Vijayamohanan, K. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2470.
- Yamamoto, N.; Hiyoshi, N.; Okuhara, T. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3882.
- Trikalitis, P. N.; Petkov, V.; Kanatzidis, M. G. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3337.
- Khairy, M.; Tinet, D.; Damme, H. V. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 856.
- Yamanaka, S.; Kunii, K.; Xu, Z. L. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1931.
- Gharbi, N.; Sanchez, C.; Livage, J.; Lemerle, J.; Nejem, L.; Lefebvre, J. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2758.
- Kim, Y.; Jnaneshwara, G. K.; Verkade, J. G. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1437.
- Ban, T.; Kondoh, S.; Ohya, Y.; Takahashi, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 5745.
- Morey, M. S.; O'Brien, S.; Schwarz, S.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 898.
- Nugent, W. A.; Harlow, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6142.
- Furia, F. D.; Licini, G.; Modena, G.; Motterle, R. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5175.
- Bonchio, M.; Licini, G.; Modena, G.; Moro, S.; Bortolini, O.; Traldi, P.; Nugent, W. A. *Chem. Commun.* **1997**, 869.
- Motokucho, S.; Takeuchi, D.; Sanda, F.; Endo, T. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7149.
- Guo, X. J.; Hou, W. H.; Ding, W. P.; Fan, Y. N.; Yan, Q. J.; Chen, Y. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 946.
- Kooli, F.; Sasaki, T.; Rives, V.; Watanabe, M. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 497.

(A0601058 YANG, X.)