

含有机基团的磷铝分子筛的合成和表征

刘宪春 齐越 王公慰 刘秀梅 韩秀文 刘中民 包信和*

(催化基础国家重点实验室 中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

含有机基团骨架的多孔分子筛具有非常独特的性能。通过修饰可以方便地嫁接其它活性基团,锚接包括生物酶在内的催化活性组分。通过改变骨架有机基团的配位,有可能获得表面手性位,所以将可能成为有希望的手性分子筛。近年来,含有机基团的多孔分子筛的合成引起了广泛的兴趣。Maeda等成功地合成了一种含有机基团的多孔甲基磷酸铝(AlMePO)分子筛。本文在此基础上合成了具有规整结构的多孔甲基磷酸铝分子筛,并采用XRD和固体NMR对其结构和有机基团的特性进行了表征。本文报道合成晶化过程中的NMR研究结果。

样品合成参照文献⁽¹⁾步骤进行。将原料假勃姆石、和自行合成的甲基磷酸以及二氧环在水中搅拌,晶化温度 150°C 。在不同晶化时间取得的样品经过滤,水洗,烘干供表征。表征所用的NMR为BrukerDRX-400,配有CP/MAS探头。测定样品的 ^{13}C 、 ^{27}Al 、 ^{31}P 等核的NMR谱。

表征结果表明,合成的 $\text{AlMePO}-\beta$ 具有骨架磷铝结构,形成一个18员氧环组成的一维线型直孔道,孔道壁上有甲基存在。其中磷周围与三个铝原子通过氧原子配位,另外还直接连有一个甲基。图1为其结构示意图。

图2是晶化过程中不同时间样品的 ^{27}Al MAS NMR谱。当晶化进行到24小时,铝谱是一个宽峰,此时没有得到目的产品,而是形成了某种中间非孔的物种;晶化进行到32小时后,铝谱中在46ppm和-16.3ppm处出现两个窄峰,分别对应于 $\text{AlMePO}-\beta$ 中骨架四配位铝 Al_{Th} 和骨架六配位铝 Al_{Oh} (如

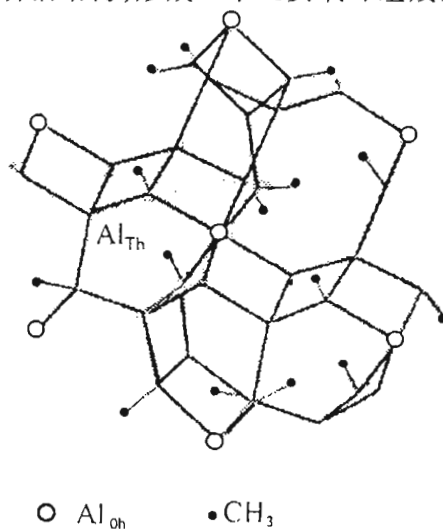


图1所示)。图1 $\text{AlMePO}-\beta$ 结构示意图

Al_{Oh} 通过氧原子与周围的六个磷原子配位。晶化进行到32小时,非骨架铝的宽峰仍占很大的比例,说明此时只是部分形成了 $\text{AlMePO}-\beta$ 。随着晶化的不断进行,骨架铝原子的共振峰逐渐增大,非骨架铝的宽峰逐渐减小。铝谱中还可观察到,骨架铝的共振峰都是比较窄

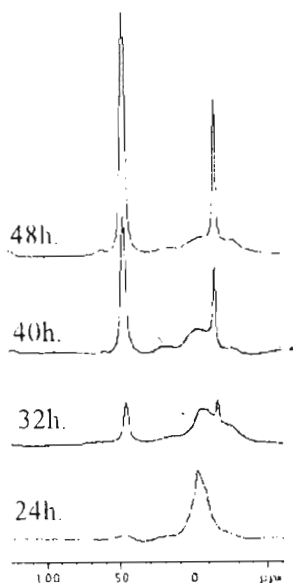


图 2 AlMePO- β 晶化过程的 ^{27}Al MAS NMR 谱

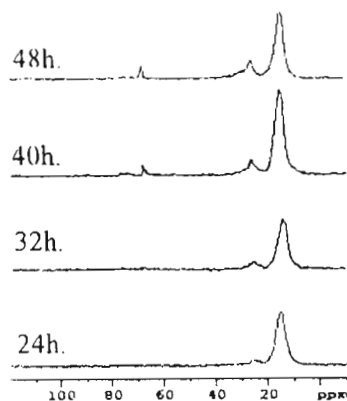


图 3 AlMePO- β 晶化过程的 ^{13}C CP/MAS NMR 谱

的峰,这表明了AlMePO- β 中铝原子的周围环境是比较对称的,它的四极相互作用较小,导致谱峰对称和窄化。同时我们也发现,样品中始终存在中非骨架铝的信号,它们形成了很宽的峰,这表明了,在形成AlMePO- β 的同时,也生成了某些其它的铝物种。图3是晶化过程中 ^{13}C CP/MAS NMR谱。从图中看到,14.4ppm处有一较宽的峰,它是一组甲基峰,由于碳原子连接于磷原子上,而磷原子又处于几种不同的状态下,表现出来的甲基峰很宽,实际上它是几个甲基峰重叠所致。67.5ppm处的窄峰是二氧六环的共振峰,孔道形成后二氧六环吸附在孔道中,它的出现表明孔道已经形成。

参考文献

1. Maeda, K. ; Kiyozumi, Y. ; Mizukami, F. J. Phys. Chem. B. 1997, 101, 4402.