

有机模板剂三维磷酸亚磷酸钒化合物 水热合成与结构表征*

邓 军¹, 付文升², 张洪升¹

(1. 大庆应用技术研究院, 大庆 163316 ; 2. 重庆师范大学 化学学院, 重庆 400047)

摘 要 :在中温水热条件下,一个以咪唑为模板剂的具有三维结构的磷酸亚磷酸钒化合物 $[V(H_2O)_6]_2[V_2(PO_3)(OH)]_2[HPO_3]_2 \cdot 2HIm \cdot H_2Im$ 被合成出来。单晶 X 射线衍射分析结果表明,化合物 1 属三方晶系,空间群 $P-3/c$, 晶胞参数为 $a = 1.35138(3) \text{ nm}$ $b = 1.35138(3) \text{ nm}$ $c = 1.80327(5) \text{ nm}$ $\beta = 120^\circ$, $V = 2.852(12) \text{ nm}^3$, $Z = 2$ 。化合物是通过钒原子连接无机的磷钒氧层构成的三维结构,质子化的咪唑分子位于无机层间的孔道之中。

关键词 :磷酸亚磷酸钒;水热合成;单晶衍射;有机模板剂

中图分类号 :O614

文献标识码 :A

文章编号 :1672-6693(2007)01-0059-03

Hydrothermal Synthesis and Characterization of Organically Templated Vanadium Phosphite with Three-dimensional Structure

DENG Jun¹, FU Wen-sheng², ZHANG Hong-sheng¹

(1. Daqing Institute of Applied Science & Technology, Daqing 163316 ;

2. College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

Abstract :An organically templated vanadium phosphate phosphite $[V(H_2O)_6]_2[V_2(PO_3)(OH)]_2[HPO_3]_2 \cdot 2HIm \cdot H_2Im$ 1 is synthesized under mild hydrothermal system and characterized by single crystal X-ray diffraction. Compound 1 crystallizes in hexagonal system, space group $P-3/c$ with cell parameters $a = 1.35138(3) \text{ nm}$ $b = 1.35138(3) \text{ nm}$ $c = 1.80327(5) \text{ nm}$ $\beta = 120^\circ$, $V = 2.852(12) \text{ nm}^3$ and $Z = 2$. The inorganic layers are linked by vanadium and form three-dimensional structure. Organic template molecules located the channel which between the inorganic layers through hydrogen bonding.

Key words :Vanadium phosphate phosphite ;Hydrothermal Synthesis ;single crystal X-ray diffraction ;Organically templated.

近十多年来,多种无机空旷骨架化合物被合成并广泛应用于选择性催化、吸附和离子交换等领域^[1-3]。在这些化合物中,由钒氧构筑的无机有机微孔材料引起化学家们的极大兴趣,这不仅是由于钒氧化物在催化反应、无机离子交换等方面的性质,还因为这类化合物具有结构复杂多变、磁性性质形式多样等特点。从第一个以有机胺为模板的磷钒氧化物 $(CH_3)_2NH_2[K_4[V_{10}O_{10}(H_2O)_2(OH)_4 \cdot (PO_4)_7] \cdot 4H_2O]^{4-}$ (具有无机双螺旋结构)的合成开始,有近几十种结构的磷钒氧化物被报道^[5-7]。

在相关的研究中,注意力大多集中在有机配体的变化,很少有注意到阴离子部分的变化,目前的研究大都使用磷酸根^[8-10]。亚磷酸根 $[HPO_3]^{2-}$ 可以看作是假四面体构型,它具有同磷酸根相似的磷氧阴离子结构,但其配位能力和配位位置多方面的差异导致了结构新颖空旷骨架化合物的形成。在 1995 年, Zubieta 等人首次报道了以哌嗪分子为模板剂的两个亚磷酸钒化合物 $[HN(Me)CH_2CH_2]_2[N(Me)H] \cdot [(VO)_2(OH)_2(HPO_3)_4]$ 和 $[H_2N(CH_2CH_2)_2NH_2] \cdot [(VO)_3(HPO_3)_3(H_2O)_2]$ 的合成^[11]。在 2002 年,

* 收稿日期 2006-02-14 修回日期 2006-10-23

资助项目 :重庆市自然科学基金(No. CSTC2005BB4203)

作者简介 :邓军(1974-)男,大庆人,工程师,硕士研究生,研究方向为无机合成。

冯守华研究小组报道了 $(VO)_4(4,4'-bpy)_2(HPO_3)_4$ 化合物的合成^[12]。本文在这些文献报导研究的基础上,以咪唑为模板剂,合成出一个具有三维结构的磷酸亚磷酸钒化合物 $V(H_2O)_6V_2[PO_3(OH)]_{12} \cdot [HPO_3]_2 \cdot 2HIm \cdot H_2Im$, 并对其结构进行了表征。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

五氧化二钒(A. R. 级, 辽宁省医药经贸公司试剂厂), 亚磷酸(A. R. 级, 中国医药集团上海化学试剂公司), 咪唑(Aldrich 公司), 水为二次水; Siemens SMART CCD 衍射仪, Perkin-Elmer 2400 型元素分析仪, Perkin-Elmer Optima 3300 DV ICP 分析仪, MPMS-XL 的超导量子干涉仪。

1.2 化合物的制备

化合 $V(H_2O)_6V_2[PO_3(OH)]_{12}[HPO_3]_2 \cdot 2HIm \cdot H_2Im$ 是在中温水热条件下合成的。先称取 0.182 g V_2O_5 , 10.41 g H_3PO_3 , 1.00 g 咪唑依次加入到 2 mL 的蒸馏水中, $pH \approx 3.8$, 反应原料的化学计量比 $V_2O_5 : H_3PO_3 : \text{咪唑} : H_2O = 1 : 5 : 1.4 : 111$, 混合并搅拌均匀后装入带有聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中, 填充度为 15%, 入 160 °C 的烘箱内, 在自生压力作用下, 加热晶化 5 d, 室温冷却后得到浅绿色透明晶体。经去离子水洗涤, 室温干燥后得到深绿色晶体, 产率为 72% (基于钒的量)。

1.3 晶体结构测定

选取尺寸为 0.12 mm × 0.08 mm × 0.08 mm 的晶体。在 Siemens SMART CCD 1K 衍射仪收取 X 射线衍射数据, 用石墨单色器单色化的 $Mo K\alpha$ ($\lambda = 0.071073$ nm) 射线, 热力学温度为 (298 ± 2) K, 在 $15.87^\circ \leq \theta \leq 26.37^\circ$ 范围内以 ω 扫描方式收集衍射数据。

2 结果与讨论

ICP 组成分析表明, 该化合物中 P 和 V 的质量分数分别为 20.15% 和 21.05%, CHN 元素分析实测值 (C 5.31%, H 2.06%, N 4.31%) 与计算值 (V 20.04%, P 21.32%, C 5.31%, H 2.17%, N 4.13%) 相近。

化合物 $V(H_2O)_6V_2[PO_3(OH)]_{12}[HPO_3]_2 \cdot 2HIm \cdot H_2Im$ 属三方晶系, 空间群 $P-3/c$, 数据还原和结构解析工作分别使用 SAINT-5.0 和 SHELXTL-97 程序完成。利用直接法确定金属原子位置, 然后

用差值函数法和最小二乘法^[13] 求出全部非氢原子坐标, 最后理论加氢, 用最小二乘法对结构进行修正, 并作经验吸收校正。全矩阵最小二乘法修正至 $R_1 = 0.0527$, $wR_2 = 0.1112$ 。化合物 1 的非对称结构基元如图 1 所示, 其中含有 19 个非氢原子, 16 个骨架分子 (3 个 V 原子, 3 个 P 原子, 10 个氧原子), 3 个客体分子 (2 个 C 原子, 1 个 N 原子)。在该化合物的非对称单元中含有 3 个结晶学上独立的 P 原子和 V 原子。3 个 V 原子都是六配位的, 都以八面体形式存在。在 $V(1)O_5H_2O$ 八面体中, $V(1)$ 原子除通过 5 个桥氧 (O_2, O_3, O_4, O_5, O_6) 与 5 个相邻的 P 原子相连外, 还与一个水分子 $-OH_2$ 相连, 平均键长为 $2.021(3)$ Å。而 O-V-O 键角在 $86.03(14) \sim 178.47(15)^\circ$ 范围内, $V(2)O_6$ 的 6 个 V-O 键键长相等, 为 $2.003(3)$ Å, O-V-O 键角在 $86.63(17) \sim 177.02(19)^\circ$ 范围内。 $V(3)O_6$ 的 6 个 V-O 键键长也相等, 均为 $2.014(3)$ Å, 键角 $86.63(17) \sim 180.00(13)^\circ$ 之间。经过键态计算表明, 结构中的 3 个钒原子均为 3 价钒, 而其 V-O 键长及 O-V-O 键角也与其它报道的 3 价钒化合物中的键长及键角相符合。在 3 个非等价的 V 原子中, $V(2)$ 原子和 $V(3)$ 原子分别通过 6 个桥氧原子与 6 个 P 原子相连。 $V(1)$ 原子除通过 5 个桥氧与 5 个相邻的 P 原子相连外, 还与一个水分子 $-OH_2$ 相连。在 3 个非等价的 P 原子中, 有 2 个 P 原子 ($P1, P2$) 是以磷酸根的形式 $[PO_4]$ 四面体的构型存在, 而 $P3$ 原子则是以亚磷酸根的形式假四面体的构型存在。

化合物 1 是由钒氧多面体和亚磷酸假四面体共顶点相互连接构成的一个三维结构, 如图 2 所示。在 P-V-O 构成的无机层中间, $V(2)O_6$ 八面体分别与来自上下两个无机层上的 $P(1)O_4$ 四面体通过共用氧原子方式将这些无机层相互连接生成三维网状结构, 质子化的有机模板剂位于无机层间的孔道之中, 通过氢键与骨架作用。图 3a 为化合物 1 的 P-V-O 层结构示意图, 该层是由一个 $V(3)O_6$ 八面体分别与相邻的 6 个 $P(1)O_4$ 四面体连接, 形成了类似车轮形状的次级结构基元 (图 3b), 这些车轮形状的结构基元通过共用氧原子的连接方式形成了无限的二维层状结构。每 4 个“车轮”围成的中心存在一个以 $P(3)$ 为中心的假四面体结构的亚磷酸根。图 4 是化合物 1 的变温磁化率曲线, 测试热力学温度从 300 K 到 400 K。随温度降低, 化合物 1 的摩尔磁

化率 X_m 值不断升高,表明此化合物存在顺磁性。该化合物的摩尔磁化率符合居里-外斯定律[$X_m = C_m / (T - \theta)$],居里常数 $C = 0.9977 \text{ emu} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\theta = -10.44 \text{ K}$ 。将磁化率数据应用于 $\mu_{\text{eff}} =$

$2.828(X_m T)^{1/2}$ 得出室温下每个 V^{3+} 产生的磁矩 $\mu_{\text{eff}} = 2.81 \mu_B$,略低于 V^{3+} 的理论磁矩($\mu_{\text{eff}} = 2.83$)。对化合物 1 的磁性研究表明化合物中 V 原子皆以 V^{3+} 形式存在。

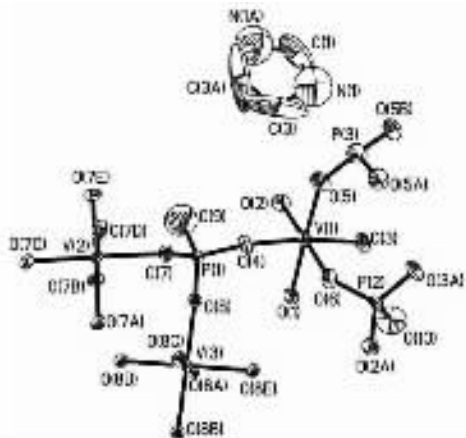


图 1 化合物 1 的非对称结构单元示意图

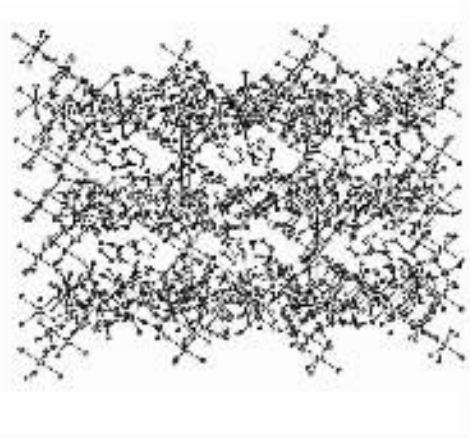
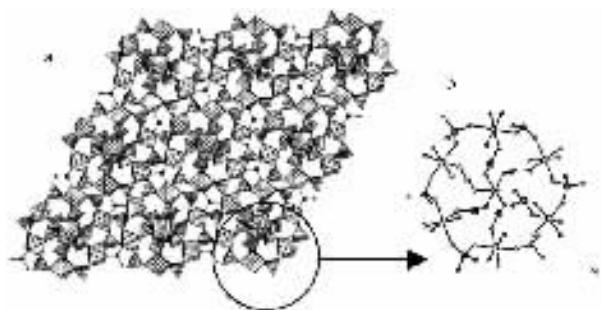


图 2 化合物 1 在 [100] 方向上的三维结构图



a p-v-o 层的结构示意图 b p-v-o 层的次级结构单元

图 3 结构图

研究结果表明,亚磷酸基团的引入对合成具有一定孔道的结构新颖的金属钒微孔化合物提供了一个全新的思想和手段,为进一步研究无机有机微孔材料结构多样性以及它们在吸附、分离、催化、光学等方面的应用提供了可行性方案。

参考文献:

[1] Raptis R G , Georgakaki I P , Hockless D C R. A Fe-III/oxo Cubane Contained in an Octanuclear Complex of T Symmetry That is Stable Over Five Oxidation States [J]. Angew Chem Int Ed ,1999 , 38(11) : 1751-1755.
 [2] 杨勇,冯琳.有机钽取代的 Keggin 型硅钨杂多化合物的合成、表征及其生物活性研究 [J]. 重庆师范大学学报 (自然科学版) 2006 23(1) ,1-3.
 [3] RIOU D ,Férey G. Intercalated Vanadyl Vanadates : Syntheses , Crystal Structures , and Magnetic Properties. Inorg Chem [J] ,1995 34(26) 6520-6523.
 [4] SOGHOMONIAN V ,CHEN Q ,HAUSHALTER R C. An In-

图 4 化合物 1 的变温磁化率曲线图

organic Ddouble Helix Hydrothermal Synthesis , Structure , and Magnetism of Chiral [(CH₃)₂NH₂]₄ [V₁₀ O₁₀ (H₂O)₂ (OH)₄ (PO₄)₇] · 4H₂O [J]. Science , 1993 , 259(5101) :1596-1599.
 [5] ZHANG Y P ,CLEARFIELD A ,HAUSHALTER R C. Hydrothermal Synthesis and Crystal-structure of an Organically Templated Open-framework Vanadium Phosphate (H₃NCH₂CH₂NH₃)₄ [V-III (H₂O)₂ (V (IV) O)₆ (OH)₂ (HPO₄)₃ (PO₄)₅]Center-dot 3H₂O [J]. Chem Mater ,1995 7(11) : 1221-1225.
 [6] HUANG C H ,HUANG L H ,LII K H. Synthesis and Structure of (4 4'-H₂bpy) [V-2(HPO₄)₂ (4 4'-bpy)₂] , a Novel Two-dimensional Network Compound [J]. Inorg Chem , 2001 40 (11) 2625-2627.
 [7] SOGHOMONIAN V ,HAUSHALTER R C ,ZUBIETA J ,et al. H₂N (CH₂CH₂)₂NH₂ [(VO)₄ (H₂O)₄ (HPO₄)₂ (PO₄)₂] :an Organically Templated Vanadium Phosphate with One Dimensional { -V-O = V-O- } Chains [J]. Inorg (下转 90 页)

(上接 61 页)

- Chem, 1996, 35(10) 2826-2830.
- [8] Roca M, Marcos M D, Amoros P, et al. Synthetic Strategies to Obtain V-P-O Open Frameworks Containing Organic Species as Structural Directing Agents Crystal Structure of the V(IV)-Fe(III) Bimetallic Phosphate $[H_3N(CH_2)_2NH_3]_2 [H_3N(CH_2)_2NH_2] [Fe-III(H_2O)_2((VO)_2O-IV)_8(OH)_4(HPO_4)_4(PO_4)_4]$ Center Dot $4H_2O$ [J]. Inorg Chem, 1996, 35(19) :5613-5621.
- [9] KHAN M I, MEYER L M, HAUSHALTER R C, et al. Giant Voids in The Hydrothermally Synthesized Microporous Square Pyramidal Tetrahedral Framework Vanadium Phosphates $[HN(CH_2CH_2)_3NH]K \cdot 1.35 [V_5O_9(PO_4)_2]$ Center dot xH_2O and $Cs \cdot 3 [V_5O_9(PO_4)_2]$ Center Dot xH_2O [J]. Chem Mater, 1996, 8(1) :43-53.
- [10] HARRISON W T A, HSU K, JACOBSON A J. Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of $(VO)_2(PO_4)_2 \cdot H_2PO_4$ -center-dot- $N_2C_2H_{10}$, a New 3-dimensional, Organically Templated Mixed-valence Vanadium Phosphate Related to the $2VO_4$ Center-dot- H_2SO_4 Structure [J]. Chem Mater, 1995, 7(11) :2004-2006.
- [11] BONAVIA G, DEBORD J, HAUSHALTER R C, et al. Hydrothermal Synthesis and Characterization of 2- and 3-dimensional Solids of the Oxovanadium(IV)-Phosphite System- the Structures of $[HN(ME)(CH_2CH_2)_2N(ME)H] [(VO)_4(OH)_2(HPO_3)_4]$ $[H_2N(CH_2CH_2)_2NH_2] [(VO)_3(HPO_3)(H_2O)_2]$ and $[VO(HPO_3)(H_2O)]$ [J]. Chem Mater, 1995, 7(11) :1995-1998.
- [12] SHI Z, LI G, FENG S A. Vanadium(IV) Phosphite with a Pillared Layered Structure: Hydrothermal Synthesis and Characterization of $(VO)_4(4A'-bPY)_2(HPO_3)_4$ [J]. Inorg Chem, 2003, 42(7) :2357-2361.
- [13] 何绍奎, 杨向东, 李德华. 离子晶体和金属晶体的 Born-Mayer 势参数研究 [J]. 四川师范大学学报(自然科学版) 2003, 26(1) :65-66.

(责任编辑 欧红叶)