

一维 $\text{AlP}_2\text{O}_8^{3-}$ 磷酸铝链结构转变的研究

丁 红 王开学 于吉红* 王 超 徐如人

(吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130023)

研究了 $\text{Al}(i\text{-PrO})_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-en-EG}$ 体系中, 两种具有 $\text{AlP}_2\text{O}_8^{3-}$ 计量比的一维链 AIPO-CSC 和 AIPO-ESC 之间的结构转变, 并对转变过程进行了粉末 X 射线衍射和组成分析。额外加入的酸或碱是两种链相互转变的推动力。由 Al_2P_2 四元环共顶点连接而成的 AIPO-CSC 链作为结构基元, 与过渡金属离子 Ni^{2+} 可以自组装成三维开放骨架 $\text{NiAlP}_2\text{O}_8 \cdot \text{C}_2\text{N}_2\text{H}_9$ (NiAPO-1)。本工作提供了一种由低维结构定向构筑三维骨架结构的有效途径。

关键词: 磷酸铝 结构转变 定向合成 开放骨架
分类号: O611.4 O614.3*1

微孔化合物的定向合成一直是人们追求的目标, 而定向合成目标的实现关键在于对微孔化合物的晶化过程及形成机制的了解。由于人们对微孔化合物晶化机理尚缺乏清楚的认识, 从而为这类化合物的定向合成带来了很大的困难。磷酸铝化合物表现出结构和组成的多样性。水热和溶剂热技术的应用, 使得一大批具有一维链状、二维层状和三维开放骨架的磷酸铝化合物被合成出来^[1], 它们具有多样的计量比, 如 1: 1^[2, 3]、1: 2^[4]、2: 3^[5]、3: 4^[6, 7]、4: 5^[8]、5: 6^[9]、11: 12^[10]、12: 13^[11]和 13: 18^[12], 这对人们深入了解微孔化合物的晶化机制提供了大量的信息。在磷酸铝化合物中, 存在着两种最简单的一维链状结构: 一种是由 Al_2P_2 四元环共顶点连接而成的 $\text{AlP}_2\text{O}_8^{3-}$ 链^[13], 我们命名为 AIPO-CSC 链 (Corner-Sharing Chain); 另一种是由 Al_2P_2 四元环共边连接而成的 $\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}^{2-}$ 链^[14], 我们命名为 AIPO-ESC 链 (Edge-Sharing Chain)。Ozin 等人^[15]假设了一种磷酸铝化合物的形成机制, 认为这种由四元环共顶点连接而成的一维磷酸铝 AIPO-CSC 是一种结构母链, 通过少数 Al-O-P 键的断开、旋转及一些新的 Al-O-P 链的生成, 一维链就可以转变成其它的一维链, 继而形成二维层和三维的开放骨架。在这里, 我们以两种一维的磷酸铝链为研究对象, 考察了两种链之间的相互转变; 并以它们为结构基元与过渡金属离子

自组装成三维开放骨架 NiAPO-1^[16]。这一工作说明低维磷酸铝化合物可以作为结构基元来构建三维化合物, 这为微孔化合物的定向设计与合成开辟了一条新的途径。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

本实验所用试剂均为分析纯。

X-射线粉末衍射用德国 Siemens D5005 型 X-射线衍射仪。Cu K α ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$), 管电压 40kV, 管电流 40mA。扫速 $0.5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。组成分析在 Perkin-Elmer 3300DV ICP 分析仪上进行。有机元素分析在 Perkin-Elmer 2400 Series II CHNS/O 元素分析仪上测定。

1.2 实验方法

AIPO-CSC 和 AIPO-ESC 都是在 $\text{Al}(i\text{-PrO})_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-en-EG}$ 体系中合成的。其起始凝胶组成分别为 1.0 $\text{Al}(i\text{-PrO})_3$: 5.0 H_3PO_4 : 6.0 en: 82.4 EG 和 1.0 $\text{Al}(i\text{-PrO})_3$: 5.0 H_3PO_4 : 4.0 en: 82.4 EG。一般的步骤是, 首先将 0.40g 经仔细研磨的异丙醇铝加入到 9.0mL 乙二醇中, 搅拌一段时间后加入一定量的乙二醇胺, 然后缓慢滴加磷酸 (85wt%), 最后把所得到的凝胶转移到反应釜中, 在 180°C 下静置晶化 3 ~ 5d。

两种一维链间的转变: 首先制备 AIPO-ESC 和

收稿日期: 2002-09-18。收修改稿日期: 2002-10-22。

* 通讯联系人。E-mail: jihong@mail.jlu.edu.cn

第一作者: 丁 红, 女, 41 岁, 高级工程师; 研究方向: 无机微孔化合物的合成与表征。

AlPO-CSC, 不经过过滤分离直接向其反应体系中分别加入一定量额外的碱或酸, 然后放回到 180°C 烘箱中再反应 10d 左右, 体系中的 AlPO-ESC 链和 AlPO-CSC 链就可以发生相互转变。

一维链到三维结构的自组装: 首先制备一维磷酸铝链 AlPO-CSC, 然后向反应体系中加入过渡金属离子 Ni^{2+} , 再继续反应 10d 左右, 就可以自组装成三维结构。

2 结果与讨论

2.1 一维链间的转变

AlPO-ESC 链的结构如图 1 所示。它是由 AlO_4 和 PO_4 四面体通过氧原子连接而成的一维 $[AlP_2O_8H]^{2-}$ 多聚阴离子, 其中 PO_4 四面体上的部分氧原子是端基氧原子。其结构也可以看作是由 Al_2P_2 四元环共边而成的一种 zigzag 梯形链。结构中有一种从链上向两侧伸出的端基 PO_4H 四面体, 它具有 3 个端基氧原子。AlPO-CSC 链的结构(图 2)是由 AlO_4 和 PO_4 四面体连接而成共顶点 Al_2P_2 四元环。AlPO-ESC 和 AlPO-CSC 结构中 $P=O$ 和 $P-OH$ 端基的存在暗示着这两种一维链具有进一步缩聚的能力, 我们的实验表明, 这两种链在适当的条件下可以相互转变。

将 AlPO-ESC 链转变成 AlPO-CSC 链需要向体系中加入一定量的乙二胺, 我们认为乙二胺在这里主要起调节体系酸碱度的作用, 因为其他有机碱或无机碱的加入也可以促使链转变的发生。我们尝试过的有机或无机碱有三乙胺、四甲基氢氧化铵、氨水和 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠水溶液等。将 AlPO-CSC 链转变成 AlPO-ESC 链则需要向体系中加入一定量的

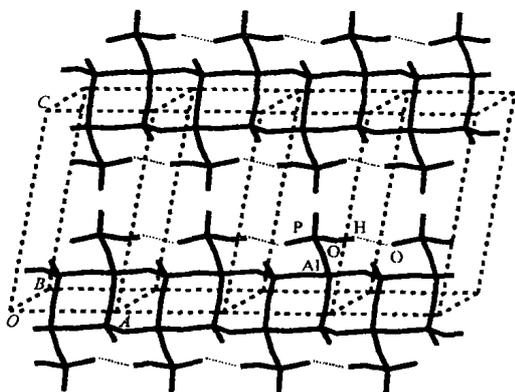


图 1 一维磷酸铝 AlPO-ESC 的链状结构

Fig. 1 Chain structure of AlPO-ESC

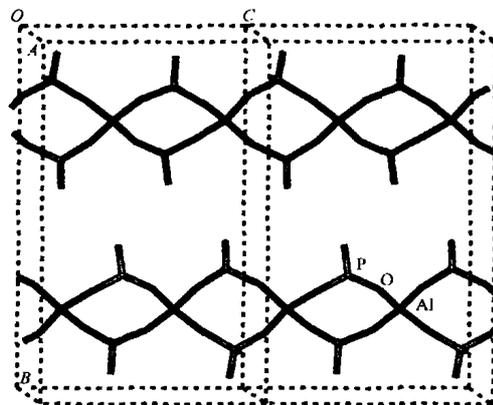


图 2 一维磷酸铝 AlPO-CSC 的链状结构

Fig. 2 Chain structure of AlPO-CSC

酸如磷酸、草酸、乙酸和盐酸等, 它们的主要作用是增大体系的酸度。

我们进一步考察了 AlPO-ESC 到 AlPO-CSC 的转变过程, 用粉末 XRD 研究了体系中的物相随时间的变化。从图 3 可以发现, 转变反应进行了 1d 以后, XRD 谱图上在 $10^\circ \sim 13^\circ$ 之间出现了两个峰。这是 AlPO-CSC 的特征峰, 说明了 AlPO-CSC 链的生成。

对离心分离得到的液相和固相样品进行了 Al 和 P 含量分析。图 4 是液相中的 Al 的浓度随着加入乙二胺后反应时间的变化曲线, 从图中可以看出在

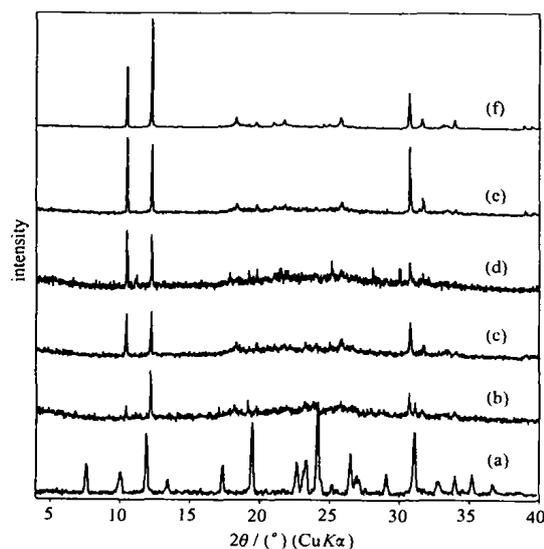


图 3 AlPO-ESC 到 AlPO-CSC 转变过程的粉末 XRD 研究 (a) AlPO-ESC 和反应了 (b) 1d, (c) 3d, (d) 5d, (e) 7d, (f) 9d 的样品

Fig. 3 Powder XRD patterns of (a) AlPO-ESC and samples heated for (b) 1d, (c) 3d, (d) 5d, (e) 7d and (f) 9d after the addition of extra en

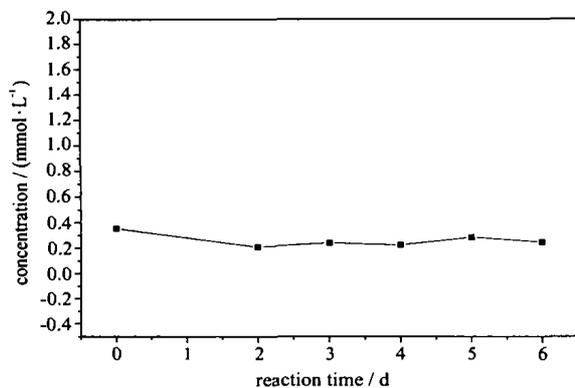


图 4 AIPO-ESC 到 AIPO-CSC 转变过程液相中 Al 的浓度随时间的变化曲线

Fig. 4 Change of Al concentration in the solution with heating time during the phase transformation from AIPO-ESC to AIPO-CSC

AIPO-ESC 到 AIPO-CSC 的转变过程中, 液相中 Al 的浓度非常低 ($0.21 \sim 0.35 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 而且浓度变化不大, 说明 AIPO-CSC 链的生成可能不是 AIPO-CSC 链首先分解成可溶性的 Al 进入液相, 然后再从液相中结晶出来, 而可能是经历了一种固相-固相的转变过程。分离得到的固相中 Al 和 P 的百分含量的变化也不大。图 5 是 Al/P 比随着反应时间的变化曲线, Al/P 比总是在 1:2 处变化, 变化曲线近似为一条直线, 这与 AIPO-ESC 和 AIPO-CSC 中的 $\text{Al}/\text{P} = 1/2$ 相吻合。

2.2 一维链到三维结构的自组装

引入过渡金属离子 Ni^{2+} , 我们成功地把一维磷酸铝链 AIPO-CSC 自组装成三维开放骨架 NiAPO-1。从图 6 可以看到加入 Ni^{2+} 以前体系中是

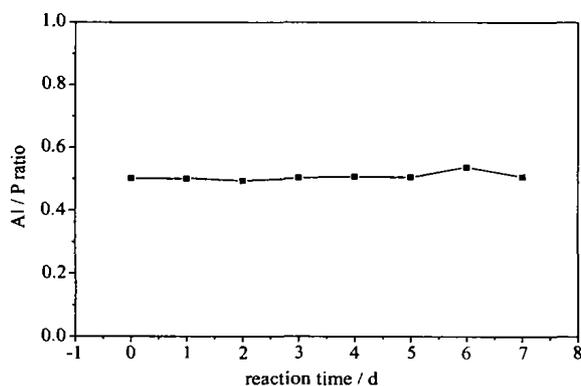


图 5 AIPO-ESC 到 AIPO-CSC 转变过程固相中 Al/P 比随时间的变化曲线

Fig. 5 Change of Al/P ratio in the solid phase during the phase transformation from AIPO-ESC to AIPO-CSC

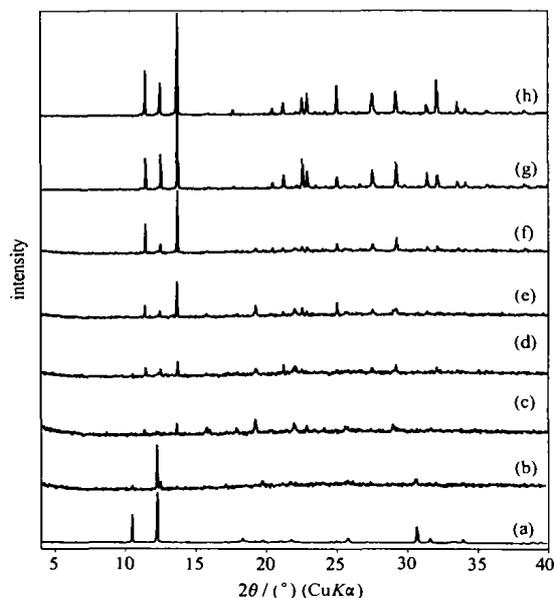


图 6 自组装过程的粉末 XRD 研究 (a) AIPO-CSC, 和反应了 (b) 1d, (c) 2d, (d) 3d, (e) 5d, (f) 7d, (g) 9d, (h) 10d 的样品

Fig. 6 XRD study on the assembly process (a) as-synthesized AIPO-CSC and the samples reacted for (b) 1d, (c) 2d, (d) 3d, (e) 5d, (f) 7d, (g) 9d, (h) 10d after the addition of Ni^{2+} cations

结晶度很高的 AIPO-CSC 相 (图 6a); 加 Ni^{2+} 离子反应 1d 后, AIPO-CSC 相的特征峰仍存在, 而 NiAPO-1 的特征峰没有出现, 说明体系中的物相仍然是 AIPO-CSC; 反应了 2d 后, 在 $2\theta = 11^\circ \sim 15^\circ$ 之间出现了三个小峰 (图 6c), 这是 NiAPO-1 的特征峰。这些小峰的出现, 说明体系中已经开始生成 NiAPO-1 相; 随着反应的进行, 体系中的 NiAPO-1 越来越多, 结晶度越来越高; 反应了 7d 以后, 体系中是纯的 NiAPO-1 相。

图 7 给出了 NiAPO-1 的结构图, 在该结构中, 可以看到完整的四元环共顶点连接的一维链 AIPO-CSC, 一维链上的所有的端基氧原子与 Ni^{2+} 配位, 形成 Ni-O 键。一维 AIPO-CSC 链与 -Ni-O-Ni- 链交叉形成具有八元环窗口的三维骨架结构。这一工作说明一维 $\text{AlP}_2\text{O}_8^{3-}$ 链是可以作为基本结构单元进一步组装成三维骨架结构。

3 结 论

通过加入额外的酸或碱, 实现了两种一维链 AIPO-CSC 和 AIPO-ESC 之间的结构转变。这对揭示

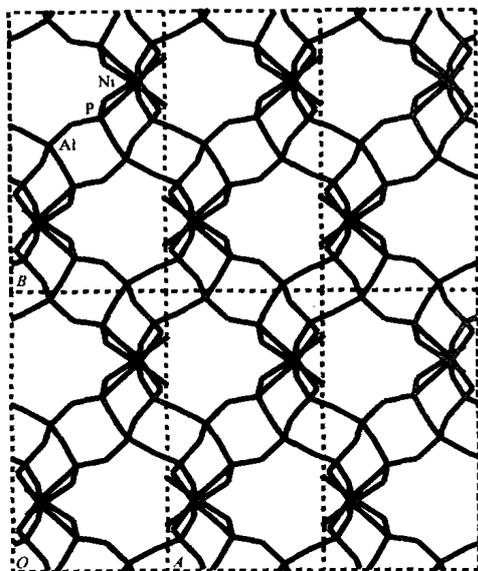


图 7 NiAPO-1 的三维骨架结构图

Fig. 7 View of the three-dimensional open-framework of NiAPO-1

微孔磷酸铝化合物的形成机制将有很大的帮助。AlPO-CSC 链作为结构基元, 与过渡金属离子 Ni^{2+} 可以自组装成三维开放骨架 NiAPO-1。以低维的结构作为构筑单元来构筑三维骨架结构, 为微孔化合物的定向设计和合成提供一条有效的途径。

参 考 文 献

- [1] Yu J., Xu R., Li J. *Solid State Sci.*, **2000**, **2**, 181.
 [2] Wilson S. T., Lok B. M., Messina C. A., Cannan T. R., Flanigen E. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, **104**, 1146.

- [3] Wang K., Yu J., Miao P., Song Y., Li J., Shi Z., Xu R. *J. Chem. Mater.*, **2001**, **11**, 1898.
 [4] Jones R. H., Thomas J. M., Xu R., Huo Q., Xu Y., Cheetham A. K., Bieber D. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1170.
 [5] Yu J., Sugiyama K., Togashi N., Hiraga K., Terasaki O., Qiu S., Xu R. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**, 3636.
 [6] Jones R. H., Thomas J. M., Xu R., Huo Q., Cheetham A. K., Powell A. V. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1266.
 [7] Yu J., Li J., Sugiyama K., Togashi N., Terasaki O., Hiraga K., Zhou B., Qiu S., Xu R. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**, 1727.
 [8] Yu J., Sugiyama K., Zheng S., Qiu S., Chen J., Xu R., Sakamoto Y., Terasaki O., Hiraga K., Light M., Hursthouse M. B., Thomas J. M. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**, 1208.
 [9] Huo Q., Xu R., Li S., Ma Z., Thomas J. M., Jones R. H., Chippindale A. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 875.
 [10] Wang K., Yu J., Shi Z., Miao P., Yan W., Xu R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 1809.
 [11] Yan W., Yu J., Xu R., Zhu G., Xiao F., Han Y., Sugiyama K., Terasaki O. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**, 2517.
 [12] Feng P., Bu X., Stucky G. D. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**, 2.
 [13] Gao Q., Chen J., Li S., Xu R., Thomas J. M., Light M., Hursthouse M. B. *J. Solid State Chem.*, **1996**, **127**, 145.
 [14] Williams I. D., Yu J., Gao Q., Chen J., Xu R. *Chem. Commun.*, **1997**, 1273.
 [15] Oliver S., Kuperman A., Ozin G. A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, **37**, 46.
 [16] Wei B., Yu J., Shi Z., Qiu S., Yan W., Terasaki O. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**, 2065.

Studies on the Structural Transformation of One-Dimensional Aluminophosphate Chains

DING Hong WANG Kai-Xue YU Ji-Hong* Wang Chao XU Ru-Ren

(State Key Lab of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

In the $Al(i\text{-PrO})_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-en-EG}$ system, two one-dimensional (1D) aluminophosphate chains AlPO-ESC and AlPO-CSC can transform to each other upon addition of some extra amount of en or H_3PO_4 to the reaction mixture. The transformation process has been studied by XRD and compositional analyses. Introducing Ni^{2+} cations, the 1D AlPO-CSC chain which acts as BU can be successfully assembled to 3D open-framework $NiAlP_2O_8 \cdot C_2N_2H_9$ (NiAPO-1) by connecting the terminal phosphonyl oxygens with Ni^{2+} species.

Keywords: aluminophosphates structural transformation rational synthesis open-framework