。 研究简报 《

无机 - 有机杂化钼磷酸盐化合物

(NH₃CH₂CH₂NH₃)₂Mo₅O₁₅(HPO₄)₂的合成与表征

李 敏* 王振岭

(河南周口师范学院化学系,周口 466000)

关键词:	钼磷酸盐	水热合成	网络结构	表征
分类号:	0613.62			

0 引 言

钼磷酸盐由于具有丰富的晶体结构特点和 化学特性使得这种材料在催化、离子交换剂和 材料科学等领域有着更加广阔的应用前景^[1-3]。制 备化学家已采用高温和水热的方法合成了一 维聚体、二维层状和三维具有敞开结构的钼磷 酸盐化合物^[3-8]。尽管钼磷酸盐化合物结构复杂以 及合成条件的不可裁剪性,但我们试图通过调节化 学操作来调控产物的结构和性能。最近,当利用水 热技术制备这类材料时,通过调节开始材料及合成 条件得到了一种新的单晶化合物(NH₃CH₂CH₂NH₃)₂ Mo₅O₁₅(HPO₄)₂,新的无水化合物的结构是由聚阴离 子[Mo₅O₁₅(HPO₄)₂]⁴⁻和乙二胺分子通过复杂的氢 键网络连接而成。本文报道该化合物的合成、晶体 结构以及 X- 射线衍射和热分析结果。

1 实验部分

1.1 标题化合物的合成

分别将 H₂M₀O₄、H₃BO₃、H₃PO₄(85%)、NH₂CH₂ CH₂NH₂、HCOOH 和 H₂O 以物质的量之比 1: 3: 3: 3: 2. 5: 20 混合后物放入厚壁玻璃管内,液态氮中冷 冻,在真空状态下密封,在 110℃下 3d 可得到无色 透明的棱状晶体。冷至室温,开管取出晶体,产物抽 滤,用去离子水和乙醚洗涤后,室温干燥,相对于 Mo 产率为 12%。

1.2 晶体结构的测定

选取大小为 0.35×0.13×0.15mm³ 的晶体用 于 X-射线单晶结构的测定。衍射数据在 Rigaku Mercury-CCD 衍射仪上收集, $\lambda_{M_0,K_{\alpha}} = 0.071073$ nm, 石墨单色器,以ω扫描最大角55°,收集衍射点9375 个, 选取 $I > 2\sigma(I)$ 的 2684 个可观察点进行结构修 正,全部衍射点强度数据进行了 Lp 因子吸收校正。 用直接法解出非氢原子坐标、对于氢原子采用各 向同性热参数,非氢原子采用各向异性热参数,通 过 218 个参数用全距阵最小二乘法对各原子的坐标 参数和热参数进行修正和结构优化、数据最终修正 $\mathbf{\mathfrak{T}} R_1 = 0.018, \ wR_2 = 0.054(R_1 = \sum ||F_0| - |F_c||)$ $\sum |F_{o}|, wR_{2} = \left[\sum w(F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2}\right) / \sum w(F_{o}^{2})^{2}\right]^{1/2},$ GOF = 0.98, Δρ = 390 ~ - 520e · nm⁻³。解析的结果 如下:化学式(NH₃CH₂CH₂NH₃)₂Mo₅O₁₅(HPO₄)₂, 单斜 晶系,空间群 C2/c, a = 1.7633(2) nm, b = 1.00122(11) nm, c = 1.37624(13) nm, $\beta = 96.974(5)^{\circ}$, V =2. 4117(5) nm³, Z = 4, $D_c = 2.853 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo} K\alpha)$ = 2.766mm⁻¹, F(000) = 1992, 计算采用 SHELXTL 程序完成。

CCDC: 206321.

1.3 红外光谱、热分析和原位 X- 衍射粉末分析

红外光谱采用 KBr 压片, 范围在 400~4000 cm⁻¹ Nicolet NEXUS-670 FTIR 光谱仪测定。IR 分析 结果(cm⁻¹): 3447(w), 3017(s), 2007(w), 1596(m), 1497(s), 1458(w), 1327(w), 1104(s), 1061(w),

收稿日期: 2003-03-10。收修改稿日期: 2003-05-15。

^{*} 通讯联系人。E-mail: limin@ zktc. edu. cn

第一作者:李 敏, 女, 45 岁, 副教授; 研究方向: 无机材料合成及应用研究。

1013(w), 939(s), 907(m), 811(m), 686(s), 553(m), 463(m).

DT/TGA 热分析使用样品重 9.5356mg、升温速 率为 3℃ · min⁻¹、测定温度范围 25~800℃、在 TGA/SDTA851e 热分析仪上完成。原位 X- 衍射粉 末分析测温范围 25~900°C, 5° $\leq 2\theta \leq 70^\circ$, 步速 1s, 步经 0. 01°, 在德国 Bruker 公司 X- 射线粉末衍射 仪测定。

结果与讨论 2

2.1 题目化合物的晶体结构

题目化合物的主要键长、键角及氢键长列于表 1. 化合物的不对称结构单元和单胞结构见图 1 和图 2。其结构是由 Mo 原子八面体通过公共边或公共角 形成的五员环和两个质子化 PO4 基团所形成的阴离 子[Mo₅O₁₅(HPO₄)₂]⁴⁻与乙二胺阳离子通过氢键连 接而成, 聚阴离子 $[Mo_5O_{15}(HPO_4)_2]^{4-}$ 处于晶体的二 重轴上。价键求和计算 Mo 原子为 Mo^{VI}, 即 $\sum s \int Mo$ (1)] = 5.99, $\sum s[Mo(2)] = 5.99 \ \pi \sum s[Mo(3)] =$ 5.96^[9],所有的 Mo 原子形成变形的八面体几何特 征, Mo(1)-O, Mo(2)-O 和 Mo(3)-O 键的平均键长分 别为 0. 1981nm、 0. 1973nm 和 0. 2003nm, PO4 基团通 过三桥氧 O(2) 和 O(4) 与钼五员环连接, 两个 PO₄ 基团分别位于环平面上下两侧,P-O 键的平均键长 为 0. 1539nm, 每一个聚阴离子 [MosO15(HPO4)2]⁴⁻被 乙二胺阳离子所包围、通过氢键的相互作用形成三



图 1 标题化合物的不对称结构单元

Fig. 1 Asymmetric unit of the title compound





Fig. 2 A unit cell of the title compound

Table 1 Main Bond Lengths(nm), Bond Angles(°) and Hydrogen Bonds(nm)							
Mo(1)-O(1)	0.1926(2)	Mo(1)-O(2)	0.2308(2)	O(2)-Mo(1)-O(8)	88.79(7)		
Mo(1)-O(1A)	0.1926(2)	$M_0(1) - O(2A)$	0.2308(2)	$O(1)-M_0(1)-O(8)$	102.79(8)		
$M_0(1) - O(8)$	0.1709(2)	Mo(1)-O(8A)	0.1709(2)	$O(1)-M_0(2)-O(3)$	150.95(7)		
$M_0(2) - O(2)$	0.2309(2)	$M_0(2)-O(1)$	0.1946(2)	$O(4)-M_0(2)-O(3)$	73.52(6)		
Mo(2)-O(4)	0.2240(2)	$M_0(2) - O(3)$	0.1914(2)	O(2)-Mo(2)-O(9)	88.18(7)		
$M_0(2) - O(10)$	0.1729(2)	$M_0(2) - O(9)$	0.1699(2)	$O(3)-M_0(3)-O(4)$	69.71(6)		
$M_0(3) - O(4)$	0.2391(2)	$M_0(3) - O(3)$	0.1933(2)	$O(4)-M_0(3)-O(5)$	82.63(7)		
Mo(3)-O(11)	0.1697(2)	$M_0(3) - O(5)$	0.18850(10)	O(3)-Mo(3)-O(11)	100.70(8)		
P(1)-O(4)	0.1543(2)	$M_0(3) - O(12)$	0.1719(2)	O(4)-Mo(3)-O(12)	84.64(7)		
P(1)-O(7)	0.1518(2)	$M_0(3) - O(7)$	0.2393(6)	O(4)-P(1)-O(6)	109.47(11)		
P(1)-O(2)	0.1531(3)	P(1)-O(6)	0.1565(2)	O(6)-P(1)-O(7)	111.40(11)		
N(1)H(2)-O(10)	0.2903(3)	O(6)-H(1)-O(7)	0.2622(3)	O(4)-P(1)-O(7)	108.27(9)		
N(2)H(9)O(8)	2.8314(3)	N(2)H(9)O(11)	0.2955(3)	N(1)H(4)O(12)	0.2862(3)		
N(1)H(3)O(3)	0.2968(3)	N(2)H(10)O(10)	0.3002(3)	N(1)H(3)O(7)	0.2920(3)		
N(2)H(10)O(11)	0.2955(3)						

表1 主要键长、键角和氢键

维网络结构。

2.2 标题化合物热性质研究

热重差热分析表明化合物失重为两阶段过程。 第一阶段到 250℃失重 10.8%,归属为乙二胺分解; 在 250~500℃温度范围内失重 5%归属为乙二胺分 解留下的质子与骨架上的氧原子结合形成羟基在此 温度范围内失去,实验结果和理论计算值基本一



图 3 X-射线粉末衍射分析

Fig. 3 X-ray powder diffraction pattern analysis

致。化合物粉末 X- 射线分析如图 3 所示。由于在 250~500℃温程中乙二胺分解和羟基失去,化合物 结晶丢去伴随结构塌陷, XRD 表现为无定型。从图 3 可见,在 500℃化合物开始重结晶形成新的相,相的 组成可能为 MosP₂O₂₀,随着温度的进一步升高在大 约 650℃以上,新相崩溃。两阶段热失重和 X 射线分 析表明该化合物随着温度的变化所发生的相变化。



- [1] Cheetham A. K., Férey G., Loiseau T. Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38, 3269.
- [2] Haushalter R. C., Mundi L. A. Chem. Mater., 1992, 4, 31.
- [3] Chen Q., Hill C. L. Inorg. Chem., 1996, 35, 2403.
- [4] Linda A. M., Haushalter R. C. J. Am. Chem. Soc., 1992, 113, 6340.
- [5] Linda A. M., Strohmaier K. G., Haushalter R. C. Inorg. Chem., 1991, 30, 154.
- [6] Linda A. M., Haushalter R. C. Inorg. Chem., 1993, 32, 1579.
- [7] Zhou Y. S., Zhang L. J., You X. Z., Natarajan S. Int. J. Inorg. Mater., 2001, 3, 373.
- [8] Xu L., Sun Y. Q., Wang E. B., Shen E. H., Liu Z. Q., Hu
 C. W., Xing Y., Lin Y. H., Jia H. Q. Inorg. Chem. Commu., 1998, 1, 382.
- [9] Brown I. D., Altermatt D. Acta Cryst., 1985, B41, 244.

Synthesis and Characterization of Inorganic-organic Hybrid Molybdophosphate Compound: (NH₃CH₂CH₂NH₃)₂Mo₅O₁₅(HPO₄)₂

LI Min* WANG Zhen-Ling

(Department of Chemistry, Zhoukou Teachers College, Henan Province, Zhoukou 466000)

A new molybdophosphate, $(NH_3CH_2CH_2NH_3)_2Mo_5O_{15}(HPO_4)_2$ has been synthesized under hydrothermal conditions and structurally characterized by single crystal X-ray diffractions. The compound crystallizes in the monoclinic, space group C2/c, a = 1.7633(2) nm, b = 1.00122(11) nm, c = 1.37624(13) nm, $\beta = 96.974(5)^\circ$, V = 2.4117(5) nm³, Z = 4, $D_c = 2.853g \cdot cm^{-3}$, $\mu(MoK\alpha) = 2.766mm^{-1}$, F(000) = 1992. The structure contains the isolated polyanions of $[Mo_5O_{15}(HPO_4)_2]^{4-}$ units around which the portonated ethylenediamine ions are positioned. By hydrogen bond interactions the polyanions are interconnected to form a three-dimensional network. Other characterizations by powder XRD, IR and thermal analysis are also described. CCDC: 206321.

Keywords: molybdophosphate hydrothermal synthesis network structure characterization