

多孔金属有机膦酸化合物的制备

曹登科 王 颖 郑丽敏*

(配位化学国家重点实验室, 南京大学化学化工学院, 南京 210093)

本文概述了制备多孔金属有机膦酸化合物的三种途径, 即直接反应法, 引入第二配体法和引入模板剂的方法, 并对多孔金属无机膦酸材料的潜在用途作了简单介绍。

关键词: 金属 有机膦酸 多孔 制备
分类号: O613.62

0 引言

近10多年来, 金属有机膦酸化合物由于其在结构上与相应的无机磷酸盐具有相似性, 因而可作为潜在的吸附与离子交换材料、选择性催化剂和传感器等^[1-6], 从而引起了人们极大的兴趣。与传统无机材料如硅铝氧化物相比, 金属有机膦酸化合物具有三个显著的特点: 第一, 金属有机膦酸化合物的制备条件温和, 通常在水溶液中进行, 反应温度较低, 而传统无机材料所采用的固相反应法往往需要很高的温度。第二, 许多金属有机膦酸化合物的结构可以预测, 从而有可能为某种目的(如离子交换、催化、光能转换等)实现对目标化合物的定向合成。第三, 通过对有机基团的修饰, 金属有机膦酸化合物可能具有一些传统无机材料所没有的功能, 如手性识别的功能等。因此, 金属有机膦酸化合物是极具潜力的有机-无机杂合型材料。

要得到多孔的金属有机膦酸化合物, 至少可以采取下列三种途径: (1) 直接反应法: 即通过金属离子与有机单膦酸或二膦酸的直接反应, 得到具有孔道结构的有机单膦酸或二膦酸化合物。(2) 引入第二配体: 即通过在无机层中引入体积较小的第二无机配体如 PO_4^{3-} 、 HPO_3^{2-} , 或在骨架中引入第二有机配体, 合成混配型多孔有机二膦酸化合物。(3) 引入

模板剂: 即通过模板试剂引导生成多孔的有机单膦酸或二膦酸化合物。尽管已经报道的许多金属有机膦酸化合物是通过第一种途径即金属离子与有机膦酸的直接反应制备的, 但往往形成层状或柱层状化合物, 得到的多孔化合物极少^[3]。第二种途径主要集中在四价金属锆的多孔有机膦酸化合物的合成, Clearfield 和 Alberti 研究组在这方面开展了很多探索性研究工作, 引入的第二配体是与有机膦酸具有相似配位性质的阴离子 PO_4^{3-} 、 HPO_3^{2-} 和 $\text{CH}_3\text{PO}_3^{2-}$ 等^[6,7]。此外, 有机模板试剂虽然在传统无机分子筛和多孔磷酸盐的合成中起了非常重要的作用^[8,9], 但模板试剂对有机膦酸化合物结构的影响作用, 特别是对形成多孔有机膦酸化合物的作用至今报道相对很少。本文将对合成多孔金属有机膦酸化合物的几种途径作一简要介绍, 包括本课题组在这一领域取得的一些有意义的成果。

1 直接反应法制备多孔金属有机膦酸化合物

通过直接反应制备的金属有机单膦酸(RPO_3H_2)或二膦酸($\text{H}_2\text{O}_3\text{PRPO}_3\text{H}_2$)化合物通常具有层状或柱层状结构, 由金属离子与膦氧原子组成稳定的无机层, 有机基团处于层与层之间, 通过改变有机基团的大小, 可以调节无机层间的距离。

收稿日期: 2003-06-18。收修改稿日期: 2003-09-18。

国家自然科学基金(No. 20131020, No. 29901003), 江苏省自然科学基金(No. BK2002078)和教育部跨世纪优秀人才培养基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lmzheng@netra.nju.edu.cn

第一作者: 曹登科, 男, 30岁, 博士研究生; 研究方向: 固体配位化学。

直接反应得到的多孔金属有机单膦酸化合物报道极少, 它们都是甲基膦酸化合物包括 $\beta\text{-Cu}(\text{CH}_3\text{PO}_3)^{[10]}$, $\alpha\text{-Al}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}^{[11]}$ 和 $\beta\text{-Al}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^{[12]}$ 。 $\beta\text{-Cu}(\text{CH}_3\text{PO}_3)$ 由 $\alpha\text{-Cu}(\text{CH}_3\text{PO}_3)$ 在 180 °C 水热反应 15 d 得到, 其中每个铜离子具有四方锥的配位构型, 铜与铜之间通过膦氧原子联结起来形成一维孔道结构, CH_3 基团处于孔壁上。 $\alpha\text{-Al}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\beta\text{-Al}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 则由 pseudoboehmite 与甲基膦酸反应 48 h 得到, 反应温度为 220 °C 时得到 α -相, 反应温度为 160 °C 时得到 β -相。 $\beta\text{-Al}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的骨架结构中包含八面体和四面体配位的铝离子, 每个 AlO_6 八面体与 6 个 CPO_3 四面体共享顶点, 而每个 CPO_3 四面体还与 3 个 AlO_4 四面体共享顶点, 结果形成含 18 元环的孔道结构, 孔道直径约为 0.58 nm, 能够吸附 2, 2- 二甲基丙烷分子。 $\alpha\text{-Al}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 也具有一维 18 元环孔道结构, 但其孔道形状为三角形, 边长约为 0.7 nm, 该化合物也能吸附 2, 2- 二甲基丙烷分子(图 1)。

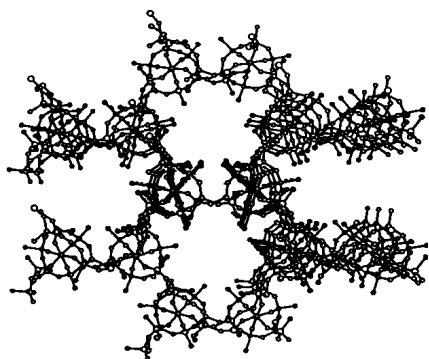


图 1 $\alpha\text{-Al}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沿 c -轴方向的结构
Fig. 1 Structure of $\alpha\text{-Al}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ viewed down the c -axis

以有机二膦酸 ($\text{H}_2\text{O}_3\text{PRPO}_3\text{H}_2$) 为配体, 直接反应得到的金属有机膦酸化合物一般具有柱层状结构, 当 R 基团很小时, 则可能形成其它的结构类型包括多孔结构。如化合物 $\text{Ti}_3\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^{[13]}$ 由 TiO_2 , $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$, HF 和 H_2O 以物质的量之比 1:0.5:1:500 混合, 190 °C 水热反应 4 d 制得, 其结构包含由 3 个 TiO_6 八面体共顶联结的三核单元, 三核单元之间通过 CPO_3 四面体构成三维孔道结构, 晶格水分子处于孔道之中。其它具有孔道结构的甲基二膦酸化合物还有 $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)^{[14]}$,

$\text{Co}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}^{[15]}$ 和 $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}^{[16]}$ 等。值得一提的是, 当有机二膦酸为 2, 2'-diethoxy-1, 1'-binaphthalene-6, 6'-bisphosphonic acid (L-H₄) 时, 该手性配体可以与稀土离子在室温下通过溶液反应得到手性多孔化合物 $[\text{Ln}(\text{L-H}_2)(\text{L-H}_3)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, x = 9 \sim 14$)^[17], 产物结构中包含孔道, 最大直径约为 1.2 nm。较大的孔径可能与有机基团的大小及其产生的空间位阻有关, 这些化合物表现出很有意义的非均相催化和手性分离功能。当有机二膦酸中一个膦酸基团被其它功能基团取代时, 也能得到一些多孔化合物如 $\text{NaVO}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[18]}$ 等。

2 引入第二配体制备多孔金属有机膦酸化合物

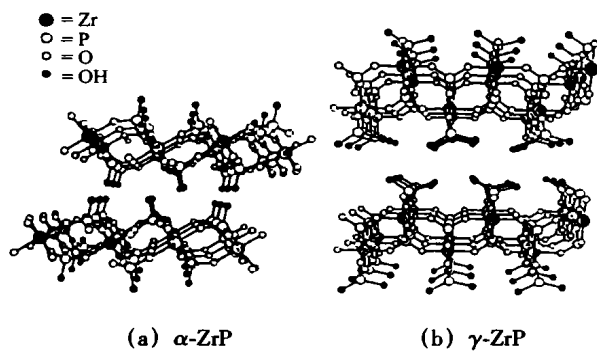
2.1 柱层状结构化合物

对于具有柱层状结构的金属有机二膦酸化合物, 人们曾试图通过改变 $\text{R}(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$ 中 R 基的长度, 得到具有较大孔道的化合物, 但因无机层之间有机基团的相互间隔很小而使孔道变得极小甚至没有。Clearfield 和 Alberti 等研究组在具有柱层状结构的多孔金属有机二膦酸化合物方面开展了一系列探索性的研究工作, 主要通过无机层中引入体积较小的第二配体如 PO_4^{3-} 或 HPO_3^{2-} , 合成混合配体型的有机二膦酸化合物, 从而产生孔道。有关研究开展最多的是金属锆化合物。

2.1.1 $\alpha\text{-ZrP}$ 、 $\gamma\text{-ZrP}$ 型层状结构

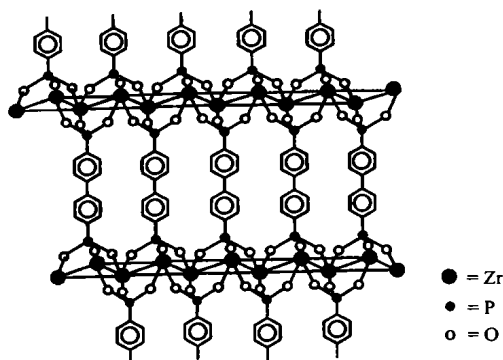
1964 年, Clearfield 和 Stynes 等人第一次得到磷酸锆化合物 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\alpha\text{-ZrP}$) 晶体, 并通过单晶 X-射线衍射方法解出了它的晶体结构^[19]。由图 2(a) 可见, $\alpha\text{-ZrP}$ 中每个磷酸有一个氧原子以质子化形式存在, 其余 3 个氧原子分别与 3 个不同的锆离子配位, 每个锆离子具有八面体的配位构型, 其 6 个配位位置分别由 6 个不同的 HO-PO_3 上的氧原子配位, 从而形成二维层状结构, HO-PO_3 中的羟基指向层间, 并通过氢键作用稳定了整个晶格结构。在每一个 Zr/P/O 层内, 锆离子几乎处于同一平面内。

磷酸锆的另一种结构类型是 $\gamma\text{-ZrP}$, 但直到 1987 年人们才通过 ^{31}P 固体核磁手段推测它的组成为 $\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[20]}$, 1995 年由粉末 X-射线衍射方法解出了它的晶体结构^[21]。由图 2(b) 可

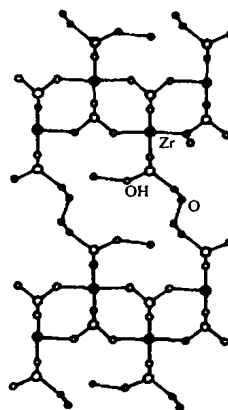
图 2 α -ZrP、 γ -ZrP 结构图Fig. 2 Structures of α -ZrP(a) and γ -ZrP(b)

见, 在 γ -ZrP 结构中存在两种类型的磷酸根, 一种 PO_4 上的 4 个氧原子分别与 4 个不同的锆离子配位, 而另一种 H_2PO_4 中有 2 个氧原子是质子化的, 剩余的 2 个氧原子分别与 2 个不同的锆离子配位。虽然每个锆离子仍然具有八面体的配位环境 (4 个 O 来自 PO_4 , 2 个 O 来自 H_2PO_4), 但是在每一个 Zr/P/O 层内锆离子处于两个不同的平面上, 这一特点使 γ -ZrP 的结构不同于 α -ZrP。

如果将 α -ZrP 或 γ -ZrP 结构中的羟基用有机基团取代, 很容易得到有机单磷酸或二磷酸锆化合物。纯粹的有机磷酸锆化合物一般包含 α -ZrP 类型的无机层。图 3 给出了化合物 $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}_3)$ 的结构示意图, 显然它具有柱层状结构, 由八面体配位的锆离子与 PO_3 基团构成无机层, 有机基团 $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4$ 则夹在无机层之间^[7]。其中无机层 Zr/ PO_3 具有典型的 α -ZrP 结构特征。由于 γ -ZrP 型结构中存在两种类型的磷酸根, 其中一种 PO_4 上的 4 个氧原子全部与锆离子配位, 而有机磷酸配体 RPO_3 最多只能提供 3 个氧原子, 所以纯粹的有机磷酸锆化

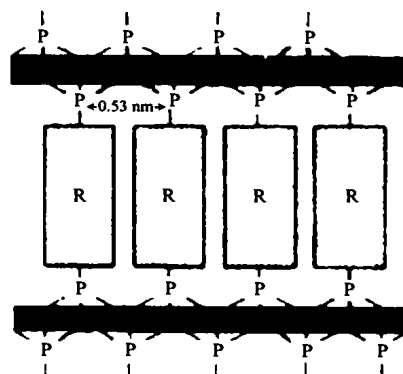
图 3 $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}_3)$ 的结构Fig. 3 Structure of $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}_3)$

合物不可能包含 γ -ZrP 结构类型的无机层。但是这种结构类型在一些含 PO_4 的混合配体型有机磷酸锆化合物中存在, 如 $\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.75}(\text{HO}_3\text{PC}_{12}\text{H}_8\text{PO}_3\text{H}_2)_{0.125}$ ^[22] 和 $\text{Zr}(\text{PO}_4)[\text{HO}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3\text{H}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[23], 后者的结构如图 4 所示, 其中 PO_4 和 4 个不同的锆离子配位, (R) $(\text{HO})\text{PO}_2$ 中 2 个没有结合质子的氧原子与 2 个不同的锆离子配位, R 则处于 γ -ZrP 型无机层之间。

图 4 $\text{Zr}(\text{PO}_4)[\text{HO}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3\text{H}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的结构Fig. 4 Structure of $\text{Zr}(\text{PO}_4)[\text{HO}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3\text{H}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

2. 1. 2 孔道结构的形成

人们发现, 当仅有有机磷酸参与无机层的配位时, 层间的有机基团比较拥挤。由图 5 可见, 2 个 PO_3 基团之间的距离是 0.53 nm, 考虑到有机磷酸中 R 基的范德华半径, 纯粹的有机二磷酸化合物 $\text{M}_x(\text{O}_3\text{P-R-PO}_3)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中几乎不存在孔道。为了在柱层状有机二磷酸化合物中形成微孔或者更大的孔道, 有必要引入一个较小的基团作为第二配体^[24]。

图 5 $\text{M}_x(\text{O}_3\text{P-R-PO}_3)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的一般结构Fig. 5 General structure of $\text{M}_x(\text{O}_3\text{P-R-PO}_3)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$

为了尽可能形成均相的多孔化合物, 所引入的第二配体应该具有与有机二膦酸相似的配位性质, 因此第二配体可以是 PO_4^{3-} , HPO_3^{2-} 或 $\text{CH}_3\text{PO}_3^{2-}$ 。在理想的情况下, 第二配体与金属离子配位的同时, 能很好的将二膦酸间隔开来, 如图 6 所示, 此时就形成了均匀的孔道, 通过调节有机基团的长度可以控制孔径的大小。但是实际的情况并非如此, 当金属离子同时与二膦酸和第二配体反应时, 往往得到孔道不均匀的产物, 甚至是混合物。Alberti 及其合作者设计了一个具有一定空间位阻的有机二膦酸配体 $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-R-PO}_3\text{H}_2$ ($\text{R} = 3, 3', 5, 5'$ -tetramethylbiphenyl), 在第二配体 HPO_3^{2-} 存在下, 该配体与锆离子组装得到相应的 α -型混配化合物 $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_{1.33}(\text{O}_3\text{P-R-PO}_3)_{0.33}$, 发现它具有相对比较均匀的孔道结构 (图 7), 孔径分布较窄, 孔径大小约 $0.6 \text{ nm}^{[24]}$ 。

需要指出的是, 由于 α -和 γ - ZrP 层状结构的不同, 相应的有机膦酸衍生物的合成方法有较大的差

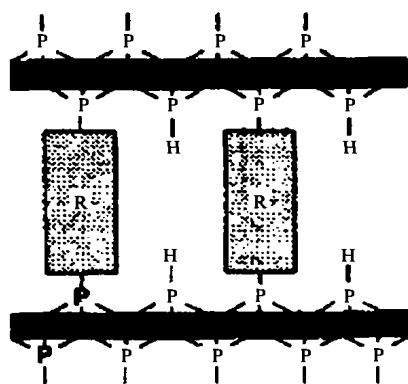


图 6 含 HPO_3^{2-} 的二膦酸化合物的一般结构

Fig. 6 General structure of diposphonate compound including HPO_3^{2-}

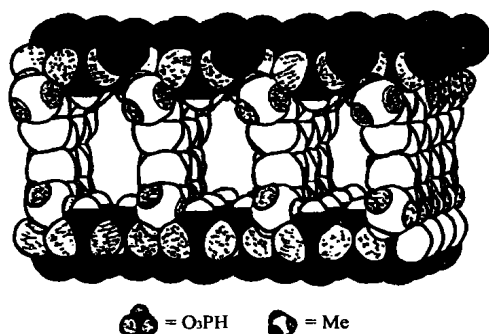
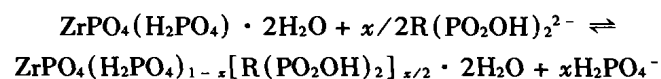


图 7 $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_{1.34}(\text{O}_3\text{P-R-PO}_3)_{0.33}$ ($\text{R} = 3, 3', 5, 5'$ -tetramethylbiphenyl) 的理想结构

Fig. 7 Ideal structure of $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_{1.34}(\text{O}_3\text{P-R-PO}_3)_{0.33}$ ($\text{R} = 3, 3', 5, 5'$ -tetramethylbiphenyl)

异。 α -型多孔有机膦酸化合物一般通过共沉淀法制备, 即将金属离子、二膦酸和第二配体磷酸或单膦酸 $[\text{R-PO}(\text{OH})_2, \text{R} = \text{H}, \text{CH}_3]$ 混合在一起, 在一定条件下 (溶液或水热) 反应合成产物, 如文献报道的化合物 $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_x(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{PO}_3)_y^{[25]}$ 和 $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_x[\text{O}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PO}_3]_y^{[17]}$ 就是用这种方法合成得到。共沉淀法中, 反应条件的控制对产物孔径的大小有重要影响。例如: (1) 溶剂的选择: Alberti 等^[25] 发现在制备多孔化合物 $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_x(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{PO}_3)_y$ 时, 分别使用 H_2O , $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ (95%, V/V), 正丙醇/水 (95%, V/V) 作溶剂, 所得产物的最大孔径分别为 0.56 nm 、 1.16 nm 、 1.38 nm 。Clearfield 等^[17] 在制备 $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_x(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}_3)_y$ 化合物时, 也有类似的发现。(2) 二膦酸的浓度: 在制备 $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_x(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{PO}_3)_y$ 化合物时, 发现仅改变反应体系中二膦酸的浓度而其它条件不变时, 所得到产物的孔径大小不同^[25]。

直接共沉淀法对 γ -型多孔膦酸化合物的制备一般不适用。为此, Alberti 提出了 γ - ZrP 表层取代反应的制备方法, 即在一定反应条件下, 有机膦酸可以通过表层取代的方式与 γ - $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的 H_2PO_4^- 交换形成 γ -型柱层状多孔化合物^[26], 反应可以用下式表示:



研究发现, 通过上述表层取代反应得到的产物的稳定性与 x 的大小有关, 当 $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_8$, $x < 25\%$ 时, 层状化合物只有在 R 间嵌有溶剂分子时才是稳定的。如果溶剂被除去, 产物分解为 γ - ZrP 和无水的柱层相。当 $x \geq 25\%$ 时, 即使 R 间不嵌有溶剂分子, 柱层状化合物也可以稳定存在。

2.2 其它结构类型化合物

除了柱层状化合物, 具有其它结构类型的有机膦酸化合物也可以通过引入适当的有机或无机第二配体, 形成多孔结构。Zubieta 课题组通过引入一些端基配体如 2, 2'-联吡啶、1, 10-邻菲咯啉 (phen) 等, 合成了一系列混合金属和混合配体型的有机膦酸化合物^[27], 其中有些具有三维开放型结构, 如化合物 $[\{\text{Cu}(\text{phen})\}_2(\text{V}_3\text{O}_5)(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ 由 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$, Na_3VO_4 , 1, 10-邻菲咯啉和 H_2O 以物质的量之比 2.4:1.4:1.0:1.1:2200 在 180°C 水热反应 41 h 合成得到, 该化合物具

有三维骨架结构, 由 $\{\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_2\text{O}_3\}$ 四方锥, $\{\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_6\}$ 八面体, $\{\text{V}^{\text{V}}\text{O}_4\}$ 四面体和 $\{\text{CPO}_3\}$ 四面体通过共顶连接而成, 有机基团 phen 处于孔道之中^[28]。

本课题组从羟亚乙基二膦酸 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{H}_2)_2, \text{hedpH}_4]$ 出发, 通过引入第二刚性配体吡嗪 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$), 得到了一个多孔的有机磷酸铜化合物 $\text{Cu}_4(\text{hedp})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_4$ ^[29], 其中配位水分子处于孔道之中 (图 8), 该化合物也是第一例具有变磁性质的有机磷酸铜化合物。当桥联配体为 4, 4'-联吡啶 (4, 4'-bipy), 4, 4'-azobipyridine 时, 则仅得到层状化合物^[30]。

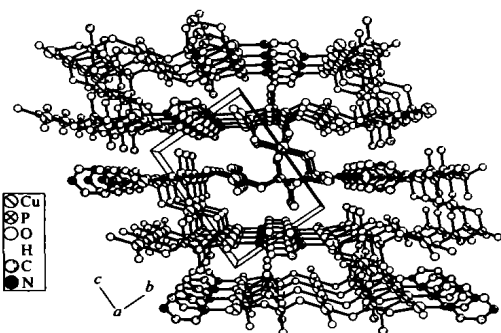


图 8 $\text{Cu}_4(\text{hedp})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_4$ 结构图

Fig. 8 Structure of $\text{Cu}_4(\text{hedp})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_4$

3 引入模板剂制备多孔金属有机磷酸化合物

模板剂在多孔金属有机磷酸化合物的形成过程中所起的作用主要包括两方面: 一是模板剂本身不参与晶格的形成, 但模板剂的存在可以诱导多孔结构的生成; 二是模板剂本身是晶体结构的组成部分, 通过适当的方式可以除去模板剂, 从而生成多孔结构。

模板剂诱导多孔结构形成的例子如化合物 $\text{Zn}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PO}_3)$ ^[31], 它由硝酸锌、2-氨基乙基膦酸、苯甲酸钠和水在 180 °C 水热反应 60 h 得到, 其中苯甲酸钠并未进入结构中, 但有助于该多孔结构的形成。我们的研究发现, 模板剂 1, 4-diazabicyclo [2. 2. 2] octane (dabco) 的存在对多孔化合物 $\text{Na}_2\text{Cu}_{15}(\text{hedp})_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ ^[32] 的形成起着十分重要的作用, 但是 dabco 本身并未进入结构。

模板剂作为结构的一个组成部分的例子较多。Zubieta 和 Haushalter 课题组着重研究了有机胺对一

些钒有机磷酸化合物结构的影响, 得到了一系列新颖化合物, 这些化合物的结构可以是零维的多核化合物, 也可以是一维、二维和三维的聚合物^[27]。比如, 在哌嗪或乙二胺存在下, VCl_4 与 $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PO}_3\text{H}_2$ ($n = 1, 2, 3$) 在 200 °C 水热反应分别得到一维链状化合物 $[\text{H}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NH}_2][(\text{VO})(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)]$, 二维层状化合物 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3][(\text{VO})(\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3)]$ 和三维化合物 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3][(\text{VO})_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[33]。

最近几年, 为了研究模板剂对多孔金属有机磷酸化合物形成的影响及其规律性, 并考虑到羟亚乙基二膦酸配位性质的多样性, 我们比较系统地研究了不同的模板剂如氨水、乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺和哌嗪等对过渡金属-羟亚乙基二膦酸 (hedp) 结构的影响^[34], 发现三类孔道结构: (1) 由共价键和配位键组成的三维多孔化合物, 如前面已提到的化合物 $\text{Na}_2\text{Cu}_{15}(\text{hedp})_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ (图 9)^[32]; (2) 由共价键和配位键组成的具有一维孔道的层状化合物, 如 $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3]\text{Cu}_3(\text{hedp})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^[35]; (3) 由共价键和配位键组成一维链, 链与

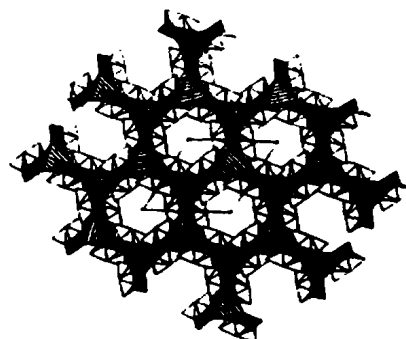


图 9 $\text{Na}_2\text{Cu}_{15}(\text{hedp})_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ 结构图

Fig. 9 Structure of $\text{Na}_2\text{Cu}_{15}(\text{hedp})_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$

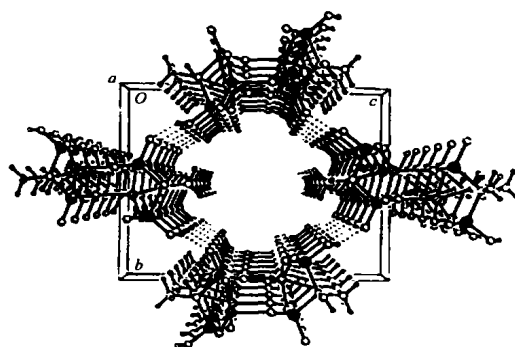


图 10 $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]\text{Zn}_2(\text{hedpH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结构图

Fig. 10 Structure of $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]\text{Zn}_2(\text{hedpH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

链之间 进一步通过很强氢键构成三维多孔网络状化合物, 如 $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3] \text{M}_2(\text{hedpH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}; n = 4, 5$) (图 10)^[36]。

在上述化合物中, 尽管晶格水分子离去后骨架结构依然稳定, 但是质子化有机胺作为平衡离子处于一维孔道中, 通过加热的方法试图除去有机胺时将伴随晶格的塌陷, 因此需要找到适当的方式去掉模板剂, 才能得到有潜在用途的多孔材料。

4 应用

在柱层状多孔有机磷酸化合物的功能性研究方面, 人们已开展了许多研究工作。比如, Poojary 等^[37]报道了化合物 $\text{Zr}_2(\text{PO}_4)(\text{PV})\text{F}_3(\text{PV} = \text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2-4, 4'\text{-bipyridinium}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{PO}_3)$ 的合成, 为了平衡质子化吡啶氮的电荷, 层间嵌入了游离的 F^- , 通过 $[\text{PtX}_4]^{2-}$ 或 $[\text{PdX}_4]^{2-}$ 与 F^- 的离子交换反应, 得到了含有活性金属离子 Pt^{2+} 或者 Pd^{2+} 的催化剂。另外, 含有苯环的金属磷酸化合物如 $\text{Zr}(\text{O}_3\text{P}-\text{Ph}_2-\text{PO}_3)_{0.74} \cdot (\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{Ph}_2-\text{PO}_3)_{0.275}\text{F}_{0.49}$ 在发烟硫酸中苯环发生磺化得到化合物 $\text{Zr}(\text{O}_3\text{P}-\text{Ph}_2-\text{PO}_3)_{0.74} \cdot (\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{Ph}_2-\text{PO}_3)_{0.275}\text{F}_{0.49} \cdot x\text{SO}_3$, 它作为酸催化剂可以催化丙酮的缩合-聚合反应^[22]。

这类多孔化合物还可以作为不同孔径的分子筛、形状选择催化剂或者分子吸附剂。如 Odo-bel 等^[38]报道了一系列有不同 x, y 值的多孔化合物 $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_x(\text{O}_3\text{P}-\text{bipy}-\text{PO}_3)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_x(\text{O}_3\text{P}-\text{bipy}-\text{PO}_3)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 其中吡啶氮没有配位, 因此化合物能很快的吸收溶液中的过渡金属离子, 这种功能可以用于除去工业废水中的痕量金属离子。另外, 多孔金属磷酸化合物往往具有孔道及较大的比表面, 它们可以作为分子吸附剂^[39], 从而可以对进入孔道的客体分子进行识别或者为客体分子提供反应环境。

参 考 文 献

- [1] Cao G., Hong H., Mallouk T. E. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 420.
- [2] Alberti G. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; Lehn J. M. Ed.; Pergamon, Elsevier Science, Ltd.: Oxford, U. K., **1996**, Vol. 7.
- [3] Clearfield A. *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 371.
- [4] Snover J. L., Byrd H., Suponeva E. P., Vicenzi E., Thompson M. E. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1490;
- [5] Vermeulen L. A., Thompson, M. E. *Nature* **1992**, *358*, 656.
- [6] Alberti G., Constantino U., Casciola M., Vivani R. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 291.
- [7] Clearfield A. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2801.
- [8] *Synthesis of Microporous Materials*; Occelli M. L., Robson H. Eds.; Van Nostrand Reinhold: New York, **1992**, p240 ~ 349.
- [9] (a) Feng P., Bu X., Stucky G. D. *Nature*, **1997**, *388*, 735;
(b) Lii K. H., Huang Y. F., Zima V., Huang C. Y., Lin H. M., Jiang Y. C., Liao F. L., Wang S. L. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2599;
- (c) Feng S. H., Xu R. R. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 239.
- [10] Le Bideau J., Payen C., Palvadeau P., Bujoli B. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4885.
- [11] Maeda K., Akimoto J., Kiyozumi Y., Mizukami F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1199.
- [12] Maeda K., Akimoto J., Kiyozumi Y., Mizukami F. *Chem. Commun.* **1995**, 1033.
- [13] Serre C., Ferey G. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5370.
- [14] Serre C., Ferey G. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2367.
- [15] Lohse D. L., Sevov S. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1618.
- [16] Barthelet D., Riou D., Ferey G. *Solid State Sciences*, **2002**, *4*, 841.
- [17] Evans O. R., Ngo H. L., Lin W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10395.
- [18] Riou-Cavellec M., Sanselme M., Ferey G. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 745.
- [19] Clearfield A., Stynes J. A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26*, 117.
- [20] Clayden N. J. *J. Chem. Soc. Dalton.* **1987**, 1877.
- [21] Poojary D. M., Shpeizer B., Clearfield A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 111.
- [22] Clearfield A., Wang Z. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 2937.
- [23] Alberti G., Vivani R., Marmottini F., Zappelli P. *J. Porous Mater.* **1998**, *5*, 205.
- [24] Alberti G., Costantino U., Marmottini F., Vivani R., Zappelli P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1357.
- [25] Alberti G., Marmottini F., Vivani R. *J. Porous Mater.* **1998**, *5*, 221.
- [26] (a) Alberti G., Marmottini F., Mascaro S. M., Vivani R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1594;
(b) Alberti G., Murcia-Mascaro S., Vivani R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9291.
- [27] Finn R. C., Zubieta J., Haushalter R. C. *Prog. Inorg.*

- Chem.* **2003**, **51**, 421.
- [28] Finn R. C., Lam R., Greedan J. E., Zubieta J. *Inorg. Chem.* **2001**, **40**, 3745.
- [29] Yin P., Zheng L. M., Gao S., Xin X. Q. *Chem. Commun.* **2001**, 2346.
- [30] (a) Zheng L. M., Yin P., Xin X. Q. *Inorg. Chem.* **2002**, **41**, 4084;
(b) Yin P., Peng Y., Zheng L. M., Gao S., Xin X. Q. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, **4**, 726.
- [31] Drumel S., Janvier P., Deniaud D., Bujoli B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1051.
- [32] Zheng L. M., Duan C. Y., Ye X. R., Zhang L. Y., Wang C., Xin X. Q. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 905.
- [33] Soghomonian V., Chen Q., Haushalter R. C., Zubieta J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, **34**, 223.
- [34] Zheng L. M., Song H. H., Xin X. Q. *Comments on Inorg. Chem.* **2000**, **22**, 129.
- [35] (a) Zheng L. M., Song H. H., Duan C. Y., Xin X. Q. *Inorg. Chem.* **1999**, **8**, 5061;
(b) Zheng L. M., Gao S., Song H. H., Decurtins S., Jacobson A. J., Xin X. Q. *Chem. Mater.* **2002**, **14**, 3143.
- [36] (a) Song H. H., Yin P., Zheng L. M., Korp J. D., Jacobson A. J., Gao S., Xin X. Q. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2752;
(b) Song H. H., Zheng L. M., Wang Z. M., Yan C. H., Xin X. Q. *Inorg. Chem.* **2001**, **40**, 5024;
(c) Song H. H., Zheng L. M., Wang Z. M., Yan C. H., Xin X. Q. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2752;
(d) Zheng L. M., Song H. H., Lin C. H., Wang S. L., Hu Z., Yu Z., Xin X. Q. *Inorg. Chem.* **1999**, **38**, 4618.
- [37] Poojary L. A., Vermeulen E., Vicenzi A., Clearfield A., Thompson M. E. *Chem. Mater.* **1994**, **6**, 1845.
- [38] Odobel F., Bujoli B., Massiot D. *Chem. Mater.* **2001**, **13**, 163.
- [39] Cao G., Garcia M. E., Alcala M., Burgess L. F., Mallouk T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, **114**, 7574.

Syntheses of Porous Metal Phosphonates

CAO Deng-Ke WANG Ying ZHENG Li-Min*

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210093)

Porous materials based on metal phosphonates have been of great interest because of their potential applications in ion exchanges, catalyses and sensors. Three approaches have been employed so far to prepare porous metal phosphonates, including direct reaction method, those through the introduction of second ligands and through the introduction of structure directing agents. In this contribution, all the three approaches have been reviewed. The potential applications of these materials have also been described briefly.

Keywords: metal phosphonate porous preparation