

## 2D 层状焦磷酸锰(II)[NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Mn<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]的结构和磁性研究

石 磊<sup>1</sup> 于吉红<sup>\*1</sup> 李 乙<sup>1</sup> 徐如人<sup>1</sup> 高 松<sup>\*2</sup>

(<sup>1</sup> 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 化学学院, 长春 130023)

(<sup>2</sup> 北京大学稀土材料化学与应用国家重点实验室, 化学与分子工程学院, 北京 100870)

关键词: 水热合成; 焦磷酸锰; 晶体结构; 亚铁磁性

分类号: O613.62; O614.7\*11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)02-0245-04

### Structure and Magnetic Properties of a Two-dimensional Layered Manganese(II) Pyrophosphate [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Mn<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

SHI Lei<sup>1</sup> YU Ji-Hong<sup>\*1</sup> LI Yi<sup>1</sup> XU Ru-Ren<sup>\*1</sup> GAO Song<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

(<sup>2</sup>State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract:** A two-dimensional layered manganese(II) pyrophosphate, [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Mn<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**1**), has been synthesized hydrothermally. Its structure is determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. Its structure is built up by MnO<sub>6</sub> octahedra and P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> units, with ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup> cations residing in the interlayer regions. The manganese pyrophosphate layer consists of infinite chains of *cis* and *trans* edge sharing MnO<sub>6</sub> octahedra linked by P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> units. Magnetic susceptibility measurements show that this compound exhibits ferrimagnetic-like ordering below 3.2 K. Further study shows that there are two possible superexchange pathways via the oxygen anions in Mn<sup>2+</sup> ions. Owing to the different bridging modes of O<sup>2-</sup>, the competition between ferromagnetic interactions and antiferromagnetic interactions in Mn<sup>2+</sup> ions results in the ferrimagnetic behavior of **1**.

**Key words:** hydrothermal synthesis; manganese pyrophosphate; crystal structure; ferrimagnetic-like ordering

由于具有开放骨架的金属磷酸盐在催化、吸附、主客体组装以及光学、磁学等方面的应用<sup>[1-3]</sup>,因此合成具有开放骨架的金属磷酸盐一直吸引着人们的广泛关注。自从 1982 年美国联合碳化公司(U.C.C.)开发出系列磷酸铝分子筛 AlPO<sub>4-n</sub><sup>[4]</sup>以来,大量具有开放骨架的金属磷酸盐(金属=Ga, In, Fe, Co, Ni, Zn, Ti, Mo, V 等)已经被合成出来<sup>[5,6]</sup>。这些金属磷酸盐展现出丰富的结构多样性。

空旷骨架结构磷酸锰具有非常令人感兴趣的催化性能和磁学性质,但目前对该化合物的报道比较少,所报道的具有开放骨架结构的磷酸锰包括:2D 层状磷酸锰 (C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)[Mn<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>[7]</sup>, (C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)[Mn<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>[8]</sup>, Mn<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>12</sub>·H<sub>2</sub>O<sup>[9]</sup>, (C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)[Mn<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>[10]</sup>, NH<sub>4</sub>Mn<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)(HPO<sub>4</sub>)·H<sub>2</sub>O<sup>[11]</sup>; 3D 开放骨架结构磷酸锰(II)[Mn<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>][NH<sub>4</sub>]<sup>[12]</sup>。最近, Chippindale 等人<sup>[13]</sup>在乙二醇

收稿日期:2004-06-08。收修改稿日期:2004-08-19。

国家重点基础研究发展规划项目(No.G2000077507)。

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

第一作者:石磊,女,26岁,博士研究生;研究方向:分子工程学。

体系下合成出一个新型 2D 层状焦磷酸锰  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (空间群  $P2_1/a$ ,  $a=0.946\ 10(8)$  nm,  $b=0.835\ 65(7)$  nm,  $c=0.947\ 7(1)$  nm,  $\beta=99.908(9)^\circ$ ), 其磁性研究表明高自旋  $\text{Mn}^{2+}$  离子之间是反铁磁相互作用。本文报道了正丁醇体系中该 2D 层状焦磷酸锰  $[\text{NH}_4]_2[\text{Mn}_3\text{P}_4\text{O}_{14}(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**1**) (空间群  $P2_1/c$ , 晶胞参数  $a=0.949\ 61(4)$  nm,  $b=0.838\ 03(3)$  nm,  $c=0.947\ 90(4)$  nm,  $\beta=99.853(2)^\circ$ ) 的合成, 其磁性测试数据表明该化合物在温度低于 3.2 K 时显示出有趣的亚铁磁性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

实验中所用试剂均为分析纯试剂。

单晶衍射数据在 Siemens Smart CCD 衍射仪上收集; X-射线粉末衍射用德国 Siemens D5005 型 X-射线衍射仪测定, 采用铜靶, 波长为 0.154 2 nm; 组成分析分别在 Perkin-Elmer 2400LS 型元素分析仪上和 Perkin-Elmer Optima3300 DV 等离子发射光谱仪上测定; 热重分析在 Perkin-Elmer TG-7 热重分析仪上进行, 空气气氛, 升温速率为  $20\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 温度范围 30~700  $^\circ\text{C}$ ; ESR(电子顺磁共振波谱)于室温条件下在 X 波段 ER 200D 电子顺磁共振光谱仪上测定; 磁性测试采用多晶样品, 在 Quantum-Design MPMS-XL SQUID 磁测定仪上测定, 温度范围 2~300 K, 磁场强度 1 kOe。

### 1.2 合成

制备化合物 **1** 的起始反应物物质的量之比为:  $1.0\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}:4.0\text{H}_3\text{PO}_4:6.0\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2:200$  正丁醇。

将  $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 85% 磷酸, 1, 3-环己基丙二胺和正丁醇按上述比例混合均匀后装入带聚四氟乙烯衬的不锈钢反应釜中, 然后置于烘箱内 180  $^\circ\text{C}$  晶化 6 d。将淡粉色片状晶体用超声波分离, 并用去离子水反复洗涤, 于室温下干燥。在相同反应条件下用水代替正丁醇得不到化合物 **1**。上述条件下合成出的产物为纯相, 粉末 X 射线衍射(XRD)图谱与通过单晶结构数据拟和的图谱(见图 1)完全吻合。

## 2 结果和讨论

### 2.1 化合物 1 的表征

组成分析表明产物中 N 和 H 的质量分数分别是 4.86%、2.08%, 它们与晶体结构分析得到的结果 N:4.79%, H:2.05% 基本一致。元素分析结果表明, 产物中不含 C 原子, 这说明产物中不含有机胺分

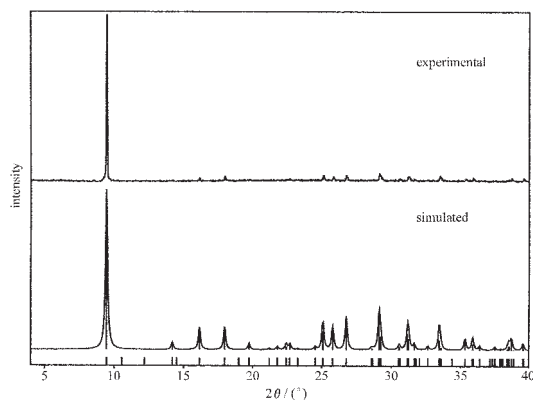


图 1 化合物 **1** 的实验和模拟的 XRD 谱图

Fig.1 Experimental and simulated X-ray diffraction patterns of the compound

子, 而只含有其分解的  $\text{NH}_4^+$  离子。ICP 分析结果表明 Mn 和 P 的质量分数分别是 27.1%、20.3%, 它们与通过晶体结构分析得到的结果 Mn:28.2%, P:21.2% 基本一致。热重分析表明, 该化合物在 180~600  $^\circ\text{C}$  表现出一个失重阶段, 失重量约为 13%, 归属为配位  $\text{H}_2\text{O}$  分子和  $\text{NH}_4^+$  离子(以  $\text{NH}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的方式)的脱出, 这与理论值 12.3% 非常接近。

### 2.2 晶体结构描述

化合物 **1** 包含阴离子无机层  $[\text{Mn}_3\text{P}_4\text{O}_{14}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ , 其负电荷通过层间的  $\text{NH}_4^+$  离子的正电荷来平衡。 $\text{MnO}_6$  八面体通过反式和顺式共边形成无限的链, 这些链再经过  $\text{P}_2\text{O}_7$  基团的连接形成平行于  $bc$  面的焦磷酸锰无机层(图 2)。无机链间的距离是 0.497 nm ( $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ ), 在每一个链上的  $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$  距离是 0.327 6

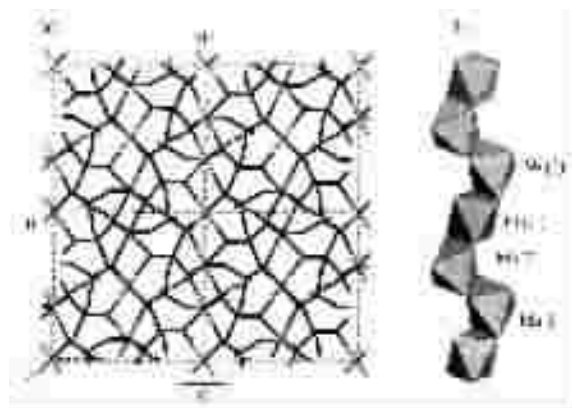


图 2 (a) 平行于  $bc$  面的焦磷酸锰无机层和(b)共边的  $\text{MnO}_6$  八面体形成的无限长的曲折链(同(a)实线矩形框内)

Fig.2 (a) Manganese pyrophosphate sheet parallel to the  $bc$  plane and (b) infinite zigzag chain of edge sharing  $\text{MnO}_6$  octahedra

nm 和 0.3464 nm。焦磷酸锰无机层沿着[100]方向以 AAAA 顺序堆积(图 3),NH<sub>4</sub><sup>+</sup>位于无机层间,并与无机层上的氧原子形成复杂的氢键,来稳定整个无机层的结构。另外,由于无机层中的 Mn(2)原子有一个配位 H<sub>2</sub>O 存在,无机层间也存在氢键作用,两个相邻无机层间的距离约为 0.950 nm。

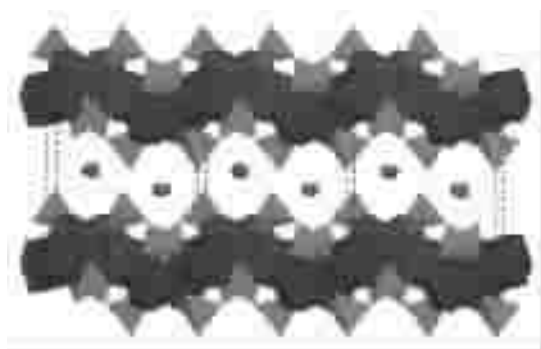


图 3 焦磷酸锰无机层沿着[100]方向堆积

Fig.3 Packing of the manganese pyrophosphate layers along [100]

### 2.3 电子顺磁共振波谱 (ESR)

化合物 1 的粉末样品在室温下的 ESR 显示一个宽的各向同性信号: $g=2.031(2)$ 。

### 2.4 磁学性质测定与讨论

化合物 1 的磁性测试温度范围从 2 K 到 300 K (图 4)。温度高于 20 K 时,磁化率遵守居里-外斯定律( $\chi_m=C/(T-\theta)$ ),外斯常数  $\theta=-18.17$  K 和居里常数  $C=14.06$  cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>·K,后者与高自旋 Mn(II)离子( $S=5/2, g=2.07$ )是一致的。随着温度的降低, $\chi_m T$  值在不

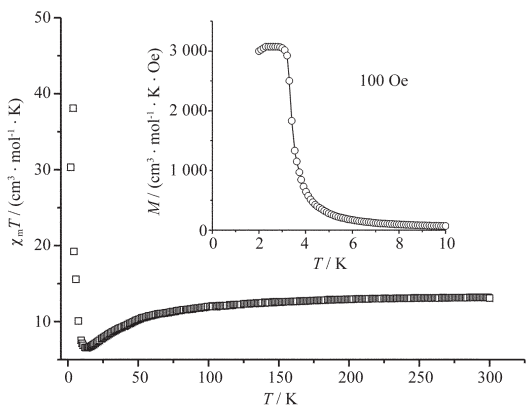


图 4 在 1 kOe 场强下, $\chi_m T \sim T$  曲线

内插图是场强为 100 Oe 的零场变温磁化曲线

Fig.4 Temperature dependence of  $\chi_m T$  measured with a field of 1 kOe

The inset is the zero-field cooled of magnetization (ZFCM) measured at low filed.

断减小,直到 13 K 达到一个最小值 6.56 cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>·K。 $\chi_m T$  的减少和负的外斯常数表明了 Mn<sup>2+</sup>离子间的反铁磁相互作用。然而随着温度的降低, $\chi_m T$  迅速增大,这是典型的亚铁磁行为。在低场 100 Oe 测定的磁化曲线(图 4 的内部插图)显示约 3.4 K 时磁距( $M$ )有一个突跃,表明磁长程有序的出现。磁有序温度( $T_c$ )可由交流磁化率的实部  $\chi_m'$  和虚部  $\chi_m''$  进一步确定为 3.2 K(图 5:  $\chi_m'$  和  $\chi_m''$  分别是交流(AC)磁化率实部和虚部,  $H_{DC}=0, H_{AC}=2$  Oe,  $f=1, 11, 111, 999$ (Hz), 温度范围:2~20 K)。此外没有观察到交流磁化率的频率依赖性,这就排除了自旋玻璃行为。

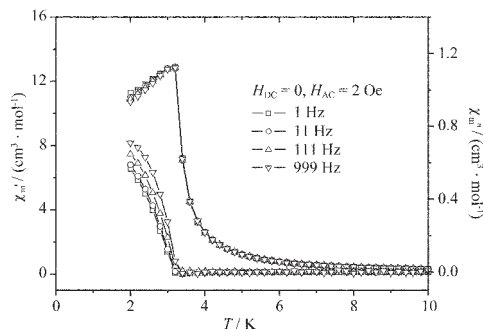


图 5 化合物 1 在不同频率的交流磁化率实部和虚部随温度变化曲线

Fig.5 Zero-field AC susceptibility measurements performed in the range of 2~20 K

化合物 1 在 2.5 K 的磁化曲线(图 6)显示在低场范围磁化强度迅速增加,最后磁化强度接近饱和,值为 5.09 N $\beta$ ·mol<sup>-1</sup>,这与基态 Mn( $S=5/2, g=2.07$ )的数值相符。在这里没有观察到磁滞回曲线,表明该化合物是典型的软磁体。

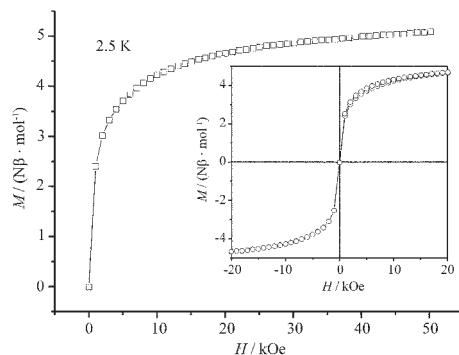


图 6 化合物 1 在温度 2.5 K 时的磁化曲线

Fig.6 Field dependence of magnetization at 2.5 K

我们进一步讨论了产生这种有趣的磁学性质的原因。由结构分析可知,相邻的焦磷酸锰无机层间距

约为 0.95 nm, 这说明它们之间的相互作用是很弱的, 因此磁相互作用应该主要发生在无机层内, 并且主要是距离为 0.497 nm 的 Mn-O 链内(图 2)。在这些链上, Mn $\cdots$ Mn 的距离约为 0.33 nm, 这个距离对于直接的相互作用来说过大, 从而表明 Mn<sup>2+</sup>离子之间的相互作用是通过 O<sup>2-</sup>发生的, 而不同的 O<sup>2-</sup>桥连方式会导致亚铁磁性行为。链上的 MnO<sub>6</sub> 八面体是共边的, 因此有两种可能的 Mn-O-Mn 超交换路径。当阳离子-阴离子-阳离子键角为 95°~98°时倾向于铁磁偶合作用, 而为 103°时更趋于反铁磁偶合作用<sup>[4]</sup>, 该化合物中 Mn(1)-O-Mn(2)键角(即阳离子-阴离子-阳离子键角)是 94.8°和 98.2°, Mn(2)-O-Mn(2)键角(即阳离子-阴离子-阳离子键角)是 103.7°。因而, 在 Mn(2)-Mn(1)-、-Mn(2)-Mn(2)-两个相反磁性偶合竞争的结果产生可交换的-F-F-AF-链, 并且产生净自旋。根据 Albert Escuer<sup>[15]</sup>提供的磁性数据拟和模型(温度 6 K 以上), 得到如下结果:  $J_{AF} = -3.47(5) \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_F = 1.02(2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.069(3)$ ,  $R = 5.6 \times 10^{-4}$  ( $R = \sum [(\chi_M)_{\text{obs}} - (\chi_M)_{\text{calcd}}]^2 / \sum (\chi_M)_{\text{obs}}^2$ )。最终通过长的-OPO-桥连的链间相互作用使得该化合物呈现 2D 亚铁磁有序。本文报道的是一种新的 2D 相同金属之间的亚铁磁磁体, 这样的相同金属之间的亚铁磁性或者“拓扑类的亚铁磁性”也可以在一些 3D 结构中观察到<sup>[16]</sup>。

### 3 结 论

本文报道了在溶剂热条件下合成出的 2D 层状焦磷酸锰(II)[Mn<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>14</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**1**)的合成和表征, 其晶体结构中焦磷酸锰无机层是由 MnO<sub>6</sub> 八面体和 P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 基团构成, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>阳离子位于无机层间。磁性测试结果表明该化合物在温度低于 3.2 K 时显示出有趣的亚铁磁性。进一步研究发现该化合物的磁相互作用主要发生在 Mn-O 链内, Mn<sup>2+</sup>离子之间通过 O<sup>2-</sup>发生相互作用。化合物中有两种可能的 Mn-O-Mn 超交换路径, 使得 Mn<sup>2+</sup>离子之间发生铁磁偶合作用和反铁磁偶合作用相互竞争, 导致亚铁磁性行为。

#### 参考文献:

[1] Cheetham A K, Férey G, Loiseau T. *Angew. Chem., Int. Ed.*

- 1999**,**38**:3268~3292
- [2] Yu J H, Xu R R. *Acc. Chem. Res.*, **2003**,**36**:481~490
- [3] (a)Feng P, Bu X, Tolbert S H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**,**119**:2497~2504, and references therein  
(b)Lii K H, Huang Y F, Zima V, et al. *Chem. Mater.*, **1998**,**10**:2599~2609, and references therein  
(c)Rao C N R, Natarajan S, Choudhury A, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2001**,**34**:80~87
- [4] Wilson S T, Lok B M, Messina A C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**,**104**:1146~1147
- [5] (a)Thomas J M, Raja R, Sankar G, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2001**,**34**:191~200  
(b)Raja R, Sankar G, Thomas J M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**:8153~8154  
(c)Thomas J M, Raja R, Sankar G, et al. *Pure Appl. Chem.*, **2001**,**73**:1087~1101
- [6] Forster P M, Eckert J, Chang J S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:1309~1312
- [7] Escobal J, Pizarro J L, Mesa J, et al. *Chem. Mater.*, **2000**,**12**:376~382
- [8] Chippindale A M, Gaslain F O M, Cowley A R, et al. *J. Mater. Chem.*, **2001**,**11**:3172~3179
- [9] Kongshaug K O, Fjellvåg H, Lillerad K P. *J. Solid State Chem.*, **2001**,**156**:32~36
- [10]Song Y, Zavalij P Y, Chernova N A, et al. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**:4968~4973
- [11]Neeraj S, Noy M L, Cheetham A K. *Solid State Sci.*, **2002**,**4**:397~404
- [12]Lightfoot P, Cheetham A K. *J. Solid State Chem.*, **1989**,**78**:17~22
- [13]Chippindale A M, Gaslain F O M, Bond A D, et al. *J. Mater. Chem.*, **2003**,**13**:1950~1955
- [14]van Kalkerem G, Schmidt W W, Block R. *Physica*, **1979**,**97B**:315~337
- [15]Abu-Youssef M A M, Drillon M, Escuer A, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**,**39**:5022~5027
- [16](a)Konar S, Mukherjee P S, Zangrando E, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**41**:1561~1563  
(b)Guillou N, Pastre S, Livage C, et al. *Chem. Commun.*, **2002**:2358~2359  
(c)Chen H J, Mao Z W, Gao S, et al. *Chem. Commun.*, **2001**:2320~2321