

亚磷酸盐微孔化合物研究进展

马红微, 左萌萌, 黄亮亮

辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 抚顺 113001

摘要 由于微孔材料独特的结构特点及在分离、吸附、离子交换和催化等方面的应用, 探索合成具有新颖结构的微孔化合物成为当今研究的热点。磷酸盐分子筛是应用和研究最为广泛的一类微孔材料。亚磷酸盐微孔化合物作为磷酸盐分子筛材料的延伸, 近年来引起科学家的极大兴趣。人们致力于合成具有大孔、螺旋、手性骨架等新颖结构的亚磷酸盐系列化合物, 在很大程度上推动了微孔化合物的研究。目前, 亚磷酸盐微孔化合物的研究已经涉及到元素周期表中的大部分金属元素, 合成方法多样, 所用模板剂种类繁多。通过对不同金属亚磷酸盐的综述, 总结了亚磷酸盐化合物的结构特点、合成方法及模板剂在化合物合成中所起的作用, 并介绍了其最新研究进展。

关键词 微孔化合物; 金属亚磷酸盐; 开放骨架

中图分类号 O614

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.07.017

Progress of metal phosphite microporous compounds

MA Hongwei, ZUO Mengmeng, HUANG Liangliang

College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China

Abstract The design and synthesis of novel microporous materials are topics of current interest and of great challenge in materials science, not only because of their rich structural chemistry but also owing to their potential applications in the fields of separation, adsorption, photochemistry and catalysis. Metal phosphate is one of the most important inorganic framework materials in application. As an extension of metal phosphate, much attention has been paid to metal phosphite. In recent years, a series of metal phosphites with novel structures have been synthesized, such as large channels and helical and chiral open-framework. Syntheses of these new compounds with open-framework open a new field for microporous compounds. The study of metal phosphite has involved most metal elements in the periodic table and various synthetic methods and templates. This review introduces different metal phosphites, summarizing their structural features and the role of templates in synthesis and discussing recent research progress.

Keywords microporous compound; metal phosphite; open framework

无机微孔固体材料由于其独特的结构性能被广泛地应用在吸附、分离、非均相催化、各类载体和离子交换等领域^[1]。18世纪, 瑞典科学家 Cronstedt 对矿物辉沸石(stillbite)性质的研究, 使人们对微孔固体材料产生了极大的兴趣。随后许多天然沸石也相继被发现, 但沸石家族的重要性却是在化学家能够在实验室将其合成之后才真正体现出来。

自 1862 年 Deville^[2]合成了第一个人造沸石后, 大量的硅铝酸盐沸石被合成有分子筛类型的微孔磷酸铝材料后, 使多孔材料的发展进入了一个崭新的领域。近年来, 由于石油化

工和精细化工等领域的需要, 合成具有特定孔道结构的新型微孔材料成为分子筛研究领域的首要任务。1995年, Zubieta 等^[3]报道了几例亚磷酸钒, 使得对微孔化合物的研究进入了一个新的领域。用假四面体的 $[\text{HPO}_3]^-$ 部分或全部取代结构中的 $[\text{PO}_4]^-$, 也可理解为 $[\text{RPO}_3]^-$ ($\text{R}=\text{H}, -\text{CH}_3$) 家族中的一个案例。实际上, 从磷酸到亚磷酸基团之间的转化并不仅是维持相同拓扑结构的取代。相对于四配位的 $[\text{PO}_4]^-$ 而言, $[\text{HPO}_3]^-$ 基团只能形成 3 个 P—O—M 键, 因此形成不同的连接方式, 使骨架结构多样化, 所以将会有更多、更新颖的微孔化

收稿日期: 2014-10-27; 修回日期: 2015-01-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(21201095); 辽宁省教育厅一般项目(L2013151)

作者简介: 马红微, 硕士研究生, 研究方向为新型功能材料, 电子信箱: 475497823@qq.com; 黄亮亮(通信作者), 副教授, 研究方向为新型功能材料, 电子信箱: lianglianghuang1@163.com

引用格式: 马红微, 左萌萌, 黄亮亮. 亚磷酸盐微孔化合物研究进展[J]. 科技导报, 2015, 33(7): 100-107.

合物被合成出来。

长期研究发现,无机金属亚磷酸盐微孔化合物的研究不只局限于起初的Al、Zn等元素,而是已经逐步拓展到元素周期表中20多种元素。其中包括主族元素如Ga、In、Be等,过渡金属元素Fe、V、Co、Mn、Ni等。Na、Mg、Cr、U、Ti等元素也以杂原子方式引入亚磷酸盐分子筛骨架。它们均具有不同的结构特点,如大孔、螺旋、手性骨架以及光学、磁性性质等。因此,在不同领域都将得到广泛的应用。本文综述不同金属亚磷酸盐微孔化合物的结构特点,分析有机胺分子在亚磷酸盐合成中所起的作用,并对亚磷酸盐的性质进行简单介绍。

1 主族金属亚磷酸盐的研究进展

自20世纪80年代,第一个磷酸铝(AlPO_4)微孔材料被合成以来,主族金属微孔材料的合成一直是人们研究的一大热点。由于亚磷酸基团具有假四面体的骨架结构,较容易将其他元素引入到无机框架中,主要合成的主族化合物有Al、Ga、In、Be等。合成方法主要采用水热合成和溶剂热合成,所用模板剂主要为链状及环状的有机胺类。由于主族金属的缺电子性,因此具有多变的配位模式,如4、5和6配位,可以形成四面体结构、三角双锥、正方锥和八面体构型,其中以6配位的八面体形式最为常见。

1.1 亚磷酸铝微孔化合物

1994年,Poojary等^[4]合成了第一个亚磷酸铝微孔化合物 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3$,虽然该化合物只是一个简单的无机结构,但标志着亚磷酸铝水热合成的开始。2002年,项寿鹤等报道了2例亚磷酸铝化合物 $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2][\text{Al}(\text{OH})(\text{H}(\text{HPO}_3)_2)]$ (NKX-1)和 $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}(\text{HPO}_3)_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (NKX-4)。这2个化合物结构中均存在 AlO_6 八面体和 $\text{HPO}_2(\text{OH})$ 四面体,其中每2个相邻的 AlO_6 八面体通过羟基氧相连形成Al—O—Al的长链,链与链之间通过氢键相连形成一种网状结构(图1)^[5]。虽然NKX-1和NKX-4只是简单的一维链状结构,但是它却是人们开始在水热条件下用有机模板合成主族金属亚磷酸盐的标志。

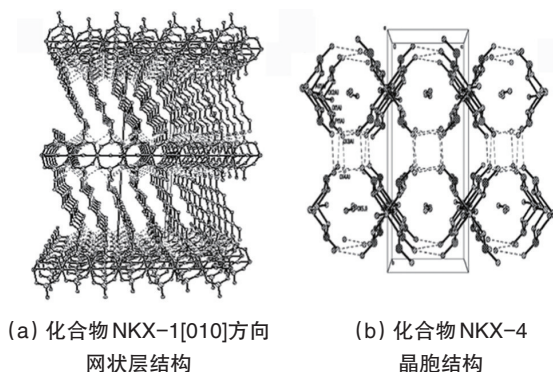
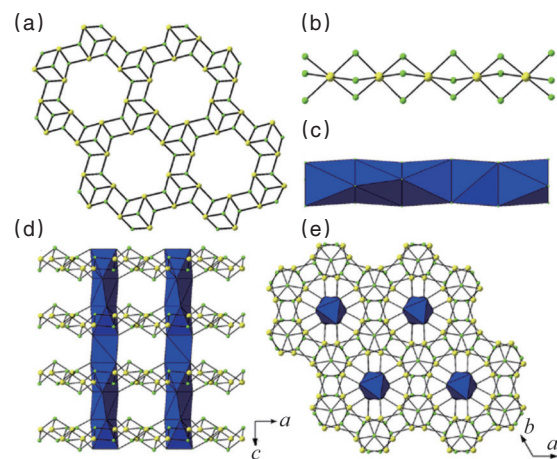


图1 化合物NKX-1和NKX-4的结构

Fig. 1 Open framework of NKX-1 and NKX-4

研究证明,结构导向剂对微孔化合物的生成起着非常重要的作用,在合成NKX-1和NKX-4的过程中,当使用1,6-己

二胺(HAD)作为结构导向剂时得到化合物NKX-1,如果用氨水代替HAD则得到纯的化合物NKX-4。像这种特殊结构只能用有机物导向而合成的导向剂称为严格导向剂,目前使用的结构导向剂主要有金属阳离子、以胺类与季铵盐为主的有机物、F离子和金属配合物。在亚磷酸铝的合成中利用F离子和有机胺为结构导向剂合成出了几例具有大环结构的化合物^[6-8]。2013年,林等^[9]利用有机胺作为结构导向剂,合成出包含多个方向的12元环孔道结构的亚磷酸铝微孔化合物,12元环孔道被亚磷酸铝链所占据,链之间通过Al—O—P键相连形成一种2D层,层与层之间通过一维链柱撑连接形成三维结构,二甲胺分子作为结构导向剂填充到12元环孔道中,起到平衡电荷的作用。值得注意的是直接使用二甲胺作为结构导向剂并不能得到产物,而是需要利用酰胺类物质缓慢释放二甲胺进行导向合成(图2)。



由 6×1 单元组成的12-元环网络层(a);亚磷酸铝链的4=1结构单元球棍图(b)和多面体图(c);化合物沿着[010]方向的结构(d);化合物沿着[001]方向的结构(e)

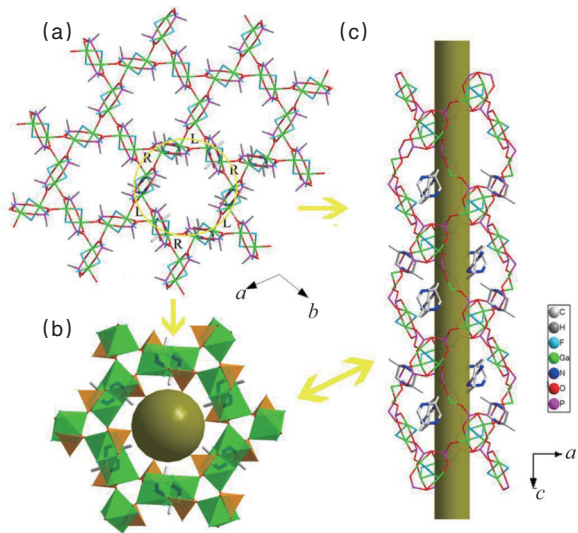
图2 具有12元环孔道的亚磷酸铝 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_{1.5} \cdot (\text{H}_3\text{O})_{0.5} \cdot [\text{Al}_4(\text{HPO}_3)_7(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ 结构

Fig. 2 Structure of aluminophosphate $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_{1.5} \cdot (\text{H}_3\text{O})_{0.5} \cdot [\text{Al}_4(\text{HPO}_3)_7(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ with 12 ring channels

1.2 亚磷酸镓微孔化合物

金属Ga具有多样配位模式,例如4、5、6配位,可以形成多样性的结构。2006年,第一个开放骨架的氟化亚磷酸镓化合物 $\text{Ga}_3(\text{HPO}_3)_4\text{F}_4(\text{H}_3\text{DETA})$ (二乙烯三胺,DETA)被合成^[10]。氟离子不仅可以作为矿化剂有利于反应的进行,还可以被引入到骨架结构中,近年利用这种新的路线合成出了大量具有新颖拓扑结构的亚磷酸镓化合物^[11,12]。如2014年,2种同时具有低骨架密度的化合物 $\text{Ga}(\text{HPO}_3)_2 \cdot (\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_{14})_{0.5}$ 和 $\text{Ga}(\text{HPO}_3)_2 \cdot (\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{16})_{0.5}$ 被合成出来。值得注意的是,尽管使用的模板剂不同,所形成的化合物却具有相同的左右手螺旋链结构,此外,在化合物中还存在着一种12元环孔道结构,这种有机物与骨架

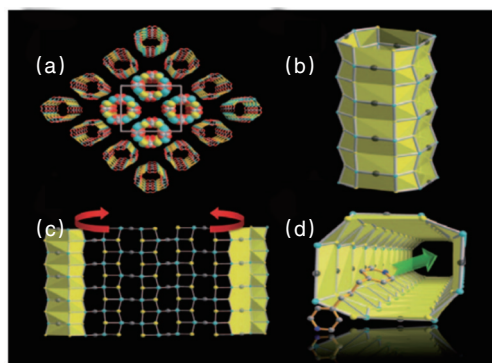
结构间不存在一一对应关系的导向作用则为一般导向作用(图3)^[13]。



沿[001]方向的结构(a);沿c方向被2-甲基哌嗪分子环绕的12元环孔道,孔道尺寸为9.3×10.0 Å(b);沿[010]方向的12元环孔道(c)

图3 化合物Ga(HPO₃)F₂·(C₅N₂H₁₄)_{0.5}结构示意图
Fig. 3 Framework of Ga(HPO₃)F₂·(C₅N₂H₁₄)_{0.5}

研究表明,[C₂O₄]单元由于具有柱撑、桥连等特点及多样配位方式,不但可以在一定程度上增加骨架的开放性,而且有利于产生具有新颖结构及组成的微孔分子筛。2009年,Wang等通过引入草酸基团构成无机-有机杂化体系,合成出了一种具有纳米管结构的亚磷酸铍化合物(H₁₃C₅NOH)_{0.5}(H₂C₁₃H₁₄N₂)_{0.25}[Ga₂(HPO₃)₂(C₂O₄)(OH)(H₂O)]·0.5H₂O(NTHU-7)(图4)^[14],该化合物具有很好的光致发光特性。

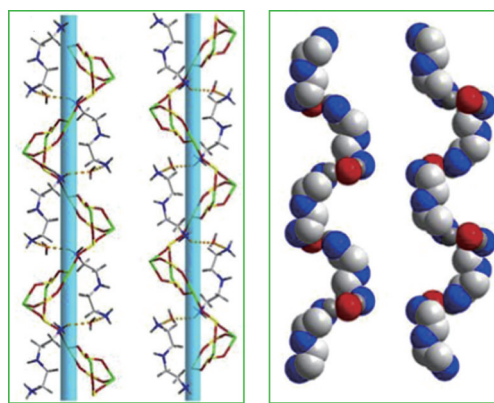


方形纳米管道的透视图:Ga为青绿色;P为黄色;C₂O₄为白色和红色(a);由4个Ga₂(HPO₃)₂带和4个草酸单元组成的具有16元环窗口的纳米管的拓扑结构(b);NTHU-7的二维层结构,红色箭头方向是纳米管的卷曲方向(c);包含模板剂tmdp的NTHU-7纳米管,绿色箭头指向模板剂作为感光剂进入到纳米管内部(d)

图4 NTHU-7的结构
Fig. 4 Structure plots of NTHU-7

1.3 亚磷酸铟微孔化合物

铟盐(III)作为一种有效的Lewis酸催化剂,被广泛地应用在有机合成反应中。近年来,人们发现In的配位化合物具有很好的催化性能,可以作为固体催化剂催化某些有机反应。这些固体催化剂具有可循环利用的可能性,符合绿色化学的要求,因此设计和合成In的材料在其作为潜在的非均相催化剂的应用方面具有十分重要的意义。然而由于In元素的离子势 $\varphi(\varphi=Z/r)$ 比较小,所以关于亚磷酸铟的研究较少,至今报道的仅有10余种^[15-24]。2005年,王莉等^[21]报道了第一个有机模板的亚磷酸铟化合物(H₃NC₂H₄NH₃)[In(OH)₃(HPO₃)₆]。随后,几例亚磷酸铟化合物被合成^[22-24]。2012年,具有主客体螺旋结构的手性亚磷酸铟化合物In₃(HPO₃)₆(H₃DETA)·2H₂O被合成,该化合物是第一个具有手性结构的主族金属亚磷酸盐,并且进一步证明了主客体之间的氢键作用在化合物的手性骨架的形成中发挥了重要的作用。研究发现柔性的DETA有机模板分子与游离的水分子通过氢键作用相结合有助于手性框架的形成(图5)^[22]。



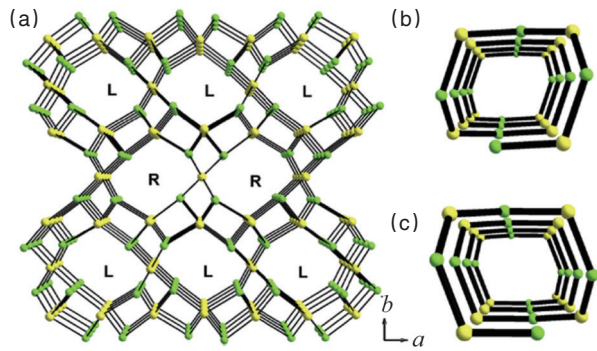
(a) 两种交叉的主客体左右手螺旋链
(b) 氢键形成的左右手客体螺旋链

图5 手性亚磷酸铟化合物In₃(HPO₃)₆(H₃DETA)·2H₂O中的主客体螺旋链

Fig. 5 Intertwined host and guest helical chains of chiral open-framework indium phosphite In₃(HPO₃)₆(H₃DETA)·2H₂O

1.4 其他主族金属亚磷酸盐

对于主族金属亚磷酸盐的研究,一直集中于第IIIA族,直到2004年第一个有机模板的亚磷酸铍化合物[NH₃(CH₂)₃NH₃]Be₃(HPO₃)₄^[25]报道后,才引起对铍(Be)元素的关注。2011年,16元环螺旋孔道的(C₂H₈N)₂[Be₃(HPO₃)₄]^[26]被合成后,将亚磷酸铍化合物的研究推向了高潮。随后几例具有新颖结构的亚磷酸铍被合成出来,如2013年,螺旋孔道的手性化合物(CH₃NH₂)₂·[Be₃(HPO₃)₄]的合成。值得注意的是,其结构需要在酰胺分解的甲胺、乙胺、二甲胺作用下导向合成,而直接加入小分子导向剂并不能得到目标产物,这可能是由于有机分子的结构导向作用受到了凝胶化学条件的影响(图6)^[9]。



化合物沿着[001]方向的螺旋孔道结构(a);左手螺旋孔道(b);右手螺旋孔道(c)。Be为黄色;P为绿色

图6 亚磷酸铍 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2 \cdot [\text{Be}_3(\text{HPO}_3)_4]$ 的结构

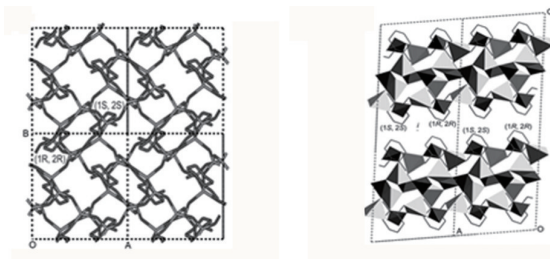
Fig. 6 Open framework of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2 \cdot [\text{Be}_3(\text{HPO}_3)_4]$

2 过渡金属亚磷酸盐的研究进展

由于过渡金属具有氧化-还原、磁学和光化学性能,所合成的亚磷酸盐化合物大多也具有相关性质,如 $\text{Zn}^{[27]}$ 、 $\text{Fe}^{[28]}$ 、 $\text{V}^{[29]}$ 、 $\text{Co}^{[30]}$ 、 $\text{Ni}^{[31]}$ 等。其中亚磷酸锌和亚磷酸钒是目前报道的仅有的具有催化性质的亚磷酸盐。合成方法主要采用水热合成和溶剂热合成,离子热合成也被应用在过渡金属亚磷酸盐的合成中。所用模板剂的种类更加多元化。这些新型过渡金属亚磷酸盐化合物的合成与开发,拓展了微孔亚磷酸盐的合成领域,极大地丰富了亚磷酸盐分子筛的合成化学。

2.1 亚磷酸锌微孔化合物

亚磷酸锌化合物是目前研究最为广泛的一类亚磷酸盐。2001年Harrison等报道了第一个有机模板的亚磷酸锌化合物 $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_0.5\text{ZnHPO}_3$,随后大量的亚磷酸锌化合物被合成出来。通过对亚磷酸锌结构的研究发现,由于Zn原子容易与N、O等原子配位,因此可形成更加丰富的结构。如2002年,徐如人等^[32]以(顺,反)混合的1,2-环己二胺作为模板分子,合成了无机-有机杂化的层状磷酸/亚磷酸锌化合物 $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_2)_2\text{Zn}_4(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_3)_2$,并通过结构测定得出该结构对反式模板分子具有选择性,这将增加亚磷酸盐在分离领域的应用(图7)。



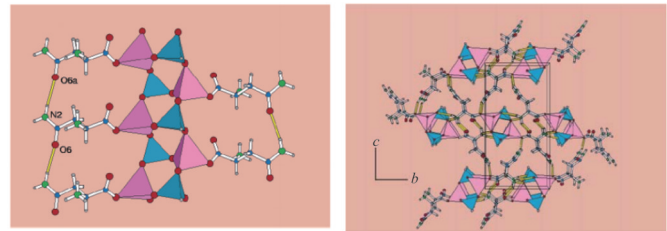
(a) 化合物的堆积图

(b) 填充层沿[001]方向的多面体图

图7 化合物 $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_2)_2\text{Zn}_4(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_3)_2$ 的结构

Fig. 7 Structure of $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_2)_2\text{Zn}_4(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_3)_2$

有机配体与无机骨架之间可以存在分子识别和手性传递作用。2004年, Harrison等^[33]以具有旋光性的L-天冬氨酸为模板分子合成了手性化合物 $[\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_3\text{H}_8][\text{ZnHPO}_3]$,该化合物是第一个用手性的模板剂合成的具有手性开放骨架的亚磷酸盐化合物,该化合物的合成进一步证明了分子识别和手性传递作用的存在。该结构中L-天冬氨酸起到真正的模板作用,并与无机骨架之间具有相当紧凑的匹配,且其在孔道或笼中只有一种取向,而不能自由地运动,因此该模板剂与无机框架之间是一一对应的关系(图8)。



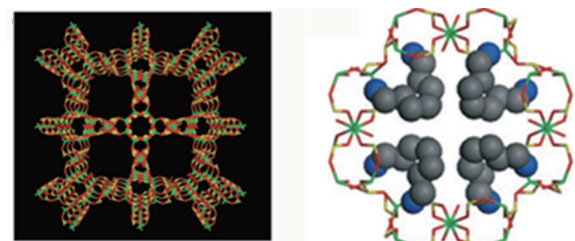
(a) 由氨基酸修饰的一维链

(b) 沿着a轴观察到的晶胞排列图

图8 手性亚磷酸锌化合物 $[\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_3\text{H}_8][\text{ZnHPO}_3]$ 的结构

Fig. 8 Crystal structure of $[\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_3\text{H}_8][\text{ZnHPO}_3]$ compound

此外,具有特殊孔道或笼腔结构的微孔化合物一直是研究热点。2006年,于吉红^[34]报道了一种具有螺旋结构的24元环超大孔道化合物 $[(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_2][\text{Zn}_3(\text{HPO}_3)_4](\text{ZnHPO}-\text{CJ1})$,其中8个 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$ 离子镶嵌在24元环孔道内(图9)。



(a) 沿[001]方向的24和8元环的开放孔道结构

(b) 由8个 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$ 离子镶嵌的24元环孔道(Zn为绿色;P为黄色;O为红色;N为蓝色;C为灰色)

图9 化合物ZnHPO-CJ1的结构

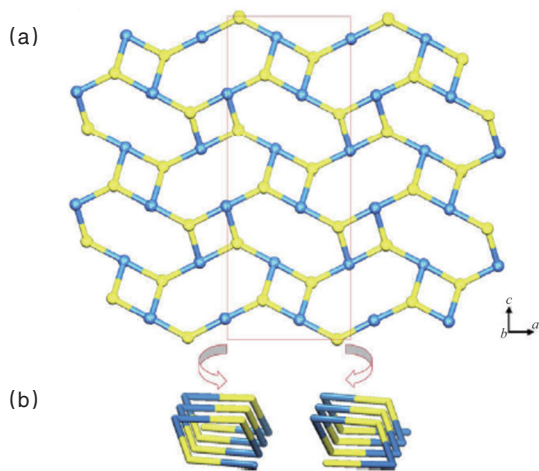
Fig. 9 Open-framework structure of ZnHPO-CJ1

近年来对亚磷酸锌的研究已不只是局限于拓扑结构,而转向了亚磷酸锌的催化性能。如2011年,傅志勇等^[35]在相同模板剂的作用下,合成出了分别具有4、6、8元环结构的2D层状化合物 $[\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3]_4[\text{Zn}_6(\text{HPO}_3)_8] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1)和具有12元环孔道的3D结构化合物 $[\text{C}_3\text{H}_7\text{ONH}_3]_4[\text{Zn}_3(\text{HPO}_3)_4]$ (2),并研究了对于Knoevenagel缩合反应的催化性能。结果发现化合物1的催化性能要好于化合物2,主要原因在于化合物1中模板剂镶嵌在2D层中,这将有助于与反应中的有机物充分接触,从

而达到催化效果,而化合物2中的模板剂则被包裹在3D框架的孔道中,小孔隙可能会阻止催化剂与有机反应物之间的接触,降低了催化效率。研究发现亚磷酸盐微孔化合物具有选择催化性能,2013年Orive等^[36]合成了4种亚磷酸钒化合物,并通过烷基芳基硫化物催化氧化合成枫和亚枫的反应对其催化性能进行研究。结果发现该化合物不仅能够利用TBHP(过氧化叔丁醇)对烷基芳基硫化物进行选择性氧化,而且反应后催化剂可以回收并重复利用,且其结构和化学性质均未发生变化。

2.2 亚磷酸铁微孔化合物

1994年,Ensling等^[37]报道了微孔亚磷酸铁 $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3$ 的合成,拉开了亚磷酸铁化合物的序幕。由于Fe元素具有多种价态,近年来合成出了多种具有混合价态的亚磷酸铁化合物^[38-41]。2009年,庞文琴等^[42]通过引入F离子合成了一种具有手性链及磁性性能的亚磷酸铁化合物 $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_2\text{F}_2$ (图10)。



沿b方向的一Fe—F—Fe—层(a);以c轴作为21螺旋轴的左右手螺旋链(—Fe—F—Fe—)(b)

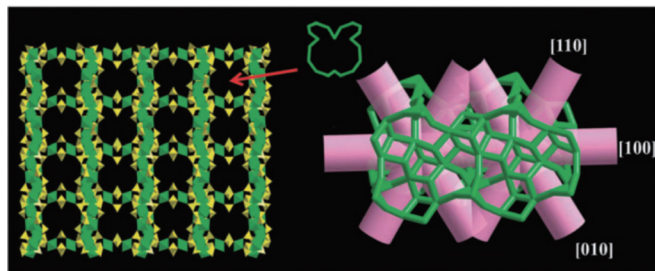
图10 亚磷酸铁 $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_2\text{F}_2$ 层状结构示意图
Fig. 10 Layer structure of $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_2\text{F}_2$

为得到新颖结构的亚磷酸铁化合物,研究者将草酸基团引入到无机框架中,构成无机-有机杂化体系。2005年,Mandal等^[43]报道了第一个有机模板的亚磷酸-草酸铁化合物 $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}][\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$,该化合物具有3D交叉孔道结构,模板分子位于孔道中起到平衡电荷的作用。其结构中包含由 Fe_2O_{10} 二聚体构成的Fe—O—Fe—维链,并具有一定的反铁磁性。

2.3 亚磷酸钒微孔化合物

自1996年,第一个以有机胺为结构导向剂的亚磷酸钒^[3]合成后,对于V的研究开始逐渐重视起来。由于金属V自身具有变价、多配位等性质,近年来所合成的亚磷酸钒多为具有混合价态和大孔笼状结构的化合物^[44,45]。值得注意的是2010年,一种由B掺杂的具有16元环孔道结构的亚磷酸钒开

放骨架化合物 $(\text{Hcha})_3(\text{H}_3\text{O})_{1+x}[\text{V}_9(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_3)_{14-x}(\text{BO}_3)_x(\text{H}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cha=环己胺, $x=0.1\sim 1.2$)被报道,在该化合物中存在多个16元环交叉孔道([100], [010], [110]),并且在ab面上,所有的16元环孔道都有类似于“兔子头”形状的开口(图11)^[46]。



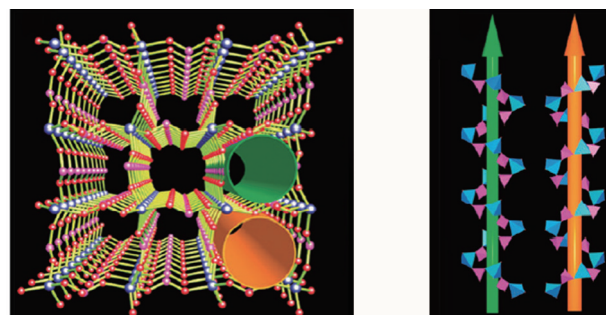
(左)沿[110]方向的透视图;(右)丝状图(绿色)和孔道结构(粉红色)在ab面上相交的结构图,所有的16元环孔道都有类似于兔子头状的开口,在多面体图里绿色代表 V^{3+} 中心,黄色代表 P^{3+} 或 B^{3+} 中心

图11 化合物的16元环孔道结构

Fig. 11 16 ring-channel structure of the compound

2.4 亚磷酸钴微孔化合物

元素Co,可以有4、5、6等配位方式,因此可形成多种新颖结构的亚磷酸钴化合物。此外由于其具有较强的铁磁性,在磁学中有较大的应用。自1984年,第一个具有光学性质的亚磷酸钴化合物被报道以来^[47],新颖结构的亚磷酸钴陆续被合成。2006年,系列含有双功能配体的亚磷酸钴化合物被报道^[48]。2010年,具有手性螺旋链的开放骨架亚磷酸钴化合物 $[\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{14}][\text{Co}(\text{HPO}_3)_2]$ 被合成,值得注意的是,化合物中的左右手螺旋链并不为镜像关系(图12)^[49],质子化的三乙烯二胺(DABCO)分子存在于右手螺旋孔道中。对大量晶体进行圆二色谱测试,测试表明大量晶体对外显示手性,因此,大量晶体是旋光过量的,磁性测量显示结构具有一定的弱铁磁性。



(a) 3D开放骨架结构 (b) 左右手螺旋链

图12 化合物 $[\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{14}][\text{Co}(\text{HPO}_3)_2]$ 的3D开放骨架结构组成示意

Fig. 12 3D open-framework structure of $[\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{14}][\text{Co}(\text{HPO}_3)_2]$

2005年,草酸基团被引入无机框架,得到了第一个亚磷酸-草酸钴化合物 $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}][\text{Co}_4(\text{HPO}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ^[50],该化合物的合成丰富了亚磷酸钴微孔化合物研究领域。

2.5 其他过渡金属亚磷酸盐微孔化合物

除 Zn、Fe、V、Co 等元素外,人们对其他过渡金属也有一定的研究,如 Mn^[51]、Ni^[52]、Cr^[53]、U^[54]等。值得一提的是2010年, Nakano 等^[31]在离子热条件下合成了具有磁各向异性的超大孔亚磷酸镍化合物 5H₃O·[Ni₈(HPO₃)₉Cl₃]·1.5H₂O (JIS-3),该化合物由 NiO₅Cl 和 NiO₆八面体与 HPO₃四面体沿[001]方向形成 18 元环孔道结构(图 13),结果表明,有机阳离子的大小对生成产物的笼或孔道具有明显的影响。

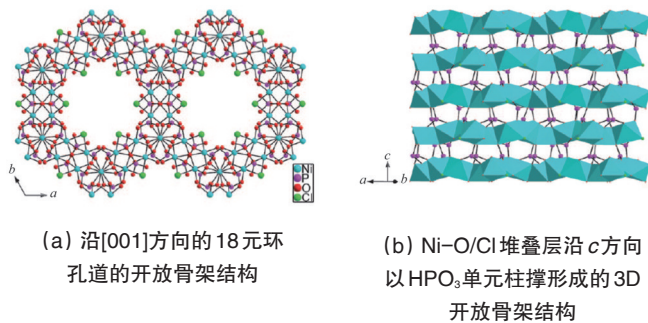


图 13 化合物 JIS-3 的结构
Fig. 13 Framework of JIS-3

3 双金属亚磷酸盐的研究进展

在主族和过渡金属亚磷酸盐研究的基础上,人们逐渐发现将不同的金属混合能够形成新颖结构亚磷酸盐化合物,例如超大孔道^[55,56]。(C₆H₉NH₃)₂[AlFZn₂(HPO₃)₄](NTHU-5)就是典型的具有 26 元环超大孔结构的铝锌混合的亚磷酸盐微孔化合物(图 14)^[57]。值得注意的是,在 NTHU-5 中包含两种螺旋链,即无限的带有负电荷的[AlF(HPO₃)₂]⁻左手螺旋链,无限的中性[Zn(HPO₃)₂]右手螺旋链。[AlF(HPO₃)₂]⁻左手螺旋链含有无限的[AlFO₄]螺旋作为链轴,[HPO₃]单元排布在这个链轴的周围与相邻的[Zn(HPO₃)₂]右手螺旋链相互连接。

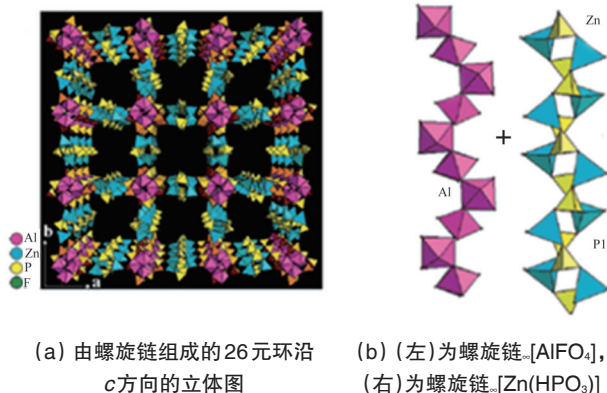


图 14 化合物 NTHU-5 的结构
Fig. 14 Structure of NTHU-5

4 结论

无机微孔材料在催化、气体吸附与分离、离子交换、非线性

性光学材料及主-客体化学等领域有着重要的应用。由于结构与性能密切相关,设计、合成具有新颖拓扑结构与不同化学组成的微孔化合物一直是人们研究的热点。其中具有开放骨架结构的金属亚磷酸盐微孔化合物作为潜在的新型功能材料引起科学家的注意。从以上对于主族金属、过渡金属及混合金属亚磷酸盐体系的总结可以看出,具有有趣结构特征的亚磷酸盐微孔化合物的合成及表征不仅丰富了微孔材料的结构化学,而且对其结构与性质的研究还为新型功能材料的研究提供了实验和理论依据。此外,通过对模板剂对结构所起作用的讨论可以看出,对于具有特定结构的亚磷酸盐微孔化合物的合成模板剂的选择至关重要。值得强调的是,尽管金属亚磷酸盐已存在于微孔化合物的多种体系中,并得到了一些结构新颖、性能优异的材料,但相对来讲对于该类化合物的研究较少,因此,合成大量具有新颖结构及特定性能的亚磷酸盐化合物并且探讨该类化合物在不同领域的应用,将是今后的发展方向。

参考文献 (References)

- [1] Cheetham A K, Férey G, Loiseau T. Open-framework inorganic materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, 38(22): 3268-3292.
- [2] de St Claire-Deville H. Reproduction de la levyné [J]. *Comptes Rendus*, 1862, 54(1862): 324-327.
- [3] Bonavia G, Debord J, Haushalter R C. Hydrothermal synthesis and characterization of two- and three-dimensional solids of the oxovanadium (IV)-phosphite system. The structures of [HN(Me)(CH₂CH₂):N(Me)H][(VO)₄(OH)₂(HPO₃)₄], [H₂N(CH₂CH₂)₂NH₂][(VO)₃(HPO₃)₄(H₂O)₂], and [VO(HPO₃)(H₂O)] [J]. *Chemistry of Materials*, 1995, 7(11): 1995-1998.
- [4] Poojary D M, Zhang Y P, Clearfield A. Synthesis and crystal structures of aluminum and iron phosphites [J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 1994, 24(2): 155-163.
- [5] Li N, Xiang S H. Hydrothermal synthesis and crystal structure of two novel aluminophosphites containing infinite Al-O-Al chains [J]. *Journal of Material Chemistry*, 2002, 12(5): 1397-1400.
- [6] Harvey H G, Hu J, Atfield M P. Synthesis, structural characterization, and re-adsorption behavior of a solid solution aluminum phosphite/ethylenediphosphonate series [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(1): 179-188.
- [7] Xiang Y, Zhang L W, Zeng Q X. Synthesis and characterization of a new organically templated aluminophosphite with a chainlike structure [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2007, 633(10): 1727-1730.
- [8] Yang Y, Zhao Y N, Yu J G. Two neutral open-framework metal phosphites with ten-ring channels constructed by three-, four-, and five-connected centers [J]. *Chemistry Letters*, 2008, 37(7): 678-679.
- [9] Li X, Luo D B, Lin Z E. Solvothermal synthesis of new open-framework metal phosphites with structure-directing agents generated in situ [J]. *Solid State Sciences*, 2013, 19: 80-84.
- [10] Wang L, Song T Y, Shi S H. Ga₃(HPO₃)₄F₄(H₃DETA) (DETA = diethylenetriamine): A new open-framework fluorinated gallium phosphite with pentameric building unit [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(3): 824-829.
- [11] Wang L, Song T Y, Shi S H. Synthesis and characterization of a new open-framework fluorinated gallium phosphite with three-dimensional

- intersecting channels[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(11): 3400–3405.
- [12] Zhou G P, Yang Y L, Fan R Q. The first organically templated gallium phosphite-oxalates: Synthesis, structures, and characterization[J]. *Solid State Sciences*, 2010, 12(5): 873–881.
- [13] Huang L L, Fan Y, Wang L. Synthesis and characterizations of two NbO topological gallium phosphites with low framework density[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 196(15): 321–326.
- [14] Jhang P C, Yang Y C, Wang S L. A fully integrated nanotubular yellow-green phosphor from an environmentally friendly eutectic solvent[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(4): 742–745.
- [15] Yi Z, Chen C, Pang W Q. Hydrothermal synthesis and structural characterization of the first indium phosphite $\text{In}_2(\text{HPO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})$ [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2005, 8(2): 166–169.
- [16] Wang L, Song T Y, Shi S H. Synthesis and characterization of two new organically templated indium phosphites built from one-dimensional ladders[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 96(1–3): 287–292.
- [17] 刘成站. $\text{In}(\text{HPO}_3) \cdot (\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 的水热合成与晶体结构 [J]. *高等学校化学学报*, 2007, 28(9): 1637–1639.
Liu Chengzhan. Hydrothermal synthesis and characterization of a new indium phosphite $\text{In}(\text{HPO}_3) \cdot (\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ with intersecting twelve-membered ring channels[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2007, 28(9): 1637–1639.
- [18] Ramaswamy P, Natarajan S, Hegde N N. Synthesis, structure and transformation studies in a family of inorganic-organic hybrid framework structures based on indium[J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(24): 11697–11711.
- [19] Li H D, Zhang L R, Liu Y L. Organic template-directed indium phosphite-oxalate hybrid material: synthesis and characterization of a novel 3D $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2][\text{In}_2(\text{HPO}_3)_3(\text{C}_2\text{O}_4)]$ compound with intersecting channels[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2009, 12(10): 1020–1023.
- [20] Huang L L, Song T Y, Wang L. Hydrothermal syntheses, characterizations of novel three-dimensional indium phosphite and indium phosphite-phosphate with intersecting 8-membered ring channels: $[\text{In}_3(\text{H}_2\text{PO}_3)_3(\text{HPO}_3)_4] \cdot (\text{trans-C}_6\text{H}_{10})$ and $[\text{In}_6(\text{HPO}_3)_8(\text{H}_2\text{PO}_3)_5(\text{H}_3\text{PO}_4)] \cdot (\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{12})_2$ [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 132(3): 409–413.
- [21] Wang L, Shi S H, Song T Y. $(\text{H}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)[\text{In}(\text{OH})_2(\text{HPO}_3)]$: The first organically templated indium phosphite[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2005, 8(3): 271–273.
- [22] Huang L L, Song T Y, Wang L. Synthesis and characterization of a new chiral open-framework indium phosphite with intertwined host and guest helices[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 149(1): 95–100.
- [23] Li H D, Liu Y L, Zhang L R. Construction of two novel indium phosphites with (3,6)- and (3,5)-connected frameworks: Synthesis, structure and characterization[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, 197: 75–80.
- [24] Wang X L, Li J Y, Yan Y. Solvothermal syntheses and structures of four indium-phosphite coordination polymers[J]. *Cryst Eng Comm*, 2014, 16(11): 2266–2272.
- [25] Fu W S, Feng S H, Wang L. The first organically templated beryllium phosphite $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3] \cdot \text{Be}_3(\text{HPO}_3)_4$: Hydrothermal synthesis and X-ray crystal structure[J]. *Crystal Growth & Design*, 2004, 4(2): 297–300.
- [26] Luo X C, Lin Z E, Luo D B. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_2[\text{Be}_3(\text{HPO}_3)_4]$: A low-density beryllium phosphite with large 16-membered rings and helical channels[J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(11): 3646–3648.
- [27] Liang J, Yu J H, Xu R R. Synthesis and structure of a new layered zinc phosphite $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_2\text{Zn}(\text{HPO}_3)$ containing helical chains[J]. *Chemical Communications*, 2003(7): 882–883.
- [28] Chung U C, Mesa J L, Pizarro J L. Structural, thermal, spectroscopic, specific-heat, and magnetic studies of $(\text{C}_5\text{H}_{18}\text{N}_3)[\text{Fe}_3(\text{HPO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: A new organically templated iron(III) phosphite with a pillared structure formed by the interpenetration of two subnets[J]. *Inorganic Chemistry*, 2006, 45(22): 8965–8972.
- [29] Ramaswamy P, Natarajan S, Mandal S. Synthesis, structure, and magnetic properties of amine-templated transition-metal phosphites [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 2010(12): 1829–1838.
- [30] Zhao L, Yu J H, Li J Y. $2\text{H}_2\text{O} \cdot [\text{Co}_3(\text{HPO}_3)_3(\text{CH}_3\text{OH})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: An open-framework cobalt phosphite containing extra-large 18-ring channels [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(1): 17–19.
- [31] Xing H Z, Nakano Takehito, Yu J H. Ionothermal synthesis of extra-large-pore open-framework nickel phosphite $5\text{H}_2\text{O} \cdot [\text{Ni}_6(\text{HPO}_3)_6\text{Cl}_3] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$: Magnetic anisotropy of the antiferromagnetism[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(13): 2328–2331.
- [32] Wang Y, Yu J H, Xu R R. Hydrothermal synthesis and characterization of a new inorganic-organic hybrid layered zinc phosphate-phosphite [J]. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2002, 21: 4060–4063.
- [33] Gordon L E, Harrison W T A. Amino acid templating of inorganic networks: Synthesis and structure of L-asparagine zinc phosphite, $\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_3\text{H}_8 \cdot \text{ZnHPO}_3$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 2004, 43(6): 1808–1809.
- [34] Liang J, Li J Y, Yu J H. $[(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)]_2[\text{Zn}_2(\text{HPO}_3)_4]$: An open-framework zinc phosphite containing extra-large 24-ring channels[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(16): 2546–2548.
- [35] Song D S, Su D P, Fu Z Y. Synthesis, characterization, and catalytic behavior of two open-framework zinc phosphites with 2D and 3D structures[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2011, 14(1): 150–154.
- [36] Orive J, Larrea E S, Arriortua M L. Amine templated open-framework vanadium(III) phosphites with catalytic properties[J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42: 4500–4512.
- [37] Ensling J, Gütlich P, Kniep R. Ferric phosphite: Dimers of face-sharing $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6$ octahedra. crystal structure redetermination, mossbauer spectra, magnetic susceptibility, and heat capacity data[J]. *Inorganic Chemistry*, 1994, 33(16): 3595–3597.
- [38] Fernández-Armas S, Mesa J L, Prof T R. $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})[\text{Fe}_{0.86}^{\text{II}}\text{Fe}_{1.14}^{\text{III}}(\text{HPO}_3)_{1.39}(\text{HPO}_3)_{0.47}(\text{PO}_3)_{0.14}\text{F}_3]$: A fluoro-phosphite-hydrogenphosphate-phosphate iron(II,III) mixed-valence organically templated compound [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(8): 977–980.
- [39] Fan Y, Song T Y, Feng S H. Hydrothermal synthesis, crystal structures, and magnetic properties of a novel three-dimensional iron phosphite: $\text{NH}_4 \cdot [\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HPO}_3)_4]$ [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2005, 8(8): 661–664.
- [40] Fernández-Armas S, Mesa J L, Rojo T. A new organically templated monodimensional mixed valence $(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}})$ phosphite: $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HPO}_3)_2\text{F}_3]$ solvothermal synthesis, crystal structure, spectroscopic and magnetic properties[J]. *Materials Research Bulletin*, 2007, 42(3): 544–552.
- [41] Orive J, Arriortua M I, Plazaola F. Fluorinated mixed valence $\text{Fe}(\text{II}) - \text{Fe}(\text{III})$ phosphites with channels templated by linear tetramine chains. structural and magnetic implications of partial replacement of $\text{Fe}(\text{II})$ by $\text{Co}(\text{II})$ [J]. *CrystEngComm*, 2014, 16: 6066–6079.
- [42] Liu L, Wang X F, Xu L. Synthesis, characterization and magnetic properties of a novel fluorinated iron phosphite $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ with

infinite - Fe - F - Fe - O - Fe - linkage and -Fe-F-Fe- layer[J]. Inorganica Chimica Acta, 2009, 362(10): 3881-3884.

[43] Mandal S, Natarajan S, Pati S K. Inorganic organic hybrid compounds: synthesis, structure, and magnetic properties of the first organically templated iron oxalate phosphite, [C₄N₂H₁₂] [Fe₂(HPO₃)₂(C₂O₄)₃], possessing infinite Fe - O - Fe chains[J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(11): 2912-2917.

[44] Jing X M, Zhang L R, Liu Y L. Hydrothermal synthesis and characterization of two novel three-dimensional vanadium phosphites: I (C₁₀H₁₀N₂)[V₂O₂(HPO₃)₂(H₂PO₃)₂] and II (C₄H₆N₂)-[V₂V^{III}O₂F₂(HPO₃)₄][J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 116(1-3): 101-107.

[45] Chiang R K, Chuang N T. Hydrothermal synthesis and structure characterization of a new 3D vanadium hydrogen phosphite with 14-ring channels: (C₂N₂H₄)₃[VO(H₂O)]₃(HPO₃)₄ · H₂O[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(10): 3040-3045.

[46] Huang H L, Wang S L. An extraordinary boron-mediated 16R-channel-containing trivalent vanadium phosphite with unique solid state redox properties[J]. Chem Commun, 2010, 46(33): 6141-6143.

[47] Houlding V H, Miskowski V M. Photophysical and photochemical properties of cobalt(III) phosphite complexes[J]. Inorganic Chemistry, 1984, 23(26): 4671-4675.

[48] Fan J, Hanson B E, Yee G T. Syntheses, structures, and magnetic properties of inorganic-organic hybrid cobalt(II) phosphites containing bifunctional ligands[J]. Inorganic Chemistry, 2006, 45(2): 599-608.

[49] Liu X C, Xing Y, Xing Y. Chirality and magnetism of an open-framework cobalt phosphite containing helical channels from achiral materials[J]. Chem Commun, 2010, 46(15): 2614-2616.

[50] Mandal S, Natarajan S. Inorganic-organic hybrid structure: Synthesis, structure and magnetic properties of a cobalt phosphite-oxalate, [C₄N₂H₁₂][Co₂(HPO₃)₂(C₂O₄)₃][J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(7): 2376-2382.

[51] Liu L, Luo D B, Lin Z E. Solvent-free synthesis of new metal phosphite-oxalates with open-framework structures[J]. Dalton Transactions, 2014, 43: 7695-7698.

[52] Gu Z J, Ma Y, Yao J N. Controlled hydrothermal synthesis of nickel phosphite nanocrystals with hierarchical superstructures[J]. Crystal Growth & Design, 2007, 7(4): 825-830.

[53] Fernández S, Mesa J L, Rojo T. (C₂H₁₀N₂)[Cr(HPO₃)₃F₃]: The first organically templated fluorochromium(III) phosphite[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2002, 41(19): 3683-3685.

[54] Mandal S, Natarajan S, Chandra M. Synthesis, structure, and upconversion studies on organically templated uranium phosphites[J]. Inorganic Chemistry, 2007, 46(19): 7935-7943.

[55] Liang J, Li J Y, Yu J H. Synthesis and characterization of two new open-framework zinc phosphites [M(C₂N₂H₁₀)]₂[Zn₂(HPO₃)₄] (M=Ni,Co) with multi-directional intersecting 12-membered ring channels[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(9): 2673-2679.

[56] Yang Y L, Li N, Xiang S H. Metal phosphite containing 24-ring channels with 10-ring windows[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(8): 1889-1891.

[57] Lai Y L, Lii K H, Wang S L. 26-ring-channel structure constructed from bimetal phosphite helical chains[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(17): 5350-5351.

(编辑 田恬)

·学术动态·



《科技导报》欢迎投稿、浏览



《科技导报》网站: <http://www.kjdb.org>

《科技导报》主页: <http://www.kjdb.org/CN/volumn/home.shtml>

《科技导报》博客: <http://blog.sciencenet.cn/home.php?mod=space&uid=336909>

《科技导报》微博: <http://weibo.com/3380074594>

《科技导报》微信: STReview



《科技导报》是中国科学技术协会的学术会刊。入选“中文核心期刊”、“中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)”、“中国核心期刊(遴选)数据库”、“国家期刊方阵”、“全国百刊工程”、“中国精品科技期刊”、“中国科学引文数据库”等,被CA、CSA、Ulrich、IC、SA/INSPEC、CABI、AJ/VINITI等国际索引收录。

据中国科学技术信息研究所发布的《2014年版中国科技期刊引证报告:核心版》,《科技导报》2013年核心总被引频次为1250(综合类排名第2),影响因子为0.322(综合类排名第5),综合评分42.2(综合类排名第2)。