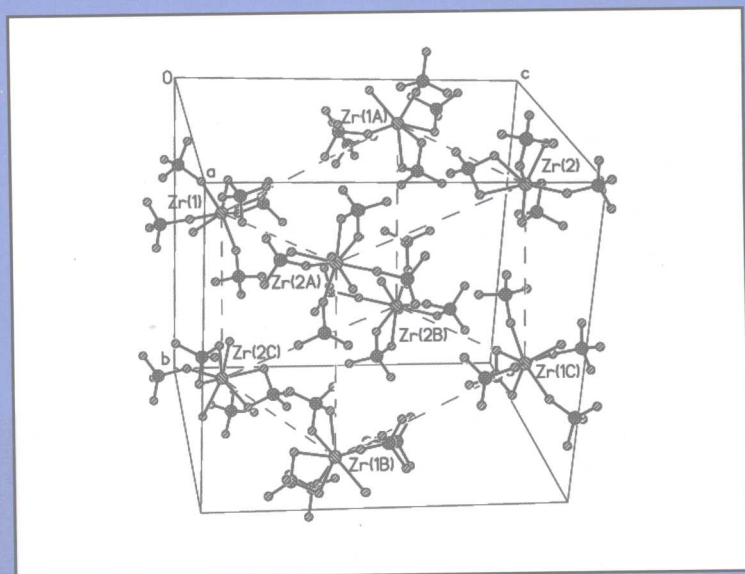


开放骨架金属硫酸盐的水热合成研究

付云龙 著



科学出版社

开放骨架金属硫酸盐的 水热合成研究

付云龙 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书首先对最初的沸石分子筛的发展到以金属阳离子及有机胺为模板的类沸石微孔材料(包括磷酸盐、砷酸盐、硒酸盐、硫酸盐及硫化物等)进行了系统的总结;其次,对有机胺为指导的主要以铁为主的金属硫酸盐的合成与结构性能的表征作了详细的介绍。

第1章系统地对有机胺为模板的无机微孔化合物的合成与结构进行了分类介绍,对其发展历程进行了详细地概括。第2章从合成方法、结构与物理性能表征方面对有机胺指导的稀土金属硫酸盐作了详细的介绍。第3章介绍了有机胺为模板的过渡金属铁的硫酸盐的合成方法,结构与磁性的研究。第4章在硫酸铁(Ⅲ)的基础上,将Fe(Ⅱ)、Cd、Ni、La第二种金属引入骨架中,得到了一系列结构新颖的双金属硫酸盐,同时做了结构与磁性的表征。第5章分别介绍了有机胺指导的主族金属硫酸铋及高价态金属锆和钛的合成方法、结构与性能的表征。第6章报道了一系列具有零维、一维和三维结构的过渡金属和稀土草酸盐的合成与结构性能的表征。

本书可供无机化学专业的科研人员、高校教师、研究生参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

开放骨架金属硫酸盐的水热合成研究/付云龙著. —北京:科学出版社, 2008

ISBN 978-7-03-021350-1

I. 开… II. 付… III. 有机合成-有机化学 IV. O621.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第032472号

责任编辑:黄 海 王日臣 / 责任校对:张小霞

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008年5月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2008年5月第一次印刷 印张:10

印数:1—2 500 字数:192 000

定价:35.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 规则孔结构无机化合物	1
1.2 无机微孔晶体合成方法的发展与新合成路线开发	1
1.2.1 经典的水热合成法	1
1.2.2 非水体系的溶剂热合成法	2
1.3 影响开放无机骨架形成的因素之一:模板作用	2
1.4 影响开放无机骨架形成的因素之二:组成无机骨架的成分	3
1.4.1 氧化物骨架	3
1.4.2 非氧化物骨架	10
1.5 具有开放骨架的金属硫酸盐	21
1.5.1 一维金属硫酸盐	22
1.5.2 二维金属硫酸盐	25
1.5.3 三维硫酸盐	29
参考文献	31
第 2 章 有机胺指导的稀土硫酸盐的合成与表征	41
2.1 引言	41
2.2 二维和三维硫酸镧的合成	41
2.2.1 合成原料	41
2.2.2 合成方法	41
2.2.3 化合物的性能表征	41
2.2.4 粉末 XRD 表征	42
2.2.5 差热-热重分析	42
2.2.6 结构表征	43
2.3 二维硫酸铽(铈)和三维硫酸铈的合成	48
2.3.1 合成原料	48
2.3.2 合成与制备	48
2.3.3 化合物的性能表征	48
2.3.4 单晶结构解析	49
2.3.5 晶体结构	56
2.3.6 化合物的表征	59

2.4 本章小结	60
参考文献	61
第3章 有机模板的硫酸铁的合成、结构和磁性表征	62
3.1 引言	62
3.2 实验部分	62
3.2.1 试剂与仪器	62
3.2.2 化合物的合成和表征	62
3.3 化合物的晶体结构测定	65
3.4 结果与讨论	67
3.4.1 晶体结构	67
3.4.2 实验讨论	80
3.4.3 结构讨论	80
3.5 同分异构链	82
3.6 同分异构链的相互转化	82
3.7 硫酸化四核铁氧簇的磁性	83
3.8 本章小结	84
参考文献	84
第4章 有机模板的双金属硫酸盐的合成、结构和磁性表征	86
4.1 引言	86
4.2 实验试剂与仪器	86
4.3 合成与表征	86
4.3.1 合成方法	86
4.3.2 X射线能谱分析	87
4.3.3 元素分析结果	88
4.3.4 热重分析	88
4.4 晶体结构与讨论	89
4.5 磁性讨论	96
4.6 本章小结	97
参考文献	97
第5章 有机模板的硫酸铋、硫酸锆和硫酸钛	99
5.1 引言	99
5.2 试剂和仪器	99
5.2.1 试剂	99
5.2.2 仪器	99
5.3 合成与制备	100

5.4 晶体结构测定	100
5.5 化合物的表征	106
5.5.1 X射线粉末衍射	106
5.5.2 热重分析	106
5.5.3 红外光谱	108
5.5.4 荧光结果讨论	108
5.6 结果与讨论	109
5.7 本章小结	117
参考文献	117
第6章 具有零维、一维和三维结构的草酸盐的研究	119
6.1 引言	119
6.2 过渡金属草酸盐	119
6.2.1 草酸钛和草酸锆	119
6.2.2 过渡金属草酸盐 Cr-Cu	120
6.2.3 草酸锌和草酸镉	122
6.3 稀土金属草酸盐	123
6.4 主族金属草酸盐	124
6.4.1 Al、Ga、In、Pb 和 Bi 的草酸盐	124
6.4.2 Sn(II) 的草酸盐	125
6.5 具有零维和一维结构的草酸钛单晶的合成及结构表征	126
6.5.1 实验部分	126
6.5.2 晶体的表征	126
6.5.3 具有零维和一维结构的草酸钛单晶结构解析	129
6.6 具有零维和一维结构的草酸锆单晶的合成及结构表征	134
6.6.1 实验部分	134
6.6.2 化合物的表征	134
6.6.3 具有零维、一维和三维结构的草酸锆单晶结构解析	135
6.7 具有三维结构的草酸铋铵单晶的合成及结构表征	139
6.7.1 三维结构的草酸铋铵单晶的合成	139
6.7.2 晶体的表征	139
6.7.3 单晶结构解析	140
6.8 具有三维结构的五连接的草酸镧(铈)	142
6.8.1 三维结构的草酸镧(铈)单晶的合成	142
6.8.2 晶体的表征	142
6.8.3 单晶结构解析	142

6.8.4 结构描述	145
6.9 结果与讨论	145
6.9.1 反应条件对产物结构的影响	145
6.9.2 电荷和配位数对产物结构的影响	146
6.10 本章小结	146
参考文献	147
致谢	152

第1章 绪 论

——从分子筛到开放骨架结构的金属硫酸盐

1.1 规则孔结构无机化合物

无机多孔晶体材料由于具有内部孔隙尺寸分布范围宽和拓扑学结构丰富多样的特点,不仅广泛应用于催化、吸附、分离等领域,而且在功能材料组装及药物嵌入等方面也表现出广阔的应用前景。因此,无机多孔材料的研究一直备受关注。国际标准命名(IUPAC命名法)将多孔材料按其孔径尺寸分为三类^[1]:

微孔材料(microporous material):孔径小于 2nm;

介孔材料(mesoporous material):孔径介于 2~50nm;

大孔材料(macroporous material):孔径大于 50nm。

其中结构与性能最具特色的当数无机微孔晶体材料。从无机微孔或开放骨架化合物的合成方式与结构组成分析,这类物质有三个显著的特征,即其合成方法、模板作用和骨架组成方面有显著特征;而且这类化合物之所以能够大量地人工合成取决于水热、溶剂热方法的使用。

1.2 无机微孔晶体合成方法的发展与新合成路线开发

合成方法同产物结构的相互联系促进了反应机理的研究,反应机理的深入研究又为新合成路线的开发提供了理论上的指导、为新结构化合物的合成提供了新机遇。

1.2.1 经典的水热合成法

水热合成法是对地热反应条件的模拟,通常指高于 100℃及 1bar^① 的水溶液介质中的非均相反应^[2]。这种水热条件下水的蒸气压变高,溶液密度和黏度降低、表面张力下降、离子体积变大,反应物以各种配合物形式逐渐溶解、晶化。因此人们可以认为水热合成是化学转移反应的一种特殊情况^[3]。

水热合成法与高温固相合成法相比,主要有以下特点:① 可以合成低温相或

① 1bar=10⁵ Pa。

亚稳态化合物;② 有利于完美晶体的生长;③ 有利于新颖结构或特殊价态(如混合价态或低价态)化合物的合成。20 世纪 60 年代有机胺及其阳离子的引入开创了分子筛合成的有机模板阶段,水热合成法则成为合成微孔化合物的重要方法。

1.2.2 非水体系的溶剂热合成法

1985 年, Bibby 和 Dale^[4] 首次在醇介质中合成出方钠石沸石, 并引起了人们的普遍关注。1986 年, Sugimoto 等^[5] 报道了在甲醇、丙醇、乙醇胺等混合溶剂中成功地合成了 ISI 系列高硅沸石; 1987 年, van Erp^[6] 使用乙二醇、甘油、己醇、庚醇、二甲亚砷、吡啶、四氢噻吩等多种有机溶剂, 合成出 BAT、羟基方钠石和 Kalio-philite 等沸石分子筛。1988 年, 冯守华(Feng)等^[7] 报道了非水体系中系列硅铝分子筛、磷铝分子筛、磷酸镓等多种微孔化合物的合成。同年, 徐文咏等^[8] 在有机胺介质中, 从 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Et}_3\text{N}$ 体系中合成出一系列含五元环的沸石分子筛。1993 年, Liu 等^[9] 又报道了 1,3-丁二醇体系中钙霞石的合成, 表明有机体系合成沸石分子筛的巨大潜力。1997 年, 高秋明等^[10] 在醇体系中成功地合成出了一系列一维链状、二维层状、三维微孔磷酸铝单晶, 并对其结构进行了详细表征。在非水体系中他们还报道了具有介观材料结构特点的二维层状磷酸铝中介相 APO-Ln 的溶剂热合成^[11]。1996 年, 中国科学技术大学钱逸泰等人使用苯为溶剂, 在 280℃ 条件下, 合成出半导体材料 GaN ^[12]。近年来, 利用非水体系溶剂热合成方法还合成了一维具有手性结构和层状结构的磷酸钛^[13], 以及磷酸铟、磷酸铁等化合物。

经过近十余年的非水溶剂热合成研究, 人们对其特点与优点有了较为系统的认识: 有机溶剂种类繁多、物理化学性质各异, 因而其选择性和可调变性比水优越得多, 这为无机微孔材料的合成与制备提供了更大的自由度。有机体系适用于那些在水中不稳定或不易在水中进行的反应。如霍启升、徐如人等对 JDF-20 热稳定性的研究结果表明, 在高温水溶液中 JDF-20 不能稳定存在, 而醇体系中却可以产生这种具有特殊结构的产物。溶剂热合成不仅在合成方面, 而且在探索微孔材料生成机理方面都有重要意义。

非水溶剂热体系的研究虽然有如此多的优势, 但真正发挥它在合成领域的优点, 还需要进一步的探索。

1.3 影响开放无机骨架形成的因素之一: 模板作用

尽管有部分无机物能够直接形成具有一定空旷骨架结构的化合物, 但是在大多数情况下, 无机物能否从致密相向开放骨架方向转化, 必须具备两个最基本的物质条件, 即能够聚合并具有一定电荷密度的无机组分和能够在结构中独立存在并

起到反电荷作用的离子,也就是所谓的“模板”。对于“模板”这个概念在许多文献中都有较为详尽的讨论,本章不作专门介绍。在大多数情况下无机骨架都以带负电荷的连续骨架形式存在,合成过程中除了温度、溶剂、浓度的影响开放骨架化合物的晶化外,首当其冲的是由无机组分形成的带负电荷的微孔或开放的连续骨架同独立阳离子之间的静电作用。换言之,如果没有独立阳离子的存在,无机组分在大多数情况下极有可能形成致密相。众所周知,金属阳离子在硅铝分子筛的合成中起重要作用。Dent Glasser 等^[14]在对沸石分子筛生成机理的研究中发现金属阳离子可以影响反应体系中硅酸根的聚合状态、缩聚速度、缩聚形式及胶体化学性质。而有机阳离子与其相比,形状和大小有着更多的柔韧性和选择性,为微孔化合物的合成提供了更多、更广泛的空间。近年来,从磷酸盐、硫酸盐、硒酸盐、亚硒酸盐的大量实践也表明,阳离子的电荷、尺寸、空间特征以及形成氢键的能力等因素也是影响开放无机骨架形成的决定性因素。因此在一定程度上讲,独立阳离子在无机骨架的形成过程中或多或少起着模板的作用。这种模板作用是形成微孔化合物或开放骨架化合物的化学基础。其中,可以作为模板的包括碱金属、碱土金属阳离子、各种季胺阳离子和质子化有机胺、有机磷、有机砷、金属配阳离子,等等。

1.4 影响开放无机骨架形成的因素之二: 组成无机骨架的成分

组成无机骨架的成分大致可分为两大类。第一类是氧化物骨架,包括硅酸盐、磷酸盐、硫酸盐等由阴离子将金属和非金属连接形成的连续无机骨架;第二类是非氧化物骨架,包括氧族元素、卤族元素等非金属元素直接同金属连接形成的无机骨架。

其中氧化物骨架的合成与性能研究内容最为丰富。近年来硫化物体系开放骨架结构的研究也出现了许多令人惊奇的成果。下面分两部分进行介绍。

1.4.1 氧化物骨架

1) 传统的无机微孔晶体:硅铝酸盐沸石分子筛

传统的硅铝酸盐分子筛以其极为丰富的拓扑结构和显著的热稳定性在工业上取得了广泛的应用。目前这一类传统分子筛的基础研究仍然具有十分重要的意义。

自瑞典科学家 A. F. Cronstedt 1756 年发现了辉沸石(stilbite)以来,人们已经发现 50 余种天然沸石结构。其结构特征为:以硅氧四面体和铝氧四面体为基本结构单元,通过氧桥连接构成的一类具有笼形或孔道结构的硅铝酸盐晶体^[15]——沸石分子筛,在笼内和孔道中存在着平衡骨架负电荷的可交换的阳离子和水分

子^[16,17]。其化学组成一般用下式表示:



式中的 M(I)和 M(II)分别表示一价或二价阳离子, n 为沸石分子筛的硅铝比, m 为水的物质的量, 其值因沸石分子筛的种类而不同。

这些具有各种规格孔道的硅酸盐由于其优越的选择吸附性能和热稳定性等独特性能, 在分离、吸附、催化等工业领域获得了广泛的应用。工业对沸石分子筛数量、品种需求的增加和科学技术的不断进步, 又为人类摆脱资源有限的天然沸石的束缚提供了动力和条件。于是开始了人工合成沸石分子筛。

人工合成沸石分子筛的研究可分为两个阶段。

第一阶段: 最具代表性的是 20 世纪 50 年代 Milton^[18], Breck^[19,20] 和 Sand^[21] 等人的工作。他们在硅铝酸盐凝胶中加入碱金属或碱土金属氢氧化物, 采用水热技术合成了 A 型、X 型、L 型^[19] 和 Y 型^[20] 沸石以及丝光沸石^[21] 等, 这一类分子筛具有较高的离子交换性能、优良的亲水性和酸性, 因而被应用于离子交换、吸附等领域。这一类沸石分子筛通常被称为第一代分子筛。

第二阶段: 20 世纪 60 年代, 分子筛合成体系中有有机碱阳离子的引入^[22], 开辟了沸石分子筛合成的新领域。采用这一方法不仅合成出与已知天然沸石相同结构的分子筛, 而且也合成出全新结构高硅铝比沸石分子筛, 如 ZSM- n 系列^[23]。研究结果表明, 有机胺和季胺碱有机胺等对分子筛的形成主要有三种作用: ① 作为填充物从空间上支撑分子筛的空旷骨架; ② 质子化能力很强的胺, 从电荷上导向硅酸根离子聚合, 形成不同结构的分子筛; ③ 改善液相的性质 (如离子强度、极性等) 使之有利于分子筛的形成。随着分子筛模板合成技术的发展, 新型的模板分子不断被用于分子筛的合成。为了合成具有更大孔尺寸的无机微孔晶体, 人们越来越青睐于一些空间尺寸更大的羧酸、醇类、醛类、冠醚、金属有机化合物等。这类有机填充模板的合成, 既有利于某种结构分子筛的形成, 也能通过高温焙烧除掉沸石分子筛中的有机胺而形成空旷骨架结构^[24]。这一类高硅铝比分子筛具有良好的择形催化性能、热稳定性及水热稳定性和催化寿命长等优点, 已经被广泛地应用于催化领域, 如石油加工及精细化工^[25,26] 等。这一类沸石分子筛通常称为第二代分子筛。

很显然, 特殊结构的有机模板剂对多维大孔或超大孔以及混合孔道分子筛的合成至关重要。例如, 近年来开发的几种新型大孔高硅沸石如 NU-87^[27], ZSM-18^[28], CIT-1^[29], MCM-22^[30], UTD-1^[31], SSZ 系列^[32] 等就是利用新型有机胺模板剂合成的。其中最引人注目的是 Lobo 等使用金刚烷胺、螺旋烷胺等刚性有机物作为结构导向剂, 合成了一系列新颖结构的纯硅、高硅、硅铝和硼硅分子筛^[33]。Delprato 和 Guth 等利用冠醚 18-crown-6 合成出六方相八面沸石 EMT。近年来

合成的大孔高硅分子筛大都归功于这些有机结构导向剂的作用。1997年 Zones 等报道了又一十四元环高硅分子筛 CIT-5 的合成^[34]。这些热稳定性良好的分子筛的合成不仅是分子筛合成化学上的一大突破,而且具有十分重要的应用价值。图 1-1^[35]为近年来各种典型微孔化合物的孔径和相应的合成年代。表 1-1 为典型微孔化合物的各种参数。

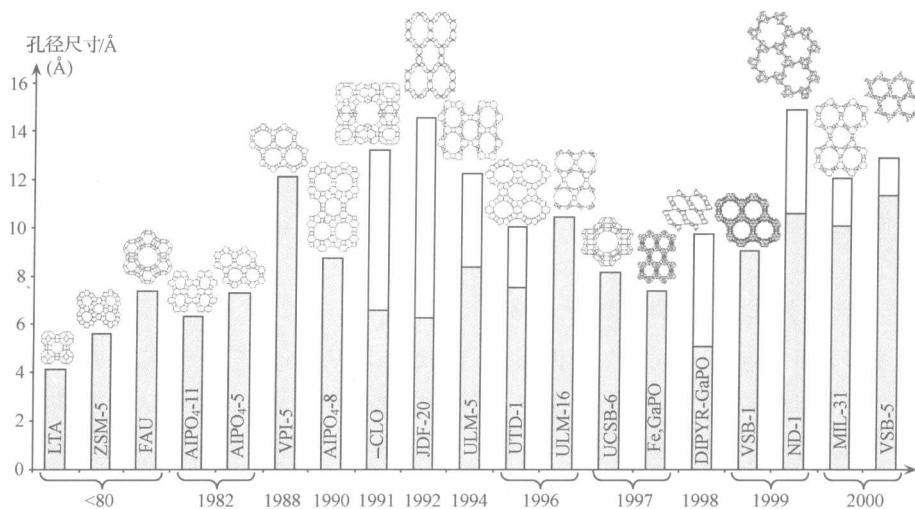


图 1-1 孔径尺寸分布与时间关系

柱子的灰色部分为可用尺寸

表 1-1 部分结构的孔径与孔容量,三个字符为分子筛的编码^[36]

结构名称	骨架类型	孔的维数	自由直径/Å*	自由体积/Å ³	固定直径/Å	固定体积/Å ³	晶体中被估计原子所占的百分比/%
ASU-31	SOD	3	11.2	736	25.6	8785	18
Faujasite	FAU	3	7.1	187	11.1	720	43
Cloverite	CLO	3	6.0	113	15.5	1950	36
ASU-32	CrB ₄	1	14.4	1563	17.2	2664	21
VPI-5	VFI	1	11.7	839	12.2	951	44

* $1\text{Å}=0.1\text{nm}=10^{-10}\text{m}$,下同。

为赋予分子筛特殊的催化性能,杂原子分子筛的合成及其应用研究也几乎与新型全硅和硅铝酸盐分子筛合成研究同时进行^[37]。杂原子的掺杂方法多种多样,目前报道的有水热合成法及气-固、液-固同晶置换法等。掺杂元素的种类有 B, Ga, In, Ge, Sn, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Mo, Zr, La 等二十余种元素,极大地

丰富了沸石分子筛的种类。吉林大学无机合成室庞文琴、裘式纶教授对含 B, Cr, Ti, Zn, Fe, V, Ga 等杂原子分子筛的合成进行了详细的研究^[38,39],并开创了一

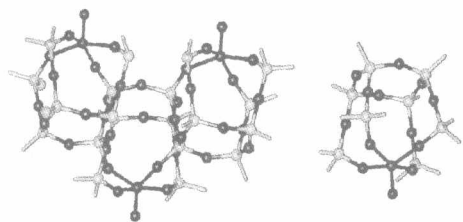


图 1-2 JDF-L1 中的五配位钛

系列表征杂原子沸石分子筛的技术手段,推动了杂原子分子筛合成研究的进展。杜红宾、庞文琴等于 1996 年报道了 JDF-L1 的合成工作,它是首次人工合成的具有五配位钛的钛硅酸盐层状化合物^[40](图 1-2)。这些杂原子的引入,不仅调变了分子筛的离子交换、表面酸性等性能,更重要的是骨架中的金属离子常

常在催化反应中具有非常高的催化活性,如 TS-1 已成为性能优良的工业催化剂^[41,42]。

2) 新型微孔晶体:磷酸铝分子筛

基于 2Si^{4+} 与 $\text{Al}^{3+} + \text{P}^{5+}$ 的相似性,1982 年, Wilson 等^[43]首次报道了磷酸铝系列分子筛的合成,在其骨架结构中首次不出现硅氧四面体,而是以铝氧磷相互连接构成骨架。磷以四配位 PO_4 形式存在,铝大多数以四面体 AlO_4 形式存在,少数铝以五配位的 AlO_5 和六配位的 AlO_6 形式存在。磷和铝通过氧严格交替排列,不存在 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 键,少数化合物存在 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 键。在磷酸铝骨架组成的孔道中存在同骨架阴离子电荷相等的有机胺阳离子。有机胺则是合成这类开放骨架结构所必需的组分,无有机胺体系只能得到致密相。

磷酸铝分子筛的合成打破了分子筛由硅氧四面体和铝氧四面体构成的传统概念。迄今为止,合成的 AlPO_4 磷酸铝分子筛有百余种,至少有四十多种结构。1999 年,徐如人等在 *Topic in Catalysis* 杂志上发表了一篇综述^[44],文中详细论述了具有开放骨架结构的磷酸铝及其相关层状材料的合成、结构特色及模板作用等。与硅铝酸盐沸石相比,磷酸铝分子筛很容易形成大孔和超大孔分子筛,如具有二十元环的 JDF-20^[45](图 1-3)、十四元环的 $\text{AlPO}_4-8(\text{AET})$ ^[46](图 1-4)、十八元环的 VPI-5^[47](图 1-5)等。这些大孔分子筛的成功合成打破了以往分子筛主孔道不能超过十二元环及两个四元环不能相连接的界限,极大地促进了分子筛合成。

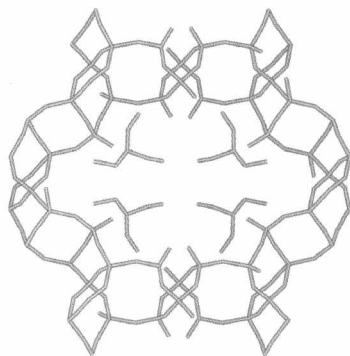
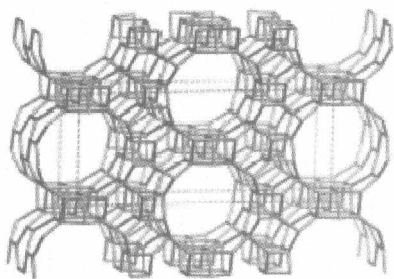
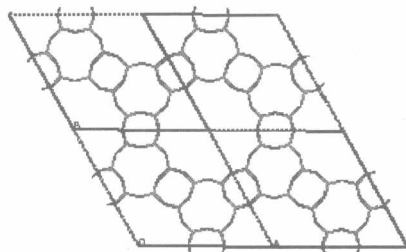


图 1-3 JDF-20 的结构连接模式

图 1-4 AET 沿 c 轴方向的结构视图图 1-5 AIPO-5 沿 c 轴的结构视图

3) 第三主族金属磷酸盐及其他磷酸盐微孔化合物

1985 年, Parise^[48]报道了一种新型磷酸镓微孔化合物的合成。吉林大学冯守华、徐如人^[49]系统地研究了水体系磷酸镓的成孔性,得到了 12 种磷酸镓分子筛及包合物 $\text{GaPO}_4\text{-Cn}$ (C 即 China, n 代表不同结构类型)^[50]。在此基础上,霍启升^[51]首次将醇体系引入到磷酸镓微孔晶体的合成,得到一系列磷酸镓分子筛单晶和新型磷酸镓微孔晶体。结构上,磷酸镓不同于 $\text{AlPO}_4\text{-}n$ 中的铝,更多地以五配位 GaO_5 和六配位 GaO_6 形式存在, GaO_4 形式则较少存在^[52]。由于基本结构单元 GaO_n 的多元化,导致磷酸镓骨架更具有多样性。1992 年, Kessler 等^[53]报道了超大孔磷酸镓 Cloverite 的合成,窗口为 20 个镓或磷四面体和 24 个氧原子组成的四叶片形窗口,对角线长 $29\sim 30\text{\AA}$ (图 1-6)。

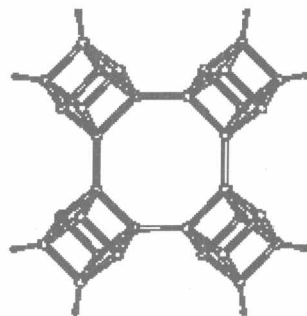
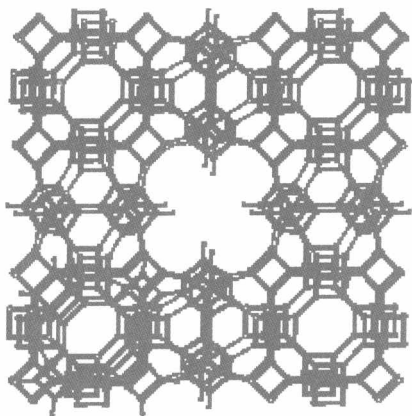


图 1-6 磷酸镓结构中以次级结构单元(左)形成的四叶片形窗口

1993 年, 阚秋斌、徐如人等^[54]首次报道了非水体系中 $\text{GaPO}_4\text{-M1}$ 和 $\text{GaPO}_4\text{-M2}$ 的合成。1994 年, Loiseau 等又成功地合成出十六元环超大孔磷酸镓分子筛 ULM-5^[55]。1995 年, Chippindale 等报道了一个窗口为十六元环的磷酸镓^[56]。

此后,一些具有新型结构的磷酸铍不断见诸于报道。如:Mu-6^[57], MIL-1^[58], TREN-GaPO^[59], $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3][\text{Ga}_4(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_4]$ ^[60]和 $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3][\text{Ga}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)]$ ^[61]。

在有机胺存在下水热法合成的磷酸铟微孔化合物已有多^[62~64],这些磷酸铟均由八面体铟和四面体磷组成,其结构有二维层状和三维微孔骨架,组成 In:P 比也以多种多样形式存在。1997 年,杜红宾、庞文琴^[65,66]等以有机胺为结构导向剂,在 F-体系及非水体系下合成了一系列磷酸铟化合物,有 7 个进行了单晶结构解析。其中比较有特色的工作是:具有手性三维结构的 $[\text{H}_2\text{O}][\text{In}(\text{OH})\text{PO}_4]$ 化合物和具有 8 元环、14 元环交叉孔道的氟化磷酸铟 $4[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}[\text{In}_9(\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2\text{F}_{16}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 化合物的合成^[67]。

1989 年,Harvey 和 Meier^[68]首次报道了具有空旷骨架结构的磷酸铍(BePO_4)分子筛的合成。随后 Gier 和 Stucky 等^[69]又报道了具有 X 型沸石结构的磷酸铍和磷酸铍的合成。吉林大学于龙、庞文琴以氧化铍、硫酸铍、磷酸为原料,有机胺和无机碱金属或碱土金属阳离子为模板剂,合成出 19 种磷酸铍分子筛 $\text{BePO}_4\text{-CJ}n$ ($n=1\sim 19$)^[70]。其中成功地得到了三种 BePO_4 微孔化合物大单晶,结构分析表明,骨架中的铍与磷均以四配位形式存在,且铍和磷严格交替。由于无机阳离子位于孔腔内,其吸附量较少。1997 年以来,Natarajan 等报道了一系列磷酸锡化合物的有机模板合成^[71]。由于二价锡原子含有孤对电子,结构中锡原子主要以 SnO_3 配位形式存在, SnO_3 和 PO_4 基本结构单元的交替排列,产生了许多新颖的开放骨架结构。1998 年报道的 $\text{Sn/P}=3/2$ 的化合物中^[72],存在着 SnO_3 和 SnO_4 基本结构单元,导致了结构中 Sn-O-Sn 链的存在。

由于过渡金属元素化学涉及氧化还原反应、光化学反应、自由基化学等领域,合成以过渡金属元素为骨架的无机固体材料将具有十分重要的意义。近年来过渡金属磷酸盐无机微孔晶体的合成与应用研究正蓬勃开展。

1991 年,Harrison 等报道了具有 SOD、Li-ABW、FAU 等已知结构磷酸锌分子筛的合成^[73]。Harrison 等在水体系中以有机胺为模板剂合成了一系列新型磷酸锌微孔化合物^[74,75]。1999 年,杨国昱和 Sevov^[76]报道了具有巨大孔的磷酸锌 ND-1 的合成。2001 年,Rao 等^[77]采用有机胺磷酸盐同锌盐作用的合成方法得到了具有各种拓扑结构的磷酸锌,并从次级结构单元角度剖析了各结构之间的联系。1991 年,Effenberger 报道了具有六元螺旋孔道的磷酸钴微孔化合物 $\text{Co}(\text{PO}_3\text{OH}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ^[78],在其结构中磷以四配位 PO_4 形式存在,钴以六配位 CoO_6 形式存在。1994 年陈接胜等^[79]将有机胺引入磷酸钴的合成体系,成功地合成出具有八元环孔道的 DAF-2 磷酸钴微孔化合物,组成为 $\text{CoPO}_4 \cdot 0.5\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}$,其中 Co 以四配位 CoO_4 形式存在。2000 年,袁宏明等^[80]在非水体系中合成了具有沸石分子筛 GIS 结构的 $\text{CoPO}_4\text{-GIS}$ 微孔晶体。另外,Haushalter^[81]和 Kahn

等^[82]利用水热晶化法,系统地研究了磷酸钼和磷酸钒的合成,得到了一系列结构新颖的无机固体材料。

除此之外,其他一些过渡金属磷酸盐如磷酸铁、磷酸铝、磷酸钛等微孔化合物的合成研究正在迅速崛起。磷酸铁由于其丰富的晶体学结构和许多实际的应用引起了人们的兴趣,已有大量具有一维链状、二维层状、三维空旷骨架结构的磷酸铁合成的报道^[83~86],还有骨架中含有氟离子的命名为 ULM-*n* 的一系列微孔磷酸铁^[87,88]合成的报道。在这些化合物中,铁的配位环境通常是五配位或六配位,只在 ULM-19 中,有 1/4 的铁原子处于四配位的环境,ULM-19 是 ULM-12 脱水后的产物^[89]。那立艳等^[90]以溶剂热方法合成了具有四配位铁中心的微孔磷酸铁晶体 $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_{0.5}[\text{FePO}_4]$,对其进行了单晶结构解析、元素分析、热重分析、穆斯堡尔谱以及红外光谱等测试,测试结果证实其中的铁原子均处于四配位状态。

1996 年以来,引用氟离子体系合成微孔磷酸铝的工作也见诸于报道^[91,92]。 $[(\text{enH}_2)_{0.5}][\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 具有八元环孔道,结构中铝原子以 ZrO_6 和 ZrO_5F 两种结构单元存在。1999 年,Ekambaram^[93]和 Serre 等^[94]分别报道了含有混合价态 $\text{Ti}^{\text{III}}/\text{Ti}^{\text{IV}}$ 的微孔磷酸钛晶体的合成工作。2001 年刘云凌、庞文琴等报道了具有新型骨架的磷酸钛^[95]。

同硅酸盐分子筛掺杂类似,杂原子磷酸盐分子筛的研究受到了人们的高度重视,许多元素(Si, Mg, Mn, Co, Be, Zn, Ga, Ti, Fe, V, Cr 等)可以作为杂原子进入磷酸盐分子筛骨架。其中研究最多的当数磷酸铝的同晶取代^[96,97]。这些杂原子的引入,不仅可以得到具有离子交换性和一定酸性的杂原子分子筛催化剂,而且还能产生许多新型结构的分子筛^[98]。Chippindale 及其合作者合成了许多双金属磷酸盐。其中的一些具有已知沸石分子筛结构。如: $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})[\text{CoGa}_2-(\text{PO}_4)_3]$ 具有 LAU 结构^[99], $(\text{C}_4\text{NH}_{10})[\text{CoGa}(\text{PO}_4)_2]$ 具有 GIS 骨架结构^[100]。而 $\text{CoGaPO-5}(\text{CGF})$ 则展现出一种新颖的拓扑结构^[101]。其结构中存在两种互相垂直的孔道系统。微孔 MnGaPO-2 化合物中,锰原子在骨架中以 MnO_5 五配位的四方锥形式存在^[102]。1997 年, Feng 等又报道了微孔钴铝和钴镓磷酸盐的研究工作^[103,104]。其中引人注目的是 ACP-1 (ACO) 化合物,它的结构是由双四元环笼 D4R 相互连接形成三维八元环孔道结构(图 1-7),这种结构构成方式在硅铝酸盐分子筛中

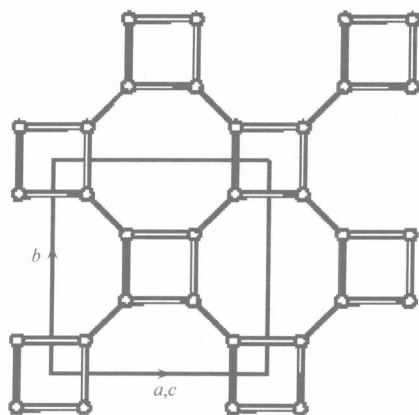


图 1-7 ACO 结构中四面体单元的连接模式

还没有发现。

双金属磷酸盐的合成工作还有： $\text{NH}_4[\text{CoGa}_2(\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ^[105]， $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}\text{PO}_4[(\text{NH}_4)_x(\text{NH}_3)_{0.5-x}]$ ^[106]， $\text{CoAl}(\text{PO}_4)_2\text{-en}$ ^[107]， $\text{NH}_4(\text{Al}_{0.64}\text{Ga}_{0.36})(\text{HPO}_4)_2$ ^[108]， CoZnPO-HEX ^[109] 等。

这些新型过渡金属磷酸盐化合物的合成与开发，拓展了微孔磷酸盐的合成领域，极大地丰富了磷酸盐分子筛的合成化学。但磷酸盐分子筛的合成研究仍处于发展阶段，许多新型骨架拓扑结构和新颖骨架原子微孔化合物尚有待于开发，它们的合成研究对无机微孔材料的开发具有十分重要的意义。

吉林大学陈接胜、徐如人等于1989年系统研究了水体系中砷酸铝 $\text{AlAsO}_4\text{-}n$ 及砷酸镓 $\text{GaAsO}_4\text{-}n$ 系列微孔化合物的合成，得到12种砷酸铝和13种砷酸镓微孔化合物^[110]；1992年徐如人等又系统进行了锗酸盐和二氧化锗无机微孔晶体的开发^[111]；1995年于吉红、徐如人等对硼酸盐进行了详细研究，合成出7种新型氯氧化硼铝 $\text{BAC}(n)$ 晶体^[112]；美国联合碳化物公司开发了系列硫化锡空旷骨架结构的化合物 $\text{R-SnS-}n$ ^[113]，1996年Bowes等也报道了金属硫化物的合成^[114]；Suib等报道了微孔化合物 MnO_2 的合成^[115]；1997年，Martin和Greewood报道了一类新颖的微孔金属卤化物 $\text{CZX-}n$ 的合成，其中 CZX-1 具有硅铝分子筛 SOD 结构^[116]。O'Hare等1999年报道了具有0-D、1-D以及2-D、3-D开放骨架结构的铈的氟化物系列化合物^[117]、硫酸铈和磷酸铈的合成^[118]。

此外硒酸盐、亚硒酸盐硫酸盐等氧化物骨架也大量涌现，这一部分在后面的硫酸盐中介绍。

1.4.2 非氧化物骨架

非氧化物骨架化合物的研究主要包括硫属化合物以及氧族、卤族化合物，其中研究较为系统，结构较为丰富的应为硫属化合物。

硫的原子半径远大于氧，硫离子属于软碱，因此，硫同金属原子的结合方式与氧相比具有很大的差异，原本适用于氧化物骨架体系的许多有机模板在同硫化物骨架相作用时的表现不尽相同。溶剂的影响方式也有一定的差别。

1) 影响硫化物开放骨架的合成主要因素

(1)溶剂的影响。溶剂可以看做是参加反应的反应物。以往的实验总结表明，不同溶剂对相同的反应体系有着不同的作用。总的来说，溶剂的极性、黏度、临界温度，都是比较重要的属性。另外在反应体系中，溶剂对于其他反应物的摩尔吉布斯溶解能、适当的酸碱性，都是应该考虑的。对于硫属化合物的合成来讲，水或者与其他溶剂的混合溶液就是一种不错的溶剂。水的临界温度不高，反应物中的离子可以得到很好的扩散；水的黏度低，也可以使反应离子很好地运动，但是实验