



新型三维间排层状钴磷酸盐配合物 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的合成与晶体结构

乔海滨¹ 申小清¹ 张鸿云^{*1} 毛红艳¹ 杜晨霞¹ 吴庆安¹ 刘玉坤² 侯红卫¹

(¹ 郑州大学化学系, 郑州 450052)

(² 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

关键词: 磷酸盐; 水热合成; 配位化合物

中图分类号: O614.81²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)08-1191-04

Synthesis and Crystal Structure of a Novel Three Dimensional Layered Cobalt Phosphate Complex $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

QIAO Hai-Bin¹ SHEN Xiao-Qing¹ ZHANG Hong-Yun^{*1} MAO Hong-Yan¹

DU Chen-Xia¹ WU Qing-An¹ LIU Yu-Kun² HOU Hong-Wei¹

(¹Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

(²School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

Abstract: A new three dimensional layered cobalt phosphate complex $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, was prepared by hydro-thermal reaction of $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and H_3PO_4 , NH_4VO_3 . The crystal structure of the complex was determined by single-crystal X-ray diffraction. The result indicates that it crystallizes in the tetragonal space group $I4/m$. It rarely occurs in cobalt phosphate complex to form two kinds of coordinate geometry of Co(II), six water molecular oxygen atoms surround Co(I) and form an octahedron geometry, Co(2) bond to four oxygen atoms from 4PO_4^{3-} and one water molecular oxygen and build a tetragonal pyramid. The kinetic study shows that the first decomposition stage is governed by $\text{A} \xrightarrow{\text{F1}} \text{B} \xrightarrow{\text{Cn}} \text{C}$ mode. CSD: 414600.

Key words: phosphate; hydro-thermal synthesis; coordination polymer kinetics

0 引言

60年代初, Weisz 提出规整结构分子筛“择形催化”概念, 继而发现它对催化裂化反应的惊人活性^[1]。金属有机磷酸化学因其在自组装化学、超分子化学、软化学和纳米化学等前沿领域的广泛研究而倍受广大化学工作者的关注^[2], 尤其是在吸附、催化、离子交换、非线性光学材料方面潜在极大的应用

前景^[3,4], 因而设计和合成新型的有机磷酸及其金属化合物, 并进一步探索其结构和性能之间的关系, 对筛选出具有实际应用价值的新型结构材料具有重要的意义。

过渡金属磷酸盐是空旷骨架磷酸盐体系中重要的组成部分。本研究采用中温水热合成技术合成出新颖的具有三维网状的磷酸钴 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 金属钴对于大多数气体如 O_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , CO , H_2 和 CO_2

收稿日期: 2004-11-23。收修改稿日期: 2005-05-12。

国家自然科学基金资助项目(No.20271046), 河南省教育厅自然科学基金项目(No.2004150004)。

*通讯联系人。E-mail: wzhy917@zzu.edu.cn

第一作者: 乔海滨, 男, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能配合物化学。

等均能吸附,而且金属钴的吸附热偏低,有较高的催化活性,这种化合物在沸石拓扑集合中尚未发现与之结构对应的成员。我们通过 X-射线衍射对晶体结构进行表征,并运用热分析技术对第一步热分解过程进行了动力学计算。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验所用试剂纯度均为分析纯;单晶衍射数据在 RAXIS-IV 面探衍射仪上收集;红外光谱用 Bruker Tensor 27 红外光谱仪在 400~4 000 cm^{-1} 范围内测定 (KBr 压片);差热及热重曲线由 NETZSCH TG209 热重分析仪测量(氮气气氛,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)。

1.2 配合物的制备

将 H_2O , H_3PO_4 , $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NH_4VO_3 以物质的量之比 120:3:1:2 混合后充分搅拌,并用 NaOH 调节 $\text{pH}=8.5\sim 9$ 。将反应混合物封入 20 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,于 160 $^{\circ}\text{C}$ 下晶化 6 d,自然冷却至室温。用去离子水漂洗,除去杂质,

得到蓝紫色晶体。配合物不溶于水,也不溶于甲醇、乙醇、丙酮、苯、石油醚等有机溶剂。配合物的 IR 谱图归属如下:3 285 cm^{-1} $\nu(\text{O-H})$;1 016.4 cm^{-1} , 547 cm^{-1} $\nu(\text{P-O})$ 。

1.3 晶体结构的测定

选取大小为 0.20 mm $\times$ 0.18mm $\times$ 0.17 mm 的晶体,室温下 $T=291$ K,用 RAXIS-IV 面探衍射仪,经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.071\,073$ nm),以 ω - 2θ 扫描方式收集衍射数据,在 $3.03^{\circ}\leq\theta\leq 27.50^{\circ}$ 范围内共收集 1 076 个衍射数据,其中 326 ($R_{\text{int}}=0.070\,7$)为独立衍射数据。所有衍射数据经 Lp 因子校正。晶体结构用 SHELX-97 程序解出,经差值 Fourier 合成确定全部非氢原子和部分氢原子坐标,其余氢原子坐标用理论加氢方法确定。用全矩阵最小二乘法对结构进行修正,对全部非氢原子使用各向异性温度因子,氢原子使用各向同性温度因子,修正参数 27 个。化合物的晶体数据和结构参数列于表 1,主要键长和键角数据列于表 2。

CSD:414600。

表 1 配合物的晶体 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 数据和结构参数
Table 1 Crystallographic data and structure refinement for complex $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Formula	$\text{H}_{12}\text{Co}_3\text{O}_{14}\text{P}_2$	μ / mm^{-1}	3.443
Crystal system	Tetragonal	Reflens collected/unique	1 076 / 326 [$R(\text{int})=0.070\,7$]
Space group	$I4/m$	Data/restraints/parameters	326 / 0 / 27
a / nm	0.627 31(9)	R_1	0.066 3
c / nm	1.343 2(3)	wR_2	0.162 2
V / nm^3	0.528 6(15)	Goodness-of-fit on F^2	1.101
$D_c / (\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3})$	2.983	$\Delta\rho_{\text{min}}$ and $\Delta\rho_{\text{max}} / (\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	2.424 and -2.987
Z	4		

表 2 配合物 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$)

Co1-O1	0.206 9(8)	P1-O3	0.153 5(5)	Co2-O3B	0.198 7(5)
Co1-O2	0.213 4(10)	Co2-O2	0.159 7(11)	P1-O3G	0.153 5(5)
Co1-O1A	0.206 9(8)	Co2-O3	0.198 7(5)		
Co2-O2-Co1	180.0	O3F-P1-O3G	110.80(18)	O3-Co2-O3E	85.74(8)
O1-Co1-O1A	180.0(4)	P1-O3-Co2	127.0(3)	O3F-P1-O3H	106.8(4)
O2-Co2-O3	105.82(15)	O1-Co1-O2	90.000(1)		
O3-Co2-O3B	85.74(8)	O3-Co2-O3D	148.4(3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: $-x, -y, -z$; B: $-y, x, z$; C: $y, -x, -z$; D: $y, -x, z$; E: $-x, -y, z$; F: $y-1/2, -x+1/2, -z+1/2$; G: $-x, -y+1, z$; H: $-y+1/2, x+1/2, -z+1/2$.

2 配合物 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的晶体描述

晶体结构分析表明,六水合磷酸钴配合物分子的结构如图 1 所示。从图中可以看出,配合物中含有两种不同配位环境 Co 原子,其中,Co1 的 6 个配位氧原子全部来自于水,由于轴向 Co1-O2 键长 0.213 4 nm 稍长于赤道平面 Co1-O1 键(0.206 9 nm),形成变形的八面体;Co2 分别与四个来自磷酸根的 O 原子和一个水分子氧配位,形成一个四方锥,Co2 位于四方锥的中心,O2 位于四方锥的顶点,其中轴向键长为 0.159 7 nm,比其他 Co-O 键(0.198 7)短,底面 4 个氧原子 O3,O3A,O3B 和 O3C 形成平行四边形,键轴 Co2-O2 完全垂直于四方锥底面。从 O2-Co1 和 O2-Co2 对比来看,Co1-O2=0.213 4(10) nm,Co2-O2=0.159 7(9) nm,O2 偏向 Co2。配合物中 $\text{P}(\text{O})_4$ 基元呈三角锥形,O-P-O 的平均键角是 110.80° ,P-O 键长为 0.153 5 nm,这与大多数常见的金属磷酸盐配合物中的 P 原子四面体构型相一致^[5-7]。从文献得知在 H_3PO_4 中,O-P 单键键长为 0.142 0 nm,O-P-O 键角为 106° ,说明在反应过程中因 Co-O 键的形成消弱了 P-O 键的键能。分子中存在大量的氢键,Co1 层中的 H-O-H 与相邻 Co2 层磷酸根上的 O($-x+1/2,-y+1/2,-z+1/2$)形成氢键。

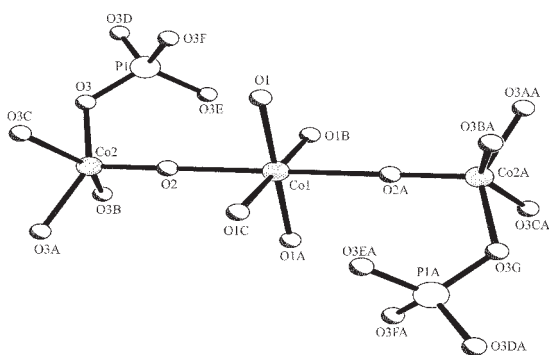


图 1 配合物 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的分子结构图

Fig.1 Perspective view of the molecular structure of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

图 2 是配合物的三维层状堆积图,由图可知配合物由 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$ 层和 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 层相间排列而成。该化合物存在较大的孔洞,经计算,配合物中最大孔洞为 0.264 nm^3 (扣除 H 原子),预示该配合物在吸附、离子交换、催化等方面有广阔的应用前景^[8,9]。

形成 M-O-M 键是二价金属磷酸盐配合物(例如: MPO_4 , $\text{M}=\text{Be}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$)的一个显著特征,在标题配

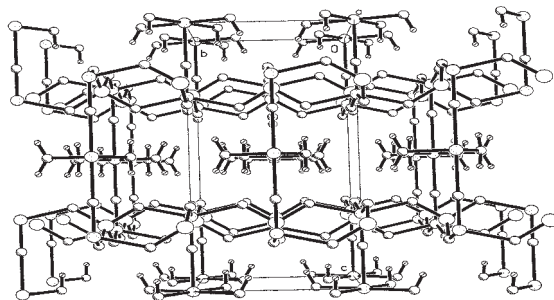


图 2 化合物 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶胞堆积图

Fig.2 Crystal packing diagram of the complex $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ looking down along c axis

合物的配位单元中出现的 Co-O-Co 键,与文献报道结果相一致^[10]。据报道,具有这种结构特征的化合物通常具有很高的硬度,呈现良好的材料性能,并对金属磷酸盐的磁性质产生显著的影响^[11,12]。

3 配合物 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的热分解及其动力学

3.1 热分解机理

磷酸钴配合物 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的热分解过程分三步进行(图 3),在配合物的 DTG 曲线上 231.8°C 处出现了反应速率极大值,相应 TG 曲线上从 $227.2 \sim 236.2^\circ\text{C}$ 伴随急剧失重 23.8%(cal.22.7%),这是由于配合物失去配位水的结果。其后,DTG 曲线上 282.4°C 处出现峰值,并在 TG 曲线上从 $287.0 \sim 291.1^\circ\text{C}$ 伴随有失重 5.82%,这与 PO_4^{3-} 失去两个氧原子聚合为多聚磷酸的过程相吻合(cal.6.73%)。此后,从 $291.1 \sim 800^\circ\text{C}$ 失重为 24.50%,对应于多聚磷酸进一步氧化分解为 P_2O_5 (cal.23.16%)。所剩残余为 46.2%,可能为 CoO 和 Co_2O_3 的混合物。

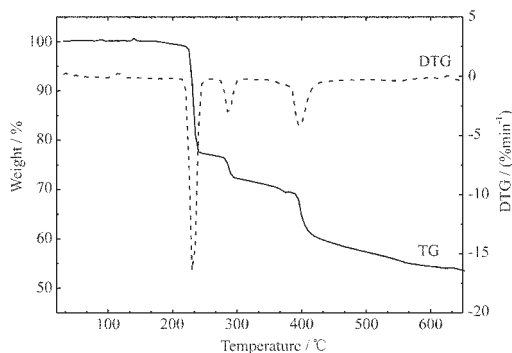


图 3 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 TG 曲线

Fig.3 TG curve of complex $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

可以看出,第一阶段分解是 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 热分解的主要阶段,因此我们就该阶段的热分解进行

讨论。

3.2 非线性回归法估算第一步热分解反应的动力学参数和动力学模型

热分解反应过程通常是由多个简单反应组成的多步反应,简单反应速率常数的测定可应用 Arrhenius 方程:

$$k(T) = A e^{-E/RT} \quad (1)$$

其中, A 是频率因子, E 是反应活化能, T 为绝对温度, R 是气体常数。

通过 A-B-S 法对动力学数据进行分析。对于一定的转化率 α , 可应用 ACHAR 方程^[13]:

$$\ln \frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)} = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

其中, β 为升温速率, $d\alpha/dt$ 为转化率。

通过 $\ln[(d\alpha/dt)/f(\alpha)]$ 对 $1/T$ 作图, 从图中的斜率和截距可计算得到反应活化能 E 和频率因子 $\lg A$, 选择的不同机理函数 $f(\alpha)$ ^[14,15] 代入, 并按照两步连续反应模式将不同简单反应相连接, 运用 NETZSCH

动力学程序进行非线性回归运算并用最小二乘法修正计算结果。综合考虑拟合的相关系数和回归参数, $A \xrightarrow{F1} B \xrightarrow{Cn} C$ 模式为最佳机理模式。所得到的动力学参数及计算曲线与实验所得 TG 曲线的拟合结果列为表 3。计算曲线与实验所得 TG 曲线的拟合效果如图 4 所示。

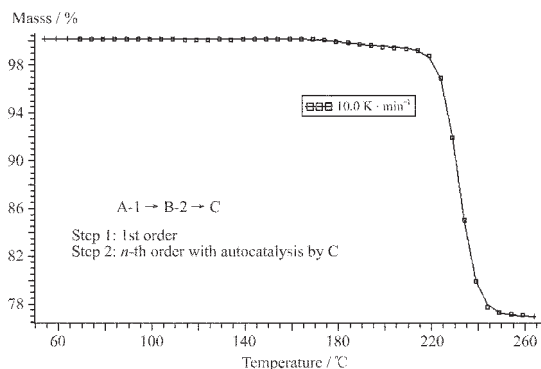


图 4 第一阶段曲线拟合图

Fig.4 Fitting curves of first stage, with $\square$: experimental curve, $-$: calculated curve

表 3 配合物第一阶段热分解动力学参数和拟合结果

Table 3 Kinetic data and fitting quality on the investigated complex

Transition	Corr. Coef.	Reg. Par.	Stage	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg A / \text{s}^{-1}$	Ord.
I	0.999 952	0.001 00	I F1	202.37	21.28	1.3
			II Cn	81.40	4.30	

从图 4 可见, 配合物的第一步热分解反应为 $A \xrightarrow{F1} B \xrightarrow{Cn} C$ 两步反应模式, 即一个 $\lg A (\text{s}^{-1}) = 21.28$, $E = 202.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的 F1 机理(一级反应)跟随一个 $\lg A (\text{s}^{-1}) = 4.30$, $E = 81.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的 Cn 机理($n = 1.3$, 自催化反应)。相关系数达到 0.999 952, 表明计算曲线和实验曲线有高质量的吻合, 也说明该机理较好地反映了 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的第一步热分解过程。

参考文献:

- [1] WU Zheng-Ping(吴争平), HU Tian-Jue(胡天觉), BAI Yun-Shan(白云山), et al. *Huagong Yejin(Eng. Chem. & Metal.)*, **1999**, *20*(1): 70~73
- [2] ZENG Qing-Xin(曾庆新), CHEN Lian-Shan(陈连山), LI Ya-Feng(李亚丰). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chinese J. Chinese Universities)*, **2003**, *24*(1): 31~32
- [3] DU Chen-Xia(杜晨霞), XUE Dong-Xu(薛东旭), CHENG Xiao-Ning(程小宁), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, *20*(1): 955~958
- [4] Bu X H, Feng P Y. *J. Solid State Chem.*, **1997**, *131*: 387~394
- [5] Ranko P B, Milko N L, Luiz M D, et al. *Solid State Sciences*, **2001**, *3*: 133~137
- [6] Chen O, Salta J, Zubieta J, et al. *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*: 4485~4496
- [7] Cao G, Haushalter R C, Strohmaier K G, et al. *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*: 127~134
- [8] Kortz U, Pope M T. *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*: 3848~3854
- [9] Grohol D, Subramanian M A, Poojary D M, et al. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*: 5264~5270
- [10] Distler A, Lohse D L, Sevov S C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**: 1805~1813
- [11] Grohol D, Gingsl F, Clearfield A, et al. *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*: 751~756
- [12] Poojary D M, Zhang B L, Clearfield A, et al. *Chem. Mater.*, **1999**, *11*: 421~428
- [13] Achar B N, Bringly G W, Sharp J H, et al. *Proc. Int. Clay. Conf. Jerusalem*, **1966**, *1*: 67~72
- [14] Pokol G, Gal S, Pungor R. *Anal. Chem. Acta*, **1985**, *175*: 289~292
- [15] Bamford C H, Tipper C F. *Comprehensive Chemical Kinetics*. Vol.22. Reactions in Solid State, Amsterdam, **1980**. 57~61