

[研究简报]

[In₂(HPO₃)₄]·(NH₃CH₂CH₂NH₃)的水热合成与晶体结构

刘成站^{1,2}, 朱广山¹, 方千荣¹, 薛 铭¹, 孙福兴¹, 裘式纶¹

(1. 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012;

2. 东北师范大学化学学院, 长春 130024)

关键词 水热合成; 晶体结构; 乙二胺; 亚磷酸铜

中图分类号 O614.37

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)09-1637-03

具有开放骨架结构的金属磷酸盐因其结构新颖、组成丰富及其在离子交换、吸附和催化等领域中的潜在应用价值而引起了人们的关注^[1,2]. 这类材料通常是用有机胺作模板剂在水热或溶剂热条件下合成的. 近年来, 人们用假四面体的 HPO₃ 基团代替四面体的 PO₄ 基团, 成功地合成出一类新的微孔化合物——金属亚磷酸盐^[3~8], 其中亚磷酸铜化合物的数量较多, 包括一维链状、二维层状和三维开放骨架等多种结构类型. 与之相比, 有关亚磷酸铜的研究却报道较少^[9~11].

我们用乙二胺作模板剂在水热条件下合成出一个新的三维开放骨架结构的亚磷酸铜 [In₂(HPO₃)₄]·(NH₃CH₂CH₂NH₃)(**1**), 并对其晶体结构进行了测定和表征.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 硝酸铜[In(NO₃)₃·4.5H₂O], A. R. 级(上海试剂一厂); 亚磷酸, A. R. 级(中国医药公司北京采购供应站经销, 德国进口分装); 乙二胺, A. R. 级(天津大茂化学试剂厂); 蒸馏水.

Bruker-AXS Smart CCD X 射线单晶衍射仪; Perkin-Elmer 2400 元素分析仪; Perkin-Elmer Optima 3300 DV 诱导耦合等离子体(ICP)元素分析仪; Nicolet Impact 410 FTIR 红外光谱仪(KBr 压片).

1.2 化合物的合成 在连续搅拌条件下, 依次将 0.392 g In(NO₃)₃·4.5H₂O, 0.492 g H₃PO₃ 和 0.12 g 乙二胺加入到 8 mL 蒸馏水中, 再继续搅拌 1 h, 将反应混合物转移到内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 填充度约为 55%, 于 180 °C 的烘箱中在自生压力下加热 10 d; 然后将反应釜冷却至室温, 抽滤, 用蒸馏水洗涤, 在室温下干燥过夜, 得到无色块状晶体. 化合物 **1** 的 ICP 和 C, H, N 元素分析实测值(% , 计算值): In 37.46(37.53), P 20.34(20.26), C 3.98(3.93), N 4.65(4.58), H 2.23(2.31).

1.3 晶体结构测定 在 298 K 下, 选取适当大小的单晶置于 Bruker-AXS Smart CCD X 射线衍射仪上, 使用经石墨单色化的 Mo K α 射线($\lambda = 0.071073$ nm), 以 ω 扫描方式在 $2.21^\circ \leq \theta \leq 26.73^\circ$ 范围内共收集 4264 个衍射强度数据, 其中 1538 个是独立衍射强度数据($R_{int} \geq 0.0482$). 晶体结构采用直接法解析, 首先确定 In 和 P 的原子坐标; 然后从差值傅里叶图中确定 O, C 和 N 的原子坐标以及 P 原子上连接的 H 原子坐标; C 和 N 原子上连接的 H 原子为理论加氢; 对全部非氢原子坐标及各向异性参数采用全矩阵最小二乘法修正.

结果表明, 该化合物属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 晶胞参数如下: $a = 0.91405(5)$ nm, $b = 0.91984(5)$ nm, $c = 0.96120(5)$ nm, $\beta = 115.9950(10)^\circ$, $V = 0.72640(7)$ nm³, $Z = 2$, $D_c = 2.446$ Mg/m³, $\mu = 3.016$ mm⁻¹, $F(000) = 608$, $GOF = 1.044$, 最后的一致性因子为 $R_1 = 0.0249$, $wR_2 = 0.0650$ (CCDC-

收稿日期: 2006-12-27.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20531030)资助.

联系人简介: 裘式纶, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事无机化学研究. E-mail: sqiu@mail.jlu.edu.cn

No. : 629260).

2 结果与讨论

2.1 结构表征 如图1所示, 化合物**1**的不对称结构单元含有12个非氢原子, 其中10个属于骨架分子(2个In原子、2个P原子和6个O原子); 剩余的2个属于模板剂分子(1个C原子和1个N原子). 每个晶体学上不同的In原子都具有六配位的八面体构型, 分别与来自亚磷酸根上的6个O原子直接相连: In—O键的键长范围在0.2113(0) ~ 0.2150(2) nm之间; O—In—O键角的范围在82.66(1)° ~ 174.80(1)°之间. 由于键长和键角的不同, 导致InO₆八面体发生扭曲和变形. 2个晶体学上不同的P原子都采取四配位的假四面体构型, 分别连有3个O原子和1个H原子: P—O键的键长范围在0.1501(2) ~ 0.1525(3) nm之间; P1—H1键的键长为0.144(3) nm, P2—H2键的键长为0.138(3) nm.

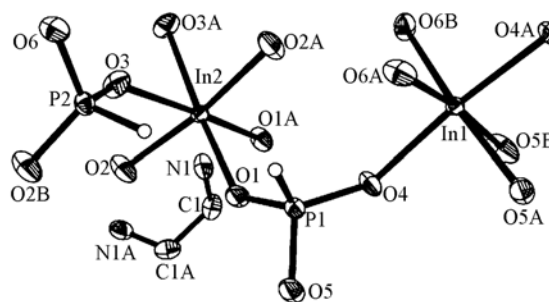


Fig. 1 ORTEP view of the structure of compound **1** showing the atom labeling scheme
50% thermal ellipsoids.

化合物**1**的骨架结构可以看成是由InO₆八面体和HPO₃假四面体严格交替连接而成的, 每个InO₆八面体分别与邻近的4个HPO₃假四面体通过O原子共顶点连接, 反过来每个HPO₃假四面体也分别与邻近的2个InO₆八面体通过O原子共顶点连接, 形成八元环的网格层结构[图2(A)]; 每一层中所有InO₆八面体用剩余的两个配位位置沿层的上下方向分别与邻近层中的HPO₃假四面体剩余的一个配位位置通过O原子共顶点连接, 从而形成三维开放骨架结构.

由于不同层间的多面体部分相互遮挡, 导致沿[100]方向看不到完整的八元环孔道; 但沿[506]方向可以看到八元环的一维直孔道[图2(B)]. 化合物**1**的结构也可以看成是由In₂P₂四元环形成一维梯形链结构间通过O原子连接In和P原子而得到. 化合物**1**的骨架结构与化合物NH₃CH₂CH₂NH₃ [In₂(HPO₄)₄]^[12](**2**)相似, 不同之处在于它们的磷氧多面体不同. 化合物**1**中的HPO₃是假四面体, 而化合物**2**中的HPO₄是四面体.

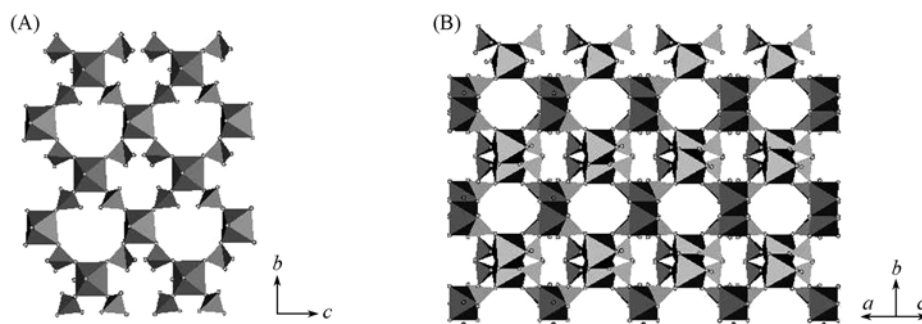


Fig. 2 A polyhedra view of the layer containing eight-membered ring along [100] direction(A) and eight-membered ring along [506] direction(B)

双质子化的乙二胺分子存在于八元环孔道中, 以平衡阴离子骨架上的负电荷, 同时与骨架分子之间存在氢键作用(表1).

Table 1 Hydrogen bond for compound **1** [bond length in nm and bond angle in (°)]

D—H...A (Symmetry transformation)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	∠DHA
N1—H1A...O3 [− <i>x</i> +1, − <i>y</i> +1, − <i>z</i> +1]	0.2231	0.3024	148.22
N1—H1A...O3 [<i>x</i> −1/2, − <i>y</i> +1, <i>z</i> +1/2]	0.2415	0.2922	116.48
N1—H1B...O5 [<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i> +1]	0.1965	0.2802	155.93
N1—H1B...O1 [<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i> +1]	0.2385	0.3062	133.09
N1—H1C...O6 [<i>x</i> −1/2, − <i>y</i> +1, <i>z</i> +1/2]	0.2269	0.3096	154.53

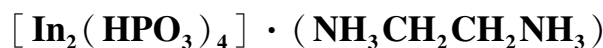
2.2 红外光谱分析 化合物**1**的红外光谱(4000 ~ 400 cm⁻¹)中在3200 ~ 2800 cm⁻¹范围内可分别观察

到 N—H 和 C—H 的伸缩振动峰; 在 2393 cm^{-1} 处的吸收峰为 P—H 的伸缩振动; 在 1606, 1522 和 1458 cm^{-1} 处出现乙二胺的特征吸收峰; PO_3 的对称伸缩振动峰和非对称伸缩振动峰位于 1080, 903, 594 和 496 cm^{-1} 处.

参 考 文 献

- [1] Cheetham A. K., Ferey G., Loiseau T. . *Angew. Chem. Int. Ed. [J]*, 1999, **38**: 3268—3292
- [2] Yu J. H., Xu R. R. . *Acc. Chem. Res. [J]*, 2003, **36**: 481—490
- [3] Liang J., Li J. Y., Yu J. H., *et al.* . *Angew. Chem. Int. Ed. [J]*, 2006, **45**: 2546—2548
- [4] Wang L., Shi Z., Fu W. S., *et al.* . *J. Solid State Chem. [J]*, 2004, **177**: 80—88
- [5] Liu L., Liu Y. L., Li G. H., *et al.* . *J. Solid State Chem. [J]*, 2006, **179**: 1311—1316
- [6] LIU Li(刘丽), CHEN Chao(陈超), MENG He(孟河), *et al.* . *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J]*, 2005, **26**(10): 1783—1786
- [7] FAN Yong(范勇), LI Guang-Hua(李光华), YU Guang-Hui(于广慧), *et al.* . *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J]*, 2006, **27**(1): 1—4
- [8] FU Wen-Sheng(付文升), LI Guang-Hua(李光华), WANG Li(王莉), *et al.* . *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J]*, 2005, **26**(9): 1607—1609
- [9] Yi Z., Chen C., Li S. G., *et al.* . *Inorg. Chem. Commun. [J]*, 2005, **8**: 166—169
- [10] Wang L., Shi S. H., Ye J. W., *et al.* . *Inorg. Chem. Commun. [J]*, 2005, **8**: 271—273
- [11] Wang L., Song T. Y., Xu J. N., *et al.* . *Micropor. Mesopor. Mater. [J]*, 2006, **96**: 287—292
- [12] Sandeep S. D., Robert C. H. . *J. Chem. Soc. Chem. Commun. [J]*, 1993, (21): 1665—1667

Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of



LIU Cheng-Zhan^{1,2}, ZHU Guang-Shan¹, FANG Qiang-Rong¹, XUE Ming¹,
SUN Fu-Xing¹, QIU Shi-Lun^{1*}

(1. *State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry,
Jilin University, Changchun 130012, China;*

2. *Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)*

Abstract A new three-dimensional indium phosphite, $[\text{In}_2(\text{HPO}_3)_4](\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)$, was prepared under hydrothermal conditions *via* using ethylenediamine as a template. Its structure was solved by single-crystal X-ray diffraction. The compound crystallizes in a monoclinic system, space group $P2/n$, with cell parameters $a = 0.91405(5)\text{ nm}$, $b = 0.91984(5)\text{ nm}$, $c = 0.96120(5)\text{ nm}$, $\beta = 115.9950(10)^\circ$, $V = 0.72640(7)\text{ nm}^3$, $Z = 2$, $R_1 = 0.0249$, $wR_2 = 0.0650$, $\text{GOF} = 1.044$. The inorganic topological structure is built up from the vertex linking of InO_6 octahedral and HPO_3 pyramidal tetrahedral units, forming eight-membered ring channels along the $[506]$ direction. The diprotonated ethylenediamine molecules are entrapped in eight-membered ring channels.

Keywords Hydrothermal synthesis; Crystal structure; Ethylenediamine; Indium phosphite

(Ed.: M, G)