

含有十二元环交叉孔道的新颖亚磷酸铟 [In₄(HPO₃)₇(H₂O)₃](NH₃CH₂CH₂NH₃)· (H₂O)的水热合成与表征

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

(1. 吉林大学化学学院, 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)

摘要 在含有 HF 的体系中, 用乙二胺作模板剂, 通过水热方法合成了一个新的三维亚磷酸铟 [In₄(HPO₃)₇(H₂O)₃](NH₃CH₂CH₂NH₃)(H₂O), 并对其进行了红外光谱、热重、ICP 和 CHN 元素分析等表征. 单晶 X 射线衍射分析结果表明, 该化合物属于三方晶系, $P\bar{3}$ 空间群, 晶胞参数 $a = 1.37883(7)$ nm, $c = 0.93450(9)$ nm, $V = 1.53862(2)$ nm³, $Z = 2$, $D_c = 2.489$ Mg/m³, 最终一致性因子 $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0526$, $wR_2 [I > 2\sigma(I)] = 0.1328$, $GOF = 1.082$. 其结构中的 InO₆ 八面体、InO₅(H₂O) 八面体和 HPO₃ 假四面体通过 O 原子共顶点连接, 分别沿 a , b 轴方向形成含有十二元环的交叉孔道, 客体水分子和双质子化的乙二胺分子存在于孔道中.

关键词 水热合成; 晶体结构; 乙二胺; 亚磷酸铟

中图分类号 O614.37

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)10-1826-04

具有开放骨架结构的金属磷酸盐由于在离子交换、吸附和催化等方面具有潜在的应用而受到人们极大的关注^[1,2]. 近些年来, 人们利用假四面体构型的 HPO₃ 基团代替四面体构型的 PO₄ 基团, 并用有机胺作模板剂或结构导向剂在水热条件下合成了许多结构新颖、组成不同的亚磷酸铟化合物^[3-10], 其中包括第一例具二十四元环超大孔道的 [(C₄NH₁₂)₂][Zn₃(HPO₃)₄]^[11]. 与之相比, 关于亚磷酸铟的研究工作则报道较少, 目前只有 In₂(HPO₃)₃(H₂O)^[12], (H₃NC₂H₄NH₃)[In(OH)₃(HPO₃)]^[13] 和 (C₄N₂H₁₂)[In₂(HPO₃)₃(H₂PO₃)₂]^[14] 3 个化合物的报道.

本文在水热条件下, 用乙二胺作模板剂在含有 HF 的体系中合成具有三维开放骨架结构的亚磷酸铟化合物 [In₄(HPO₃)₇(H₂O)₃](NH₃CH₂CH₂NH₃)(H₂O) (**1**), 并对其晶体结构进行了测定与表征.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸铟 [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); 氢氟酸 (HF, 质量分数 40%, A. R. 级, 北京化工厂); 水为蒸馏水.

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); Perkin-Elmer TGA 7 热重分析仪, 空气气氛, 升温速度 20 °C/min, 测量温度范围 35 ~ 800 °C.

1.2 实验过程

在连续搅拌条件下, 依次将 0.392 g In(NO₃)₃·4.5H₂O, 0.246 g H₃PO₃, 0.145 g 乙二胺和

收稿日期: 2007-01-11.

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

0.150 g HF 加入到 8 mL 蒸馏水中,再继续搅拌 1 h;然后将反应混合物转移到内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,填充度约 55%,于 180 °C 的烘箱中在自生压力下加热 4 d. 待将反应釜冷却至室温后,抽滤,用蒸馏水洗涤,在室温下干燥,最后得到无色块状晶体.

2 结果与讨论

2.1 化合物的组成分析

化合物 1 的 ICP 和 CHN 元素分析实测值(% , 计算值): In 39.87 (39.82), P 18.84 (18.80), C 2.16 (2.08), N 2.48 (2.43), H 2.23 (2.18). 这表明实验测量结果与基于单晶结构解析所得分子式的理论计算值相吻合.

2.2 晶体结构

在 293 K 条件下,选取尺寸为 0.18 mm × 0.10 mm × 0.08 mm 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 $K\alpha$ 射线($\lambda = 0.071073$ nm),以 ω 扫描方式在 $1.71^\circ \leq \theta \leq 24.99^\circ$ 范围内共收集到 8309 个衍射强度数据,其中 1819 个是独立的($R_{int} \geq 0.0580$). 晶体结构解析采用直接法,首先确定 In 和 P 原子坐标,然后用差值傅里叶变换红外光谱图确定 O, C 和 N 原子,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. 除客体水分子外,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,化合物 1 属于三斜晶系, $P\bar{3}$ 空间群,晶胞参数: $a = 1.37883(7)$ nm, $c = 0.93450(9)$ nm, $V = 1.53862(2)$ nm³, $Z = 2$, $D_c = 2.489$ Mg/m³, $\mu = 3.416$ mm⁻¹, $F(000) = 1104$, GOF = 1.082, 最后的一致性因子 $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0526$, $wR_2 [I > 2\sigma(I)] = 0.1328$ (CCDC No.: 617597).

如图 1 所示,在化合物 1 的不对称结构单元中含有 3 个结晶学上不同的 In 原子和 3 个不同的 P 原子. 所有的 In 原子都是六配位的八面体构型,每个 In1 原子和每个 In3 原子通过桥 O 原子分别与邻近的 6 个 P3 原子相连接[In1—O 键长均为 0.2123(4) nm, In3—O 键长均为 0.2141(4) nm; O—In1—O 键角的范围在 $88.99(15)^\circ \sim 180.0(2)^\circ$ 之间, O—In3—O 键角的范围在 $88.15(14)^\circ \sim 180.0^\circ$ 之间];每个 In2 原子通过桥 O 原子分别与邻近的 1 个 P1 原子、3 个 P2 原子和 1 个 P3 原子相连接[In2—O 键长范围在 0.2091(4) ~ 0.2118(4) nm 之间, O—In2—O 键角的范围在 $83.37(15)^\circ \sim 175.41(17)^\circ$ 之间],剩余的一个配位位置与端基水中的 O7 原子相连接[In2—O7 键长为 0.226 3(4) nm]. 所有 P 原子都是假四面体构型,每个 P1 原子和每个 P2 原子通过桥 O 原子分别与邻近的 3 个 In2 原子相连接[P1—O 键长均为 0.149 8(4) nm, O—P1—O 键角均为 $113.82(16)^\circ$; P2—O 键长范围 0.149 7(4) ~ 0.152 3(4) nm, O—P2—O 键角范围 $109.6(2)^\circ \sim 112.7(3)^\circ$],剩余的一个配位位置与 H 原子连接[P1—H 键长为 0.142(9) nm, P2—H 键长为 0.139(5) nm];每个 P3 原子通过桥 O 原子分别与邻近的 1 个 In1 原子、1 个 In2 原子和 1 个 In3 原子相连接[P3—O 键长范围在 0.1515(4) ~ 0.1523(4) nm 之间, O—P3—O 键角的范围在 $107.9(2)^\circ \sim 115.0(2)^\circ$ 之间],剩余的一个配位位置与 H 原子连接[P3—H 键长为 0.140(4) nm].

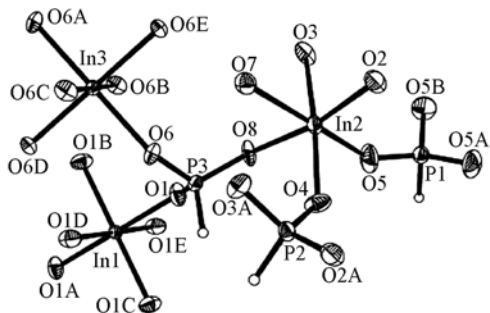


Fig. 1 Asymmetric unit of compound 1 with thermal ellipsoids shown at 50% probability

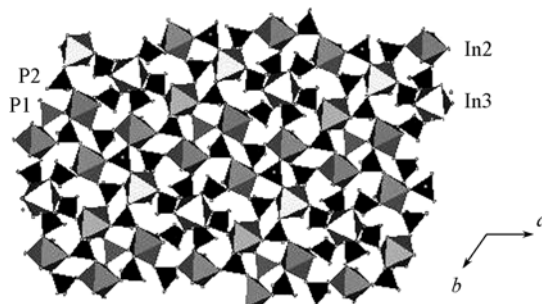


Fig. 2 View of the structure of compound 1 showing four- and six-membered rings along c axis direction

图2给出了化合物1沿 c 轴方向的多面体图. 从图2中可以看到, 以In3原子为中心分别形成6个六元环(含有1个In3原子、2个P3原子、2个In2原子和1个P2原子), 六元环外面存在着四元环(含有2个In2原子和2个P2原子), 以P1原子为中心分别形成3个四元环(含有1个P1原子、2个In2原子和1个P2原子), 形成了含有四、六元环的层结构. 相邻两层中的 HPO_3 假四面体利用剩余的配位位置分别与层间的 In_2O_5 八面体通过O原子共顶点连接, 分别沿 a 、 b 轴方向形成具有十二元环的交叉孔道(图3). 每个十二元环中含有2个 In_2O_5 八面体、4个 $\text{In}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})$ 八面体、2个 HPiO_3 假四面体和4个 HP_3O_3 假四面体, 钢氧八面体与磷氧假四面体通过O原子共顶点交替连接. 客体水分子和双质子化的模板剂乙二胺分子存在于孔道中, 与骨架分子间存在着氢键作用.

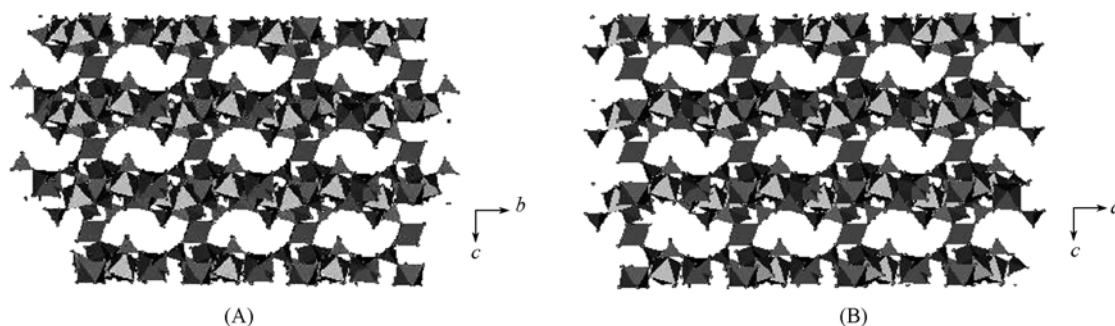


Fig. 3 View of the structure of compound 1 showing twelve-membered ring channels along a axis(A) and b axis(B) directions

化合物1与有机模板亚磷酸铟($\text{H}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_3$) $[\text{In}(\text{OH})_3(\text{HPO}_3)]$ (2)和 $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}) \cdot [\text{In}_2(\text{HPO}_3)_3(\text{H}_2\text{PO}_3)_2]$ (3)的结构完全不同. 化合物2和3都是以 InCl_3 作铟源, 分别用乙二胺和哌嗪作模板剂, 在不含有HF的体系中水热合成的, 前者是一维链状结构, 沿 a 轴方向存在延伸的共边四元环(In_2P_2)梯形链, 双质子化的乙二胺分子被周围3个不同的链限制在骨架结构的孔穴中; 后者是含有八元环交叉孔道的三维结构, 双质子化的哌嗪分子存在于八元环孔道中平衡无机骨架上的负电荷.

2.3 红外光谱和热分析

化合物1的红外光谱中, 在 $3500 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内可分别观察到N—H和C—H的伸缩振动峰, 在 2422 cm^{-1} 处的吸收峰为P—H的伸缩振动, 在 1635 , 1518 和 1384 cm^{-1} 处出现乙二胺的特征吸收, PO_3 对称和非对称的伸缩振动峰出现在 1090 , 1024 , 596 和 501 cm^{-1} 处.

化合物1的失重主要有两个阶段: (1) 在 $100 \sim 580 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间失重约 5.71% , 归属于一个客体水分子(理论值约 1.64%)和乙二胺分子(理论值约 5.38%)的脱去, 实际失重值小于理论值可能是由于升温速率和颗粒大小等影响所致; (2) 在 $580 \text{ }^\circ\text{C}$ 之后的失重, 归属于骨架水分子和 P_2O_5 的部分脱去.

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] Wang L., Ding H., Hou Y., *et al.* *J. Solid State Chem.* [J], 2006, **179**: 2551—2555
- [4] Harrison W. T. A. *J. Solid State Chem.* [J], 2001, **160**: 4—7
- [5] Liang J., Wang Y., Yu J. H. *Chem. Commun.* [J], 2003: 882—883
- [6] Lin Z. E., Zhang J., Zheng S. T., *et al.* *Micropor. Mesopor. Mater.* [J], 2004, **68**: 65—70
- [7] SHI Su-Hua(史苏华), LI Guang-Hua(李光华), XIN Ming-Hong(辛明红), *et al.* *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2004, **25**(2): 230—232
- [8] 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
- [9] Zhang D., Yue H. J., Shi Z. J., *et al.* *Solid State Sciences* [J], 2006, **8**: 192—196
- [10] Lin Z. E., Zhang J., Zheng S. T., *et al.* *Micropor. Mesopor. Mater.* [J], 2004, **68**: 65—70
- [11] Liang J., Li J. Y., Yu J. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2006, **45**: 2546—2548

- [12] Yi Z. , Chen C. , Li S. G. , *et al.* . Inorg. Chem. Commun. [J], 2005, **8**: 166—169
[13] Wang L. , Shi S. H. , Ye J. W. , *et al.* . Inorg. Chem. Commun. [J], 2005, **8**: 271—273
[14] Wang L. , Song T. Y. , Xu J. N. , *et al.* . Micropor. Mesopor. Mater. [J], 2006, **96**: 287—292

Hydrothermal Synthesis and Characterization of a New Indium Phosphite [$\text{In}_4(\text{HPO}_3)_7(\text{H}_2\text{O})_3$] ($\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$) (H_2O) with Intersecting Twelve-membered Ring Channels

LIU Cheng-Zhan^{1,2}, ZHU Guang-Shan¹, JIN Zhao¹, XUE Ming¹,
SUN Fu-Xing¹, FANG Qiang-Rong¹, QIU Shi-Lun^{1*}

(1. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry,

Jilin University, Changchun 130012, China;

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

Abstract A new three-dimensional indium phosphite, [$\text{In}_4(\text{HPO}_3)_7(\text{H}_2\text{O})_3$] ($\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$) (H_2O), was synthesized under hydrothermal conditions in the system containing HF using ethylenediamine as the template and characterized by IR spectroscopy, TG, ICP and C, H, N elemental analysis. The result of single-crystal X-ray diffraction analysis reveals that the title compound crystallized in trigonal system, space group $P\bar{3}$ with unit cell parameters $a = 1.37883(7)$ nm, $c = 0.93450(9)$ nm, $V = 1.53862(2)$ nm³, $Z = 2$, $D_c = 2.489$ Mg/m³, $R_1[I > 2\sigma(I)] = 0.0526$, $wR_2[I > 2\sigma(I)] = 0.1328$, GOF = 1.082. Its structure is built up from shared vertex linking InO_6 , $\text{InO}_5(\text{H}_2\text{O})$ octahedral and HPO_3 pseudo-pyramidal units by O atoms, forming intersecting twelve-membered ring channels along a and b axes directions. Guest water and diprtonated ethylenediamine molecules exist in the channels.

Keywords Hydrothermal synthesis; Crystal structure; Ethylenediamine; Indium phosphite

(Ed. : M, G)