

[研究简报]

Na₆In₄[P₇O₂₄(OH)₅]·4H₂O 的水热合成与表征

毛少瑜¹, 李满荣², 陈昊鸿², 黄雅熙¹, 宓锦校¹, 赵景泰²

(1 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005;

2 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

关键词 水热合成; 铟磷酸盐; 晶体结构

中图分类号 O 614

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2004)10-1813-03

具有开放骨架结构的金属酸盐在作为微孔材料、非线性光学材料、催化剂载体和离子交换剂等方面具有应用前景^[1]。自从报道第一个具有微孔结构的磷酸铝^[2]以来,许多其它具有开放骨架结构的金属磷酸盐被合成出来,它们的性质和潜在的应用研究也备受关注^[3-8]。本文采用温和条件下的水热法,合成得到了具有螺旋链状结构的磷酸铟钠盐[Na₆In₄[P₇O₂₄(OH)₅]·4H₂O,并采用X射线单晶衍射方法进行结构测定,其结构中包含了共顶角的多面体连接成的螺旋链,链间的连接形成多面体四元环和八元环,3个四元环围成了一个三配位氧为中心的笼状结构

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 NaH₂PO₄(上海精化科技研究所),H₃BO₃(上海凌峰化学试剂有限公司),金属In粒(纯度99.999%,上海化学试剂公司),体积分数36%的HCl(浙江平湖化工试剂厂),其它试剂均为分析纯。所用水为二次去离子水。热重分析仪器(Netzsch STA 409 PS/PG)及Enraf-Nonius CAD4型四圆X射线单晶衍射仪(Diffractis 586,荷兰Nonius公司)。

1.2 化合物的合成 称取金属In粒5.741 g,溶于30 mL体积分数为18%的HCl中,得1 mol/L InCl₃溶液。称取0.247 g H₃BO₃(4 mmol)及1.248 g NaH₂PO₄·2H₂O于50 mL烧杯中,滴入2 mL 1 mol/L的InCl₃溶液[n(In) : n(B) : n(P) = 1 : 2 : 4]。边搅拌边加入2 mL去离子水。混合均匀后注入聚四氟乙烯内套反应釜(填充度约1/3)中,置于鼓风干燥箱中,180 °C下恒温7 d后,以2 °C/h的速率降到室温。样品用热的去离子水洗后,自然干燥后得0.47 g无色透明棱柱状单晶样品。

1.3 Na₆In₄[P₇O₂₄(OH)₅]·4H₂O的结构测定 选取0.2 mm × 0.2 mm × 0.45 mm单晶,于295 K,在Enraf-Nonius CAD4 X射线衍射仪上,用石墨单色器,Mo K α 射线(λ = 0.071 073 nm),以 ω -2 θ 方式扫描,在4.80° ≤ 2 θ < 64.00° (-13 h, 13, -13 k, 13, -19 l, 24)范围内收集衍射数据,独立衍射点为2 687个,其中2 134个可为观察点[I > 2 σ (I)]。经LP因子和经验吸收校正,采用SHELXS-97程序,用直接法群下解出全部非氢原子坐标,用全矩阵最小二乘法进行结构精修。

2 结果与讨论

标题化合物的非氢原子坐标及等价各向同性热参数见表1,部分键长和键角见表2。该化合物属六方晶系,P₆₃空间群。晶胞参数:a = 0.950 23(5) nm, b = 0.950 23(5) nm, c = 1.694 2(2) nm, α = 90°, β = 90°, γ = 120°, V = 1.324 8(2) nm³, Z = 8, D_c = 3.402 g/cm³, F(000) = 1 292, R = 0.052 8, wR = 0.116 5。最终差值电子密度的最高峰和最低峰分别为2.256和-1.432 e/nm³。

标题化合物的对称性单元[图1(A)]中含20个独立的非氢原子,2个In,3个P,2个Na,11个O

收稿日期: 2003-09-18

基金项目: 国家自然科学基金杰出青年基金(批准号: 20025101)、上海市光科技发展基金(批准号: 022261015)和国家科技部“八六三”计划(批准号: 2002AA 324070)资助

联系人简介: 赵景泰(1962年出生),男,博士,研究员,博士生导师,从事无机结构化学和材料化学研究

E-mail: jtzhao@mail.sic.ac.cn



Table 1 Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters of $\text{Na}_6\text{In}_4[\text{P}_3\text{O}_{24}(\text{OH})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Atom	x	y	z	$10^3 U_{\text{eq}}^*$	Atom	x	y	z	$10^3 U_{\text{eq}}^*$
In1	1.000	0.000	0.050 7(2)	13(1)	O4	0.917 0(2)	0.267 0(1)	0.394 2(8)	31(4)
In2	0.920 6(1)	0.426 9(1)	0.300 5(2)	14(1)	O5	2/3	1/3	0.304 0(2)	14(2)
P1	0.781 4(6)	0.132 9(6)	0.161 3(2)	14(1)	O6	0.972 0(1)	0.603 0(2)	0.209 6(9)	31(4)
P2	0.649 9(6)	-0.215 6(6)	-0.060 9(2)	19(1)	O7	0.966 0(2)	0.608 0(2)	0.385 7(8)	32(3)
P3	1/3	2/3	0.330 1(3)	12(1)	O8	1.181 4(6)	0.514 5(7)	0.300 4(9)	15(1)
Na1	1.584 1(9)	0.761 2(8)	0.456 2(5)	39(2)	O9	1/3	2/3	0.421 8(8)	19(3)
Na2	1.175 0(1)	0.416 0(2)	0.148 0(1)	92(5)	O10	0.504 0(2)	-0.269 0(2)	0.000 3(8)	40(3)
O1	0.813 0(2)	-0.168 0(2)	-0.024 5(8)	22(3)	O11	0.750 0(3)	0.207 0(2)	0.090 1(8)	59(5)
O2	0.829 0(2)	0.017 0(2)	0.122 6(9)	25(3)	O12	1.136 0(1)	0.250 2(9)	0.312 0(2)	50(5)
O3	0.925 0(2)	0.261 0(2)	0.213 9(9)	26(3)	O13	0.000 0	0.000 0	0.293 0(3)	99(9)

* U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonal U_{ij} tensor

Table 2 The selected Bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) of $\text{Na}_6\text{In}_4[\text{P}_3\text{O}_{24}(\text{OH})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

In1—O1	0.212(1)	In2—O6	0.214(1)	P1—O ^{6a}	0.151(1)	P2—O7 ^c	0.151(2)
In1—O2	0.210(1)	In2—O7	0.212(1)	P1—O11	0.150(1)	P2—O10	0.159(1)
In2—O3	0.217(2)	In2—O8	0.218 4(5)	P2—O1	0.151(1)	P3—O8	0.153 0(9)
In2—O4	0.219(1)	P1—O2	0.153(1)	P2—O4 ^b	0.147(1)	P3—O9	0.155(1)
In2—O5	0.211 5(1)	P1—O3	0.157(1)				
O2 ^d —In1—O2	89.8(7)	O7—In2—O4	89.9(6)	O11—P1—O2	101.1(9)		
O2 ^d —In1—O1	178.4(9)	O5—In2—O8	177.4(5)	O1—P2—O4 ^b	113.0(9)		
O2—In1—O1	91.0(5)	O6—In2—O8	85.9(4)	O1—P2—O7 ^c	106.4(8)		
O1—In1—O1 ^e	87.6(6)	O7—In2—O8	87.6(5)	O4 ^b —P2—O7 ^c	110.3(8)		
O2—In1—O1 ^d	91.6(6)	O4—In2—O8	83.4(4)	O1—P2—O10	115.6(8)		
O5—In2—O6	96.6(6)	O5—In2—O3	98.4(6)	O4 ^b —P2—O10	103.7(9)		
O5—In2—O7	92.8(7)	O6—In2—O3	90.0(6)	O7 ^c —P2—O10	107.7(8)		
O6—In2—O7	88.9(3)	O3—P1—O11	113.0(1)	O8 ^c —P3—O8	109.7(6)		
O5—In2—O4	94.0(7)	O6 ^a —P1—O2	106.3(8)	O8—P3—O8 ^e	109.7(6)		
O6—In2—O4	169.3(5)	O3—P1—O2	110.1(9)	O8—P3—O9	109.2(6)		

* Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: a - $x+y+1, -x+1, z$; b $x-y, x-1, z-1/2$; c $y, -x+y, z-1/2$; d - $x+y+2, -x+1, z$; e - $y+1, x-y-1, z$; f - $-x+y+2, -x+2, z$; g - $y+2, x-y, z$

和 2 个 H_2O 分子。P 原子以四面体形式与 4 个氧配位, 3 个 P 原子中 P—O 平均键长分别为 0.152 9, 0.152 1 和 0.153 6 nm, O—P—O 的平均键角值, 分别为 109.35° , 109.45° 和 109.45° ; PO_4 接近于四面体构型, 其中 P1O_4 和 P2O_4 为略畸变四面体, P—O 键长分别为 0.150 2~0.157 0 nm 和 0.147 2~0.159 3 nm, 与按照价键理论计算得到的结果^[9]相符, 与以往工作中 P 原子的价键接近。In1 原子与 6 个 O 原子配位形成 InO_6 八面体。In—O 键长分别为 0.212 1 和 0.210 2 nm。In2 原子与 P1O_4 中的 O3 和 O6, P2O_4 的 O4 和 O7, P3O_4 的 O8 以及孤立的 O5 形成 InO_6 八面体, In2—O 键长为 0.211 5~0.218 8 nm (表 2)。标题化合物的 In—O 键长和 In 的价键值接近于文献的相应数值^[3~8]。

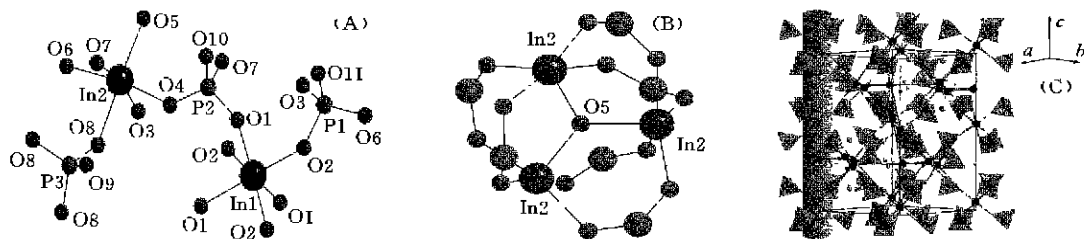


Fig 1 The asymmetric unit(A), cage structure with three-coordination O5(B) and unit cell structure (C) of $\text{Na}_6\text{In}_4[\text{P}_3\text{O}_{24}(\text{OH})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

O5 原子和处于同一平面上的 3 个 In2 相连 [图 1(B)], 形成 OIn_3 平面三角形配位。此前, 三配位环境的 O 原子大多与 2 个不同的金属原子和 1 个非金属原子连接^[10~13]。其中 OM_3 不共面, 而且 M—O 键长也差别很大。标题化合物中 3 个 In2—O5 的键长相等, O5 被固定在三角形的中心, 处于 InO_6 和 PO_4 连接成的笼中, 导致了 O5 原子的热振动因子在所有的 O 原子中最小 (表 1)。O12 和 O13

以 H_2O 分子存在[图 1(C)], O_{12} 所在 H_2O 分子按照 $P6_3$ 空间群的对称性特点和 Na 原子一起螺旋地分部在晶胞中多面体围成的隧道间隙位置。特殊位置的 O_{13} 所在的 H_2O 分子填充在管道中[图 1(C)], 由于束缚作用相对较小, 其热振动因子在所有的 O 原子中最大(表 1)。 In 原子和 P 原子通过共用 O 原子连接形成环环相套的网链结构。 InO_6 八面体和 PO_4 四面体通过共用顶角 O 原子, 分别形成包含 4 个 InO_6 八面体和 4 个 PO_4 四面体的八元环孔洞和各含 2 个 InO_6 八面体和 PO_4 四面体的四元环孔洞, 孔洞之间通过 InO_6 八面体连接, 形成三维空间骨架结构。

标题化合物的 TG-DTA 分析结果表明, 晶体有很好的热稳定性。 DTA 曲线在 275 和 500 附近存在 2 个吸热峰。 220 到 550 范围内存在连续的两步失重过程, 第一步从 220 到 380, 约失重 2.24%; 第二步从 380 到 550, 约失重 2.80%。 总失重 5.04%, 与其理论失重值 5.31% 基本吻合。

参 考 文 献

- [1] Smith J. V. . Chem. Rev. [J], 1988, **88**: 149—154
- [2] Wilson S. T. , Lok B. M. , Messina C. M. *et al.* J. Am. Chem. Soc [J], 1982, **104**: 1146—1150
- [3] DucTran Qui, Hamdoun S. . Acta Crystallographica C [J], 1987, **43**: 397—399
- [4] Lii K. H. . European J. Solid State Inorg. Chem. [J], 1996, **33**: 519—526
- [5] Lii K. H. , YE J. . J. Solid State Chem. [J], 1997, **131**: 131—137
- [6] Nagorny P. G. . Dopov. Nats. Akad. Nauk. Ukr. [J], 1998: 141—146
- [7] Zhizhin M. G. , Morozov V. A. , Bobylev A. P. *et al.* J. Solid State Chem. [J], 2000, **149**: 99—106
- [8] Attfield M. P. , Cheetham A. K. , Natarajan S. . Mater. Research Bulletin [J], 2000, **35**: 1007—1015
- [9] Brese N. E. , O'Keefe M. . Acta Crystallogr. , Sect. B [J], 1991, **47**: 192—197
- [10] Chippindale A. M. , Cowley A. R. , Bond A. D. . Acta Crystallogr. , Section C [J], 1998, **54**(11): 1-1(UC9800059)
- [11] Chippindale A. M. , Cowley A. R. , Walton R. I. . J. Chem. Mater. [J], 1996, **6**(4): 611—614
- [12] Meyer L. M. , Haushalter R. C. . Chem. Mater. [J], 1994, **6**(4): 349—350
- [13] Christian Panz, Kurt Polborn, Peter Behrens. Inorganica Chimica Acta [J], 1998, **269**: 73—82

Hydrothermal Synthesis and Characterizations of $\text{Na}_6\text{In}_4[\text{P}_7\text{O}_{24}(\text{OH})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

MAO Shao-Yu¹, LIM an-Rong², CHEN Hao-Hong², HUANG Ya-Xi¹,
M I Jin-Xiao¹, ZHAO Jing-Tai^{2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Structure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract A new sodium indium phosphate $\text{Na}_6\text{In}_4[\text{P}_7\text{O}_{24}(\text{OH})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was synthesized under a mild hydrothermal condition and its structure was determined by means of single-crystal X-ray diffraction methods. The title compound crystallizes in a hexagonal system, space group $P6_3$, with $a = 0.95023(5)$ nm, $b = 0.95023(5)$ nm, $c = 1.6942(2)$ nm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 1.3248(2)$ nm³, $Z = 8$, structure refined to $R = 0.0528$ and $wR = 0.1165$ for 2134 independent observed reflections. The three-dimensional network structure consists of helical chains formed by apex-sharing polyhedra. The connection of the chains results in 4- and 8-polyhedral rings and cages centered by three indium metal connecting oxygen atoms formed by three 4-rings. The three-connected oxygen atom is firstly observed in indium phosphate systems.

Keywords Hydrothermal synthesis; Indium phosphate; Crystal structure

(Ed : A, G, Z)