

具有四配位铁中心的微孔磷酸铁晶体的溶剂热合成与表征

那立艳 刘云凌 庞文琴* 徐如人
(吉林大学现代无机合成化学研究中心, 长春 130023)

在有机溶剂乙二醇中合成了具有三维骨架结构的磷酸铁晶体, 对其进行了单晶结构解析, 热重分析, 穆斯堡尔谱以及红外光谱测试, 证实晶体组成为 $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_{0.5}[\text{FePO}_4]$, 晶体结构属正交晶系, 空间群 $Pc-cn$, 晶胞参数 $a = 10.361(6) \text{ \AA}$, $b = 10.390(5) \text{ \AA}$, $c = 9.135(7) \text{ \AA}$, $V = 983.3(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $D_c = 2.457 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $F(000) = 728$, $R = 0.0528$, $wR = 0.1194$ 。在其结构中, 磷氧四面体和铁氧四面体严格交替共用顶点在 $[001]$ 方向上形成八员环, 双质子化的乙二胺分子占据八员环空隙。该晶体结构最为显著的特征是具有在磷酸盐中非常罕见的四配位铁中心。

关键词: 溶剂热合成 磷酸铁 晶体结构 三维骨架 穆斯堡尔谱
分类号: O614.81

以过渡金属为骨架元素的具有三维结构的微孔磷酸盐化合物的合成与开发引起了人们的关注, 其中包括磷酸钛^[1,2]、磷酸钒^[3,4]、磷酸锌^[5,6]、磷酸钴^[7]等的合成。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^[8-11], 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^[12,13]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, 有四分之一的铁原子处于四配位的环境, ULM-19 是 ULM-12 脱水后的产物^[14]。迄今, 具有四配位铁中心的磷酸铁的合成还未见报道。我们以溶剂热方法合成了新颖骨架结构的磷酸铁晶体 $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_{0.5}[\text{FePO}_4]$, 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。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用试剂均为分析纯。

单晶衍射数据在 Siemens Smart CCD 衍射仪上收集; 碳、氢、氮含量在 Perkir Elmer 2400 型元素分析仪上测定; 无机元素分析用 Perkir Elmer Optima3300 DV ICP 分析仪测定; X-射线粉末衍射用日本理学 Siemens D5005 型 X-射线衍射仪测定; 红外光谱在 Nicolet Impact 410 FTIR 型光谱仪上测定; ^{57}Fe 穆斯堡尔谱在 OXFORD-500 型穆斯堡尔谱仪上完成, 速度用 $\alpha\text{-Fe}$ 进行校准, 辐射源为 ^{57}Co ; 热重分析在 Perkir Elmer TGA7 仪器上测定。

1.2 化合物的制备

反应物的摩尔配比为 1.0 铁粉: 1.9 磷酸: 4.2 乙二胺: 33 乙二醇, 反应混合物电动搅拌 3 小时后装入带有聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中, 在 180°C 晶化 5 天, 得到浅粉色晶体。产

收稿日期: 1999-12-22。
国家自然科学基金资助项目 (No. 29671013)。

* 通讯联系人。

第一作者: 那立艳, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机微孔晶体的合成化学。

物的粉末 XRD 衍射图与由单晶结构模拟的 XRD 谱图见图 1, 两个谱图的衍射峰的位置基本一致, 表明样品为 $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_{0.5}[\text{FePO}_4]$ 纯相。

1.3 晶体结构的测定

选取尺寸为 $0.05\text{mm} \times 0.05\text{mm} \times 0.04\text{mm}$ 的浅粉色晶体用于单晶结构解析。晶体的 X 射线衍射数据在 Siemens Smart CCD 1000 衍射仪上收取, 用石墨单色器单色化的 $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) 射线, 测量温度 293K , 在 $2.78^\circ \leq \theta \leq 23.35^\circ$ 范围内以 ω 扫描方式, 共收到 3847 个衍射点, 其中

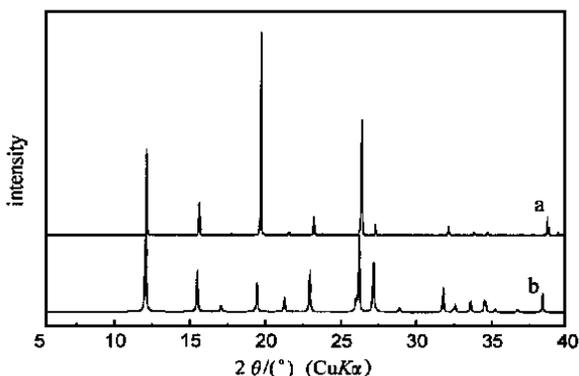


图 1 化合物 XRD 谱图

Fig. 1 Powder XRD patterns a: experimental b: simulated

独立衍射点 713 个。数据还原在 SAINT 程序上进行^[15]。结构采用直接法以 SHELXTL-Version 5.1 程序解出^[16], 全矩阵最小二乘法修正至 $R = 0.0528$, $wR = 0.1194$, $S = 0.999$, $(\Delta \sigma)_{\text{max}} = 0.713$, $(\Delta \rho)_{\text{max}} = -0.523 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 。在差 Fourier 图上, O2, O3 和 O4 氧原子都劈裂成两个位置(O2 和 O2', O3 和 O3', O4 和 O4'), 并且每个位置都有相同的占有率。乙二醇模板剂上的 C 原子也占据两个劈裂位置, 每个占有率为 0.5。

晶体结构属正交晶系, 空间群 $Pccn$ (No. 56), 晶胞参数 $a = 10.361(6) \text{ \AA}$, $b = 10.390(5) \text{ \AA}$, $c = 9.135(7) \text{ \AA}$, $V = 983.3(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $M_r = 181.88$, $D_c = 2.457 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 3.306 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 728$ 。表 1 为非氢原子分数坐标和等价各向同性热参数, 表 2 为部分键长值, 表 3 为部分键角值。

表 1 非氢原子坐标及各向同性热参数

Table 1 Atomic Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters

atom	x	y	z	U(eq)
Fe	-1227(1)	3774(1)	1574(2)	40(1)
P	1001(2)	5995(2)	1961(3)	39(1)
O(1)	10(6)	5012(6)	2432(9)	66(2)
O(2)	-620(13)	3471(13)	-437(13)	56(4)
O(2')	-1510(13)	4385(14)	-427(14)	58(4)
O(3)	-577(17)	2349(13)	2950(20)	80(5)
O(3')	-750(30)	2058(16)	1876(19)	104(9)
O(4)	-2932(15)	4200(30)	1855(18)	106(8)
O(4')	-2685(13)	4422(17)	2950(20)	77(5)
N	1215(6)	3791(6)	5004(9)	47(2)
C'	2205(17)	2814(15)	4319(19)	38(5)
C	2190(16)	2804(17)	5650(20)	38(5)

2 结果与讨论

2.1 化合物的组成

元素分析数据见表 4, 分析结果表明, 化合物中 Fe、P、C、H、N 的摩尔比例为 1: 1: 0.96: 4.79: 0.96, 这与晶体结构解析得到的结果 1: 1: 1: 5: 1 基本一致。

2.2 红外光谱

表 2 键 长
Table 2 Bond Lengths \AA

Fe-O(4)	1.839(15)	P-O(4')#1	1.431(14)
Fe-O(3')	1.870(14)	P-O(3)#2	1.476(14)
Fe-O(2')	1.957(13)	P-O(1)	1.511(6)
Fe-O(2)	1.966(13)	P-O(2')#3	1.548(13)
Fe-O(1)	1.978(6)	P-O(2)#3	1.550(12)
Fe-O(3)	2.053(16)	P-O(3')#2	1.554(15)
Fe-O(4')	2.079(15)	P-O(4)#1	1.560(14)
O(2)-P#3	1.550(12)	N-C	1.556(15)
O(2')-P#3	1.548(13)	N-C'	1.573(15)
O(3)-P#6	1.476(14)	C'-C'#10	0.89(3)
O(3')-P#6	1.554(15)	C'-C	1.22(2)
O(4)-P#8	1.560(14)	C'-C#10	1.51(2)
O(4')-P#8	1.431(14)	C-C#10	0.90(3)
		C-C'#10	1.51(2)

表 3 键 角
Table 3 Bond Angles ($^{\circ}$)

O(4)-Fe-O(3')	117.4(10)	O(4')#1-P-O(3)#2	124.6(10)
O(4)-Fe-O(2')	84.8(6)	O(4')#1-P-O(1)	115.2(8)
O(3')-Fe-O(2')	119.1(7)	O(3)#2-P-O(1)	115.2(8)
O(4)-Fe-O(2)	118.4(7)	O(4')#1-P-O(2')#3	69.4(9)
O(3')-Fe-O(2)	84.3(7)	O(3)#2-P-O(2')#3	113.4(10)
O(2')-Fe-O(2)	39.4(5)	O(1)-P-O(2')#3	108.5(6)
O(4)-Fe-O(1)	114.3(9)	O(4')#1-P-O(2)#3	113.6(9)
O(3')-Fe-O(1)	113.0(9)	O(3)#2-P-O(2)#3	68.6(9)
O(2')-Fe-O(1)	104.8(5)	O(1)-P-O(2)#3	109.0(6)
O(2)-Fe-O(1)	105.5(5)	O(2')#3-P-O(2)#3	50.6(7)
O(4)-Fe-O(3)	113.7(8)	O(4')#1-P-O(3')#2	109.6(12)
O(3')-Fe-O(3)	30.3(6)	O(3)#2-P-O(3')#2	40.0(8)
O(2')-Fe-O(3)	148.6(7)	O(1)-P-O(3')#2	100.0(7)
O(2)-Fe-O(3)	110.5(7)	O(2')#3-P-O(3')#2	148.9(8)
O(1)-Fe-O(3)	90.8(6)	O(2)#3-P-O(3')#2	108.5(10)
O(4)-Fe-O(4')	30.6(6)	O(4')#1-P-O(4)#1	41.2(8)
O(3')-Fe-O(4')	114.3(8)	O(3)#2-P-O(4)#1	107.1(12)
O(2')-Fe-O(4')	110.6(6)	O(1)-P-O(4)#1	101.4(8)
O(2)-Fe-O(4')	148.2(6)	O(2')#3-P-O(4)#1	110.6(9)
O(1)-Fe-O(4')	91.1(5)	O(2)#3-P-O(4)#1	148.1(8)
O(3)-Fe-O(4')	95.8(7)	O(3')#2-P-O(4)#1	74.6(12)
C'#10-C'-C	90.2(9)	C#10-C-C'	89.8(9)
C'#10-C'-C#10	53.6(7)	C#10-C-C'#10	53.6(7)
C-C'-C#10	36.6(12)	C'-C-C'#10	36.2(12)
C'#10-C'-N	156.5(7)	C#10-C-N	157.7(7)
C-C'-N	66.4(10)	C'-C-N	67.9(10)
C#10-C'-N	102.9(11)	C'#10-C-N	104.1(11)
C-N-C'	45.8(8)		

化合物的红外光谱见图 2。化合物在 3436.37cm^{-1} 和 1650.66cm^{-1} 处的吸收峰归属为 NH_3^+ 的伸缩振动和反对称伸缩振动, 另外 1521.62cm^{-1} 以及 818.88cm^{-1} 处的吸收也可归属

表 4 元素分析数据
Table 4 Data of Elemental Analysis

	Fe%	P%	C%	H%	N%
found	31.83	17.61	6.60	2.75	7.70
caclcd.	30.72	17.03	6.64	2.90	7.81

为 N-H 间的振动; 2842.62 cm^{-1} 和 1348.38 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属为 CH_2 的伸缩和弯曲振动; 在 1004.03 cm^{-1} 和 442.12 cm^{-1} 处的吸收为磷氧四面体的振动谱带; 在 610.43 cm^{-1} 和 545.37 cm^{-1} 处则可归属于骨架中铁氧四面体的振动。

2.3 穆斯堡尔谱

为了确定铁的价态和进一步确认铁的配位环境, 我们作了穆斯堡尔谱测定, 谱图见图 3。所有数据均在室温得到, 经电子计算机拟合, 结果为 δ (同质异能移) = $1.052\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, ΔE_Q (四磁裂矩) = $2.158\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, Γ (半峰宽) = $0.289\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。测定结果表明化合物中的铁全部是正二价的, 并处于四配位的环境中。

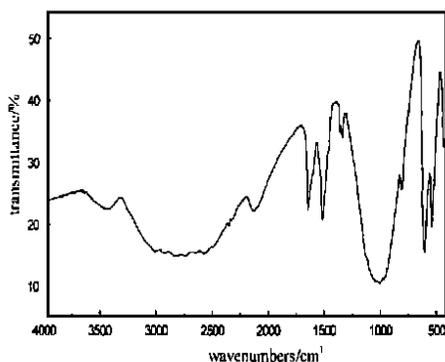


图 2 化合物的红外光谱

Fig. 2 IR spectra of compound

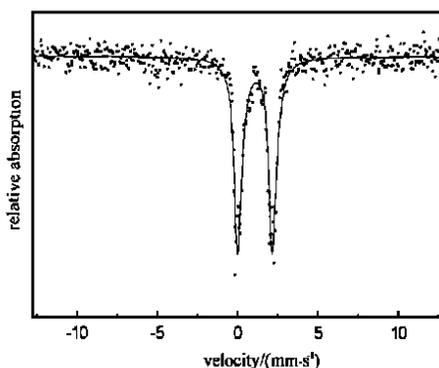


图 3 化合物的穆斯堡尔谱

Fig. 3 Mössbauer spectra of compound

2.4 热重分析

图 4 是样品的热失重谱图, 在该实验条件下, 样品的失重分两个阶段进行, 分别在 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间。随着温度的升高, 化合物中的乙二胺逐步脱除, 乙二胺脱除导致骨架的逐渐塌陷。在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 化合物发生转晶, 根据粉末 XRD 衍射, 判定最终产物为 FePO_4 (JCPDS: 29 715)。总的失重量 17.10% , 与理论值 17.05% 基本一致。

2.5 晶体结构描述

在化合物的结构中, 磷氧四面体和铁氧四面体自始至终严格交替排列, 共用顶点, 在

$[001]$ 方向上形成四、八员环的直孔道 (见图 5)。在 $[110]$ 方向有两种结构特征相同的孔道, 它们的次级结构单元为四、六、八员环 (见图 6), 这两个孔道之间彼此不交叉, 但是它们与 $[001]$

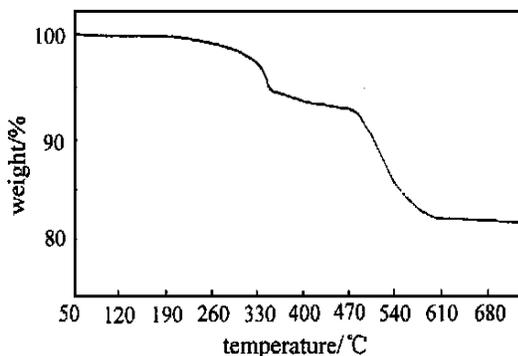


图 4 化合物的热失重谱图

Fig. 4 TGA curve of compound

方向上的孔道交叉, 双质子化的有机模板分子乙二胺就占据交叉点的位置, 用以平衡化合物的阴离子骨架。在每个单位晶胞中, 有 0.5 个乙二胺分子, 其中氮上的每个氢原子都与骨架中的桥氧原子形成氢键, 键长在 2.803 ~ 3.050 Å 之间。氢键的存在稳定了由铁氧四面体与磷氧四面体组成的三维微孔骨架。

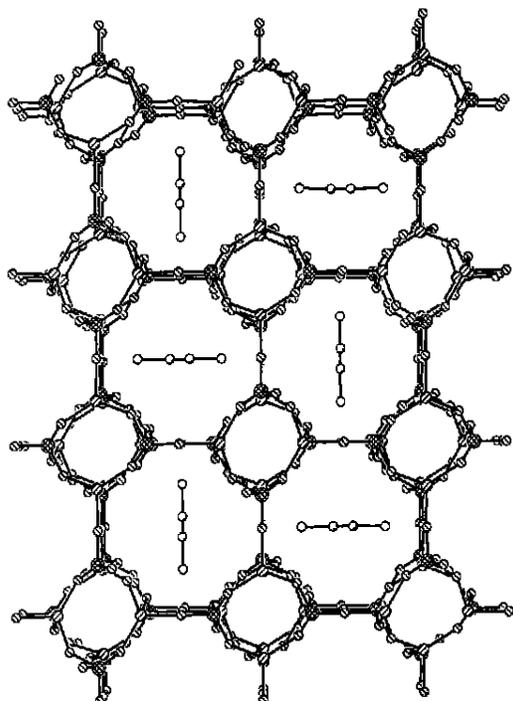


图 5 化合物沿 [110] 方向结构图(孔道中的乙二胺分子用球棍图显示)

Fig. 5 Framework structure along [110] direction. The ethylenediammonium molecules in the channels are shown as a ball and stick representation.

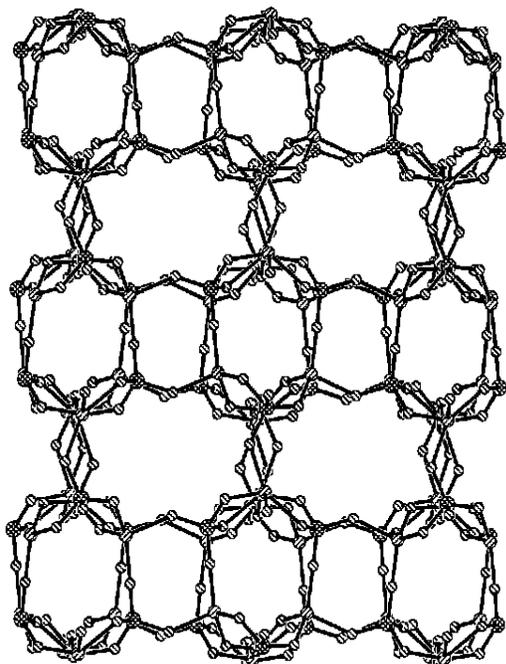


图 6 化合物沿 [110] 方向结构图

Fig. 6 Framework structure along [110] direction

参 考 文 献

- [1] Ekambaran S., Sevov S.C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**, 372.
- [2] Serre C., Guillou N., Ferey G. *J. Mater. Chem.*, **1999**, **9**, 1185.
- [3] Zhang Y., Clearfield A., Haushalter R.C. *Chem. Mater.*, **1995**, **7**, 1221.
- [4] Lu Y.J., Haushalter R.C., Zubieta J. *Inorganica Chimica Acta.*, **1998**, **268**, 257.
- [5] Yang G., Sevov S.C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**, 8389.
- [6] Harmon S.B., Sevov S.C. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**, 3020.
- [7] Chen J., Jones R. H., Natarajan S., Hursthouse M.B., Thomas J.M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, **33**, 127.
- [8] DeBord J. R. D., Reiff W.M., Haushalter R.C., Zubieta J. *J. Solid State Chem.*, **1996**, **125**, 186.
- [9] DeBord J.R.D., Reiff W.M., Warren C.J., Haushalter R.C., Zubieta J. *Chem. Mater.*, **1997**, **9**, 1994.
- [10] Lin H., Liu K., Jiang Y., Wang S. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**, 519.
- [11] Liu K., Huang Y., Ziam V., Huang C., Lin H., Jiang Y., Liao F., Wang S. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**, 2599.

- [12] Cavellec M. , Riou D. , Grenèche J. M. , Férey G. *J. Magn. Magn. Mater.* , **1996**, **163**, 173.
- [13] Cavellec M. , Riou D. , Grenèche J. M. , Férey G. *Inorg. Chem.* , **1997**, **36**, 2187.
- [14] Cavellec M. , Grenèche J. M. , Férey G. *Micropor. Mesopor. Mater.* , **1998**, **20**, 45.
- [15] *Software packages SMART and SAINT* , Siemens Analytical X ray Instrument Inc. , Madison, WI, **1996**.
- [16] *SHELXTL* , Version 5. 1, Siemens Industrial Automation, Inc. , **1997**.

Solvothermal Synthesis and Characterization of A 3-D Iron Phosphate with Exclusively Four Coordinated Iron

NA Li-Yan LIU Yurr-Ling PANG Weir-Qin* XU Ru-Ren

(*Research Center for advanced Inorganic Synthesis Chemistry, Jilin University, Changchun 130023*)

A 3-D open framework iron phosphate $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_{0.5}[\text{FePO}_4]$, which contains organic ethylenediammonium dication in the framework voids, has been synthesized under solvothermal conditions and has been characterized by single crystal diffraction, IR spectrum, Mössbauer spectroscopy and thermogravimetric analysis. The compound crystallizes in the orthorhombic space group with $a = 10.361(6) \text{ \AA}$ $b = 10.390(5) \text{ \AA}$ $c = 9.135(7) \text{ \AA}$ $V = 983.3(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$. The structure consists of corner sharing FeO_4 and PO_4 tetrahedra to form an open framework structure with eight membered ring channels along $[001]$ direction. This new material was obtained by use of iron powder as iron source in ethylene glycol solvent. The most important feature of the compound is that it contains four coordinated iron atoms which is very rare in iron phosphates.

Keywords: iron phosphate crystal structure solvothermal synthesis
open framework mössbauer spectroscopy