

[C₄N₂H₁₂]_{1.5}[Zn₂(PO₄)(HPO₄)₂]·H₂O 晶体的合成与表征

邢 艳 丁 红 李光华 施展 刘云凌 庞文琴*

(吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130023)

关键词: 溶剂热合成 磷酸锌 晶体结构 哌嗪
分类号: O611.4 0614.24+1

由于在电学、磁学、光学、吸附、离子交换和催化等领域具有潜在的应用价值, 具有开放骨架结构的金属磷酸盐的合成一直受到人们的广泛关注。在这些磷酸盐微孔化合物中, 磷酸锌晶体是拓扑结构最为丰富的一种^[1]。自从 Stucky 等^[2]报道具有 SOD、Li-ABW、FAU 等已知结构磷酸锌的合成以来, 已经有近百种具有 0-D^[3, 4], 1-D^[5, 6], 2-D^[7-9], 3-D^[10-13]结构的磷酸锌被成功地合成出来。其中令人瞩目的是具有螺旋孔道的手性磷酸锌^[14]以及具有二十四元环孔道的两种微孔磷酸锌化合物^[15, 16]的合成。这些化合物大多是采用水热技术以有机胺作模板剂进行合成的, 而以溶剂热方法合成的磷酸锌的报道却很少, 如在乙二醇体系中制备的十二元环开放结构的磷酸锌 Zn₂(HPO₄)₃·H₃NCH₂CH₂NH₃^[17], 以仲丁醇为溶剂合成的具有三维结构的 [C₃N₂H₆][Zn₄(OH)(PO₄)₃]^[18]。在这里, 我们以有机胺哌嗪为模板剂, 以四氢呋喃作溶剂成功地合成出一种具有二维层状结构的磷酸锌化合物 [C₄N₂H₁₂]_{1.5}[Zn₂(PO₄)(HPO₄)₂]·H₂O, 并对其进行了单晶结构分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水哌嗪(piperazine anhydrous)由 Acros Organics 生产, Zn(OAc)₂·2H₂O 和 THF 为国产分析纯。

X-射线粉末衍射用德国 Siemens D5005 型 X-射线衍射仪测定; 单晶衍射数据在 Siemens Smart CCD

衍射仪上收集。热失重和差热分析在 NETZSCH STA 449C 上进行, 空气气氛, 升温速率为 10℃·min⁻¹。等离子体(ICP)在 Perkin-Elmer 3300 DV ICP 分析仪上进行。有机元素分析在 Perkin-Elmer 2400 元素分析仪上测定。

1.2 化合物的制备

标题化合物的起始反应物物质的量配比为 1.0Zn(OAc)₂·2H₂O : 1.83H₃PO₄ : 2.9piperazine : 18.5THF : 27.8H₂O。

将一定量的 Zn(OAc)₂·2H₂O、piperazine anhydrous、H₃PO₄ 分别加入到 THF 和 H₂O 的混合溶剂中。将反应混合物搅拌 1h 后装入带聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中, 然后放入烘箱于 100℃ 下晶化 120h。产物用去离子水洗涤、过滤, 并于室温下干燥。在上述条件下合成出的产物为纯相。粉末 X-射线衍射图谱与通过单晶结构数据拟合的图谱是完全吻合的。通过改变四氢呋喃与水的体积比发现, 当四氢呋喃与水的体积比为 3:1 时为最佳反应条件, 在其它条件下仅能得到粉末或一致密相。

1.3 晶体结构的测定

选取大小为 0.20mm×0.15mm×0.11mm 的单晶, 单晶衍射数据在 Siemens Smart CCD 衍射仪上收集数据, 用石墨单色器单色化的 MoK α 射线 ($\lambda = 0.071073\text{nm}$)。数据还原在 SAINT 程序上进行^[19]。结构用直接法 SHELXTL-Version 5.1 程序解析^[20]。该晶体属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$, 晶胞参数 $a = 0.81244(3)\text{nm}$, $b = 2.61706(12)\text{nm}$, $c = 0.83775$

收稿日期 2002-12-25。收修改稿日期: 2003-05-29。

国家重点基础研究发展规划项目(No. G2000077507)及国家自然科学基金资助项目(No. 20233030)。

* 通讯联系人。E-mail: wqpang@mail.jlu.edu.cn

第一作者: 邢 艳, 女, 33 岁, 讲师, 博士研究生; 研究方向: 过渡金属磷酸盐晶体的合成与机理研究。

表 1 化合物的部分键长

Table 1 Selected Bond Lengths (nm)

Zn(1)-O(2)	0.19359(17)	P(1)-O(9)	0.15308(17)	P(3)-O(6)	0.15273(17)	N(3)-C(6)#4	0.1487(3)
Zn(1)-O(4)	0.19526(16)	P(1)-O(5)	0.15379(18)	P(3)-O(8)#1	0.15042(17)	N(3)-C(5)	0.1491(3)
Zn(1)-O(3)	0.19663(16)	P(1)-O(7)#1	0.15313(18)	P(3)-O(4)#3	0.15308(17)	C(1)-C(2)	0.1515(3)
Zn(1)-O(1)	0.19637(16)	P(1)-O(1)	0.15456(17)	P(3)-O(12)	0.15716(17)	C(3)-C(4)	0.1509(4)
Zn(2)-O(5)	0.19399(17)	P(2)-O(10)	0.15134(17)	N(1)-C(4)	0.1482(3)	C(5)-C(6)	0.1512(3)
Zn(2)-O(6)	0.19592(17)	P(2)-O(2)	0.15296(18)	N(1)-C(1)	0.1483(3)	C(6)-N(3)#4	0.1487(3)
Zn(2)-O(8)	0.19329(17)	P(2)-O(3)#2	0.15269(17)	N(2)-C(2)	0.1495(3)		
Zn(2)-O(7)	0.19057(17)	P(2)-O(11)	0.15851(18)	N(2)-C(3)	0.1497(3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $x, -y+1/2, z-1/2$; #2: $-x, -y, -z+2$;

#3: $x, -y+1/2, z+1/2$; #4: $-x-1, -y, -z+3$.

(3) nm, $\beta = 110.981(2)^\circ$, $V = 1.66313(11) \text{ nm}^3$, $T = 293(2) \text{ K}$, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 3.250 \text{ mm}^{-1}$, $D_c = 2.268 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R(\text{all data}) = 0.0400$, $wR(\text{all data}) = 0.0754$ 。化合物的主要键长数据列于表 1。

CCDC: 200374。

2 结果与讨论

2.1 化合物的组成分析

样品的 ICP 结果和 CHN 元素分析结果(%) (Zn 22.95, P 15.06, C 12.92, H 4.03, N 7.61), 与计算值(%) (Zn 22.89, P 16.38, C 12.68, H 3.97, N 7.40)基本一致。

2.2 红外光谱

ZnPO-PIP 的红外光谱在 $3300 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 波数处的谱带归属为氢键和 N-H 的振动。 3360 cm^{-1} 和 3745 cm^{-1} 处吸收峰可能是 P-OH 基团振动。 1151 cm^{-1} , 1082 cm^{-1} , 1012 cm^{-1} 和 931 cm^{-1} 谱带可归属为 PO_4 基团的反对称伸缩振动, 而 705 cm^{-1} 对应于 PO_4 基团的对称伸缩振动。在 1627 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} 和 1383 cm^{-1} 处的吸收为哌嗪阳离子的 $\delta_{\text{N-H}}$, $\nu_{\text{C-H}}$ 和 $\nu_{\text{C-N}}$ 振动谱带。

2.3 差热 - 热重分析

ZnPO-PIP 在 $250 \sim 571^\circ\text{C}$ 之间失重 29.66%, 对应着有机胺模板剂哌嗪分子(23.24%)和水(6.16%)的失去。从差热曲线看, 300°C 有一吸热峰, 对应着模板剂分解和失水。在 500°C 焙烧 4h 后, ZnPO-PIP 骨架结构塌陷, 并转变成无定形相。

2.4 晶体结构描述

ZnPO-PIP 化合物是一个具有十二元环的层状化合物。图 1 是化合物的单元结构图, 其中含有 27 个非氢独立原子: 2 个锌原子, 3 个磷原子, 13 个氧原子, 6 个碳原子和 3 个氮原子。所有的锌原子和磷

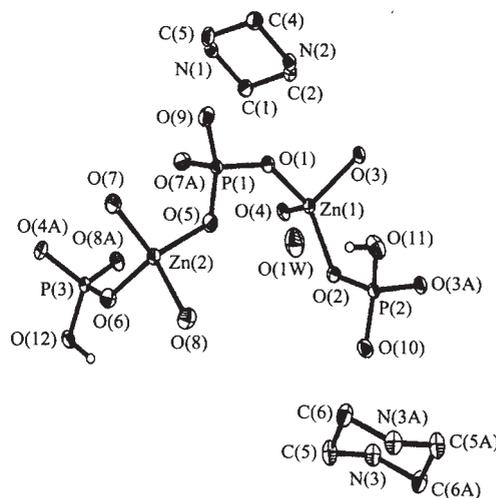


图 1 化合物的单元结构图

Fig. 1 View of structure for the unit of the compound

原子都与氧配位以四配位形式存在。其中 Zn(1) 原子通过桥氧与 4 个相邻的磷原子 P(1), P(3) 和 2 个 P(2) 相连。而 Zn(2) 原子则通过氧原子与 2 个 P(1) 和 2 个 P(3) 原子相连。Zn-O 平均键长 $d_{\text{av}} = 0.19534(17) \text{ nm}$ 与以往文献中^[7, 8]报道的 Zn-O 的键长相吻合。在 3 个 P 原子中, P(1) 原子除与 3 个锌原子通过氧桥相连外, 还有一个 P=O 端基, 键长 $d(\text{P}=\text{O}) = 0.15308 \text{ nm}$ 。P(2) 和 P(3) 原子除与 3 个金属原子通过桥氧相连外, 还分别有一端 OH, 其 P-O 键长分别为 $d[\text{P}(2)-\text{O}(11)] = 0.15851(18) \text{ nm}$, $d[\text{P}(3)-\text{O}(12)] = 0.15716(17) \text{ nm}$ 。

图 2 显示了 ZnPO-PIP 化合物在 $[100]$ 方向的层间结构。ZnO₄, HPO₄, PO₄ 四面体相连接形成了四员环单元, 这些四员环单元以共边的方式相互连接形成了 Z 字形的梯形链, 梯形链间通过 HPO₄ 基团连接形成了含有分叉的十二元环的二维层状结构。阴

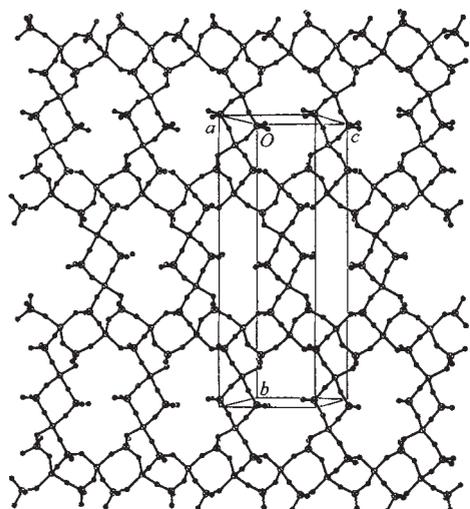


图 2 化合物沿 [100] 方向含有十二元环层的结构
Fig. 2 Structure along [100] direction showing the 12-membered ring layers

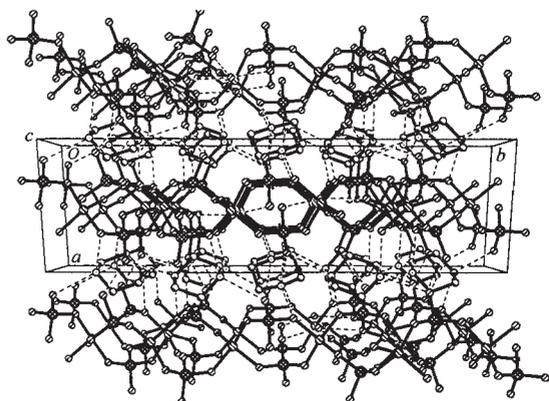


图 3 化合物沿 [001] 方向的结构图(层间氢键和模板剂与层之间的氢键用虚线表示)

Fig. 3 View down [001] of the structure of the compound Interlayer hydrogen bonds both layer to layer to piperazine cation are indicated by dotted lines.

离子骨架的无机层由双质子化的有机胺阳离子来平衡。哌嗪阳离子和水分子占据着层间的位置并通过 $N-H \cdots O$ 和 $O-H \cdots O$ 氢键与无机骨架相互作用, 如图 3 所示。除了 8 个 $N-H \cdots O$ 氢键外, 无机层还由一较强的层间氢键作用 ($d[O(12)-H(12) \cdots O(9)] = 0.2490(2) \text{ nm}$) 连接在一起。

我们曾分别以三乙烯四胺和 1, 3- 丙二胺为模板剂合成了二维层状磷酸锌 $[Zn_2(HPO_4)_3]^{2-}[(C_6N_4H_{22})_{0.5}]^{2+}$ 和二维层状磷酸钴化合物 $Zn_{2-x}Co_x(HPO_4)_3 \cdot C_3N_2H_{12}$ ^[22]。虽然 ZnPO-PIP 的无机骨架结

构与这两个化合物是相同的, 但是由于合成中所使用的模板剂形状、尺寸不同, 所形成的无机层十二元环尺寸及排列方向也各不相同。在 $[Zn_2(HPO_4)_3]^{2-}[(C_6N_4H_{22})_{0.5}]^{2+}$ 化合物中, 长链的模板剂三乙烯四胺分子是斜着穿过十二元环的, 十二元环尺寸为 $1.1753 \times 0.7863 \text{ nm}^2$ 。在 $Zn_{2-x}Co_x(HPO_4)_3 \cdot C_3N_2H_{12}$ 化合物中, 短链 1, 3- 丙二胺分子通过氢键作用斜嵌在无机层间, 层上十二元环为压扁长方形, 尺寸为 $1.1008 \times 0.3833 \text{ nm}^2$ 。这两个化合物中十二元环均呈线形排列。而 ZnPO-PIP 是以环形哌嗪为模板剂合成的, 十二元环尺寸为 $1.0422 \times 0.7609 \text{ nm}^2$, 十二元环呈 Zigzag 形排列。

3 结 论

以哌嗪为模板剂, 在四氢呋喃体系中制备出一种磷酸锌化合物。结构研究表明, 该化合物为一含有十二元环的二维层状结构。 $[C_4N_2H_{12}]_{1.5}[Zn_2(PO_4)(HPO_4)_2] \cdot H_2O$ 的成功合成表明通过改变溶剂和模板剂的种类可以合成出具有相同无机骨架结构的化合物。

参 考 文 献

- [1] Cheetham A. K., Ferey G., Loiseau T. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, **38**, 3268.
- [2] Gier T. E., Stucky G. D. *Nature*, **1991**, **349**, 508.
- [3] Neeraj S., Natarajan S., Rao C. N. R. *J. Solid State Chem.*, **2000**, **150**, 417.
- [4] Macdonald I., Harrison W. T. A. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**, 6184.
- [5] Harrison W. T. A., Phillips M. L. F. *Chem. Mater.*, **1997**, **9**, 1837.
- [6] Harrison W. T. A., Bircsak Z., Hannooman L. *J. Solid State Chem.*, **1998**, **136**, 93.
- [7] Neeraj S., Natarajan S., Rao C. N. R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**, 3480.
- [8] Jensen T. R., Hazell. R. G. *Chem. Commun.*, **1999**, 371.
- [9] Chidambaram D., Neeraj S., Rao C. N. R. *J. Solid State Chem.*, **1999**, **147**, 154.
- [10] Rodgers J. A., Harrison W. T. A. *J. Mater. Chem.*, **2000**, **10**, 2853.
- [11] Harmon S. B., Sevov. S. C. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**, 3020.
- [12] Neeraj S., Natarajan S., Rao C. N. R. *J. Chem. Soc.*,

- Dalton Trans.*, **2000**, 2499.
- [13] Neeraj S., Natarajan S. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**, 2753.
- [14] Neeraj S., Natarajan S., Rao C. N. R. *Chem. Commun.*, **1999**, 165.
- [15] Zhu J., Bu X., Feng P., Stucky G. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**, 11563.
- [16] Yang G. Y., Sevov. S. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**, 8389.
- [17] XU Jia-Ning(徐家宁), YUAN Hong-Ming(袁宏明), MAO You-Gang(毛友钢) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **2000**, **21**(4), 509.
- [18] Natarajan S., Neeraj S., Rao C. N. R. *Solid State Sciences*, **2000**, **2**, 87.
- [19] *Software Packages SMART and SAINT*, Siemens Analytical X-ray Instrument Inc., Madison, WI, **1996**.
- [20] *SHELXTL, Version 5.1*, Siemens Industrial Automation, Inc., **1997**.
- [21] LIU Wang, LIU Yun-Ling, SHI Zhan, PANG Wen-Qin *J. Mater. Chem.*, **2000**, **10**, 1451.
- [22] LIU Yun-Ling, NA Li-Yan, ZHU Guang-Shan, PANG Wen-Qin et al *J. Solid State Chem.*, **2000**, **149**, 107.

Synthesis and Characterization of $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}]_{1.5}[\text{Zn}_2(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

XING Yan DING Hong LI Guang-Hua SHI Zhan LIU Yun-Ling PANG Wen-Qin*

(*State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130023*)

Using THF and water as solvent, piperazine as a template, a novel two-dimensional layered zinc phosphate $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}]_{1.5}[\text{Zn}_2(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ has been prepared solvothermally, and its structure is determined at 293K by Siemens Smart 1000 CCD diffractometer monoclinic, $P2_1/c$, $a = 0.81244(3) \text{ nm}$, $b = 2.61706(12) \text{ nm}$, $c = 0.83775(3) \text{ nm}$, $\beta = 110.981(2)^\circ$, $V = 1.66313(11) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $R = 0.0285$, $wR = 0.0719$. The structure consists of vertex-sharing ZnO_4 , HPO_4 , and PO_4 tetrahedra, and double-protonated organic cations, which results in formation of undulating 4-ring chains and 12-ring sheets. A network of hydrogen bonds involving both layer-to-layer and layer-to-amine interaction holds the phosphate layer together. CCDC: 200374.

Keywords: solvothermal synthesis zinc phosphate crystal structure piperazine