

具有 $[3^44^84^4]$ 笼状结构单元的微孔磷酸镓 $\text{Ga}_3\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})$ 的合成、晶体结构及表征

杜 宇 于吉红* 李激扬 潘勤鹤 徐如人

(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)

关键词: 磷酸镓; 水热合成; 晶体结构

中图分类号: O614.37⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)08-1503-04

Synthesis and Structure of a Novel Microporous Gallium Phosphate $\text{Ga}_3\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})$ Containing $[3^44^84^4]$ Cages

DU Yu YU Ji-Hong* LI Ji-Yang PAN Qin-He XU Ru-Ren

(State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012)

Abstract: Open-framework metal phosphates have been the subject of intense research owing to their interesting structural chemistry and potential applications in catalysis and ion exchange. The gallium phosphate family has exhibits rich structural chemistry. A novel gallium phosphate $\text{Ga}_3\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{GaPO-CJ36})$ has been prepared in a hydrothermal reaction system of $\text{GaO}(\text{OH})\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-Co}(\text{chxn})_3\text{Cl}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 180 °C for 7 days. Single-crystal X-ray analysis shows that GaPO-CJ36 crystallizes in the $P2_1/c$ space group with $a=1.833\ 35(12)$ nm, $b=0.503\ 94(3)$ nm, $c=1.062\ 90(9)$ nm, $V=0.982\ 01(12)$ nm³, and $Z=4$. The connection of $\text{GaO}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})$ octahedra, PO_4 and GaO_4 tetrahedra through vertex oxygen atoms forms a three-dimensional open framework, which contains 8-ring channels along the $[010]$ direction. Its structure is composed of interesting $[3^44^84^4]$ cages, which have not been found in known gallium phosphates. CSD: 416779.

Key words: gallium phosphate; hydrothermal synthesis; crystal structure

开放骨架结构金属磷酸盐不仅具有丰富的结构和组成多样性,而且在吸附、分离、和催化等方面具有潜在的应用前景^[1-3]。同磷酸铝一样^[2,3],磷酸镓是开放骨架磷酸盐中一个重要的家族,其结构主要由交替的 GaOn 多面体(GaO_4 , GaO_5 及 GaO_6)和 PO_4 四面体构成。目前,已有近百种磷酸镓在水热/溶剂热体系下成功的合成出来^[4-8],其中最著名的例子是具有二十员环超大孔磷酸镓 Cloverite^[5]。这些磷酸镓不仅具有结构上的新颖性,同时还具有丰富的组成计量

比($\text{Ga/P}: 1/2\sim 3/2$)^[9],它们的结构由多种次级结构单元(SBU)构成,拓扑相关性为定向设计提供了重要基础。我们以外消旋的或纯手性的钴胺配合物为模板成功合成出一系列含有手性结构特征的金属磷酸盐及其它开放骨架结构^[10-13]。在这里,我们以三氯化三(1,2-环己二胺)合钴($\text{Co}(\text{chxn})_3\text{Cl}_3$)为结构导向剂在无 F 体系、水热条件下成功合成出 Ga/P 比为 3/2 的一个新型磷酸镓微孔化合物 $\text{Ga}_3\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{GaPO-CJ36})$ 。有趣的是,它的结构可以看做是由一

收稿日期:2006-06-12。收修改稿日期:2006-07-27。

国家自然科学基金及国家基础研究资助项目(No.G2000077507)。

*通讯联系人。E-mail: jihong@mail.jlu.edu.cn

第一作者:杜宇,女,27岁,博士研究生;研究方向:手性微孔化合物的合成。

系列 $[3^44^8]$ 笼状结构单元相互连接组成。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

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。

实验所用试剂均为分析纯。

1.2 化合物的制备

将 0.357 g $\text{GaO}(\text{OH})$ 溶解到 10 mL 的蒸馏水中,然后向溶液中加入 0.177 g $\text{Co}(\text{chxn})_3\text{Cl}_3$ 以及 0.102 mL H_3PO_4 (85wt%)。将反应混合物搅拌均匀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 180 $^\circ\text{C}$ 下晶化 6 d。产物经超声波分离后过滤、洗涤,并于室温下干燥。

$\text{Co}(\text{chxn})_3\text{Cl}_3$ 虽然没有进入产物的骨架结构,但它的结构导向作用十分重要,如果在合成中以其他导向剂代替 $\text{Co}(\text{chxn})_3\text{Cl}_3$ 或者不加入结构导向剂,都无法获得 GaPO-CJ36 。

1.3 晶体结构的测定

单晶衍射数据在 Siemens Smart CCD 衍射仪上收集,使用经石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$),温度为 293(2) K。数据还原用 SAINT 程序进行。结构用直接法 SHELXTL 5.1 程序解析。化合物 $M_r=468.14$,晶体属单斜晶系,空间群 $P2_1/c$,晶胞参数 $a=1.833\ 35(12)\ \text{nm}$, $b=0.503\ 94(3)\ \text{nm}$, $c=1.062\ 90(9)\ \text{nm}$, $\beta=^\circ$, $V=0.982\ 01(12)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $\mu(\text{Mo K}\alpha)=8.559$

mm^{-1} , $D_c=3.166\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $R(F_{\text{all data}})=0.044\ 0$, $wR(F^2_{\text{all data}})=0.101\ 7$ 。

CSD:416779。

2 结果与讨论

2.1 XRD 光谱

图 1 所示,X 射线粉末衍射谱图与根据单晶结构模拟的 X 射线粉末衍射图相吻合,只是相对强度有所不同,这表明所合成的晶体是纯相。

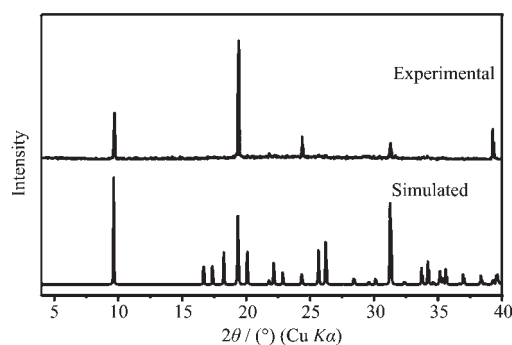


图 1 化合物的实验及模拟的 XRD 谱图

Fig.1 Experimental and simulated X-ray power diffraction patterns for GaPO-CJ36

2.2 晶体结构

GaPO-CJ36 的部分键长和键角的数据列于表 1。单晶 X-射线衍射分析表明该化合物晶体属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群(No.14),分子式为 $\text{Ga}_3\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})$ 。如图 2 所示每个不对称单元包含 3 个结晶学不等价的 Ga 原子和 2 个结晶学不等价的 P 原子。P

表 1 GaPO-CJ36 部分键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) for GaPO-CJ36

Ga(1)-O(11)	0.205 2(5)	Ga(2)-O(3)	0.199 4(5)	P(1)-O(2)#3	0.153 2(5)
Ga(1)-O(12)	0.205 6(5)	Ga(2)-O(3)#1	0.199 9(5)	P(1)-O(1)#4	0.156 3(5)
Ga(1)-O(8)	0.208 8(6)	Ga(3)-O(1)	0.199 3(5)	P(2)-O(10)	0.150 6(5)
Ga(1)-O(9)	0.210 9(5)	Ga(3)-O(6)	0.190 9(5)	P(2)-O(11)	0.152 6(5)
Ga(1)-O(7)	0.216 7(9)	Ga(3)-O(2)	0.191 8(5)	P(2)-O(5)#5	0.154 4(5)
Ga(1)-O(4)	0.217 5(6)	Ga(3)-O(1)	0.199 3(5)	P(2)-O(3)#6	0.156 2(5)
Ga(2)-O(10)	0.191 2(5)	Ga(3)-O(1)#2	0.200 2(5)		
Ga(2)-O(5)	0.192 1(5)	P(1)-O(6)	0.151 9(5)		
P(1)#2-O(1)-Ga(3)	128.1(3)	P(2)#1-O(3)-Ga(2)	127.8(3)	P(1)-O(6)-Ga(3)	134.5(3)
P(1)#2-O(1)-Ga(3)#4	115.3(3)	P(2)#1-O(3)-Ga(2)#6	115.5(3)	P(2)-O(10)-Ga(2)	135.0(3)
Ga(3)-O(1)-Ga(3)#4	116.4(2)	Ga(2)-O(3)-Ga(2)#6	116.6(2)	P(2)-O(11)-Ga(1)	132.5(3)
P(1)#3-O(2)-Ga(3)	130.7(3)	P(2)#5-O(5)-Ga(2)	129.8(3)	P(1)-O(12)-Ga(1)	132.7(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; #2: $-x, y+1/2, -z+3/2$; #3: $-x, -y+1, -z+1$;

#4: $-x, y-1/2, -z+3/2$; #5: $-x+1, -y+1, -z+1$; #6: $-x+1, y-1/2, -z+3/2$.

原子为四配位,与邻近的 Ga 原子共享 4 个 O 原子, P-O 键长在 0.150 4(5)~0.156 3(5) nm 之间。Ga(1)原子为六配位,与邻近的 2 个 P 原子共享 2 个氧原子, Ga-Obriidge 键长在 0.205 0(5)~0.205 4(5) nm 之间,另外还有 3 个较长的端羟基及 1 个水分子与 Ga(1)相连,其键长在 0.210 0(5)~0.217 5(6) nm 之间。Ga(2)和 Ga(3)原子均为四配位,与邻近的 P 原子共享 4 个氧原子, Ga-O 键长在 0.190 8(5)~0.200 2(5) nm 之间。在结构中,存在 2 个三桥氧 $\mu_3\text{-O}$, 它们分别桥连 2 个 Ga 原子和 1 个 P 原子。

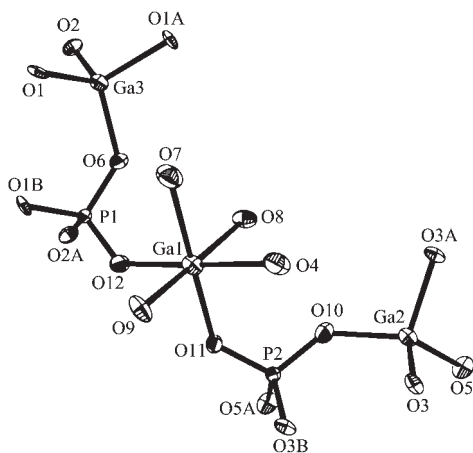


图 2 GaPO-CJ36 的热椭球图(50%)

Fig.2 Thermal ellipsoid plot (50%) showing the atom labelling scheme

在结构中, GaO_4 与 PO_4 四面体通过共顶点相连接形成平行于 bc 面的含有 3,4-元环的二维层 (图 3), 二维层再通过 GaO_6 八面体相连接构成在 $[010]$ 方向上具有八元环孔道的三维骨架结构 (图 4)。每个

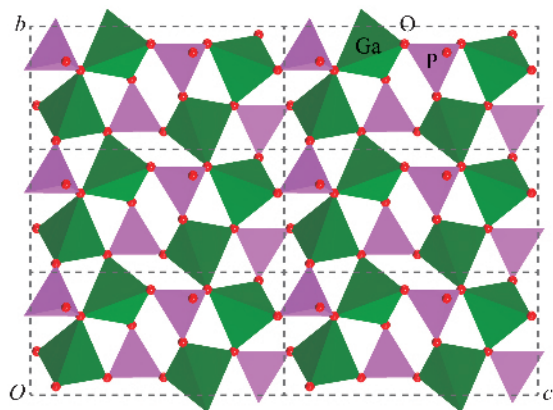


图 3 GaO_4 与 PO_4 相连接形成平行于 bc 方向的含有 3,4-元环的二维层

Fig.3 3,4-net sheet which is composed of GaO_4 and PO_4 tetrahedra parallel to the bc plane

GaO_6 八面体只通过 2 个氧原子桥联相邻的无机层, 剩下的 4 个氧原子为端羟基或水分子, 且它们都伸向孔道。有趣的是, 结构中含有 $[3^4 4^8 8^4]$ 的笼状结构单元, 三维骨架结构可以看做是由这样的一系列特征笼状结构单元相互连接组成。这种笼状结构单元在已知的磷酸镓及磷酸铝体系中很少见。

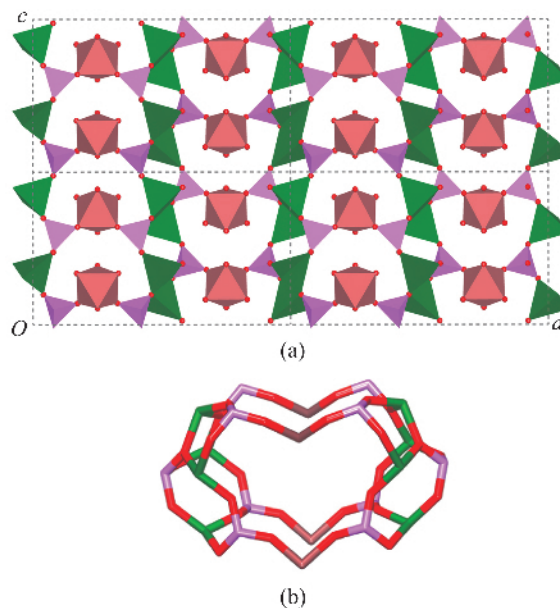


图 4 (a)沿着 $[010]$ 方向上 GaPO-CJ36 的三维骨架结构, (b) $[3^4 4^8 8^4]$ 笼状结构单元

Fig.4 (a) The framework structure of $\text{Ga}_3\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})$ viewed along the $[010]$ direction, (b) characteristic $[3^4 4^8 8^4]$ cage

3 结 论

值得注意的是, GaPO-CJ36 孔道中没有客体分子, 这不同于大量以有机胺为客体分子的磷酸镓。尽管 $\text{Co}(\text{chxn})_3\text{Cl}_3$ 没有进入产物的骨架结构, 但它的结构导向作用十分重要。目前, 具有 Ga/P 为 3/2 的磷酸镓微孔化合物主要有两种: $\text{LiGa}_3\text{F}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PO}_4)_2$ ^[14] 和 $\text{Ga}_3\text{P}_2\text{O}_{12}\text{F}_3\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{16}$ ^[15], 它们都是在 F-体系下被合成出来的。我们以 $\text{Co}(\text{chxn})_3\text{Cl}_3$ 为结构导向剂在无 F-体系、水热条件下成功合成出 Ga/P 比为 3/2 的 GaPO-CJ36, 它是磷酸镓家族中一个新的成员。

参考文献:

- [1] Cheetham A K, Férey G, Loiseau T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*:3268~3292
- [2] Yu J, Xu R. *Acc. Chem. Res.*, **2003**, *36*:481~490

- [3] Yu J, Xu R. *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *7*:ASAP
- [4] Parise J B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**:606~607
- [5] Estermann M E, McCusker L B, Boelocher C, et al. *Nature*, **1991**, *352*:320~323
- [6] Beitone L, Marrot J, Loiseau T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*:1912~1922
- [7] Lin C H, Wang S L, Lii H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*:4649~4650
- [8] Ferey G. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*:3084~3098
- [9] Kissick J L, Cowley A R, Chippindale A M. *J. Solid State Chem.*, **2002**, *167*:17~27
- [10] Wang Y, Yu J, Guo M, et al. *Angew. Chem.*, **2003**, *42*:4089~4092
- [11] Du Y, Yang M, Yu J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*:7988~7990
- [12] Wang Y, Yu J, Shi Z, et al. *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*:5048~5055
- [13] Du Y, Wang Y, Yu J, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**, *177*:3032~3037
- [14] Beitone L, Ferey G, Marrot J, et al. *Solid State Sciences*, **2001**, *3*:641~647
- [15] Matijasic A, Gramlich V, Patarin J. *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*:2553~2558