

# 一维链状硫酸铟的溶剂热合成与表征

田振芬<sup>1</sup>, 宋天佑<sup>1,2</sup>, 范勇<sup>1</sup>, 黄亮亮<sup>1</sup>, 王莉<sup>1</sup>

(1. 吉林大学化学学院, 2. 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

**摘要** 在溶剂热条件下, 以三乙烯四胺(TETA)作为模板剂, 合成出具有一维链状结构的硫酸铟化合物  $(C_6H_{22}N_4)_{0.5}[In(OH)](SO_4)_2$  (**1**). 采用红外光谱、热重分析、ICP、元素分析、粉末 X 射线衍射及单晶 X 射线衍射等手段对其进行了表征. 结果表明, 化合物 **1** 属于单斜晶系,  $P2(1)/c$  空间群,  $a = 1.05240(3)$  nm,  $b = 1.36802(4)$  nm,  $c = 0.75295(2)$  nm,  $\beta = 101.558(2)^\circ$ ,  $V = 1.06204(5)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 0.0368$ ,  $wR_2 = 0.0897$ ,  $GOF = 1.068$ . 其结构是由  $InO_4(OH)_2$  八面体和  $SO_4$  四面体通过共顶点连接形成的一维阴离子 Tancoite-type 链. 质子化的 TETA 阳离子通过与阴离子链中的 O 原子之间的氢键作用将一维链连接成为三维超分子结构.

**关键词** 溶剂热合成; 硫酸铟; 晶体结构; 超分子

**中图分类号** O614

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2009)03-0446-04

金属磷酸盐化合物由于在离子交换、吸附和催化等方面具有潜在的应用价值而备受关注<sup>[1,2]</sup>. 近年来, 基于  $[SO_4]^{2-}$  四面体与  $[PO_4]^{3-}$  四面体在结构上的相似性, 借鉴在水热/溶剂热体系中采用有机胺作模板剂大量合成具有空旷骨架结构的微孔磷酸盐的成功经验, 人们开始尝试利用  $[SO_4]^{2-}$  四面体代替  $[PO_4]^{3-}$  四面体在水热/溶剂热体系中合成具有空旷骨架结构的微孔硫酸盐.  $[SO_4]^{2-}$  四面体和  $[PO_4]^{3-}$  四面体虽然在大小和形状上有些相似, 但其所带电荷数的不同将导致其相关化合物在结构上存在差异, 从而可以获得结构新颖的硫酸盐微孔化合物. 自 2001 年 Rao 等<sup>[3,4]</sup> 首次合成出一系列以有机胺为模板剂的硫酸镉微孔材料以来, 许多结构新颖的过渡金属及稀土金属硫酸盐微孔化合物已被报道<sup>[5~14]</sup>. 但关于主族金属硫酸盐微孔化合物, 尤其是铟的硫酸盐微孔化合物却鲜有报道. 迄今只报道了一例具有二维层状结构的硫酸铟微孔化合物  $(2,2'$ -bipy) $[In_2(OH)_2(H_2O)](SO_4)_2$ <sup>[15]</sup>. 本文采用溶剂热合成技术, 以 TETA 为模板剂, 合成出一维链状结构的硫酸铟微孔化合物  $(C_6H_{22}N_4)_{0.5} \cdot [In(OH)](SO_4)_2$  (**1**), 并对其晶体结构进行了表征.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

$InCl_3 \cdot 4H_2O$  (上海化学试剂有限公司)、 $H_2SO_4$  (北京化工厂) 和 TETA (天津市福晨化学试剂厂) 均为分析纯试剂, 实验用水为去离子水.

Perkin-Elmer 2400LS 元素分析仪; Perkin-Elmer Optima 3300 DV 诱导耦合等离子体(ICP)元素分析仪; Siemens Smart CCD X 射线单晶衍射仪, 钼靶,  $\lambda = 0.071073$  nm; Shimadzu XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪, 铜靶,  $\lambda = 0.15418$  nm; Nicolet Impact-410 红外光谱仪, KBr 压片法, 波数范围为  $4000 \sim 400$   $cm^{-1}$ ; Perkin-Elmer TG-7 热重分析仪, 空气流, 升温速率为  $10$   $^\circ C/min$ , 温度范围: 室温  $\sim 700$   $^\circ C$ .

### 1.2 实验过程

将  $0.05$  g  $InCl_3 \cdot 4H_2O$ ,  $0.60$  mL  $H_2SO_4$  ( $2$  mol/L) 及  $0.10$  mL TETA 加入到  $8$  mL 乙二醇中, 搅拌均匀后置于  $23$  mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 放入  $160$   $^\circ C$  烘箱, 在自生压力下反应  $5$  d 后逐

收稿日期: 2008-08-19.

联系人简介: 王莉, 女, 博士, 讲师, 主要从事无机化学研究. E-mail: lwang99@jlu.edu.cn

宋天佑, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事无机化学研究. E-mail: tysong@jlu.edu.cn

渐冷却到室温. 经过滤和去离子水洗涤后于室温干燥, 最后得到无色块状晶体.

### 1.3 晶体结构测定

选取尺寸为  $0.12\text{ mm} \times 0.12\text{ mm} \times 0.20\text{ mm}$  的单晶, 在室温下用 Siemens Smart CCD 衍射仪(石墨单色器, Mo  $K\alpha$  辐射,  $\lambda = 0.071073\text{ nm}$ ), 以  $\omega$  扫描方式收集衍射数据, 对全部强度数据进行了  $L_p$  因子和经验吸收校正, 结构由直接法解出, 用全矩阵最小二乘法修正, 全部计算在 Pentium PC 计算机上以 Bruker AXS Windows NT SHELXTL 软件包(5.10 版) 进行. 首先确定硫原子和铟原子, 碳和氮原子上的氢原子是理论加氢确定的. 结果表明, 化合物 **1** 属于单斜晶系,  $P2(1)/c$  空间群, 晶体学参数为  $a = 1.05240(3)\text{ nm}$ ,  $b = 1.36802(4)\text{ nm}$ ,  $c = 0.75295(2)\text{ nm}$ ,  $\beta = 101.558(2)^\circ$ ,  $V = 1.06204(5)\text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 0.0368$ ,  $wR_2 = 0.0897$ ,  $\text{GOF} = 1.068$ .

## 2 结果与讨论

化合物 **1** 的 ICP 和 CHN 元素分析实测值(% , 计算值): In 28.72(28.77), S 16.10(16.07), C 9.01(9.03), N 7.06(7.02), H 2.99(3.03). 粉末样品的 XRD 谱图中的衍射峰与用单晶结构数据模拟的谱图中的衍射峰位置基本一致(图 1), 表明该化合物为纯相.

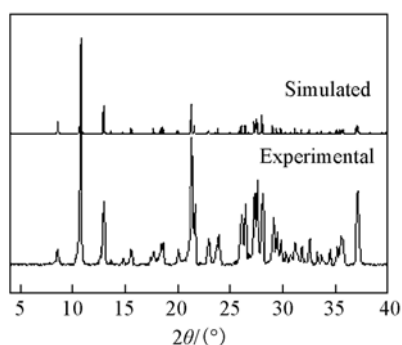


Fig. 1 Powder X-ray diffraction patterns of compound **1**

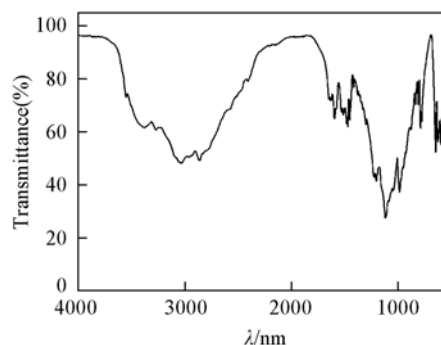


Fig. 2 Infrared spectrum of compound **1**

在化合物 **1** 的红外光谱(图 2)中,  $3445\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰可归属为  $\text{—OH}$  的伸缩振动,  $3047$  和  $2858\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别为  $\text{N—H}$  和  $\text{C—H}$  的伸缩振动, 而  $\text{N—H}$  和  $\text{C—H}$  的弯曲振动分别在  $1597$  和  $1472\text{ cm}^{-1}$  处. 在  $1206 \sim 990\text{ cm}^{-1}$  处的强吸收峰则是由  $\text{S—O}$  和  $\text{S=O}$  的伸缩振动引起的<sup>[16,17]</sup>.

如图 3 所示, 在化合物 **1** 的不对称结构单元中, 含有 1 个 In 原子和 2 个晶体学上独立的 S 原子. In 原子处于较规则的八面体配位环境, 与周围的 6 个 O 原子配位成键, 其中 4 个 O 原子来自于硫酸根 [In—O 键长分别为  $0.2148(3)$ ,  $0.2181(3)$ ,  $0.2148(4)$  和  $0.2161(4)\text{ nm}$ ], 另 2 个 O 原子来自于  $\text{—OH}$  基团 [In—O1 键长为  $0.2119(3)\text{ nm}$ ], 键价计算结果也表明 O1 是  $\text{—OH}$  基团中的 O 原子. 所有的 S 原子都处于四面体配位环境, 与各自周围的 4 个 O 原子配位, 其中通过两个桥 O 原子与邻近的两个 In 原子相连 [S1—O<sub>b</sub> 键长分别为  $0.1495(3)$  和  $0.1493(3)\text{ nm}$ , S2—O<sub>b</sub> 键长分别为  $0.1483(4)$  和  $0.1482(4)\text{ nm}$ ], 另外 2 个配位位置被端基 O 原子占据 [S1—O<sub>i</sub> 键长分别为  $0.1439(4)$  和  $0.1468(3)\text{ nm}$ , S2—O<sub>i</sub> 键长分别为  $0.1439(6)$  和  $0.1409(6)\text{ nm}$ ], 这与文献<sup>[18,19]</sup>中报道的 S—O<sub>i</sub> 键长基本一致. 在不对称结构单元中还存在  $1/2$  个质子化的 TETA 阳离子.

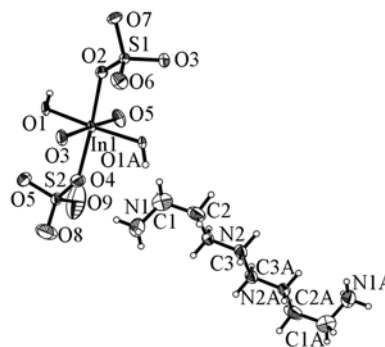


Fig. 3 ORTEP view of  $[\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4]_{0.5}\text{In}(\text{OH})(\text{SO}_4)_2$  structure showing the atom labeling scheme (ellipsoids at 50%)

在化合物 **1** 的晶体结构中含有以 A, B 两种方式沿  $c$  轴方向无限延伸的由  $\text{InO}_4(\text{OH})_2$  八面体和  $\text{SO}_4$  四面体构筑而成的一维阴离子 Tancoite-type<sup>[20]</sup> 链[图 4(A)]. 相邻的  $\text{InO}_4(\text{OH})_2$  八面体先通过羟基

桥连接形成 Zigzag 链,  $\text{SO}_4$  四面体再通过共用顶点的方式与  $\text{InO}_4(\text{OH})_2$  八面体相连接镶嵌在 Zigzag 链的两侧, 从而形成 Tancoite-type 链. 质子化的 TETA 阳离子位于阴离子链之间并通过  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  氢键与周围的阴离子链相互作用[图 4(B)], 其中  $-\text{N1H}_3$  基团中的一个  $\text{N}-\text{H}$  键,  $-\text{N2H}_2$  基团中的所有  $\text{N}-\text{H}$  键分别与两个不同阴离子链中的  $\text{O}$  原子 ( $\text{O6}$ ,  $\text{O7}$ ) 形成氢键, 将一维链连接成为二维层. 这些二维层再通过  $\text{N1}-\text{H1B}\cdots\text{O9}$  氢键作用最终形成三维超分子结构[图 4(C)]. 氢键类型及键长键角数据列于表 1 中.

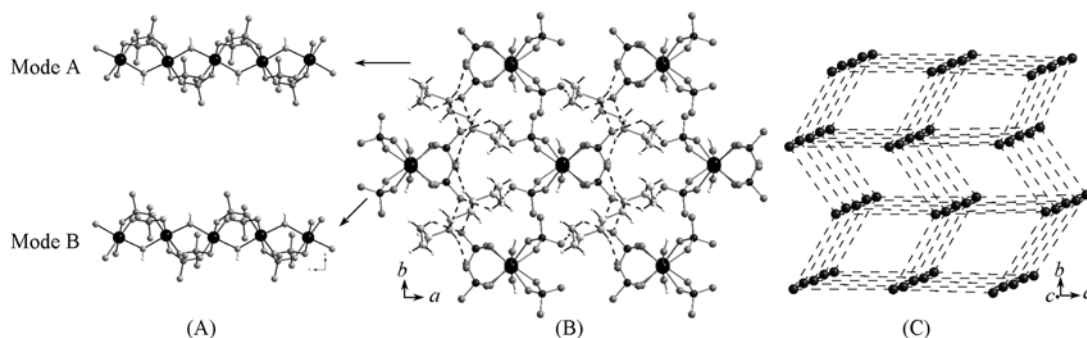


Fig. 4 Views of the one-dimensional chain of compound 1 with A and B modes (A) and the hydrogen-bond interactions of compound 1 (B) and schematic drawing of the 3D structure of compound 1 (C)

Table 1 Hydrogen bonds for compound 1

D—H $\cdots$ A	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{nm}$	$\angle\text{DHA}/(^{\circ})$
$\text{N1}-\text{H1A}\cdots\text{O7}^a$	0.227	0.2866(7)	124.1
$\text{N1}-\text{H1B}\cdots\text{O9}$	0.176	0.2633(9)	168.4
$\text{N2}-\text{H2C}\cdots\text{O7}^b$	0.189	0.2762(6)	163.5
$\text{N2}-\text{H2D}\cdots\text{O6}^c$	0.192	0.2711(6)	146.2

$a$ .  $x-1, -y+3/2, z-1/2$ ;  $b$ .  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ ;  $c$ .  $x-1, y, z$ .

化合物 1 的一维阴离子链与前文<sup>[15]</sup>报道的二维层状硫酸铟( $2,2'$ -bipy) $[\text{In}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)_2$ 中的一维链状结构存在着明显不同. 在( $2,2'$ -bipy) $[\text{In}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)_2$ 中, 存在由 $\text{InO}_2(\text{OH})_4$ 和 $\text{InO}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 八面体及 $\text{SO}_4$ 四面体构筑而成的一维 Butlerite-type<sup>[20]</sup>链, 其中, $\text{InO}_2(\text{OH})_4$ 八面体和 $\text{InO}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 八面体先通过羟基桥交替连接形成 Zigzag 链, 每个 $\text{SO}_4$ 四面体再共顶点反式连接相邻的 $\text{InO}_2(\text{OH})_4$ 和 $\text{InO}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 八面体; 而在化合物 1 中的一维 Tancoite-type 链则是由 $\text{InO}_4(\text{OH})_2$ 八面体和 $\text{SO}_4$ 四面体构筑而成的, $\text{InO}_4(\text{OH})_2$ 八面体先自身通过羟基桥连接形成 Zigzag 链, 每两个 $\text{SO}_4$ 四面体再分别共顶点连接相邻的 $\text{InO}_4(\text{OH})_2$ 八面体, 上下镶嵌在 Zigzag 链的两侧.

化合物 1 在  $200 \sim 700$   $^{\circ}\text{C}$  之间有明显的连续失重现象(如图 5), 共失重约 62.20% (理论值为 61.21%), 可归属为有机胺、OH 及  $\text{SO}_3$  的失去, XRD 分析表明最终分解产物为  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

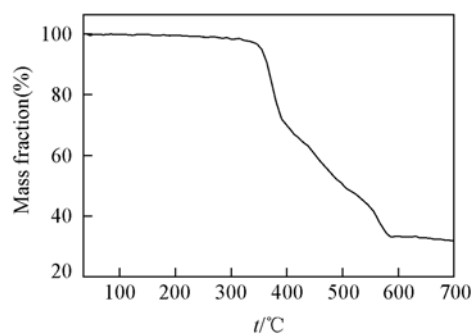


Fig. 5 Thermogravimetric curve of compound 1

## 参 考 文 献

- [1] Cheetham A. K., Ferey G., Loisean T. . *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 1999, **38**(22): 3268—3292
- [2] Yu J. H., Xu R. R. . *Acc. Chem. Res.* [J], 2003, **36** (7): 481—490
- [3] Choudhury A., Krishnamoorthy J., Rao C. N. R. . *Chem. Commun.* [J], 2001, **24**: 2610—2611
- [4] Paul G., Choudhury A., Rao C. N. R. . *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* [J], 2002, **20**: 3859—3867
- [5] Paul G., Choudhury A., Rao C. N. R. . *Chem. Commun.* [J], 2002, **18**: 1904—1905
- [6] Salah M. B., Vilminot S., Plouet M. R., *et al.* . *Chem. Commun.* [J], 2004, **22**: 2548—2549
- [7] Paul G., Choudhury A., Nagarajan R., *et al.* . *Inorg. Chem.* [J], 2003, **42**(6): 2004—2013

- [ 8 ] Behera J. N. , Gopalkrishnan K. V. , Rao C. N. R. . Inorg. Chem. [J], 2004, **43**(8) : 2636—2642
- [ 9 ] Dan M. , Behera J. N. , Rao C. N. R. . J. Mater. Chem. [J], 2004, **14**(8) : 1257—1265
- [10] XIN Ming-Hong(辛明红), WANG Ying(王瑛), ZHU Guang-Shan(朱广山), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(11) : 2007—2009
- [11] Norquist A. J. , Doran M. B. , O'Hare D. . Inorg. Chem. [J], 2005, **44**(11) : 3837—3843
- [12] Gutnick J. R. , Muller E. A. , Sarjeant A. N. , *et al.* . Inorg. Chem. [J], 2004, **43**(21) : 6528—6530
- [13] Wang X. Q. , Liu L. M. , Ross K. , *et al.* . Solid State Sci. [J], 2002, **2**(1) : 109—118
- [14] Lu J. J. , John S. A. , Geiser U. . J. Solid State Chem. [J], 2006, **179**(5) : 1559—1564
- [15] Tian Z. F. , Wang L. , Song T. Y. , *et al.* . J. Solid State Chem. [J], 2008, **181**(4) : 842—847
- [16] Doran M. B. , Cockbain B. E. , O'Hare D. . Dalton Trans. [J], 2005, **10** : 1774—1780
- [17] Thomas P. M. , Norquist A. J. , Doran M. B. , *et al.* . J. Mater. Chem. [J], 2003, **13**(1) : 88—92
- [18] Norquist A. J. , Doran M. B. , O'Hare D. . Acta Cryst. [J], 2005, **E61**(5) : m807—m810
- [19] Yu R. B. , Wang D. , Chen Y. F. , *et al.* . Chem. Letters [J], 2004, **33**(9) : 1186—1187
- [20] Paul G. , Choudhury A. , Rao C. N. R. . Chem. Mater. [J], 2003, **15**(5) : 1174—1180

## Solvothermal Synthesis and Characterization of One-dimensional Chained Indium-Sulfate

TIAN Zhen-Fen<sup>1</sup>, SONG Tian-You<sup>1,2\*</sup>, FAN Yong<sup>1</sup>, HUANG Liang-Liang<sup>1</sup>, WANG Li<sup>1\*</sup>

(1. College of Chemistry, 2. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry,  
Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract** A one-dimensional chained indium-sulfate ( $C_6H_{22}N_4$ )<sub>0.5</sub>[In(OH)](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**1**) was synthesized under solvothermal condition using triethylenetetramine (TETA) as the templated agent and characterized by IR spectroscopy, TG, ICP and elemental analyses, powder and single crystal X-ray diffraction analyses. Compound **1** crystallized in the monoclinic system, space group *P2(1)/c* with  $a = 1.05240(3)$  nm,  $b = 1.36802(4)$  nm,  $c = 0.75295(2)$  nm,  $\beta = 101.558(2)^\circ$ ,  $V = 1.06204(5)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 0.0368$ ,  $wR_2 = 0.0897$ , GOF = 1.068. Its structure is built up by InO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> octahedra and SO<sub>4</sub> tetrahedra by sharing their vertices to generate an one-dimensional anionic Tancoite-type chain. The one-dimensional chains are extended into three-dimensional supramolecular structure through the hydrogen bond interactions among the N atoms of TETA cations and O atoms of the anionic chains.

**Keywords** Solvothermal synthesis; Indium sulfate; Crystal structure; Supramolecular

(Ed. : M, G)