

УДК 548.736:546.18

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ БЕЗВОДНЫХ ГИПОФОСФИТОВ ЛИТИЯ И АММОНИЯ

© 2004 М.И. Наумова*, Н.В. Куратьева, Д.Ю. Наумов, Н.В. Подберезская

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 14 апреля 2003 г.*

Подобраны условия синтеза (температурный режим, прекурсоры) и выращены кристаллы безводных гипофосфитов лития и аммония. Проведено определение неизвестной ранее кристаллической структуры LiH_2PO_2 , уточнены параметры элементарной ячейки и позиций атомов $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$ при комнатной температуре и при 100 К. Гипофосфит-анионы посредством атомов кислорода служат мостиками между четырьмя катионами, каждый атом кислорода связан с двумя из них, создавая в целом гофрированные слои, параллельные плоскостям (001). При сходстве общей организации структуры отличаются типом тетраэдрических связей катион-анион: в LiH_2PO_2 связь $\text{Li}-\text{O}$ ионная (1,933(4) Å), а в $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$ связь $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ водородная (2,846(1) Å).

Ключевые слова: кристаллическая структура, безводный гипофосфит лития, безводный гипофосфит аммония, синтез, рост кристаллов.

ВВЕДЕНИЕ

Систематические исследования безводных гипофосфитов металлов, начатые нами [1], обусловлены, с одной стороны, широким спектром использования этих соединений (мягкие восстановители, реагенты в каталитическом синтезе фосфорорганических соединений, антиоксиданты), с другой — достаточно слабой изученностью их строения.

Анализ литературных данных [2—10] свидетельствует о малочисленности структурных исследований солей фосфорноватистой кислоты, вероятно, из-за сильной гигроскопичности этих соединений и способности к разложению. Поэтому целью настоящего исследования было разработать способ выращивания монокристаллов безводного LiH_2PO_2 (I), получить которые ранее не удавалось, и исследовать их кристаллическую структуру. Началу работы в этой области положили исследования строения гипофосфитов K, Rb и Cs, результаты которого представлены в [11]. Кроме того, для полноты исследования ряда необходимо уточнение кристаллической структуры NH_4PO_2 (II), изученной ранее [10]. Однако данные, полученные авторами этой работы, по классу точности отличаются от получаемых в современных экспериментах. Поэтому нами были выращены монокристаллы и проведено уточнение кристаллической структуры соединения II при двух температурах — комнатной и 100 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В лабораторных условиях гипофосфиты металлов в основном получают из сульфатов и нитратов [12], а также гидроксидов и оксидов [13] соответствующих металлов при взаимодействии с водными растворами фосфорноватистой кислоты, ее натриевой или бариевой солей, но использование этих прекурсоров для получения кристаллов I не давало положительных результатов.

* E-mail: m.i.naumova@ngs.ru

Кристаллы безводного гипофосфита лития удалось вырастить из водного раствора, полученного по реакции оксалата лития с гипофосфитом кальция. Рост кристаллов проводили при комнатной температуре путем многократной рекристаллизации при понижении температуры до 10 °С в течение трех суток. Вероятно, предшественник для получения гипофосфита лития оказывает влияние на рост кристаллов этого соединения. Кристаллы II были выращены при комнатной температуре из водного раствора, предварительно полученного по реакции водного раствора аммиака с фосфорноватистой кислотой. Монокристаллы имели форму хорошо ограненных прозрачных пластинок с максимальными размерами, не превышающими 0,06 и 3,00 мм в плоскости пластинок.

Экспериментальный материал для определения кристаллических структур соединений I и II получен по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 с использованием MoK_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) излучения и графитового монохроматора [14]. Съемку проводили при температуре 293 К для I и II и 100 К для II. Параметры элементарной ячейки во всех случаях уточнены по 24 рефлексам (с учетом Фриделевских).

Кристаллографические данные для LiH_2PO_2 : сингония моноклинная, пространственная группа $C2/m$, $a = 9,3557(11)$, $b = 5,3107(7)$, $c = 6,5432(12) \text{ \AA}$; $\beta = 108,259(11)^\circ$, $V_{\text{яч}} = 308,73(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ указанного состава, $\rho_{\text{выч}} = 1,547 \text{ г/см}^3$, $\mu = 0,620 \text{ мм}^{-1}$. Всего измерено 430 рефлексов от кристалла размерами $0,47 \times 0,43 \times 0,09 \text{ мм}$ в области съемки 2θ от $6,56^\circ$ до $2\theta_{\text{макс}} = 51,30^\circ$ ($-11 \leq h \leq 10$, $-1 \leq k \leq 6$, $0 \leq l \leq 7$), из них 329 I_{hkl} независимых ($R_{\text{int}} = 0,0408$) и 306 наблюдаемых ($I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$). Значения факторов расходимости составили: $R_1 = 0,0377$, $wR_2 = 0,1046$ для 306 $I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$ и $R_1 = 0,0391$, $wR_2 = 0,1059$ для всех независимых рефлексов, использованных в расчете, S -фактор по F^2 1,145, коэффициент экстинкции 0,16(3).

Кристаллографические данные для $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_2)$ при $T = 293$ и 100 К соответственно: сингония ромбическая, пространственная группа $Cmca$, $a = 7,5425(3)/7,4818(3)$, $b = 11,5204(5)/11,5363(6)$, $c = 3,9942(2)/3,9416(2) \text{ \AA}$; $V_{\text{яч}} = 347,07(3)/340,21(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ указанного состава, $\rho_{\text{выч}} = 1,589/1,621 \text{ г/см}^3$, $\mu = 0,574/0,586 \text{ мм}^{-1}$. Всего измерено 1306/1297 рефлексов от кристалла размерами $0,62 \times 0,26 \times 0,04 \text{ мм}$ в области съемки 2θ от $7,04/7,06^\circ$ до $2\theta_{\text{макс}} = 60,58/60,22^\circ$ ($-10 \leq h \leq 9$, $-15 \leq k \leq 14$, $-5 \leq l \leq 5$)/($-10 \leq h \leq 10$, $-11 \leq k \leq 15$, $-5 \leq l \leq 5$), из них 283/278 I_{hkl} независимых ($R_{\text{int}} = 0,0243/0,0386$) и 271/272 наблюдаемых ($I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$). Значения факторов расходимости составили: $R_1 = 0,0235/0,0205$, $wR_2 = 0,0675/0,0600$ для 271/272 $I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$ и $R_1 = 0,0244/0,0209$, $wR_2 = 0,0682/0,0603$ для всех независимых рефлексов, использованных в расчете, S -фактор по F^2 1,201/1,209, коэффициент экстинкции 0,003(6)/0,007(6).

Поглощение учтено по реальной огранке кристаллов. Контроль за состоянием кристаллов во время съемки проводили по интенсивностям трех контрольных отражений, измеряемых через каждый час. Отклонения от средних значений интенсивностей не превышали 3 %. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97 [15]. Координаты атомов представлены в табл. 1, позиции Н-атомов выявлены экспериментально, уточнены независимо в изотропном

Т а б л и ц а 1

Координаты атомов и изотропные параметры атомных смещений (\AA^2) для LiH_2PO_2 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$ при $T = 293 \text{ К}$ и для $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$ при $T = 100 \text{ К}$

Атом	x	y	z	U_{eq}^*
1	2	3	4	5
LiH_2PO_2 (293 К)				
Li(1)	0	0,2503(10)	0	0,0417(12)
P(1)	0,30832(9)	0,5	0,26808(14)	0,0539(5)
O(1)	0,4156(3)	0,5	0,1435(4)	0,0451(7)
O(2)	0,1438(2)	0,5	0,1556(4)	0,0446(7)
H(1)	0,346(4)	0,317(7)	0,419(5)	0,077(10)

О к о н ч а н и е т а б л . 1

1	2	3	4	5
NH ₄ H ₂ PO ₂ (293 K)				
N(1)	-0,2500	0,5	-0,5	0,0271(4)
H(2)	-0,183(3)	0,4597(12)	-0,379(4)	0,040(5)
P(1)	0	0,25	0,04713(13)	0,0191(2)
O(1)	0	0,36237(10)	-0,1431(4)	0,0315(3)
H(1)	0,138(3)	0,25	0,253(6)	0,034(5)
NH ₄ H ₂ PO ₂ (100 K)				
N(1)	-0,25	0,5	-0,5	0,0114(3)
H(2)	-0,182(2)	0,4572(11)	-0,373(4)	0,024(4)
P(1)	0	0,25	0,05571(12)	0,0080(2)
O(1)	0	0,36279(9)	-0,1381(3)	0,0131(3)
H(1)	138(3)	0,25	0,264(6)	0,014(5)

* U_{eq} определяется как одна треть следа ортогонализованного U_{ij} тензора.

Т а б л и ц а 2

Анизотропные параметры атомных смещений (\AA^2) для LiH₂PO₂, NH₄H₂PO₂,
 $T = \exp(-2\pi^2[h^2a \cdot a \cdot U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12}])$

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
LiH ₂ PO ₂ (293 K)						
Li(1)	0,028(2)	0,036(3)	0,066(3)	0	0,021(2)	0
P(1)	0,0225(6)	0,0985(10)	0,0443(7)	0	0,0156(4)	0
O(1)	0,0332(12)	0,0454(14)	0,0678(16)	0	0,0319(11)	0
O(2)	0,0210(11)	0,0464(13)	0,0672(15)	0	0,0148(10)	0
NH ₄ H ₂ PO ₂ (293 K)						
N(1)	0,0256(9)	0,0225(9)	0,0332(9)	0	0	0
P(1)	0,0188(3)	0,0181(3)	0,0204(3)	0	0	0
O(1)	0,0327(6)	0,0217(6)	0,0402(7)	0,0080(5)	0	0
NH ₄ H ₂ PO ₂ (100 K)						
N(1)	0,0112(8)	0,0092(7)	0,0139(7)	0	0	0
P(1)	0,0079(3)	0,0071(3)	0,0090(3)	0	0	0
O(1)	0,0138(5)	0,0088(5)	0,0166(5)	0,0028(4)	0	0

Т а б л и ц а 3

Основные межатомные расстояния d (\AA) и значения валентных углов ω (град.)
 в соединениях LiH₂PO₂ (I) и (NH₄)H₂PO₂ (II)

Связь	I	II 293 K	II 100 K
1	2	3	4
Li—O, I	d		
	1,933(4) × 2		
	1,936(4) × 2		
N—H...O(1), II		2,8460(10) × 4	2,835(1) × 4

N—H...O(2), II		3,5591(11) × 4	3,511(1) × 4
О к о н ч а н и е т а б л. 3			
1	2	3	4
Полиэдр	Тетраэдр	Тетраэдр (искаженный куб)	Тетраэдр (искаженный куб)
Li...O, I	1,933(4) × 2 1,933(4) × 2		
N—H...O(1), II		2,8460(10) × 4	2,835(1) × 4
N—H...O(2), II		3,5591(11) × 4	3,511(1) × 4
Li...H(1)	3,493		
N—H(2)...H(1)		3,159	3,144
P—O(1)	1,478(2)	1,5010(12) × 2	1,5090(10) × 2
P—O(2)	1,484(2)		
P—H	1,35(4)	1,33(2)	1,32(2)
Li—Li, I	2,652 2,659 4,678 × 2		
N—N, II		3,771 × 2 3,994 × 2	3,741 × 2 3,942 × 2
P—P	3,906 4,260 × 2 4,419 × 2	3,790 × 2 3,994 × 2	3,767 × 2 3,942 × 2
Li—P, I	3,160 × 2 3,167 × 2		
N—P, II		3,889 × 4 4,078 × 4	3,858 × 4 4,076 × 4
		ω	
O(1)—P(1)—O(2)	120,30(15)		
O(1)#1—P(1)—O(1)		119,18(11)	119,16(9)
O(1)—P(1)—H(1)	109,7(14)	108,3(4)	108,4(4)
O(2)—P(1)—H(1)	110,7(15)	108,3(4)	108,4(4)
H—P—H	92(2)	104(1)	103(1)

варианте. Анизотропные параметры температурных смещений атомов даны в табл. 2, основные длины связей и величины валентных углов — в табл. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Подобранные условия роста кристаллов I свидетельствуют о влиянии предшественника, используемого для синтеза. Это, по-видимому, связано с присутствием примеси предшественника как в растворе, так и в полученном продукте в количестве менее 3—5 %. Такое количество не удается фиксировать рентгеновскими методами.

Гипофосфит-анион $[\text{H}_2\text{PO}_2]^-$ представляет собой искаженный тетраэдр, вершины которого попарно занимают атомы кислорода и водорода, а в центре находится атом фосфора. Этот анион может координироваться к катиону металла атомами кислорода разными способами — монодентатно, бидентатно-циклически, бидентатно-мостиково, тридентатно-мостиково и тетрадентатно-мостиково. Выявление функциональной роли аниона в кристаллах исследуемых соединений дополнительно входит в задачу данного исследования.

Результаты определения кристаллических структур свидетельствуют о различии в симметрии и метрике элементарных ячеек соединений I и II. Однако сравнение расположения позиций

структурообразующих единиц в пространстве кристаллов и кристаллохимический анализ

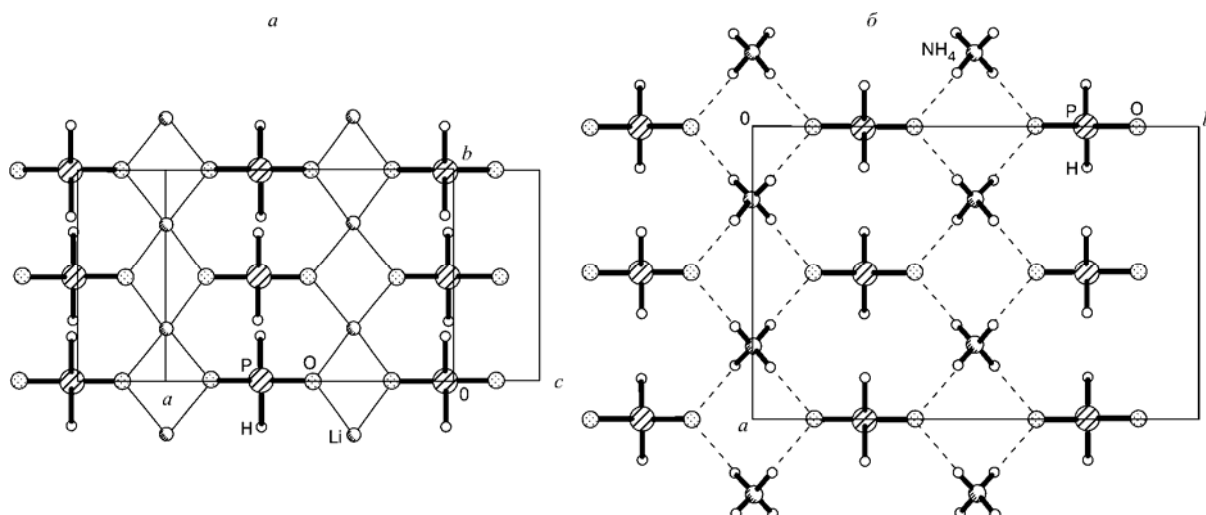


Рис. 1. Частичные проекции на плоскость (001) структур LiH_2PO_2 (а), $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_2$ (б)

структур полученных соединений показывают, что в организации структур этих соединений есть как сходства, так и различия (рис. 1). Катионы металла в I (см. рис. 1, а) и аммония в II (см. рис. 1, б) окружены по тетраэдрическому закону атомами кислорода координированных к ним гипофосфит-анионов. При этом различие лишь в расстояниях между атомами кислорода гипофосфит-анионов и катионами и типе связи, обусловленном строением катионов (радиус лития на $0,8 \text{ \AA}$ меньше радиуса катиона аммония) — Li—O (ионная) $1,933(4) \text{ \AA}$ и $\text{N—H}\cdots\text{O}$ (водородная) $2,846(1) \text{ \AA}$. Из этого же рисунка видно, что анионы и катионы расположены в плоскостях, перпендикулярных $[100]$ в I и $[010]$ в II и чередующихся через $\sim 1/4$ соответствующей трансляции. В соединении II как катионы, так и центры анионов (каждый в своей плоскости) по координате z располагаются примерно на одном уровне, по отношению друг к другу имеют $\Delta z = 1/2$. Таким образом, можно выделить подъячейку с периодами $a' = 1/2a$, $b' = 1/2b$ и $c' = c$ с законом укладки типа CsCl. В соединении I такой тип подъячейки можно выбрать только для катионов лития. При этом атом фосфора аниона не совпадает с центром подъячейки, а смещен из центра на уровень $1/4$ по координате z .

Рассмотрим более детально устройство слоя в структурах I и II. Каждый анион связывает четыре катиона, выполняя тетрадентатно-мостиковую функцию по кислороду. Каждый катион, в свою очередь, объединяет четыре гипофосфит-аниона на расстояниях между центрами ионов, равных $\text{Li}\cdots\text{P}$ $3,160$ и $3,167 \text{ \AA}$, $\text{N}\cdots\text{P}$ $3,889$ и $4,078 \text{ \AA}$ при температуре 293 K и $3,858$ и $4,076 \text{ \AA}$ при температуре 100 K . При этом за счет атомов кислорода подслоя гипофосфита обеспечивается тетраэдрическое окружение катионов по кислороду (рис. 2). Возможность такой координации осуществляется за счет чередования гипофосфит-анионов разной ориентации (вверх-вниз кислородными атомами относительно центра иона и всего слоя). Но различие в расстояниях между центрами ионов приводит как к изменению симметрии (от моноклинной в структуре гипофосфита лития до ромбической в структуре гипофосфита аммония), так и метрики элементарных ячеек. Структуры однослойные в направлении $[001]$, но трансляция в этом направлении в структуре I увеличивается в сравнении с II за счет более правильного тетраэдрического размещения центров анионов вокруг катиона лития, и структура I — слоистая (см. рис. 2, а), а соединение II можно назвать каркасным, но каркас его построен на водородных связях (см. рис. 1, а и 2, б).

Организация структур солей лития и аммония отличается от структур гипофосфитов калия, рубидия и цезия [1, 16] тем, что ближайшее окружение катионов в них организуется по закону тетраэдра, поэтому реально слои более гофрированы. В структурах же гипофосфитов калия, рубидия и цезия слои более плоские, так как атомы кислорода четырех анионов образуют эква-

ториальные плоскости октаэдров, в апикальных позициях которых оказываются атомы О и Н ионов гипофосфитов соседних слоев.

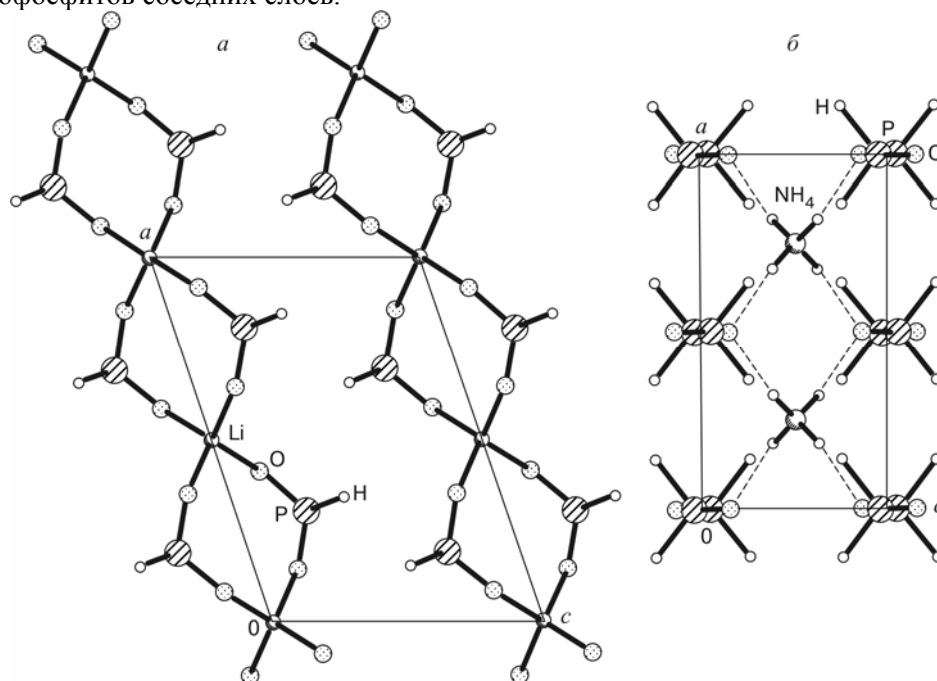


Рис. 2. Частичные проекции на плоскость (010) структур LiH_2PO_2 (а), $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$ (б)

В заключение отметим, что в структурах I и II можно выбрать подъячейки, в которых укладка центров катионов и анионов организована по закону ГЦК решетки, но две грани центрированы ионом такого же знака, а четыре других — противоположного. Матрицы преобразования ячеек моноклинного гипофосфита лития $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 / 0 0 \bar{1} / \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ и ромбического гипофосфита аммония $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 / 001 / \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$. При этом параметры элементарных ячеек $a = 5,379$, $b = 6,543$, $c = 5,379$ Å; $\alpha = 105,81$, $\beta = 120,84$, $\gamma = 74,19^\circ$ в I и $a = 6,885$, $b = 3,994$, $c = 6,885$ Å; $\beta = 113,57^\circ$ в II. Подобного типа подъячейки выявлены в структурах гипофосфитов рубидия и цезия [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наумова М.И., Куратьева Н.В., Наумов Д.Ю., Подберезская Н.В. // Тезисы докл. X Национальной конф. по росту кристаллов. – М., 24–29 ноября 2002. – С. 274.
2. Weakley T.J.R. // Acta Crystallogr. – 1979. – **B35**, N 1. – P. 42 – 45.
3. Tanner P.A., Yu-Long L., Mak T.C.W. // Polyhedron. – 1997. – **16**, N 3. – P. 495 – 505.
4. Асланов Л.А., Ионов В.М., Порай-Кошиц М.А. и др. // Неорг. материалы. – 1975. – **11**, № 1. – С. 117 – 119.
5. Matsuzaki T., Iitaka Y. // Acta Crystallogr. – 1969. – **B25**, N 10. – P. 1932 – 1938.
6. Weakley T.J.R., Watt W.W.L. // Ibid. – 1979. – **B35**, N 12. – P. 3023 – 3024.
7. Tanner P.A., Sze T.-H., Mak T.C. et al. // J. Cryst. Spectr. Res. – 1992. – **22**, N 1. – P. 25 – 30.
8. Tanner P.A., Faucher M.D., Mak T.C.W. // Inorg. Chem. – 1999. – **38**, N 26. – P. 6008 – 6023.
9. Catti M. // Acta Crystallogr. – 1979. – **B35**, N 5. – P. 1041 – 1046.
10. Zachariasen W.H., Mooney R.C.L. // J. Chem. Phys. – 1934. – **2**, N 1. – P. 34 – 37.
11. Наумова М.И., Куратьева Н.В., Наумов Д.Ю., Подберезская Н.В. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 1. – С. 135 – 142.
12. Романова Н.В., Демиденко Н.В. // Успехи химии. – 1975. – **44**, № 12. – С. 2150 – 2170.
13. Brun G., Norbert A., Saucan-Dumail M. // Rev. Chimie minérale. – 1972. – **9**. – P. 581 – 589.
14. Enraf-Nonius (1989). CAD-4 Software. CD4CA0 (Version 5.0), CADDAT (Version 5.1). Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.

-
15. *Sheldrick G.M.* // SHELXS97 and SHELXL97. Program for the Refinement of Cristal Structure. University of Göttingen, Germany, 1997.
 16. *Naumova M.I., Naumov D.Y., Podberezskaya N.V.* // Acta Crystallogr. – **A58**. – 2002. – P. c134.