

12-钨磷酸二甲基胺盐的制备和结构研究

丁建平 顾翼东

(复旦大学大学系, 上海 200433)

吴光 王溥义

(复旦大学分析测试中心, 上海 200433)

本文由 12-钨磷酸与二甲基甲酰胺反应制备了 12-钨磷酸二甲基胺盐 $[(CH_3)_2NH_2]_3(PW_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$, 用红外光谱和热重差热分析研究了化合物的性质, 用 X 射线单晶结构分析测定了化合物的结构。晶体属单斜晶系, 空间群为 C_{2h}^3-C2/m , 结晶学参数为: $a=19.345(7)$, $b=16.506(2)$, $c=12.711(2)$ Å, $\beta=101.83(2)^\circ$, $V=3972.5 \text{ Å}^3$, $Z=4$, $D_c=3.037 \text{ g/cm}^3$ 。结构测定共收集了 4414 个独立衍射点, 其中 2917 个 $I>3\sigma(I)$ 独立可观察衍射点, 结构用全矩阵最小二乘法修正后最后 $R=0.0856$, $R_w=0.1186$ 。在分子结构中, 杂阴离子为完整的 α -Keggin 型结构, 三个二甲基胺阳离子位于一组 W_3O_{13} 三联体与其他三组 W_3O_{13} 三联体通过共顶点相连而形成的面上。由于阳离子与杂阴离子骨架氧之间的氢键作用, 致使 WO_6 八面体发生较大的畸变, 与阳离子发生氢键作用的 WO_6 八面体中的 W-O 键显著减弱, 在红外光谱中表现为 ν_{W-O} 吸收峰的分裂。

关键词: 12-钨磷酸盐 二甲基胺 N,N-二甲基甲酰胺 晶体结构

钨钼杂多酸和杂多酸盐能与含氧有机试剂发生加合作用^[1,2], N,N-二甲基甲酰胺(DMF)是较为简单的含氧有机试剂, 它的富电子氧具有较强的给电子趋势, 在研究杂多酸及其盐与 DMF 的加合作用过程中, 我们发现, 杂多酸及其盐在稀的 DMF 水溶液中加热反应后, 会生长一种无色晶体, 性质分析和结构研究表明, 在杂多酸或盐的酸催化作用下, DMF 发生了分解, 分解产物二甲基胺与杂阴离子生成 12-钨磷酸二甲基胺盐, 由于阳离子与杂阴离子间的氢键作用, 致使杂阴离子中 WO_6 八面体发生较大的畸变。

实 验

一. 12-钨磷酸二甲基胺盐的制备

10g 12-钨磷酸或盐溶于 100ml 1:5 的 DMF:H₂O 混合溶剂中, 或 10g 12-钨磷酸钙的 DMF 加合物溶于 100ml 热水中, 以稀氢氧化钠溶液调节 pH~6, 在 80℃ 下加热反应 15 分钟, 过滤除去杂质, 溶液静置, 逐渐析出无色透明晶体。

二. 晶体的鉴定

对产物晶体的元素分析和热失重分析表明化合物的组成为 $[(CH_3)_2NH_2]_3(PW_{12}O_{40}) \cdot 2H_2O(1)$, 实验值: W71.96, C2.45, N1.61, H0.68, 失重 8.96。计算值: W72.28, C2.36, N1.38, H0.92, 失重 8.85。

红外光谱: 产物晶体在 $3550.0, 3476.2, 3418.7, 3197.3\text{cm}^{-1}$ 出现强的 ν_{OH} 和 ν_{NH} 吸收峰, 在 $1637.5, 1618.7, 1559.4, 1465.6, 1459.4, 1412.5\text{cm}^{-1}$ 处出现中等强度的 $\nu_{\text{CN}}, \delta_{\text{NH}}, \delta_{\text{OH}}$ 吸收峰, 在 1078.1cm^{-1} 出现强的 $\nu_{\text{P-O}}$ 吸收峰, 在 1000cm^{-1} 以下出现杂阴离子的 Kcggin 结构振动吸收峰, 但与游离 12-钨磷酸相比^[32], W-O 骨架振动吸收峰除了向低频方向移动外, 还发生了明显的裂分现象, $\nu_{\text{W-Od}}$ (端基氧, $990.62, 981.25\text{cm}^{-1}$), $\nu_{\text{W-Ob}}$ (桥基氧, $890.62, 875.00\text{cm}^{-1}$) $\nu_{\text{W-Oc}}$ (顶点氧, $815.62, 790.62\text{cm}^{-1}$) 都分裂成两个吸收峰。这表明在杂阴离子结构中存在两种不同的 W-O_d、W-O_b 和 W-O_c 键。

热分析: 化合物的热稳定性与一般钨磷酸盐相当, 化合物在 $300\sim 465^\circ\text{C}$ 失去两分子结晶水, 从 465°C 开始化合物大量失重, 伴有极强的放热效应, 这相应于二甲基胺的分解和氧化过程, 杂阴离子的 Kcggin 结构在 560°C 左右发生解体。

三、结晶学数据

晶体的 X 射线衍射数据在 Enraf-NoniusCAD4 型四圆衍射仪上收集, 辐射源为经石墨晶体单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.7169\text{\AA}$), 以 ω - 2θ 方式自动变速扫描, 在 $0 < 2\theta < 50^\circ$ 范围内收集到 4414 个反射数据, 数据经 LP 因子和经验吸收曲线校正得到 2917 个独立可观察的 $I > 3\sigma(I)$ 衍射点。晶体属单斜晶系, 空间群为 C_{2h}^3-C2/m , 结晶学参数为: $a = 19.345(7), b = 16.506(2), c = 12.711(2)\text{\AA}, \beta = 101.83(2)^\circ, V = 3972.5\text{\AA}^3, Z = 4, D_c = 3.037\text{g}/\text{cm}^3$ 。

结构测定和修正

结构解析运用 Enraf-Nonius SDP 程序系统, 首先由直接法 Multan82 确定重原子 W 的坐标, 再由 Fourier 差值峰确定其他非氢原子坐标, 结构经全矩阵最小二乘法修正后, 最后的 $R = 0.0856, R_w = 0.1186$ 。原子的坐标和热振动参数列于表 1, 原子间的主要键长和键角列于表 2 和表 3, 晶体的分子结构图和多面体示意图示于图 1 和图 2。

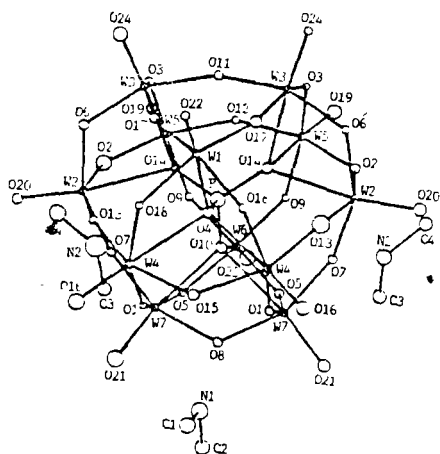


图 1 化合物(1)的分子结构

Fig.1 Molecular structure of compound 1

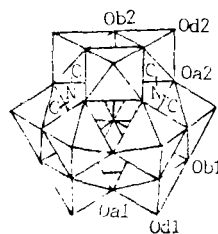


图 2 化合物(1)的多面体示意图

Fig.2 Polyhedral diagram of compound 1

表1 原子坐标和热振动参数 $U_{eq}(\text{\AA}^2)$ Table 1 Atomic Coordinates and Thermal Parameters $U_{eq}(\text{\AA}^2)$

atom	x	y	z	U_{eq}
W1	-0.5788(1)	0.500	-0.01972(2)	0.45
W2	-0.7658(1)	0.2841(1)	-0.2424(2)	0.47
W3	-0.6909(1)	0.6120(1)	-0.4213(2)	0.46
W4	-0.6537(1)	0.6039(1)	-0.0182(2)	0.48
W5	-0.8692(1)	0.3880(1)	-0.4501(2)	0.49
W6	-0.9522(1)	0.500	-0.2548(2)	0.48
W7	-0.8487(1)	0.3964(1)	-0.0479(2)	0.47
P1	-0.766(1)	0.500	-0.234(2)	1.98
O1	-0.749(2)	0.597(2)	0.007(3)	0.58
O2	-0.843(2)	0.295(2)	-0.360(3)	0.91
O3	-0.782(2)	0.371(2)	-0.498(3)	0.50
O4	-0.697(2)	0.500	-0.156(4)	0.28
O5	-0.936(2)	0.580(2)	-0.142(3)	0.75
O6	-0.706(2)	0.295(2)	-0.343(3)	0.38
O7	-0.828(2)	0.319(2)	-0.153(3)	0.41
O8	-0.859(2)	0.500	0.023(4)	0.56
O9	-0.927(2)	0.418(2)	-0.347(3)	0.69
O10	-0.828(3)	0.500	-0.169(4)	1.14
O11	-0.702(3)	0.500	-0.455(4)	1.10
O12	-0.865(4)	0.500	-0.487(6)	2.57
O13	-0.692(2)	0.676(2)	-0.135(3)	0.52
O14	-0.769(2)	0.426(2)	-0.307(3)	1.01
O15	-0.638(3)	0.500	0.053(5)	2.22
O16	-0.610(2)	0.667(2)	0.090(3)	0.96
O17	-0.623(2)	0.577(2)	-0.303(3)	0.71
O18	-0.577(2)	0.579(2)	-0.090(3)	0.85
O19	-0.931(2)	0.347(3)	-0.557(3)	1.41
O20	-0.766(2)	0.178(3)	-0.222(3)	2.00
O21	-0.879(2)	0.330(3)	-0.044(4)	2.50
O22	-0.500	0.500	-0.209(5)	1.80
O23	-1.045(3)	0.500	-0.291(5)	1.34
O24	-0.640(2)	0.648(2)	-0.505(3)	0.52
N1	0.737(6)	0.500	0.780(10)	4.82
N2	0.483(3)	0.242(4)	0.263(5)	2.32
C1	0.699(5)	0.000	0.272(7)	1.79
C2	0.837(6)	0.000	0.295(9)	2.79
C3	0.479(3)	0.314(4)	0.335(5)	1.76
C4	0.533(3)	0.236(4)	0.201(5)	1.78

表 2 主要键长(Å)

Table 2 Main Bond Lengths (Å)

bond	bond length	bond	bond length	bond	bond length
W1-O4	2.45(5)	W4-O1	1.93(4)	W7-O1	1.92(3)
W1-O17	1.93(3)	W4-O4	2.47(3)	W7-O5	1.90(3)
W1-O17	1.93(3)	W4-O13	1.94(3)	W7-O7	1.95(3)
W1-O18	1.89(4)	W4-O15	1.93(3)	W7-O8	1.96(3)
W1-O18	1.89(4)	W4-O16	1.78(4)	W7-O10	2.39(5)
W1-O22	1.67(2)	W4-O18	1.94(4)	W7-O21	1.79(2)
W2-O2	1.90(3)	W5-O2	1.92(4)	P1-O4	1.49(5)
W2-O6	1.90(4)	W5-O3	1.94(4)	P1-O10	1.57(7)
W2-O7	1.91(4)	W5-O9	1.94(4)	P1-O14	1.53(3)
W2-O13	1.88(4)	W5-O12	1.91(2)	P1-O14	1.53(3)
W2-O14	2.45(4)	W5-O14	2.46(3)	N1-C1	1.5(2)
W2-O20	1.77(5)	W5-O19	1.74(4)	N1-C2	1.5(2)
W3-O3	1.85(4)	W6-O5	1.92(4)	N2-C3	1.6(1)
W3-O6	1.89(3)	W6-O5	1.92(4)	N2-C4	1.37(9)
W3-O11	1.91(1)	W6-O9	1.92(4)	N1-O1	3.1(1)
W3-O14	2.39(5)	W6-O9	1.92(4)	N1-O8	3.1(1)
W3-O17	1.87(3)	W6-O10	2.43(6)	N1-O15	3.2(2)
W3-O24	1.69(4)	W6-O23	1.76(6)	N1-O20	2.94(5)
N2-O2	3.25(7)	N2-O7	3.19(6)		
N2-O5	3.13(7)	N2-O9	3.13(7)		

结构描述和讨论

α -12-钨磷酸二甲基胺盐由杂阴离子 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 和三个二甲基胺阳离子 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 组成: 杂阴离子为完整的 α -Keggin 型结构^[1], 其整体结构具有近似的 T_d 对称性, 十二个 WO_6 八面体排列成四组, 每组通过共用棱边(O_6)相连而形成 W_3O_{13} 三联体, 四组三联体之间通过共用顶点桥基(O_a)相连, 每组三联体中的共顶角氧(O_c)与 P 原子配位, 组成 PO_4 四面体, 三个二甲基胺阳离子位于由一组 W_3O_{13} 三联体通过共顶点桥基 O_a 与其他三组三联体相连而组成的四边形的空穴中。

表 2 数据表明, 阳离子中 N 与杂阴离子骨架氧之间的平均距离为 3.13 Å, 这说明二甲基胺阳离子中氮原子与杂阴离子骨架氧之间存在氢键作用。由于这种氢键作用的存在, 致使杂阴离子中 WO_6 八面体处于不同的化学环境中, 在不与阳离子发生氢键作用的 WO_6 八面体中 (在图 2 中标以下标 1), W-O 键长受明显的影响, 平均键长为: $\text{P-O}=1.53$,

表3 主要键角(°)

Table 3 Main Bond Angles (Degree)

bond angle	degree	bond angle	degree	bond angle	degree
O 4-W1-O17	81(1)	O 1-W4-O 4	83(2)	O 1-W7-O 5	156(2)
O 4-W1-O18	74(1)	O 1-W4-O13	86(1)	O 1-W7-O 7	87(1)
O 4-W1-O22	173(2)	O 1-W4-O15	87(2)	O 1-W7-O 8	89(2)
O17-W1-O17	84(1)	O 1-W4-O16	103(2)	O 1-W7-O10	84(2)
O17-W1-O18	89(1)	O 1-W4-O18	156(1)	O 1-W7-O21	104(2)
O17-W1-O18	155(2)	O 4-W4-O13	83(1)	O 5-W5-O 7	89(1)
O17-W1-O22	104(2)	O 4-W4-O15	73(2)	O 5-W7-O 8	87(2)
O18-W1-O18	88(2)	O 4-W4-O16	170(1)	O 5-W7-O10	72(2)
O18-W1-O22	102(2)	O 4-W4-O18	73(2)	O 5-W7-O21	100(2)
O 2-W2-O 6	87(1)	O13-W4-O15	156(2)	O 7-W7-O 8	161(2)
O 2-W2-O 7	87(1)	O13-W4-O16	106(2)	O 7-W7-O10	86(1)
O 2-W2-O13	154(2)	O13-W4-O18	89(1)	O 7-W7-O21	101(2)
O 2-W2-O14	71(1)	O15-W4-O16	99(2)	O 8-W7-O10	74(2)
O 2-W2-O20	101(2)	O15-W4-O18	88(2)	O 8-W7-O21	99(2)
O 6-W2-O 7	157(1)	O16-W4-O18	101(2)	O10-W7-O21	169(2)
O 6-W2-O13	89(1)	O 2-W5-O 3	86(2)	O 4-P1-O10	110(3)
O 6-W2-O14	71(1)	O 2-W5-O 9	85(2)	O 4-P1-O14	109(2)
O 6-W2-O20	103(2)	O 2-W5-O12	154(2)	O 4-P1-O14	113(3)
O 7-W2-O13	87(1)	O 2-W5-O14	73(1)	O 4-P1-O14	106(3)
O 7-W2-O14	87(1)	O 2-W5-O19	102(2)	W 4-O1-W 7	149(3)
O 7-W2-O20	101(2)	O 3-W5-O 9	155(1)	W 2-O2-W 5	128(2)
O13-W2-O14	83(1)	O 3-W5-O12	89(2)	W 3-O3-W 5	128(2)
O13-W2-O20	106(2)	O 3-W5-O14	70(1)	W 1-O4-W 4	87(1)
O14-W2-O20	169(2)	O 3-W5-O19	102(2)	W 4-O4-W 4	88(1)
O 3-W3-O 6	85(1)	O 9-W5-O12	89(2)	W 6-O5-W 7	127(2)
O 3-W3-O11	89(2)	O 9-W5-O14	70(1)	W 2-O6-W 3	128(2)
O 3-W3-O14	73(1)	O 9-W5-O19	103(2)	W 2-O7-W 7	148(2)
O 3-W3-O17	156(2)	O12-W5-O14	82(3)	W 7-O8-W 7	121(3)
O 3-W3-O24	103(2)	O12-W5-O19	104(2)	W 5-O9-W 6	147(3)
O 6-W3-O11	153(3)	O14-W5-O19	170(2)	W6-O10-W 7	90(2)
O 6-W3-O14	74(1)	O 5-W6-O 5	86(2)	W7-O10-W 7	91(3)
O 6-W3-O17	89(1)	O 5-W6-O 9	156(1)	W3-O11-W 3	154(3)
O 6-W3-O24	102(2)	O 5-W6-O 9	88(2)	W5-O12-W 5	150(4)
O11-W3-O14	80(3)	O 5-W6-O10	71(1)	W2-O13-W 4	153(3)
O11-W3-O17	85(2)	O 5-W6-O23	102(2)	W2-O14-W 3	89(1)
O11-W3-O24	104(2)	O 9-W6-O 9	90(2)	W2-O14-W 5	88(1)
O14-W3-O17	82(1)	O 9-W6-O10	85(1)	W3-O14-W 5	89(1)
O14-W3-O24	174(1)	O 9-W6-O23	103(2)	C 1-N1 -C 2	119(9)
O17-W3-O24	102(2)	O10-W6-O23	169(2)	C 3-N2 -C 4	122(6)

$W-O_{d1}=1.65$, $W-O_{a1}=1.90$, $W-O_{b1}=1.90$, $W-O_{c1}=2.45\text{Å}$ 。与文献^{〔4〕}报道的 12-钨磷酸的键长数据相一致: $P-O=1.53$, $W-O_d=1.70$, $W-O_a=1.90$, $W-O_b=1.90$, $W-O_c=2.44\text{Å}$ 。但在与阳离子发生氢键作用的 WO_6 八面体中 (图 2 中标以下标 2), $W-O$ 键则受到明显的影响, 平均键长: $W-O_{d2}=1.77$, $W-O_{a2}=1.93$, $W-O_{b2}=1.92$, $W-O_{c2}=2.40$, $P-O=1.53\text{Å}$ 。即 $W-O_{d2}$ 、 $W-O_{a2}$ 、 $W-O_{b2}$ 键减弱, 而 $W-O_{c2}$ 键增强。这可以解释为: 由于阳离子与杂阴离子骨架结构上氧的氢键作用, 使氧原子上的电子云密度降低。从而减弱了 O_{a2} 、 O_{b2} 、 O_{d2} 与 W 的成键能力, 但由此造成的 W 原子成键能力的损失由 $W-O_{c2}$ 键的加强来补偿。位于杂阴离子笼状结构空穴中的 PO_4 , 由于不直接与阳离子发生氢键作用, $P-O$ 键不受影响。在杂阴离子中存在两类不同的 $W-O_d$ 、 $W-O_a$ 、 $W-O_b$ 和 $W-O_c$ 键, 在红外光谱中表现为 $W-O$ 振动吸收峰发生两重裂分。

参 考 文 献

- (1) Pope, M. T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer Verlag New York, (1983).
- (2) 顾翼东、郑企克, 复旦大学学报 (自), 1,141(1956); 302(1960).
- (3) Rocchiccioli-Deltcheff, C., *Spectrochim. Acta*, **32A**, 587(1976).
- (4) Borwn, G. M., *Acta Cryst.*, **B33**, 1038(1977).

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF TRI-(DIMETHYLAMMONIUM) DODECATUNGSTOPHOSPHATE

Ding Jianping Gu Yidong

(Department of Chemistry, Fudan University Shanghai 200433)

Wu Guang Wang Boyi

(Center of Analysis and Test, Fudan University Shanghai 200433)

The crystal of $[(CH_3)_2NH_2]_3(PW_{12}O_{40}) \cdot 2H_2O$ has been synthesized and studied by IR spectrum, TG-DTA thermal analysis and X-ray single crystal analysis. The crystal is monoclinic, with space group C_{2h}^3-C2/m . The crystal data are: $a=19.345(7)$, $b=16.506(2)$, $c=12.711(2)\text{Å}$, $\beta=101.83(2)^\circ$, $V=3972.5\text{Å}^3$, and $Z=4$, $D_c=3.039\text{g/cm}^3$. The structure was determined from 4414 reflections, of which 2917 with $I>3\sigma(I)$ were considered as observed, and refined by a full-matrix least-squares method to $R=0.0856$ and $R_w=0.11856$. The heteropolyanion is of perfect α -Keggin type structure. The three cations $(CH_3)_2NH_2^+$ are in the faces constituted by one W_3O_{13} triplet linked with the other three W_3O_{13} triplets by shared corner. Because of the hydrogen-bonding association between hydrogens of cations with oxygens of heteropolyanion, the WO_6 octahedron of the Keggin structure is distorted, and the $W-O$ bonds of the WO_6 octahedra associating with cations are weakened obviously, leading to the split of $W-O$ vibration absorption peaks in the IR spectrum.

Keywords: dodecatungstophosphate dimethylammonium N,N -dimethylformamide
crystal structure