

② 303-307

第3期
1998年9月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 14, No. 3
Sept., 1998

锗钨酸分子间化合物的合成和结构研究

牛景扬* 王敬平 宋立华**

(河南大学化学化工学院, 开封 475001)

周忠远

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041)

0614.431
0614.613

以锗钨酸和 4-甲基吡啶为原料合成了分子间化合物 $H_4GeW_{12}O_{40} \cdot 5C_5H_7N \cdot CH_3CN$ 。单晶 X-射线分析表明, 属正交晶系, 空间群 $P2_12_12_1$, 晶胞参数 $a = 13.533(5)$, $b = 20.835(5)$, $c = 21.859(7) \text{ \AA}$, $V = 6164(3) \text{ \AA}^3$, $D_c = 3.650 \text{ Mg/m}^3$, $Z = 4$, 对 3934 个可观察到的衍射点进行全矩阵最小二乘法修正后, 可靠性因子 $R = 0.0534$ 。

关键词: 杂多化合物 合成 晶体结构

锗钨酸
甲基吡啶 分子间化合物

杂多化合物为一大类具有广泛应用前景的多核配合物^[1]。由于阴离子的笼形结构, 杂多阴离子可以接受一个或多个电子而其本身不被破坏^[2,3], 因此, 在进行分子设计时可以用做电子受体来制备电荷转移盐, 以寻找光敏和光学非线性材料^[4,5]。本文报道了由锗钨酸和 4-甲基吡啶形成的分子间化合物的合成和结构。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用试剂均为分析纯, 未进行再处理。 $H_4GeW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 按文献^[6]方法合成。 Nicolet 170SX FT-IR 红外光谱仪, KBr 压片; Perkin-Elmer 240 C 元素分析仪。

1.2 化合物的制备

向 10 cm^3 、 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $H_4GeW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 水溶液中加入 0.2 cm^3 4-甲基吡啶, 得到白色沉淀, 抽干, 用水洗涤数次, 将沉淀溶于乙腈-水混合溶剂, 用挥发法生长单晶, 数天后析出无色晶体。元素分析表明晶体分子组成为 $H_4GeW_{12}O_{40} \cdot 5C_5H_7N \cdot CH_3CN$ 。

1.3 晶体结构分析

取 $0.20 \times 0.28 \times 0.40 \text{ mm}^3$ 的单晶置于 Siemens R 3m/V X-射线四圆衍射仪上, 用 MoK α 射线以 ω 扫描方式。在 $2.5 \leq \theta \leq 26^\circ$ 范围内共收集 6589 个独立衍射点, 用其中 $F > 6 \sigma(F)$ 的 3934 个可观察到的衍射点进行结构分析, 结构由直接法解出。用各相异性热因子对非氢原子

收稿日期: 1997-06-16。 收修改稿日期: 1998-02-20。

国家自然科学基金 29601002 资助项目, 河南省自然科学基金和河南省教委自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人

** 现在开封师专工作

第一作者: 牛景扬, 男, 博士, 副教授; 研究方向: 多酸化学与功能材料。

进行全矩阵最小二乘法修正,最后可靠性因子 $R=0.0534$, 差值 Fourier 图中残余的最高电子密度峰为 $+1.18 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$, 最低为 $-1.53 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$ 。晶体属正交晶系,空间群 $P2_12_12_1$, 晶胞参数 $a=13.533(5)$, $b=20.835(5)$, $c=21.859(7) \text{ \AA}$, $V=6164(3) \text{ \AA}^3$, $D_c=3.650 \text{ Mg/m}^3$, $Z=4$, $\mu=22.868 \text{ mm}^{-1}$, $F(000)=5896$, 绝对结构为 1。

2 结果与讨论

红外光谱研究表明,锆钨酸在形成标题化合物后,其基本 Keggin 结构骨架未变,只是某些键的特征振动峰发生了红移或蓝移(表 1),表明有机基团与阴离子之间发生了强相互作用,对阴离子的键强产生了影响。

表 1 标题化合物和锆钨酸的红外光谱特征频率

Table 1 Characteristic Frequencies of IR spectra for the compound and $\text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O} (\text{cm}^{-1})$

compd.	$\nu_{\text{as}}(\text{Ge-O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{W-Od})$	$\nu_{\text{as}}(\text{W-Ob})$	$\nu_{\text{as}}(\text{W-Oc})$
$\text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	820.8	981.2	903.1	771.3
$\text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{C}_5\text{H}_7\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	832.4	967.1	884.2	782.7

化合物的晶体由 4-甲基吡啶、阴离子和乙腈组成。阴离子中原子坐标和热参数列于表 2, 重要的键长和键角列于表 3。

图 1 为化合物的分子结构图,从图 1 可以看出阴离子具有典型的 Keggin 结构。表 3 为部分键长和键角,在 $\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 阴离子中, W-Od 键长为 $1.62 \sim 1.75 \text{ \AA}$ 之间,最大相差 0.13 \AA , 表明阴离子由于受到有机基团的作用发生了畸变。由于目前 $\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 阴离子的结构数据很少,我们难以考察由于阳离子的不同而引起的阴离子键长和键角的变化。与 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 阴离子相比^[7], 锆钨酸中 W-Od 键平均键长 (1.69 \AA) 与硅钨酸中 W-Od 键平均键长 (1.71 \AA) 非常接近; 其 W-Oa 键平均键长 (2.29 \AA) 要比硅钨酸中 W-Oa 键平均键长 (2.35 \AA) 短 0.06 \AA ; Ge-Oa 键平均键长 (1.74 \AA) 要比硅钨酸中 Si-Oa 键平均键长 (1.64 \AA) 长 0.1 \AA 。表明在锆取代硅后,由于锆的原子半径较大,使得 Ge-Oa 键长明显增大,相应地 W-Oa 键键长缩短; 而 W-Od 键由于距中心原子较远,其键长变化不大。在 GeO_4 四面体中,最大的 O-Ge-O 键角为 112.4° , 而最小的 O-Ge-O 键角为 106.4° , 与正四面体中的 $109^\circ 28'$ 偏差较大,说明在该化合物中,阴离子的 GeO_4 四面体发生了比较严重的畸变。分子内不存在氢键,有机分子和阴离子之间的作用可能来自诱导偶极和库仑作用^[8]。

表 2 阴离子中原子坐标和热因子

Table 2 Atomic Coordinates in Anion ($\times 10^3$ for W and Ge; $\times 10^4$ for Others) and Equivalent Isotropic Temperature Factors ($\text{\AA}^2 \times 10^4$ for W and Ge; $\text{\AA}^2 \times 10^1$ for Others)

atom	x	y	z	U_{eq}
W(1)	70850(16)	40108(9)	95163(9)	427(6)
W(2)	56532(16)	49335(10)	76178(8)	435(6)
W(3)	42243(17)	62336(10)	99773(9)	469(7)
W(4)	54350(14)	34796(9)	82509(9)	416(6)
W(5)	34090(16)	43298(10)	79045(9)	448(6)
W(6)	39906(18)	46114(10)	106742(9)	495(7)
W(7)	27326(17)	57552(10)	88424(10)	490(7)
W(8)	72384(16)	54828(10)	89062(9)	430(6)

atom	x	y	z	U_{eq}
W(9)	46172(18)	33087(10)	98734(9)	458(6)
W(10)	25621(16)	41188(10)	95101(14)	487(7)
W(11)	64751(16)	52944(9)	103560(8)	432(6)
W(12)	49571(17)	63838(10)	85186(9)	456(6)
Ge(1)	48606(41)	48277(24)	91602(21)	378(13)
O(1)	5904(18)	3601(11)	9862(12)	29(4)
O(2)	6521(21)	3718(16)	8759(13)	45(4)
O(3)	6720(24)	5116(16)	8184(13)	49(4)
O(4)	6169(26)	5137(17)	6955(14)	59(4)
O(5)	5451(25)	5981(15)	10167(13)	47(4)
O(6)	4682(27)	6741(19)	9345(14)	62(4)
O(7)	3788(22)	5443(14)	10383(14)	45(4)
O(8)	2918(22)	6219(19)	9589(15)	59(4)
O(9)	4008(25)	6776(14)	10516(16)	55(4)
O(10)	4768(23)	3257(13)	9001(11)	37(4)
O(11)	2913(21)	4005(14)	8677(11)	35(4)
O(12)	2507(30)	4141(20)	7450(15)	76(4)
O(13)	3018(19)	5153(13)	8189(13)	35(4)
O(14)	2438(23)	5027(14)	9312(14)	41(4)
O(15)	3202(28)	3335(18)	9713(17)	68(4)
O(16)	7791(20)	4649(13)	9092(12)	35(4)
O(17)	1346(27)	3838(22)	9493(17)	74(4)
O(18)	7954(19)	3409(15)	9653(12)	39(4)
O(19)	1600(26)	6071(15)	8632(16)	55(4)
O(20)	2726(24)	4321(21)	10360(14)	66(4)
O(21)	4131(28)	4396(14)	9667(14)	57(4)
O(22)	3787(25)	4638(13)	11409(15)	48(4)
O(23)	6220(18)	6113(12)	8821(12)	32(4)
O(24)	4839(25)	4505(15)	8441(13)	49(4)
O(25)	6093(17)	4899(13)	9414(10)	24(4)
O(26)	5404(26)	4803(17)	10654(14)	56(4)
O(27)	3591(22)	6363(15)	8385(14)	46(4)
O(28)	7317(20)	5680(14)	9778(11)	36(4)
O(29)	4720(24)	2556(16)	10132(16)	56(4)
O(30)	6961(27)	5542(21)	11025(16)	74(4)
O(31)	5109(22)	5729(15)	7927(12)	42(4)
O(32)	5234(27)	7075(14)	8147(14)	55(4)
O(33)	4365(24)	5594(14)	9128(16)	50(4)
O(34)	7250(25)	4523(13)	10252(14)	45(4)
O(35)	5961(24)	4037(13)	7639(13)	45(4)
O(36)	4283(25)	4729(16)	7378(15)	52(4)
O(37)	4139(22)	3559(13)	7840(12)	38(4)
O(38)	5828(26)	2758(14)	7947(14)	52(4)
O(39)	4361(23)	3698(19)	10622(12)	54(4)
O(40)	8260(26)	5889(17)	8636(15)	56(6)

* U_{eq} defined as one third of the trace of the orthogonalized U tensor.

表 3 部分键长和键角

Table 3 Important Bond Lengths (Å) and Bond Angles (°)

W(1)-O(1)	1.96 (3)	W(1)-O(2)	1.92 (3)
W(1)-O(16)	1.88 (3)	W(1)-O(18)	1.74 (3)
W(1)-O(25)	2.30 (3)	W(1)-O(34)	1.94 (3)
W(2)-O(3)	1.94 (3)	W(2)-O(4)	1.66 (3)
W(2)-O(24)	2.29 (3)	W(2)-O(31)	1.94 (3)
W(2)-O(35)	1.91 (3)	W(2)-O(36)	1.97 (3)
W(3)-O(5)	1.79 (3)	W(3)-O(6)	1.85 (3)
W(3)-O(7)	1.96 (3)	W(3)-O(8)	1.96 (3)
W(3)-O(9)	1.66 (3)	W(3)-O(33)	2.29 (3)
W(4)-O(2)	1.91 (3)	W(4)-O(10)	1.93 (3)
W(4)-O(24)	2.32 (3)	W(4)-O(35)	1.91 (3)
W(4)-O(37)	1.98 (3)	W(4)-O(38)	1.73 (3)
W(5)-O(11)	1.94 (3)	W(5)-O(12)	1.62 (4)
W(5)-O(13)	1.91 (3)	W(5)-O(24)	2.29 (3)
W(5)-O(36)	1.85 (3)	W(5)-O(37)	1.89 (3)
W(6)-O(7)	1.87 (3)	W(6)-O(20)	1.94 (3)
W(6)-O(21)	2.26 (3)	W(6)-O(22)	1.63 (3)
W(6)-O(26)	1.96 (4)	W(6)-O(39)	1.97 (4)
O(21)-Ge(1)-O(24)	111.9 (15)	O(21)-Ge(1)-O(25)	112.4 (14)
O(24)-Ge(1)-O(25)	109.8 (14)	O(21)-Ge(1)-O(33)	106.4 (16)
O(24)-Ge(1)-O(33)	108.6 (16)	O(25)-Ge(1)-O(33)	107.5 (14)

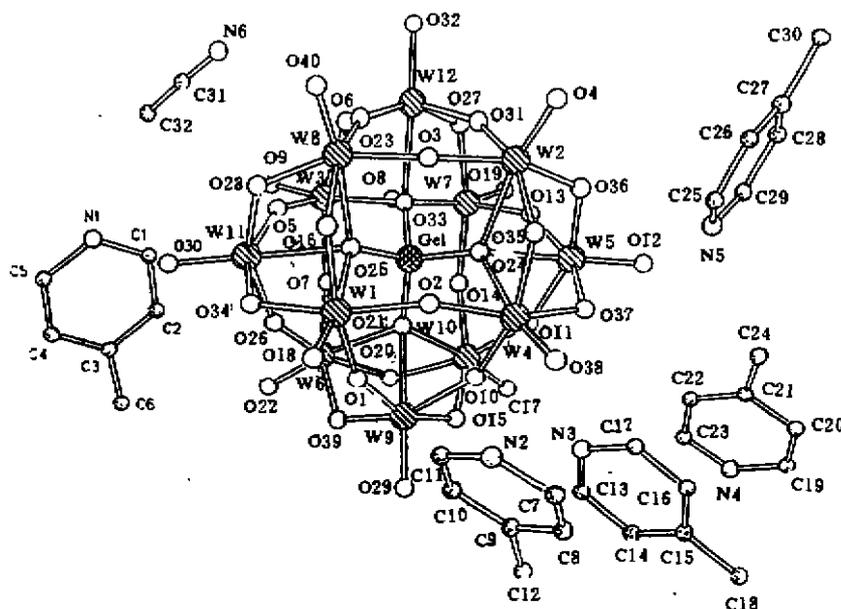


图 1 化合物分子结构图

Fig. 1 Labeling scheme of the compound

参 考 文 献

- [1] Pope, M. T.; Muller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 34~38.
 [2] 王恩波、许林、黄茹丹, *中国科学(B)*, 1991, 11, 1121~1129.
 [3] 王恩波、张澜萃、沈恩洪, *中国科学(B)*, 1992, 7, 673~679.
 [4] 牛景扬、王敬平、马靖、王淑梅、游效曾, *科学通报*, 1996, 41(4), 328~331.
 [5] Niu, J. Y.; You, X. Z.; Duan, C. Y.; Fan, H. K.; Zhou, Z. Y. *Inorg. Chem.*, 1998, 35(14), 4211~4217.
 [6] Claude, R. D.; Michel, F.; Raymonde, F. et al *Inorg. Chem.*, 1983, 22(1), 207~216.
 [7] Fuchs, J.; Thiele, A.; Palm, R. Z. *Naturforsch.*, 1981, 361, 161~169.
 [8] Williamson, M. M.; Bouchard, D. A.; Bouchard, D. A.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 1436~1441.

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE INTERMOLECULAR
COMPOUND BASED ON GERMANOTUNGSTIC ACID

Niu Jingyang Wang Jingping Song Lihua

(Department of Chemistry, Henan University, Kaifeng 475001)

Zhou Zhongyuan

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu, 610041)

The intermolecular compound $H_4GeW_{12}O_{40} \cdot 5C_5H_7N \cdot CH_3CN$ was synthesized from germanotungstic acid γ -methylpyridine. Its crystal structure has determined by X-ray analysis. It alongs to the orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, with $a=13.533(5)$, $b=20.835(5)$, $c=21.859(7)$ Å, $V=6164(3)$ Å³, $D_c=3.650$ Mg/m³, $Z=4$. The final residue factor, $R=0.0534$, was got from final refinement for 3934 observed reflections by full-matrix least-squares method.

Keywords: heteropoly compound synthesis crystal structure