

# 混合价钼锗酸盐的合成、结构及性质研究

牛景扬 王敬平\*

(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)

合成了单电子还原混合价杂多化合物  $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}]_4\text{HGeMo}_{12}\text{O}_{40}$ , 并由元素分析、IR、UV 进行了表征。单晶 X-射线分析表明, 属单斜晶系, 空间群  $P2_1/n$ , 晶胞参数  $a = 1.4803(3)$ ,  $b = 1.2582(3)$ ,  $c = 1.7712(4)$  nm,  $\beta = 98.31(3)^\circ$ ,  $V = 3.264(16)$  nm<sup>3</sup>。由 4296 个可观察衍射点进行全矩阵最小二乘法修正后, 可靠性因子  $R = 0.0646$ 。变温 ESR 研究表明随温度降低单电子离域程度减小。

关键词: 混合价 杂多化合物 晶体结构

分类号: O611.662

Keggin 结构杂多阴离子可以接受一个或多个电子还原形成混合价配合物<sup>[1]</sup>。这类混合价配合物通常呈深蓝色, 故俗称“杂多蓝”。由于该类化合物与母体酸相比对热及酸碱环境具有更强的稳定性<sup>[2]</sup>, 使其应用前景更加广阔。关于混合价杂多化合物的性质已有报道<sup>[3-5]</sup>, 但有关其晶体结构方面的研究报道不多<sup>[6-8]</sup>。本文报道了单电子还原钼锗酸盐的合成、表征及晶体结构。

## 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。 $\text{H}_4\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  按文献<sup>[9]</sup>方法合成, N-甲基喹啉由喹啉和碘甲烷在乙醇中反应制得。

Perkin-Elmer240C 元素分析仪, Nicolet 170SX FT-IR 红外光谱仪, 溴化钾压片, Shimadzu UV-240 紫外-可见分光光度计, 样品用 MgO 压片, Bruker ER200-D-SRC 顺磁共振仪, 在 X-波段工作。CAH-2000 型磁化率仪。

### 1.2 化合物的制备

向 10mL  $10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_4\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  水溶液中加入 1mL  $300\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的碘化 N-甲基喹啉水溶液, 得到灰绿色沉淀, 抽干, 用水洗涤数次, 将沉淀溶于 DMF, 用 DMF-水互扩散法生长单晶, 数天后析出黑绿色晶体。元素分析及磁化率测定表明晶体分子组成为  $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}]_4\text{HGeMo}_{12}\text{O}_{40}$ 。

### 1.3 晶体结构分析

取  $0.22 \times 0.20 \times 0.26\text{mm}^3$  的单晶置于 Simens P4 X-射线四圆衍射仪上, 用  $\text{Mo K}\alpha$  射线以

收稿日期 2000-01-25。收修改稿日期: 2000-03-31。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29601002), 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。

第一作者: 牛景扬, 男, 36 岁, 博士, 副教授, 研究方向: 多酸化学与功能材料。

$\omega$  方式扫描。在  $4.0^\circ \leq 2\theta \leq 55.0^\circ$  范围内共收集 5735 个独立衍射点, 用其中  $F > 6.0\sigma(F)$  的 4296 个可观察到的衍射点进行结构修正, 全部数据经经验吸收校正, 透过率最大为 1.00, 最小为 0.820, 结构由直接法解出,  $\text{GeO}_4$  四面体中的四个氧处于无序状态, 占有率为 0.5。对非氢原子进行各相异性热因子全矩阵最小二乘法修正, 氢原子未经修正, 最终差值 Fourier 图中残余的最高电子密度峰为  $2550\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ , 最低为  $-4490\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.94$ 。过程中所有计算均用 SHELXS86/SHELXL93 程序在 PC-586 计算机上进行。最后可靠性因子  $R = 0.0646$ ,  $S = 1.83$ ,  $R_w = 0.0759$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005F^2$ 。  $Mr = 2441.65$ ,  $D_{\text{cald}} = 2.48\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 2.777\text{mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 2404$ ,  $Z = 2$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化合物表征

标题化合物具有 Keggin 结构的四个特征振动吸收峰, 即存在  $\gamma_{\text{as}}(\text{Ge-O})$ ,  $\gamma_{\text{as}}(\text{Mo=O}_d)$ ,  $\gamma_{\text{as}}(\text{Mo-O}_c)$  和  $\gamma_{\text{as}}(\text{Mo-O}_b)$  四种振动, 表明还原后杂多阴离子骨架未被破坏。酸及标题化合物相应吸收峰数据列于表 1。与钼锗酸的特征振动峰相比, 除  $\text{Mo=O}_d$  键稍有红移外, 其它各特征峰均有一定程度的蓝移。这是由于还原后杂多阴离子得到的电子进入了阴离子的成键轨道, 各键振动加强<sup>[10]</sup>。

表 1 标题化合物及酸的红外光谱数据

Table 1 IR Data of the Title Compound and its Acid  $\text{cm}^{-1}$

compound	$\gamma_{\text{as}}(\text{Ge-O})$	$\gamma_{\text{as}}(\text{Mo=O}_d)$	$\gamma_{\text{as}}(\text{Mo-O}_c)$	$\gamma_{\text{as}}(\text{Mo-O}_b)$
$[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}]_4\text{H GeMo}_{12}\text{O}_{40}$	808	948	878	773
$\text{H}_4\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	790	951	870	760

图 1 为钼锗酸与标题化合物的固体漫反射电子光谱。标题化合物在 800nm 附近的吸收带为  $\text{IVCT}(\text{Mo(V)} \rightarrow \text{Mo(VI)})$  跃迁, 这是杂多阴离子还原为杂多蓝的重要标志<sup>[11]</sup>。低于 500nm 的吸收带为  $\text{O}_{b,c} \rightarrow \text{Mo}$  和  $\text{O}_d \rightarrow \text{Mo}$  的跃迁吸收带, 还原后该吸收带发生蓝移。

常温下测得化合物的有效磁矩为  $1.67\mu\text{B}$ , 由  $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)}$  可知, 化合物为单电子还原。图 2 为化合物变温 ESR 谱图, 化合物在室温时谱线很宽, 这是由于还原电子离域所致, 随着温度减低, 谱线逐渐变窄, 表明电子离域程度减小。ESR 谱线随温度升高而变宽, 表明由于电子的热运动, 电子在各个钼原子之间的离域程度增大, 这种现象证明其为典型的第 II 类混合价化合物<sup>[3]</sup>。由于温度不够低, 谱图上没有出现超精细分裂谱线, 从 110K 谱图上可求得  $g = 1.943$ 。

### 2.2 晶体结构描述

晶体的原子坐标及热参数列于表 2, 选择的键长列于表 3, 结构如图 3。

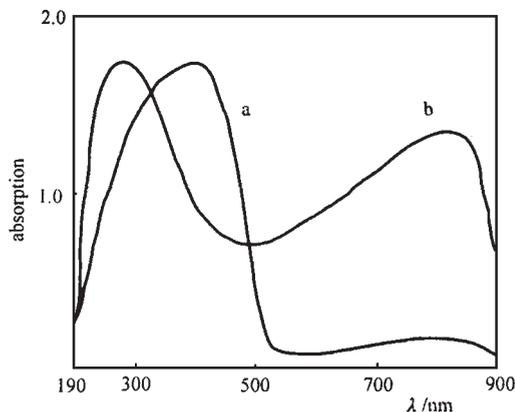


图 1 固体漫反射电子光谱

Fig. 1 Solid diffuse reflectance spectra  
a:  $\text{H}_4\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$   
b: the title compound

表 2 原子坐标和热参数

Table 2 Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and  $U(\text{eq})$  ( $\times 10^5, \text{nm}^2$ )

atoms	x	y	z	$U(\text{eq})$	atoms	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ge(1)	0	0	5000	36(1)	O(20)	1592(3)	1681(3)	2876(3)	88(1)
Mo(1)	1937(1)	1654(1)	5445(1)	58(1)	O(21)	2775(3)	2508(3)	5697(3)	72(1)
Mo(2)	2028(1)	-1052(1)	6031(1)	57(1)	O(22)	2474(3)	364(3)	5748(3)	110(1)
Mo(3)	699(1)	795(1)	6913(1)	47(1)	N(1)	3068(3)	4328(3)	3875(3)	99(1)
Mo(4)	-1499(1)	1516(1)	5953(1)	52(1)	C(1)	2335(3)	4303(3)	4135(3)	118(1)
Mo(5)	-193(1)	2761(1)	4683(1)	58(1)	C(2)	2058(3)	4996(3)	4669(3)	105(1)
Mo(6)	1019(1)	1164(1)	3512(1)	48(1)	C(3)	2629(3)	5812(3)	4965(3)	131(1)
O(1)*	-907(3)	-301(3)	4291(3)	49(1)	C(4)	3440(3)	5862(3)	4674(3)	112(1)
O(2)*	599(3)	1098(3)	4686(3)	49(1)	C(5)	4083(3)	6621(3)	4976(3)	99(1)
O(3)*	788(3)	-1053(3)	5043(3)	49(1)	C(6)	4918(3)	6683(3)	4712(3)	200(1)
O(4)*	-348(3)	217(3)	5816(3)	50(1)	C(7)	5059(3)	5968(3)	4154(3)	167(1)
O(5)	1407(3)	1594(3)	6423(3)	126(1)	C(8)	4501(3)	5159(3)	3868(3)	133(1)
O(6)	930(3)	2697(3)	5232(3)	113(1)	C(9)	3659(3)	5126(3)	4143(3)	94(1)
O(7)	1963(3)	1502(3)	4450(3)	114(1)	C(10)	3304(3)	3492(3)	3392(3)	135(1)
O(8)	3004(3)	-1481(3)	6463(3)	64(1)	N(2)	8799(3)	4979(3)	2908(3)	173(1)
O(9)	1554(3)	-424(3)	6760(3)	124(1)	C(11)	8459(3)	3998(3)	2765(3)	129(1)
O(10)	-2183(3)	1371(3)	5068(3)	134(1)	C(12)	8715(3)	3052(3)	2385(3)	99(1)
O(11)	-1371(3)	2304(3)	4019(3)	64(1)	C(13)	9558(3)	2928(3)	2107(3)	205(1)
O(12)	1038(3)	1028(3)	7829(3)	79(1)	C(14)	10046(3)	3917(3)	2234(3)	93(1)
O(13)	-109(3)	-470(3)	7035(3)	88(1)	C(15)	10922(3)	4107(3)	2075(3)	155(1)
O(14)	-330(3)	1553(3)	6707(3)	91(1)	C(16)	11370(3)	5075(3)	2232(3)	178(1)
O(15)	-2104(3)	2272(3)	6448(3)	70(1)	C(17)	11037(3)	5905(3)	2624(3)	132(1)
O(16)	-784(3)	2629(3)	5474(3)	140(1)	C(18)	10145(3)	5752(3)	2783(3)	224(1)
O(17)	-1679(3)	201(3)	6341(3)	81(1)	C(19)	9737(3)	4774(3)	2623(3)	134(1)
O(18)	-319(3)	4108(3)	4432(3)	62(1)	C(20)	8546(3)	5598(3)	3249(3)	109(1)
O(19)	337(3)	2257(3)	3772(3)	167(1)					

\* The atoms exist in the disordered distribution, and the occupation rate is 0.5

每个分子有四个有机阳离子和一个 Keggin 结构阴离子组成, 从晶体结构上不能确定质子的位置。Keggin 结构阴离子中的氧原子可分为两大类: 一类为端基氧, 仅与一个金属原子相连; 另一类为桥氧, 与一个以上的金属原子相连; 桥氧又可分为三种: (1) 连接金属原子和中心杂原子的氧, 记为  $O_a$ ; (2) 连接两组八面体的桥氧, 记为  $O_b$ ; (3) 同一组八面体内的桥氧, 记为  $O_c$ 。表现在红外光谱上有  $\gamma_{\text{as}}(\text{Ge-O}_a)$ ,  $\gamma_{\text{as}}(\text{Mo-O}_a)$  和  $\gamma_{\text{as}}(\text{Mo-O}_b)$  和  $\gamma_{\text{as}}(\text{Mo-O}_c)$  四个特征振动吸收峰。由于该晶体中杂多阴离子的  $\text{GeO}_4$  四面体上的四个氧呈无序分布 (占有率为 0.5), 导致阴离子对称性升高, 从结构图上不能区分杂多阴离子的构型和桥氧类型。Ge 原子处于杂多阴离子的中心, Ge 和 O1, O2, O3 及 O4 (或 O1a, O2a, O3a 及 O4a) 构成中心四面体, 最小的 O-Ge-O 键角  $104.0(2)^\circ$ ,

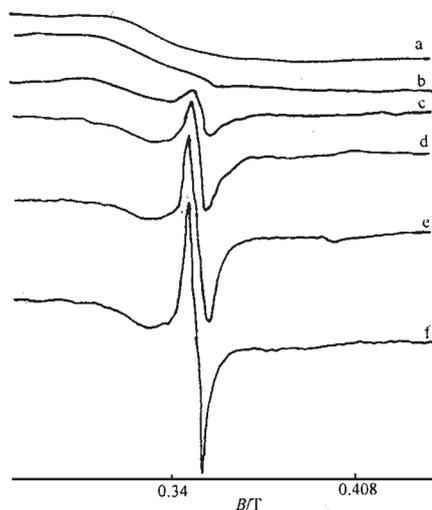


图 2 变温 ESR 谱

Fig. 2 ESR spectra at different temperature

a: 300K b: 240K c: 210K

d: 180K e: 150K f: 110K

表 3 主要键长

Table 3 Selected Bond Lengths

						Å	
bond	distance	bond	distance	bond	distance	bond	distance
Ge(1)-O(1)	1.742(5)	Mo(3)-O(4)	2.415(5)	Mo(5)-O(18)	1.646(4)	C(4)-C(9)	1.391(7)
Ge(1)-O(2)	1.774(5)	Mo(3)-O(5)	1.768(5)	Mo(5)-O(19)	1.996(6)	C(5)-C(6)	1.385(7)
Ge(1)-O(3)	1.760(5)	Mo(3)-O(9)	2.031(5)	Mo(5)-O(3A)	2.399(5)	C(6)-C(7)	1.375(7)
Ge(1)-O(4)	1.627(6)	Mo(3)-O(12)	1.654(5)	Mo(6)-O(2)	2.257(6)	C(7)-C(8)	1.361(6)
Mo(1)-O(2)	2.335(5)	Mo(3)-O(13)	2.022(5)	Mo(6)-O(7)	2.056(5)	C(8)-C(9)	1.403(7)
Mo(1)-O(5)	2.004(6)	Mo(3)-O(14)	1.790(5)	Mo(6)-O(19)	1.806(5)	N(2)-C(11)	1.344(6)
Mo(1)-O(6)	1.981(5)	Mo(3)-O(1A)	2.285(6)	Mo(6)-O(20)	1.639(6)	N(2)-O(19)	1.565(7)
Mo(1)-O(7)	1.778(6)	Mo(4)-O(4)	2.399(5)	Mo(6)-O(4A)	2.401(5)	N(2)-O(20)	1.085(7)
Mo(1)-O(21)	1.652(5)	Mo(4)-O(10)	1.749(5)	Mo(6)-O(13A)	1.771(5)	C(11)-C(12)	1.445(7)
Mo(1)-O(22)	1.852(5)	Mo(4)-O(14)	2.028(5)	Mo(6)-O(17A)	1.974(4)	C(12)-C(13)	1.416(7)
Mo(1)-(1A)	2.377(5)	Mo(4)-O(15)	1.644(5)	N(1)-C(1)	1.240(8)	C(13)-C(14)	1.440(6)
Mo(2)-O(3)	2.346(5)	Mo(4)-O(16)	2.015(5)	N(1)-C(9)	1.370(6)	C(14)-C(15)	1.387(7)
Mo(2)-O(8)	1.626(5)	Mo(4)-O(17)	1.826(5)	N(1)-C(10)	1.240(7)	C(14)-C(19)	1.392(7)
Mo(2)-O(9)	1.745(6)	Mo(4)-O(3A)	2.258(6)	C(1)-C(2)	1.391(7)	C(15)-C(16)	1.396(6)
Mo(2)-O(22)	1.990(5)	Mo(5)-O(2)	2.397(5)	C(2)-C(3)	1.384(6)	C(16)-C(17)	1.384(7)
Mo(2)-O(1A)	2.388(5)	Mo(5)-O(6)	1.803(5)	C(3)-C(4)	1.374(7)	C(17)-C(18)	1.402(7)
Mo(2)-O(10A)	2.033(6)	Mo(5)-O(11)	2.038(5)	C(4)-C(5)	1.399(6)	C(18)-C(19)	1.382(6)
Mo(2)-O(11A)	1.847(5)	Mo(5)-O(16)	1.764(6)				

表 4 主要键角

Table 4 Selected Bond Angles

				°	
angles	(°)	angles	(°)	angles	(°)
O(1)-Ge(1)-O(2)	108.1(2)	O(2)-Ge(1)-O(4)	112.6(2)	C(9)-N(1)-C(10)	123.2(5)
O(1)-Ge(1)-O(3)	107.8(2)	O(3)-Ge(1)-O(4)	112.4(2)	C(11)-N(2)-C(19)	96.6(4)
O(2)-Ge(1)-O(3)	104.0(2)	C(1)-N(1)-C(9)	116.0(5)	C(11)-N(2)-C(20)	127.9(6)
O(1)-Ge(1)-O(4)	111.5(3)	C(1)-N(1)-C(10)	120.4(4)	C(19)-N(2)-C(20)	133.7(5)

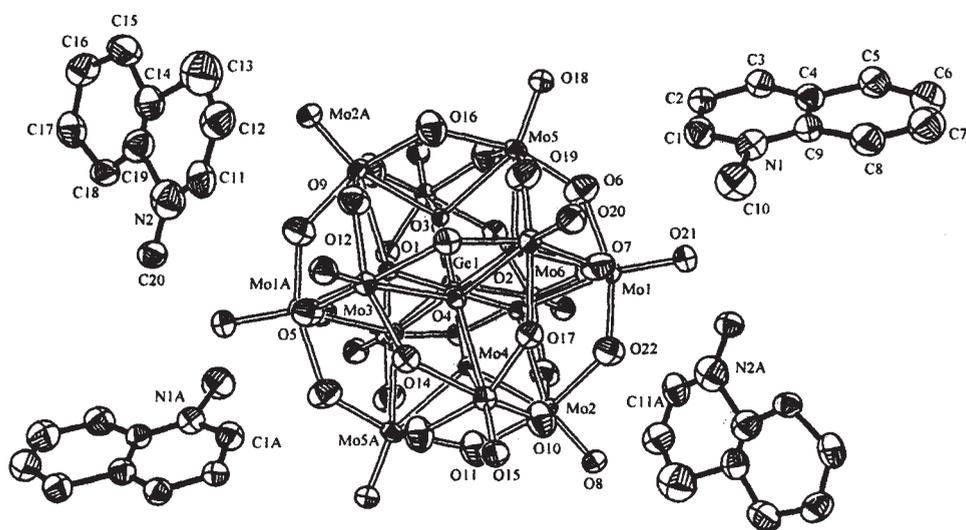


图 3 化合物分子结构图

Fig. 3 Drawing of the anion with numbering scheme

最大的 O-Ge-O 键角  $112.6(2)^\circ$ , 与正四面体中的  $109^\circ 28'$  相差甚大, 表明中心四面体发生了严重的畸变。Ge-O 键长为  $1.627(5) \sim 1.774(5) \text{ \AA}$ 。四个 Ge-O 键的平均长度为  $1.726 \text{ \AA}$ , 非常接近  $\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  中 Ge-O 键长 ( $1.73 \text{ \AA}$ )<sup>[11]</sup>, 表明杂多阴离子还原后对 Ge-O 键影响很小。Mo-O 键长介于  $1.626(5)$  和  $2.415(5) \text{ \AA}$  之间。从表中数据可以看出, Mo-O<sub>d</sub> 键最短, 介于  $1.626(5) \sim 1.654(5) \text{ \AA}$  之间, 与双键相当, 其平均键长为  $1.643 \text{ \AA}$ , 比  $\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  中相应的平均键长短  $0.087 \text{ \AA}$ ; 最长的 Mo-O<sub>a</sub> 键在  $2.2570(6) \sim 2.415(5) \text{ \AA}$  之间, 平均长度为  $2.355 \text{ \AA}$ , 比  $\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  中的相应键长  $0.065 \text{ \AA}$ 。桥氧键长在  $1.749(5)$  到  $2.056(5) \text{ \AA}$  之间, 平均长度为  $1.903 \text{ \AA}$ 。由键长数据可知, 在标题化合物中, 组成阴离子的八面体中的 Mo=O<sub>d</sub> 双键缩短, Mo-O<sub>a</sub> 键伸长, 使得 MoO<sub>6</sub> 八面体畸变增大, 与文献报道的杂多阴离子还原后具有更高的对称性不一致<sup>[3]</sup>, 这一方面是由于阴离子得到了电子, 另一方面则由于有机基团的给电子作用<sup>[12]</sup>。

阳离子中 C-C 键长和 C-C-C 键角均在正常范围, 但 N(2)-C(20) 键明显短 ( $1.085 \text{ \AA}$ ), N(2)-C(19) ( $1.565 \text{ \AA}$ ) 键明显长, 而其键角 C(19)-N(2)-C(20) 明显增大 ( $133.7^\circ$ ), 这可能是由于阴离子的作用。

## 参 考 文 献

- [1] Borshch S. A., Bigot B. *Chemistry Physics Letter*, **1993**, **212**, 398.
- [2] WANG En-Bo(王恩波), XU Lin(许 林), HUANG Ru-Dan(黄茹丹) et al *Zhongguo Kexue B(Sci. Chin. B)*, **1991**, **11**, 1121.
- [3] Livage J., Launary J. P., Fournier M., Jeannin Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, **104**, 3194.
- [4] WANG En-Bo(王恩波), HAN Fu-Qin(韩福芹), WANG Zuo-GEing(王作屏) et al *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **1991**, **49**, 1114.
- [5] WANG En-Bo(王恩波), REN Qun-Xiang(任群翔), WANG Zuo-Ping(王作屏) et al *Wuji Huaxue Xuebao(J. of Inorg. Chem.)*, **1993**, **9**, 65.
- [6] WANG En-Bo(王恩波), ZHANG Lan-Cui(张澜萃), SHEN En-Hong(沈恩洪) et al *Zhongguo Kexue B(Sic. Chin. Seri. B)*, **1992**, **7**, 673.
- [7] WANG En-Bo(王恩波), ZHANG Lan-Cui(张澜萃), WANG Zuo-Ping(王作屏) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. of Chin. Univer)*, **1992**, **8**, 1017.
- [8] Nieves C. P., Louis C. W. Baker. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**, 10384.
- [9] Claude R. D., Michel F. et al *Inorg. Chem.*, **1983**, **22**, 207.
- [10] WANG En-Bo(王恩波), WANG Li-Geng(王力耕), WANG Hui-Zhong(王惠忠) et al *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **1994**, **52**, 1145.
- [11] Pope M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag: Berlin, **1983**, p112.
- [12] Niu Jingyang, You Xiaozeng, Duan Chunying *Inorg. Chem.*, **1996**, **14**, 4211.

## Studies on the Synthesis, Structure and Properties of a Mixed-valence Molybdo germanate Salt

NIU Jing-Yang WANG Jing-Ping\*

(Department of Chemistry, Henan University, Kaifeng 475001)

ZHOU Zhong-Yuan

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

The single electron reduced compound,  $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}]_4\text{HGeMo}_{12}\text{O}_{40}$ , was synthesized and characterized by elements analysis, IR and UV spectra. The crystal structures analysis show space group  $P2_1/n$ ,  $a = 1.4803(3)$ ,  $b = 1.2582(3)$ ,  $c = 1.7712(4)$  nm,  $\beta = 98.31(3)^\circ$ ,  $V = 3.264(16)$  nm<sup>3</sup>. The final reliability factor is  $R = 0.0646$  for 4296 observed reflections. The ESR data indicate that the single electron in the anions is delocalized among the molybdenum atoms.

**Keywords:** mixed-valence heteropolyoxometalate crystal structure