第9期 2002年9月

Vol. 18, No. 9 Sep., 2002

# 研究简报

# 铜二取代三元杂多化合物的制备、晶体结构和性质

王敬平 韩秋霞 牛景扬\* (河南大学化学化工学院,开封 475001)

关键词:	过渡金属	杂多酸	Keggin 结构	晶体结构
分类号:	0611.662			

由于杂多化合物的特殊结构及广泛应用前景, 新型杂多化合物的合成一直是人们关注的焦 点[1,2]。第一个含有两种不同杂原子(其中一个为过 渡金属)的杂多阴离子于 1962 年在 ICCC 上报 道[3]。到 1966 年该化合物及其类似化合物的结构被 确立为属于 1:11 系列的杂多阴离子<sup>[4]</sup>,其中 Keggin 结构中的一个 W(Mo) 被 6 配位的过渡金属原子所 取代。后来,又有一些文献作了报道<sup>[5]</sup>。我们曾报道 过钨钼混配的半 Dawson 结构杂多阴离子 [PW3M06O34]9-及以其为母体生 成的一系列过渡 金属二取代的三元杂多化合物 [TBA] 4H3  $[PW_{3}M_{07}M_{2}O_{38}(H_{2}O)_{2}] \cdot nH_{2}O(M = Co, Ni, Cu, Zn)$ Mn)的合成、性质及晶体结构<sup>[6~8]</sup>。本文报道了钨钼 混配半 Dawson 结构杂多阴离子 [PW<sub>5</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>34</sub>]<sup>9-</sup>的 合成及以其为母体的 Cu<sup>2+</sup>二取代三元 Keggin 结构 杂多阴离子的合成、性质及晶体结构。

#### 1 实验部分

1.1 仪器及分析方法

C, H, N 元素分析用 Perkin-Elmer 240C 元素分 析仪; 红外光谱用 Nicolet170 傅立叶红外光谱仪, KBr 压片;紫外光谱用岛津 UV-250 紫外可见分光光 度计,测定范围 190~400nm; 原子吸收用日本产 180-60 原子吸收分光光度计; 单晶结构用日本产 RAXIS-IV 面探衍射仪。

钨的分析采用 8- 羟基喹啉重量法, 钼的分析采用 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 容量法<sup>191</sup>, Cu<sup>2+</sup>用原子吸收分光光度计

法分析<sup>[9]</sup>。所用试剂均采用 A. R. 级。

1.2 Na<sub>9</sub>[PW<sub>5</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>34</sub>]・2H<sub>2</sub>O 的制备

称取 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 16.49 g(0.05 mol), Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 9.97g(0.04mol) 与 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1.60g 溶于 50mL 蒸馏水中。室温下用 12mol · L<sup>-1</sup>的 HCl 调节溶液的 pH 值为 6.00 左右,反应 15min,加入约 为溶液体积 1/2 的丙酮,有浅黄色油状物生成。将 油状物反复用丙酮处理数次,直至出现淡黄色粉末, 抽滤,用同样方法进行重结晶。元素分析结果为 (%):W 43.48(43.34), Mo 18.16(18.09)(括号内 为计算值)。

1.3 [TBA]<sub>4</sub>H<sub>3</sub>[PW<sub>6</sub>Mo<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>38</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]的制备

取 Na<sub>9</sub>[PW<sub>5</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>34</sub>] • 2H<sub>2</sub>O 干燥固体 0.5g 溶于 10mL 蒸馏水中,加入 10mL 0.1mol·L<sup>-1</sup>的 CuCl<sub>2</sub> 溶液,用醋酸钠-醋酸的缓冲溶液调节 pH 值至 4.0,溶液为黄绿色。再加入适量饱和溴化 四丁基铵盐溶液,溶液底部有黄绿色粉末生成, 抽滤。将所得粉末于丙酮和水(4:1)混合液中重结 晶,得黄绿色晶体。元素分析确定分子组成为 [TBA]  $_{4H_3}$ [PW<sub>6</sub>Mo<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>38</sub>(H<sub>2</sub>O) <sub>2</sub>];该化合物的元素 分析结果为(%): C 23.48(23.57),H 4.76(4.67),N 1.84(1.72),W 33.52(33.82),Mo 11.68(11.77), Cu 3.80 (3.90)(括号内为计算值)。

### (TBA]<sub>4</sub>H<sub>3</sub>[PW<sub>6</sub>Mo<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>38</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]的X射线晶 体结构分析

选取 0.28×0.25×0.18mm<sup>3</sup> 大小的单晶, 置于 RAXIS-IV 面探衍射仪上, 采用 Mo Kα 射线, 以 Osil-

收稿日期:2002-04-03。收修改稿日期:2002-07-04。

河南省杰出青年基金资助项目(No.);河南省自然科学基金资助项目(No.004031800和004040300)。

\*通讯联系人。E-mail: jyniu@ henu. edu. cn

第一作者:王敬平,女,38岁,副教授;研究方向:杂多化合物和功能材料。

第 18 卷

lation frames 方式收集,在 293(2) K下,1.63°  $\leq \theta$   $\leq 25.00°$ 范围内共收集 5356 个衍射点,其中 1443 个[ $I \geq 2\sigma(I)$ ]独立衍射点用于结构测定和修正。 所有数据经 LP 因子校正,用直接法得到全部非氢 原子坐标,所有非氢原子坐标均采用各向异性热参 数修正,最终偏离因子 R = 0.0780,  $R_* = 0.1480$ ,所 有的计算均使用 SHELXTL-97 程序在 PIII-733 计算 机上进行<sup>[10]</sup>。晶体学数据列于表 1。

CCDC: 176656

### 2 结果与讨论

#### 2.1 合 成

在杂多阴离子合成过程中,酸度和温度对阴离 子结构和组成有很大影响。合成[PW<sub>5</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>34</sub>]<sup>9-</sup>时, 当 pH > 7.0 时很难发生聚合,pH < 5.5 时得到 1: 11 与 1:9 系列杂多阴离子的混合物,在 pH = 6.4 左右时得到钨钼混配的半 Dawson 结构阴离子。由于 不饱和的 1:9 杂多阴离子具有很强反应活性,它可 与过渡金属反应生成饱和的 Keggin 系列化合物。在 1:12 系列化合物合成过程中,若在加热条件下 [PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sup>9-</sup>和 Zn<sup>2+</sup>反应得到一个二取代的 1:11 阴 离子的二聚体<sup>[11]</sup>。根据 [PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sup>9-</sup>和 Cu<sup>2+</sup>制备 K<sub>5.5</sub>Na<sub>1.5</sub>[PW<sub>10</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>38</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·13H<sub>2</sub>O<sup>[12]</sup>的方法,本 实验采用 15℃条件下进行反应,得到一个 Cu<sup>2+</sup>二取 代的 Keggin 结构杂多阴离子, 这是由于水溶液中有 少量  $[PW_{s}Mo_{4}O_{34}]^{9-}$ 阴离子降解, 当溶液 pH 值为 4 时  $WO_{4}^{2-}$ 阴离子和  $Cu^{2+}$  阳离子均与  $[PW_{s}Mo_{4}O_{34}]^{9-}$ 阴离子结合, 尽管  $Cu^{2+}$ 的浓度比  $WO_{4}^{2-}$ 阴离子的浓 度大, 但其结合  $[PW_{s}Mo_{4}O_{34}]^{9-}$ 阴离子的能力要弱的 多, 因此, 半 Dawson 结构的阴离子首先结合  $WO_{4}^{2-}$ 阴离子, 再结合  $Cu^{2+}$ 阳离子而生成标题化合物。

#### 2.2 红外光谱

1:12 Keggin 结构阴离子移去 3 个 MO<sub>6</sub> 八面体 分别得到 A 型与 B 型两种结构 1:9 系列的杂多阴 离子, Keggin 结构阴离子标号见图 1。移去 1, 2, 3 三个八面体可得到 A 型异构体; 移去 1, 4, 9 三个 八面体可得到 B 型异构体。Knoth 等人通过研究 [Co3(PW9O34)2]<sup>12-</sup>和[PW9O34]<sup>9-</sup>指出:A 型和 B 型的 区别可由红外光谱数据辨别<sup>[13]</sup>, B型结构在1100~ 1200cm<sup>-1</sup>有一个强吸收峰,而A型结构在此区域内 无吸收峰, Moore 和 Foger 得出相同结论<sup>[14]</sup>, 并给出 了 A 型和 B 型[PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sup>9-</sup>阴离子的红外光谱。合成 样品的红外光谱数据及可能的指认见表 2。由表中 数据可知 [PW<sub>5</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>34</sub>]<sup>9-</sup>阴离子在 1128cm<sup>-1</sup> 处有 强的吸收带,故可判断该离子具有 B 型结构。比较 [PW<sub>5</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>34</sub>]<sup>9-</sup>与[PW<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>34</sub>]<sup>3-</sup>的红外光谱数据可 知、[PW<sub>6</sub>M<sub>06</sub>O<sub>34</sub>]<sup>3-</sup>的  $\nu_{(P-0)}$ 带在变成 [PW<sub>5</sub>M<sub>04</sub>O<sub>34</sub>]<sup>9-</sup> 的过程中劈裂成两个, [PW5M04O34] 9- 与 [PW9O34] 9-

表 1 [TBA]<sub>4</sub>H<sub>3</sub>[PW<sub>6</sub>Mo<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>38</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]的晶体学数据 Table 1 Crystallographic Data for [TBA]<sub>4</sub>H<sub>3</sub>[PW<sub>6</sub>Mo<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>38</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

molecule formula	C64H151PW6M04Cu2O40N4
molecule weight	3261.83
color and habit	green polyhedral
temperature	293(2)K
crystal system	trigonal
space group	<i>R</i> -3
unit cell parameters	$a = b = c = 1.53081(18)$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 109.458(17)^{\circ}$ , $Z = 1$ , $V = 2.7628$ nm <sup>3</sup>
F(000)	2428
Deale	$D_{\rm c} = 3.141 {\rm Mg} \cdot {\rm m}^{-3}$
radition	graphite monochromated Mo K $\alpha$ $\lambda$ = 7. 1073 × 10 <sup>-2</sup> nm
absorption coefficient	12. 500mm <sup>-1</sup>
crystal size	$0.28 \times 0.25 \times 0.18$ mm <sup>3</sup>
$\theta$ range for data collection	1. 63° to 25. 00°
limiting indices	$0 \le h \le 17, -18 \le k \le 16, -18 \le l \le 16$
reflection collected	5356
independent reflections	$1443(R_{int} = 0.0668)$
refinement method	full-matrix least-squares on $F^2$
data/restraints/parameters	1443/62/137
final R indices $[l \ge 2\sigma(l)]$	$R_1 = 0.0780, R_{\pi 1} = 0.1480$
largest diff. peak and hole	619.0 and $-753.0 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$

## 王敬平等:铜二取代三元杂多化合物的制备、晶体结构和性质 表 2 标题化合物和相关物质的红外数据

· 935 ·

	spectral of the little	d Compound an	d Related Compound	(cm -
compounds	ν(p.o,)	$\nu_{(M=0_{s})}$	ν(m.o.)	ν(M-0.)
[PW6M06O34] <sup>3-</sup>	1069	970	876	789
{PW9O34} <sup>9-</sup>	1054, 1013	934	884, 815	762
[PW5M04O34] <sup>9-</sup>	1128, 1059	912	876, 845	768
[PW6M04Cu2O38(H2O)2]7-	1093, 1062	949	876	804, 696



图 1 Keggin 结构标号图

#### Fig. 1 Numbering scheme for the substituted Keggin structure

的相似,这是由于 [PW<sub>5</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>34</sub>]<sup>9-</sup>的对称性比 [PW<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>34</sub>]<sup>3-</sup>的对称性低。比较 [PW<sub>5</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>34</sub>]<sup>9-</sup>, [PW<sub>6</sub>Mo<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>38</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>7-</sup>和[PW<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>34</sub>]<sup>3-</sup>的 M = O<sub>4</sub> 键的振动频率,前两者较低,而[PW<sub>5</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>34</sub>]<sup>9-</sup>最低, 这是由于 [PW<sub>5</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>34</sub>]<sup>9-</sup>具有较多的负电荷,使得一 些电子占据反键轨道,削弱了 M = O<sub>4</sub>键。 [PW<sub>5</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>34</sub>]<sup>9-</sup>的 M-O<sub>b</sub>带分裂成两个,这是由于其 对称性较低,而 [PW<sub>6</sub>Mo<sub>4</sub>M<sub>2</sub>O<sub>38</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>n-</sup>的 M-O<sub>b</sub>键 只有一个振动带,与 [PW<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>34</sub>]<sup>3-</sup>相似,表明这些 阴离子均具有 Keggin 结构对称性。

#### 2.3 紫外光谱

合成化合物的紫外光谱如图 2 所示,在水溶液 中配合物有两个吸收峰,在 260nm 附近,该吸收峰 为 Keggin 结构杂多阴离子的特征峰,该峰是由 Ob  $\rightarrow$  M 或 Oe  $\rightarrow$  M 荷移跃迁引起的,另一个处于较高 能区的吸收峰 (190nm 附近),是 Oa  $\rightarrow$  M 荷移跃迁 吸收带。在 260nm 附近无 Ob  $\rightarrow$  M 或 Oe  $\rightarrow$  M 的荷 移跃迁吸收带是 1:9 系列杂多阴离子的共同特征。 在丙酮溶液中配合物仅有一个 330nm 附近的吸收 峰。该峰是由 Ob  $\rightarrow$  M 或 Oe  $\rightarrow$  M 电子跃迁引起的, 在此区域内由于丙酮的强吸收而使高能区吸收峰变 弱。由于丙酮是强电子给予体,在此溶液中,Ob.e  $\rightarrow$ 



M 吸收带呈现红移现象。

#### 2.4 结构描述

图 3 为阴离子 [PW<sub>6</sub>Mo<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>38</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>7-</sup>的结构 图。主要键长和键角列于表 3。在 Keggin 结构杂多化 合物中,根据氧原子位置不同可分为 O<sub>4</sub>(连接中心 原子和三金属簇共顶点相连的氧),O<sub>4</sub>(连接不同三 金属簇的桥氧),O<sub>6</sub>(连接同组三金属簇内不同八面 体的桥氧),O<sub>4</sub>(端氧即只与一个金属相连的氧)。该 阴离子具有 Keggin 结构,整体对称性为  $T_{4}$ ,由衍射 数据可知 6 个钨原子,4 个钼原子和 2 个铜原子无 序,在 12 个位置上平均分布,使得分子具有高度对 称性。整个阴离子中,P 原子处于中心位置,PO<sub>4</sub> 四 面体中的 4 个 O<sub>4</sub> 原子无序排列,每个 O 原子可处于 两种等同位置,并且二者间距为 0.1785(18)nm。在

M(2)-O(7)#2	0. 1913(8)	M(2) - O(2)	0.2447(10)	M(2)-O(6)	0. 1666(12)
M(2) - O(5)	0.1889(4)	M(2)-O(5)#1	0.1889(4)	M(2)-O(7)	0. 1913(8)
M(1)-O(4)	0.1691(11)	M(1)-O(7)	0.1899(10)	M(1)-O(3)	0.1900(4)
M(1)-O(2)#3	0.2449(13)	M(1)-O(1)	0.2452(9)	P(1)-O(2)	0.1549(13)
P(1)-O(1)	0.1542(17)	0(1)-0(2)#1	0.1785(18)		
O(6)-M(2)-O(5)	102.0(4)	O(6)-M(2)-O(7)	100.8(3)	O(5)-M(2)-O(7)	88.8(5)
O(6)-M(2)-O(2)	158.6(3)	O(5)-M(2)-O(2)	93. 4(5)	O(7)-M(2)-O(2)	94. 4(4)
O(4)-M(1)-O(3)	101.0(5)	O(7) - M(1) - O(3)	86.3(5)	O(4)-M(1)-O(1)	158.4(6)
O(7) - M(1) - O(1)	94.4(4)	0(3) - M(1) - O(1)	64.6(4)	O(1)-P(1)-O(2)	109.5(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: -Z + 1, -X + 1, -Y + 1; #2: -Y + 1, -X + 1, -Z + 1;



图 3 阴离子[PW6M04Cu2O38(H2O)2]7-的结构图

Fig. 3 Structure and labeling scheme of  $[PW_6Mo_4Cu_2O_{38}(H_2O)_2]^7$  anion

PO4 四面体中 P-O1 键长为 0.1542(17) nm, P-O2 键 长为 0.1549(13) nm, O-P-O 键角为(109.5°(5)), 四 面体略有变形。12个 MO6 八面体可分为两类,其中 4个 MO。八面体与1个 O。相连, 另外 8 个八面体与 2个 O<sub>a</sub>相连。在 MO<sub>6</sub> 八面体内, M-O<sub>a</sub> 键长范围为 0.2447(10)~0.2452(9) nm, M-Ob. 。键长范围为 0.1899(10)~0.1913(8) nm, M=Od键长范围为 0.1666(12)~0.1691(11) nm。由上述数据可知, Mo6+与 Cu2+取代 W6+原子使得 MO6 八面体发生畸 变,形状比 WO6 瘦长。2 个配位水很可能与 Cu2+相 连[16.17]。

文 擜

- [1] Pope M. T., Muller A. Angew. Chem. Eng., 1991, 31, 34.
- [2] Hill C. L., Bouchard D. L. J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 5148.
- [3] Simmons V. E., Baker L. C. W. Proc. 7 th Int. Conf. Coord. Chem., 1962, 195.
- [4] Baker L. C., Baker V. S., Etriks E., Pope M. T., Shibata M., Rollins J. H., Fang J. H., Koh L. L. J. Am. Chem. Soc., 1966, 88, 2329.
- [5] Kawk W., Pope M. T. Inorg. Chem., 1976, 15, 1732.
- [6] NIU Jing-Yang(牛景扬), WANG Jing-Ping(王敬平), Thomas C. W. Mak, ZHOU Zhong-Yuan(周忠远), YOU Xiao-Zeng(游效曾) Polyhedron, 1996, 15(2), 3963.
- [7] NIU Jing-Yang (牛景扬), YOU Xiao-Zeng (游效曾), WANG Jing-Ping(王敬平) Trans. Met. Chem., 1996, 21, 38.
- [8] NIU Jing-Yang(牛景扬), YOU Xiao-Zeng(游效曾), Thomas C. W. Mak, ZHOU Zhong-Yuan(周忠远) Polyhedron, 1996, 15(3), 519.
- [9] Metallargy Factory in Zhuzhou(株州冶炼厂等编) Separation and Determination of Non-Ferrous Metallargy Element (有色冶金中元素的分离与测定), Beijing: Metallargy Industry Press, 1977, p397, p381, p195.
- [10] Sheldrick G. M. SHELXT-93, Program for Refining Crystal Structure, University of Gottingen, Germany, 1993.
- [11] Richard G. F., Micheal W. D., Hutchinson J. R. J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 1587.
- [12]Gomez-Garcia C. J., Coronado E., Gomez-Romero P., Casan-Pastor. Inorg. Chem., 1993, 32, 89.
- [13] Knoth W. H., Domarlle P. J., Harlow R. L. Inorg. Chem., 1986, 25, 1577.
- [14] More B., Foger K. Inorg. Chem. Acta, 1991, 181, 201.

第18卷

· 937 ·

92. 3794.

[15]Spirlet M. R., Busing W. R. Acta Cryst., 1978, B34, 907.
[16]Baker L. C. W., Figgis J. S. J. Am. Chem. Soc., 1970,

[17] Evans JR H. T., Pope M. T. Inorg. Chem., 1984, 23, 501.

# Synthesis, Characterization and Crystal Structure of New Transition Metal Disubstituted Ternary Heteropolyoxometallate

WANG Jing-Ping HAN Qiu-Xia NIU Jing-Yang\*

(Chemistry and Chemical Engineering College of Henan University, Kaifeng 475001)

The half Dawson structure complex has been prepared by reaction of Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O and NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> in water. [TBA] <sub>4</sub>H<sub>3</sub>[PW<sub>6</sub>Mo<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>38</sub>(H<sub>2</sub>O) <sub>2</sub>] have been synthesized by reaction of [PW<sub>5</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>34</sub>]<sup>9-</sup> and Cu<sup>2+</sup> in water and recrystallized in a mixed acetone/water solvent. They were characterized by elemental analyses, IR spectra and electronic spectra. The crystal structure of [TBA]<sub>4</sub>H<sub>3</sub>[PW<sub>6</sub>Mo<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>38</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] has been determined by X-ray structure analysis for the first time, which belongs to trigonal with space group R-3, a = b = c = 1.53081 (18) nm,  $\alpha = \beta = \gamma = 109.458(17)^{\circ}$ , Z = 1,  $D_c = 3.141$ Mg · m<sup>-3</sup>, R = 0.0780,  $R_w = 0.1480$ . The sites of the molybdenum, tungsten and copper atoms are disordered over 12 possible locations in the crystal, and the anion has a high symmetry due to the disorder of the molybdenum, tungsten and copper atoms. CCDC: 176656.

Keywords: transition metal heteropolyoxometallate Keggin structure crystal structure