

研究简报

[Zn(DMF)₆]H₂SiW₁₂O₄₀ · (CH₃)₂NH 的合成, 晶体结构及性质

王敬平 吴 强 牛景扬*

(河南大学化学化工学院, 开封 475001)

关键词: 合成 晶体结构 复合物 杂多化合物
 分类号: O614. 24 · 1 O613. 72 O614. 61 · 3

近些年来, 合成和研究开发有机-无机复合结构的功能性材料日益成为人们关注的热点。人们相继开发了一批具有光、电、磁和超导性的分子基材料^[1]。由于分子基材料可将有机和无机组分相结合, 因此, 可以通过分子设计的方法, 选择功能性的有机和无机组分, 合成新型材料。多金属含氧酸盐以其优越的理化性质, 已经成为构造新型分子基功能材料的重要无机构筑块^[2-6]。有不少文献报道了由杂多酸阴离子作为电子受体与有机电子给体形成的电荷转移盐, 并研究了一些化合物的晶体结构^[7-10]。本工作从分子设计的思想出发, 以增大化合物稳定性为目的, 向分子内引入金属离子, 使金属离子与有机给体配位, 从而使外界阳离子与杂多酸阴离子形成的晶体趋于稳定。本文首次报道了新型复合物 [Zn(DMF)₆]H₂SiW₁₂O₄₀ · (CH₃)₂NH 的合成及晶体结构, 并用 ESR 法和热重法分别研究了其光色性和热稳定性。

1 实验部分

1.1 药品、仪器及测试条件

H₄SiW₁₂O₄₀ · nH₂O 参照文献^[11]方法合成, 并经红外光谱测定为目标化合物。其余化学试剂均为分析纯, 使用前未进一步纯化。

C、H、N 用 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪测定; 红外光谱用 Nicolet170 傅里叶红外光谱仪测定, 记录范围 4000 ~ 400cm⁻¹, KBr 压片; 紫外光谱用岛津

UV-250 光谱仪测定, 测定范围 200-500nm; ESR 谱用 Bruker ER200-D-SRC 谱仪测定, 在 X-波段工作; 差热及热重曲线由 Perkin Elmer-7 差热热重分析仪给出 (空气气氛, 升温速度 10℃ · min⁻¹, 测定范围从室温至 600℃)。

1.2 标题化合物的合成

按照 ZnCl₂ 与 H₄SiW₁₂O₄₀ 的计量比为 2:1 投料, 将 0.3g ZnCl₂ 加入 15mL H₄SiW₁₂O₄₀ (2.0g) 的水溶液中, 在 90℃ 下搅拌反应直到溶液近干, 其间有刺激性气体放出。然后停止反应, 凉干待用。称取 2.0g 上述干燥样品溶于 15mL 乙腈和水的混合溶剂中 (体积比约 5:2), 向溶液中缓慢滴加 1mL DMF, 溶液颜色逐渐变暗, 在 70℃ 下反应 10min 后冷却, 过滤, 将滤液加入少量混合溶剂后放置在暗处缓慢挥发。数日后, 有无色晶体 [Zn(DMF)₆]H₂SiW₁₂O₄₀ · (CH₃)₂NH 析出。[Zn(DMF)₆]H₂SiW₁₂O₄₀ · (CH₃)₂NH, Calc: C, 7.0%, H, 1.49%, N, 2.45%; Found: C, 6.52%, H, 1.26%, N, 2.95%。主要的红外光谱吸收峰如下: 1644cm⁻¹, 967cm⁻¹, 917cm⁻¹, 884cm⁻¹, 792cm⁻¹。

1.3 晶体结构的测定

选择合适尺寸的晶体用于结构分析, 晶体的 X-射线衍射数据在 Rigaku-RAXIS-IV 面探仪上收集, 采用 Mo Kα 射线, 各衍射数据在 293(2) K 温度下收集。在 3.80 ≤ 2θ ≤ 50.00 范围内共收集衍射数据 4900 个, 用其中 2766 个可观察衍射数据进行结构解析。结构分析表明, 该晶体属单斜晶系, 空间群

收稿日期: 2002-04-22。收修改稿日期: 2002-06-12。

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

* 通讯联系人。E-mail: jyniu@henu.edu.cn

第一作者: 王敬平, 女, 38 岁, 硕士, 副教授; 研究方向: 杂多酸化合物和功能材料。

$C2/m$, 晶胞参数 $a = 2.0654(4)$ nm, $b = 1.3306(3)$ nm, $c = 1.3194(3)$ nm, $\beta = 119.59(3)^\circ$, $V = 3.1531(11)$ nm³, $D_c = 3.606$ Mg $\cdot$ m⁻³, $Z = 2$, $GOF = 1.302$, 残峰最大值 $1.167e \cdot \text{\AA}^{-3}$, 最小值 $-2.189e \cdot \text{\AA}^{-3}$ 。所有数据经 L_p 因子校正, 用直接法得到全部非氢原子坐标, 结构参数 232 个, 用全矩阵最小二乘法优化, 除氢原子采用各向同性热参数外, 所有非氢原子均采用各向异性热参数修正, 所有氢原子坐标系用理论加氢。最终偏离因子 $R_1 = 0.0462$, $wR_2 = 0.0836$, 所有计算均使用 SHLEXS-97 程序。主要键长和键角列于表 1。

CCDC: 175866。

2 结果与讨论

2.1 标题化合物的结构描述

标题化合物结构单元由一个 $[\text{Zn}(\text{DMF})_6]^{2+}$ 配离子, 一个硅钨杂多酸阴离子和一个游离的二甲胺分子构成。二甲胺分子来源于合成过程中 DMF 的分解产物^[12]。 Zn^{2+} 离子的配位环境见图 1。锌离子与六个 DMF 分子配位, 具有畸变的八面体构型。Zn-O 键键长分别在 $2.086 \text{\AA}$ 和 $2.114 \text{\AA}$ 之间(见表 1)。以上结果说明, 与 DMF 分子配位的金属阳离子与杂多阴离子之间有较强的相互作用, 从而导致所形成的八面体变形。

化合物结构单元中 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 阴离子中的 SiO_4

四面体的四个 O 原子无序(见图 2), 每个 O 原子占据二个位置, 在每个位置的占有率为 50%。Si 原子位于反演中心, 8 个 O 原子围绕着中心 Si 原子形成立方形状。Si-O 键长及 O-Si-O 键角分别在 $1.578 \sim 1.677 \text{\AA}$ 和 $104.7^\circ \sim 116.1^\circ$ 范围内, 与文献值一致^[13]。

在 WO_6 八面体中, W-O 键长在较宽范围内变化, 从 $1.672 \text{\AA}$ 到 $2.477 \text{\AA}$ 。最短的 W-O 键为端基氧键, 键长范围在 $1.672 \sim 1.680 \text{\AA}$ 之间, 平均值 $1.675 \text{\AA}$ 比文献值短 $0.007 \text{\AA}$ ^[13]; 最长的 W-O 键长为

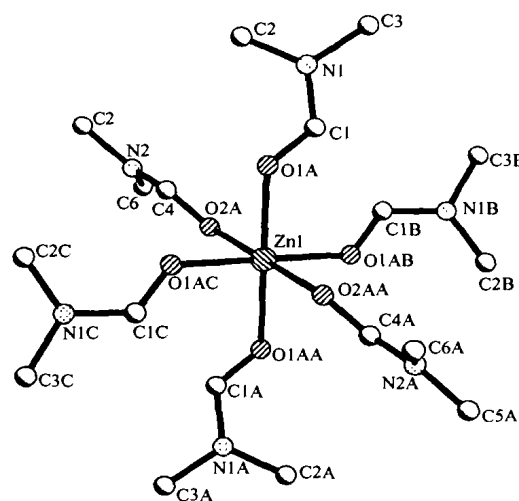


图 1 Zn^{2+} 的配位环境

Fig. 1 Coordination surroundings of Zn^{2+}

表 1 主要键长和键角

Table 1 Selected Bond Length($\text{\AA}$) and Bond Angle($^\circ$) of the Title Compound

Si(1)-O(11)#1	1.578(16)	Si(1)-O(12)#3	1.677(15)	W(1)-O(1)	1.680(15)
W(1)-O(7)#3	1.891(11)	W(1)-O(7)	1.891(11)	W(1)-O(6)#3	1.905(11)
W(1)-O(6)	1.905(11)	W(1)-O(11)#3	2.352(16)	W(1)-O(11)	2.352(16)
W(2)-O(2)	1.674(10)	W(2)-O(5)	1.878(11)	W(2)-O(10)#2	1.879(13)
W(2)-O(8)	1.917(12)	W(2)-O(7)	1.927(12)	W(2)-O(12)#2	2.373(14)
W(2)-O(11)	2.477(16)	W(3)-O(3)	1.677(11)	W(3)-O(6)	1.879(13)
W(3)-O(9)#2	1.885(12)	W(3)-O(5)	1.902(11)	W(3)-O(10)	1.909(13)
W(3)-O(12)	2.327(15)	W(3)-O(11)	2.469(15)	W(4)-O(4)	1.672(13)
W(4)-O(8)	1.892(14)	W(4)-O(8)#3	1.892(14)	W(4)-O(9)#3	1.915(14)
W(4)-O(9)	1.915(14)	W(4)-O(12)#1	2.434(15)	W(4)-O(12)#2	2.434(15)
Zn(1)-O(2A)	2.086(12)	Zn(1)-O(1A)#5	2.114(11)		
O(11)#1-Si(1)-O(11)#3	116.1(12)	O(11)#2-Si(1)-O(12)#3	109.5(8)	O(11)-Si(1)-O(12)#3	108.2(7)
O(12)#3-Si(1)-O(12)#1	104.7(11)	O(11)-Si(1)-O(12)#1	109.5(8)	O(11)#2-Si(1)-O(12)#1	108.2(7)
O(2A)-Zn(1)-O(2A)#4	180.000(5)	O(1A)#5-Zn(1)-O(1A)#6	180.0(5)	O(1A)-Zn(1)-O(1A)#4	180.000(3)
O(2A)-Zn(1)-O(1A)#5	91.1(4)	O(1A)#5-Zn(1)-O(1A)	97.6(7)	O(2A)-Zn(1)-O(1A)#6	88.9(4)
O(1A)#6-Zn(1)-O(1A)	82.4(7)				

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms.

(#1: $-x+1, -y+1, -z+1$; #2: $-x+1, y, -z+1$; #3: $x, -y+1, z$; #4: $-x+1, -y+2, -z+2$;

#5: $-x+1, y, -z+2$; #6: $x, -y+2, z$)

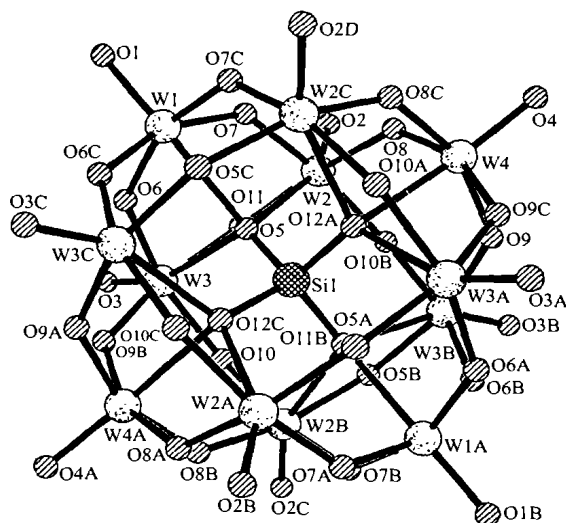


图 2 杂多酸阴离子结构图

Fig. 2 Structure of the heteropolyacid anion

2.327~2.477Å, 是连接 W 原子和 Si 原子的桥氧, 平均值 2.405Å 比文献值长 0.015Å^[13]; 在连接桥氧的 W-O 键长中, W-O_c 的键长从 1.902 到 1.927Å, 平均值 1.913Å 比文献值还短 0.022Å^[14]。以上分析结果表明, 杂多阴离子中 SiO₄ 四面体和 WO₆ 八面体都发生了不同程度的畸变, 再一次说明了杂多阴离子与有机基团之间存在较强的相互作用。其中, W-O_c 的键长变化最明显。以上讨论的不同键长变化均与标题化合物的红外光谱分析结果相吻合。

此外, 由于化合物中只含有一个 Zn^{2+} 离子, 不足以平衡阴离子的电荷, 还应有两个质子氢, 但由于杂多酸中的质子氢是离域的, 因此这两个质子氢难以定位。

2.2 合成, IR, UV 和 ESR 谱

在复合物 $[\text{Zn}(\text{DMF})_6] \text{H}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 的合成过程中, 尽管采用杂多酸与锌盐按计量比 2:1 进行反应, 以金属离子取代氢离子作为抗衡离子, 但晶体结构及元素分析结果表明取代并未完全, 产物分子中只有一个 Zn 原子。因此, 要使杂多酸中的质子氢被完全中和掉, 过量的锌盐是必要的。此外, 加热温度必须严格控制, 否则杂多酸盐易分解。

红外光谱结果表明标题化合物仍保持基本 Keggin 结构特征峰。比较标题化合物和 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 的红外光谱^[11], 标题化合物的 W-O_a 键振动峰发生了红移, 从 981cm^{-1} 红移至 967cm^{-1} ; Si-O_c 键的从 928cm^{-1} 红移至 917cm^{-1} ; W-O_c 键振动峰发生了蓝

移, 从 785cm^{-1} 蓝移至 792cm^{-1} , 表明阳离子对阴离子有较强的作用。与此同时, 配体 DMF 的 $\text{C}=\text{O}$ 键振动峰由游离的 DMF 的 1680cm^{-1} 红移至 1644cm^{-1} 。这表明 DMF 是以 $\text{C}=\text{O}$ 键的氧原子与金属离子发生配位作用, 晶体结构数据给出了同样的证明。这是由于氧原子与金属离子配位, 氧上电子向金属离子转移, 导致氧上电子云密度降低, 因此, $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动频率降低。

$[\text{Zn}(\text{DMF})_6] \text{H}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 在乙腈和水的混合溶剂中的紫外光谱与同样条件下 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 的紫外光谱相比较, 无明显差别, 都在 $\lambda = 270\text{nm}$ 处有一吸收峰, 此峰归属于杂多酸阴离子上 $\text{O}_{\text{b,c}} \rightarrow \text{W}$ 的荷移跃迁, 与文献^[14]观察到的现象类似。紫外光谱结果表明, 标题化合物中的杂多酸阴离子和金属离子在稀溶液中处于解离状态, 由于受溶剂效应的影响, 彼此之间无相互作用。

标题化合物在日光下照射后, 其颜色由无色变为浅蓝色, 在 110K 的粉末 ESR 谱上没有观察到 W^{5+} 的顺磁信号, 只有 Mo^{5+} 的信号, 其 g 值为 1.936。这是由于原料中总含有少量的 Mo, 而 Mo 的得电子能力比 W 强, 在光照条件下即表现为“电子陷阱”, 首先得到电子^[15]。表明化合物在光照下发生了分子间电荷转移, 有机基团上有电荷转移到了阴离子上, 造成阴离子中的钼离子被还原, 有机基团被氧化。至于 ESR 谱未出现 W^{5+} 的信号, 这可能由于温度不够低, W^{5+} 信号难以出现。研究表明, 化合物的光色性与氢键有关, 而化合物晶体中又不存在氢键, 因此, 标题化合物的光色性, 即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^[9]。

2.3 标题化合物的热稳定性研究

标题化合物的热分解过程从 TG 曲线可以看出 (见图 3), 分四步进行。第一步从加热开始至 157℃, 化合物失重 3.4%, 相当于失去 1 分子的 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 和一分子 DMF; 第二步失重从 157℃ 至 300℃, 失重 7.3%, 相当于失去 3.5 分子的 DMF。第一步与第二步失重过程中, 相应的 DTA 曲线出现一个较宽的吸热峰 (220~248.8℃)。第三步失重从 300℃ 至 480℃, 失重 3.9%, 相当于失去剩余的 1.5 分子 DMF。第四步失重从 480℃ 到 560℃ 结束, 失重 0.6%, 相当于失去一分子结构水, 这里的结构水来源于二个质子氢。标题化合物的总失重为 15.6%。相应的 DTA 曲线在 466℃ 和 542℃ 出现两个明显的

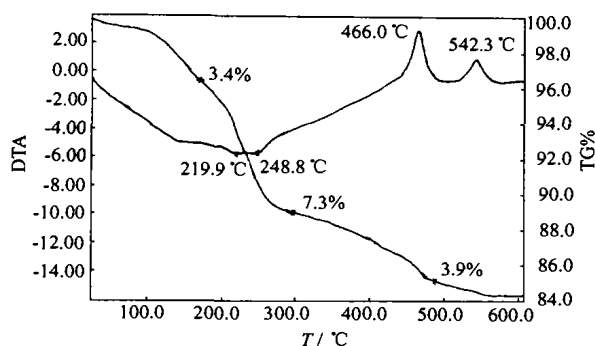


图 3 标题化合物的差热 - 热重图

Fig. 3 TG/DTA diagram of the title compound

放热峰, 分别对应于 DMF 分子的燃烧反应和杂多酸阴离子骨架的分解。在 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中, $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 阴离子的分解温度为 512°C ^[16]。从上述结果看出, 由于阳离子的影响, 标题化合物中 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 阴离子的分解温度明显升高, 稳定性加强。

参 考 文 献

- [1] Cornado E., Gomez-Garcia C. *J. Chem. Rev.*, **1998**, **98**, 273.
- [2] Mhanni A., Ouahab L., Pena O., Grandjean D., Garrigou-Lagrange C., Delhaes P. *Synth. Met.*, **1991**, 41.
- [3] Davidson A., Boubekeur K., Penicaud A., Auban P., Lenoir C., Batail P., Herve G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1373.
- [4] Hu C. W., Wang E. B. et al *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 121.
- [5] Peng J., Zhou Y. S., Wang E. B. *J. Mol. Struct.*, **1998**, **444**, 213.
- [6] Zhou Y. S., Wang E. B. et al *Polyhedron*, **1999**, **18**, 1419.
- [7] Niu J. Y., Wang J. P., You X. Z., Chen W. *J. Coord. Chem.*, **2001**, **2**, 153.
- [8] Attanasio D., Bonamico M., Fares V. et al *J. Chem. Soc. Dalton.*, **1990**, 3221.
- [9] Williamson M. M., Bouchard D. A., Hill C. L. *Inorg. Chem.*, **1987**, **26**, 1436.
- [10] Niu J. Y., Wang J. P. et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **1998**, **14**(3), 303.
- [11] Rocchiccioli-Deltcheer C., Fournier M., Franck R. et al *Inorg. Chem.*, **1983**, **22**, 207.
- [12] LI Hui-Jun (李慧君), LIU Xue-Fu (刘学富), WANG Yan-Ju (王艳菊) et al *Introduction for Nine Hundred and Ninety Nine Kinds of Chemical Products (化工商品 999 种)*, Beijing: Metallurgical Industry Press, **1983**, p405.
- [13] Smith P. M. *Ph. D. Thesis, Georgetown University*, **1971**; *Diss. Abs.*, **1972**, **B32**, 5136.
- [14] Niu J. Y., You X. Z., Duan C. Y., Fun H. K., Zhou Z. Y. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**, 4221.
- [15] Fricke R., Jerschkewitz H. G., Ohlmann G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1987**, **83**, 3115.
- [16] WANG Zuo-Ping (王作屏), NIU Jing-Yang (牛景扬), XU Lin (许 林), PENG Jun (彭 军), WANG En-Bo (王恩波) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1995**, **53**(8), 757.

Synthesis, Crystal Structure and Properties of $[\text{Zn}(\text{DMF})_6]\text{H}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NH}$

WANG Jing-Ping WU Qiang NIU Jing-Yang*

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

The title compound $[\text{Zn}(\text{DMF})_6]\text{H}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ was synthesized in mixed solvent of aqueous and acetonitrile, and its crystal structure had been determined using single crystal X-ray diffraction. The crystal belongs to monoclinic, space group $C2/m$, $a = 2.0654(4)\text{nm}$, $b = 1.3306(3)\text{nm}$, $c = 1.3194(3)\text{nm}$, $\beta = 119.59(3)^\circ$, $V = 3.1531(11)\text{nm}^3$, $D_c = 3.606\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $Z = 2$, $R = 0.0462$, $R_w = 0.0836$. The title compound comprises of a $[\text{Zn}(\text{DMF})_6]^{2+}$ unit, a polyanion and a free $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ molecule. The ESR spectrum of the title compound shows that charge-transfer between organic groups and polyanion takes place under irradiation of the sunlight in solid state. The TG study of the title compound shows that it had four stages of the weight loss, and the increase of the decomposition temperature for the polyanion shows that the stability of the polyanion was enhanced due to the influence of Zn^{2+} ion. CCDC: 175866.

Keywords: synthesis crystal structure composite compound heteropoly compound