

研究简报

一种二帽 pseudo-Keggin 结构簇合物
[HN(C₂H₅)₃]₃[N(C₂H₅)₃]₂[Mo^{IV}₈Mo^V₄V^{IV}₂O₃₈(PO₄)]
的水热合成、结构和性质研究

崔小兵 林之恩 杨国昱*

(中国科学院福建物质结构研究所, 结构化学国家重点实验室, 配位与水热化学研究组, 福州 350002)

关键词: 金属氧簇 二帽 pseudo-Keggin 结构 水热合成 晶体结构
分类号: O611.4 O614.61*2 O614.51*1

金属-氧簇合物因其结构多样性及在催化、材料和医药等方面的应用而引起人们的关注^[1]。在众多金属-氧簇合物中, Keggin 结构及金属取代 Keggin 结构金属-氧簇被大量报道, 但由于很难获得高质量单晶, 有关二帽 Keggin 结构的报道非常少, 目前只有几例报道^[2~9]。近年来, 随着水热法应用到金属-氧簇的合成, 陆续获得了一系列具有新颖结构的簇合物。1998年, 通过水热法获得了第一个二帽 pseudo-Keggin 结构簇合物 [NH₄]₄H[PMo₈V^{IV}₄V^V₂O₄₂]·24H₂O^[10]。

我们用水热法以三乙胺做模板剂获得了一种全新的二帽 pseudo-Keggin 结构簇合物 [HN(C₂H₅)₃]₃[N(C₂H₅)₃]₂[Mo^{IV}₁₀Mo^V₂V^{IV}₂O₃₈(PO₄)], 同第一个二帽 pseudo-Keggin 结构簇合物相比: (1) 尽管二者所含元素相同, 但标题化合物含有更多的 Mo; (2) 第一个二帽 pseudo-Keggin 结构簇合物 [NH₄]₄H[PMo₈V^{IV}₄V^V₂O₄₂]·24H₂O 有很多无序金属中心, 而标题化合物中金属中心是完全有序的; (3) 标题化合物是第一个真正基于 pseudo-Keggin 结构 [PMo₁₂O₄₀]⁵⁻ 的二帽簇合物。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

MoO₃ (上海胶体化工厂), V₂O₅ (上海试剂二厂), H₃PO₄ (汕头市光华化学厂) 和三乙胺 (中国医药集团上海化学试剂公司) 均是分析纯。

Elementar Analyzer Vario El III 元素分析仪, ABB Bormam MB series FT-IR 光谱仪, Mettler Toledo TGA/SDTA 851e 分析仪, Bruker ER-420 X 波段顺磁分析仪, Siemens Smart-CCD 单晶衍射仪。

1.2 簇合物的合成

将 MoO₃, V₂O₅, H₃PO₄, 三乙胺和水按 1:2:1:2:600 (物质的量之比) 混合, 室温下搅拌 2h 后, 将其转移到 30mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 160℃ 下晶化 3d, 冷却到室温后得到黑色晶体, 用蒸馏水洗涤, 干燥, 产率为 60% (按 Mo 计算)。元素分析实测值 (% 计算值): C 13.65 (14.63); H 2.31 (3.11); N 2.41 (2.84); Mo 46.33 (46.74); V 4.01 (4.14); P 1.17 (1.26)。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 1.32 × 0.48 × 0.22 (mm³) 的单晶, 于 Siemens Smart-CCD 单晶衍射仪上在 293K 下用经石墨单色化的 Mo Kα 射线 (λ = 0.071073nm) 收集衍

收稿日期: 2002-05-26。收修改稿日期: 2002-10-08。

国家自然科学基金资助项目 (No. 20171045)、国家财政部及中科院“引进国外人才”专项基金和福建省自然科学基金资助项目 (No. E0210029)。

* 通讯联系人。E-mail: ygy@ms.fjirsm.ac.cn

第一作者: 崔小兵, 男, 27岁, 博士研究生; 研究方向: 金属-氧簇化学。

射数据, 采用 ω/φ 扫描方式在 $1.21^\circ < 2\theta < 24.98^\circ$ 范围内共收集衍射点 14509 个, 其中用于数据修正的独立衍射点个数是 11086 个 ($R_{\text{int}} = 0.0316$), 全部数据经过经验吸收校正。晶体结构采用直接法解出, 该化合物属于三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, 晶胞参数 $a = 1.41999(2) \text{ nm}$, $b = 1.43467(2) \text{ nm}$, $c = 1.694610(10) \text{ nm}$, $\alpha = 95.7250(10)^\circ$, $\beta = 92.2110(10)^\circ$, $\gamma = 92.6060(10)^\circ$, $V = 3.42829(7) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_c = 2.388 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$, $M_r = 2465.10$, $\mu = 2.489 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 2388$, $R_1 = 0.0584$, $wR_2 = 0.1461$, $S = 1.164$ 。理论加氢得到全部氢原子位置。对全部非氢原子坐标及各项参数进行了全矩阵最小二乘法修正。所有计算在 PIV 计算机上完成。

CCDC: 186645。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

标题化合物部分键长见表 1, 部分键角数据见表 2。

标题化合物含有 P(1)、P(2) 为中心的两个相同簇, 簇阴离子含有 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ pseudo-Keggin 结构, 见图 1 和图 2, 多面体表示见图 3, 堆积图见图 4。P(1) 中心簇独立原子是 6 个钼原子, 1 个钒原子, 0.5 个磷原子及 21 个氧原子。P(1) 在特殊位置, 其他原子均在一般位置。簇中 Mo 原子可看作三层, 如图一所示, 在中间层 Mo(3)、Mo(6) 为一类, 共同点是与一个端氧 O_t 、四个二桥氧 O_{2b} 及一个中心氧 O_c 连接, 形成变形八面体。这类 Mo 原子 Mo-O_t 键长在 $0.1649(7) \sim 0.1662(7) \text{ nm}$ 之间变化; Mo-O_{2b} 键长变化在 $0.1930(8) \sim 0.1949(8) \text{ nm}$ 间; Mo-O_c 键长范

表 1 部分键长表

Table 1 Selected Bond Lengths(Å)

Mo(1)-O(17)	1.665(7)	Mo(6)-O(1A)	2.512(11)	Mo(12)-O(33)	1.924(7)
Mo(1)-O(15)	1.847(7)	Mo(7)-O(24)	1.671(6)	Mo(12)-O(30B)	1.931(7)
Mo(1)-O(10)	1.848(7)	Mo(7)-O(41)	1.820(9)	Mo(12)-O(29B)	1.932(8)
Mo(1)-O(6)	2.037(7)	Mo(7)-O(30)	1.836(8)	Mo(12)-O(42B)	2.500(11)
Mo(1)-O(8)	2.055(6)	Mo(7)-O(40)	2.055(7)	Mo(12)-O(46)	2.519(11)
Mo(2)-O(16)	1.677(6)	Mo(7)-O(31)	2.062(7)	V(1)-O(5)	1.626(6)
Mo(2)-O(20)	1.825(8)	Mo(7)-O(45)	2.481(10)	V(1)-O(7)	1.927(8)
Mo(2)-O(23)	1.844(8)	Mo(8)-O(37)	1.658(8)	V(1)-O(6)	1.941(6)
Mo(2)-O(8)	2.038(7)	Mo(8)-O(43)	1.842(8)	V(1)-O(8)	1.942(7)
Mo(2)-O(12)	2.042(7)	Mo(8)-O(33)	1.856(7)	V(1)-O(12)	1.959(8)
Mo(2)-O(1)	2.480(12)	Mo(8)-O(39)	2.036(7)	V(2)-O(36)	1.623(7)
Mo(3)-O(11)	1.649(7)	Mo(8)-O(31)	2.043(7)	V(2)-O(31)	1.941(7)
Mo(3)-O(15A)	1.931(8)	Mo(8)-O(45)	2.472(13)	V(2)-O(40)	1.943(7)
Mo(3)-O(18)	1.933(8)	Mo(9)-O(28)	1.664(7)	V(2)-O(39)	1.948(7)
Mo(3)-O(20A)	1.939(7)	Mo(9)-O(27)	1.834(8)	V(2)-O(34)	1.948(7)
Mo(3)-O(21)	1.945(7)	Mo(9)-O(25)	1.843(9)	P(1)-O(3)	1.504(12)
Mo(3)-O(4)	2.514(12)	Mo(9)-O(39)	2.039(7)	P(1)-O(3A)	1.504(12)
Mo(4)-O(9)	1.690(7)	Mo(9)-O(34)	2.049(7)	P(1)-O(2)	1.518(12)
Mo(4)-O(21)	1.832(8)	Mo(9)-O(44B)	2.486(12)	P(1)-O(2A)	1.518(12)
Mo(4)-O(22)	1.840(8)	Mo(10)-O(32)	1.677(7)	P(1)-O(4A)	1.563(12)
Mo(4)-O(12)	2.040(8)	Mo(10)-O(29)	1.831(8)	P(1)-O(4)	1.563(12)
Mo(4)-O(7)	2.048(7)	Mo(10)-O(26)	1.838(8)	P(1)-O(1)	1.584(11)
Mo(5)-O(14)	1.666(7)	Mo(10)-O(34)	2.031(8)	P(1)-O(1A)	1.584(11)
Mo(5)-O(18)	1.838(8)	Mo(10)-O(40)	2.034(6)	P(2)-O(46B)	1.515(12)
Mo(5)-O(19)	1.843(7)	Mo(10)-O(44B)	2.506(11)	P(2)-O(46)	1.515(12)
Mo(5)-O(6)	2.034(7)	Mo(10)-O(42)	2.513(12)	P(2)-O(42)	1.535(11)
Mo(5)-O(7)	2.055(6)	Mo(11)-O(38)	1.654(7)	P(2)-O(42B)	1.535(11)
Mo(5)-O(4)	2.479(11)	Mo(11)-O(43)	1.932(9)	P(2)-O(44B)	1.553(12)
Mo(6)-O(13)	1.662(7)	Mo(11)-O(41)	1.939(8)	P(2)-O(44)	1.553(12)
Mo(6)-O(19)	1.930(8)	Mo(11)-O(26B)	1.943(8)	P(2)-O(45)	1.617(12)
Mo(6)-O(10)	1.934(8)	Mo(11)-O(27B)	1.944(9)	P(2)-O(45B)	1.617(12)
Mo(6)-O(23A)	1.947(8)	Mo(12)-O(35)	1.660(7)		
Mo(6)-O(22A)	1.949(8)	Mo(12)-O(25)	1.920(9)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: $-x+1, -y, -z$; B: $-x+2, -y+1, -z+1$.

表 2 部分键角表

Table 2 Selected Bond Angles(°)

O(17)-Mo(1)-O(15)	102.3(5)	O(2)-P(1)-O(4A)	110.6(6)	O(4A)-P(1)-O(1)	106.4(6)
O(17)-Mo(1)-O(10)	102.3(4)	O(18)-Mo(3)-O(20A)	88.3(4)	O(14)-Mo(5)-O(4)	158.7(4)
O(15)-Mo(1)-O(10)	94.9(3)	O(11)-Mo(3)-O(21)	102.7(4)	O(18)-Mo(5)-O(4)	64.6(4)
O(17)-Mo(1)-O(6)	102.3(4)	O(15A)-Mo(3)-O(21)	89.2(4)	O(19)-Mo(5)-O(4)	95.9(4)
O(15)-Mo(1)-O(6)	152.9(4)	O(18)-Mo(3)-O(21)	85.8(3)	O(6)-Mo(5)-O(4)	89.5(3)
O(10)-Mo(1)-O(6)	90.6(3)	O(20A)-Mo(3)-O(21)	155.1(4)	O(7)-Mo(5)-O(4)	64.4(3)
O(17)-Mo(1)-O(8)	101.1(4)	O(11)-Mo(3)-O(4)	159.9(4)	O(13)-Mo(6)-O(19)	102.9(4)
O(15)-Mo(1)-O(8)	89.4(3)	O(15A)-Mo(3)-O(4)	93.3(4)	O(13)-Mo(6)-O(10)	101.5(4)
O(10)-Mo(1)-O(8)	154.7(3)	O(18)-Mo(3)-O(4)	62.8(4)	O(19)-Mo(6)-O(10)	86.0(3)
O(6)-Mo(1)-O(8)	75.1(2)	O(20A)-Mo(3)-O(4)	91.2(4)	O(13)-Mo(6)-O(23A)	102.3(5)
O(16)-Mo(2)-O(20)	101.4(4)	O(21)-Mo(3)-O(4)	64.6(4)	O(19)-Mo(6)-O(23A)	89.1(4)
O(16)-Mo(2)-O(23)	101.0(5)	O(9)-Mo(4)-O(21)	102.2(4)	O(10)-Mo(6)-O(23A)	156.2(4)
O(20)-Mo(2)-O(23)	96.0(4)	O(9)-Mo(4)-O(22)	101.7(4)	O(13)-Mo(6)-O(22A)	102.0(5)
O(16)-Mo(2)-O(8)	100.9(3)	O(21)-Mo(4)-O(22)	95.2(4)	O(19)-Mo(6)-O(22A)	155.1(5)
O(20)-Mo(2)-O(8)	90.2(3)	O(9)-Mo(4)-O(12)	101.5(4)	O(10)-Mo(6)-O(22A)	89.4(4)
O(23)-Mo(2)-O(8)	155.5(4)	O(21)-Mo(4)-O(12)	154.3(3)	O(23A)-Mo(6)-O(22A)	85.3(3)
O(16)-Mo(2)-O(12)	101.5(4)	O(22)-Mo(4)-O(12)	89.5(3)	O(13)-Mo(6)-O(1A)	159.5(4)
O(20)-Mo(2)-O(12)	155.0(4)	O(9)-Mo(4)-O(7)	101.5(3)	O(19)-Mo(6)-O(1A)	91.8(4)
O(23)-Mo(2)-O(12)	89.2(3)	O(21)-Mo(4)-O(7)	90.7(3)	O(10)-Mo(6)-O(1A)	93.6(4)
O(8)-Mo(2)-O(12)	75.8(3)	O(22)-Mo(4)-O(7)	154.2(4)	O(23A)-Mo(6)-O(1A)	63.3(4)
O(16)-Mo(2)-O(1)	158.6(4)	O(12)-Mo(4)-O(7)	75.0(3)	O(22A)-Mo(6)-O(1A)	64.1(4)
O(20)-Mo(2)-O(1)	96.4(4)	O(14)-Mo(5)-O(18)	102.1(5)	O(5)-V(1)-O(7)	115.4(4)
O(23)-Mo(2)-O(1)	65.1(4)	O(14)-Mo(5)-O(19)	102.3(4)	O(5)-V(1)-O(6)	117.0(3)
O(8)-Mo(2)-O(1)	90.7(3)	O(18)-Mo(5)-O(19)	96.1(4)	O(7)-V(1)-O(6)	79.4(3)
O(12)-Mo(2)-O(1)	63.7(4)	O(14)-Mo(5)-O(6)	101.5(3)	O(5)-V(1)-O(8)	114.1(4)
O(11)-Mo(3)-O(15A)	102.4(4)	O(18)-Mo(5)-O(6)	153.9(4)	O(7)-V(1)-O(8)	130.4(3)
O(11)-Mo(3)-O(18)	102.2(4)	O(19)-Mo(5)-O(6)	89.6(3)	O(6)-V(1)-O(8)	79.9(3)
O(15A)-Mo(3)-O(18)	155.4(5)	O(14)-Mo(5)-O(7)	100.8(4)	O(5)-V(1)-O(12)	113.5(4)
O(11)-Mo(3)-O(20A)	102.1(4)	O(18)-Mo(5)-O(7)	90.4(3)	O(7)-V(1)-O(12)	79.6(3)
O(15A)-Mo(3)-O(20A)	86.2(3)	O(19)-Mo(5)-O(7)	154.1(4)	O(6)-V(1)-O(12)	129.5(4)
O(3A)-P(1)-O(2)	110.6(6)	O(6)-Mo(5)-O(7)	74.4(3)	O(8)-V(1)-O(12)	79.9(3)
O(3)-P(1)-O(2A)	110.6(6)	O(2A)-P(1)-O(4)	110.6(6)	O(3)-P(1)-O(1A)	111.1(6)
O(2)-P(1)-O(2A)	180.0(9)	O(3A)-P(1)-O(1)	111.1(6)	O(2A)-P(1)-O(1A)	108.9(6)
O(3A)-P(1)-O(4A)	109.2(6)	O(2)-P(1)-O(1)	108.9(6)	O(4)-P(1)-O(1A)	106.4(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: $-x+1, -y, -z$; B: $-x+2, -y+1, -z+1$.

围是 0.2512(11)~0.2514(12) nm。在上下两层 Mo(1)、Mo(2)、Mo(4) 和 Mo(5) 为另一类, 共同点是分别和一个端氧 O_t 、两个二桥氧 O_{2b} 、两个三桥氧 O_{3b} 及一个中心氧 O_c 结合。其中 Mo- O_t 键长范围是 0.1665(7)~0.1690(7) nm, Mo- O_{2b} 键长范围是 0.1825(8)~0.1848(7) nm; Mo- O_{3b} 键长范围是 0.2034(7)~0.2055(6) nm; Mo- O_c 键长范围是 0.2480(11)~0.2533(12) nm。V 分别位于 $[PMo_{12}O_{40}]^{5-}$ 阴离子顶部和底部, 形成二帽 pseudo-Keggin 结构, V(1) 和一个端氧 O_t 及四个三桥氧 O_{3b} 结合, 形成四方锥构型。V- O_t 键长范围是 0.1626(6) nm, V- O_{3b} 键长范围是 0.1927(8)~0.1959(8) nm。阴离子中心是无序的 PO_4^{3-} , P-O 键长是 0.1504(12)~0.1584(11) nm。P(2) 中心簇与 P(1) 中心簇结构一致, 只是键长略有差别, Mo(11)、Mo(12) 对

应 Mo(3)、Mo(6), 键长值分别是: Mo- O_t , 0.1654(7)~0.1660(7) nm; Mo- O_{2b} , 0.1920(9)~0.1944(9) nm; Mo- O_c , 0.2500(11)~0.2529(12) nm。Mo(7)、Mo(8)、Mo(9) 和 Mo(10) 对应 Mo(1)、Mo(2)、Mo(4) 和 Mo(5), 键长为: Mo- O_t , 0.1658(8)~0.1677(7) nm; Mo- O_{2b} , 0.1820(9)~0.1856(7) nm; Mo- O_{3b} , 0.2031(8)~0.2062(7) nm; Mo- O_c , 0.2471(13)~0.2506(11) nm。V(2) 对应 V(1), 键长是: V- O_t , 0.1623(7) nm, V- O_{3b} , 0.1941(7)~0.1948(7) nm。P(2) 对应 P(1), 键长是 0.1515(12)~0.1617(12) nm。

P(1) 中心簇中 Mo(1)、Mo(2)、Mo(3)、Mo(4)、Mo(5) 和 Mo(6) 键价计算^[11] 结果分别是 5.64、5.69、5.70、5.60、5.69、5.60, 说明 P(1) 中心簇中 12 个 Mo 键价值基本一致, 均在 5.60~5.70 之间, 键价

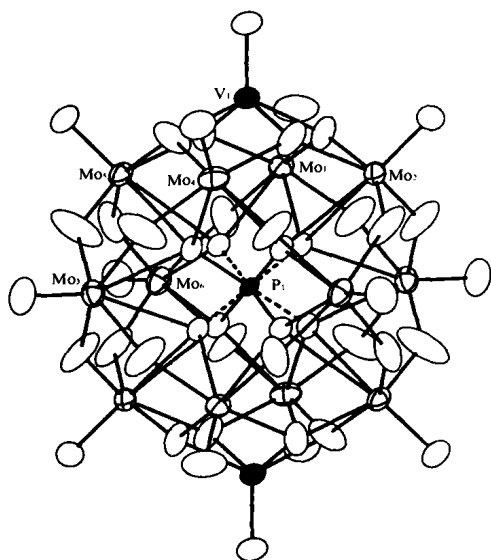


图 1 以 P(1) 为中心的簇阴离子

Fig. 1 Polyanion with the center P(1)

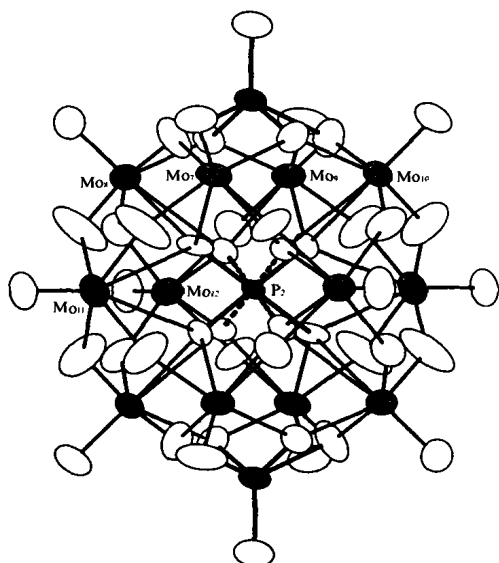


图 2 以 P(2) 为中心的簇阴离子

Fig. 2 Polyanion with the center P(2)

和是 67.84, 平均值是 5.65, 说明 P(1) 中心簇上的 Mo 原子是混价的, 整体上表现出约 68 正价, 因而有 4 个 Mo^{5+} 存在。V(1) 键价计算结果分别为 4.13, 说明 V(1) 的氧化态是 +4 价。同样 P(2) 中心簇中 Mo(7)、Mo(8)、Mo(9)、Mo(10)、Mo(11) 和 Mo(12) 的键价结果为 5.70、5.70、5.71、5.72、5.65、5.74, 平均值是 5.70, 基本和 P(1) 中心簇吻合, V(2) 键价计算结果分别为 4.13, 说明 V(2) 的氧化态是 +4 价。

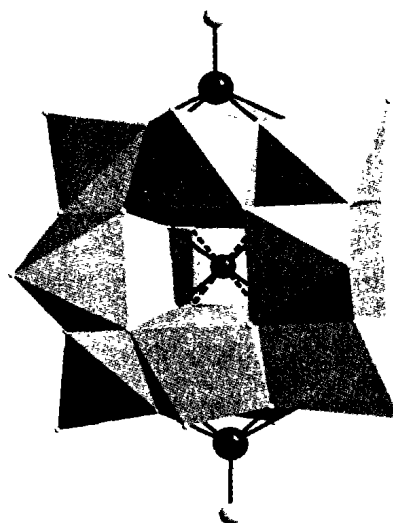
图 3 阴离子 $[\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_{38}(\text{PO}_4)]^{3-}$ 的多面体表示

Fig. 3 Polyhedron view of the anion

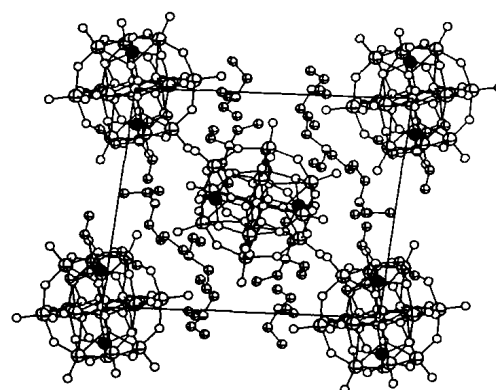
 $[\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_{38}(\text{PO}_4)]^{3-}$ 

图 4 标题化合物的堆积图

Fig. 4 Crystal packing diagram of the title compound

2.2 红外光谱

标题化合物的红外光谱在 973.98cm^{-1} 处出现一个可经验归属为 $\text{M}=\text{O}$ 伸缩振动的强吸收峰, 1058.8cm^{-1} 出现了一个 P-O 的反对称伸缩振动峰, 783.04cm^{-1} 可归属为 $\text{M}-\text{O}_b-\text{M}$ 的反对称伸缩振动峰。配体三乙胺的振动吸收峰出现在 $2981 \sim 1157\text{cm}^{-1}$ 之间。

2.3 顺磁谱图

标题化合物室温粉末顺磁谱图见图 5, 明显看出标题化合物顺磁谱图峰分裂为 8 个, 是钒的特征顺磁信号 (^{51}V , $I=7/2$), 其 $g_z=1.9229$, 超精细耦合常数 $A_z=161.43\text{G}$; $g_{x,y}=1.9705$, 超精细耦合常数 $A_{x,y}=57.62\text{G}$, 而 $A_{x,y} < A_z$, $g_{x,y} > g_z$, 说明簇合

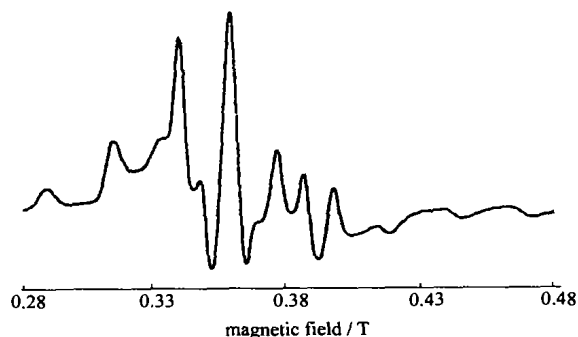


图 5 标题化合物的 EPR 谱图

Fig. 5 EPR spectrum of the title compound

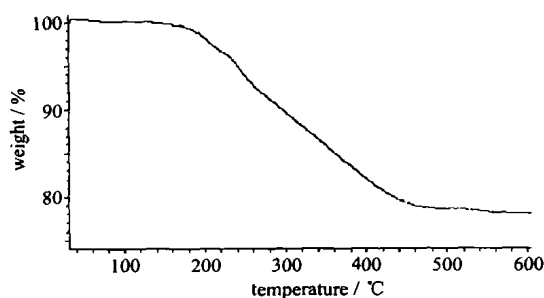


图 6 标题化合物的 TG 图

Fig. 6 TG analysis of the title compound

物中钒原子是四方锥构型^[12], 同 X-射线单晶结构分析结果吻合。

2.4 TG 分析

标题化合物热重分析图见图 6, 可以看出, 标题

化合物升温过程中经历一次失重过程。温度范围在 173℃ 到 478℃ 之间, 失重大约 21.2% 左右 (理论值是 20.58%), 归属为配体三乙胺的分解和脱出。

参 考 文 献

- [1] Pope M. T., Müller A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, **30**, 34.
- [2] Hou D., Hagen S. K., Hill C. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 426.
- [3] Kato R., Kobayashi A., Sasaki Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, **102**, 6572.
- [4] Khan M. I., Zubieta J., Toscano P. *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, **193**, 17.
- [5] Khan M. I., Chen Q., Zubieta J. *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, **212**, 199.
- [6] Khan M. I., Chen Q., Zubieta J. *Inorg. Chem.*, **1993**, **212**, 109.
- [7] Huang G. Q., Zhang S. W., Wei Y. G. et al *Polyhedron.*, **1993**, **32**, 2924.
- [8] Zhang Y., Haushalter R. C., Clearfield A. et al *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1149.
- [9] Chen Q., Hill C. L. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**, 2403.
- [10] Xu Y., Xu J. -Q., Yang G. -Y. et al *Polyhedron.*, **1998**, **17**, 2441.
- [11] Brown I. D., Altermatt D. *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1985**, **41**, 244.
- [12] Wen T. -B., Shi J. -C., Huang X. et al *Polyhedron.*, **1998**, **2** ~ **3**, 331.

Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Properties of the Cluster Compound with a Bi-capped pseudo-Keggin Structure: $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2[\text{Mo}_8^{\text{IV}}\text{Mo}_4^{\text{V}}\text{V}_2^{\text{IV}}\text{O}_{38}(\text{PO}_4)]$

CUI Xiao-Bing LIN Zhi-En YANG Guo-Yu*

(Coordination and Hydrothermal Chemistry Group, State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002)

The novel polyoxometalate, $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2[\text{Mo}_8^{\text{IV}}\text{Mo}_4^{\text{V}}\text{V}_2^{\text{IV}}\text{O}_{38}(\text{PO}_4)]$, was synthesized and characterized by elementary analysis, EPR, IR spectra and X-ray diffraction. The compound crystallizes in triclinic system, space group $P\bar{1}$ with $a = 1.41999(2)$ nm, $b = 1.43467(2)$ nm, $c = 1.694610(10)$ nm, $\alpha = 95.7250(10)^\circ$, $\beta = 92.2110(10)^\circ$, $\gamma = 92.6060(10)^\circ$, $V = 3.42829(7)$ nm³, $Z = 2$, $D_c = 2.388$ g · cm⁻³, $M_r = 2465.10$ g · mol⁻¹, $\mu = 2.489$ mm⁻¹, $F(000) = 2388$, $R_1 = 0.0584$, $wR_2 = 0.1461$, $S = 1.164$. The heteropolyanion is a bi-capped pseudo-Keggin complex. CCDC: 186645.

Keywords: polyoxometalate bi-capped pseudo-Keggin structure hydrothermal synthesis crystal structure