



超分子化合物 $\{[8\text{-hydroxyquinolineH}]_4^{4+} \cdot [\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ 的水热合成、晶体结构及热稳定性

卓立宏 郭应臣* 黄群增 乔占平 段玉芳
(南阳师范学院化学系, 南阳 473061)

关键词: 超分子化合物; 杂多化合物; 水热合成; 晶体结构

中图分类号: O614.61³ 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2006)12-2229-06

Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of Supramolecular Compound $\{[8\text{-hydroxyquinolineH}]_4^{4+} \cdot [\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$

ZHUO Li-Hong GUO Ying-Chen* HUANG Qun-Zeng QIAO Zhan-Ping DUAN Yu-Fang
(Department of Chemistry, Nanyang Teacher's College, Nanyang, Henan 473061)

Abstract: A supramolecular compound, $\{[8\text{-hydroxyquinolineH}]_4^{4+} \cdot [\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ was synthesized by hydrothermal reaction with silico-tungstic acid and 8-hydroxyquinoline. The crystal of the compound belongs to monoclinic system, space group $P2_1/n$, with $a=1.282\ 6(6)$ nm, $b=2.292\ 7(4)$ nm, $c=2.092\ 0(6)$ nm, $\beta=95.495(2)^\circ$, $Z=4$, $V=6.124\ 1(7)$ nm³, $D_c=3.791$ g·cm⁻³, $\mu=22.568$ mm⁻¹, $F(000)=6\ 200$, $R_1=0.029\ 3$, $wR_2=0.069\ 3$, GOF=1.079. Supramolecular compound is composed of one $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ with Keggin structure, four protonated cations of 8-hydroxyquinoline, two hydrones. Thermal analysis results showed that the anionic skeleton construction of heteropoly acid in compound decomposed approximately at 349.0 °C. CCDC: 622142.

Key words: supramolecular compound; heteropoly compound; hydrothermal synthesis; crystal structure

近些年来,合成和研究开发新型结构的有机-无机配合功能性材料日益成为人们关注的热点^[1-3]。金属杂多酸盐以其独特的分子结构及理化性质,已经成为构造新型分子功能材料的重要无机构筑块,作为电子受体的金属杂多酸盐可以与有机 π 电子给体如 TTF、ET 和有机金属茂合物结合,形成有机-无机复合物。该类化合物在光、电、磁、催化和超导领域有潜在的应用前景^[4-6],它们的结构不同,性质各异,其中一些具有超分子结构^[7]。本研究通过水热合成法,合成了一种未见报道的 Keggin 结构硅钨酸盐超分子化合物 $\{[8\text{-hydroxyquinolineH}]_4^{4+} \cdot$

$[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$,对其结构进行了分析和表征,并研究了它的热稳定性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

C, H, N 含量用 Elementar Vario El 元素分析仪 (Germany) 测定;红外光谱用美国 Nicolet 公司 5700 FTIR 型傅立叶变换红外光谱仪记录, KBr 压片,碘化铯分数器,扫描范围 225~4 000 cm⁻¹,分辨率 1 cm⁻¹;热重分析在 NETZSCH STA 449C 型 DSC-TG 热分析仪上进行,空气气氛, Al₂O₃ 作参比,升温范

收稿日期:2006-02-20。收修改稿日期:2006-08-24。

河南省自然科学基金资助计划项目(No.0511044900)。

*通讯联系人。E-mail: gycguo@yahoo.com.cn

第一作者:卓立宏,男,56岁,教授;研究方向:配位化学。

围是从室温到 650 ℃, 升温速率为 10 ℃·min⁻¹; 单晶 X 射线衍射数据在德国 Bruker 公司 SMART APEX II CCD 单晶衍射仪上收集。所用试剂均为市售分析纯。

1.2 单晶制备

将反应物按 $n_{\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot x\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}} = 1:1:2$ 的物质的量之比, 先将 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 15 mL 去离子水中, 再加入 $\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 最后加入 8-羟基喹啉, 置于磁力搅拌器上搅拌 1 h。然后将此混合物置于具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内, 填充度 75%, 于 160 ℃ 下晶化 24 h, 自然冷却至室温, 于釜底析出金黄色晶体。分析测定发现锰离子没参与配位, 但对有机杂多酸盐的形成有促进作用。8-羟基喹啉则以阳离子的形式与钨硅酸

阴离子成盐, 化学式为 $(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

1.3 晶体结构测定

选用 0.39 mm × 0.30 mm × 0.28 mm 尺寸的金黄色单晶, 使用 Bruker 公司 SMART APEX II CCD 单晶衍射仪, 在 291(2) K 下, 用石墨单色化的 Mo K α 辐射($\lambda=0.071\,073$ nm), 以 φ - ω 扫描方式, 在 $2.39^\circ \leq \theta \leq 27.50^\circ$, $-16 \leq h \leq 16$, $-29 \leq k \leq 29$, $-27 \leq l \leq 27$ 范围内共收集 54 067 个衍射点, 其中独立衍射点 14 033 个($R_{\text{int}}=0.039\,7$), 896 个 $I>2\sigma(I)$ 的可观测点用于结构解析。全部数据经 Lp 校正和经验吸收校正。晶体结构由直接法解出。全部非氢原子坐标及各向异性热参数用全矩阵最小二乘法修正。全部氢原子的坐标由理论加氢方法得到。晶体学数据列于表 1。

CCDC:622142。

表 1 晶体学数据和结构参数

Table 1 Crystallographic data of the title compound

Empirical formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_{46}\text{SiW}_{12}$	$F(000)$	6 200
Formula weight	3494.98	Crystal size / nm	$0.39 \times 0.30 \times 0.28$
Temperature/ K	291(2)	θ range for data collection / ($^\circ$)	2.39 to 27.50
Wavelength / nm	0.071 073	Limiting indices	$-16 \leq h \leq 16, -29 \leq k \leq 29, -27 \leq l \leq 27$
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected	54 067
Space group	$P2_1/n$	Unique	14 033 ($R_{\text{int}}=0.039\,7$)
a / nm	1.282 6(6)	Completeness to $\theta=27.50^\circ$	99.7%
b / nm	2.292 7(4)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
c / nm	2.092 0(6)	Data / restraints / parameters	14 033 / 6 / 896
β / ($^\circ$)	95.495(2)	Goodness-of-fit on F^2	1.079
Volume / nm ³	6.124 1(7)	Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	$R_1=0.029\,3, wR_2=0.069\,3$
Z	4	R indices (all data)	$R_1=0.035\,3, wR_2=0.071\,7$
Calculated density / (g·cm ⁻³)	3.791	Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	1 515 and -2 676
Absorption coefficient / mm ⁻¹	22.568		

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

标题化合物的化学式为 $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_{46}\text{SiW}_{12}$, 元素分析实测值 (计算值, %): C 12.26 (12.37), H 0.99 (1.04), N 1.54(1.60)。

主要键长、键角分别列于表 2、表 3, 化合物的分子结构示于图 1。

如图 1 所示, 化合物分子是由 1 个杂多酸阴离子 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 、4 个质子化的 8-羟基喹啉阳离子和 2 个结晶水构成。该杂多酸阴离子仍保持 Keggin 结构的骨架, 其中 Si 原子与 4 个 O 原子呈四面体配位结合, 四面体 SiO_4 位于 Keggin 结构的中心, 每个配

原子 W 与 6 个氧原子呈八面体配位结合成 WO_6 , 12 个 W 原子中每 3 个 W 分别以 WO_6 八面体边边之间公用桥氧(O_b)组成 4 个三金属簇 W_3O_{13} , 同一三金属簇 W_3O_{13} 中的 3 个 W 原子共用一个氧原子 (O_a), 每组三金属簇 W_3O_{13} 之间通过共用角顶氧 (O_c) 相连, 每个八面体 WO_6 中包含一个端基氧 (O_d), 12 个八面体包围着四面体 SiO_4 。整个结构含有 40 个氧原子, 这些氧原子分为 4 类。端氧 W- O_d , 它们是每个八面体的非共用氧, 有 12 个; 桥氧 W- O_c , 它们是同一个三金属簇 W_3O_{13} 的共用氧 W- O_c -W, 有 12 个; 桥氧 W- O_b , 它们是不同的三金属簇 W_3O_{13} 的顶角共用氧 W- O_b -W, 有 12 个; 四面体 SiO_4 中的与三金属簇 W_3O_{13} 的共角相连的氧 Si- O_a -W, 有 4 个。

表 2 标题化合物的部分键长

Table 2 Selected bond lengths (nm) for the title compound

W(1)-O(29)	0.171 3(5)	W(3)-O(1)	0.236 1(5)	W(6)-O(14)	0.193 9(5)
W(1)-O(5)	0.189 5(5)	W(4)-O(32)	0.170 2(5)	W(6)-O(2)	0.235 1(4)
W(1)-O(8)	0.191 8(5)	W(4)-O(17)	0.191 0(5)	Si(1)-O(2)	0.162 4(5)
W(1)-O(9)	0.192 0(5)	W(4)-O(15)	0.191 3(5)	Si(1)-O(1)	0.162 8(5)
W(1)-O(7)	0.192 4(5)	W(4)-O(18)	0.191 7(4)	Si(1)-O(4)	0.162 9(4)
W(1)-O(1)	0.233 2(5)	W(4)-O(16)	0.192 7(4)	Si(1)-O(3)	0.163 1(5)
W(2)-O(30)	0.168 9(5)	W(4)-O(2)	0.233 7(4)	O(42)-C(17)	0.136 9(9)
W(2)-O(13)	0.191 8(5)	W(5)-O(33)	0.169 8(5)	O(41)-C(8)	0.133 5(10)
W(2)-O(11)	0.192 0(5)	W(5)-O(11)	0.189 3(5)	O(42)-H(42)	0.082 00
W(2)-O(10)	0.192 7(5)	W(5)-O(14)	0.191 4(5)	O(41)-H(41)	0.082 00
W(2)-O(9)	0.193 2(5)	W(5)-O(12)	0.192 4(5)	N(1)-C(1)	0.133 2(11)
W(2)-O(1)	0.236 7(4)	W(5)-O(16)	0.194 8(4)	N(1)-C(9)	0.135 8(10)
W(3)-O(31)	0.171 1(5)	W(5)-O(2)	0.236 8(4)	N(1)-H(1')	0.086 00
W(3)-O(10)	0.190 5(5)	W(6)-O(34)	0.170 (5)	N(2)-C(10)	0.132 2 (9)
W(3)-O(26)	0.190 5(5)	W(6)-O(7)	0.189 2(5)	N(2)-C(18)	0.136 2(9)
W(3)-O(8)	0.191 6(5)	W(6)-O(6)	0.190 4(5)	N(2)-H(2')	0.086 00
W(3)-O(28)	0.191 7(5)	W(6)-O(15)	0.192 5(5)		

表 3 标题化合物的部分键角

Table 3 Selected bond angles (°) for the title compound

O(29)-W(1)-O(5)	101.6(2)	O(13)-W(2)-O(10)	88.8(2)	W(1)-O(1)-W(3)	90.99(15)
O(29)-W(1)-O(8)	101.6(2)	O(11)-W(2)-O(10)	157.8(2)	Si(1)-O(1)-W(2)	124.0(2)
O(5)-W(1)-O(8)	89.2(2)	O(30)-W(2)-O(9)	99.0(2)	W(1)-O(1)-W(2)	91.29(15)
O(29)-W(1)-O(9)	100.3(2)	O(13)-W(2)-O(9)	156.93(19)	W(3)-O(1)-W(2)	90.57(15)
O(5)-W(1)-O(9)	158.0(2)	O(11)-W(2)-O(9)	89.4(2)	Si(1)-O(2)-W(4)	125.1(2)
O(8)-W(1)-O(9)	88.4(2)	O(10)-W(2)-O(9)	87.7(2)	Si(1)-O(2)-W(6)	123.3(2)
O(29)-W(1)-O(7)	101.0(2)	O(30)-W(2)-O(1)	169.2(2)	W(4)-O(2)-W(6)	91.86(15)
O(5)-W(1)-O(7)	85.5(2)	O(13)-W(2)-O(1)	84.07(17)	Si(1)-O(2)-W(5)	124.5(2)
O(8)-W(1)-O(7)	157.3(2)	O(11)-W(2)-O(1)	84.90(18)	W(4)-O(2)-W(5)	91.51(15)
O(9)-W(1)-O(7)	88.3(2)	O(10)-W(2)-O(1)	73.19(18)	W(6)-O(2)-W(5)	90.78(15)
O(29)-W(1)-O(1)	172.8(2)	O(9)-W(2)-O(1)	73.09(18)	C(8)-O(41)-H(41)	109.5
O(5)-W(1)-O(1)	84.26(18)	O(2)-Si(1)-O(1)	109.9(2)	C(17)-O(42)-H(42)	109.5
O(8)-W(1)-O(1)	73.99(19)	O(2)-Si(1)-O(4)	109.5(2)	C(1)-N(1)-C(9)	123.1(8)
O(9)-W(1)-O(1)	74.11(18)	O(1)-Si(1)-O(4)	109.6(2)	C(1)-N(1)-H(1')	118.5
O(7)-W(1)-O(1)	83.54(18)	O(2)-Si(1)-O(3)	108.6(2)	C(9)-N(1)-H(1')	118.5
O(30)-W(2)-O(13)	104.0(2)	O(1)-Si(1)-O(3)	109.9(2)	C(10)-N(2)-C(18)	124.4(7)
O(30)-W(2)-O(11)	102.7(2)	O(4)-Si(1)-O(3)	109.4(2)	C(10)-N(2)-H(2')	117.8
O(13)-W(2)-O(11)	85.3(2)	Si(1)-O(1)-W(1)	125.0(2)	H(1W)-O(45)-H(2W)	116.3
O(30)-W(2)-O(10)	99.5(2)	Si(1)-O(1)-W(3)	124.7(2)	H(3W)-O(46)-H(4W)	115.9

在 SiO_4 四面体中, $\text{Si}-\text{O}_a$ 键长范围在 0.162 4(5)~0.163 1(5) nm, 平均键长为 0.162 8 nm; $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 键角为 $108.5(2)^\circ \sim 109.9(2)^\circ$, 与正四面体的键角 109.5° 相近, 表明 SiO_4 四面体畸变较小, 仍保持四面体结构。在 WO_6 八面体中 $\text{W}-\text{O}$ 键长变化范围较宽,

从 0.168 9 (5)~0.236 7 (4) nm。其中 O_a-W 键长为 0.233 2(5)~0.236 7(4) nm, 平均值 0.235 2 nm; $\text{W}-\text{O}_{bc}$ 键长范围为 0.189 2(5)~0.194 8(5) nm, 平均值 0.191 7 nm; $\text{W}-\text{O}_d$ 键长范围为 0.168 9(5)~0.172 0(5) nm, 平均值 0.170 3 nm。与化合物 $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_4\text{-}\gamma\text{-}[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{8-}$ [8]

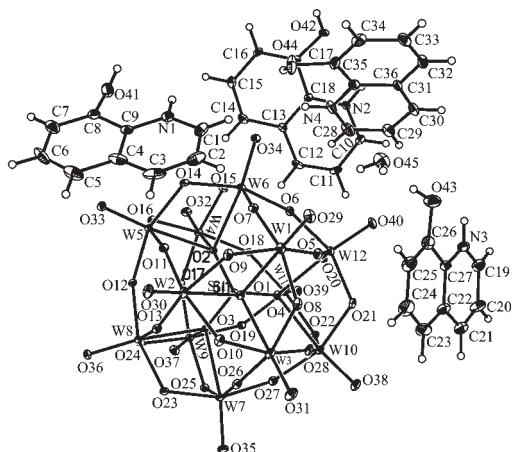


图 1 {[8-hydroxyquinolineH]₄⁴⁺·[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻·2H₂O} 的分子结构(椭圆概率为 20%, 水分子被省略)

Fig.1 Molecular structure of {[8-hydroxyquinolineH]₄⁴⁺·[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻·2H₂O} with displacement ellipsoids shown at 20% probability level (H₂O omitted)

中相应键长相比差别不大。 WO_6 八面体中相邻氧 $\text{W}-\text{O}$ 键角, 最小角 $\angle \text{O}_8\text{W}_1\text{O}_1$ 为 $73.99(19)^\circ$, 最大角 $\angle \text{O}_{29}\text{W}_1\text{O}_8$ 为 $101.6(3)^\circ$, 与正八面体键角 90° 相比有

一定偏差。可见, 该化合物中 WO_6 八面体的畸变程度居中, 这可能与有机分子的体积大小有关。

通过键级^[9]计算, 4 个 8-羟基喹啉中的氮原子键级范围为 2.26~2.72, 平均值为 2.51, 小于 3, 因此, 可以判断 4 个 8-羟基喹啉分子全部被质子化, 充当抗衡阳离子。另外, 在 8-羟基喹啉阳离子与杂多阴离子 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 之间, 存在着盐键和氢键作用, 氢键键长范围为 0.185 0~0.348 4 nm。氢键键长见表 4, 晶胞堆积如图 2 所示。

由分子在晶胞中的堆积图 2 可知, 每个杂多酸阴离子 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 与 4 个 8-羟基喹啉抗衡阳离子以静电引力及经典氢键结合成分子。其中 8-羟基喹啉氮原子上的氢与 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 离子中的端氧 $\text{W}-\text{O}_d$ $\text{O}(35)[x+1, y, z]$ 、 $\text{O}(36)[-x+1/2, y+1/2, -z+1/2]$ 、 $\text{O}(34)$ 和桥氧 $\text{W}-\text{O}_e$ $\text{O}(16)[-x+1/2, y+1/2, -z+1/2]$ 形成氢键; 喹啉环酚羟基上的氢, 有 2 个与 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 离子中的桥氧 $\text{O}(23)[x+1, y, z]$ 和 $\text{O}(22)[x+1, y, z]$ 形成氢键, 另 2 个酚羟基氢分别与氮原子 $[\text{O}(44)-\text{H}(4')\cdots\text{N}(4), 0.230 \text{ nm}]$ 及 1 个水分子中的氧原子 $[\text{O}(43)-\text{H}(43)\cdots$

表 4 标题化合物的氢键

Table 4 Hydrogen bonding of the title compound

D-H	$d(\text{D}-\text{H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle(\text{DHA}) / (^\circ)$	A
O(41)-H(41)	0.082	0.245	0.315 4(8)	145.0	O(23)[x+1, y, z]
O(42)-H(42)	0.082	0.191	0.272 3(7)	175.1	O(22)[x+1, y, z]
O(43)-H(43)	0.082	0.185	0.263 9(10)	162.4	O(45)
O(44)-H(44)	0.082	0.230	0.270 1(9)	110.5	N(4)
N(1)-H(1')	0.086	0.206	0.288 3(8)	160.2	O(35)[x+1, y, z]
N(2)-H(2')	0.086	0.199	0.282 0(8)	161.0	O(36)[-x+1/2, y+1/2, -z+1/2]
N(3)-H(3')	0.086	0.227	0.297 0(9)	138.7	O(16)[-x+1/2, y+1/2, -z+1/2]
N(4)-H(4')	0.086	0.211	0.281 0(8)	138.4	O(34)
O(46)-H(3W)	0.085	0.244	0.303 8(8)	127.8	O(38)[-x+1/2, y+1/2, -z+1/2]
O(46)-H(3W)	0.085	0.261	0.333 9(8)	144.1	O(21)[-x+1/2, y+1/2, -z+1/2]
O(46)-H(4W)	0.085	0.211	0.294 4(8)	164.2	O(36)[x+1, y+1, z]
O(46)-H(4W)	0.085	0.266	0.306 4(9)	110.7	O(42)[-x+3/2, y+1/2, -z+1/2]
O(45)-H(1W)	0.085	0.225	0.283 3(8)	125.8	O(29)
O(45)-H(2W)	0.085	0.232	0.285 2(7)	120.5	O(37)[x+1/2, -y+1/2, z-1/2]
C(3)-H(3)	0.093	0.257	0.348 3(11)	168.0	O(36)[-x, -y, -z]
C(10)-H(10)	0.093	0.247	0.324 7(9)	141.0	O(33)[1/2-x, 1/2+y, 1/2-z]
C(14)-H(14)	0.093	0.246	0.300 9(10)	118.0	O(15)
C(16)-H(16)	0.093	0.253	0.345 9(9)	175.0	O(19)[1+x, y, z]
C(20)-H(20)	0.093	0.252	0.324 3(12)	135.0	O(25)[-1/2-x, 1/2+y, 1/2-z]
C(30)-H(30)	0.093	0.254	0.345 9(10)	170.0	O(17)[1/2-x, 1/2+y, 1/2-z]
C(32)-H(32)	0.093	0.256	0.333 4(10)	141.0	O(37)[1/2-x, 1/2+y, 1/2-z]
C(33)-H(33)	0.093	0.258	0.320 5(10)	125.0	O(32)[1/2+x, 1/2-y, -1/2+z]

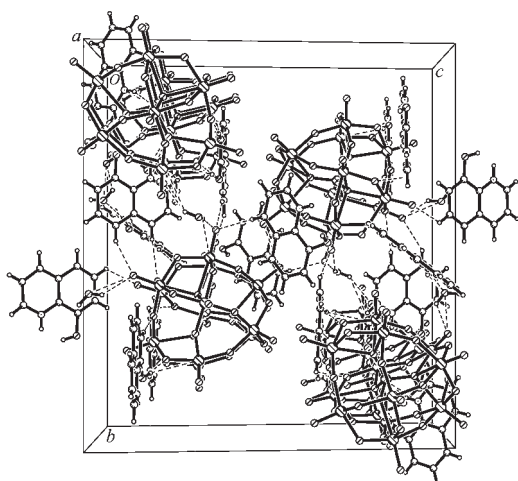


图 2 $[(8\text{-hydroxyquinolineH})_4]^{4+} \cdot [\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
在晶胞中的堆积图

Fig.2 Packing diagram of $[(8\text{-hydroxyquinolineH})_4]^{4+} \cdot [\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in a cell

O(45), 0.185 nm]形成氢键;2个水分子中的氢原子分别与 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 离子中4个端氧W-O_d [O(29)、O(36)、O(37)、O(38)]一个桥氧W-O_{bc}形成氢键;其中1个水分子[H-O(46)-H]中的氢既与 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 离子的

表 5 标题化合物及相关化合物红外数据

Table 5 Major IR bands of the title and related compounds (cm⁻¹)

Compound	$\nu(\text{O-H})$	$\delta(\text{N}^+-\text{H})$	$\nu(\text{W-O}_d)$	$\nu(\text{Si-O}_d)$	$\nu(\text{W-O}_b-\text{W})$	$\nu(\text{W-O}_c-\text{W})$
$[(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_4]^{4+} \cdot [\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 063	1 556	969	921	885	769
$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$			981	921	890	787
$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$	3 137					

8-羟基喹啉的 $\nu(\text{O-H})$ 伸缩振动吸收峰出现在3 137 cm⁻¹,形成标题化合物后红移到3 063 cm⁻¹,且吸收强度大大减弱,这可能是由于酚羟基氢与杂多阴离子之间形成氢键使得 $\nu(\text{O-H})$ 伸缩振动频率减弱;1 625、1 580、1 508、1 434、1 410 cm⁻¹处的峰对应于喹啉环C=C、C=N骨架的振动特征吸收模式,形成超分子化合物后,该吸收峰发生蓝移(1 637、1 594 cm⁻¹)和红移(1 501、1 420、1 403 cm⁻¹);此外在1 556 cm⁻¹附近出现了 $\delta(\text{N}^+-\text{H})$ 的弯曲振动吸收峰和在1 977 cm⁻¹处出现 $\nu(\text{N}^+-\text{H})$ 的组合峰^[11],表明8-羟基喹啉分子上的N原子与氢结合质子化。

2.3 热稳定性

图3为标题化合物的热分析曲线,从该曲线可以看出,化合物从室温到650℃,有4步失重,第1步在室温到132.0℃之间,质量损失为0.92%(计算值1.03%),对应于失去2个结晶水,在DSC曲线上出现1个很小的放热峰(130.0℃),这可能是晶形转

端氧W-O_d形成氢键又与喹啉环上的酚羟基氧形成氢键。喹啉环上3、4、5、6位上的氢原子,与其它杂多阴离子 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 中的端氧W-O_d、桥氧W-O_{bc}氧原子形成弱的分子间氢键,平均键长0.255 3 nm。由晶胞堆积图2可知,8-羟基喹啉阳离子、杂多阴离子 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 和结晶水之间通过盐键、经典氢键及弱分子间氢键相互作用形成网状的超分子化合物。

2.2 红外光谱

红外光谱测定结果表明,在700~1 000 cm⁻¹范围内,标题化合物具有与母体酸类似的Keggin结构吸收峰(见表5),说明杂多阴离子在成盐后,其骨架结构基本保持不变,其中Si-O_a键振动峰未发生移动。与母体酸相比,Keggin结构特征峰发生了移动,标题化合物W-O_d、W-O_b-W、W-O_c-W的伸缩振动峰相对于母体酸分别从981、890、787 cm⁻¹红移至969、885、769 cm⁻¹。键的振动频率降低的主要原因可能是由于外界阳离子对阴离子的端氧和桥氧作用增强,削弱了W-O_d、W-O_{bc}键,其力常数减小、导致 $\nu(\text{W-O}_d)$ 、 $\nu(\text{W-O}_{bc})$ 键的振动频率降低^[10]。

化而放出的热;第2步在140.0~371.0℃之间,质量损失为2.20%,对应失去4个结构水(计算值2.06%),出现1个小的放热峰(349.0℃),在这个过程中可能是4个酚羟基之间失去2个水分子,生成两个比较稳定的二喹啉醚配体,同时,氮原子上的酸性质子与杂多酸阴离子中的氧结合失水,也标志着

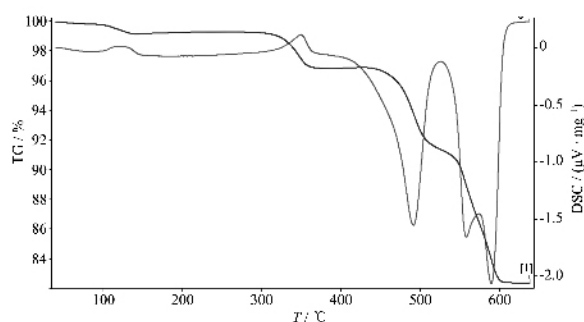


图 3 化合物 $[(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 的DSC/TG曲线
Fig.3 DSC/TG traces of the compound
 $[(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

Keggin 结构在 349.0 °C 开始热分解^[12],也是出现小放热峰的原因;第 3、4 步在 380.0~610.0 °C 之间连续进行,质量损失为 14.55%,相当于丢失 2 分子二噻啉醚(计算值 15.6%),对应 DSC 曲线在 491.0、560.0 和 591.0 °C 连续出现 3 个强吸热峰,说明二噻啉醚是以气态分子碎片(C_9H_6N 、 C_9H_6NO)方式失去的,无氧化分解。605.0 °C 趋于恒重,余重 82.33%,残余物为混合氧化物(SiO_2 、 $12WO_3$)计算值 81.3%。

参考文献:

- [1] Coronado E, Gomez-Garcia C J. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**:273~296
- [2] Proust A, Robert F, Gouzerh P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**,**119**:3523~3535
- [3] YE Yan-Zhu(叶燕珠), LIN Shen(林 深), WANG Shi-Ming(王世铭). *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(6):910~914
- [4] Magueres P L, Hubig S M, Lindeman S V, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**:10073~10082
- [5] WANG Jing-Ping(王敬平), HAN Qiu-Xia(韩秋霞), NIU Jing-Yang(牛景杨). *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **2004**,**23**(4):425~430
- [6] WANG Jing-Ping(王敬平), GUO Dong-Jie(郭东杰), NIU Jing-Yang(牛景杨). *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(6):579~584
- [7] WANG Jing-Ping(王敬平), WANG Zi-Liang(王子梁), NIU Jing-Yang(牛景杨). *Yingyong Huaxue(Chinese J. Appl. Chem.)*, **2004**,**21**(4):383~387
- [8] Tézé A, Cadot E, Béreau V, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**,**40**:2000~2004
- [9] Brown I D, Aitermatt D. *Acta Cryst.*, **1985**,**B41**:244~247
- [10] WANG Jing-Ping(王敬平), ZHAO Jun-Wei(赵俊伟), NIU Jing-Yang(牛景杨). *Zhongguo Kexue B(Science in China Ser. B)*, **2004**,**34**(6):490~497
- [11] GUO Ying-Chen(郭应臣), ZHUO Li-Hong(卓立宏), QAO Zhan-Ping(乔占平). *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**22**(1):134~138
- [12] WANG Zuo-Ping(王作屏), NIU Jing-Yang(牛景杨), XU Lin(许 林), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **1995**, **53**(8):757~764