

研究简报

[Na(DB24C8)]₃[α -AsMo₁₂O₄₀]·9H₂O 超分子的合成与晶体结构

顾新波¹ 鲁晓明^{*1} 萨如拉¹ 邓元¹ 叶朝辉²

(¹首都师范大学化学系, 北京 100037)

(²中国科学院武汉物理与数学研究所, 武汉 430071)

关键词: 水热合成; 钼砷杂多酸; 冠醚; 晶体结构

中图分类号: O614.61²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)04-0669-04

Syntheses and Crystal Structure of [Na(DB24C8)]₃[α -AsMo₁₂O₄₀]·9H₂O

GU Xin-Bo¹ LU Xiao-Ming^{*1} Sarula¹ DENG Yuan¹ YE Chao-Hui²

(¹Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100037)

(²Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Wuhan 430071)

Abstract: The complex of [Na(DB24C8)]₃[AsMo₁₂O₄₀]·9H₂O was synthesized by hydrothermal techniques and characterized by IR and X-ray diffraction analysis. Single crystal X-ray diffraction indicate that this complex is belong to monoclinic, space group $P2_1/n$ with cell dimension: $a=1.480\ 3(7)$ nm, $b=2.692\ 7(3)$ nm, $c=3.046\ 6(4)$ nm, $\alpha=90.00^\circ$, $\beta=95.4120\ (10)^\circ$, $\gamma=90.00^\circ$. $V=12.090\ 28\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $F(000)=6\ 440.0$, $R=0.050\ 9$, $wR_2=0.113\ 5$. The crown ethers just coordinate with Na⁺ and have no direct interaction with the polyoxometalate, because the crown ethers have a contorted configuration. CCDC: 626686.

Key words: hydrothermal technique; molybdoarsenate; crown ether; crystal structure

多金属氧酸盐以其独特的性质在催化、抗病毒与抗肿瘤药物、光电功能材料等领域有着广泛的应用前景^[1]。多金属氧酸盐与有机功能化合物相互作用生成的配合物也在药物、生物、催化与分子材料方面显示了特殊的性质^[2,3]。含有 Mo、W 元素的金属配合物特别是 Keggin 结构的杂多化合物具有抗艾滋病病毒活性,且毒性较低,已经开创了多酸药物应用的新领域^[4],受到人们的广泛关注。基于多酸离子与冠醚的超分子化合物在离子分离^[5,6]和离子选择性电极^[7,8]等方面的应用,尤其在药物方面的应用已经开始^[9]。我们前边已经报道了几种钼钨多酸冠醚配合物^[10-12],这里我们报道一种新的 Keggin 结构钼砷杂多酸冠醚配合物[Na(DB24C8)]₃[α -AsMo₁₂O₄₀]·

9H₂O,培养了单晶,并进行了结构测定和研究。

1 实验部分

1.1 仪器

P-E 2400 元素分析仪;Bruker EQUINOX55 型红外光谱仪,KBr 压片;Bruker Smart CCD 面探衍射仪。

1.2 合成

所用溶剂均为分析纯。DB24C8 为 Fluka 公司产品,Na₂MoO₄·2H₂O,Na₃AsO₄ 为北京化工厂产品。将 0.6 g Na₂MoO₄·2H₂O,0.2 g Na₃AsO₄ 溶于 25 mL 甲醇中溶解,置于磁力搅拌器上搅拌 20 min,逐滴加入 30% HCl 至 pH 为 3.5,溶液为黄色透明。加入 0.2 g DB24C8,再搅拌 5 h 左右,过滤溶液,常温下干

收稿日期:2006-03-20。收修改稿日期:2007-01-25。

北京市自然科学基金资助课题(No.2012005)。

*通讯联系人。E-mail:lu-xiaoming@126.com

第一作者:顾新波,男,26岁,硕士研究生;研究方向:多酸、配位化学。

干燥滤渣。将所得固体置于盛有 25 mL CH₃CN 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中进行水热反应, 温度 160 °C, 反应 10 h。自然冷却至室温。乙醚洗涤数次溶液中所得固体, 得到深褐色透明晶体。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 0.31 mm × 0.30 mm × 0.20 mm 的晶体用于 X 射线晶体结构测定。衍射数据在 Bruker Smart Apex CCD 衍射仪上收集, 经石墨单色化的 Mo K α 线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)作为衍射光源, 以 ω -2 θ 扫描方式在 $1.01^\circ < \theta < 26.00^\circ$ 范围内共收集 109 838 个衍射点, 其中 23 727 个为独立衍射点

($R_{\text{int}}=0.053\ 3$), 18 040 个为可观测点 [$I > 2\sigma(I)$]。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构由直接法解出, 根据电子云密度图首先确定金属原子的位置, 其余的非氢原子坐标在数轮差值 Fourier 合成中相继确定。对全部非氢原子的坐标和各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正。氢原子根据理论加氢法得到。最终的 $R_1=0.050\ 9$, $wR_2=0.113\ 5$, 差值 Fourier 图上最高和最低残余峰分别为 $525\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $-1\ 258\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。全部计算使用 SHELX-97 程序完成。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:626686。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal data and structure refinement of title complex

Formula	C ₇₂ H ₁₀₂ AsMo ₁₂ Na ₃ O ₆₇	Absorption coefficient / mm ⁻¹	1.576
Crystal system	Monoclinic	$F(000)$	6 560
Space group	$P2_1/n$	Crystal size / mm	0.31 × 0.30 × 0.20
a / nm	1.480 28(3)	θ range for data collection / (°)	1.01~26.00
b / nm	2.692 67(6)	Limiting indices	$-18 \leq h \leq 18, -31 \leq k \leq 33, -37 \leq l \leq 34$
c / nm	3.046 46(7)	Reflections collected / unique	109 839 / 23 727 ($R_{\text{int}}=0.041\ 8$)
β / (°)	95.412 0(10)	GOF	1.005
V / nm ³	12.088 8(5)	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.050\ 9, wR_2=0.113\ 5$
Z	4	R indices (all data)	$R_1=0.067\ 3, wR_2=0.118\ 0$
D_c / (g·cm ⁻³)	1.832	Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	525 and -1 258

2 结果与讨论

2.1 元素分析

C₇₂H₁₀₂AsMo₁₂Na₃O₆₇ 的 C/H/O 元素分析为: 计算值(理论值)(%)为 C 26.34(26.20), H 2.926(2.935), O 31.21(31.32)。

2.2 红外谱图

红外光谱是杂多阴离子化学中最经常使用的研究测试方法, 它可以鉴别多阴离子, 特征峰出现在 $700\sim 1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ [13] 标题化合物的红外吸收光谱在 $700\sim 1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 之间出现了 Keggin 结构的 4 个特征吸收峰: $1\ 046.52\ \text{cm}^{-1}$ 处为 As-O 键伸缩振动峰, $964.24\ \text{cm}^{-1}$ 处为 Mo-O 键伸缩振动峰, $896.99\ \text{cm}^{-1}$ 处为 Mo-O-Mo 桥键的伸缩振动峰 (不同组 MoO₆ 八面体的氧桥), $793.39\ \text{cm}^{-1}$ 处为 Mo-O-Mo 桥键的伸缩振动峰 (同组 MoO₆ 八面体的氧桥), 4 个特征峰说明结构中存在 Keggin 结构的杂多酸。

2.3 晶体结构

化合物含有 1 个 [α -AsMo₁₂O₄₀]³⁻, 3 个 Na⁺ 离子和

3 个冠醚分子 (标题化合物的分子结构图如图 1 所示, 堆积图见图 2)。[α -AsMo₁₂O₄₀]³⁻ 阴离子由 12 个 MoO₆ 及四面体构成。多酸阴离子的中心为 AsO₄ 四面体, As-O 键长在 0.164 4~0.166 8 nm 之间, 6 个 O-As-O 键角分别为 $109.3\ (2)^\circ, 109.7\ (2)^\circ, 109.7\ (2)^\circ, 109.4(2)^\circ, 109.4(2)^\circ$ 和 $109.3(2)^\circ$, 说明 As 处在四面体 As-O 的中心。As-O 四面体的 4 个 O 原子有 2 个为

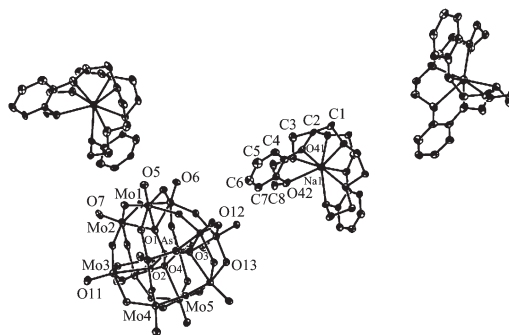


图 1 配合物 [Na(DB24C8)]₃[α -AsMo₁₂O₄₀] $\cdot$ 9H₂O 的分子结构 (未包含游离水分子)

Fig.1 Structure of complex [Na(DB24C8)]₃[α -AsMo₁₂O₄₀] $\cdot$ 9H₂O (isolated H₂O are not given)

四桥氧,2 个为二桥氧,Mo 有两种配位环境:8 个 Mo 原子六配位,形成 8 个 MoO₆ 八面体;4 个 Mo 原子五配位,形成 4 个 MoO₅ 四方锥;8 个六配位的 Mo 原子的 Mo-O_t(端氧)键的键长在 0.166(5)~0.168(9) nm 之间;4 个五配位的 Mo 原子的 Mo=O_t (端氧)双键的键长在 0.613(2)~0.165 1(19) nm 之间,4 个 MoO₅ 四方锥共角相连形成环状。40 个骨架氧中,除 12 个 MO_t(端氧)外,有 24 个 Mo-O-Mo 二桥氧,2 个 Mo-O-As 二桥氧,2 个四桥氧 (As-O 四面体上的 2 个 O 原子)。价态加和计算表明 12 个 Mo 原子都为正 VI 价。

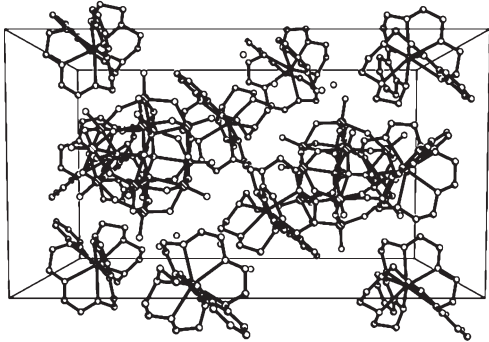


图 2 标题化合物的堆积图

Fig.2 Packing diagram for title complex in a cell

在分子结构中有 3 个完全相同的独立二苯并二十四冠八分子,每 1 个冠醚的中心都有 1 个 Na⁺与冠醚的 8 个氧配位。若冠醚孔径大小与阳离子直径相匹配,两者相互作用产生最大的静电作用,生成的键能最高,配合物最稳定^[14]。而 Na⁺的半径为 10.2 nm,而二苯并二十四冠八的孔径约为 40 nm,因此为了满足 Na⁺离子与冠醚分子孔径的匹配,冠醚分子发生了扭曲,标题化合物中 3 个冠醚分子只

与 Na⁺配位,而没有与多酸结构直接相联,因为冠醚分子在与 Na⁺配位时发生了扭曲,使 Na⁺周围没有空间再与[AsMo₁₂O₄₀]³⁻接近而配位。3 个冠醚通过氢键与酸根离子的端基氧作用。配合物结构中有大量的游离的溶剂水分子填充在空间中。配合物的键长键角如表 2 所示,氢键键长及键角如下表 3 所示。此结构与我们以前报道的 [Na (DB18C6)(CH₃CN)]₃[α-AsMo₁₂O₄₀]结构^[11](如图 3 所示)不同,在图 3 中,多酸分子通过 3 个端基氧分别与 3 个冠醚分子中心的 Na⁺离子配位,Na⁺的直径与二苯并十八冠六 (DB18C6)孔径相近,正好能填充在 DB18C6 空腔中

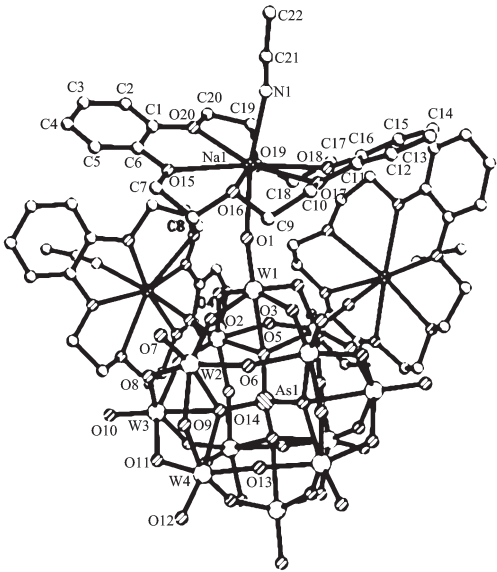


图 3 配合物[Na(DB18C6)(CH₃CN)]₃[α-AsMo₁₂O₄₀]的分子结构

Fig.3 Structure of [Na(DB18C6)(CH₃CN)]₃[α-AsMo₁₂O₄₀]

表 2 配合物[Na(DB24C8)]₃[α-AsMo₁₂O₄₀]·9H₂O 的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles(°) of title complex

As(1)-O(1)	0.164 6(3)	Mo(1)-O(15)	0.202 3(3)	O(53)-Na(2)	0.250 3(7)
As(1)-O(3)	0.166 5(3)	Mo(1)-O(6)	0.203 4(3)	O(56)-Na(2)	0.250 9(6)
As(1)-O(4)	0.167 2(3)	Mo(7)-O(2)	0.235 9(3)	Na(1)-O(41)	0.250 4(3)
As(1)-O(2)	0.168 2(3)	Mo(8)-O(3)	0.235 6(3)	O(43)-Na(3)	0.242 8(11)
Mo(1)-O(5)	0.167 4(3)	Mo(12)-O(39)	0.166 2(3)	O(44)-Na(3)	0.250 6(11)
Mo(1)-O(8)	0.182 7(3)	Mo(12)-O(31)	0.185 0(3)	O(46)-Na(3)	0.250 5(11)
Mo(1)-O(7)	0.184 9(3)	Mo(12)-O(40)	0.187 3(3)	O(48)-Na(3)	0.244 6(15)
O(1)-As(1)-O(3)	109.72(14)	O(21)-As(1)-O(22)	109.3(2)	O(34)-Mo(9)-O(3)	86.78(11)
O(1)-As(1)-O(4)	109.77(14)	O(5)-Mo(1)-O(8)	103.22(15)	O(32)-Mo(9)-O(3)	72.24(11)
O(10)-As(1)-O(22)	109.7(2)	O(5)-Mo(1)-O(7)	102.76(15)	O(17)-Mo(9)-O(3)	82.14(11)
O(20)-As(1)-O(22)	109.7(2)	O(8)-Mo(1)-O(7)	97.04(14)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: -x+1, -y, -z+2.

表 3 配合物 $[\text{Na}(\text{DB24C8})]_3[\alpha\text{-AsMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 中的部分氢键键长和键角

Table 3 Selected hydrogen bond lengths and angles in title complex

Donor-H $\cdots$ Acceptor	D-H / nm	H $\cdots$ A / nm	D $\cdots$ A / nm	D-H $\cdots$ A / ($^\circ$)
C(1)-H(1B) $\cdots$ O(25)	0.097	0.254	0.330 06	135
C(14)-H(14A) $\cdots$ O(33)	0.097	0.243	0.332 41	153
C(16)-H(16) $\cdots$ O(16)	0.093	0.255	0.324 61	132
C(24)-H(24A) $\cdots$ O(5)	0.097	0.257	0.336 99	129
C(46)-H(11B) $\cdots$ O(64)	0.097	0.249	0.312 43	123
C(49)-H(12B) $\cdots$ O(25)	0.097	0.255	0.317 23	122
C(50)-H(23A) $\cdots$ O(27)	0.097	0.253	0.322 53	120
C(54)-H(54B) $\cdots$ O(18)	0.093	0.248	0.319 29	137
C(58)-H(63) $\cdots$ O(2)	0.093	0.252	0.310 65	127
C(61)-H(65A) $\cdots$ O(39)	0.097	0.260	0.331 99	113

与 6 个 O 配位。3 个 Na^+ 同时又分别与 3 个 CH_3CN 配位。

参考文献:

- [1] WANG En-Bo(王恩波), HU Chang-Wen(胡长文), XU Lin(许林). *Introduction of Polyoxometalate*(多酸化学导论). Beijing: Chemical Industry Press, **1981**.
- [2] Rhule J T, Hill C L, Judd D A, et al. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**: 327~358
- [3] Katsoulis D E. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**:359~388
- [4] Yamase T, Fukuda N, Tajima Y. *Biol. Pharm. Bull.*, **1996**,**19**: 459~465
- [5] Svec V, Mikulaj V, Hanzel R. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1996**,**208**:487~497
- [6] Nazarenko A Y, Zaitsev S A, Sukhan V V, et al. *Technol.* **1993**,**36**:38~42
- [7] Sheu H, Shih J. *Anal. Chim. Acta*, **1996**,**324**:125~134
- [8] Sheen S R, Shin J S. *Analyst*, **1992**,**117**:1691~1695
- [9] Ashmaway F M, Macanliffe C A, Parish R V. *Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **1985**:1391~1397
- [10] LU Xiao-Ming, LIU Bo, Sarula. *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, **8**:1133~1136
- [11] Sarula(萨如拉), LU Xiao-Ming(鲁晓明), LIU Bo(刘波), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **12**:1843~1846
- [12] LU Xiao-Ming, Liu Bo, Sarula, et al. *Polyhedron*, **2005**,**24** (16):2889~2893
- [13] NIU Jing-Yang(牛景杨), WANG Jing-Ping(王敬平). *Introduction of Heteropoly Compound*(杂多化合物概论). Kaifeng: Henan University Press, **2000**.162,285
- [14] WU Cheng-Tai(吴成泰). *Crown Ether Chemistry*(冠醚化学). Beijing: Science Express, **1992**.120