

以还原型钼磷酸盐 $[\text{P}_4\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_{28}(\text{OH})_3]^{9-}$ 为建筑单元 构筑新型多维延展结构材料

王晓兰^{1,2} 李阳光¹ 孟靖昕¹ 付 海¹ 王恩波^{*1}

(¹ 东北师范大学化学学院, 多酸科学教育部重点实验室, 长春 130024)

(² 白城师范学院化学系, 白城 137000)

摘要: 向 MoO_3 , H_3PO_4 和 bpy (4,4'-bipyridine)组成的反应体系中分别引入 $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 在水热条件下合成了两种基于还原型钼磷酸盐 $[\text{P}_4\text{Mo}_6\text{O}_{28}(\text{OH})_3]^{9-}$ (简称 $[\text{P}_4\text{Mo}_6]$)为建筑单元构筑的新型多维延展型无机-有机杂化材料 $(\text{H}_2\text{bpy})_2[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Cd}(\text{HPO}_4)_6(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6(\text{MoO}_2)_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**1**)和 $(\text{H}_2\text{bpy})_3[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}(\text{HPO}_4)_6(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6(\text{MoO}_2)_{12}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**), 并通过元素分析、红外光谱、热重分析和 X 射线单晶衍射对其进行了表征。结果表明, 化合物 **1** 和 **2** 均属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。化合物 **1** 的阴离子 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Cd}(\text{HPO}_4)_6(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6(\text{MoO}_2)_{12}]^{2-}$ 是由二聚体 $\text{Cd}[\text{P}_4\text{Mo}_6]_2$ 通过 $\{\text{Cd}_3\}$ 簇依次连接形成的一维无机链状结构; 化合物 **2** 的阴离子 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}(\text{HPO}_4)_6(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6(\text{MoO}_2)_{12}]^{3-}$ 则是由二聚体 $\text{Mn}[\text{P}_4\text{Mo}_6]_2$ 通过 Mn^{2+} 离子连接形成的二维无机层状结构。这 2 种无机延展结构均同质子化的 bpy 通过氢键作用形成不同的三维超分子网络。同时还探讨了化合物 **2** 的电化学性质。

关键词: 多金属氧酸盐; 还原型钼磷酸盐; 延展结构; 超分子; 水热合成

中图分类号: O614.61⁺3; O613.62

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)03-0391-07

High-Dimensional Extended-Frameworks Based on Reduced Molybdenum Phosphates $[\text{P}_4\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_{28}(\text{OH})_3]^{9-}$

WANG Xiao-Lan^{1,2} LI Yang-Guang¹ MENG Jing-Xin¹ FU Hai¹ WANG En-Bo^{*1}

(¹Key laboratory of Polyoxometalate Science of Ministry of Education Faculty of Chemistry,

Institute of Polyoxometalate Chemistry, Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

(²Department of Chemistry, Baicheng Education Normal College, Baicheng, Jilin 137000)

Abstract: $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were separately introduced to the mixture of MoO_3 , H_3PO_4 and bpy . Two new reduced molybdenum phosphate $[\text{P}_4\text{Mo}_6\text{O}_{28}(\text{OH})_3]^{9-}$ ($[\text{P}_4\text{Mo}_6]$) extended inorganic-organic hybrid supramolecular networks $(\text{H}_2\text{bpy})_2[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Cd}(\text{HPO}_4)_6(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6(\text{MoO}_2)_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $(\text{H}_2\text{bpy})_3[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}(\text{HPO}_4)_6(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6(\text{MoO}_2)_{12}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**) have been synthesized under hydrothermal techniques. Here, compounds **1** and **2** have been characterized by elementary analyses, IR, TG, and single crystal X-ray diffraction. Compound **1** crystallized in the triclinic, space group $P\bar{1}$, $a=1.187\ 7(2)$ nm, $b=1.348\ 5(3)$ nm, $c=1.410\ 8(3)$ nm, $\alpha=106.87(3)^\circ$, $\beta=108.09(3)^\circ$, $\gamma=107.92(3)^\circ$, $V=1.848\ 3(6)$ nm³, $Z=1$; Compound **2** crystallized in the triclinic, space group $P\bar{1}$, $a=1.196\ 8(2)$ nm, $b=1.335\ 4(3)$ nm, $c=1.462\ 0(3)$ nm, $\alpha=77.58(3)^\circ$, $\beta=67.97(3)^\circ$, $\gamma=76.12(3)^\circ$, $V=2.082\ 2(7)$ nm³, $Z=1$. The polyanion of compound **1** $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Cd}(\text{HPO}_4)_6(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6(\text{MoO}_2)_{12}]^{2-}$ is composed of $\text{Cd}[\text{P}_4\text{Mo}_6]_2$ dimer and tri-nuclear $\{\text{Cd}_3\}$ linkers, which are connected together to form inorganic chains. The polyanion $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}(\text{HPO}_4)_6(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6(\text{MoO}_2)_{12}]^{3-}$ of compound **2** exhibits a 2D inorganic layer, consisting of $\text{Mn}[\text{P}_4\text{Mo}_6]_2$ units linked by the Mn^{2+} ions. These two kinds of inorganic extended structures are further linked with Hydrogen

收稿日期: 2009-05-13。收修改稿日期: 2009-12-25。

国家自然科学基金(No.20701005/20701006), 东北师大青年教师科学基金(No.20070302/20070312)资助。

*通讯联系人。E-mail: Wangenbo889@nenu.edu.cn, wangenbo@public.cc.jl.cn

第一作者: 王晓兰, 女, 47 岁, 副教授, 博士生; 研究方向: 多酸化学。

bonds of protonated bpy to construct different 3D supramolecular networks. Simultaneously, the electrochemical property of compound **2** has been explored. CCDC: 661669, **1**; 661670, **2**.

Key words: Polyoxometalates; Reduced molybdenum phosphates; Extended-frameworks; Supramolecular; Hydrothermal synthesis

多金属氧酸盐因其独特的结构和优异的催化活性、磁性、导电性、光致变色性以及抗病毒活性等,具有广阔的应用前景^[1-6]。以还原型的钼磷酸盐为建筑单元构筑高维超分子化合物是近年来人们一直关注的研究课题。在不同程度质子化的还原型钼磷酸盐中, $\{P_4Mo_6\}$ 是最常遇到的建筑单元。在这一领域的合成研究中,合适的桥连片段的引入是构筑延展网络的关键因素之一。迄今为止,人们利用有机配体、金属离子和金属有机片段等通过氢键、 π - π 堆积作用或配位共价键连接构筑了一系列基于 $\{P_4Mo_6\}$ 的超分子化合物^[7-19]。在本文中,我们向 $\{P_4Mo_6\}$ 体系中分别引入 $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 和 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, 得到 2 个基于 $\{P_4Mo_6\}$ 的延展型超分子化合物 $(H_2bpy)_2 [Cd(H_2O)]_3 [Cd(HPO_4)_6(PO_4)_2(OH)_6(MoO_2)_{12}] \cdot 5H_2O$ (**1**) 和 $(H_2bpy)_3 [Mn(H_2O)_2]_2 [Mn(HPO_4)_6(PO_4)_2(OH)_6(MoO_2)_{12}] \cdot 10H_2O$ (**2**)。化合物 **1** 是第一例由三核过渡金属簇 $\{Cd_3\}$ 为桥连单元通过共价键连接二聚体 $Cd[P_4Mo_6]_2$ 形成的一维无机链状结构。化合物 **2** 是由二聚体 $Mn [P_4Mo_6]_2$ 通过 Mn^{2+} 离子桥连形成的二维无机层。两个化合物均与质子化的 bpy 分子通过氢键作用,以无机-有机交替排列的方式形成三维超分子化合物。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

MoO_3 , $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, bpy, H_3PO_4 和 NaOH 均为市售分析纯。Perikin-Elmer 2400 元素分析仪 (C, H 和 N); Plasma-Spec(I) ICP 分析仪 (Mo、Cd 和 Mn); Alpha Centaur FT/IR 型红外光谱仪, KBr 压片, 波数范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$; 日本 Rigaku R-Axis RAPID IP X 射线衍射仪 (18 kW, Mo 靶, $\lambda = 0.071073 \text{ nm}$); Perikin-Elmer TGA7 型热重分析仪, 使用 N_2 保护, 加热速度 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.2 化合物的合成

将 MoO_3 (0.4 mmol), H_3PO_4 (0.3 mL), bpy (0.25 mmol) 和蒸馏水 (6 mL) 混合, 在室温下磁力搅拌 30 min, 加入 $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0.2 mmol), 用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节体系 pH 至 2.5 左右, 装入 15 mL 内衬聚四氟乙烯不锈钢的反应釜内, 加热到 180°C 反应 5 d。自然冷却至室温, 此时体系的 pH 接近 3.5。于釜底析出橘色块状晶体化合物 **1**, 用蒸馏水洗涤, 自然干燥, 产率为 28% (以钼计)。元素分析结果(% , 括号内为计算值): Mo 34.19 (34.25), Cd 13.29 (13.38), C 7.26 (7.15); H 1.39 (1.44); N 1.73 (1.67)。

把化合物 **1** 中的 $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 换成 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, 相同条件下可得到棕红色块状晶体化合物 **2**。产率为 31% (以钼计)。元素分析结果(% , 括号内为计算值): Mo 34.81 (34.88); Mn 4.92 (4.99); C 10.99 (10.92); H 2.41 (2.32); N 2.63 (2.55)。

1.3 X-射线单晶衍射

选取 $0.30 \text{ mm} \times 0.26 \text{ mm} \times 0.24 \text{ mm}$ 和 $0.32 \text{ mm} \times 0.26 \text{ mm} \times 0.24 \text{ mm}$ 的单晶粘合于玻璃丝上, 用 Rigaku R-Axis RAPID IP X 射线衍射仪在 $150(2) \text{ K}$ 下使用石墨单色器, Mo 靶辐射源。化合物 **1** 和 **2** 的单晶分别在 $3.06^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ 和 $2.99^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ 范围内, 以 ω - 2θ 扫描方式收集数据。使用 SHELX97 程序^[20-21]通过直接法和全矩阵最小二乘法解析和修正晶体结构。由理论加氢法确定了 C 和 N 原子上氢原子的坐标。化合物 **1** 中 H_2O 分子上的氢原子未能从较弱的残峰中确定, 仅能直接包括在最终的分子式中。化合物 **2** 中 $[HPO_4]$ 基团上的 H 原子通过理论加氢确定; 配位水分子和溶剂水分子上的 H 原子, 根据它们与周围环境 O 或 N 之间存在的氢键作用, 从残峰中确定。化合物 **1** 和 **2** 的晶体学简表见表 1, 选择性键长见表 2, 3 和表 4。

CCDC: 661669, **1**; 661670, **2**。

表 1 化合物 **1** 和 **2** 的晶体学参数

Table 1 Crystallographic data for **1** and **2**

Compound	1	2
Empirical formula	$C_{30}H_{48}Cd_4Mo_{12}N_4O_{73}P_8$	$C_{30}H_{76}Mn_3Mo_{12}N_6O_{76}P_8$
Formula weight	3 361.26	3 300.83

续表 1

T / K	150(2)	150(2)
λ / nm	0.071 073	0.071 073
Crystal system, space group	Triclinic, $P\bar{1}$	Triclinic, $P\bar{1}$
$a, b, c / nm$	1.187 7(2), 1.348 5(3), 1.410 8(3)	1.196 8(2), 1.335 4(3), 1.462 0(3)
$\alpha, \beta, \gamma / (^\circ)$	106.87(3), 108.09(3), 107.93(3)	77.58(3), 67.97(3), 76.12(3)
V / nm^3	1.848 3(6)	2.082 2(7)
$Z, D_c / (Mg \cdot m^{-3})$	1, 3.020	1, 2.632
Absorption coefficient / mm^{-1}	3.393	2.465
$F(000)$	1 596	1 605
Crystal size / mm	0.30×0.26×0.24	0.32×0.26×0.24
Limiting indices	$-14 \leq h \leq 13, -16 \leq k \leq 16, -16 \leq l \leq 16$	$-14 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 15, -17 \leq l \leq 17$
Reflections collected	13 831	16 016
Independent reflections (R_{int})	6 176 (0.067 1)	7 236 (0.023 6)
Data / restraints	6 176 / 520	7 236 / 661
Goodness-of-fit on F^2	1.069	0.998
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.078\ 0, wR_2 = 0.189\ 7$	$R_1 = 0.026\ 1, wR_2 = 0.065\ 8$
R indices (all data)	$R_1 = 0.090\ 5, wR_2 = 0.195\ 8$	$R_1 = 0.030\ 1, wR_2 = 0.067\ 7$

Note: $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^{1/2}]$.

表 2 化合物 1 的主要键长(nm)

Table 2 Selected bond lengths (nm) of compound 1*

Mo(1)-O(9)	0.166 8(11)	Mo(3)-O(16)	0.167 6(12)	Mo(5)-O(20)	0.167 0(11)
Mo(1)-O(28)	0.194 9(11)	Mo(3)-O(29)	0.193 3(11)	Mo(5)-O(30)	0.193 8(11)
Mo(1)-O(5)	0.196 3(11)	Mo(3)-O(27) ⁱ	0.196 0(11)	Mo(5)-O(4)	0.196 3(10)
Mo(1)-O(24)	0.207 8(12)	Mo(3)-O(17)	0.205 0(11)	Mo(5)-O(12)	0.203 8(10)
Mo(1)-O(26)	0.213 5(11)	Mo(3)-O(31)	0.215 5(10)	Mo(5)-O(23)	0.210 5(11)
Mo(1)-O(21)	0.223 0(10)	Mo(3)-O(18)	0.227 0(10)	Mo(5)-O(19)	0.232 4(11)
Mo(1)-Mo(2)	0.260 5(2)	Mo(3)-Mo(4)	0.259 6(2)	Mo(5)-Mo(6)	0.260 08(19)
Mo(2)-O(11)	0.167 3(10)	Mo(4)-O(22)	0.167 2(11)	Mo(6)-O(15)	0.168 6(13)
Mo(2)-O(28)	0.190 6(10)	Mo(4)-O(29)	0.193 9(11)	Mo(6)-O(30)	0.193 0(10)
Mo(2)-O(5)	0.196 5(10)	Mo(4)-O(27) ⁱ	0.195 1(10)	Mo(6)-O(4)	0.196 6(10)
Mo(2)-O(1)	0.207 6(11)	Mo(4)-O(25)	0.201 7(11)	Mo(6)-O(7)	0.203 0(13)
Mo(2)-O(31)	0.210 3(10)	Mo(4)-O(23) ⁱ	0.211 4(11)	Mo(6)-O(26) ⁱ	0.213 0(10)
Mo(2)-O(18)	0.231 6(10)	Mo(4)-O(19) ⁱ	0.233 2(10)	Mo(6)-O(21) ⁱ	0.228 7(11)
O(27)-Mo(3) ⁱ	0.196 0(11)	O(19)-Mo(4) ⁱ	0.233 2(10)	O(21)-Mo(6) ⁱ	0.228 7(11)
O(27)-Mo(4) ⁱ	0.195 1(9)	O(23)-Mo(4) ⁱ	0.211 4(11)	O(26)-Mo(6) ⁱ	0.213 0(10)
Cd(1)-O(4) ⁱ	0.224 1(10)	Cd(2)-Cd(2) ⁱⁱ	0.025(4)	Cd(3)-O(3)	0.225 6(12)
Cd(1)-O(4)	0.224 1(10)	Cd(2)-O(1W)	0.216(2)	Cd(3)-O(8) ⁱⁱ	0.229 4(12)
Cd(1)-O(27)	0.229 2(10)	Cd(2)-O(10)	0.220(3)	Cd(3)-O(3W)	0.230 3(15)
Cd(1)-O(27) ⁱ	0.229 2(10)	Cd(2)-O(10) ⁱⁱ	0.230(3)	Cd(3)-O(2W)	0.233 0(15)
Cd(1)-O(5)	0.230 0(11)	Cd(2)-O(8)	0.234(3)	Cd(3)-O(10)	0.245 0(11)
Cd(1)-O(5) ⁱ	0.230 0(11)	Cd(2)-O(1W) ⁱⁱ	0.237(2)	Cd(3)-O(28)	0.259 5(10)
O(1W)-Cd(2) ⁱⁱ	0.237(2)	Cd(2)-O(8) ⁱⁱ	0.238(3)	O(8)-Cd(3) ⁱⁱ	0.229 4(12)
O(8)-Cd(2) ⁱⁱ	0.238(3)	O(10)-Cd(2) ⁱⁱ	0.230(3)	P(4)-O(3)	0.150 4(12)
P(1)-O(10)	0.151 0(12)	P(2)-O(24)	0.153 0(12)	P(4)-O(1)	0.150 8(11)
P(1)-O(18)	0.152 5(11)	P(2)-O(2)	0.158 3(13)	P(4)-O(17)	0.153 9(12)

续表 2

P(1)-O(19) ⁱ	0.152 9(10)	P(3)-O(8)	0.151 6(12)	P(4)-O(14)	0.158 4(12)
P(1)-O(21)	0.153 9(10)	P(3)-O(6)	0.153 1(11)	O(7)-P(2) ⁱ	0.152 7(14)
P(2)-O(13)	0.151 4(12)	P(3)-O(25)	0.153 3(13)	O(12)-P(3) ⁱ	0.157 4(11)
P(2)-O(7) ⁱ	0.152 7(14)	P(3)-O(12) ⁱ	0.157 4(11)	O(19)-P(1) ⁱ	0.152 9(10)

ⁱSymmetry transformations used to generate equivalent atoms: ⁱ $-x+1, -y, -z+1$; ⁱⁱ $-x+1, -y, -z+2$.

表 3 化合物 2 的主要键长(nm)

Table 3 Selected bond lengths (nm) of compound 2*

Mo(1)-O(21)	0.167 6(3)	Mo(3)-O(5)	0.168 1(3)	Mo(5)-O(11)	0.167 9(3)
Mo(1)-O(27)	0.193 5(3)	Mo(3)-O(6)	0.193 3(3)	Mo(5)-O(27)	0.194 0(3)
Mo(1)-O(7)	0.197 1(3)	Mo(3)-O(29)	0.197 4(3)	Mo(5)-O(7)	0.197 4(3)
Mo(1)-O(24)	0.205 7(3)	Mo(3)-O(26)	0.203 8(3)	Mo(5)-O(23)	0.206 3(3)
Mo(1)-O(28)	0.209 5(3)	Mo(3)-O(17)	0.211 6(3)	Mo(5)-O(22)	0.212 5(3)
Mo(1)-O(3)	0.230 5(3)	Mo(3)-O(16)	0.227 9(3)	Mo(5)-O(8)	0.225 4(3)
Mo(1)-Mo(5)	0.260 18(7)	Mo(4)-O(9)	0.168 3(3)	Mo(6)-O(19)	0.168 4(3)
Mo(2)-O(13)	0.167 5(3)	Mo(4)-O(31)	0.193 8(3)	Mo(6)-O(31)	0.193 2(3)
Mo(2)-O(6)	0.193 4(3)	Mo(4)-O(30)	0.196 9(3)	Mo(6)-O(30)	0.198 1(3)
Mo(2)-O(29)	0.198 1(3)	Mo(4)-O(25)	0.206 2(3)	Mo(6)-O(14)	0.206 4(3)
Mo(2)-O(20)	0.206 2(3)	Mo(4)-O(22)	0.210 1(3)	Mo(6)-O(17)	0.212 8(3)
Mo(2)-O(28)	0.209 1(3)	Mo(4)-O(8)	0.227 7(3)	Mo(6)-O(16)	0.222 0(3)
Mo(2)-O(3)	0.233 3(3)	Mo(4)-Mo(6)	0.259 16(10)	Mn(2)-O(1)	0.211 3(3)
Mo(2)-Mo(3)	0.259 29(7)	Mn(1)-O(7) ⁱ	0.219 5(3)	Mn(2)-O(2W)	0.215 3(3)
Mn(1)-O(7)	0.219 5(3)	Mn(1)-O(29)	0.221 0(3)	Mn(2)-O(10)	0.216 9(3)
Mn(1)-O(30)	0.219 6(3)	Mn(1)-O(29) ⁱ	0.221 0(3)	Mn(2)-O(12)	0.217 9(3)
Mn(1)-O(30) ⁱ	0.219 6(3)	Mn(2)-O(15)	0.217 7(3)	Mn(2)-O(1W)	0.237 4(4)
P(1)-O(15)	0.149 7(3)	P(2)-O(4)	0.157 4(3)	P(4)-O(1) ⁱⁱⁱ	0.149 3(3)
P(1)-O(3)	0.154 2(3)	P(2)-O(24)	0.154 7(3)	P(4)-O(26)	0.153 6(3)
P(1)-O(8)	0.155 1(3)	P(3)-O(23)	0.152 2(3)	P(4)-O(14)	0.154 9(3)
P(1)-O(16)	0.155 1(3)	P(3)-O(25)	0.154 5(3)	P(4)-O(2)	0.156 8(3)
P(2)-O(10) ⁱⁱ	0.1490(3)	P(3)-O(18)	0.157 6(3)	O(1)-P(4) ⁱⁱⁱ	0.149 3(3)
P(2)-O(20)	0.153 5(3)	P(3)-O(12)	0.150 3(3)		

*Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ⁱ $-x, -y+1, -z+1$; ⁱⁱ $-x+1, -y+1, -z$; ⁱⁱⁱ $-x, -y+1, -z$.

表 4 化合物 2 的氢键键长(nm)和键角(°)

Hydrogen bonds lengths (nm) and bonds angles of compound 2* (with esds except fixed and riding H)

D-H	H...A	D...A	$\angle$ D-H...A(°)	D-H...A
0.088	0.220	0.287 7(6)	13.36	N1-H1A...O19 ⁱ
0.088	0.262	0.314 8(6)	11.98	N1-H1A...O9 ⁱ
0.088	0.198	0.282 8(5)	16.26	N2-H2A...O12 ⁱⁱ
0.088	0.262	0.325 2(5)	12.92	N2-H2A...O18 ⁱⁱ
0.088	0.208	0.277 6(5)	13.48	N3-H3A...O25
0.088	0.211	0.286 6(5)	14.41	N3-H3A...O31
0.084	0.196	0.275 0(4)	15.73	O2-H2C...O15
0.084	0.230	0.292 9(4)	13.17	O2-H2C...O16
0.084 8(10)	0.193(2)	0.272 6(4)	15.7(5)	O1W-H1AW...O24 ⁱⁱⁱ
0.085 0(10)	0.253(5)	0.292 9(5)	11.0(4)	O1W-H1BW...O1

续表 4

0.085 1(10)	0.926(16)	0.276 7(6)	16.9(5)	O2W-H2AW...OW5
0.084 9(10)	0.190 0(12)	0.274 8(5)	17.6(6)	O2W-H2BW...O27
0.085 3(10)	0.219(4)	0.293 4(8)	14.6(7)	OW1-H1CW...O11
0.085 5(10)	0.200(4)	0.282 4(9)	16.1(10)	OW1-H1DW...OW4 ^{iv}
0.085 0(10)	0.251(6)	0.313 2(7)	13.1(7)	OW2 _a -H2CW _a ...O21
0.084 8(10)	0.225(4)	0.300 2(5)	14.7(7)	OW3-H3AW...O22 ^v
0.085 0(10)	0.191 3(17)	0.275 7(7)	17.2(8)	OW3-H3BW...OW4 ^v
0.085 1(10)	0.180 4(19)	0.264 2(6)	16.8(7)	OW4-H4AW...O18
0.084 6(10)	0.218(5)	0.283 0(6)	13.4(6)	OW4-H4BW...O4 ^{vi}
0.084 6(10)	0.226(3)	0.300 2(5)	14.7(5)	OW5-H5BW...O6 ⁱⁱⁱ
0.084 6(10)	0.235(4)	0.305 1(5)	14.0(5)	OW5-H5BW...O20 ⁱⁱⁱ

^{*}Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ⁱ $x+1, y, z$; ⁱⁱ $-x+1, -y, -z$; ⁱⁱⁱ $-x+1, -y+1, -z$;

^{iv} $-x+1, -y, -z+1$; ^v $-x, -y, -z+1$; ^{vi} $x, y-1, z$.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

单晶结构解析结果表明, 化合物 **1** 和 **2** 的基本结构单元都是 $\{P_4Mo_6\}$ 簇。 $\{P_4Mo_6\}$ 是一种经典的金属氧簇(图 1), 由 6 个 $[MoO_6]$ 八面体和 4 个 $[PO_4]$ 四面体组成。

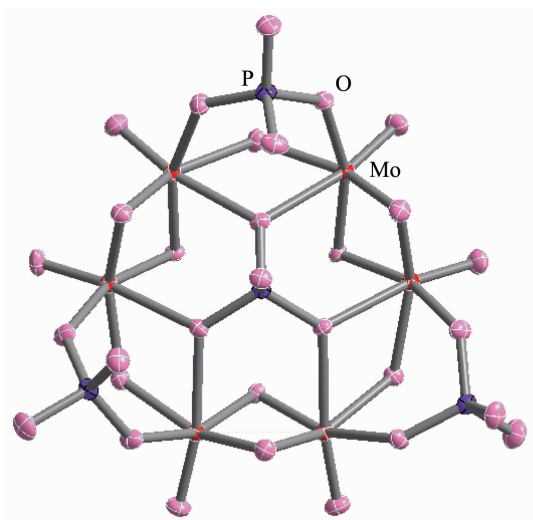


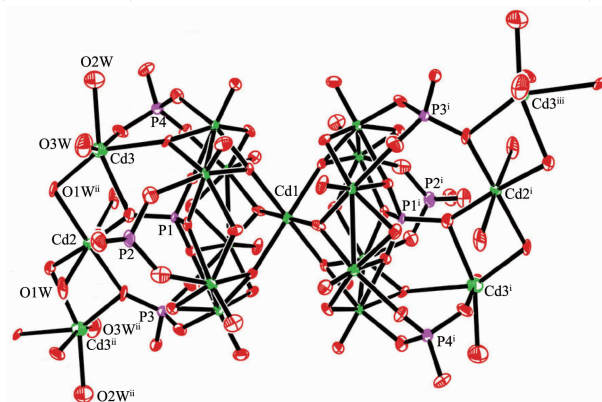
图 1 基本建筑块 $[P_4Mo_6]$ 的球棍图

Fig.1 Ball-stick representation of the basic building block $[P_4Mo_6]$

在 $[MoO_6]$ 八面体中, Mo-O 键长分别在 0.1668(11)~0.233 2(10) nm 和 0.167 6(3)~0.233 3(3)nm 范围内。其中键合 Mo-Mo 键(平均键长分别约为: 0.260 1(59) nm 和 0.259 6(49) nm)和非键合的 Mo-Mo 作用(平均值分别约为: 0.356 4(46) nm 和 0.351 6(24) nm)交替存在。在 $[PO_4]$ 八面体中, 中心的 PO_4 单元提供 3 个 O 原子与键合的 Mo 原子桥连成键, 其余的 3 个

PO_4 单元各提供 2 个 O 原子与非键合的 Mo 原子桥连成键。P-O 键长范围分别为 0.1504(12)~0.1574(11) nm 和 0.149 0(3)~0.157 6(3) nm。O-P-O 键角范围分别为 104.1(7)~113.4(6) $^\circ$ 和 104.14(18)~115.40(18) $^\circ$ 。八面体配位的 Cd^{2+} 和 Mn^{2+} 离子分别通过 3 对 μ_3 -O 桥连 2 个 $\{P_4Mo_6\}$ 单元形成二聚体 $M[P_4Mo_6]_2$ ($M=Cd$ 和 Mn)。价键计算^[2]结果表明, 化合物 **1** 和 **2** 中所有钼原子均为还原氧化态+5 价, Cd 和 Mn 原子均为+2 价。价键计算同时表明 $[PO_4]$ 单元上的一些氧原子是质子化的, 所以该钼六聚体记为 $[Mo_6O_{15}(HPO_4)_3(H_2PO_4)]^{7-}$ (简称 $[P_4Mo_6]$)。

化合物 **1** 是由 $Cd[P_4Mo_6]_2$ 二聚体通过三核 $\{Cd\}_3$ 簇形成的一维链。其基本结构单元中含有 3 个晶体学独立的 Cd 原子(图 2)。Cd(1)通过 3 对 μ_3 -O 原子(O4,O5,O27)桥连 2 个 $\{P_4Mo_6\}$ 单元形成二聚体 $\{Cd(1)$



Symmetry codes: ⁱ $1-x, -y, 1-z$; ⁱⁱ $1-x, -y, 2-z$; ⁱⁱⁱ $x, y, -1+z$

图 2 化合物 **1** 的基本单元(bpy 分子被省略)

Fig.2 ORTEP drawing of the basic unit in **1** with thermal ellipsoids at 50% probability, bpy molecules are omitted for clarity

[P₄Mo₆]₂。3 对 Cd-O 键长分别为 0.224 1(10) nm, 0.229 2(10) nm 和 0.230 0(11) nm, Cd(2) 分别与 2 个 H₂O 分子 (O1W, O1Wⁱ) 中的 O 原子、相邻 {Cd(1)[P₄Mo₆]₂} 二聚物中的 4 个 O 原子 (O8, O8ⁱ, O10, O10ⁱ) 配位形成 CdO₆ 八面体; Cd(3) 分别与 2 个 H₂O 分子 (O2W, O3W) 中的 O 原子、PO₄ 单元中 3 个 O 原子 (O3, O6, O10) 和一个 μ₂-OH 中 O 原子 (O28) 结合形成八面体。有趣的是 3 个 Cd 原子 (Cd3, Cd2, Cd3ⁱⁱ) 通过共边和共角形成了 1 个中心对称的三核 {Cd₃} 簇, 二聚体 Cd[P₄Mo₆]₂ 和三核 {Cd₃} 簇依次连接形成一维链 (图 3)。

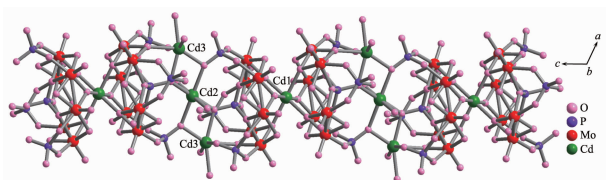


图 3 化合物 1 的一维链

Fig.3 Ball-and-stick representation of the infinite 1D chain of **1**

这是第一例由三核过渡金属簇 {Cd₃} 为桥连单元通过配位共价键连接二聚体 Cd[P₄Mo₆]₂ 建筑块形成的一维无机链状结构。在 *ac* 平面上, 2 个邻近且相互平行的一维链之间进一步通过弱作用形成二维无机层; 此外, 沿着 *a* 轴方向看, 2 个邻近的二维层与质子化的 bpy 亦通过氢键 N-H...O (0.280 5(14)~0.289 1(76) nm) 作用形成三维超分子化合物 (见图 4)。

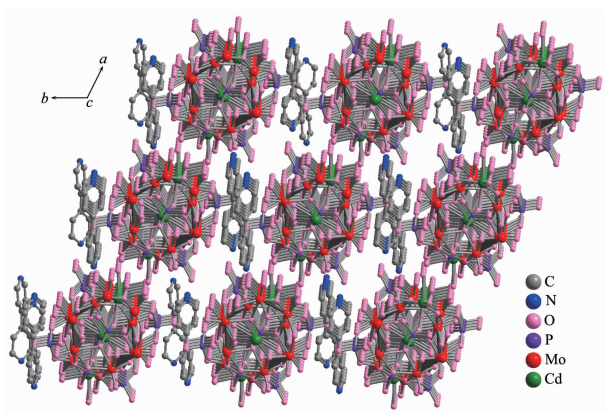
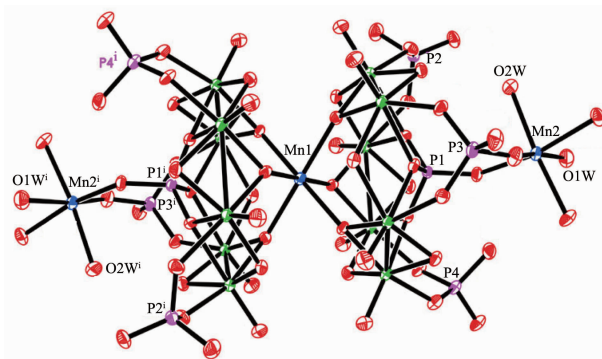


图 4 化合物 1 的三维超分子框架结构

Fig.4 Ball-and-stick representation of the 3D supramolecular framework of **1**

化合物 **2** 是由二聚物 Mn[P₄Mo₆]₂ 通过 MnO₆ 八面体形成的二维无机层。其基本结构单元中含有 2 个晶体学独立的 Mn 原子 (图 5)。Mn(1) 通过 3 对 μ₃-

O 原子 (O7, O29, O30) 桥连 2 个 {P₄Mo₆} 单元形成二聚物 {Mn(1)[P₄Mo₆]₂}, 3 对 Mn-O 键键长分别为 0.219 5(3) nm、0.219 6(3) nm 和 0.221 0(3) nm; Mn(2) 采取八面



Symmetry codes: ⁱ x, 1-y, 1-z

图 5 化合物 2 的不对称基本单元 (bpy 分子被省略)

Fig.5 ORTEP drawing of the asymmetric unit in **2** with thermal ellipsoids at 50% probability, bpy molecules are omitted for clarity

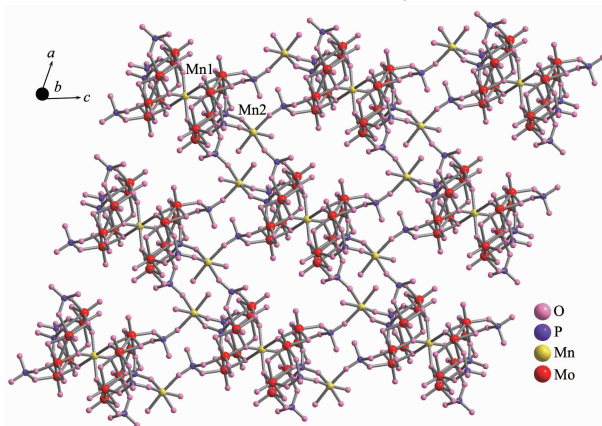


图 6 化合物 2 的二维层结构 (显示 Mn 的两种配位环境)

Fig.6 Ball-and-stick representation of 2D layer of **2**, showing two types of coordination environment of manganese centers

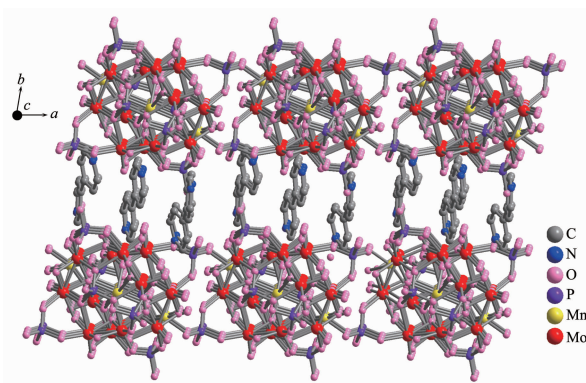


图 7 化合物 2 的三维超分子框架结构

Fig.7 Ball-and-stick representation of the 3D supramolecular framework of **2**

体配位方式与来自3个不同 $\{P_4Mo_6\}$ 簇中的4个O原子(O1, O10, O12, O15)、2个 H_2O 分子(O1W, O2W)中的2个O原子结合。二聚物 $\{Mn(1)[P_4Mo_6]_2\}$ 与 $\{Mn(2)O_6\}$ 八面体形成二维无机层(图6), 2个邻近的二维无机层与质子化的bpy分子通过氢键 $N-H \cdots O$ (0.277 6(28)~0.286 6(39) nm)作用, 以无机-有机交替排列的方式形成类水滑石结构的层板型三维超分子化合物(图7)。

2.2 红外光谱

化合物1和2的IR光谱在 $3\,326\text{ cm}^{-1}$ (1)和 $3\,259\text{ cm}^{-1}$ (2) 指认的是结晶水和配位水分子, 在 $1\,423, 1\,494, 1\,616\text{ cm}^{-1}$ (1)和 $1\,413, 1\,492, 1\,604\text{ cm}^{-1}$ (2)指认的是bpy分子, $1\,060\text{ cm}^{-1}$ (1)和 $1\,072\text{ cm}^{-1}$ (2)归属 $\nu(P-O)$ 振动, 而 $974, 812, 748\text{ cm}^{-1}$ (1)和 $972, 816, 752\text{ cm}^{-1}$ (2)分别归属 $\nu(Mo=O)$ 和 $\nu(Mo-O-Mo)$ 振动。

2.3 热重分析

化合物1的热重曲线显示第一步在 $43.97\sim 143.22\text{ }^\circ\text{C}$ 失重4.26%, 归属于结晶水和配位水的失去(理论值: 4.28%)。第二步在 $143.22\sim 520.94\text{ }^\circ\text{C}$ 失重9.20%, 归属于bpy分子(理论值: 9.29%)。失重总和为13.46% (理论值: 13.57%)。

化合物2的热重曲线显示第一步在 $76.01\sim 162.53\text{ }^\circ\text{C}$ 失重7.61%(理论值: 7.63%), 归属于结晶水和配位水的失去。第二步在 $162.53\sim 634.59\text{ }^\circ\text{C}$ 失重14.13%, 属于bpy分子(理论值: 14.19%), 失重总和为21.74% (理论值: 21.82%)。

2.4 电化学性质

用化合物1和2制备碳糊电极1-CPE和2-CPE。通过对化合物1和2的电化学行为测定, 并与其他文献比较^[23], 在给定的条件下, 化合物1和2的循环伏安曲线出现二对氧化还原峰。化合物2在 $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安图显示在电势 $0.50\sim 0\text{ V}$ 之间, 有2对可逆的氧化还原峰, 根据半波电势的计算公式 $E_{1/2}=(E_{cp}+E_{ap})/2$ 计算可知, 这2对可逆氧化还原峰的 $E_{1/2}$ 分别是 0.32 V 和 0.23 V , 每对氧化还原峰均对应于 Mo^{5+} 的二电子和四电子的氧化还原过程。

参考文献:

[1] WANG En-Bo(王恩波), HU Chang-Wen(胡长文), XU Lin(许林). *A Concise of Polyoxometalates*(多酸化学导论).

Beijing: Chemical Industry Press, 1998.

- [2] ZHAO Zhi-Feng(赵志凤), ZHOU Bai-Bin(周百斌), SU Zhan-Hua(苏占华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(5):900-905
- [3] YE Yan-Zhu(叶燕珠), LIN Shen(林深), CHEN Xin-Qin(陈心琴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(2):310-313
- [4] WANG Jing-Ping(王敬平), WU Qiang(吴强), NIU Jing-Yang(牛景杨). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**, **18**(9):957-960
- [5] SU Chang(苏畅), XU Ji-Qing(徐吉庆), ZENG Qing-Xin(曾庆新), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2003**, **24**(7):1166-1168
- [6] YANG Xiao-Gang(杨小刚), LIU Zhi(刘志), YU Qing(于青), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue xuebao)*, **2008**, **29**(1):33-36
- [7] LUAN Guo-You(栾国有), WANG Ming-Hui(王明辉), WANG En-Bo(王恩波). *J. Northeast Normal Univ. (Dongbei Shifan Daxue Xuebao)*, **2009**, **41**(2):100-112
- [8] Mundi L A, Haushalter R C. *Inorg. Chem.*, **1992**, **31**:3050-3053
- [9] Zhang X, Xu J Q, Yu J H, et al. *J. Solid. State. Chem.*, **2007**, **180**:1949-1956
- [10] Yuan M, Wang E B, Lu Y, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, **5**:505-508
- [11] Yuan M, Wang E B, Lu Y, et al. *J. Solid State Chem.*, **2003**, **170**:192-197
- [12] Xu L, Sun Y Q, Wang E B, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **1998**, **1**:382-385
- [13] Xu L, Sun Y Q, Wang E B, et al. *J. Solid State Chem.*, **1999**, **146**:533-539
- [14] Ma Y, Li Y G, Wang E B, et al. *Inorg. Chem. Acta*, **2007**, **360**:421-430
- [15] Meng F X, Chen Y G, Liu H B, et al. *J. Mol. Struct.*, **2007**, **837**:224-230
- [16] Sun Y H, Cui X B, Xu J Q, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**, **177**:1811-1816
- [17] Guo H X, Liu S X. *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, **7**:1217-1220
- [18] Zhou Y S, Zhang L J, You XZ, et al. *Solid State Chem.*, **2001**, **159**:209-214
- [19] Wang X L, Guo Y Q, Wang E B, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**:4135-4140
- [20] Sheldrick G M. *SHELX 97, Program for Crystal Structures Refinement*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [21] Sheldrick G M. *SHELX 97, Program for Crystal Structures Solution*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [22] Brown I D, Altermatt D. *Acta Crystallogr.*, **1985**, **B41**:244-247
- [23] Duan L Y, Liu F C, Wang X L, et al. *J. Mol. Struct.*, **2004**, **705**(1-3):15-20