

两个由铜离子与 Waugh-型阴离子构筑的 化合物的合成、晶体结构及表征

刘雪梅* 南叶飞 吴 亚 薛 丹
(西安石油大学化学化工学院, 西安 710065)

摘要: 以 $(\text{NH}_4)_6[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为前体原料, 与 CuCl_2 及吡啶反应得到了 2 个 Waugh 型钼酸盐 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3\text{MnMo}_9\text{O}_{32} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**) 和 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{MnMo}_9\text{O}_{32} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**), 并用元素分析、X-射线单晶衍射、红外光谱、固体紫外可见光谱、近红外光谱和热重分析对其进行了表征, 并研究了化合物 **1** 的磁性性质。晶体结构表明, 化合物 **1** 属于三方晶系, 空间群为 $R\bar{3}2$; 化合物 **2** 属于单斜晶系, 空间群为 $C2/c$ 。化合物 **1** 中 Cu^{2+} 与 $[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ 连接形成了三维二重穿插的 α -Po 拓扑结构。化合物 **2** 中单核铜“ $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4$ ”和双核铜建筑块“ $[\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ”作为桥连接阴离子 $[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ 形成了三维网络结构。其中化合物 **2** 是首例有机配体参与过渡金属离子配位的 Waugh 型化合物。

关键词: Waugh 结构; 合成; 晶体结构; 近红外光谱; 磁性

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)09-2006-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.278

Synthesis, Crystal Structure and Properties of Two Compounds Connected by Waugh-Type Polyoxoanion and Copper Ion

LIU Xue-Mei* NAN Ye-Fei WU Ya XUE Dan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: Two Waugh molybdates based on $[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3\text{MnMo}_9\text{O}_{32} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{MnMo}_9\text{O}_{32} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**) have been isolated by reacting of $(\text{NH}_4)_6\text{MnMo}_9\text{O}_{32} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CuCl_2 and pyridine in aqueous solution, and characterized by elemental analysis, single-crystal X-ray diffraction, IR, NIR and TG. The magnetic properties of compound **1** have also been studied. Crystal structural analyses indicate that the compound **1** crystallizes in the triclinic crystal system and space group $R\bar{3}2$, and compound **2** crystallizes in the monoclinic crystal system and space group $C2/c$. In compound **1**, the polyoxoanions $[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ are linked by Cu^{2+} ions to form a 3D framework with α -Po topology. In compound **2**, the polyoxoanions $[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ are linked by the “ $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4$ ” and “ $[\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ” groups to form a 3D network. It is noteworthy that compound **2** is the first example of Waugh-type compound, in which organic ligands coordinate to transition metal ions. CCDC: 999721, **1**; 999720, **2**.

Key words: Waugh structure; synthesis; crystal structure; NIR; magnetic property

Waugh 型结构的化合物是杂多酸盐中非常重要的一类化合物, 也是杂多酸盐的五大基本结构之一。 $[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ 是一种典型的手性杂多阴离子, 结

构呈 D_3 对称性, 具有左手和右手两种构型^[1-2]。这类化合物对有机酯化反应^[3-4]、环己醇脱水得到环己烯的反应^[5]、催化氧化苯酚制备二元酚的反应^[6]及对有

收稿日期: 2013-07-15。收修改稿日期: 2014-04-13。

陕西省教育厅专项基金(No.2010JK782, 12JK1012)和西安石油大学博士科研启动基金(No.2014BS30)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lxm2503@163.com; 会员登记号: 01M120424338。

机染料的降解都具有良好的催化活性^[2],这些性质吸引了广大化学学者的关注,然而对这类化合物的研究还比较少,迄今为止仅有 20 余例化合物报道。目前,以 Na^+ 、 K^+ 与 $[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ 连接形成的 Waugh 型化合物的合成和催化性质研究较多,如 $\text{K}_3\text{Na}_3[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]^{[7]}$ 、 $(\text{NH}_4)_4\text{Na}_2[\text{L-MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[8]}$ 、 $\text{Na}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_4[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[9]}$ 和 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_3\text{Na}_3[\text{L-MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot \text{H}_2\text{O}^{[8]}$ 等。2006 年,福建师范大学课题组以 $\text{H}_{12}[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}(\text{KO})_6]^{[3]}$ 为催化剂,对环己醇脱水得到环己烯的反应进行了催化性能研究,结果表明环己醇的转化率可达 69.6%,环己烯选择性达 96.0%,该课题组还研究了 $\text{K}_{0.5}(\text{NH}_4)_{5.5}[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催化氧化苯酚制备二元酚的催化活性^[6],研究表明苯酚的转化率可以达到 45.04%,对苯二酚的选择性达到 85.79%。

近年来,东北师大的王恩波课题组对过渡金属离子与 $[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ 构筑的 Waugh 型化合物的研究取得了较大的进展。2007 年,王恩波课题组以手性的 Waugh 型阴离子 $[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ 为建筑块,合成了两个通过 Zn 离子的桥连作用形成手性的 (D)-L-(Zn(H_2O)₃)₃ $[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]^{[10]}$,并首次在溶液中拆分成功。该课题组还先后成功合成了 Mn^{2+} 和 Ni^{2+} 构筑的手性化合物 (D)-L- $\text{NH}_4\text{Mn}_{2.5}[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}^{[11]}$ 、(D)-L- $\text{Mn}_3[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}^{[9]}$ 和 L- $\text{Ni}_3[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 11.5\text{H}_2\text{O}^{[12]}$ 。2011 年报道了 2 个无机微孔化合物 $\text{Co}_3[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}_3[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}^{[3]}$,通过对罗丹明 B 的光催化降解研究表明这 2 个化合物均具有良好的光催化活性。然而迄今为止,有机配体与过渡金属配位的 Waugh 型化合物尚未见文献报道。

本文采用常规的水溶液合成法,以典型的手性杂多阴离子 $[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ 为基本构筑单元,通过与 CuCl_2 及吡啶反应得到化合物 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3\text{MnMo}_9\text{O}_{32} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) 和 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{MnMo}_9\text{O}_{32} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**2**),对其进行了元素分析、红外光谱、固体紫外可见近红外光谱、热重和单晶结构表征,并对化合物 **1** 进行了磁性质研究。

1 实验部分

1.1 试剂

主要试剂:钼酸铵(AR),天津市科密欧化学试剂有限公司;氯化铜(AR),天津市登峰化学试剂厂;吡啶(AR),国药集团化学试剂有限公司。实验中所用的 $(\text{NH}_4)_6[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 根据文献^[6]合成。所有试

剂,反应前未经过进一步提纯。

1.2 仪器

Smart Apex II CCD X-射线面探衍射仪(德国 Bruker 公司);TENSOR 27 红外光谱仪(德国 Bruker 公司);VarioEL III 型元素分析仪(德国艾乐曼公司);IRIS Advantage 全谱直读等离子体发射光谱仪(美国 Thermo Scientific 公司);U-3310 紫外可见分光光度计(日本日立公司);Lambd 950 紫外可见近红外光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司);Q50 型热重分析仪(美国 TA 公司),升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,温度范围为 $20 \sim 800^\circ\text{C}$;MPMS-XL-7 型超导磁量子干涉仪(美国 Quantum Design 公司),测试的温度范围为 $1.8 \sim 300\text{K}$ 。

1.3 合成

1.3.1 化合物 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3\text{MnMo}_9\text{O}_{32} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**) 的合成

将 0.34 g (0.20 mmol) 的 $(\text{NH}_4)_6[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 加热溶解在 25 mL 水中,搅拌下滴加 0.34 g (2.0 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液,室温下反应 1 h,过滤,滤液放置 3~4 d 析出黄棕色块状晶体,抽滤收集产品。产率为 82%(按钼计算)。元素分析理论值(%):Cu,9.79;Mn,2.83;Mo,44.41;H:1.85;实测值(%):Cu,9.64;Mn,2.68;Mo,44.57;H:1.76。

1.3.2 化合物 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{MnMo}_9\text{O}_{32} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**) 的合成

将 0.34 g (0.20 mmol) 的 $(\text{NH}_4)_6[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 加热溶解在 25 mL 水中,搅拌下依次滴加 0.34 g (2.0 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 0.079 g (1.0 mmol) 吡啶的水溶液,然后用 $2.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 稀盐酸调节 pH 到 5.0~5.5, $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 加热反应 30 min,反应液冷却到室温,过滤,滤液放置数天析出黑棕色块状晶体,抽滤收集产品。产率为 68%(按钼计算)。元素分析理论值(%):Cu,8.87;Mn,2.56;Mo,40.21;C,8.38;N,1.95;H,1.82;实测值(%):Cu,9.01;Mn,2.43;Mo,40.38;C,8.57;N,1.84;H,2.94。

1.4 晶体结构测定

$296(2)\text{K}$ 温度下,在德国 Bruker 公司 Smart Apex II CCD X-射线面探衍射仪上,采用石墨单色化 $\text{Mo K}\alpha(0.071\ 073\text{ nm})$ 辐射为光源对化合物 **1** 和 **2** 进行了单晶结构测定。化合物 **1**,在 $2.13^\circ \leq \theta \leq 28.53^\circ$ 范围内,共收集 5 448 个衍射点,其中独立衍射点 1 442 个($R_{\text{int}}=0.037\ 1$),强点 1 423 个($I>2\sigma$)用于结构解析。化合物 **2**,在 $1.91^\circ \leq \theta \leq 25.05^\circ$ 范围内,共收集 11 711 个衍射点,其中独立衍射点 4 240 个

($R_{\text{int}}=0.023$ 4), 强点 3 901 个($I>2\sigma$)用于结构解析。化合物的初结构由直接法解出, 其余非氢原子坐标是在以后数轮差值 Fourier 合成中陆续确定的, 对全部非氢原子坐标及各向异性参数用全矩阵最小二

乘法 F^2 修正, 所有氢原子由理论加氢得到。所有计算均用 SHELX-97 晶体结构分析软件包完成^[13], 化合物的结构图均由 Diamond 3.0 程序画出。主要晶体学数据列于表 1, 表 2 给出了化合物 **1** 和 **2** 的部

表 1 化合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据表Table 1 Crystal Data of Compounds **1** and **2**

Compound	1	2
Empirical formula	$\text{H}_{36}\text{Cu}_3\text{MnMo}_9\text{O}_{50}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{Cu}_3\text{MnMo}_9\text{O}_{44}$
Formula weight	1 945.3	2 148.53
Temperature / K	296(2)	296(2)
Crystal system	Trigonal	Monoclinic
Space group	$R\bar{3}2$	$C2/c$
a / nm	1.482 9(10)	1.688 3(2)
b / nm	1.482 9(10)	1.466 6(18)
c / nm	1.428 4(15)	2.103 3(3)
β / ($^\circ$)	90.00	113.07(10)
V / nm ³	2.720 1(4)	4.791 1(10)
Z	3	4
D_c / (g·cm ⁻³)	3.563	2.777
$F(000)$	2 778	3 820
θ range / ($^\circ$)	2.13~28.53	1.91~25.05
Reflections collected	5 448	11 711
Independent reflections ($I>2\sigma(I)$)	1 442 (1 423)	4 240 (3 901)
GOF on F^2	1.093	1.060
R_1, wR_2^a ($I>2\sigma(I)$)	$R_1=0.030$ 6, $wR_2=0.082$ 9	$R_1=0.029$ 9, $wR_2=0.072$ 9
R_1, wR_2^a (all data)	$R_1=0.031$ 2, $wR_2=0.083$ 4	$R_1=0.033$ 1, $wR_2=0.074$ 4

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

表 2 化合物 **1** 和 **2** 的部分键长和键角Table 2 Selected bond distances (nm) and bond angles ($^\circ$) of compounds **1** and **2**

Complex 1					
Cu(1)-O(2)	0.224 0(5)	Mo(2)-O(1E)	0.220 6(5)	Mo(1)-O(1)	0.223 8(4)
Cu(1)-O(7)	0.196 9(10)	Mo(2)-O(2)	0.172 1(5)	Mo(1)-O(3D)	0.171 3(5)
Cu(1)-O(8)	0.201 3(8)	Mo(2)-O(4)	0.187 7(4)	Mo(1)-O(4B)	0.196 8(5)
Mo(2)-O(6)	0.170 6(5)	Mo(2)-O(5)	0.207 7(3)	Mn(1)-O(1)	0.189 1(5)
O(2C)-Cu(1)-O(7C)	90.7(4)	O(2)-Cu(1)-O(2C)	174.4(3)	O(2)-Mo(2)-O(6)	106.1(3)
O(2C)-Cu(1)-O(8C)	88.5(4)	O(4)-Mo(2)-O(5)	148.6(2)	O(1)-Mo(2)-O(1C)	71.2(2)
O(7)-Cu(1)-O(7C)	90.2(4)	O(5)-Mo(2)-O(6)	90.2(2)	O(1E)-Mo(2)-O(6)	95.5(2)
O(7C)-Cu(1)-O(8)	173.6(5)	O(1E)-Mo(2)-O(5)	73.78(4)	O(1E)-Mo(2)-O(4)	76.3(19)
Complex 2					
Cu(1)-N(1)	0.204 5(5)	Cu(2)-O(18)	0.201 2(3)	N(1)-C(2)	0.132 6(8)
Cu(1)-O(12B)	0.248 4(2)	C(7)-C(8)	0.135 0(14)	Mo(1)-O(6)	0.171 7(3)
Cu(1)-O(15)	0.245 5(2)	C(8)-C(9)	0.125 3(13)	Mo(1)-O(12)	0.170 9(3)
Cu(1)-O(20)	0.185 7(5)	N(2)-C(7)	0.136 6(11)	Mo(6)-O(9A)	0.169 9(3)
Cu(1)-O(21)	0.174 9(6)	C(2)-C(3)	0.138 1(9)	Mn(1)-O(1)	0.190 4(3)

续表 1

Cu(2)-O(6)	0.233 3(3)	C(3)-C(4)	0.137 5(8)	Mn(1)-O(2)	0.190 5(3)
Cu(2)-O(17)	0.194 3(3)	C(4)-C(5)	0.136 9(9)		
O(20)-Cu(1)-O(21)	159.0(4)	O(6)-Cu(2)-O(18B)	97.0(13)	O(1)-Mo(1)-O(12)	162.6(13)
O(21)-Cu(1)-O(21B)	90.6(5)	O(21B)-Cu()-N(1)	166.1(7)	O(1)-Mo(1)-O(2)	70.8(10)
O(20)-Cu(1)-O(21B)	75.7(7)	O(6)-Cu(2)-O(17B)	89.0(12)	O(2)-Mo(1)-O(8)	76.8(11)
O(15)-Cu(1)-O(21)	87.4(4)	O(5)-Mo(1)-O(8)	150.1(12)	O(2)-Mo(1)-O(12)	96.0(13)
O(15)-Cu(1)-N(1)	92.6(6)	O(5)-Mo(1)-O(12)	93.0(14)	O(5)-Mo(1)-O(6)	101.8(13)
O(21)-Cu(1)-N(1)	109.5(5)	O(1)-Mo(1)-O(6)	88.7(12)		

Symmetry codes: **1:** B: $-y, x-y, -z$; C: $-y, x, -z$; D: $x-y, -y, -z$; E: $-x, -x+y, -z$; **2:** A: $-x, y, 0.5-z$; B: $-x, 1-y, -z$.

分键长和键角。

CCDC:999721, **1**;999720, **2**。

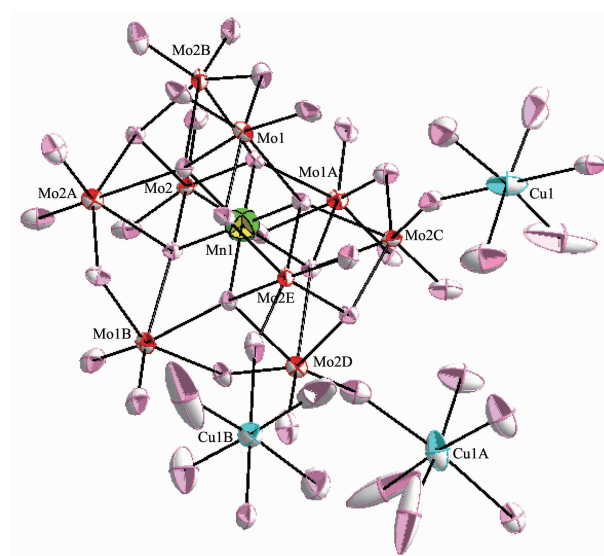
2 结果与讨论

2.1 化合物的晶体结构分析

2.1.1 化合物 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3\text{MnMo}_9\text{O}_{32} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**)的晶体结构

化合物 **1** 的不对称单元中(如图 1 所示)包含 3 个六配位的 Cu^{2+} 离子, 1 个 Waugh 型阴离子 $[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ 和 6 个结晶水分子。杂多阴离子 $[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ 的中心杂原子为 Mn^{4+} , 与 6 个氧原子配位形成 MnMo_6 八面体位于阴离子的中心, $\text{Mn}-\text{O}$ 键长为 0.189 1(5) nm, $\text{O}-\text{Mn}-\text{O}$ 键角范围在 $86.33(19)^\circ \sim 169.2(3)^\circ$ 。3 个 Cu^{2+} 离子配位环境相同, 均与 2 个阴离子 $[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ 上的 2 个端氧(O_d)和 4 个水分子配位形成扭曲的八面体($\text{Cu}-\text{O}_d$, 0.224 0(5) nm; $\text{Cu}-\text{O}_w$, 0.196 9(10)~0.201 3(8) nm)。

每个 $[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ 阴离子作为六齿配体提供 6 个 O_d 与 6 个 Cu^{2+} 配位(见图 2 右), 从而在化合物 **1**



Hydrogen atoms are omitted for clarity; Symmetry codes: A: $-x+y, -x, z$; B: $-y, x-y, -z$; C: $-y, x, -z$; D: $x-y, -y, -z$; E: $-x, -x+y, -z$

图 1 化合物 **1** 的结构基元椭球图

Fig.1 Diamond view of the Structural motif of the compound **1** with 50% probability of ellipsoid

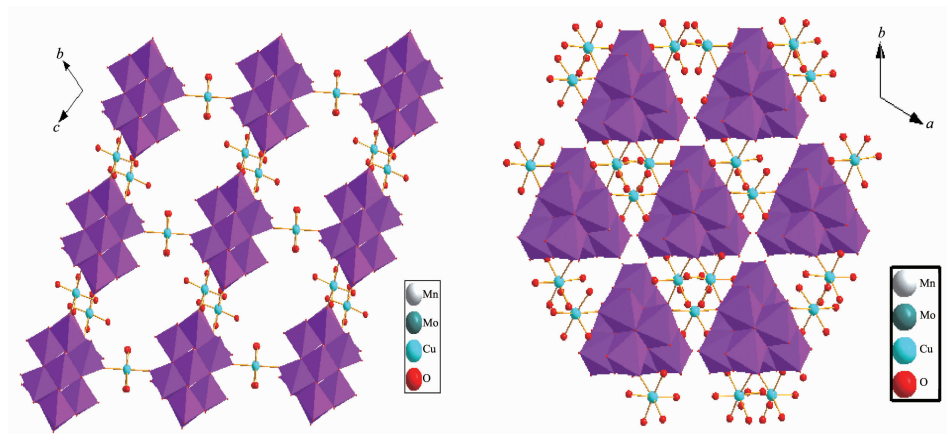


图 2 化合物 **1** 在 bc (a)和 ab (b)平面的堆积图

Fig.2 Packing diagram of compound **1** in the bc (a) and ab (b) plane

中形成了以“Cu (H₂O)₄”为桥连接杂多阴离子 [MnMo₉O₃₂]⁶⁻ 的三维网络结构(图2),这种连接方式将 Cu²⁺与[MnMo₉O₃₂]⁶⁻阴离子连接形成了三维二重穿插的(4⁺12.6⁺3) α -Po 拓扑结构(图3)。

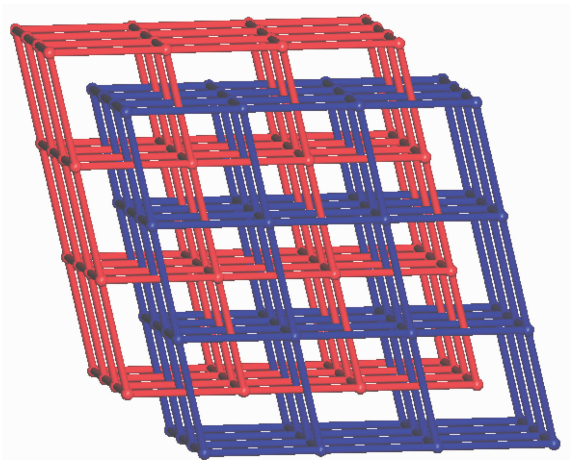
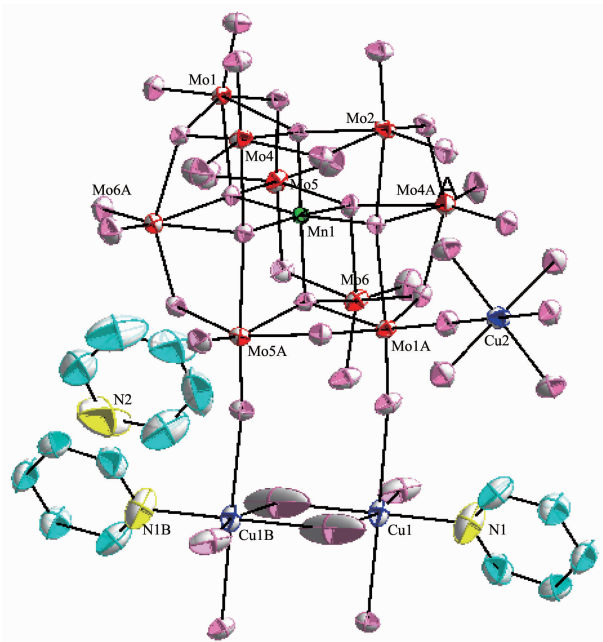


图3 化合物1的三维二重穿插的 α -Po拓扑图

Fig.3 A schematic view of the 3D interpenetrating framework with α -Po topology

2.1.2 化合物[Cu(H₂O)₄][Cu(C₅H₅N)(H₂O)₂]₂(C₅H₅N)MnMo₉O₃₂·4H₂O (2)的晶体结构

化合物2的不对称单元中(如图4所示)包含3个六配位的 Cu²⁺离子、1个[MnMo₉O₃₂]⁶⁻阴离子、4个



Hydrogen atoms are omitted for clarity; Symmetry codes: A: $-x, y, 0.5-z$; B: $-x, 1-y, -z$

图4 化合物2的结构基元椭圆图

Fig.4 Diamond view of the structural motif of the compound 2 with 50% probability of ellipsoid

结晶水分子和3个吡啶分子,其中1个吡啶分子游离在阴离子的外围,而另2个吡啶分子(吡啶环几乎是平行的,二面角是0.78(7) $^\circ$)各与1个 Cu²⁺离子配位。3个 Cu²⁺有2种配位方式,其中 Cu2 与2个 O_d及4个水分子形成六配位(Cu-O_d:0.233 3(3) nm; Cu-O_w:0.194 3(3)~0.201 2(3) nm);而 Cu1 和 Cu1B 的配位环境是完全相同的,均与2个 O_d、3个水分子和1个吡啶分子配位形成畸变的八面体(Cu-O_d:0.245 6(3)~0.249 3(6) nm; Cu-O_w:0.185 7(5) nm; Cu-O_{wb}:0.174 9(6) nm; Cu-N:0.204 5(5) nm),有趣的是这2个 Cu²⁺共用2个配位水分子从而形成了由 Cu²⁺和 O 交替相连的平行四边形(图5)。

每个阴离子 [MnMo₉O₃₂]⁶⁻作为六齿配体提供6

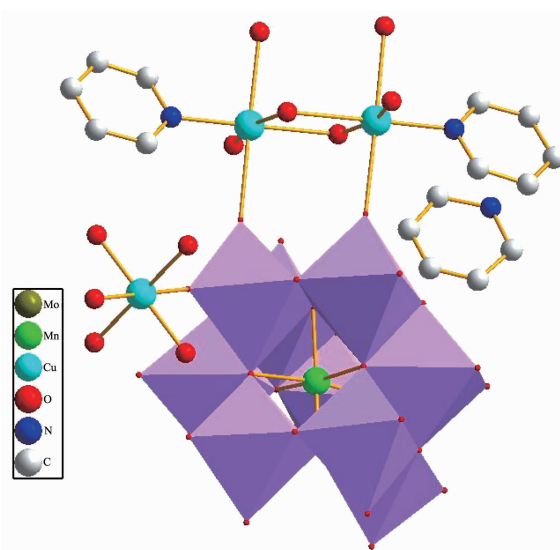


图5 化合物2的阴离子多面体图

Fig.5 Polyhedral and ball-and-stick representation of compound 2

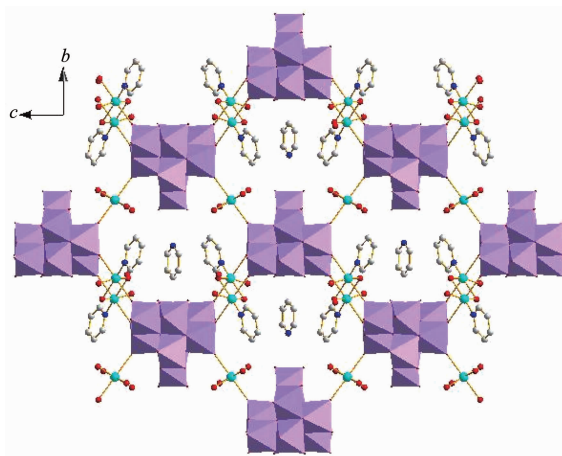


图6 化合物2在bc平面的堆积图

Fig.6 Packing diagram of compound 2 in bc plane

个 O_d 与 6 个 Cu^{2+} 配位,从而在化合物 **2** 中形成了以单核铜“ $Cu(H_2O)_4$ ”和双核铜建筑块“ $[Cu_2(C_5H_5N)_2(H_2O)_4]$ ”作为桥连接杂多阴离子 $[MnMo_9O_{32}]^{6-}$ 的三维网络结构。在 bc 平面,沿着 b 方向,形成了游离吡啶分子与 $[MnMo_9O_{32}]^{6-}$ 交替排列的阴离子层和含 Cu^{2+} 的阳离子层;沿着 c 方向,阴离子层与阳离子层交替排列(图 6)。

2.2 红外光谱

在化合物 **1** 的 IR 谱中,3 412 (vs) 和 1 614(m) cm^{-1} 处是水的吸收峰,1 000 cm^{-1} 以下是杂多阴离子的特征吸收峰。在 939(s)和 903(s) cm^{-1} 处的吸收峰为杂多阴离子的 $Mo=O_d$ 的伸缩振动峰;在 705 (m),590(m),535(s)和 493(m) cm^{-1} 处的吸收峰归属于杂多阴离子的 $Mo-O_{bc}$ (桥氧)-Mo 的弯曲振动吸收峰。

在化合物 **2** 的 IR 谱中,3 420 (vs) 和 1 611(s) cm^{-1} 处是水的吸收峰,在 1 528(m),1 487(s),1 449 (m),1 331(w),1 242(w),1 202(w),1 169(w),1 160(w),1 076(w),1 053(w)和 750(m) cm^{-1} 处的吸收峰为吡啶的特征峰;935(vs) cm^{-1} 处的吸收峰为杂多阴离子的 $Mo=O_d$ 的伸缩振动峰;678(vs),595(vs),539(s),495(s) cm^{-1} 处的吸收峰为杂多阴离子的 $Mo-O_{bc}$ -Mo 的弯曲振动吸收峰。

2.3 固体紫外可见光谱与近红外光谱分析

2.3.1 固体紫外可见光谱

对化合物 **1** 进行了固体紫外可见漫反射光谱测试。化合物 **1** 在 262 和 290 nm 处的吸收峰分别归属于 $O_d \rightarrow Mo$ 和 $O_{bc} \rightarrow Mo$ 的荷移跃迁,392 nm 处宽的吸收峰带归属于 $O_{\mu} \rightarrow Mo$ 的荷移跃迁^[14],485 nm 处的强吸收峰归属于八面体配位场中 Mn^{4+} 的 t_{2g} 轨道中的电子向 e_g 轨道的跃迁,即 ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ ^[15-16]。

2.3.2 近红外漫反射光谱

对化合物 **1** 和 **2** 进行了近红外漫反射光谱测试。化合物 **1** 和 **2** 在 800~1 400 nm 的范围均出现一个宽的吸收峰带,主峰位置分别在 827 nm 和 819 nm^[17-20],归属于铜离子的 $d_{xz}(d_{yz}) \rightarrow d_{x^2-y^2}$ 的 $d-d$ 电子跃迁。在 1 400~1 500 nm 范围,出现了 1 个弱的吸收峰带,归属于铜离子的 $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ 的 $d-d$ 电子跃迁^[18]。

2.4 热重分析

化合物 **1** 和 **2** 的 TG 曲线如图 7 所示。测定条件为:在氮气气氛下从 20 $^{\circ}C$ 开始加热,升温速率为 10 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 。由热重曲线可以看出化合物 **1** 的热失重过程分为两个阶段,在 30~380 $^{\circ}C$ 范围内失重率为 15.98%(理论值 16.65%),对应于失去结晶水和配位水;从 680 $^{\circ}C$ 开始,化合物 **1** 的阴离子骨架开始分解。

化合物 **2** 的热失重过程分为 3 个阶段,在 30~200 $^{\circ}C$ 范围内失重率为 7.12%,对应于失去 4 个结晶水和 1 个游离的吡啶分子(理论值是 7.03%);在 200~320 $^{\circ}C$ 的温度范围,失重率为 14.25%,对应于失去 2 个配位的吡啶分子和 8 个配位水(理论值 14.06%),这与晶体结构分析相吻合;320~800 $^{\circ}C$ 的温度范围,是化合物 **2** 的阴离子骨架热分解的过程。

2.5 磁性研究

在磁场强度为 1 000 Oe 的条件下,在 1.8~300 K 的温度范围,对化合物 **1** 的多晶样品进行了变温磁化率测试,图 8 表示 χ_M 、 $1/\chi_M$ 和 $\chi_M T$ 随温度的变化曲线。在 300 K 时,化合物 **1** 的 $\chi_M T$ 的值为 2.389 $cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$;在 50~300 K, $\chi_M T$ 值随着温度的降低下降的不明显;50 K 以下, $\chi_M T$ 随温度的变化急剧下降,在 1.8 K 时, $\chi_M T$ 值为 2.026 $cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$ 。这

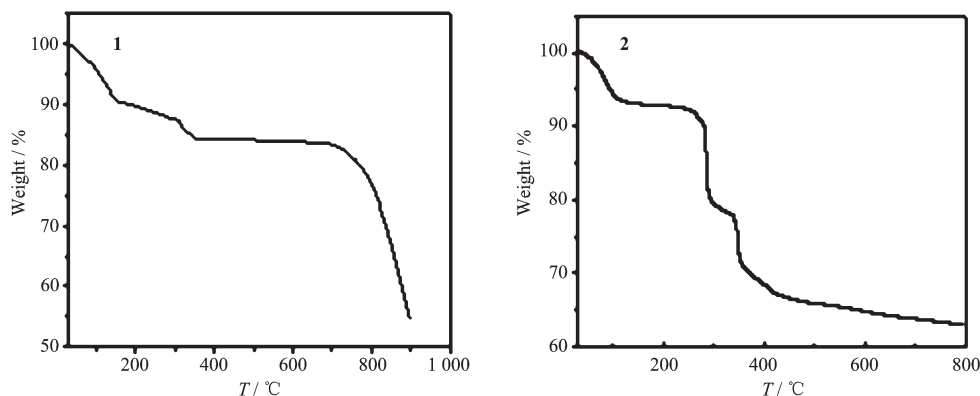
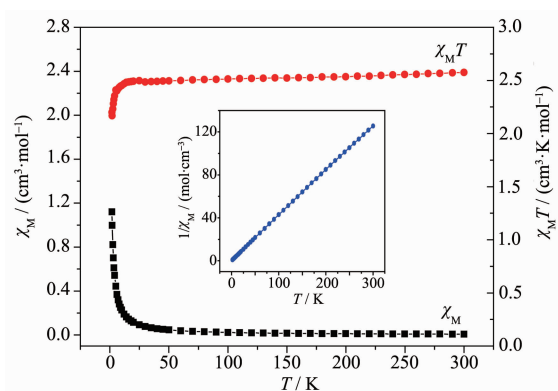


图7 化合物的热重曲线

Fig.7 TG curves of compounds **1** and **2**

图8 化合物1的 χ_M 、 $1/\chi_M$ 和 $\chi_M T$ 随温度的变化曲线Fig.8 χ_M , $1/\chi_M$ and $\chi_M T$ vs T plots for compound 1

是由于中心 Mn^{4+} 处在近似正八面体弱配位场中, 3个 d 电子 ($S=3/2$) 均布局于 T_{2g} 轨道, 具有高的球对称结构, 由于各向异性导致的零场分裂不会太强, 因此 $\chi_M T$ 值在低温部分的下降为弱的零场分裂所导致。

在全部测试的温度范围 1.8~300 K, χ_M^{-1} 随温度的降低呈线性减小 (见图8插图), 完全符合居里外斯公式 $\chi = C/(T - \theta)$, 线性拟合得: 居里常数 $C = 2.375 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 居里外斯常数 $\theta = -0.982 \text{ K}$ 。 $\theta < 0$ 表明化合物的杂多阴离子之间存在着弱的反铁磁相互作用。

3 结 论

本文以 $(NH_4)_6[MnMo_9O_{32}]$ 为前体原料, 成功制备了两例新的由铜离子构筑的 Waugh 型钼酸盐, 丰富了 Waugh 型化合物的结构和种类。结构分析表明, 化合物 1 以 “ $Cu(H_2O)_4$ ” 为桥连接杂多阴离子 $[MnMo_9O_{32}]^{6-}$ 形成了三维网络结构, 化合物 2 以单核铜 “ $Cu(H_2O)_4$ ” 和双核铜建筑块 “ $[Cu_2(C_5H_5N)_2(H_2O)_4]$ ” 作为桥连接杂多阴离子 $[MnMo_9O_{32}]^{6-}$ 形成了三维网络结构。本文对化合物的结构、光谱性质、热重和磁性质进行了讨论, 为进一步研究此类化合物的功能特性提供了依据。

参考文献:

[1] Baker L C W, Weakley T J R. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1966**, **28**:447-454

[2] TAN Hua-Qiao(谭华侨), CHEN Wei-Lin(陈维林), LIU Ding(刘丁), et al. *Sci. China Chem.*(中国科学), **2011**, **54**(9):1418-1422

[3] YUAN Hua(袁华), WANG Li-Xia(王立霞), XU Mei(徐美), et al. *J. Hebei Norm. Univ.: Nat. Sci. Ed.*(河北师范大学学报:自然科学版), **2011**, **35**(6):602-604

[4] LIU Shu-Heng(刘树恒), WANG Li-Xia(王立霞), YUAN Hua(袁华), et al. *J. Cangzhou Norm. Univ.*(沧州师范学院学报), **2012**, **28**(1):9-12

[5] WU Dan(吴丹), XU Mei-Xian(许美羡), LIN Shen(林深). *Chin. J. Appl. Chem.*(应用化学), **2006**, **23**(9):1000-1005

[6] LIN Shen(林深), ZHENG Ying(郑瑛), WANG Shi-Ming(王世明), et al. *Chin. J. Synth. Chem.*(合成化学), **2000**, **8**(5):442-446

[7] YANG Xi-Ping(杨喜平), CHEN Chang-Zhang(陈长章), LIN Bin-Zhou(林斌州), et al. *Chinese J. Struct. Chem.*(结构化学), **1997**, **16**(1):64-68

[8] CHENG Hai-Yan(程海燕). *Thesis for the Master of Northeast Normal University*(东北师范大学硕士论文), **2007**.

[9] LIU Bo(刘博), ZHOU Shi(周实), LI Chuan-Bi(李传碧), et al. *Chinese J. Struct. Chem.*(结构化学), **2008**, **27**(9):1065-1068

[10] Tan H Q, Li Y G, Zhang Z M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**(33):10066-10067

[11] Tan H Q, Li Y G, Chen W L, et al. *Chem. Eur. J.*, **2009**, **15**:10940-10947

[12] Tan H Q, Li Y G, Chen W L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, **12**(3):1111-1117

[13] Sheldrick G M. *SHELX-97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

[14] ZHANG Han-hui(张汉辉), LIN Zheng-Zhong(林郑忠), HUANG Chang-Cang(黄长沧), et al. *Spectrosc. Spect. Anal.*(光谱学与光谱分析), **2004**, **24**(5):557-560

[15] HUO Guo-Yan(霍国燕), YUAN Hua(袁华), LIU Wei(刘伟), et al. *J. Hebei Norm. Univ.: Nat. Sci. Ed.*(河北大学学报:自然科学版), **2002**, **22**(1):19-22

[16] Gavrilova L O, Molchanov V N. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2005**, **31**(6):401-409

[17] Yuan W G, Chen Y J, Chen J H. *Inorg. Chem. Commun.*, **2009**, **12**(11):1197-1199

[18] Fang Z L, He J G, Zhang Q S, et al. *Inorg. Chem.*, **2011**, **50**(22):11403-11411

[19] Shan X C, Jiang F L, Yuan D Q, et al. *Dalton Trans.*, **2012**, **41**(32):9411-9416

[20] Bi L H, Li B, Wu L X, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, **362**(9):3309-3313