一种新型钼钒酸盐的合成、结构和磁性表征

孙英华[a,b*]　杨美玲[a]　郭庆芳[c]　陈　迪[a]　姜小宇[a]
([a]白城师范学院化学学院　白城 137000;[b]吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室　长春 130012;
[c]白城市第二中学　白城 137000)

摘　要　用水热方法合成了一个新型的钼钒多金属氧酸盐$[P^{V}Mo_7^{VI}Mo^{V}V_8^{IV}O_{44}][Ni(Phen)_2OH]_4\cdot 3H_2O$(**1**),用元素分析、红外光谱和 X 射线单晶衍射等技术手段对化合物的晶体结构进行了表征。结果表明,该化合物属于三斜晶系,P-1 空间群,$a=1.51300(11)$ nm,$b=1.74813(15)$ nm,$c=2.58896(18)$ nm,$\alpha=72.842(4)°$,$\beta=89.240(5)°$,$\gamma=72.627(5)°$,$V=6.2233(8)$ nm^3,$Z=1$,$R_1=0.0962$,$wR_2=0.2572$。化合物是高还原态的四帽 α-Keggin 结构钼钒多金属氧簇,通过簇阴离子 4 个钒帽上的端氧分别支撑 4 个镍过渡金属配合物,形成一个中性的多金属氧酸盐。多金属氧簇上的端氧与结晶水分子之间的强烈氢键使化合物形成了三维超分子结构。

关键词　钼钒酸盐,超分子,水热合成,磁性
中图分类号:O611.4　　文献标识码:A　　文章编号:1000-0518(2014)10-1210-06
DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.30648

多金属氧酸盐化学是与结构化学、催化化学、生物化学、金属有机、材料化学及分子与晶体工程学科等密切相关的交叉学科,它交融了物理、化学及材料三大学科,由于其潜在的应用价值和丰富的结构特征,使得这一研究领域得到了迅速的发展[1-2]。多金属氧酸盐合成现已进入了分子剪裁和自组装阶段,现已有一些具有层状结构、微孔结构、网状结构和分立结构的非经典氧簇(单帽、双帽、四帽、六帽)结构的多金属氧酸盐先后被合成出来[3-11]。然而要合成出结构新颖的多金属氧酸盐仍然是一个挑战。本文用刚性配体 1,10-邻菲罗啉合成了一个具有四支撑结构的四帽多金属氧酸盐$[P^{V}Mo_7^{VI}Mo^{V}V_8^{IV}O_{44}][Ni(Phen)_2OH]_4\cdot 3H_2O$,它是由混合钼钒多阴离子通过端氧支撑 4 个过渡金属配合物,形成了一个中性的具有四支撑结构的多金属氧酸盐,化合物通过单晶 X 射线衍射、红外光谱对其结构进行了表征。

1　实验部分

1.1　仪器和试剂

Perkin-Elmer Spectrum One FTIR 型红外光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司),400 ~ 4000 cm^{-1};CCD 单晶衍射仪(德国布鲁克公司);Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪(美国 Perkin-Elmer 公司);Perkin-Elmer Optima 3300DV 型等离子发射光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司);MPMS-7 型超导量子干涉仪(美国量子设计公司)。

H_2MoO_4、H_2CO_4、V_2O_5和 1,10-邻菲啰啉(1,10-Phen)均分析纯试剂,购自北京化学试剂厂,使用前未经过进一步纯化。

1.2　化合物的合成

$H_2MoO_4\cdot H_2O$(0.16 g,1 mmol)、V_2O_5(0.09 g,0.5 mmol)、$H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$(0.12 g,1 mmol)、H_3PO_4(0.05 mL,1 mmol)、1,10-Phen(0.20 g,1 mmol)、H_2O(18 mL,1 mol)、$NiSO_4$(0.26 g,1 mmol)和蒸馏水混合在一起室温下搅拌 3 h,然后用氨水调 pH 值为 6.5,装入内衬聚四氟乙烯的 50 mL 反应釜中,置于

2013-12-20 收稿,2013-02-21 修回,2014-04-28 接受
吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室资助项目(2011-4),吉林省教育厅十二五科学技术研究项目(2013-389)
通讯联系人:孙英华,教授; Tel/Fax:0436-3366558; E-mail:sunyinghua3008@163.com; 研究方向:多金属氧酸盐的合成及其性质

175 ℃的烘箱中加热 80 h。程序降温逐渐冷却至室温,得到黑色多面体晶体,用蒸馏水洗涤、干燥,产率为65%(按 Mo 计算)。对于[$PMo_8V_8O_{47}Ni_4C_{96}H_{74}N_{16}$],元素分析实测值(理论值)/%:C 31.04(30.91),H 2.00(2.03),N 6.03(6.91),Mo 20.68(20.50),V 10.97(10.83),Ni 6.330(6.24),P 0.83(0.78)。

1.3　化合物晶体结构测定

取 0.23 mm×0.25 mm×0.28 mm 标题化合物的晶体,置于 smartCCD 单晶衍射仪样品架上,在 293(2) K下用经石墨单色器单色化的 Mo$K\alpha$ 射线(λ = 0.071073 nm)X 光为光源,以 $\varphi \sim \omega$ 扫描方式在 1.28°≤θ≤28.58°范围内共收集 20655 个衍射点,其中 9557 个独立衍射点[R_{int} = 0.0823],数据还原和结构解析工作分别使用 SAINT-5.0 和 SHELXTL-97 程序,采用直接法解出,然后用差值函数法和最小二乘法求出全部非氢原子坐标,最后用最小二乘法对结构进行修正,以理论加氢法得到全部氢原子在晶胞中的位置。有关晶体学数据见表 1。CCDC:977439。

表 1　标题化合物的晶体学数据

Table 1　Crystallographic data of the title compound

Empirical formula	$PMo_8V_8O_{51}Ni_4C_{96}H_{74}N_{16}$	Volume/nm^3	6.223 3(8)
Formula mass	3 708	Z	1
Crystal system	triclinic	D_{calc}/(mg·m^{-3})	1.974
Space group	P-1	Absorption coefficient/mm^{-1}	2.038
a/nm	1.513 00(11)	F(000)	3 613
b/nm	1.748 13(15)	θ range for data collection/(°)	1.28 to 28.58°
c/nm	2.588 96(18)	Reflections collected/ unique	45 332 /30 707
α/(°)	72.842(4)	Goodness-of-fit on F^2	0.934
β/(°)	89.240(5)	Final R indices [$I>2\theta(I)$]	R_1 = 0.096 2, wR_2 = 0.257 2
γ/(°)	72.627(5)		

2　结果与讨论

2.1　化合物 1 的晶体结构

化合物 **1** 是由四帽 Keggin 结构的阴离子簇[$P^{V}Mo_7^{VI}Mo^{V}V_8^{IV}O_{44}$]$^{8-}$ 与 4 个镍过渡金属配合物 Ni[Phen]$_2^{2+}$ 通过氧簇上的端氧配位形成如图 1 所示的多金属氧酸盐(化合物的主要键长列于表 2)。在多酸阴离子簇中,2 个 M_0O_6 八面体与一个 VO 四方锥共边相连为三金属簇,4 个相同的三金属簇共角相连十二金属笼,PO_4 四面体位于十二金属笼的中心,并且共角与十二金属上的三桥氧相连形成 Keggin 结构。4 个 VO 帽位于钒氧层上,与 Keggin 簇上的其它 4 个钒共边相连形成一个 V_8 带,2 个 Mo_4O_{18} 环分别

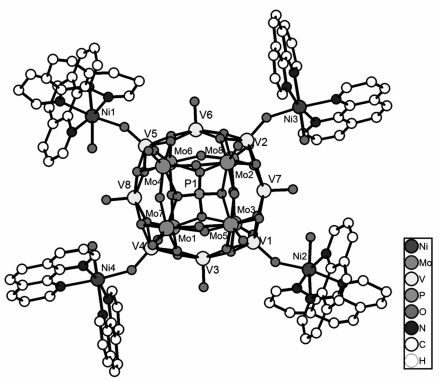


图 1　化合物 **1** 的分子结构图

Fig. 1　A view of the molecular structure of the compound **1**

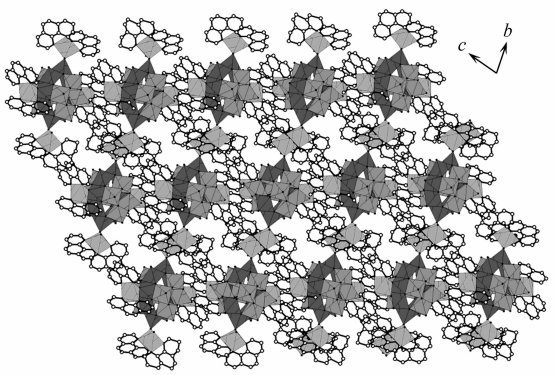


图 2　化合物 **1** 沿 c 轴方向的堆积图

Fig. 2　The packing arrangement of the compound **1** along c axis

处于 V_8 带的上边和下边,形成{$PMo_8V_8O_{44}$}四帽 Keggin 结构。所有的 V 均是四方锥构型,V—O 键的键长变化范围为 0.1660(11) ~ 0.2024(10) nm,键角变化范围为 99.4(4)° ~ 100.2(5)°。所有的 Mo 原子均是八面体配位环境,键长变化范围为 0.1632(10) ~ 0.2514(10) nm,键角 O—Mo—O 变化范围为 100.0(5) ~ 107.2(5)°,P—O 键键长变化范围为 0.1498(11) ~ 0.1582(11) nm,O—P—O 键角变化范围为 114.5(6) ~ 118.3(6)°。每个 Ni 分别被 4 个氮原子(来自 2 个邻菲罗啉)、1 个羟基氧和 1 个钒帽上的端氧配位,形成八面体配位构型。Ni—N 键长变化范围为 0.02116(11) ~ 0.02169(11) nm,Ni—O 键长变化范围在 0.01995 ~ 0.02196(10) nm。Mo 和 V 的氧化态与配位构型相一致,而且通过价态计算得到验证。价态计算结果表明[12],化合物 1 中有 7 个 Mo^{6+} 和 1 个 Mo^{5+},所有的钒原子均为 +4 价,P 为 +5 价。

表 2 标题化合物的主要键长

Table 2 Selected bond lengths for title compound(nm)

Ni(1)—N(4)	0.207 5(13)	Mo(4)—O(5)	0.163 2(12)
Ni(1)—O(16)	0.208 8(12)	Mo(4)—O(27)	0.189 1(10)
Ni(1)—OW3	0.211 7(12)	Mo(4)—O(2)	0.190 7(10)
Ni(1)—N(1)	0.213(2)	Mo(4)—O(14)	0.199 7(10)
Ni(1)—N(3)	0.214 4(13)	Mo(4)—O(42)	0.202 6(8)
Ni(1)—N(2)	0.219(2)	V(1)—O(7)	0.166 0(11)
Ni(2)—O(7)	0.202 1(10)	V(1)—O(39)	0.191 6(9)
Ni(2)—N(7)	0.211 6(14)	V(1)—O(18)	0.192 6(10)
Ni(2)—N(6)	0.212 9(16)	V(1)—O(44)	0.192 7(8)
Ni(2)—N(8)	0.214 2(13)	V(1)—O(23)	0.198 0(10)
Ni(2)—OW4	2.153(14)	V(2)—O(36)	0.166 7(9)
Ni(2)—N(5)	2.195(18)	V(2)—O(37)	0.189 6(10)
Mo(1)—O(30)	0.168 8(9)	V(2)—O(40)	0.190 6(9)
Mo(1)—O(17)	0.184 7(11)	V(2)—O(34)	0.194 0(9)
Mo(1)—O(1)	0.191 4(11)	V(2)—O(20)	0.195 2(10)
Mo(1)—O(28)	0.199 1(10)	V(3)—O(31)	0.160 5(10)
Mo(1)—O(32)	0.199 7(10)	V(3)—O(19)	0.192 9(10)
Mo(2)—O(9)	0.170 1(10)	V(3)—O(39)	0.197 9(9)
Mo(2)—O(2)	0.181 2(11)	V(3)—O(23)	0.200 8(11)
Mo(2)—O(3)	0.190 9(11)	V(3)—O(28)	0.201 2(10)
Mo(2)—O(37)	0.197 8(10)	V(4)—O(41)	0.165 7(9)
Mo(2)—O(20)	0.201 0(10)	V(4)—O(19)	0.190 3(9)
Mo(3)—O(33)	0.166 3(9)	V(4)—O(32)	0.192 8(9)
Mo(3)—O(22)	0.183 5(10)	V(4)—O(43)	0.194 6(9)
Mo(3)—O(3)	0.186 6(12)	V(4)—O(28)	0.202 4(10)
Mo(3)—O(39)	0.197 9(9)	P(1)—O(6)	0.149 8(11)
Mo(3)—O(18)	0.200 7(10)	P(1)—O(10)	0.153 5(11)
Mo(3)—O(15)	0.249 9(11)	P(1)—O(15)	0.156 5(10)
		P(1)—O(4)	0.158 2(11)

值得注意的是 4 个[$Ni(Phen)_2H_2O$]配合物呈对称地被簇阴离子[$P^{V}Mo_3^{VI}Mo_5^{V}V_8^{IV}O_{44}$]$^{8-}$ 上的 4 个钒帽上的端氧桥联,形成了一个中性的四支撑的混合钼钒多金属氧酸盐。在多金属氧酸盐的家族中,多金属簇大多数情况下是作为阴离子[4,6],而像这样中性结构的多金属氧酸盐并不多见。有趣的是,多金属氧酸盐分子间通过 4 个支撑的配合物上的 C 与各个方向簇阴离子上的端氧形成的较强烈的 C—H—O 氢键形成了三维拓展结构的超分子堆积。一些 O—H—O 键(O9····OW2 2 − x, − y, 2 − z 0.2911(8) nm)和邻菲罗啉分子之间的 π-π 作用(C13····C39 x, 1 + y, z 0.3517(11) nm)对于稳定三维超分子结构也起到了关键作用(一些氢键列于表 3 中)。

表 3　化合物 1 分子间一些氢键的键长和键角

Table 3　Length of　C—H···O　hydrogen bond(nm) and angles(°) for compound 1

D···A	Distance/nm	D—H···A	Angle/(°)
C74···O8a	0.336 6(9)	C74—H74A—O8	163.35(1)
C82···O12b	0.308 7(7)	C82—H82A—O12	144.42(1)
C5···O5c	0.327 5(5)	C5—H5A—O5	163.75(1)
C58···O13d	0.321 6(7)	C58—H58A—O13	149.10(1)
C17···O31e	0.312 7(3)	C17—H17A—O31	136.01(2)
C70···O3f	0.316 0(8)	C70—H70—O3	144.12(1)
C41···O29g	0.319 5(3)	C41—H41—O29	126.73(2)

Symmetry code: a. $1-x$, $1-y$, $1-z$; b. $-1+x$, y, z; c. $1-x$, $1-y$, $2-z$; d. $1+x$, y, z; e. x, $1+y$, z; f. $2-x$, $-y$, $2-z$; g. x, $-1+y$, z.

2.2　化合物 1 的红外光谱图

化合物 **1** 的 IR 光谱如图 3 所示。主要的红外吸收峰为(σ/cm^{-1}):3452、1621、1220、960、843、770、724。其中 3452 为结晶水的振动吸收峰,在 1652 ~ 1102 cm^{-1}处出现的峰为 Phen 的特征吸收峰,1051 cm^{-1}为 P—O 的吸收峰,960 ~ 724 cm^{-1}之间的峰为 M—O 或 O—M—O(M = Mo 或 V)的吸收峰。

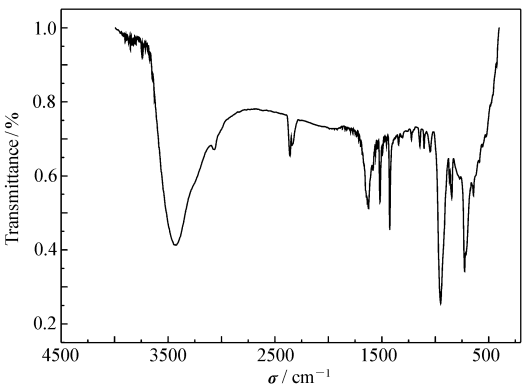


图 3　化合物 **1** 的红外谱图

Fig. 3　IR spectrum of compound **1**

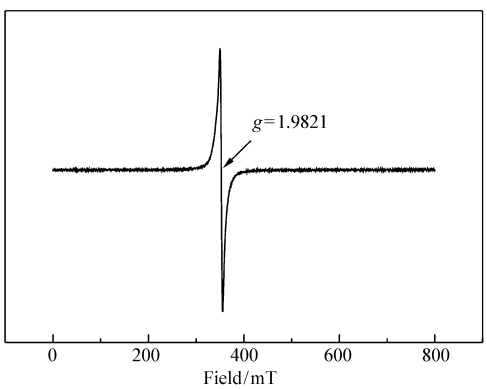


图 4　化合物 **1** 的顺磁信号

Fig. 4　ESR of compound **1**

2.3　化合物 1 的顺磁

由化合物 **1** 的室温 ESR 谱(图 4)得到 g = 1.9821,表明化合物中有四价钒的存在。

2.4　化合物 1 的 X 射线粉末衍射(XRD)

化合物 **1** 的 X 射线粉末衍射谱图(图 5)中显示出了实验数据图与通过单晶结构数据模拟的衍射谱图的衍射峰的位置和强度都吻合的较好,说明化合物 **1** 的物相具有足够高的纯度。

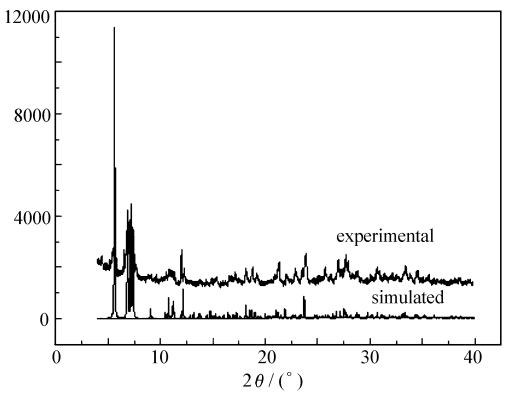


图 5　化合物 **1** 的 X 射线粉末衍射实验和拟合图

Fig. 5　Experimental and simulated power X-ray diffraction patterns for compound **1**

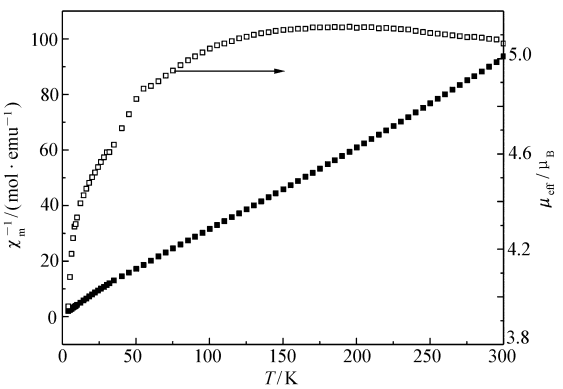


图 6　标题化合物的 μ_{eff} 和 χ_m^{-1} 随温度的变化图

Fig. 6　The plot of μ_{eff} and χ_m^{-1} *vs* T for the title compound

2.5 化合物 1 的磁性

化合物 **1** 的变温磁化率是在 1000 高斯的条件下，温度从 4 ~ 300 K 测得。有效磁距和摩尔磁化率倒数随温度的变化如图 6 所示。从 μ_{eff} 对 T 作的图可以看出，在 300 K 时，μ_{eff} 的值是 5.06 μ_B，然后随着温度的降低 μ_{eff} 值单值下降，到 4 K 时降到 6.48 μ_B。μ_{eff} 的这种变化行为表明，在化合物 **1** 中存在反铁磁性相互作用。300 K 时有效磁运动 μ_{eff} 值等于 5.06 μ_B，小于按每个分子单位 4 个 Ni^{2+}、1 个 Mo^{5+} 和 8 个 V^{4+} 计算的仅自旋值 5.43 μ_B（假设 Mo^{5+} 和 V^{4+} 的 $g = 2.0, S = 1/2$，Ni^{2+} 的 $g = 2.0, S = 1$），这也是反铁磁相互作用的一种表现。遗憾的是由于金属氧簇之间的相互作用比较复杂，以至于到目前为止还找不到合适的理论模型对该类化合物的磁性进行拟合。然而化合物 **1** 的磁性数据在 50 ~ 300 K 之间遵从 Curie-Weiss 规律，可得出 Curie 常数 C 为 3.25 emu·K/mol，Weiss 常数 θ 为 −2.60 K。θ 值小于零也是反铁磁作用的特征。

3 结 论

用水热技术合成了一种新的多金属氧酸盐，并测定了其晶体结构，结构分析表明，该化合物是混合钼钒四帽 Keggin 结构阴离子支撑 4 个过渡金属配合物的中性多金属氧簇。化合物的磁性研究表明，该化合物呈反铁磁性相互作用。

参 考 文 献

[1] Pope M T, Müller A. Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensioned in Several Disciplines[J]. *Angew Chem Int Ed Eng*, 1991, **30**: 34-48.

[2] Hagrman P J, Hagrman D, Zubieta J. Organic Inorganic Hybrid Materials: From "Simple" Coordination Polymers to Organodiamine-Templated Molybdenum Oxides[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1999, **38**: 2638-2684.

[3] Lei C, Mao J G, Sun Y Q, *et al*. A Novel Organic Inorganic Hybrid Based on an 8-Electron-ReducedKeggin Polymolybdate Capped by Tetrahedral, Trigonal Bipyramidal, and Octahedral Zinc: Synthesis and Crystal Structure of $(CH_3NH_3)(H_2bipy)[Zn_4(bipy)_3(H_2O)_2Mo_8^{V}Mo_4^{VI}O_{36}(PO_4)]\cdot 4H_2O$[J]. *Inorg Chem*, 2004, **43**: 1964-1968.

[4] Xu Y, Xu J Q, Zhang K L, *et al*. Keggin Unit Supported Transition Metal Complexes: Hydrothermal Synthesis and Characterization of $[Ni(2,2'\text{-bipy})_3]_{1.5}[PW_{12}O_{40}Ni(2,2'\text{-bipy})_2(H_2O)]\cdot 0.5H_2O$ and $[Co(1,10'\text{-phen})_3]_{1.5}[PMo_{12}O_{40}Co(1,10'\text{-phen})_2(H_2O)]\cdot 0.5H_2O$[J]. *Chem Commun*, 2000: 153-154.

[5] Liu C M, Zhang D Q, Zhu D B, *et al*. Mixed Molybdenum-Vanadium Polyoxoanion-Bridged Trimetallic Nanocluster Complexes: Hydrothermal Syntheses and Crystal Structures of $\{Mo_6^{VI}Mo_2^{V}V_8^{IV}O_{40}(PO_4)[Co(phen)_2(H_2O)]_2\}[Co_2(phen)_2(OH)_2(H_2O)_4]_{1/2}$ and $\{Mo_5^{VI}Mo_3^{V}V_8^{IV}O_{40}(PO_4)[Co(phen)(en)(H_2O)]_2\}[Co(phen)_3]\cdot 1.5H_2O$[J]. *Cryst Grow Des*, 2003, **3**: 363-368.

[6] Yuan M, Li Y, Wang E, Tian C, *et al*. Modified Polyoxometalates: Hydrothermal Syntheses and Crystal Structures of Three Novel Reduced and Capped Keggin Derivatives Decorated by Transition Metal Complexes[J]. *Inorg Chem*, 2003, **42**: 3670-3676.

[7] Luan G Y, Li Y G, Wang E B, *et al*. A New α-Keggin Type Polyoxometalate Coordinated to four Silver Complex Moieties: $\{PW_9V_3O_{40}[Ag(2,2'\text{-bipy})]_2[Ag_2(2,2'\text{-bipy})_3]_2\}$[J]. *Dalton Trans*, 2003: 233-235.

[8] Lu Y K, Xu J N, Cui X B, *et al*. Modified Polyoxometalate: A Novel Bi-Antimony Capped, Highly Reduced α-Keggin Polyoxoanion[J]. *Inorg Chem Commun*, 2010, **13**: 46-49.

[9] Xiao L N, Qin Y J, Shi S Y, *et al*. Syntheses and Structural Characterization of Four New Organic-inorganic Hybrid Compounds Based on Bicapped Keggin Polyoxometalate $\{PMo_{12}Sb_2O_{40}\}$[J]. *Polyhedron*, 2012, **38**: 113-120.

[10] Lu Y, Xu Y, Wang E B, *et al*. Novel Two-Dimensional Network Constructed from Polyoxomolybdate Chains Linked Through Copper-Organonitrogen Coordination Polymer Chains: Hydrothermal Synthesis and Structure of $[H_2bpy][Cu(4,4'\text{-bpy})]_2[HPCuMo_{11}O_{39}]$[J]. *Cryst Grow Des*, 2005, **1**: 257-260.

[11] LI Cuili, SUN Ping, LIU Shuxia. Synthesis and Crystal Structure of 1D Chain Like Compound $[Cu(C_{10}N_2H_8)_2(H_2O)]_2\{[Cu(C_{10}N_2H_8)][Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]_2\}\cdot 10H_2O$[J]. *J Northeast Normal Univ* (Nat Sci Ed), 2010, **42**(1): 83-88 (in Chinese).
李翠莉，孙萍，刘术侠. 一维链状化合物 $[Cu(C_{10}N_2H_8)_2(H_2O)]_2\{[Cu(C_{10}N_2H_8)][Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]_2\}\cdot 10H_2O$ 的合成与晶体结构[J]. 东北师大学报(自然科学版), 2010, **42**(1): 83-88.

[12] Brown I D, Altermatt D. Bond-valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure

Database[J]. *Acta Crystallogr*, *Sect B*: *Struct Sci*, 1985, **41**: 244-247.

Synthesis, Structure Characterization and Magnetic Property of a New Molybdenum-vanadium Polyoxometalate

SUN Yinghua[a,b*], YANG Meiling[a], GUO Qingfang[c], CHEN Di[a], JIANG Xiaoyu[a]

([a]*Department of Chemistry*, *Baicheng Normal College*, *Baicheng* 137000, *China*;
[b]*State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry*, *Jilin University*, *Changchun* 130012, *China*;
[c]*Group of Chemistry*, *Baicheng Second Middle School*, *Baicheng* 137000, *China*)

Abstract A new molybdenum-vanadium polyoxometalate $[P^{V}Mo_7^{VI}Mo^{V}V_8^{IV}O_{44}][Ni(Phen)_2OH]_4 \cdot 3H_2O$ (**1**) was prepared under hydrothermal conditions, and characterized by elemental analysis, IR and single crystal X-ray diffraction analysis. The title compound crystallized in a triclinic system, P-1 space group, a = 1.51300(11) nm, b = 1.74813(15) nm, c = 2.58896(18) nm, α = 72.842(4)°, β = 89.240(5)°, γ = 72.627(5)°, V = 6.2233(8) nm^3, Z = 1, R_1 = 0.0962, wR_2 = 0.2572. Compound **1** is composed of a highly reduced tetra-capped pseudo-Keggin polyoxoanion supporting four transition metal complexes. There are many hydrogen bond among polyoxoanion and water molecules, which enable the formation of three dimensional supramolecular array.

Keywords molybvanudates, supramolecular, hydrothermal synthesis, magnetic properties

Reveived 2013-12-20; Revised 2014-02-21; Accepted 2014-04-28

Supported by the Open Project of State Key Laboratory of Jilin University(No. 2011-4), the Education Department of Jilin Province During the 12th Five Year Plan of Science and Technology Research Projects(No. 2013-389)

Corresponding author: SUN Yinghua, professor; Tel/Fax: 0436-3366558; E-mail: sunyinghua3008@163.com; Research interests: synthesis and properties of polyoxometalates