

[研究快报]

新颖的 $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dpq})_2]^+$ 配合物阳离子修饰的 砷钒酸盐 $[\text{Cu}(\text{dpq})_2]_4[\text{As}_8\text{V}_{14}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})] \cdot$ $2\text{H}_2\text{O}$ 的水热合成与结构表征

董宝霞, 张朋朋, 彭 军

(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)

关键词 水热合成; 多金属氧酸盐; 晶体结构

中图分类号 O614

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)06-1018-03

多金属氧酸盐由于其具有独特的化学结构、特殊的电学、光学和磁学性质以及在催化和医药领域中的应用价值而成为多学科交叉研究的热点课题^[1~4]. 球状的含有低氧化态 As^{III} 和 V^{V} 组分的 $[\text{As}_8\text{V}_{14}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ 多阴离子是多金属氧酸盐系列中的一个重要成员, 但迄今为止, 只有少数此类化合物被报道^[5~7]. 目前, 选用新奇的配合物阳离子来修饰多阴离子已被证实是一种构筑具有独特结构的多金属氧酸盐杂化材料的有效方法^[8,9]. 由于 dpq (dipyrido[3,2-d;2',3'-f]quinoxaline, 结构见图 1) 配体具有扩展的芳环骨架, 其过渡金属铜配合物已显示出有效的键合及切割 DNA 的活性^[10], 因此向多酸体系中引入其金属铜配合物不仅可以丰富多酸的结构化学, 而且具有潜在的应用价值.

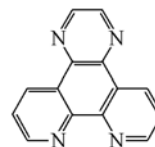


Fig. 1 Structure of dipyrido [3,2-d;2',3'-f] quinoxaline (dpq)

本文采用水热方法制备了一个新颖的 $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dpq})_2]^+$ 配合物阳离子修饰的砷钒酸盐 $[\text{Cu}(\text{dpq})_2]_4[\text{As}_8\text{V}_{14}\text{O}_{42} \cdot (\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, X 射线单晶衍射结果表明, 该化合物的结构是由 4 个 $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dpq})_2]^+$ 阳离子和 1 个 $[\text{As}_8\text{V}_{14}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ 簇阴离子以及 2 个结晶水组成的, 簇阴离子内部包含一个孤立的水分子.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂 元素分析在 Perkin-Elmer 2400 分析仪 (C, H, N) 和 ICP-AES 发射光谱仪 (V, As, Cu) 上进行; 红外光谱在 Alpha Centaur FTIR 型红外光谱仪上测定, KBr 压片, 波数范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$. XPS 光谱在 ESAY ESCA 光谱仪上测定, 以 $\text{Mg K}\alpha$ 为 X 射线源.

所用试剂均为分析纯. V_2O_5 为沈阳试剂二厂产品, As_2O_3 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为北京化工厂产品, 配体 dpq 参考文献[11]的方法制备.

1.2 实验过程 将 V_2O_5 , As_2O_3 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dpq 和 H_2O 按摩尔比 2:1:1:1:2:343 混合, 用 HCl 调节 $\text{pH} = 4.5$, 并于室温下搅拌 30 min, 装入 18 mL 的内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 容量大约为 50%, 于 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 晶化 5 d, 自然冷却至室温后得到红色片状晶体, 产率 40% (以钒计).

元素分析结果 (%): C 32.58, H 1.64, N 10.84, As 14.51, Cu 6.12, V 17.26; $\text{C}_{112}\text{H}_{70}\text{N}_{32}\text{As}_8\text{V}_{14} \cdot \text{O}_{45}\text{Cu}_4$ 的计算值 (%): C 32.47, H 1.67, N 10.82, As 14.47, Cu 6.13, V 17.22.

1.3 晶体结构测定 在 293 K 下, 选取尺寸为 $0.145 \text{ mm} \times 0.252 \text{ mm} \times 0.353 \text{ mm}$ 的单晶, 在 Bruker

收稿日期: 2007-02-05.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20671016)资助.

联系人简介: 彭 军(1952 年出生), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事多金属氧酸盐的研究. E-mail: jpeng@nenu.edu.cn

SMART CCD X 射线衍射仪上收集衍射数据, 以 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda = 0.071073$ nm) 和 ω 扫描方式, 在 $1.08^\circ \leq \theta \leq 25.00^\circ$ 范围内共收集 68636 个衍射点, 独立衍射点 23899 个($R_{\text{int}} = 0.0734$). 晶体结构用直接法解析, 并用最小二乘法 F^2 进行精修, 部分非氢原子经各项异性修正. 结果表明, 该晶体属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, 晶胞参数 $a = 1.8973(3)$ nm, $b = 2.5816(2)$ nm, $c = 2.8941(2)$ nm, $\beta = 106.61(2)^\circ$, $V = 13.5846(12)$ nm³, $Z = 4$, $R_1 = 0.0674$, $wR_2 = 0.1750$.

2 结果与讨论

X 射线单晶结构解析结果表明, 化合物 $[\text{Cu}(\text{dpq})_2]_4[\text{As}_8\text{V}_{14}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的不对称单元中含有 1 个 $[\text{As}_8\text{V}_{14}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ 多阴离子, 4 个 $[\text{Cu}(\text{dpq})_2]^+$ 阳离子和 2 个结晶水分子(图 2).

$[\text{As}_8\text{V}_{14}\text{O}_{42}]^{4-}$ 多阴离子是由 14 个 $\{\text{VO}_5\}$ 四方锥和 8 个 $\{\text{AsO}_3\}$ 三角锥组成的, 簇阴离子的中央含有一个孤立的水分子. 其中 8 个 $\{\text{VO}_5\}$ 四方锥共边, 形成了一个近似共平面的 $\{\text{V}_8\text{O}_{24}\}$ 带, 另外 6 个 $\{\text{VO}_5\}$ 四方锥分成两组, 每组 3 个反向共边, 形成一个三聚体, 这两个三聚体位于 $\{\text{V}_8\text{O}_{24}\}$ 带的相反的两侧并与它交错共边相连形成了一个 $\{\text{V}_{14}\}$ 的骨架. 每两个 $\{\text{AsO}_3\}$ 三角锥共用桥氧原子形成一个手柄状的 $\{\text{As}_2\text{O}_5\}$ 二聚体, 4 组这样的二聚体与 $\{\text{V}_{14}\}$ 骨架共用氧原子, 从而形成了一个球形的 $[\text{As}_8\text{V}_{14}\text{O}_{42}]^{4-}$ 簇状结构. $\text{V}-\text{O}_i$ 的键长为 $0.1572(7) \sim 0.1603(6)$ nm, $\text{V}-\text{O}_b$ 的键长为 $0.1903(6) \sim 0.2027(6)$ nm, $\text{As}-\text{O}$ 的键长范围在 $0.1678(8) \sim 0.1833(7)$ nm 之间.

在 4 个 $[\text{Cu}(\text{dpq})_2]^+$ 配合物阳离子中, 每个 Cu 都采取扭曲的四面体配位构型, 与两个 dpq 配体上的 4 个整合的氮原子配位, 而吡嗪环上的两个潜在的桥连氮原子配位点却没有参与配位. $\text{Cu}-\text{N}$ 的键长为 $0.1985(8) \sim 0.2091(8)$ nm, $\text{N}-\text{Cu}-\text{N}$ 的键角范围在 $80.0(3)^\circ \sim 154.3(4)^\circ$ 之间. 由于 dpq 配体的多芳环的结构特点, 相邻的 $[\text{Cu}(\text{dpq})_2]^+$ 之间存在着较强的 $\pi \cdots \pi$ 堆积相互作用. 这种 $\pi \cdots \pi$ 堆积作用导致沿 c 轴方向上形成了约 0.8 nm \times 0.8 nm 的星形孔道, 多阴离子通过 $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ 短接触相互作用而填充于这些孔道之中.

价键计算^[12,13] 结果表明, 该化合物中所有的 V 都为 +4 价, 所有的 As 均为 +3 价, Cu 为 +1 价. 室温 XPS 光谱的测定结果表明, 在 516.0 eV 处显示有 V^{IV} 的信号, 这符合价键计算结果及钒的配位环境和化合物的电荷平衡要求.

在标题化合物的 IR 光谱图中, 3435 cm^{-1} 处的强吸收峰为 H_2O 的振动吸收, 3866 和 3736 以及 $1698 \sim 1386$ cm^{-1} 之间的强吸收峰为配体 dpq 的振动吸收^[10], 994 , 765 和 718 cm^{-1} 处的吸收可归属为 $\nu(\text{V}=\text{O})$ 和 $\nu(\text{V}-\text{O}-\text{V})$ 的振动^[14,15].

参 考 文 献

- [1] Hagrman P. J., Hagrman D., Zubieta J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* [J], 1999, **38**: 2638—2684
- [2] Kögerler P., Cronin L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* [J], 2005, **44**: 844—846
- [3] Müller A., Peter F., Pope M. T., *et al.* *Chem. Rev.* [J], 1998, **98**: 239—272
- [4] Khan M. I., Yohannes E., Doedens R. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* [J], 1999, **38**: 1292—1294
- [5] Zheng S. T., Zhang J., Xu J. Q., *et al.* *J. Solid State Chem.* [J], 2005, **178**: 3695—3701
- [6] Cui X. B., Sun Y. Q., Yang G. Y. *Inorg. Chem. Commun.* [J], 2003, **6**: 259—261
- [7] Qi Y. F., Li Y. G., Wang E. B., *et al.* *J. Solid State Chem.* [J], 2007, **180**: 283—290
- [8] LIU Hong(刘红), XU Lin(许林), QIU Yun-Feng(邱云峰), *et al.* *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2006, **27**(8): 1409—1412

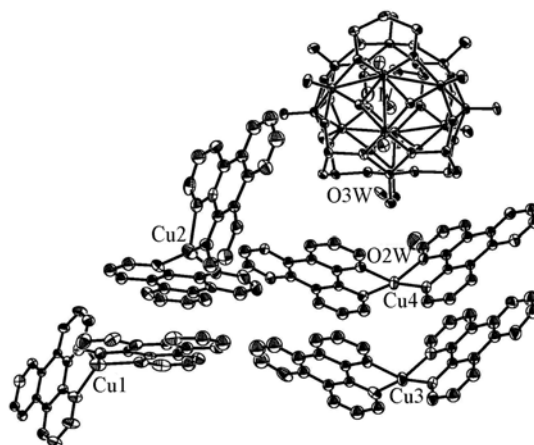


Fig. 2 ORTEP drawing of the asymmetric unit in the title compound

The thermal ellipsoids are drawn at 30% probability.

- [9] ZENG Qing-Xin(曾庆新), XU Ji-Qing(徐吉庆), YANG Guo-Yu(杨国昱), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, **22**(11): 1800—1802
- [10] Thomas A. M., Nethaji M., Mahadevan S., *et al.*. J. Inorg. Biochem. [J], 2003, **94**: 171—178
- [11] Murphy G., Murphy C., Murphy B., *et al.*. J. Chem., Soc. Dalton Trans. [J], 1997: 2653—2660
- [12] Brown I. D., Altermatt D.. Acta Cryst. [J], 1985, **B41**: 244—247
- [13] Hormillosa C., Stephen T., Brown I. D.. Bond Valence Calculator Version 2.00[CP], 1993
- [14] Zheng S. T., Zhang J., Yang G. Y.. Inorg. Chem. [J], 2005, **44**: 2426—2430
- [15] Qi Y. F., Li Y. G., Wang E. B., *et al.*. Inorg. Chim. Acta[J], 2007, **360**: 1841—1853

**Hydrothermal Synthesis and Structure Characterization of
a Novel $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dpq})_2]^+$ Complex Cations Modified
Arsenic-Vanadium Polyoxometalate
 $[\text{Cu}(\text{dpq})_2]_4[\text{As}_8\text{V}_{14}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

DONG Bao-Xia, ZHANG Peng-Peng, PENG Jun*

(*Key Laboratory of Polyoxometalate Science of Ministry of Education, Faculty of Chemistry,
Northeast Normal University, Changchun 130024, China*)

Abstract A novel inorganic-organic hybrid compound $[\text{Cu}(\text{dpq})_2]_4[\text{As}_8\text{V}_{14}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (dpq = dipyrido[3,2-d:2',3'-f]quinoxaline) was synthesized under the hydrothermal condition and its structure was characterized *via* single-crystal X-ray diffraction, elemental analysis, IR and XPS spectra. The title compound crystallizes in a monoclinic crystal system, space group $P2_1/c$ with crystal parameters $a = 1.8973(3)$ nm, $b = 2.5816(2)$ nm, $c = 2.8941(2)$ nm, $\beta = 106.61(2)^\circ$, $V = 13.5846(12)$ nm³, $Z = 4$, $R_1 = 0.0674$, $wR_2 = 0.1750$. It possesses a spherical $[\text{As}_8\text{V}_{14}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ cluster anion, four $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dpq})_2]^+$ counter cations and two lattice water molecules. The cationic complexes form *ca.* 0.8 nm × 0.8 nm stellate channels along the *c* axis through strong $\pi \cdots \pi$ stacking interactions due to the multiple aryls in the dpq ligands. The polyoxoanions are embedded in the channels through extensive C—H \cdots O short contact interactions.

Keywords Hydrothermal synthesis; Polyoxometalate; Crystal structure

(Ed.: M, G)