

采用离子热方法合成夹心型钨磷酸盐

陈宝旺, 陈维林, 孟靖昕, 傅海, 李阳光*, 王恩波*

多酸科学教育部重点实验室, 东北师范大学化学学院, 长春 130024

* 联系人, E-mail: liyg658@nenu.edu.cn; wangeb889@nenu.edu.cn

2010-10-23 收稿, 2010-12-05 接受

国家自然科学基金(20701005)和东北师范大学测试基金资助项目

摘要 采用离子热方法在离子液体[Emim]Br(1-乙基-3-甲基咪唑溴盐)中合成了夹心型的钨磷酸盐 $H_3(Emim)_7[Ni_4(Mim)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 4H_2O(1)$ (Mim 为乙基咪唑)。通过 X 射线衍射、元素分析、红外光谱、热重、XRD、电化学和光催化等对该化合物的结构和性质进行了测试和表征。X 射线单晶衍射分析表明: 化合物 **1** 属单斜晶系, $C2/c$ 空间群, 晶胞参数: $a = 35.584(7) \text{ \AA}$, $b = 14.513(3) \text{ \AA}$, $c = 24.423(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.000^\circ$, $\beta = 101.38(3)^\circ$, $\gamma = 90.000^\circ$, $V = 12365(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ 。在化合物 **1** 的晶体结构中, 阴离子框架为 2 个乙基咪唑分子修饰的有机无机杂化夹心型阴离子 $[Ni_4(Mim)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$, 而且多酸阴离子的表面氧原子与游离的抗衡阳离子 1-乙基-3-甲基咪唑之间存在着广泛的 C-H...O 氢键作用, 进而构筑成为一个三维的超分子框架。

关键词离子热合成
夹心型多酸
超分子
电化学
光催化

近年来, 多金属氧酸盐引起了人们的广泛关注, 不仅因为多酸具有丰富的拓扑结构, 更因为其在催化、药物、磁性等方面具有巨大的潜在应用价值^[1-3]。结构新颖、性质优越的多酸的合成, 直接或间接地推动了多酸的发展^[4]。一般而言, 在多酸合成体系中应用的溶剂主要是分子溶剂(水以及有机分子溶剂)。开发一种新的优异溶剂对于多酸合成是一个巨大的挑战。

离子液体是由阴阳离子组成、室温或者接近室温呈现液态的物质^[5]。由于其具有蒸气压低、热稳定好、不易燃烧和爆炸、溶解性能优异等性质, 在电化学、光化学、相转移等领域引起了人们的极大兴趣^[6,7]。离子液体独特的性质使其不仅应用在传统的有机合成^[8], 在无机合成方面也广泛应用^[9]。与传统的水热体系相比, 离子热合成具有如下的特点: (1) 离子液体在反应中既可以作为反应介质, 也可以作为模板剂, 以便达到更好地控制模板的目的^[10]; (2) 大多数离子液体具有低挥发性和近乎于零的蒸气压, 可以在常规条件下获得比水热条件更高的反应温度^[11];

(3) 离子液体的高黏度和低配位能力为反应物提供更加宽松的环境, 有利于自组装反应的发生^[12]。

目前, 有关离子热合成在无机合成中的报道很多。例如, 离子热合成广泛应用于合成各种类型的固体材料, 包括类沸石^[13]、金属有机框架^[14]、纳米粒子^[15]、半导体^[16]等。但是应用于合成多酸基的有机无机杂化材料的报道很少^[17,18]。2008 年, 本课题组采用离子热方法首次得到两例新型的同多酸基化合物, 即 $(Emim)_4(W_{10}O_{32})$ 和 $(Emim)_4(W_6O_{19})(BF_4)_2$ ^[19]。2010 年, 本组采用离子热方法成功合成了 3 个含有过渡金属的新型多钨酸盐化合物, 即 $[Dmim]_2Na_3[SiW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot H_2O$ (Dmim 为 1,3-二甲基咪唑), $[Emim]_9Na_8[(SiW_9O_{34})_3\{Fe_3(\mu_2-OH)_2(\mu_3-O)\}_3(WO_4)] \cdot 0.5H_2O$ 和 $[Dmim]_2[Hmim] Na_6[(AsW_9O_{33})_2(Mn^{III}(H_2O))_3] \cdot 3H_2O$ (mim 为甲基咪唑)^[20]。在前期工作的基础上, 我们又系统地研究了 $\{PW_9/M\}$ (M=过渡金属) 体系, 得到了一个新型的夹心型钨磷酸盐 $H_3(Emim)_7[Ni_4(Mim)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 4H_2O(1)$ 。据我们所知, 化合物 **1** 是首次采用离子热方法合成的夹心型钨磷酸盐。离子液

体[Emim]Br 在化合物 **1** 的合成中起着重要的作用. [Emim]Br 在化合物 **1** 的合成中不仅作为溶剂, 为反应物提供反应介质. 同时, [Emim]Br 本身作为反应物, 为形成有机-无机杂化的夹心型阴离子创造了条件. 另一方面, 一系列的平行实验表明, 反应体系的 pH、过渡金属的种类和反应温度在化合物 **1** 的合成过程中都起到至关重要的作用.

1 实验

(i) 仪器及试剂. 所有原料均为分析纯; [Emim]-Br^[21]和 Na₉[A-PW₉O₃₄]·7H₂O^[22]根据文献合成, 并通过红外光谱进行了表征. 元素分析采用 Perkin-Elmer 2400LS 型元素分析仪测定; 红外光谱采用 Alpha Centaur FTIR (KBr 压片, 观察的波数范围在 400~4000 cm⁻¹) 测定; 热重采用 Perkin-Elmer TGA7 热重分析仪测定; 紫外光谱采用 752 PC 型紫外分光光度计测定; 电化学试验采用 CHI660 电化学综合分析测试系统测定, 测试采用常规三电极体系: Ag-AgCl 电极为参比电极, 玻碳电极为工作电极, 铂丝为对电极, XRD 谱采用 Rigaku D/max-IIIB 测定.

(ii) 光催化试验. 取 0.0230 g 样品 **1** 溶于 200 mL 2×10⁻⁵ mol/L 罗丹明 B (RhB) 水溶液中, 然后在暗处搅拌 30 min, 使其达到平衡, 然后溶液暴露在 125 W Hg 灯下照射, 每间隔一定时间取样, 样品通过 752 PC 型紫外分光光度计进行测定.

(iii) 化合物 **1** 的合成. 将反应物 Na₉[A-α-PW₉O₃₄]·7H₂O(0.5014 g), NiCl₂·6H₂O(0.2051 g), [Emim]Br (4 g), H₃PO₄ (0.2 mL)混合搅拌 30 min, 装入 12 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 在 170 °C 恒温晶化 5 d. 之后, 缓慢降至室温, 得到黄色块状晶体 **1**. 产率 40%(以 W 计). 元素分析实验值(%): H, 1.80; C, 10.89; N, 4.38; Ni, 4.11; P, 1.09; W, 57.68%; 理论值(%): H, 1.83; C, 10.88; N, 4.39; Ni, 4.09; P, 1.08; W, 57.65.

(iv) X 射线晶体结构测定. 选取 0.28 mm×0.26 mm×0.22 mm 单晶装入毛细玻璃管中用于单晶测试. 用 Rigaku RAXISRAPID IP 单晶衍射仪在 150 K 下测定晶体晶胞参数并收集衍射点. 使用 SHELX-97 程序通过直接法和全矩阵最小二乘法对晶体结构进行解析和精修. 使用石墨单色器, Mo 靶辐射源, 在 3.02°≤2θ≤24.41°, 以 ω-2θ 扫描方式共收集 39391 个衍射点, 其中 10033 个独立衍射点. 所有非氢原子都进行了各向异性修正, 由于 H 原子具有较低的散射力, 所以它们不能够从傅里叶图上确定. 因此, 所有水上的 H 原子都直接加入分子式中. 化合物 **1** 的晶体学参数为: 单斜晶系, 空间群: C2/c, a = 35.584(7) Å, b = 14.513(3) Å, c = 24.423(5) Å; α = γ = 90°, β = 101.38(3)°; V = 12365(4) Å³, Z = 4, ρ = 3.083 Mg/m³, Goof = 1.076, 最终收敛偏差因子 R₁ = 0.0739, wR₂ = 0.1593. 化合物 **1** 选择的键长键角见表 1, CCDC: 795854.

表 1 化合物 **1** 的选择性键长(Å)和键角(°)^{a)}

键长(Å)					
P(1)-O(12)	1.520(14)	Ni(1)-O(18)	1.999(16)	Ni(2)-O(14)#1	2.107(14)
P(1)-O(21)	1.524(16)	Ni(1)-O(34)#1	2.016(15)	Ni(2)-N(1)	2.123(15)
W(1)-O(14)	1.815(14)	W(2)-O(27)	1.719(15)	W(3)-O(2)	1.877(15)
W(1)-O(8)	1.883(14)	W(2)-O(34)	1.801(15)	W(3)-O(15)	1.878(17)
W(4)-O(30)	1.974(16)	W(5)-O(22)	1.677(18)	W(6)-O(31)	2.026(16)
W(4)-O(33)	2.422(14)	W(5)-O(9)	1.852(17)	W(6)-O(21)	2.402(14)
W(7)-O(10)	1.699(17)	W(8)-O(2)	2.015(16)	W(9)-O(29)	1.712(16)
W(7)-O(18)	1.912(17)	W(8)-O(21)	2.460(14)	W(9)-O(30)	1.867(17)
键角(°)					
O(12)-P(1)-O(21)	111.2(8)	O(18)-Ni(1)-O(13)#1	87.1(6)	O(13)#1-Ni(2)-O(14)#1	84.9(6)
O(12)-P(1)-O(11)	109.3(8)	O(34)#1-Ni(1)-O(13)#1	97.8(6)	O(1)-Ni(2)-N(1)	88.3(6)
O(20)-W(1)-O(14)	104.6(7)	O(27)-W(2)-O(34)	105.2(7)	O(31)-W(3)-O(15)	87.4(7)
O(20)-W(1)-O(8)	102.5(7)	O(27)-W(2)-O(5)	101.4(7)	O(2)-W(3)-O(15)	155.3(7)
O(3)-W(4)-O(8)	156.4(7)	O(9)-W(5)-O(16)	86.0(7)	O(5)-W(6)-O(17)	156.5(7)
O(24)-W(4)-O(30)	97.3(8)	O(22)-W(5)-O(28)	103.2(8)	O(4)-W(6)-O(31)	99.1(7)
O(18)-W(7)-O(26)	86.5(6)	O(17)-W(8)-O(21)	72.9(6)	O(25)-W(9)-O(16)	154.7(6)
O(10)-W(7)-O(23)	102.3(7)	O(2)-W(8)-O(21)	73.7(5)	O(15)-W(9)-O(16)	83.6(7)

a) 产生等效原子的对称操作: #1 -x-1/2, -y+5/2, -z

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

化合物 **1** 的 IR 光谱(图 1)归属如下: 3452 cm^{-1} 为(O-H)特征峰^[23], 1040 cm^{-1} 为(P-Oa)特征峰, 947 cm^{-1} 为(W-Od-W)特征峰, 890 cm^{-1} 为(W-Ob-W)特征峰, 780 cm^{-1} 为(W-Oc-W)特征峰^[24], 3070, 1568, 1470, 1451, 1330, 1167 cm^{-1} 处的吸收谱带是有机配体[Emim]⁺和 Mim 的特征峰^[25].

2.2 化合物 **1** 的单晶结构

X 射线单晶分析结果表明, 化合物 **1** 由有机无机杂化的夹心型阴离子 $[\text{Ni}_4(\text{Mim})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, 7 个游离的 1-乙基-3-甲基咪唑抗衡阳离子和 4 个水分子构成, 如图 2(a)所示. 夹心型的阴离子是由 2 个三缺位的建筑单元 $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ 通过一个中心对称的菱形片段 $\{\text{Ni}_4\text{O}_{14}\text{N}_2\}$ (图 2(b))相连构成. 三缺位的 $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ 片段是由经典的 Keggin 阴离子 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 失去 3 个共边相连的 WO_6 八面体形成的^[26]. 在 $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ 片段中, 所有的 P(V) 原子都是四面体构型. 其中 P-O 键的键长范围为 1.520(14)~1.540(15) Å, O-P-O 的键角范围为 107.0(8)~111.3(8)°. 菱形片段 $\{\text{Ni}_4\text{O}_{14}\text{N}_2\}$ 通过 14 个桥氧原子与 2 个 $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ 单元相连. 14 个桥氧原子分别来自于 2 个 $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ 单元, 其中, 12- $\mu_2\text{O}$ 原子来自于 WO_6 八面体, 2- $\mu_4\text{O}$ 原子来自于 PO_4 四面体. $\{\text{Ni}_4\text{O}_{14}\text{N}_2\}$ 片段中的 2 个 N 原子来自于 2 个乙基咪唑. 在阴离子中, 所有的 Ni 原子均采用扭曲的八面体配位环境. Ni-O 键的键长范围为 1.999(16)~2.306(14) Å,

Ni-N 键的键长为 2.123(15) Å. 在反应物中没有加入乙基咪唑, 所以在反应过程中 1-乙基-3-甲基咪唑阳离子发生了分解, 失去了甲基. 这表明在适当的温度下, 双烷基的咪唑可以分解为单烷基的咪唑, 并可以与过渡金属配位^[27]. 值得注意的是, 多阴离子 **1** 与传统的纯无机四核夹心型的多酸化合物 $[\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B}-\alpha-\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ 有区别^[28]. 很明显, 菱形 $\{\text{Ni}_4\text{O}_{16}\}$ 单元的 2 个 NiO_6 八面体中的 2 个配位水分子被有机配体乙基咪唑取代, 进而形成了一个有机无机杂化的阴离子 $[\text{Ni}_4(\text{Mim})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$.

此外, 我们采用的是三缺位的 Keggin 异构体 $[\text{A}-\alpha-\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ 作为起始反应物. 但是, 产物中的三缺位的 Keggin 单元却是 $[\text{B}-\alpha-\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$. 这表明在反应过程中, $[\text{A}-\alpha-\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ 转化为 $[\text{B}-\alpha-\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ 单元. 这种现象在常规溶液和水热体系中也发生过^[29,30].

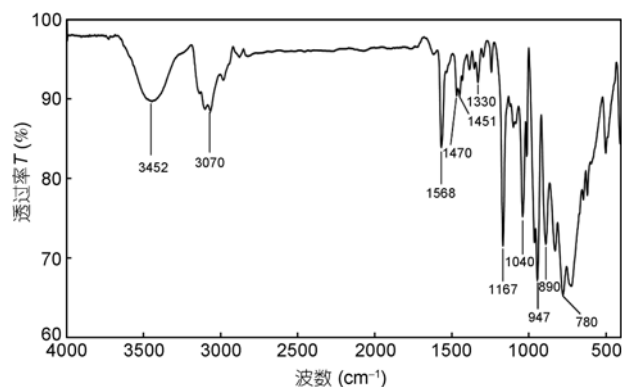


图 1 化合物 **1** 的红外光谱

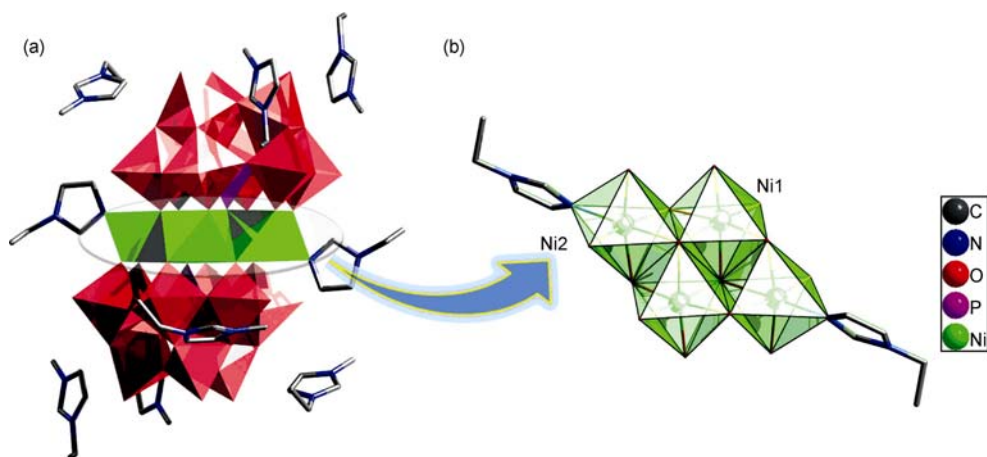


图 2 化合物 **1** 的球棍和多面体代表图(a)及菱形片段 $\{\text{Ni}_4\text{O}_{14}\text{N}_2\}$ 的配位模式(b)

值得注意的是,多酸阴离子的表面氧原子与游离的抗衡阳离子 1-乙基-3-甲基咪唑之间存在着广泛的 C-H...O 氢键作用,从而能构筑一个三维的超分子框架,如图 3 所示.氢键键长范围在 2.975~3.156 Å 之间.

2.3 热重分析

化合物 1 的 TG 曲线如图 4 所示,化合物的 TG 曲线在 48~431 内失去 18.44% 与计算值 18.14% 吻合.在 48~133 范围内,失去重量 1.30% 对应于结构中的结晶水(计算值为 1.25%).在 133~431 范围内,失去重量 17.14% 对应于结构中的 1-乙基-3-甲基咪唑和乙基咪唑(计算值为 16.89%).

2.4 X 射线衍射分析

化合物 1 的纯度通过 X 射线衍射谱(XRD, Rigaku D/max-IIB)进行检测, XRD 谱如图 5 所示.化合物 1

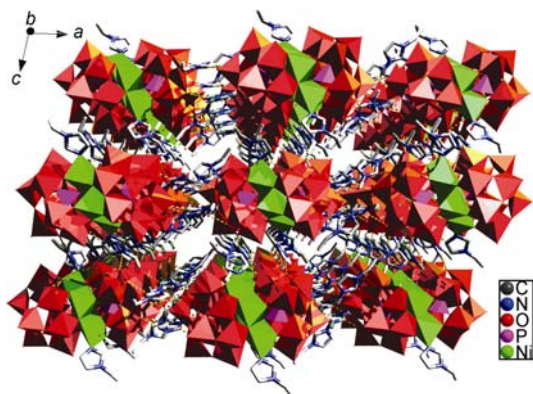


图 3 化合物 1 通过氢键形成的三维超分子结构

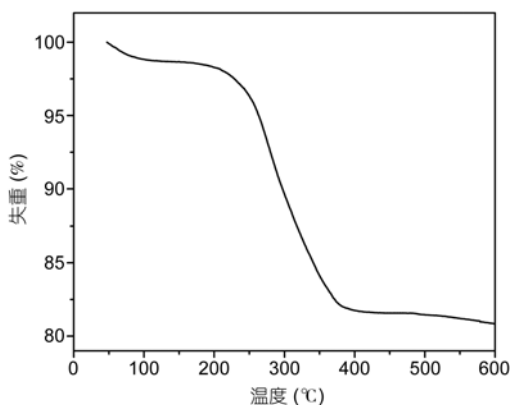


图 4 化合物 1 的热重分析曲线

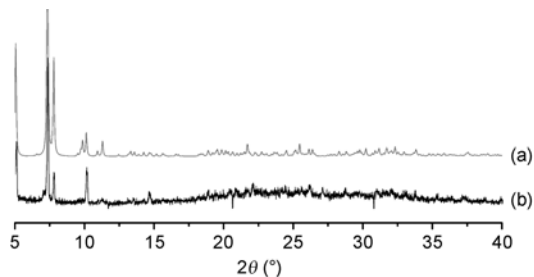


图 5 化合物 1 的模拟 XRD 谱图(a)和试验 XRD 谱图(b)

的衍射峰位图 5(b)与模拟的衍射峰位图 5(a)符合较好.此结果表明产物为纯相.

2.5 电化学分析

化合物 1 的循环伏安曲线如图 6 所示,该曲线是在 pH 3(1 mol/L Na₂SO₄ + H₂SO₄) 缓冲溶液中,扫描速度 50 mV s⁻¹ 的条件下得到的.在 -0.8~-0.4 V 的电压范围内可以看到两对氧化还原峰.这两对峰的半波电位 $E_{1/2} = (E_{pc} + E_{pa})/2$ 分别是 -0.729 V(I-I') 和 -0.536 V(II-II'). 峰 I-I' 和 II-II' 分别对应于多阴离子 W 的 2 个连续的两电子氧化还原过程^[31].

2.6 光催化活性研究

众所周知,多酸作为人们熟知的无机高分子,在均相和非均相体系中,可作为性能优异的催化剂^[32,33].在本文中,我们考察了化合物 1 在可见光辐照下,对罗丹明 B(RhB)的光降解能力.如图 7 所示,随着辐照时间的延长,550 nm 处的 RhB 特征吸收峰强度明显下降,同时 RhB 溶液的颜色逐渐变浅.此

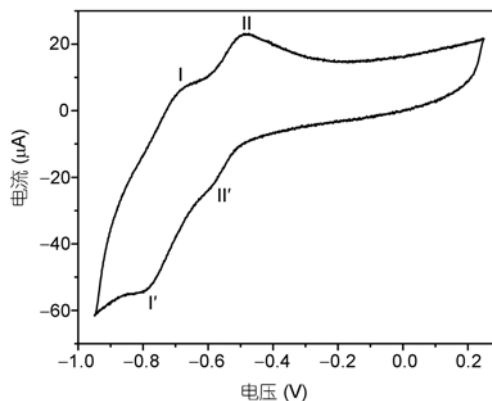


图 6 化合物 1 在 1 mol/L Na₂SO₄ + H₂SO₄ 缓冲溶液 (pH 4) 中扫描速度为 50 mV s⁻¹ 的电化学行为

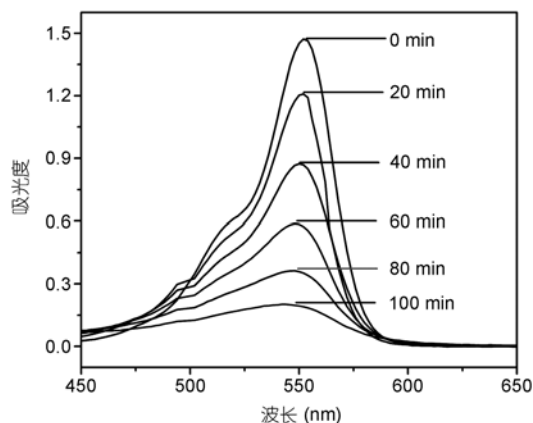


图7 化合物 1 对 RhB 溶液光降解的紫外-可见吸收光谱图

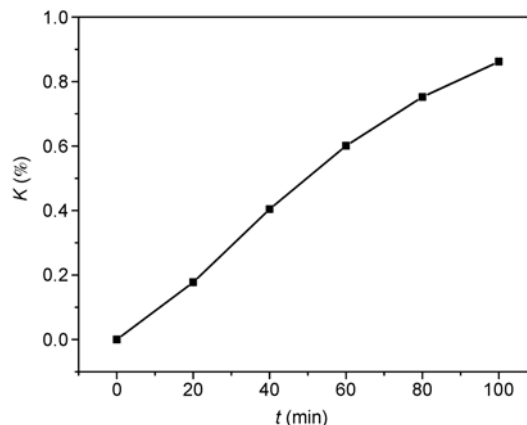


图8 RhB 的转化率(K)与光照时间(t)的关系图

结果表明, 化合物 1 对 RhB 有明显的光催化降解作用^[34]. 化合物 1 作为催化剂时, RhB 的转化率 (K) 与光照时间 (t) 的关系如图 8 所示. RhB 的转化率 (K) 可以表示为 $K=(I_0-I_t)/I_0$, 其中, I_0 表示起始反应时, RhB 的紫外可见吸收光强度, I_t 表示采用紫外可见光照射 t 时间时, RhB 的紫外可见吸收光强度^[35]. 计算结果表明, 在 100 min 的照射时间下, 使用化合物 1 作为催化剂, 其 RhB 转化率为 86.18%.

3 结论

采用离子热合成方法首次合成了夹心型的钨磷酸盐, 并做了相关的表征. 化合物 1 的成功合成证明离子热合成方法适宜合成基于多酸的有机无机杂化材料. 而且化合物 1 展现了良好的光催化效果. 未来的研究将集中于采用离子热方法合成扩展的多酸基有机无机杂化材料, 以便得到结构新颖、性质优越的化合物.

参考文献

- Müller A, Pope M T, Peters F, et al. Polyoxometalates: Very large clusters-nanoscale magnets. *Chem Rev*, 1998, 98: 239–279
- Sun C Y, Liu S X, Liang D D, et al. Highly stable crystalline catalysts based on a microporous metal-organic framework and polyoxometalates. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 1883–1888
- Fang X K, Anderson T M, Hill C L. Enantiomerically pure polytungstates: Chirality transfer through zirconium coordination centers to nanosized inorganic clusters. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 3540–3544
- Zhang Z M, Li Y G, Yao S, et al. Enantiomerically pure chiral $\{Fe_{28}\}$ wheels. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 1581–1584
- Morris R E. Ionothermal synthesis—ionic liquids as functional solvents in the preparation of crystalline materials. *Chem Commun*, 2009, 2990–2998
- Chen W X, Ren Y P, Long L S, et al. Ionothermal synthesis of 3d–4f and 4f layered anionic metal-organic frameworks. *Cryst Eng Comm*, 2009, 11: 1522–1525
- Earle M J, Esperanca J, Gilea M A, et al. The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, 2006, 439: 831–834
- Welton T. Ionic liquids in catalysis. *Coord Chem Rev*, 2004, 248: 2459–2477
- Férey G. Hybrid porous solids: Past, present, future. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 191–214
- Lin Z J, Wragg D S, Morris R E. Microwave-assisted synthesis of anionic metal-organic frameworks under ionothermal conditions. *Chem Commun*, 2006, 2021–2033
- Reichert W M, Holbrey J D, Vigour K B, et al. Approaches to crystallization from ionic liquids: Complex solvents-complex results, or, a strategy for controlled formation of new supramolecular architectures? *Chem Commun*, 2006, 4767–4779
- Cooper E R, Andrews C D, Wheatley P S, et al. Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues. *Nature*, 2004, 430: 1012–1016
- Drylie E A, Wragg D S, Parnham E R, et al. Ionothermal synthesis of unusual choline-templated cobalt aluminophosphates. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 7839–7843
- Kitagawa S, Kitaura R, Noro S. Functional porous coordination polymers. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 2334–2375
- Li Z X, Li L L, Yuan Q, et al. Sustainable and facile route to nearly monodisperse spherical aggregates of CeO_2 nanocrystals with ionic liquids and their catalytic activities for CO oxidation. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 18405–18411

- 16 Guloy A M, Ramlau R, Tang Z J, et al. A guest-free germanium clathrate. *Nature*, 2006, 443: 320–323
- 17 Lin S W, Chen W L, Zhang Z M, et al. Tetrakis(1-ethyl-3-methylimidazolium) β -hexacosaoxidooctamolybdate. *Acta Cryst E*, 2008, 64: 954
- 18 Lin S W, Liu W L, Li Y G, et al. Preparation of polyoxometalates in ionic liquids by ionothermal synthesis. *Dalton Trans*, 2010, 1740–1744
- 19 Zou N, Chen W L, Li Y G, et al. Two new polyoxometalates-based hybrids firstly synthesized in the ionic liquids. *Inorg Chem Commun*, 2008, 11: 1367–1370
- 20 Chen W L, Chen B W, Tan H Q, et al. Ionothermal syntheses of three transition-metal-containing polyoxotungstate hybrids exhibiting the photocatalytic and electrocatalytic properties. *J Solid State Chem*, 2010, 183: 310–321
- 21 Dzuba S V, Bartsch R A. Efficient synthesis of 1-alkyl(aralkyl)-3-methyl(ethyl)imidazolium halides: Precursors for room-temperature ionic liquids. *J Heterocycl Chem*, 2001, 38: 265–268
- 22 Domaille P J. *Inorganic Syntheses*. New York: John Wiley & Sons, 1990
- 23 Wang J P, Feng Y Q, Ma P T, et al. Synthesis and crystal structure of a 1D chain polyoxometalate-based complex $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]_2\{\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{en})_2]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n\}$. *J Coord Chem*, 1995, 62: 1895–1901
- 24 Zhao J W, Li B, Zheng S T, et al. Two-dimensional extended (4,4)-topological network constructed from tetra-Ni-substituted sandwich-type Keggin polyoxometalate building blocks and Ni-organic cation bridges. *Cryst Growth Des*, 2007, 7: 2658–2664
- 25 Jacob D S, Makhluif S, Brukental I, et al. Sonochemical synthesis and characterization of $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_6(\text{PF}_6)_2$, $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_6(\text{BF}_4)_2$, and $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_6(\text{BF}_6)_2$ in 1-butyl-3-methylimidazole with hexafluorophosphate and tetrafluoroborate. *Eur J Inorg Chem*, 2005, 2669–2677
- 26 Zhao J W, Jia H P, Zhang J, et al. A combination of lacunary polyoxometalates and high-nuclear transition-metal clusters under hydrothermal conditions. Part II: From double cluster, dimer, and tetramer to three-dimensional frameworks. *Chem Eur J*, 2007, 13: 10030–10045
- 27 Byrne P J, Wragg D S, Warren J E, et al. Ionothermal synthesis of two novel metal organophosphonates. *Dalton Trans*, 2009, 795–799
- 28 Clemente-Juan J M, Coronado E, Galán-Mascarós J R, et al. Increasing the nuclearity of magnetic polyoxometalates. Syntheses, structures, and magnetic properties of salts of the heteropoly complexes $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PW}_{10}\text{O}_{39})\text{H}_2\text{O}]^{7-}$, $[\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, and $[\text{Ni}_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]^{16-}$. *Inorg Chem*, 1999, 38: 55–63
- 29 Kortz U, Mbomekalle I M, Keita B, et al. Sandwich-type phosphotungstates: Structure, electrochemistry, and magnetism of the trinickel-substituted polyoxoanion $[\text{Ni}_3\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{11-}$. *Inorg Chem*, 2002, 41: 6412–6416
- 30 Zheng S T, Yuan D Q, Jia H P, et al. Combination between lacunary polyoxometalates and high-nuclear transition metal clusters under hydrothermal conditions: I. From isolated cluster to 1-D chain. *Chem Commun*, 2007, 1858–1860
- 31 Zhang Z M, Yao S, Wang E B, et al. A new 1D chain-like complex built up of Cu-containing sandwich tungstogermanate. *J Clust Sci*, 2008, 19: 521–530
- 32 Geletii Y V, Botar B, Kögerler P, et al. An all-inorganic, stable, and highly active tetraruthenium homogeneous catalyst for water oxidation. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 3896–3899
- 33 Liu P, Wang C H, Li C. Epoxidation of allylic alcohols on self-assembled polyoxometalates hosted in layered double hydroxides with aqueous H_2O_2 as oxidant. *J Catal*, 2009, 262: 159–168
- 34 Chen C C, Zhao W, Lei P X, et al. Photosensitized degradation of dyes in polyoxometalate solutions versus TiO_2 dispersions under visible-light irradiation: mechanistic implications. *Chem Eur J*, 2004, 10: 1956–1965
- 35 Li L L, Chu Y, Liu Y, et al. Template-free synthesis and photocatalytic properties of novel Fe_2O_3 hollow spheres. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 2123–2127

Ionothermally synthesized sandwich-type phosphotungstate

CHEN BaoWang, CHEN WeiLin, MENG JingXin, FU Hai, LI YangGuang & WANG EnBo

Key Laboratory of Polyoxometalate Science of Ministry of Education, Department of Chemistry, Northeast Normal University, Jilin 130024, China

A new sandwich-type phosphotungstate compound, $\text{H}_3(\text{Emim})_7[\text{Ni}_4(\text{Mim})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, was successfully synthesized. We used the ionothermal method with 1-ethyl-3-methyl imidazolium bromide ([Emim]Br) ionic liquids (ILs) to synthesize the compound. We characterized the material using X-ray diffraction, elemental analysis, infrared spectroscopy, thermogravimetric analyses, electrochemistry and photocatalysis. The crystal state of the sandwich-type phosphotungstate was: Monoclinic; space group $\text{C}2/c$; $a = 35.584(7) \text{ \AA}$; $b = 14.513(3) \text{ \AA}$; $c = 24.423(5) \text{ \AA}$; $\alpha = 90.000^\circ$; $\beta = 101.38(3)^\circ$; $\gamma = 90.000^\circ$; $V = 12365(4) \text{ \AA}^3$; and $Z = 4$. The polyoxoanion of the sandwich-type phosphotungstate is two methylimidazole molecules and a modified sandwich-type hybrid tungstophosphate $[\text{Ni}_4(\text{Mim})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$. In the packing arrangement, the adjacent hybrid polyoxoanions of the compound are connected through C–H–O hydrogen bonds between the dissociative [Emim]⁺ cations and the surface oxygen atoms of the polyoxoanions. This structure forms a three-dimensional open-framework.

ionothermal synthesis, sandwich-type polyoxometalates, supermolecule, electrochemistry, photocatalysis

doi: 10.1360/972010-1974