

文章编号 1000-5013(2001) 04-0412-06

链状十五聚钒酸盐的水热合成和晶体结构

洪掌珠 林碧洲

(华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011)

摘要 在 V_2O_5 、 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 物质的量之比为 3:18:400、反应温度为 150 °C、反应时间为 3 d 的水热条件下, 获得黑色针状 $[Cu(1, 2-pn)_2(H_2O)]_2[[Cu(1, 2-pn)_2][V_{15}O_{36}(Cl)]] \cdot H_2O$ 晶体. X-射线单晶结构分析表明, 该晶体属正交晶系、Cmcm 空间群, $a = 1.2676(3)$ nm, $b = 2.0931(4)$ nm, $c = 2.2577(5)$ nm. 在晶体结构中, 笼形 $[V_{15}O_{36}(Cl)]^{6-}$ 钒氧簇与 $[Cu(1, 2-pn)_2]^{2+}$ 配位基团通过 Cu-O 的共价配位作用连接成一维阴离子链, 阳离子配位基团 $[Cu(1, 2-pn)_2(H_2O)]^{2+}$ 占据链间位置, 起着电荷平衡的空间补偿作用.

关键词 多聚钒酸盐, 晶体结构, 水热合成

中图分类号 O 743+.51 : O 76

文献标识码 A

在多聚钒酸盐中, 钒可采用 VO_4 四面体、 VO_5 四角锥、 VO_6 八面体等配位构型, 由钒氧多面体连接而成的多聚钒氧酸根具有丰富的结构类型和电子特性. 由于钒丰富的价态可变特性和多聚钒氧酸根结构中金属-金属键的普遍存在, 多聚钒酸盐可作为催化材料、电色材料等而获得广泛应用, 是近年来多酸化学的研究热点之一^[1]. 从分子拓扑学的角度, 不管是笼形还是碗状、钮扣状等形状的多聚钒氧酸根离子都可视为由 V_2O_5 结构中的碎片单元通过拓扑变化聚合而成^[2]. 因此, 以 V_2O_5 为原料合成多聚钒酸盐已成为多聚钒酸盐制备的一种新趋势. 本文从 V_2O_5 出发, 在水热条件下得到了含有 V^{IV} 和 V^V 混合价的十五核 $[V_{15}O_{36}(Cl)]^{6-}$ 多聚钒氧酸根离子. X-射线单晶结构解析表明, 晶体结构中笼形的 $[V_{15}O_{36}(Cl)]^{6-}$ 钒氧簇与 $[Cu(1, 2-pn)_2]^{2+}$ 配位基团通过 Cu-O 的共价配位作用连接成一维阴离子链, 阳离子配位基团 $[Cu(1, 2-pn)_2(H_2O)]^{2+}$ 占据链间位置, 起着电荷平衡和空间补偿作用.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1) 试剂: 五氧化二钒(V_2O_5), 上海试剂三厂, 分析纯; 氯化铜($CuCl_2 \cdot 2H_2O$), 上海试剂一厂, 分析纯; 1, 2-丙二胺 $[CH_2(NH_2)CH(NH_2)CH_3 = 1, 2-pn]$, 江苏启东精细化工二厂, 化学纯; 冰乙酸(CH_3COOH), 汕头光华化工厂, 分析纯. (2) 仪器: PHS-2C 型酸碱计, Rigaku 公司

收稿日期 2001-06-25 作者简介 洪掌珠(1963-), 女, 助教

基金项目 福建省自然科学基金资助项目

D/max-C 型 X-射线粉末衍射仪, Perkin-Elmer 公司 FT-IR 200 付立叶变换红外光谱仪(4 000 ~ 400 cm^{-1} , KBr 压片), Rigaku 公司 AFC 5R 四圆衍射仪。

1.2 [Cu(1,2-pn)₂(H₂O)]₂{[Cu(1,2-pn)₂][V₁₅O₃₆(Cl)]}·H₂O 的合成

按 3V₂O₅·2CuCl₂·10H₂O 的物质质量比, 将 0.337 g V₂O₅, 0.125 g CuCl₂·2H₂O, 0.44 mL 1,2-pn 和 5.4 mL H₂O 组成的混合物装入 17 mL 水热反应釜中。用冰乙酸调节混合物酸碱度至 pH = 6.5, 密封反应釜。充分摇荡反应釜, 并将之置于 150 °C 的烘箱中恒温反应 3 d。反应结束后, 以 -10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度慢慢冷却至室温。经检测, 反应后体系的 pH 值为 7.2。X-射线粉末衍射实验表明, 反应产物为纯相的黑色针状 [Cu(1,2-pn)₂(H₂O)]₂{[Cu(1,2-pn)₂][V₁₅O₃₆(Cl)]}·H₂O 晶体。按 V 计, 产率约为 70%。红外光谱(cm^{-1})为 $\nu(\text{N}-\text{H}) = 3\,228$, $\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_3) = 2\,964$, $\delta(-\text{NH}_2) = 1\,581$, $\delta_{\text{s}}(-\text{CH}_3) = 1\,459$, $\nu(\text{V}=\text{O}) = 981$, $\delta(\text{V}-\text{O}-\text{V}) = 786 \sim 569$ 。

1.3 单晶结构测定

选用尺寸为 0.60 mm × 0.22 mm × 0.13 mm 的单晶体, 于 296 K 下在 Rigaku AFC 5R 衍射仪上, 用 Mo K α 射线, 以 ω 2 θ 扫描方式在 $\theta = 2.5^{\circ}$ 范围内收集到 2 840 个独立衍射点。其中, 1 372 个衍射点 $I > 2\sigma(I)$, 作为可观察点用于结构确定和修正。晶体属正交晶系, C₂cm 空间群, $a = 1.267\,6(3)$ nm, $b = 2.093\,1(4)$ nm, $c = 2.257\,7(5)$ nm, $V = 5.99\,0(2)$ nm³, $Z = 4$, $D_c = 2.29\,0$ g cm⁻³, $\mu = 3.404$ mm⁻¹, $F(000) = 4\,076$ 。结构用重原子法解出, 交替的 Fourier 和差值 Fourier 合成确定了所有非氢原子的坐标。采用全矩阵最小二乘法对所有非氢原子进行坐标和各向异性热参数的修正, 共有 233 个参数参与修正。最终的修正使偏离因子收敛于 $R_1 = 0.068\,1$, $wR_2 = 0.153\,4$, 其中权重为 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + 0.941(F_o^2 + 2F_c^2)]$ 。全部计算在 PC/586 计算机上用 SHELX 程序包完成。

2 结果和讨论

2.1 水热合成

温和条件下的水热反应是指在 120 ~ 300 °C 反应温度、体系自生压力下的化学反应。由于水粘度的下降有利于物质的扩散, 使许多在常温下不能进行的反应得以在水热条件下能够进行。此外, 水热条件的高温高压使常温常压下不溶的物质可以溶解, 因而水热反应可使用许多起始物为原料^[6]。然而, 水热反应产物对水热合成条件较为敏感, 即便是相同的原料及其比例, 体系 pH 值、反应温度、反应时间的微小差别都可能导致不同的反应产物。在 V₂O₅-CuCl₂-1,2-pn 的水热合成体系中, V₂O₅, CuCl₂, 1,2-pn 和水的物质的量之比为 3V₂O₅·2CuCl₂·10H₂O、反应温度为 150 °C、反应时间为 3 d 时, 如果体系初始的 pH 值控制在 6.5, 产物为 [Cu(1,2-pn)₂(H₂O)]₂{[Cu(1,2-pn)₂][V₁₅O₃₆(Cl)]}·H₂O。当体系初始的 pH 值控制为 6.0 时, 产物则为 [Cu(1,2-pn)₂]₄[V₁₈O₄₂(H₂O)]·8H₂O。这表明在水热条件下, 不同产物的形成存在着激烈的竞争。关于 [Cu(1,2-pn)₂]₄[V₁₈O₄₂(H₂O)]·8H₂O 的研究结果, 我们将另文报道。

2.2 晶体结构

标题化合物的主要键长和键角列于表 1 中。在晶体结构中, 金属配位阳离子基团 [Cu(1,2-pn)₂]²⁺ 与多聚钒氧根阴离子 [V₁₅O₃₆(Cl)]⁶⁻ 相间 a 轴方向排列。同时, 通过 Cu—O 共价配位作用延伸成一维链状阴离子 {[Cu(1,2-pn)₂][V₁₅O₃₆(Cl)]}⁻ (图 1)。链中 Cu(1)—O(2) 键的键长

为 0.240(1) nm. 配位阳离子 $[Cu(1,2-pn)_2(H_2O)]^{2+}$ 则占据链间位置(图2),起着电荷平衡和空间补偿的作用.

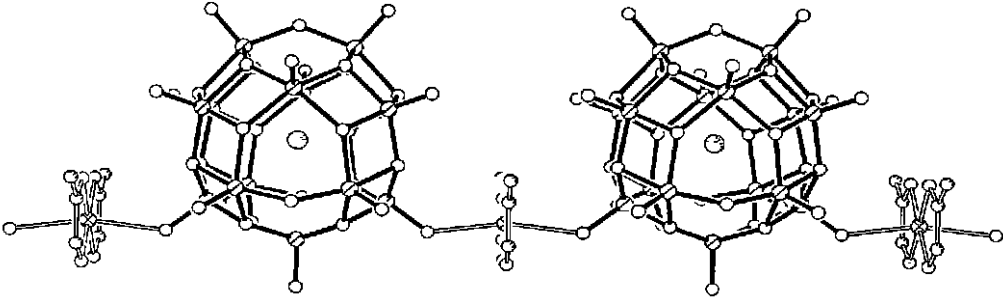
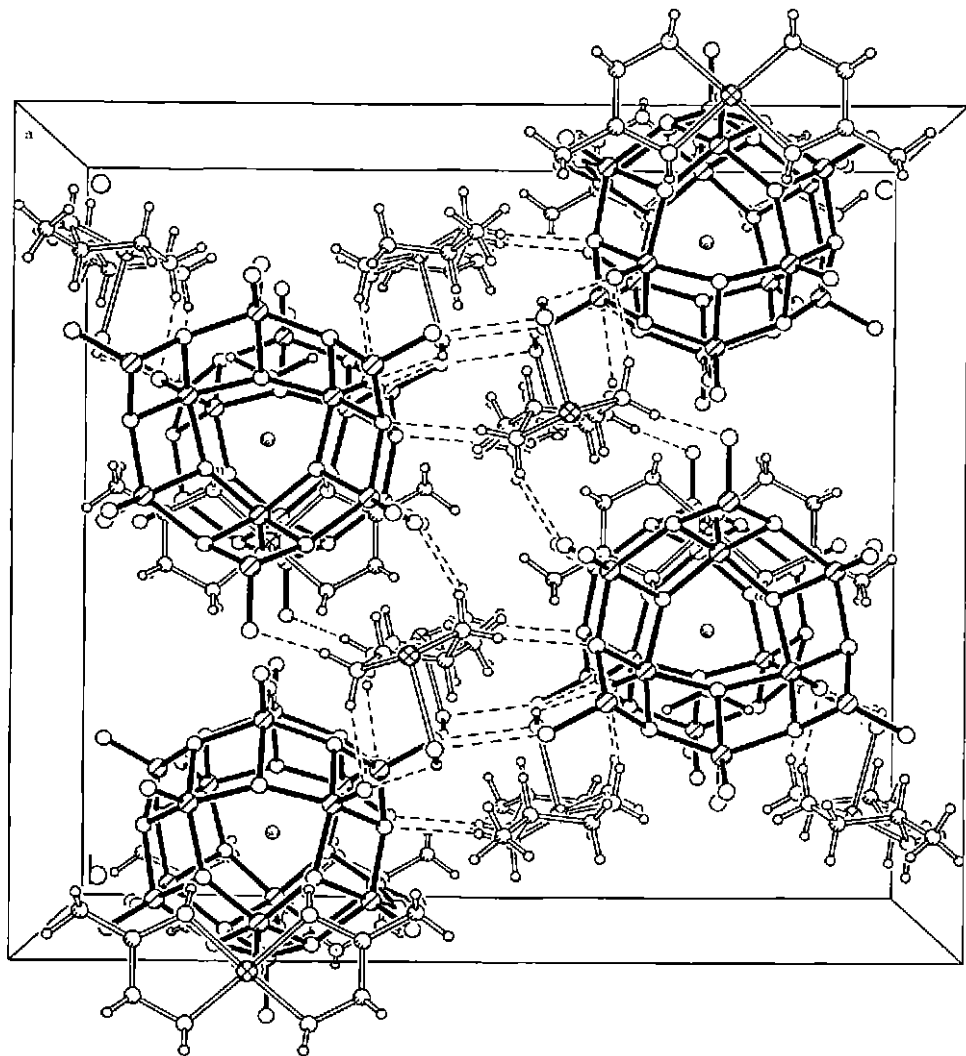


图1 一维阴离子 $\{[Cu(1,2-pn)_2][V_{15}O_{36}(Cl)]\}^{4-}$

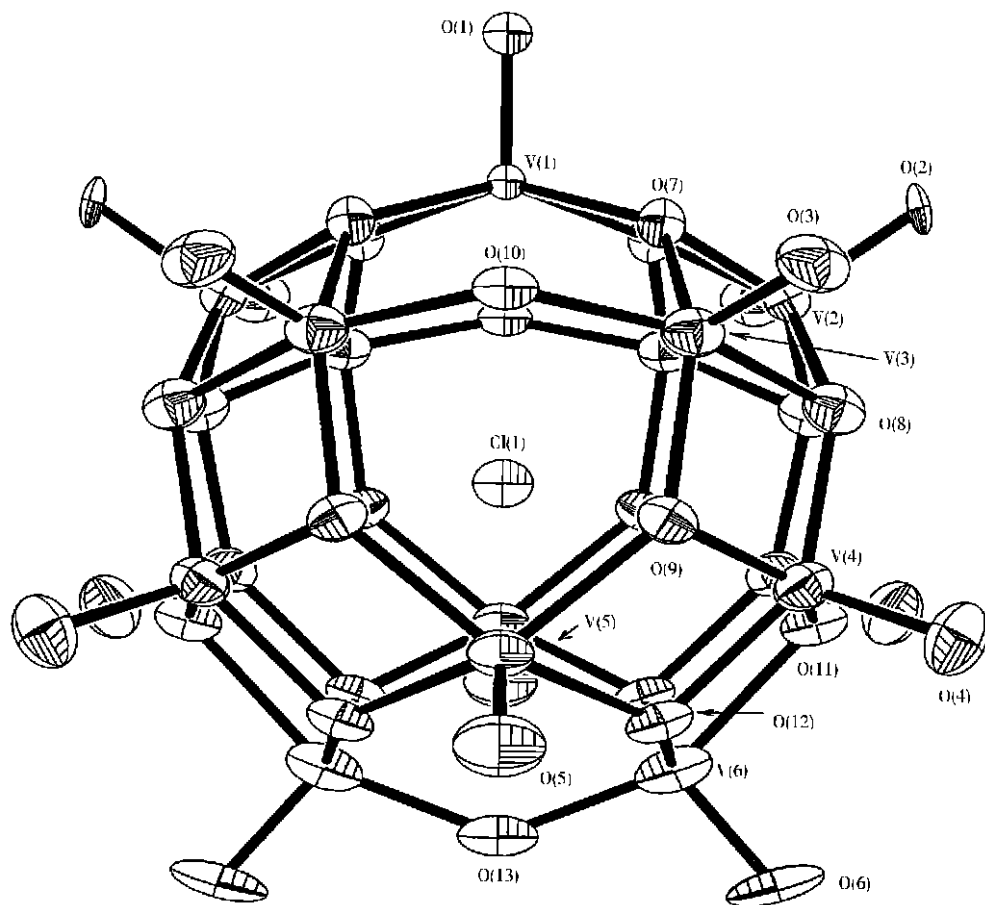
表1 主要键长(nm)和键角(°)

Cu(1)—N(1) 0.196 0(2)	Cu(1)—N(2) 0.202 0(2)	Cu(1)—N(2) 0.240 0(1)	Cu(2)—N(3) 0.204 0(1)
Cu(2)—N(4) 0.200 0(1)	Cu(2)—O(14) 0.239 0(2)	V(1)—O(1) 0.158 0(2)	V(1)—O(7) 0.195 7(8)
V(2)—O(2) 0.160 2(9)	V(2)—O(7) 0.190 5(9)	V(2)—O(8) 0.185 9(9)	V(3)—O(10) 0.181 8(6)
V(3)—O(3) 0.156 9(9)	V(3)—O(7) 0.193 8(9)	V(3)—O(8) 0.207 1(9)	V(3)—O(9) 0.192 7(9)
V(4)—O(4) 0.161 9(9)	V(4)—O(8) 0.191 9(8)	V(4)—O(9) 0.194 2(9)	V(4)—O(11) 0.187 1(5)
V(4)—O(12) 0.190 5(9)	V(5)—O(5) 0.161 0(2)	V(5)—O(9) 0.198 0(9)	V(5)—O(12) 0.196 5(9)
V(6)—O(6) 0.160 0(2)	V(6)—O(11) 0.206 0(2)	V(6)—O(12) 0.189 5(8)	V(6)—O(13) 0.182 7(9)
V(1)—V(2) 0.298 3(4)	V(2)—V(3) 0.295 7(3)	V(3)—V(4) 0.296 1(4)	V(4)—V(5) 0.301 3(3)
V(4)—V(6) 0.292 7(4)	O(14)—O(4a) 0.311 0(2)		
N(1)—Cu(1)—N(2) 85.0(7)	N(1)—Cu(1)—N(2a) 178.0(8)	N(1)—Cu(1)—O(2) 85.1(2)	
N(1a)—Cu(1)—N(1) 97.0(1)	N(2)—Cu(1)—N(2a) 93.0(1)	N(2)—Cu(1)—O(2) 95.1(2)	
O(2b)—Cu(1)—O(2) 165.3(7)	N(3)—Cu(2)—O(14) 87.4(5)	N(3)—Cu(2)—N(3c) 96.0(7)	
N(4)—Cu(2)—N(3) 84.9(5)	N(4)—Cu(2)—N(3c) 175.6(6)	N(4)—Cu(2)—N(4c) 93.9(7)	
N(4)—Cu(2)—O(14) 97.0(5)	O(1)—V(1)—O(7) 105.9(3)	O(1)—V(1)—O(7d) 105.9(3)	
O(7)—V(1)—O(7d) 148.3(6)	O(7)—V(1)—O(7e) 94.2(5)	O(7)—V(1)—O(7a) 77.1(5)	
O(8)—V(2)—O(7a) 147.2(4)	O(2)—V(2)—O(7) 106.5(5)	O(2)—V(2)—O(8) 105.3(5)	
O(8a)—V(2)—O(8) 94.9(6)	O(7a)—V(2)—O(7) 79.7(5)	O(8)—V(2)—O(7) 84.1(4)	
O(3)—V(3)—O(7) 110.9(5)	O(3)—V(3)—O(9) 110.3(5)	O(3)—V(3)—O(8) 100.7(5)	
O(3)—V(2)—O(10) 103.6(6)	O(7)—V(3)—O(8) 77.8(4)	O(9)—V(3)—O(8) 136.1(4)	
O(9)—V(2)—O(8) 80.4(4)	O(10)—V(3)—O(7) 91.6(5)	O(10)—V(3)—O(8) 155.6(5)	
O(10)—V(3)—O(9) 92.9(5)	O(4)—V(4)—O(9) 107.7(5)	O(4)—V(4)—O(8) 106.2(5)	
O(4)—V(4)—O(12) 109.5(5)	O(4)—V(4)—O(11) 108.5(6)	O(8)—V(4)—O(9) 84.0(4)	
O(11)—V(4)—O(8) 90.9(5)	O(11)—V(4)—O(9) 143.4(5)	O(11)—V(4)—O(12) 83.8(5)	
O(12)—V(4)—O(8) 143.8(4)	O(12)—V(4)—O(9) 79.5(4)	O(5)—V(5)—O(12) 107.4(5)	
O(5)—V(5)—O(9) 104.3(5)	O(9)—V(5)—O(9e) 93.4(6)	O(12)—V(5)—O(9) 77.2(4)	
O(12)—V(5)—O(9e) 148.3(4)	O(12)—V(5)—O(12e) 95.0(5)	O(6)—V(6)—O(11) 101.4(8)	
O(6)—V(6)—O(12) 110.2(3)	O(6)—V(6)—O(13) 104.7(9)	O(12)—V(6)—O(11) 79.1(3)	
O(12)—V(6)—O(12a) 137.0(6)	O(13)—V(6)—O(11) 153.9(7)	O(13)—V(6)—O(12) 91.8(4)	

¹ 对称性代码: (a) $x, y, -z + 1/2$; (b) $-x + 1, y, -z + 1/2$; (c) $-x - 1, y, z$; (d) $-x, y, -z + 1/2$; (e) $-x, y, z$
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

图2 沿 a 轴方向的单胞图

如图3所示, $[V_{15}O_{36}(Cl)]^{4-}$ 簇呈笼形状, 并具有 C_{2v} 的晶体学对称性. 它是由15个钒酰氧原子朝外的 VO_5 四角锥通过共棱和共顶点的方式聚合而成, 所有的钒原子分布在距离中心位置 $(0.0344 \pm 0.0022) \text{ nm}$ 的球壳层内, 簇中心内嵌有 Cl 原子. 键价分析^[8]表明, 标题化合物的钒氧簇是非质子化的, 可表示为 $[V_8^IV V_7^VO_{36}(Cl)]^{6-}$. 在钒氧簇中, 共有6个 VO_5 四角锥[中心原子为 $V(2) \times 2 + V(4) \times 4$] 与3个 VO_5 四角锥共享棱, 与两个四角锥共享顶点. 6个 VO_5 四角锥 $[V(3) \times 4 + V(6) \times 2]$ 与两个四角锥共享棱, 与3个四角锥共享顶点. 3个 VO_5 四角锥 $[V(1) + V(5) \times 2]$ 与两个四角锥共享棱, 与4个四角锥共享顶点. 在簇中, 共计有15个端氧(O_1), 3个 μ_2-O 和18个 μ_3-O 原子. 不同的 $V-O$ 键长(nm) 的变化范围, 分别为 $V-O_1$, $0.1569(9) \sim 0.1619(9)$; $V-(\mu_2-O)$, $0.1818(6) \sim 0.1827(9)$; $V-(\mu_3-O)$, $0.1859(9) \sim 0.2071(9)$. 与其它具有笼形钒氧簇阴离子相同, $V-O$ 键长有 $V-O_1 < V-(\mu_2-O) < V-(\mu_3-O)$ 规律. 键角情况($^\circ$) 为 $O_1-V-(\mu_2-O)$, $103.6(6) \sim 110.9(5)$; $(\mu_2-O)-V-(\mu_3-O)$, $77.1(5) \sim 94.9(6)$.

图3 $[V_{15}O_{36}(Cl)]^{6-}$ 的结构图

与 136.1(4) ~ 155.6(5); $V - (\mu_2 - O) - V$, 132.0(8) ~ 132(2); $V - (\mu_3 - O) - V$, 95.7(4) ~ 102.3(4) 与 137.1(5) ~ 146.2(8) 范围间. 这些键长和键角值都与文献报道含 VO_5 四角锥多聚钒氧簇的相应值相符合^[6~7]. 位于簇中央的 Cl 原子周围有 21 个距离在 0.333(1) ~ 0.388(1) nm 范围间的配位氧原子. Cl-O 间的最短接触距离 [0.333(1) nm] 比 Cl 和 O 两原子的范德华半径之和 [0.32 nm] 长. 因此, Cl 原子与周围的 O 原子只存在弱的范氏作用力. 从图 1, 2 可以看出, 位于阴离子链中的 Cu(1) 和位于链间的 Cu(2) 两晶体学上独立的 Cu 原子配位环境是不同的. 前者具有 CuO_2N_4 八面体配位构型, 后者具有 $CuON_4$ 四角锥配位构型. 如图 2 所示, 位于链间的配位阳离子 $[Cu(1, 2-pn)_2(H_2O)]^{2+}$ 的 O-H 或 N-H 原子与一维链钒氧簇上的 O 氧原子形成了氢键. 氢键中 O(N) ... O 的距离在 0.308(1) ~ 0.318(2) nm 范围间, 氢键键角在 131.6(4) ~ 153.8(4)°. 氢键的形成有利于化合物结构的稳定.

3 结束语

在水热条件下以 V_2O_5 为钒源, 得到了含有 V^{IV} 和 V^V 混合价的十五核 $[V_{15}O_{36}(Cl)]^{6-}$ 多聚钒氧酸根离子. 晶体结构解析表明, 在 $[Cu(1, 2-pn)_2(H_2O)]^{2+} [Cu(1, 2-pn)_2][V_{15}O_{36}(Cl)]^{6-}$

H₂O 化合物晶体中, $[\text{V}_{15}\text{O}_{36}(\text{Cl})]^{6-}$ 簇与 $[\text{Cu}(\text{1, 2-pn})_2]^{2+}$ 配位基团通过共价配位作用, 沿 a 轴方向连接成结构新颖的一维阴离子链.

参 考 文 献

- 1 Pope M T, Muller A. Polyoxometalate chemistry: An old field with new dimensions in several disciplines [J]. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1991, 30(1): 34 ~ 38
- 2 Klemperer W G, Marquart T A, Yaghi O M. New directions in polyoxo vanadate chemistry: From cages and clusters to baskets, belts, bowls and barrels[J]. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1992, 32(1): 49 ~ 51
- 3 Lin B Z, Liu S X. Hydrothermal syntheses, structures and magnetic properties of coordination cation metavanadates[J]. Polyhedron, 2000, 19(25): 2 521 ~ 2 527
- 4 Brown I D, Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database[J]. Acta Cryst., 1985, B41(2): 244 ~ 247
- 5 M ller A, Klemperer W G, Penk M, et al. Spherical mixed-valence $[\text{V}_{15}\text{O}_{36}]^{5-}$, an example from an unusual cluster family[J]. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1987, 26(10): 1 045 ~ 1 046
- 6 Yamase T, Ohtaka K. Photochemistry of polyoxovanadates: Formation of the anionencapsulated polyoxovanadate $[\text{V}_{15}\text{O}_{36}(\text{CO}_3)]^{5-}$ [J]. J. Chem. Soc. Dalton. Trans., 1994, (19): 2 599 ~ 2 608
- 7 Drezen T, Joubert O, Ganne M, et al. Synthesis and structure determination of a novel centered tricosahedral cluster compound related to the Muller-type structure[J]. J. Solid State Chem., 1998, 136(1): 298 ~ 304

Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of Chain-Like Pentadecovanadate

Hong Zhangzhu Lin Bizhou

(College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract Black needle-shaped crystals $[\text{Cu}(\text{1, 2-pn})_2(\text{H}_2\text{O})]_2\{[\text{Cu}(\text{1, 2-pn})_2][\text{V}_{15}\text{O}_{36}(\text{Cl})]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ were obtained by hydrothermal reaction of V_2O_5 , CuCl_2 , 1,2-diamino propane and H_2O in molar ratio of 3:1:1:100 at 150 °C for three days. As determined by X-ray structural analysis of single crystal, this compound is crystallized in rhombic system, Cmc₂m space group with $a = 1.2676(3)$ nm, $b = 2.0931(4)$ nm, $c = 2.2577(5)$ nm. In the crystal structure, the cage-like clusters $[\text{V}_{15}\text{O}_{36}(\text{Cl})]^{6-}$ connect with the coordination groups $[\text{Cu}(\text{1, 2-pn})_2]^{2+}$ through Cu-O covalent interactions and form an one-dimensional anion chains, while the cation groups $[\text{Cu}(\text{1, 2-pn})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ occupy the interchain position and take the roles of charge balance and space compensations.

Keywords polyoxovanadate, crystal structure, hydrothermal synthesis