

铌取代型杂多钨酸盐的合成及晶体结构*

刘 杰¹, 潘晓坤², 梅文杰¹, 计亮年¹

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;

2. 大庆第一采油厂信息中心, 黑龙江 大庆 163000)

摘 要: 合成了铌取代的钨硅杂多配合物 $K_4H_3[SiW_9Nb_3O_{40}] \cdot 4H_2O$, 通过单晶 X-射线衍射对其结构进行了表征, 该化合物属单斜晶系, C2 空间群, 晶胞参数 $a = 1.915\ 43(4)\text{ nm}$, $c = 1.249\ 7(3)\text{ nm}$, $V = 3.970\ 6(11)\text{ nm}^3$, $D_c = 3.524\ 0\text{ g/cm}^3$, $Z = 3$, $\mu = 21.018\text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 3\ 680$, $R = 0.056\ 5$, $WR_2 = 0.097\ 2$. 通过红外光谱、紫外光谱对化合物进行了性质表征.

关键词: 取代型杂多钨酸盐; 合成; 晶体结构

中图分类号: O612.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 04-0081-04

杂多化合物具有独特的结构和许多优异的性能, 而且, 可通过改变组成元素(反荷离子、中心原子、配位原子)进行结构设计, 以期获得良好的应用效果, 近年来, 铌取代的杂多化合物受到人们的重视^[1], 不但在催化领域显示出重要性^[2,3], 而且 Hill 等相继报道了该类化合物抗艾滋病毒(HIV)的活性^[4,5], 我们也对其进行了抗植物病毒的研究^[6], 发现该类化合物具有高效、低毒的优良特性. 为了深入研究此类化合物, 以便开发更优秀的抗病毒制剂, 我们合成了铌取代型杂多化合物 $K_4H_3[SiW_9Nb_3O_{40}] \cdot 4H_2O$, 通过单晶 X-射线衍射, 确定了其阴离子结构.

1 实验部分

1.1 $K_4H_3[SiW_9Nb_3O_{40}] \cdot 4H_2O$ 的合成

11.36 g $K_7H[Nb_6O_{19}]$ 溶于 500 mL 水中, 20 mL $\varphi\ 30\% \sim 35\%$ 的 H_2O_2 加入到六铌酸盐水溶液中, 3 mol·dm⁻³ HCl 调溶液的 pH = 7, 10 g $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 溶于 100 mL 水中^[6], 用 $NaHCO_3$ 水溶液调 pH = 7, 加入到上述六铌酸盐溶液中, 室温下搅拌 0.5 h, 然后加入 2 mL 1 mol·dm⁻³ 的 Na_2SO_3 溶液并加热回流使 NbO_2 分解, 滤出沉淀, 向滤液中加入 20 g KCl(s), 放入 5℃ 冰箱过夜, 析出晶体 $K_4H_3[SiW_9Nb_3O_{40}] \cdot 4H_2O$, 在温水中重结晶, 得黄色针状晶体. 产率 60%, 经元素分析和热分析, 确定其分子式. $K_4H_3[SiW_9Nb_3O_{40}] \cdot 4H_2O$ 元素分析计算值 ($w/\%$):

K, 5.51; Nb, 9.84; Si, 0.99; W, 58.41; H_2O , 2.54; 实测值 ($w/\%$): K, 5.54; Nb, 9.80; Si, 0.94; W, 58.38; H_2O , 2.57.

K、Na 用原子吸收分光光度法, W、Nb、Si、Ge 用 ICP 发射光谱仪, O_2^{2-} 用 $I^- - S_2O_3^{2-}$ 滴定法, C、H、N 由元素自动分析仪测定, H_2O 用热重法. IR 光谱采用 Nicolet 公司 Alpha-Centauri 5D-FT/IR 光谱仪(KBr 压片), 波数范围 200 ~ 2 000 cm⁻¹. UV-Vis 采用 DU-8B 紫外分光光度计, 样品溶解在 pH = 4.7 的 HAc-NaAc-二氧六环缓冲溶液中.

1.2 晶体结构测定

选用尺寸为 0.50 nm × 0.48 nm × 0.42 nm 的 $K_4H_3[SiW_9Nb_3O_{40}] \cdot 4H_2O$ 晶体, 在 P_4 四圆衍射仪上, 用 $\lambda = 0.710\ 73 \times 10^{-1}\text{ nm}$ 的 Mo-K α 射线, 石墨单色器, 室温下, 采用 ω -2 θ 扫描方式, $1.63^\circ < 2\theta < 23.1^\circ$ 范围内收集独立衍射点 4 374 个, 其中 $I > 2\sigma(I)$ 的 4 229 个衍射点用于晶体结构分析. 晶体属单斜晶系, 空间群为 C2, 晶胞参数 $a = b = 1.915\ 4(4)\text{ nm}$, $c = 1.249\ 7(3)\text{ nm}$, $\mu = 21.018\text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 3\ 680$, 数据经 L_p 因子校正, 并经经验吸收校正, M 原子位置由 Patterson 法定出, 其余非氢原子由差值 Fourier 合成得到, 采用全矩阵最小二乘法对非氢原子坐标和各向异性热参数进行修正, 最终偏离因子 $R = 0.056\ 5$, 最后的差值 Fourier 图上残留最高峰为 $0.339\ 9/-0.536\ 5\text{ e} \cdot 10^3\text{ nm}^{-3}$, 晶体结构由直接法解出 (Siemens SHELXTL-Plus 程序包).

* 收稿日期: 2000-10-16; 作者简介: 刘杰 (1964-), 女, 博士后.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

化合物的红外光谱在 $700 \sim 1\,100\text{ cm}^{-1}$ 之间有4个主要吸收带,即呈现出 Keggin 结构杂多配合物所具有的 $\text{W}-\text{Od}$ (960 cm^{-1}), $\text{W}-\text{Oc}-\text{W}$ (745 cm^{-1}), $\text{W}-\text{Ob}-\text{W}$ (745 cm^{-1}) 和 $\text{X}-\text{Oa}$ (909 cm^{-1}) 的特征吸收峰. 与铈取代型杂多钨酸盐相比,过氧化铈取代型的杂多钨酸盐在 880 cm^{-1} 和 530 cm^{-1} 附近出现2个弱尖峰,分别被指认为 O_2^{2-} 的振动峰和 $\text{Nb}(-\text{O}-\text{O}-)$ 的振动峰^[8],这进一步证明了该化合物中不存在过氧化铈基团.

2.2 紫外光谱

合成的杂多配合物在 200 nm 及 260 nm 附近出现了2个吸收峰,分别被指认为 $\text{Od} \rightarrow \text{W}$ 的荷移跃迁及 $\text{Ob}(\text{Oc}) \rightarrow \text{W}$ 的荷移跃迁,这是 Keggin 结构的特征吸收峰,本实验结果进一步证明

了该类化合物仍保持 Keggin 结构.

2.3 结构描述与讨论

配合物的主要键长和键角分别列于表1,图1为 $\text{K}_4\text{H}_3[\text{SiW}_9\text{Nb}_3\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的阴离子结构图.

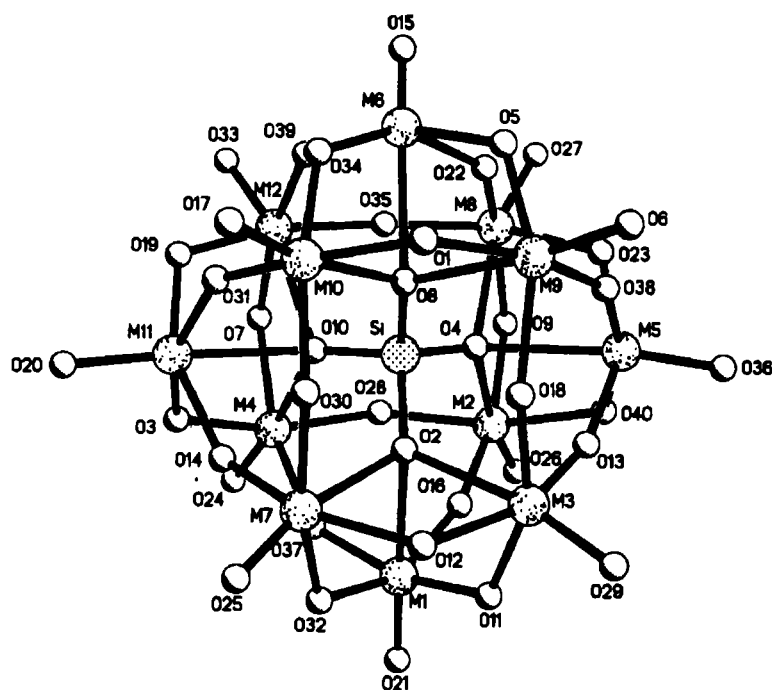
从图1看出,化合物仍保持 Keggin 结构,在此阴离子结构中,以 M 代表配原子,每个 M 位置被 $9/12\text{ W}$ 和 $3/12\text{ Nb}$ 占有, Nb 以无序的方式取代了 W 原子. 取代型的杂多化合物,见诸文献报道的单晶结构,取代原子多数以无序的方式取代配原子^[7].

中心原子 $\text{Si}(1)$ 与 $\text{O}(24), \text{O}(54), \text{O}(24\text{A}), \text{O}(54\text{A})$; $\text{Si}(2)$ 与 $\text{O}(6), \text{O}(40), \text{O}(48), \text{O}(53)$ 形成四面体构型,这8个氧被认为是 Oa 氧, $\text{Si}-\text{Oa}$ 平均键长为 $0.165\,3\text{ nm}$, $\text{Oa}-\text{Si}-\text{Oa}$ 键角平均为 109.5° . 配原子 M 与6个 O 形成 MO_6 八面体结构,每个 MO_6 八面体中有一个端氧,认为是 Od 氧, $\text{M}-\text{Od}$ 键长最短,平均为 $0.168\,4\text{ nm}$,有一个 Oa 氧, $\text{M}-\text{Oa}$ 键长最长,平均为 $0.232\,3\text{ nm}$,

表1 主要键长和键角

Tab.1 Selected bond lengths and selected bond angles

键	平均键长/ 10^{-1} nm	键	平均键长/ 10^{-1} nm	键	平均键角/ $(^\circ)$
$\text{Si}(1)-\text{O}(\text{a})$	1.616(5)	$\text{M}(1)-\text{Ob}(16,37)$	1.872(8)	$\text{O}-\text{Si}-\text{O}$	109.8
$\text{M}(1)-\text{Od}(21)$	1.682(7)	$\text{M}(1)-\text{Oa}(2)$	2.392(4)	$\text{M}(1)-\text{O}(16)-\text{M}(2)$	148.0(3)
$\text{M}(1)-\text{Oc}(11,32)$	1.852(8)	$\text{M}(2)-\text{Ob}(16,38)$	1.882(7)	$\text{M}(1)-\text{O}(37)-\text{M}(4)$	148.8(5)
$\text{M}(2)-\text{Od}(26)$	1.688(8)	$\text{M}(2)-\text{Oa}(4)$	2.306(5)	$\text{M}(2)-\text{O}(28)-\text{M}(4)$	148.9(3)
$\text{M}(2)-\text{Oc}(9,40)$	1.901(5)	$\text{M}(3)-\text{Ob}(13,18)$	1.818(10)	$\text{M}(3)-\text{O}(13)-\text{M}(5)$	150.1(2)
$\text{M}(3)-\text{Od}(29)$	1.683(6)	$\text{M}(3)-\text{Oa}(2)$	2.313(8)	$\text{M}(3)-\text{O}(18)-\text{M}(9)$	148.8(3)
$\text{M}(3)-\text{Oc}(11,12)$	1.926(6)	$\text{M}(4)-\text{Ob}(28,37)$	1.953(7)	$\text{M}(5)-\text{O}(38)-\text{M}(9)$	149.9(4)
$\text{M}(4)-\text{Od}(24)$	1.692(8)	$\text{M}(4)-\text{Oa}(10)$	2.321(7)	$\text{M}(6)-\text{O}(22)-\text{M}(8)$	149.5(3)
$\text{M}(4)-\text{Oc}(3,7)$	1.965(8)	$\text{M}(5)-\text{Ob}(13,38)$	1.932(5)	$\text{M}(6)-\text{O}(39)-\text{M}(12)$	149.8(5)
$\text{M}(5)-\text{Od}(36)$	1.688(7)	$\text{M}(5)-\text{Oa}(4)$	2.361(5)	$\text{M}(7)-\text{O}(30)-\text{M}(10)$	149.3(3)
$\text{M}(5)-\text{Oc}(23,40)$	1.925(7)	$\text{M}(6)-\text{Ob}(22,39)$	1.935(7)	$\text{M}(7)-\text{O}(14)-\text{M}(11)$	151.7(3)
$\text{M}(6)-\text{Od}(15)$	1.682(6)	$\text{M}(6)-\text{Oa}(8)$	2.369(7)	$\text{M}(8)-\text{O}(35)-\text{M}(12)$	148.6(3)
$\text{M}(6)-\text{Oc}(5,34)$	1.942(5)	$\text{M}(7)-\text{Ob}(14,30)$	1.885(10)	$\text{M}(10)-\text{O}(31)-\text{M}(11)$	149.3(3)
$\text{M}(7)-\text{Od}(25)$	1.642(5)	$\text{M}(7)-\text{Oa}(2)$	2.373(9)	$\text{M}(1)-\text{O}(11)-\text{M}(3)$	122.1(3)
$\text{M}(7)-\text{Oc}(12,32)$	1.918(4)	$\text{M}(8)-\text{Ob}(32,38)$	1.908(5)	$\text{M}(1)-\text{O}(32)-\text{M}(7)$	121.2(3)
$\text{M}(8)-\text{Od}(27)$	1.680(9)	$\text{M}(8)-\text{Oa}(4)$	2.371(7)	$\text{M}(2)-\text{O}(9)-\text{M}(8)$	121.2(3)
$\text{M}(8)-\text{Oc}(9,32)$	1.959(6)	$\text{M}(9)-\text{Ob}(18,38)$	1.919(6)	$\text{M}(2)-\text{O}(40)-\text{M}(5)$	118.5(3)
$\text{M}(9)-\text{Od}(6)$	1.677(7)	$\text{M}(9)-\text{Oa}(8)$	2.326(7)	$\text{M}(3)-\text{O}(12)-\text{M}(7)$	122.4(3)
$\text{M}(9)-\text{Oc}(1,5)$	1.964(6)	$\text{M}(10)-\text{Ob}(30,31)$	1.962(2)	$\text{M}(4)-\text{O}(7)-\text{M}(12)$	121.3(3)
$\text{M}(10)-\text{Od}(17)$	1.702(12)	$\text{M}(10)-\text{Oa}(8)$	2.342(8)	$\text{M}(4)-\text{O}(3)-\text{M}(11)$	121.3(3)
$\text{M}(10)-\text{Oc}(1,34)$	1.904(7)	$\text{M}(11)-\text{Ob}(14,31)$	1.951(8)	$\text{M}(5)-\text{O}(23)-\text{M}(8)$	120.6(3)
$\text{M}(11)-\text{Od}(20)$	1.681(8)	$\text{M}(11)-\text{Oa}(10)$	2.390(9)	$\text{M}(6)-\text{O}(5)-\text{M}(9)$	120.6(3)
$\text{M}(11)-\text{Oc}(3,19)$	1.971(6)	$\text{M}(12)-\text{Ob}(35,39)$	1.954(10)	$\text{M}(6)-\text{O}(34)-\text{M}(10)$	121.1(5)
$\text{M}(12)-\text{Od}(33)$	1.682(9)	$\text{M}(12)-\text{Oa}(10)$	2.370(10)	$\text{M}(9)-\text{O}(1)-\text{M}(10)$	120.5(3)
$\text{M}(12)-\text{Oc}(7,19)$	1.896(11)			$\text{M}(11)-\text{O}(19)-\text{M}(12)$	121.0(5)

图 1 $[\text{SiW}_9\text{Nb}_3\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的阴离子结构图Fig.1 The anionic structure of $[\text{SiW}_9\text{Nb}_3\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

3 个 MO_6 八面体边边相联并共用 Oa 形成 M_3O_{13} 三金属簇, 即 M(4A)、M(13)和 M(15)共用 O(54), M(1A)、M(3)和 M(10)共用 O(24A), M(1)、M(3A)和 M(10A)共用 O(24), M(4)、M(13A)和 M(15A)共用 O(54A), 组成 4 个三金属簇, M(2)、M(5)和 M(18)共用 O(6), M(7)、M(12)和 M(14)共用 O(53); M(12)、M(16)和 M(17)共用 O(40), 4 个 M_3O_{13} 三金属簇之间共角相联并与 SiO_4 四面体共角相联形成 Keggin 结构, 同一个三金属簇内的 M-O-M 中桥氧被称为 Oc 氧, 不同三金属簇间的 M-O-M 中的桥氧被称为 Ob 氧, M-Ob 键长平均约为 0.189 3 nm, M-Oc 键长平均约为 0.192 4 nm, 与 $\text{K}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ 相比, 由于铌的取代, M-O 键长约增长 0.03 nm, M-Ob-M 的平均键角约为 149° , M-Oc-M 的平均键角约为 121° 。

参考文献:

- [1] DROGE M W, FINKE R G. Trisubstituted heteropolytungstates as soluble metal oxide analogues[J]. J Am Chem Soc, 1984, 106:7274-7277.
- [2] DROGE M W, FINKE R G. A novel triperoxyniobium -

- containing polyoxoanion, $\text{SiW}_9(\text{NbO}_2)_3\text{O}_{37}^-$. Synthesis, characterization, catalytic allylic epoxidations with H_2O_2 and preliminary kinetic studies[J]. J Mol Catal, 1991, 69:323-326.
- [3] 瞿伦玉, 龚剑, 王富权. 铌取代 Dawson 结构钨磷杂多配合物的合成及其结构表征[J]. 1995, 53: 871-877.
- [4] HILL C L, WEEKS M S, SCHINAZI R F. Anti-HIV activity, toxicity, and stability studies of representative structural families of polyoxometalates[J]. J Med Chem, 1990, 33: 2767-2772.
- [5] KIM G S, JUDD D A, HILL C L, et al. Synthesis, characterization, and biological activity of a new potent class of anti-HIV agents, the peroxoniobium-substituted heteropolytungstates[J]. J Med Chem, 1994, 37: 816-820.
- [6] 刘杰, 王恩波, 彭军, 等. 铌取代型钨硅杂多酸盐的合成及抗病毒活性研究[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(7):1029-1031.
- [7] ZHANG X Y, POPE M T, CHANCE M R, et al. High-valent manganese in polyoxotungstates-1. manganese (IV) Keggin derivative[J]. Polyhedron, 1995, 14:1381

(下转第 87 页)

References:

- [1] HUANG M Q, WALLACE W E, MCHENRY M E, et al. Soft magnetic properties of LaCo_{13} and $\text{La}(\text{Co}, \text{Fe})_{13}$ alloys [J]. J Appl Phys, 1998, 83(11, Pt. 2): 6471 - 6473.
- [2] LIU G K, YANG Q Q, YU Q X, et al. A study on preparation of rich yttrium-magnesium middle alloys by codepositional electrolysis molten salt [J]. J Electrochem Soc, 1985, 132(6): 352.
- [3] TONG Y X, LIU G K, YANG Q Q, et al. Preparation of rich yttrium-barium-copper ternary master alloy by electrolysis from molten fluoride oxide [J]. J Rare Earths, 1995, 13(4): 270 - 276.
- [4] LIU G K, TONG Y X, HONG H C, et al. Electrochemical Investigation on the Formation of Dy-Fe Alloy in Molten Chlorides [J]. J Rare Earths, 1997, 15(4): 271 - 275.
- [5] SA L C, YANG Q Q, LIU G K, et al. Study on the electrodeposition of Tb-Co alloy in Urea-NaCl-KBr molten salt [J]. Rare Earth, 1997, 18(1): 18 - 20.
- [6] LIU G K, TONG Y X, LIU J P, et al. Electrodeposition of rare earth alloy in organic solutions [J]. ZHONG GUO XI TU XUE BAO, 1998, 16: 857 - 863.
- [7] HE S, LIU G K, TONG Y X, et al. Electrochemical behavior of yttrium in dimethylsulfoxide [J]. J Rare Earths, 1999, 17(4): 263 - 266.
- [8] Chemistry Society of Japan. Inorganic compounds synthetic handbook [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 1986. 254.
- [9] Dept. of Metal Zhongshan University. Physical chemistry constant of rare earths [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1978. 116.
- [10] JANZ G J, TOMKINS R P T. Nonaqueous electrolytes handbook V(II) [M]. New York: Academic Press Inc, 1973. 129.
- [11] YAN H. New technology of metal surface treatment [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1996. 58.
- [12] Powder diffraction file inorganic phases [M]. Swarthmore Pennsylvania: the JCPDS, 1982.

二甲亚砷中电沉积 La-Co 合金膜的研究

袁定胜, 黄开胜, 刘冠昆, 童叶翔

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 研究在非水溶剂二甲亚砷中电沉积 La-Co 合金膜。体系中加入柠檬酸为络合剂, 聚乙醇-1000 为添加剂, 用于改善沉积层的质量。在沉积过程中, 应用了恒电位电解技术和脉冲电解技术。所得 La-Co 合金膜的表面是光滑, 致密, 粘附性好和有金属光泽。恒电位电解技术沉积得到的 La-Co 合金膜中 La 的质量分数是 22.42% ~ 50.29%。脉冲电解技术沉积得到的 La-Co 合金膜中 La 的质量分数是 1.46% ~ 42.63%。脉冲电解技术沉积得到的 La-Co 合金膜通过电镜观察发现金属粒子的大小约为 100 nm。

关键词: 稀土; 镧; 共沉积; 二甲亚砷; La-Co 合金膜

中图分类号: O614.33; TG153.1

(上接第 83 页)

Synthesis, Crystal Structure and Bioactivity of Heteropolyoxotungstate Substituted by Niobium

LIU Jie¹, PAN Xiao-kun², MEI Wen-jie¹, JI Liang-nian¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;

2. Geology Institute of No.1 Oil Production Company in Daqing, Daqing 163000, Heilongjiang, China)

Abstract: The new complex $\text{K}_4\text{H}_3[\text{SiW}_9\text{Nb}_3\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was synthesized and characterized by IR and UV spectroscopies. The crystal structure was determined by X-ray diffraction. It was showed that the compound remained Keggin structure and crystallized in the hexagonal system having space group is $P3_2$ with cell parameters $a = 1.915\ 43(4)\ \text{nm}$, $c = 1.249\ 7(3)\ \text{nm}$, $V = 3.970\ 6(11)\ \text{nm}^3$, $D_c = 3.524\ 0\ \text{g/cm}^3$, $Z = 3$, $\mu = 21.018\ \text{mm}^{-1}$, $F(000) = 368\ 0$, $R = 0.056\ 5$, $\text{WR}_2 = 0.097\ 2$.

Keywords: heteropolyoxotungstates substituted; synthesis; crystal structure