Vol. 19, No. 6 Jun., 2003

Dawson 结构聚金属氧酸盐有机 - 无机复合物 [{Y(DMSO)₅(H₂O)₃}{Y(DMSO)₈}][P₂W₁₈O₆₂]・2DMSO・2H₂O 的合成、性质及晶体结构

王敬平 郭东杰 牛景扬*

(河南大学化学化工学院,开封 475001)

以 α -H₆P₂W₁₈O₆₂ · *n*H₂O, Y₂O₃, DMSO(二甲亚砜)为原料合成了 Dawson 结构聚金属氧酸盐有机 - 无机复合物[{Y(DMSO)₅}(H₂O)₃}{Y(DMSO)₈}][P₂W₁₈O₆₂] · 2DMSO · 2H₂O(1), 化合物晶体属于单斜晶系, P_{2_1}/c 空间群, $M_r = 5803.06$, a = 1.7614(4) nm, b = 3.1527(6) nm, c = 2.1523(4) nm, $\beta = 90.40(3)^\circ$, V = 11.963(4) nm³, $D_c = 3.222g$ · cm⁻³, $\mu = 18.566$ mm⁻¹, Z = 4, $F(000) = 10464_{\circ}$ 由 17342 个可观测衍射点[$I \ge 2\sigma(I)$]用于精修所有的结构参数,得一致性因子 R = 0.0745, w $R = 0.1438_{\circ}$ 结构解析表明, 化合物中两个 Y³ · 离子的配位环境均为八配位的畸变双冠三棱柱构型。CV 行为研究表明,标题化合物中阴离子(pH = 5.5)存在五步还原过程,得电子数依次为 1, 1, 1, 1, 2。化合物的 IR 光谱和 X-射线衍射结果表明,固态条件下配阳离子与杂多阴离子之间存在较强的相互作用。

关键词:	Dawson 结构	磷钨酸	合成	晶体结构	有机 - 无机复合物
分类号:	0611,66				

聚金属氧酸盐为一大类多核配合物、具有分 子结构独特、分子易于设计和组装的特点¹¹。聚金 属氧酸盐可作为电子受体与有机电子给体结合, 形成有机 - 无机复合物, 这类化合物具有优良的 物理性质、在光、电、磁和超导领域有潜在的应用 前景^[2]。这方面的工作已有不少报道^[3, 4]。但在通 常的有机 - 无机复合物结构中, 有机分子与杂多 阴离子之间虽然存在氢键、范德华力、静电引力等相 互作用,但由于作用力太弱,致使这类化合物的晶体 稳定性较差。我们从分子设计的角度出发,向这类 结构中引人金属离子, 目的是使金属离子与有机给 体配位,以期增强对有机给体的作用力,进而提高晶 体的稳定性,并希望产生新的结构和性质。我们曾 报道了 Keggin 结构杂多阴离子和配位阳离子形成 的有机 - 无机复合物 [5~7], 本文合成了 Dawson 结构 杂多阴离子与配阳离子形成的复合物 [{Y(DMSO) s $(H_{2}O)_{3}$ { $Y(DMSO)_{8}$] [$P_{2}W_{18}O_{62}$] · 2DMSO · 2 $H_{2}O_{7}$ 并通过单晶 X-射线衍射测定了化合物的结构。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

 α -H₆P₂W₁₈O₆₂ · nH₂O 依据文献^[8, 9] 制备,并通 过红外及紫外光谱表征。DMSO、盐酸、氧化钇均为 分析纯。C、H、N 元素分析使用 Perkin-Elmer 240C 型 元素分析仪;红外光谱使用 Nicolet170 傅立叶变换 红外光谱仪,KBr 压片,范围 400~4000cm⁻¹;热重 分析采用 Perkin-Elmer7 型热重分析仪测定,空气气 氛,升温范围为室温到 700℃,升温速度是 10℃ · min⁻¹;电化学分析采用 CHI650 电化学分析仪。

1.2 化合物的制备与元素分析

0.23g Y₂O₃(1mmol) 溶于适量盐酸, 蒸发至干, 冷却后加入到 15mL α-H₆P₂W₁₈O₆₂ · *n*H₂O(4.8g, 1mmol)的水溶液中, 在 90℃下搅拌反应, 直到溶液 蒸干, 其间有刺激性气体放出, 将所得固体干燥后放 置待用。

称取 2.4g 上述干燥样品溶于 15mL 乙腈和水的混合溶剂中(体积比 5:2),向溶液中缓慢滴加

收稿日期:2002-11-25。收修改稿日期:2003-04-03。

河南省杰出青年基金和河南省教育厅基金资助项目(No. 20011500024)。

^{*}通讯联系人。E-mail: jyniu@henu. edu. cn

第一作者:王敬平,女,39岁,教授;研究方向:多酸化学及功能材料。

· 580 ·

1.2mL DMSO, 在 90℃下搅拌反应 10min, 冷却, 过滤, 向滤液中加入少量混合溶剂后放置在暗处 缓慢挥发。数日后, 有黄色晶体析出(产率: 约 65%)。元素分析:分子式 C₃₀H₁₀₀O₈₂P₂S₁₅W₁₈Y₂(*M*_f = 5803.06),计算值(%):C 6.20, H 1.72, S 8.27; 实 验值(%):C 6.27, H 1.81, S 8.34。

1.3 单晶结构分析

选取尺寸为 0. 30mm × 0. 28mm × 0. 20mm 的单 晶样品,在 Rigaku-RAXIS-IV 面探仪上,采用 Mo Ka 射线,在 293(2) K 下收集衍射数据,可观察衍射数 据 17342 个。结构分析表明,该晶体属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, M_r = 5803.06, a = 1.7614(4) nm, b = 3.1527(6) nm, c = 2.1523(4) nm, β = 90.40 (3)°, V = 11.963(4) nm³, D_c = 3.222g · cm⁻³, μ = 18.566mm⁻¹, Z = 4, F(000) = 10464。所有数据经 LP 因子校正。用直接法得到全部非氢原子坐标,并经 全矩阵最小二乘法精修,最终偏离因子 R = 0.0745, wR = 0.1438, COF = 1.009, $\Delta \rho_{max}$ = 2423e · nm⁻³, $\Delta \rho_{min}$ = -2570e · nm⁻³,所有计算均使用 SHLEXS-97 程序,在 PIII-773 计算机上进行。

CCDC: 199158。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

从表1中数据看出:化合物中出现了与其母体 酸类似的 Dawson 结构特征振动峰,只是发生了不同 程度的位移,表明化合物中阴离子保持 Dawson 结构 骨架。在3009.6 cm⁻¹,2920.8 cm⁻¹处出现了甲基的 特征吸收峰,1414.4 cm⁻¹处还出现了 C-H 键的变形 振动峰。DMSO 分子中 S=0 键振动峰由原来的 1047 cm⁻¹ 红移至1008 cm⁻¹,这是由于 S=0 键上的 氧原子与金属离子配位,氧上电子向金属离子偏移, 导致 O 原子电子云密度降低,S=0 键键强减弱,伸 缩振动频率降低,表明 DMSO 是以 S=0 键上的氧 原子与金属离子发生配位作用,晶体结构数据给出 了同样的证明。 对比标题化合物和其母体酸的红外光谱,发现标题化合物的 W-O,键振动峰红移了约6个波数, W-O_b-W 键的一个振动峰则蓝移了约8个波数,表 明配阳离子对阴离子有较强的作用。

标题化合物置于漫反射光下可变蓝,比较变色前后的红外光谱,变蓝后的样品中 W-Ot、W-Ob-W 键的振动峰发生了一定程度的位移,这是由于杂多阴离子中的 W⁶⁺光照后得到电子变成 W⁵⁺,使得这些键上相应原子的电子云密度发生了变化。

2.2 晶体结构

标题化合物的分子单元(见图 1)由 1个[Y(DMSO)₅(H₂O)₃]³⁺(1)配位阳离子,1个 [Y(DMSO)₈]³⁺(2)配位阳离子,1个 α -P₂W₁₈O₆₂⁶⁻杂 多阴离子,2个游离的DMSO分子和2个游离的 H₂O分子构成。2个配离子的配位环境不同,Y³⁺(1) 离子中有3个配位O原子来自H₂O分子,其它均来 自DMSO分子,而Y³⁺(2)离子中8个配位O原子均 来自DMSO分子(S9,S12两原子位置无序,占有率 均为0.5),2个Y³⁺配离子均为八配位的畸变双冠 三棱柱构型,以Y³⁺(2)离子为例(图 2),07A,08A, 09A,010A 4个原子,08A,09A,012A,013A 4个原 子和 07A,010A,012A,013A 4个原子分别组成三



图 1 标题化合物的分子结构图

Fig. 1 Molecular structure of the title compound

表 1 标题化合物及相关化合物红外数据及指认 Table 1 IR Spectra of the Title Compound and Related Compound(cm⁻¹)

	$\nu_{aa}(P-O)$	$\nu_{aa}(W-O_1)$	$\nu_{ab}(W-O_b-W)$	$\nu(S-O)$	ν(C-H)
1 (yellow)	1091.2	956.8	912. 1, 787. 8	1009	3009. 6, 2920. 8, 1414. 4
1 (blue)	1092. 3	959.4	910. 8, 782. 5	1008	3008. 1, 2929. 7, 1412. 5
α-H6P2W18O62	1090	961.3	912. 7, 780. 2		
DMSO				1047	2996. 4, 2912. 8, 1437. 1

第6期



图 2 Y³⁺(2)的配位环境图 Fig. 2 Coordination environment of Y³⁺(2)

棱柱的三个侧面, O6A, O11A 分别为 2 个冠位原 子。O11A 距离 O7A, O8A, O9A, O10A 所在平面 0. 169nm, O6A 距离 O8A, O9A, O12A, O13A 所在平 面 0. 135nm。在 Y³⁺(1) 配离子中, 配体 DMSO 分子 中的 O 原子与 Y³⁺(1)离子形成键 (Y-ODMSO) 的键 长为 0. 2325(16) nm, 较 Y³⁺(2) 配离子中的 Y-O_{DMSO} 键键长短了 0.0033(17) nm, 其原因可能是 $Y^{3+}(1)$ 配离子中有 3 个体积较小的 H_2O 分子参与配位, 空 间位阻较小。两个 Y^{3+} 配离子中的 S-O 键键长均处 于 0.142(2) nm 到 0.155(3) nm 之间, 相对于标题化 合物中游离的 DMSO 分子的 S-O 键平均键长(0.164 (5) nm), 有所缩短, 在其它化合物中也有类似情 况⁽⁵⁾。有趣的是, 所有参与配位的 DMSO 分子都没有 形成氢键, 而与 $Y^{3+}(1)$ 离子配位的 3 个水分子与杂 多阴离子及溶剂分子之间均存在氢键 (见下描述), 因此, 从单晶生长角度来看, H_2O 分子的参与配位可 能会对晶体的稳定性起促进作用。

阴离子具有 Dawson 结构, 它可以看作由 Keggin 结构所衍生的两个 α-PW₉O₃₄⁹⁻单元结合成的对称 性近似于 D_{3h} 的簇^[10,12]。整个结构由 2 个 PO₄ 四面 体和 18 个 WO₆ 八面体通过共边或共点相互连接构 成,每个 PO₄ 四面体对称性为 C_{3v} , 2 个 PO₄ 四面体 整体对称性为 D_{3h} , 2 个 P 原子的连线相当于三重转 轴。从键长数据(表 2)看, 化合物中的 2 个 PO₄ 四面 体均发生畸变, 其中, PO₄(1)中的 P-O 键平均键长为 0. 1533(13) nm, 比 PO₄(2)中 P-O 键平均键长短了 0. 0026(13) nm; O-P-O 键键角在 PO₄(1)中处于 105. 4(7)°~112. 0(7)°之间, 在 PO₄(2)中处于 107. 7(7)°~111. 3(7)°之间, 相对于正四面体的键 角(109. 5°)最大偏差依次为 4. 1(7)°和 1. 8(7)°, 表 明 PO₄(1)四面体的畸变较大,可能是受 2 个配位阳 离子的影响造成的。

阴离子中存在两种钨原子,分别称为"极位"和

	表 2	标题化合物的主要键长	
able 2	Selected Bo	ond Length of the Title C	ompound (nm)

					I		
W(1)-O(1)	0.1690(14)	W(3)-O(20)	0.2002(16)	W(6)-O(26)	0.1896(13)	W(9)-O(9)	0.1692(14)
W(1)-O(22)	0.1907(16)	W(3)-O(58)	0.2384(11)	W(6)-O(30)	0.1909(12)	W(9)-O(28)	0.1896(16)
W(1)-O(20)	0.1908(15)	W(4) - O(4)	0.1687(14)	W(6)-O(31)	0.1937(11)	W(9)-O(23)	0.1911(16)
W(1)-O(23)	0.1909(16)	W(4)-O(32)	0.1859(12)	W(6)-O(55)	0.2354(12)	W(9)-O(34)	0.1915(13)
W(1)-O(19)	0.1934(14)	W(4)-O(33)	0.1907(12)	W(7) - O(7)	0.1720(12)	W(9)-O(33)	0. 1916(15)
W(1)-O(58)	0.2383(11)	W(4) - O(35)	0.1922(12)	W(7) - O(29)	0.1881(11)	W(9)-O(56)	0.2402(12)
W(2)-O(2)	0.1716(14)	W(4)-O(24)	0.1935(13)	W(7)-O(30)	0.1903(12)	Y(1)-O(4A)	0.229(2)
W(2)-O(19)	0.1897(14)	W(4)-O(56)	0.2338(14)	W(7)-O(38)	0.1920(14)	Y(1)-O(3A)	0. 2318(19)
W(2)-O(27)	0.1902(15)	W(5)-O(5)	0.1740(15)	W(7)-O(27)	0.1921(15)	Y(1)-O(2A)	0.2333(17)
W(2)-O(26)	0.1905(13)	W(5)-O(36)	0.1868(13)	W(7)-O(57)	0.2367(12)	Y(1)-O(3W)	0.2336(15)
W(2)-O(21)	0.1946(13)	W(5)-O(31)	0.1892(13)	W(8)-O(8)	0.1683(13)	Y(1)-O(5A)	0.2340(17)
W(2)-O(58)	0.2374(12)	W(5)-O(32)	0. 1916(12)	W(8)-O(39)	0.1887(13)	Y(1)-O(1A)	0.2348(14)
W(3)-O(3)	0.1675(13)	W(5)-O(25)	0.1928(15)	W(8)-O(28)	0.1902(14)	Y(1)-O(1W)	0. 2391 (18)
W(3)-O(25)	0.1885(16)	W(5)-O(55)	0.2368(12)	W(8)-O(22)	0.1922(15)	Y(1)-O(2W)	0.2417(17)
W(3)-O(21)	0.1904(15)	W(6)-O(6)	0.1732(13)	W(8)-O(29)	0.1957(14)		
W(3)-O(24)	0.1906(15)	W(6)-O(37)	0.1885(13)	W(8)-O(57)	0.2377(13)		

第19卷

表 3 标题化台物的王要罐用						
	Table 3	Selected Bond Angles of	the Title Co	mpound(°)		
W(2)-O(19)-W(1)	123.5(9)	W(6) - O(55) - W(5)	90.3(4)	O(4A)-Y(1)-O(1A)	72.5(6)	
W(1) - O(20) - W(3)	119.9(10)	P(1) - O(56) - W(4)	129. 2(8)	O(3A)-Y(1)-O(1A)	142.4(6)	
W(3) - O(21) - W(2)	122.6(8)	P(1) - O(56) - W(9)	125.9(8)	O(2A) - Y(1) - O(1A)	71.9(6)	
W(1)-O(22)-W(8)	149.6(9)	W(4) - O(56) - W(9)	89.9(4)	O(3W)-Y(1)-O(1A)	140.7(5)	
W(1) - O(23) - W(9)	153.2(8)	P(1) - O(57) - W(7)	127.3(7)	O(5A)-Y(1)-O(1A)	75.6(6)	
W(17) - O(49) - W(14)	149.7(7)	P(1)-O(57)-W(8)	126.1(7)	O(4A) - Y(1) - O(1W)	69.3(7)	
W(18) - O(50) - W(10)	149.9(10)	W(7) - O(57) - W(8)	90.0(4)	O(3A) - Y(1) - O(1W)	73.9(7)	
W(18) - O(51) - W(15)	149.1(8)	P(1) - O(58) - W(2)	126.1(6)	O(2A) - Y(1) - O(1W)	79.5(7)	
W(18) - O(52) - W(17)	123.4(8)	P(1) - O(58) - W(1)	124.6(6)	O(3W) - Y(1) - O(1W)	74.4(6)	
W(17) - O(53) - W(16)	121.2(7)	O(4A) - Y(1) - O(5A)	146.2(7)	O(5A) - Y(1) - O(1W)	142.5(7)	
W(18) - O(54) - W(16)	121.0(8)	O(3A) - Y(1) - O(5A)	71.9(7)	O(1A) - Y(1) - O(1W)	128.2(6)	
P(1) - O(55) - W(6)	130. 0(7)	O(2A) - Y(1) - O(5A)	83.0(8)	O(4A)-Y(1)-O(2W)	78.0(7)	
P(1) - O(55) - W(5)	128.6(7)	O(3W)-Y(1)-O(5A)	106.1(6)	O(3A) - Y(1) - O(2W)	121.2(7)	
W(3) - O(24) - W(4)	149.8(7)	W(2)-O(58)-W(1)	90. 3(4)	O(2A) - Y(1) - O(2W)	142.3(6)	
W(3) - O(25) - W(5)	151.5(7)	P(1) - O(58) - W(3)	124. 2(6)	O(3W) - Y(1) - O(2W)	70.5(5)	
W(6) - O(26) - W(2)	152.1(7)	W(2) - O(58) - W(3)	90.5(4)	O(5A) - Y(1) - O(2W)	81.6(6)	
W(2) - O(27) - W(7)	150.6(7)	W(1) - O(58) - W(3)	90.5(4)	O(1A) - Y(1) - O(2W)	71.0(5)	
W(9) - O(28) - W(8)	150.1(9)	P(2)-O(59)-W(15)	127.1(7)	O(1W) - Y(1) - O(2W)	130.3(6)	
W(7) - O(29) - W(8)	121.9(6)	P(2) - O(59) - W(14)	125.0(7)	W(13)-O(61)-W(12)	90.8(4)	
W(7) - O(30) - W(6)	148.6(8)	W(15)-O(59)-W(14)	90.9(4)	P(2) - O(62) - W(17)	125.7(7)	
W(5)-O(31)-W(6)	121.9(6)	P(2)-O(60)-W(11)	128.5(7)	P(2) - O(62) - W(18)	124.9(6)	
W(4) - O(32) - W(5)	153. 5(8)	P(2) - O(60) - W(10)	128.4(7)	W(17) - O(62) - W(18)	91.5(5)	
W(4) - O(33) - W(9)	122. 4(6)	W(11) - O(60) - W(10)	90.4(4)	P(2)-O(62)-W(16)	123.0(7)	
W(10) - O(34) - W(9)	163.4(8)	P(2)-O(61)-W(13)	126.9(7)	W(17) - O(62) - W(16)	90.9(4)	
W(11) - O(35) - W(4)	162.2(8)	P(2)-O(61)-W(12)	126.5(7)	W(18) - O(62) - W(16)	90.7(5)	
W(5) - O(36) - W(12)	162.0(7)	W(11)-O(42)-W(10)	123.5(7)	O(4A) - Y(1) - O(3A)	141.8(7)	
W(6) - O(37) - W(13)	164.6(8)	W(12)-O(43)-W(11)	151.8(7)	O(4A) - Y(1) - O(2A)	97.1(8)	
W(14) - O(38) - W(7)	161.8(8)	W(13)-O(44)-W(12)	121.6(6)	O(3A) - Y(1) - O(2A)	85.7(7)	
W(8)-O(39)-W(15)	164.9(9)	W(14)-O(45)-W(13)	149. 9(8)	O(4A) - Y(1) - O(3W)	92.1(7)	
W(14)-O(40)-W(15)	124.3(6)	W(16)-O(46)-W(11)	148.4(8)	O(3A) - Y(1) - O(3W)	68.2(6)	
W(10) - O(41) - W(15)	151.2(8)	W(16)-O(47)-W(12)	152.2(8)	O(2A) - Y(1) - O(3W)	147.1(6)	
W(17) - O(48) - W(13)	152.7(8)					

"赤道位"^[12]。阴离子骨架中上下存在两个三金属 簇,每个三金属簇由3个WO₆八面体共角形成,称 为"极位";中间12个WO₆八面体分成两排,每排的 6个WO₆八面体相互连成环,两环通过中间的氧原 子相连,称为"赤道位"。依据氧原子配位数的不 同^[13],将它分为四类:(1)与1个W原子配位的端 氧,称为O₆,有18个,在化合物中,该类W-O键键长 处于0.1645(15)~0.1740(15)nm之间。(2)与2个 W原子配位的桥氧,称为O₆,有36个,在化合物中, 该类W-O键键长变化范围在0.1855(13)~0.1968 (15)nm之间,平均键长比简单母体酸或无机盐的平 均键长短^[10,11],说明杂多阴离子与钇配离子之间存 在较强的相互作用,IR数据中表现为W-O₆键振动 峰较母体酸相应键的振动峰蓝移。(3)与1个P原子 和2个W原子配位的氧,有6个,W-O键的平均键 长为 0. 2361 (12) nm。(4) 与 1 个 P 原子和 3 个 W 原 子配位的氧,有 2 个,W-O 键的平均键长 0. 2373 (12) nm。比较(1)~(4) 中的 W-O 键键长,可以看到 随着 O 原子配位数的增多,W-O 键的平均键长增 大,这种现象与文献^[13]吻合。

P₂W₁₈O₆₂⁶⁻与游离的 H₂O 分子之间、P₂W₁₈O₆₂⁶⁻ 与 Y³⁺(1) 配离子之间、Y³⁺(1) 配离子的 3 个配位 H₂O 分子之间均存在氢键(见图 3),例如:O1W… H1WB…O3W,键角、键长分别为 159.2°、0.286nm。 同多化合物有机胺的光色性研究表明,化合物的光 色性与电子沿分子内氢键传递相关^[14],因此,我们 推测,标题化合物的光色性机理可能是电子由 DMSO 通过 Y³⁺离子、配位 H₂O 分子沿氢键转移到 阴离子上。





图3 沿 b 轴方向堆积图

Fig. 3 Molecular packing arrangement viewed down b axis in the unit cell

2.3 电化学性质

 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ 在水溶液中的极谱行为和循环伏安 行为已有文献描述^[15,16]。我们以玻碳电极为工作电 极、铂电极为对电极、甘汞电极为参比电极组成三电 极系统,以 Na₂SO₄(0.1mol·L⁻¹)为支持电解质,在 -1.0~0.6V之间,用循环伏安法研究了标题化合 物(1mmol·L⁻¹, pH = 5.5)的电化学性质。

标题化合物的循环伏安图 (图 4) 中出现了类似 于其母体酸的 5 对氧化还原峰, 对应的 *E*_{1/2}(V) 依 次为 -0.012、-0.194、-0.583、-0.712、-0.915; 参考同类文献^[15,16],我们推出,化合物中 W (W)的还 原分 5 步进行,得电子数依次为 1,1,1,1,2,共 6 个 电子;最后一步还原还伴随着阴离子的质子化。推 测各步得失电子、质子表示如下:

 $P_2 W_{18} O_{62}^{6-} + e^- = P_2 W_{18} O_{62}^{7-}$ $P_2 W_{18} O_{62}^{7-} + e^- = P_2 W_{18} O_{62}^{8-}$



Fig. 4 CV diagram of the title compound

 $P_2 W_{18} O_{62}^{8-} + e^- = P_2 W_{18} O_{62}^{9-}$ $P_2 W_{18} O_{62}^{9-} + e^- = P_2 W_{18} O_{62}^{10-}$ $P_2 W_{18} O_{62}^{10-} + 2e^- + 2H^+ = H_2 P_2 W_{18} O_{62}^{10-}$

2.4 热性质

图 5 为化合物的热分析曲线。结果表明,化合物 的 TG 曲线表现为 4 步失重、第一步从室温到 109℃, 失重 1.54%, 相当于失去 5 分子 H₂O, DTA 曲线在 43.9℃和 69.7℃各出现一个吸热峰,说明这 一步失重又可分为两小步, TG 曲线上的两小步失重 界限不很明显、大约从室温到 55℃ 为第一小步、失 重约 0.61%, 对应于失去 2 个结晶水分子; 第二小 步从 55℃到 109℃, 失重约 0.93%, 对应于失去 3 个 配位水分子。第2、3、4步失重依次为12.41%、 5.06%、2.69%、共20.16%、相当于失去15个 DMSO 分子、由于 Y-O 键的断裂伴随着 DMSO 的氧 化、故 DMSO 的分步失去不能在 TG 曲线上被准确 指认,DTA 曲线上先后出现了一个宽的吸热峰和一 个强的放热峰(376.9℃)、分析原因、可能在最初阶 段, DMSO 缓慢氧化, Y-O 键断裂产生的吸热效应占 主导地位, 表现为吸热: 随着温度的升高, DMSO 氧 化加剧,产生的放热效应大于 Y-O 键断裂的吸热效 应. 表现为放热。







参考 文献

- Pope M. T. Heteropoly and Isopoly Oxmetalates, Berlin: Springer-Verlag, 1983.
- [2] Coronado E., Gomez-Garcia C. J. Chem. Rev., 1998, 98, 273.

第19卷

- [3] Gomez-Garcia C. J., Gimenez-Saiz C., Triki S., Coronado E., Le Magueres P., Ouahab L., Ducasse L., Sourisseau C., Delhaes P. Inorg. Chem., 1995, 34, 4139.
- [4] Le Magneres P., Ouahab L., Golben S., Grandjean D., Pena
 O., Jejaden J. -C., Gomez-Garcia C. J., Delhaes P. Inorg. Chem., 1994, 33, 5180.
- [5] Niu J. -Y., Wu Q., Wang J. -P. J. Chem Soc, Dalton Trans., 2002, 12, 2512.
- [6] WANG Jing-Ping(王敬平), WU Qiang(吴 强), NIU Jing-Yang(牛景扬) Zhongguo Kexue (Science in China, Siries B), 2002, 3, 210.
- [7] WANG Jing-Ping(王敬平), HAN Qiu-Xia(韩秋霞), NIU Jing-Yiang(牛景扬) Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica),

2002, 60, 1445.

- [8] Wu H. J. Biol. Chem., 1920, 101, 190.
- [9] Finke R. G., Droege M. W., Domaille P. J. Inorg. Chem., 1987, 26, 3886.
- [10] Dawson B. Acta Cryst., 1953, 6, 113.
- [11]D'Amour H. Acta Cryst., 1976, B32, 729.
- [12] Weakley T. J. R. Polyhedron, 1987, 6(5), 931.
- [13]Strandberg R. Acta Chemica Scandinavica A, 1975, 29, 350.
- [14] Yamase T. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1991, 3055.
- [15]Sadakane M., Steckhan E. Chem. Rev., 1998, 98, 219.
- [16] Pope M. T., Papaconstantinou E. Inorg. Chem., 1967, 6, 1147.

Synthesis, Characterization and Crystal Structure of a Polyoxometalate-Based Organic-Inorganic Compound, [{Y(DMSO)₅(H₂O)₃}{Y(DMSO)₈}] [P₂W₁₈O₆₂] · 2DMSO · 2H₂O

无机化学学报

WANG Jing-Ping GUO Dong-Jie NIU Jing-Yang*

(School of Chemistry and Engineering, He' nan University, Kaifeng 475001)

A composite compound of $[\{Y(DMSO)_5(H_2O)_3\}\{Y(DMSO)_8\}][P_2W_{18}O_{62}] \cdot 2DMSO \cdot 2H_2O$ was synthesized from Y₂O₃, DMSO and α -H₆P₂W₁₈O₆₂ \cdot nH₂O in mixed solvent of acetonitrile and water. Its structure was characterized via elemental analysis, IR, and single crystal X-ray diffraction analysis. The title compound crystallizes in a monocline lattice, P_{21}/c , with a = 1.7614(4) nm, b = 3.1527(6) nm, c = 2.1523(4) nm, $\beta = 90.40(3)^{\circ}$, V = 11.963(4) nm³, $M_r = 5803.06$, Z = 4, $D_c = 3.222g \cdot cm^{-3}$, $\mu = 18.566mm^{-1}$, F(000) = 10464, R =0.0745 and wR = 0.1438. The result of crystal structure analysis indicates that both Y³⁺ ions are eight-coordinated and the coordination polyhedra around two Y³⁺ ions attribute to bicapped distorted trigonal prism. Cyclic Voltammetry of compound (1mmol $\cdot L^{-1}$, pH = 5.5) in the presence of Na₂SO₄(0.1mol $\cdot L^{-1}$) reveals five steps (one, one, one, one, two electron) reductions. CCDC: 199158.

Keywords: Dawson structure octadecatungstodiphosphorate synthesis crystal structure organic-inorganic compound