

缺位的 Wells-Dawson 型磷钨酸盐和 Eu(III) 构筑的
一维链状多金属氧酸盐化合物孙 岳¹ 张先徽² 那延祥¹ 冯克成^{*1}⁽¹⁾ 长春理工大学理学院, 长春 130022)⁽²⁾ 厦门大学物理与机电工程学院, 厦门 361005)

摘要: 在水溶液条件下以六缺位的 $[\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ 和 $\text{Eu}(\text{III})$ 为反应前躯体得到了 1 个新的多金属氧酸盐化合物 $[\text{Eu}_3(\text{H}_2\text{O})_{17}(\alpha_2\text{-HP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**1**), 对其进行了元素分析、红外光谱、热重、荧光等表征, 并用 X-射线单晶衍射测定了它的晶体结构。化合物 **1** 含有双支撑的多阴离子簇 $[\{\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7\}_2\{\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2\}]^{8-}$, 并进一步通过 $\text{Eu}(\text{III})$ 连接形成了沿 c 轴方向的一维链。室温条件下的荧光光谱研究表明: 化合物 **1** 显示了强的红光发射。

关键词: 多金属氧酸盐; 晶体结构; 双支撑多阴离子簇; 荧光性质

中图分类号: O614.33*8; O614.61*3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)08-1596-05

A Polyoxometalate Compound with 1D Chain Built up of
Lacunary Wells-Dawson Polyoxotungstate and Eu(III)SUN Yue¹ ZHANG Xian-Hui² NA Yan-Xiang¹ FENG Ke-Cheng^{*1}⁽¹⁾ School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)⁽²⁾ School of Physics and Mechanical and Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: A polyoxometalate compound built on lacunary Wells-Dawson polyoxotungstate and $\text{Eu}(\text{III})$ cation, $[\text{Eu}_3(\text{H}_2\text{O})_{17}(\alpha_2\text{-HP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**1**), has been synthesized by conventional solution method and characterized by elemental analysis, IR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction. Compound **1** shows a bisupporting polyoxometalate cluster structure where two $\{\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7\}_2^{3+}$ fragments are supported on the polyoxometalate $[\{\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2\}]^{14-}$. **1** displays a 1D chain structure built up of bisupporting polyoxoanions $[\{\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7\}_2\{\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2\}]^{8-}$ and $\text{Eu}(\text{III})$ ions. Photoluminescence measurement reveals that **1** exhibits red fluorescent emission at room temperature. CSD: 423050.

Key words: polyoxometalates; crystal structure; bisupporting polyanion cluster; fluorescence properties

0 引 言

多金属氧酸盐(POMs)因其巨大的结构可变性和在催化、磁学、电化学、光化学以及材料科学等领域的潜在应用而在无机化学中显得尤其独特^[1-7], 其

中衍生于 Wells-Dawson 型多金属氧酸盐的夹心型化合物在理论和实际应用中都引起人们极大地关注^[8-10]。缺位的 Dawson 型磷钨酸盐建筑块能够与不同的结构单元(如: 过渡金属、稀土离子或金属有机片段)结合形成各种不同的夹心型多钨酸盐化合物。

收稿日期: 2010-11-16。收修改稿日期: 2011-04-18。

*通讯联系人。E-mail: fengkc1943@163.com; 会员登记号: S040330639S。

尤其是稀土离子因其具有多样的配位需求和高的亲氧活性,使得它们适合与多金属氧酸盐建筑单元相连接形成具有可调节的催化,光化学,磁学及电子特性的功能化合物。例如,金属离子连接单缺位的 Wells-Dawson 型多金属氧酸盐形成的 1:1 型的二聚体 $[\{\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})\}_2]^{14-}$ 和 $[\text{Ce}(\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})(\text{H}_2\text{O})_4]_2^{14-}$ ^[11-12]; 1:2 型二聚体 $[\text{Lu}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})]^{17-}$ 、 $[\text{M}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{16-}$ (M=Zr and Hf)、 $[\text{Ln}(\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})]^{17-}$ (Ln=La³⁺, Nd³⁺, Eu³⁺, Dy³⁺ or Er³⁺)^[13-15], 六核的 $[\text{Yb}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ 连接 2 个三缺位的 Dawson 型多金属氧酸盐建筑块形成的六夹心化合物^[16]。

我们研究了在常温水溶液条件下六缺位的多阴离子 $[\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ (简写成 $[\text{P}_2\text{W}_{12}]$)与稀土 Eu(III)阳离子的反应,成功的得到 1 个一维链状稀土化合物, $[\text{Eu}_3(\text{H}_2\text{O})_{17}(\alpha_2\text{-HP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**1**)。这里我们报道了化合物 **1** 的合成、晶体结构及发光性质。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

$\text{K}_{12}[\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 前驱体根据文献方法制备^[17],并通过红外光谱和核磁证明其纯度。其它的试剂都是商业购买(分析纯),使用时没有进一步纯化。晶体学数据用德国 Bruker 公司生产的 Bruker Smart Apex CCD 衍射仪进行收集;红外光谱在 Alpha Centraurt FT/IR 红外光谱仪上测量,采用 KBr 压片,测量的范围 400~4 000 cm^{-1} ;元素分析在 Perkin-Elmer 2400 CHN 元素分析仪和 PLASMASPEC (I) ICP 仪器上测量;热重分析采用 Perkin Elmer Pyris 热分析仪,氮气环境中,升温速率为 10 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;

荧光光谱使用 Hitachi F-4500 荧光光谱仪测定。

1.2 化合物的合成

化合物 $[\text{Eu}_3(\text{H}_2\text{O})_{17}(\alpha_2\text{-HP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**1**)的合成。

将 0.38 g (1.037 mmol) $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 40 mL 水溶液中,再加入 1.00 g (0.254 mmol) $\text{K}_{12}[\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, 室温下搅拌 15 min 后用 4 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 将 pH 值调到 3.0,再加入 0.20 g (1.880 mmol) LiClO_4 , 95 $^\circ\text{C}$ 下加热反应 3 h 冷却到室温后过滤。将滤液在室温条件下缓慢蒸发,1 周后析出无色的块状晶体 **1**, 产率约为 68% (按照 W 计算)。元素分析按 $\text{H}_{45}\text{O}_{83}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Eu}_3$ 计算值(%):H,0.90;P,1.23;Eu,9.09;W,62.30;实验值(%):H,0.95;P,1.15;Eu,8.93;W,62.37。

1.3 X-射线晶体学测定

将尺寸为 0.203 mm×0.179 mm×0.136 mm 的化合物 **1** 的单晶用凡士林封装在内径合适的玻璃管内。晶体学数据用 Bruker Smart Apex CCD 衍射仪进行收集。采用 Mo $K\alpha$ ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$), 293 K。化合物的晶体结构使用 SHELXLTL 程序以直接法解析,用全矩阵最小二乘法对非氢原子坐标进行精修,除部分配位水(O73、O77、O78)和多金属氧酸盐上的部分氧原子(O8、O37、O40、O46)使用各相同性热参数进行精修外,其余的非氢原子用各相异性热参数进行精修。通过理论加氢法获得所有配位水上的氢原子在晶胞中的位置。化合物 **1** 的晶体学数据见表 1。

CSD:423050。

表 1

Table 1 Crystal data and structural refinement for compound 1

Formula	$\text{H}_{45}\text{O}_{83}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Eu}_3$	$\gamma / (^\circ)$	78.244(1)
Formula weight	5 016.43	V / nm^3	4.610 7(5)
T / K	296(2)	Z	2
Wavelength / nm	0.071 073	$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	3.605
Crystal system	Triclinic	μ / mm^{-1}	23.248
Space group	$P\bar{1}$	$F(000)$	4 350
a / nm	1.429 92(9)	Crystal size / mm	0.203×0.179×0.136
b / nm	1.741 34(11)	Goodness-of-fit on F^2	1.039
c / nm	1.982 02(12)	Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.077\ 9, wR_2=0.207\ 8$
$\alpha / (^\circ)$	83.00	R indices (all data)	$R_1=0.105\ 6, wR_2=0.233\ 7$
$\beta / (^\circ)$	73.017(1)		

$$R_1 = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum |F_o|, wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

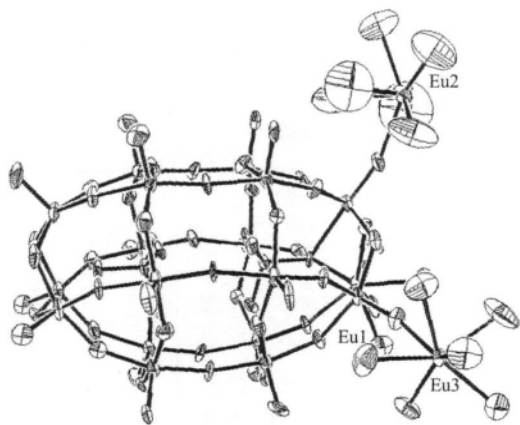
2 结果与讨论

2.1 化合物的合成讨论

在 **1** 的合成过程中, 由于 $\{P_2W_{12}\}$ 在反应的过程中极容易分解, 并且结合金属阳离子的能力很强, 在反应过程中少量由 $\{P_2W_{12}\}$ 分解产生的钨酸盐的片段与加入的 Eu(III) 竞争从而导致 $\{P_2W_{12}\}$ 反应前躯体转化成了 $[\alpha_2-P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$ (简写成 $\{P_2W_{17}\}$)。一些已经报道的实验结果也证明 $\{P_2W_{12}\}$ 在酸性的条件下能够转化成 $[P_2W_{14}O_{54}]^{14-}$ 、 $[P_2W_{13}O_{51}]^{14-}$ 、 $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$ 或 $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ 多阴离子簇^[18-21]。值得注意的是 pH 值在反应过程中起着至关重要的作用, 当 pH 值低于 3 时能够得到饱和的 $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$, 当 pH 值高于 3.5 时会有大量的白色沉淀析出。

2.2 化合物的晶体结构

化合物 **1** 结晶在三斜的 $P\bar{1}$ 空间群, 单晶数据分析表明化合物 **1** 的非对称单元中包含是 17 个 W 中心、2 个 P 中心、3 个 Eu 中心, 见图 1。在化合物 **1** 中 2 个等价的 Eu (1) 中心将 2 个对称相关的 $\{P_2W_{17}\}$ 单元连接起来形成了 1 个大的多阴离子簇 $[\{Eu(H_2O)_3(\alpha_2-P_2W_{17})\}_2]^{14-}$, 其中每 1 个 Eu(1) 原子, 填充了多阴离子 $[\alpha_2-P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$ 的缺位位置, 与来自缺位位置上的 4 个氧原子, 3 个配位水分子, 以及另外 1 个 $[\alpha_2-P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$ 多阴离子的端氧原子配位, 形成了变形的四方反棱柱配位构型。 $[\{Eu(H_2O)_3(\alpha_2-P_2W_{17})\}_2]^{14-}$ 作为双齿配体与 2 个 $\{Eu(2)(H_2O)_7\}^{3+}$ 配位形成了双支撑的 $[\{Eu(H_2O)_7\}_2\{Eu(H_2O)_3(\alpha_2-P_2W_{17})\}_2]^{8-}$ 多阴离子簇(图 2)。每个 Eu(2) 阳离子同样具有八配位



All of lattice water molecules and H atoms have been omitted for clarity

图1 化合物 **1** 的热椭球图

Fig.1 ORTEP drawing of the compound **1** with thermal ellipsoids at 50% probability

的四方反棱柱配位环境, 分别与来自多阴离子簇 $[\{Eu(H_2O)_3(\alpha_2-P_2W_{17})\}_2]^{14-}$ 的 1 个端氧原子和 7 个水分子配位。每 1 个双支撑的 $[\{Eu(H_2O)_7\}_2\{Eu(H_2O)_3(\alpha_2-P_2W_{17})\}_2]^{8-}$ 作为 1 个四齿配体通过 W 原子上的端氧原子与 4 个 Eu(3) 原子相配位, 通过 Eu(3) 原子连接, 使其沿 *c* 轴形成一维链状结构(图 3)。每 1 个 Eu(3) 原子都是九配位的变形的三扣帽三棱镜几何构型, 与 Eu(3) 配位的氧原子 2 个来自钨的端氧原子, 7 个来自水分子。在化合物 **1** 中, Eu-O 的键长范围为 0.211~0.252 nm, O-Eu-O 键角的范围是 64°~146.4°。所有的 W-O (0.168~0.241 nm) 和 P-O (0.152~0.155 nm) 的键长都在正常的范围内与文献报道的一致^[22-23]。由于 **1** 是在酸性条件下合成的, 所以 1 个质子被用来平衡电荷, 这个现象在多金属钨酸盐化学中经常遭遇到^[24-25]。价键计算表明在化合物 **1** 中所有的 W 中心都是 +6 价氧化态, Eu 中心是 +3 价氧化态, P 中心是 +5 价氧化态^[26-27]。

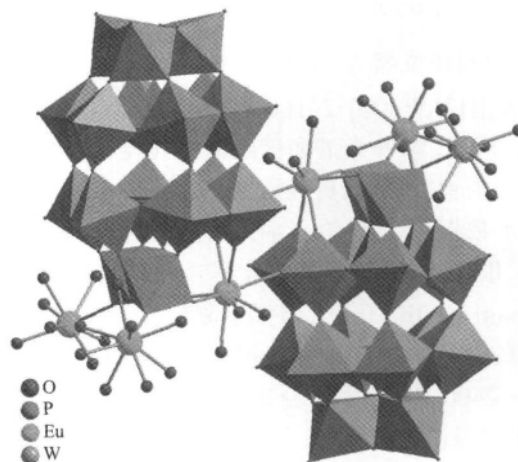
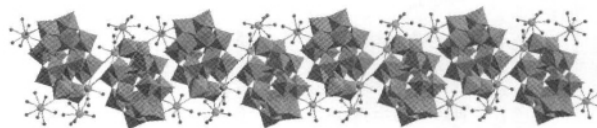


图 2 化合物 **1** 中双支撑多阴离子 $[\{Eu(H_2O)_7\}_2\{Eu(H_2O)_3(\alpha_2-P_2W_{17})\}_2]^{8-}$ 结构示的意图

Fig.2 Polyhedral representation of the bisupporting $[\{Eu(H_2O)_7\}_2\{Eu(H_2O)_3(\alpha_2-P_2W_{17})\}_2]^{8-}$ anion in **1**



The color code is the same as in Fig.2

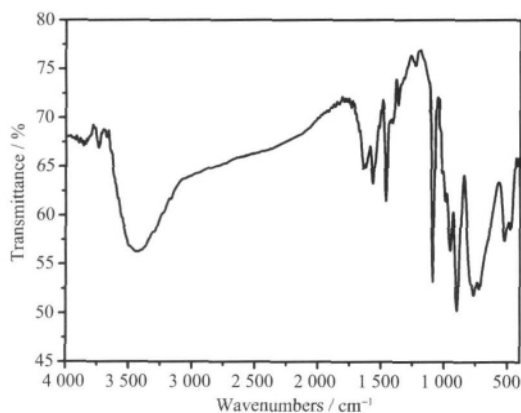
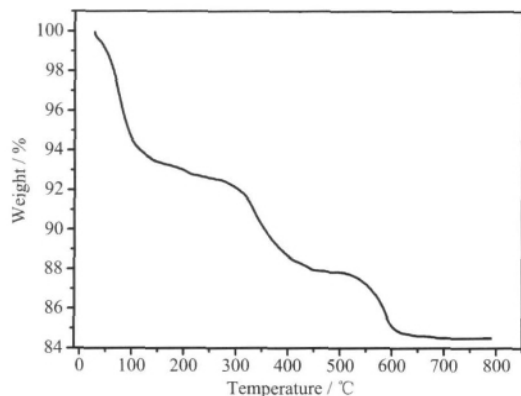
图 3 化合物 **1** 的一维链状结构示意图

Fig.3 Polyhedral view of the 1D chain in **1**

2.3 化合物的红外光谱和热重分析

如图 4 所示, 化合物 **1** 的红外光谱在 1078 cm^{-1} 处的非对称伸缩振动归属为 P-O 的振动。而在 955, 896, 720, 528 cm^{-1} 左右的振动则归属于

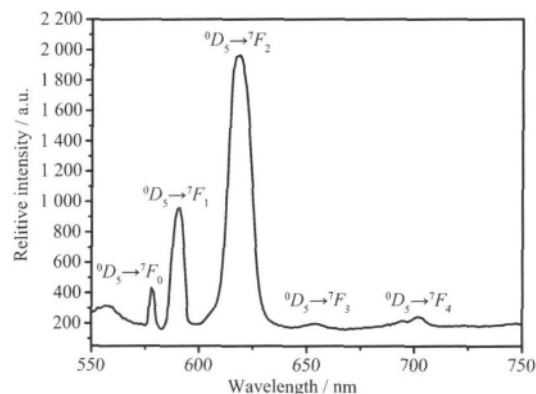
Dawson 多酸阴离子中的 $\nu_{as}(W=O)$, $\nu_{as}(W-O-W)$ 的特征峰。化合物在 3443 cm^{-1} 左右的峰则归属为水分子的特征振动峰。化合物 **1** 的热重分析表明在 $27\sim 317\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内失重约为 8.18% , 与计算值 7.90% 相接近, 对应于 5 个结晶水分子, 17 个配位水分子和 1 个质子的失去。温度继续升高则多阴离子簇分解(图 5)。

图 4 化合物 **1** 的红外光谱Fig.4 IR spectrum of compound **1**图 5 化合物 **1** 的热重曲线Fig.5 TG curve of compound **2**

2.4 荧光性质及分析

化合物 **1** 的荧光光谱在室温条件下被测定。如图 6 所示, 当激发波长为 395 nm 时, 化合物 **1** 的发射光谱在 $581, 594, 618, 653, 702\text{ nm}$ 处展现出 Eu^{3+} 离子的 5 个特征跃迁, 分别归属为 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ 和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 的 5 个能级跃迁。在 581 nm 处出现 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 的对称禁阻跃迁, 表明在化合物 **1** 中 Eu^{3+} 所处的位置是低对称性的并且不存在反转中心。出现在 594 和 618 nm 处的是 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁分别为磁偶极子跃迁和电偶极子跃迁。众所周知, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁的强度取决于作用在 Eu^{3+} 上的晶体场强度。而 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁的强度对于 Eu^{3+} 离子周围的配位环境是非常敏感的, 随着

Eu^{3+} 离子中心的位置对称性的升高而降低。因此, $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ 比被广泛的用来衡量稀土离子的位置对称性^[28]。对于化合物 **1**, $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ 比为 2, 表明 Eu^{3+} 离子具有低的位置对称性。这个结果与化合物中 Eu^{3+} 离子的配位环境相一致。较强的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁表明 Eu^{3+} 离子周围的化学环境具有很高的极化性使其产生红色光发射。

图 6 化合物 **1** 的固态荧光发射光谱Fig.6 Fluorescent emission spectrum of compound **1** in the solid state at room temperature

3 结 论

利用水溶液合成方法以 $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$ 为反应初始原料与 $\text{Eu}(\text{III})$ 离子反应得到了双支撑的 $\{[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7]_2\{\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17})_2\}^{8-}$ 多阴离子簇, 并通过 $\text{Eu}(\text{III})$ 离子连接形成了一维链状的多金属氧酸盐化合物。由于多金属氧酸盐的自组装机理, 在这个反应过程中 $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$ 转化成了 $\{\text{P}_2\text{W}_{17}\}$ 。化合物 **1** 的荧光光谱显示了较强的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁表明 Eu^{3+} 离子周围的化学环境具有很高的极化性进而导致了红色光发射。

参考文献:

- [1] Pope M T, Müller A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1991**,**30**:34-48
- [2] Hill C L, Prosser-McCarthy C M. *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, **143**:407-455
- [3] Müller A, Peters F, Pope M T, et al. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**: 239-271
- [4] Rhule J T, Hill C L, Judd D A, et al. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**: 327-357
- [5] Clemente-Juan J M, Coronado R. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, **193-195**:361-394
- [6] Kozhevnikov I V. *Catalysis by Polyoxometalates*. Chichester, UK: Wiley, **2002**.
- [7] Contant R, Hervé G. *Rev. Inorg. Chem.*, **2002**,**22**:63-111

- [8] Mbomekalle I M, Keita B, Nadjo L, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**:1163-1169
- [9] Finke R G, Droege M W, Domaille P J. *Inorg. Chem.*, **1987**, **26**:3886-3896
- [10] Anderson T M, Harcastle K I, Okun N, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**:6418-6425
- [11] Sadakane M, Dickman M H, Pope M T. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**:2715-2719
- [12] Luo Q H, Howell R C, Bartis J M, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**:6112-6117
- [13] Kato C N, Shinohara A, Hayashi K, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**:8108-8119
- [14] Luo Q H, Howell R C, Dankova M, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**:1894-1901
- [15] Zhang C, Howell R C, Luo Q H, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**:3569-3578
- [16] Fang X K, Anderson T M, Benelli C, et al. *Chem.-Eur. J.*, **2005**, **11**:712-718
- [17] Contant R. *Inorg. Synth.*, **1990**, **27**:104-111
- [18] Godin B, Vaissermann J, Herson P, et al. *Chem. Commun.*, **2005**:5624-5626
- [19] Zhang C D, Liu S X, Ma F J, et al. *Dalton Trans.*, **2010**, **39**:8033-8037
- [20] Zhao J W, Zheng S T, Liu W, et al. *J. Solid State Chem.*, **2008**, **181**:637-645
- [21] Zhang Z M, Li Y G, Wang Y H, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, **47**:7615-7622
- [22] Niu J Y, Guo D J, Zhao J W, et al. *New J. Chem.*, **2004**, **28**:980-987
- [23] Lu Y, Xu Y, Li Y G, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**:2055-2060
- [24] Wassermann K, Lunk H J, Palm R, et al. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**:3273-3279
- [25] Belai N, Dickman M H, Pope M T, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**:169-171
- [26] Brown I D, Altermatt D. *Acta Cryst.*, **1985**, **B41**:244-246
- [27] Brese N E, O'Keeffe M. *Acta Cryst.*, **1991**, **B47**:192-197
- [28] Massayuki N, Yoshihiro A. *J. Non-Cryst. Solids*, **1996**, **197**:73-78