

咪唑配位的夹心型杂多化合物 $\text{Na}_9[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\}_3\{\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)\}_3(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ 的 合成, 结构和磁性质研究

王虎林^a 薛岗林^{*, a, b} 王继武^c 王大奇^d 李 君^a 史启祯^{a*}

(^a 西北大学化学系 陕西省物理无机化学重点实验室 西安 710069)

(^b 南京大学配位化学国家重点实验室 南京 210093)

(^c 延安大学化学化工学院 陕西省化学反应工程重点实验室 延安 716000)

(^d 聊城大学化学系 聊城 252000)

摘要 在 pH = 7.5 的水溶液中, 咪唑与 Na_2WO_4 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 及 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 反应, 得到了咪唑配位的新型杂多钨酸盐 $\text{Na}_9[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\}_3\{\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)\}_3(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$, 用 X 射线单晶衍射法及元素分析确定了其结构, 晶胞参数为: 空间群 $P\bar{3}$, $a = 1.3904(4) \text{ nm}$, $b = 1.3904(4) \text{ nm}$, $c = 3.3169(13) \text{ nm}$, $\beta = 120^\circ$, $V = 5.553(3) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $R_1 = 0.0361$, $wR_2 = 0.0507$ ($I > 2\sigma$). 杂多阴离子 $[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\}_3\{\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)\}_3(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ 为夹心式结构, 两个三空缺 Keggin 离子 $-B-\text{BiW}_9\text{O}_{33}^{9-}$ 夹层中的中心离子为交替排列的三个 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})^+$ 和三个 $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)^{2+}$, 中心离子钴的配位数为 5, 该杂多阴离子具有 C_{3v} 对称性. 对标题化合物进行了磁性质表征, 拟合结果为 $J = 6.90 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.10$, $\theta = 0.25 \text{ K}$, 表明该化合物中的 Co(II) 三核簇存在着铁磁偶合.

关键词 杂多钨酸盐, 晶体结构, 磁性质

Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Imidazole Coordinated Sandwich-type Bismuth Tungstate $\text{Na}_9[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\}_3\{\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)\}_3(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$

WANG, Hu-Lin^a XUE, Gang-Lin^{*, a, b}

WANG, Ji-Wu^c WANG, Da-Qi^d LI, Jun^a SHI, Qi-Zhen^a

(^a Shaanxi Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069)

(^b State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

(^c Department of Chemistry and Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000)

(^d Department of Chemistry, Liaocheng University, Liaocheng 252000)

Abstract The imidazole coordinated novel heteropolyoxometalate $\text{Na}_9[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\}_3\{\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)\}_3(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ was synthesized by the reaction of $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ in pH = 7.5 aqueous solution. The single crystal X-ray diffraction study shows that the crystal belongs to trigonal system, space group $P\bar{3}$, with $a = 1.3904(4) \text{ nm}$, $b = 1.3904(4) \text{ nm}$, $c = 3.3169(13) \text{ nm}$, $\beta = 120^\circ$, $V = 5.553(3) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $R_1 = 0.0361$, $wR_2 = 0.0507$ ($I > 2\sigma$). The structure of anion $[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\}_3\{\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)\}_3(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ reveals a sandwich-like arrangement of two $\{-B-\text{AsW}_9\}$ moieties enclosing three $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)^{2+}$ and three $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})^+$. The coordination number of Co^{2+} and Na^+ in the sandwich anion are all five, and the polyanion has C_{3v} symmetry. Magnetic data have been fitted assuming that the only exchange-coupled centers are the cobalts, the compound exhibits

* E-mail: xglin707@163.com

Received April 2, 2003; revised June 16, 2003; accepted July 24, 2003.

高等学校重点实验室访问学者基金和陕西省化学反应工程重点实验室开放基金资助项目.

ferromagnetic coupling with $J = 6.90 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.10$, and $T = 0.25 \text{ K}$.

Key words heteropolytungstate, crystal structure, magnetic property

由两个三缺位 Keggin 离子 $\text{XW}_9\text{O}_{33}^{n-}$ 或 Dawson 离子 $\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{54}^{n-}$ ($\text{X} = \text{杂原子}$) 形成的夹心杂多化合物由于夹层中过渡金属簇基团 $\text{M}_x\text{O}_y(\text{H}_2\text{O})_z$ ($x = 3$ 或 4) 组成、键合方式及杂原子种类的多样性,使得该类化合物的种类和数量繁多,性质各异,一些化合物在催化、磁性及医学^[1~5]等领域具有特殊的性质.长期以来,人们在该类化合物的合成和性质研究方面做了大量工作,主要集中在变换夹层中过渡金属离子的种类及杂原子上,过渡金属离子 M 主要是第一系列过渡元素,杂原子 X 主要是第四和第五主族元素高价离子 Si^{4+} , P^{5+} , As^{5+} 和含有一对孤对电子的第五主族元素 As^{3+} , Sb^{3+} , 含有一对孤对电子的第五主族元素 Bi^{3+} 和第六主族元素 Se^{4+} 和 Te^{4+} 近年来也有少量报道^[6~9]. 人们还一直努力合成用有机配体来取代夹层中向过渡金属配位的水分子以得到其有机衍生物,该类有机衍生物期望作为特殊选择性的相转移催化剂及在药学和光学非线性等领域具有特殊的性质^[10~12]. 所选用的有机基团有吡啶、乳酸、苯酚、乙二胺及络离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 等,所合成的取代杂多化合物均是粉末样品. 到目前为止除有结构类似用有机锡整体取代夹层中过渡金属簇基团所形成的有机衍生物的结构报道外^[13,14], 还未见有机配体取代夹层中配位水的有机衍生物的结构报道. 本文合成了由咪唑取代配位水的夹心型杂多有机衍生物 $\text{Na}_9[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_3(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2\} \cdot 33\text{H}_2\text{O}]$ 单晶,用 X 射线单晶衍射法及元素分析确定了其组成和结构,对其进行了性质表征. 这也是由两个 $\text{BiW}_9\text{O}_{33}$ 基团与三个过渡金属离子所形成的夹心型杂多阴离子的首次结构报道.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Na , Co , Bi 和 W 用美国 IRIS Advantage 等离子体发射光谱仪测定, C 和 N 用元素分析仪测定, 晶体结构采用 Bruker-Smart 1000/CCD 单晶测试系统 X 射线面探单晶衍射仪测定, 电子吸收光谱用 TV-1800 紫外可见分光光度计测定, 红外光谱用 EQUINOX55 红外光谱仪测定, 杂多化合物晶体中水的数目由热重法确定, 磁化率采用 CHAN 2000 法拉第型磁强计 ($70 \sim 300 \text{ K}$) 测定. 反应所用 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 咪唑及盐酸均为分析纯, 水为去离子水.

1.2 $\text{Na}_9[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_3(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2\} \cdot 33\text{H}_2\text{O}]$ 的制备

称取 3.3 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10 mmol) 溶于 25 mL 水中, 加热至 80°C , 用 0.7 mL 6 mol/L HCl 酸化. 该温度下反应 30 min 后, 将溶于 1.5 mL 6 mol/L HCl 的 0.48 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

(1 mmol) 溶液在搅拌下加到上述溶液中, 此时 $\text{pH} = 7.5$. 然后依次滴加溶于少量水溶液的 0.29 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) 和 0.07 g 咪唑 (1 mmol), 得蓝色澄清溶液. 过滤, 数日后烧杯底部析出蓝色块状晶体, 产率 80% (按 Co 计). $\text{Na}_9[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_3(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2\} \cdot 33\text{H}_2\text{O}]$ 分析结果为: 计算值 (%) : Bi 6.86, C 1.77, N 1.38, Na 4.53, Co 2.90, W 54.36, H_2O 10.65; 实测值: Bi 6.92, C 1.84, N 1.42, Na 4.60, Co 2.95, W 54.65, H_2O 10.86.

1.3 晶体结构测定

选用 $0.32 \text{ mm} \times 0.27 \text{ mm} \times 0.18 \text{ mm}$ 的单晶用石墨单色化 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$) 辐射为光源, 在 $293(2) \text{ K}$ 温度下和 $2.09^\circ \sim 26.36^\circ$ 范围内, 共收集 25766 个衍射点, 获得 6198 个独立衍射点 ($R_{\text{int}} = 0.1468$) 用于结构的求解和精修, 化合物粗结构由直接法解出, 其余非氢原子坐标是在以后数轮差值 Fourier 合成中陆续确定的, 对全部非氢原子的坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二乘法修正, 最后差分 Fourier 图上的最高和最低残余峰分别为 1537 和 $-1281 \text{ e}/\text{nm}^3$. 如常见的杂多化合物一样, 该晶体中的部分水分子呈无序分布状态, 其精确的化学组成通过元素分析确定. 该晶体的晶体学数据为: 空间群 $P\bar{3}$, $a = 1.3904(4) \text{ nm}$, $b = 1.3904(4) \text{ nm}$, $c = 3.3169(13) \text{ nm}$, $\beta = 120^\circ$, $V = 5.553(3) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_c = 5.926 \text{ g}/\text{cm}^3$, $F(000) = 5234$, $\mu = 22.297 \text{ mm}^{-1}$, $R_1 = 0.0361$, $wR_2 = 0.0507$ ($I > 2\sigma$). R 因子 (全部数据) $R_1 = 0.0981$, $wR_2 = 0.0666$.

2 结果与讨论

2.1 聚阴离子 $[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_3(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2\}]^{9-}$ 的结构

图 1 示出了聚阴离子 $[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_3(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2\}]^{9-}$ 的结构, 图 2 示出了晶胞中离子间的堆积方式. 表 1 列出了部分键长和键角数据. 杂多阴离子 $[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_3(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2\}]^{9-}$ 为夹心式结构, 两个三空缺 Keggin 离子 $-B-\text{BiW}_9\text{O}_{33}^{9-}$ 夹层中的中心离子为交替排列的三个 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})^+$ 和三个 $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)^{2+}$, 该杂多阴离子具有 C_{3v} 对称性. 与类似结构的杂多阴离子 $[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2\}_3\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})\}_3(\text{XW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ ($\text{X} = \text{As}^{3+}$, Sb^{3+} , Se^{4+} , Te^{4+} ; $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) 相比, 咪唑取代了向 M 配位的一分子水, $\text{Co}-\text{N}$ 键长为 0.2092 nm , 由于咪唑的空间效应, 夹层中向 Na^+ 配位的水分子由两分子减为一分子. 夹层中的三个 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})^+$ 和三个 $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)^{2+}$ 均分别与上下两个 $-B-\text{BiW}_9\text{O}_{33}^{9-}$ 阴离子中的四个 O_i 相连, 构成 $\{\text{NaO}_4(\text{OH}_2)\}$ 和

$\{\text{CoO}_4\text{N}\}$ 四方锥配位多面体. $[\{\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)\}_3\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\}_3^- \text{O}_t$ 的平均键长分别为 0.2131, 0.2415, 0.1938, 0.1704 和 $(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ 中的 $\text{Bi}-\text{O}_a$, $\text{W}-\text{O}_a$, $\text{W}-\text{O}_{b/c}$, $\text{W}-\text{O}_d$, $\text{W}-$ 0.1818 nm.

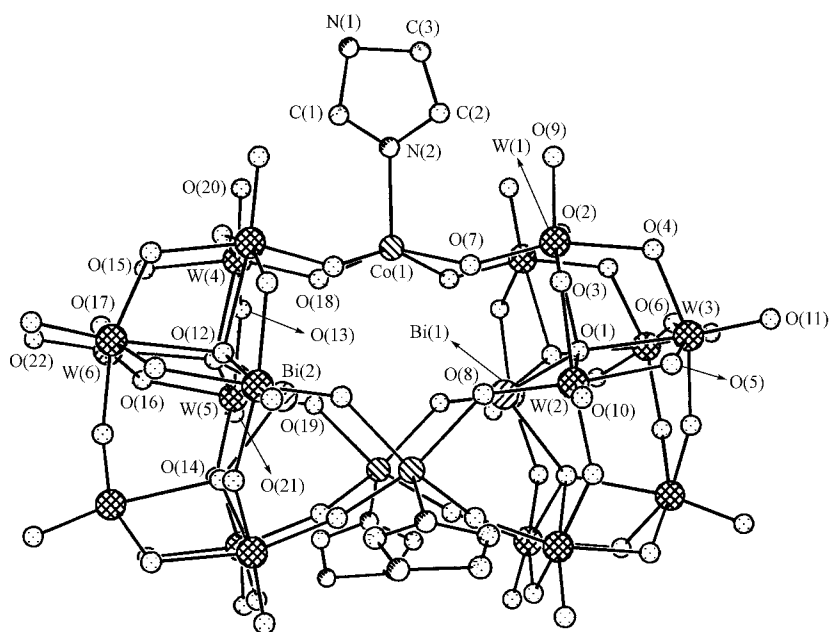


图 1 $[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\}_3\{\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)\}_3(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ 的结构[为了清晰起见,省略了 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$]

Figure 1 Ball-and-stick representation of $[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\}_3\{\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)\}_3(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ ($\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$ is omitted for clarity)

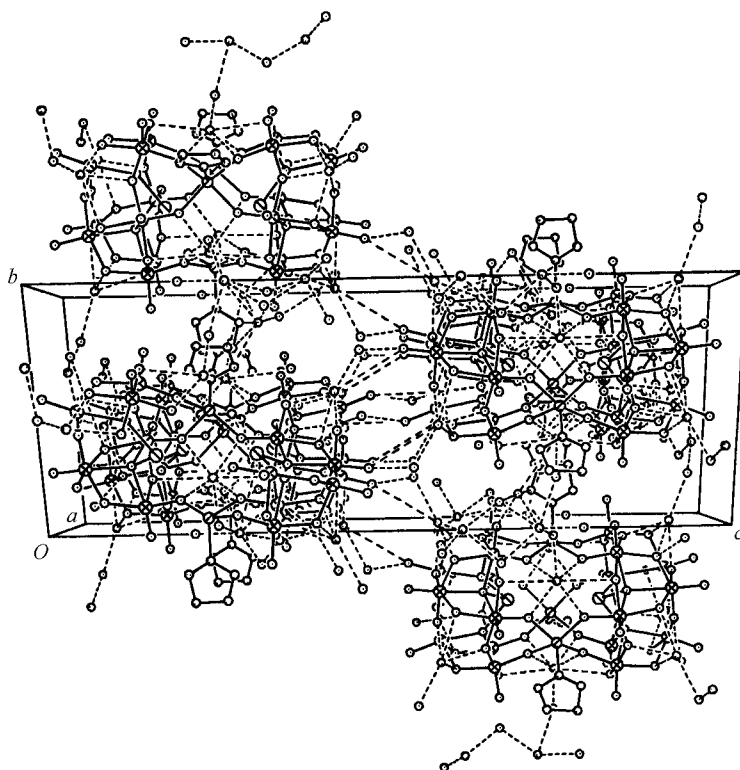


图 2 标题化合物的堆积图

Figure 2 Crystal packing for the title compound

表 1 部分键长(nm)和键角(°)

Table 1 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°)

Bi(1)—O(1) # 1	0.2138(8)	Bi(1)—O(1)	0.2138(8)
Bi(1)—O(1) # 2	0.2138(8)	Bi(2)—O(12)	0.2123(8)
Bi(2)—O(12) # 2	0.2123(8)	Bi(2)—O(12) # 1	0.2123(8)
Co(1)—O(19) # 2	0.1985(9)	Co(1)—O(18)	0.2014(9)
Co(1)—O(7)	0.2037(9)	Co(1)—O(8) # 1	0.2038(10)
O(19)—Co(1) # 1	0.1985(9)	Co(1)—N(2)	0.2092(11)
Na(1)—O(8) # 1	0.2392(13)	Na(1)—O(18)	0.2410(12)
Na(1)—O(19)	0.2445(11)	Na(1)—O(7) # 1	0.2452(12)
Na(1)—O(23)	0.248(6)	Na(1)—O(3) # 1	0.2897(10)
Na(1)—O(13)	0.2922(11)		
O(1) # 1—Bi(1)—O(1)	86.5(3)	O(1) # 1—Bi(1)—O(1) # 2	86.5(3)
O(1)—Bi(1)—O(1) # 2	86.5(3)	O(12)—Bi(2)—O(12) # 2	86.4(3)
O(12)—Bi(2)—O(12) # 1	86.4(3)	O(12) # 2—Bi(2)—O(12) # 1	86.4(3)
O(19) # 2—Co(1)—O(18)	84.9(4)	O(19) # 2—Co(1)—O(7)	87.8(4)
O(18)—Co(1)—O(7)	151.3(4)	O(19) # 2—Co(1)—O(8) # 1	150.3(4)
O(18)—Co(1)—O(8) # 1	87.6(4)	O(7)—Co(1)—O(8) # 1	85.2(4)
O(19) # 2—Co(1)—N(2)	106.1(4)	O(18)—Co(1)—N(2)	103.5(5)
O(7)—Co(1)—N(2)	105.2(5)	O(8) # 1—Co(1)—N(2)	103.5(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: # 1 - $y+1, x-y+1, z$; # 2 - $x+y, -x+1, z$; # 3 - $y+1, x-y+2, z$; # 4 - $x+y-1, -x+1, z$; # 5 - $x+y-1, -x, z$; # 6 - $y, x-y+1, z$.

图 3 示出了阴离子 $[\{Na(H_2O)\}_3\{Co(C_3H_4N_2)\}_3(BiW_9O_{33})_2]^{9-}$ 夹层中 6 个金属离子间的几何关系. 3 个 Na 交替镶嵌在夹层中的 3 个 Co 间, 6 个金属离子的连线为六元环, 其内角和为 719.9°, 与平面六边形内角和 720° 非常接近, 说明它们在同一平面内.

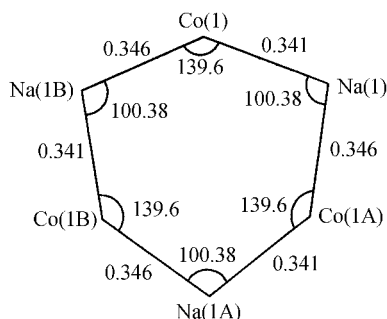


图 3 $[\{Na(H_2O)\}_3\{Co(C_3H_4N_2)\}_3(BiW_9O_{33})_2]^{9-}$ 的夹层中 3 个 Co^{2+} 和 3 个 Na^+ 间的几何关系

Figure 3 Position relations of three Co^{2+} and three Na^+ between two $-B-BiW_9O_{33}^{9-}$ in $[\{Na(H_2O)\}_3\{Co(C_3H_4N_2)\}_3(BiW_9O_{33})_2]^{9-}$

表 2 比较了由于杂原子 ($X = As, Sb, Bi$) 不同, 几种类同夹心结构杂多阴离子 $M_3X_2W_{18}$ 的相关键长范围.

从表中有关数据可以看出, 几种类同夹心结构杂多阴离子的 $W-O_{b/c}$ 和 $W-O_d$ 键长基本相近. 随着杂原子 As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} 半径的增大, $X-O_a$ 的键长依次增大, 分别在 0.1790(11) ~ 0.1801(11), 0.1941(12) ~ 0.1995(9) 和 0.2123(8) ~ 0.2138(8) nm 间, 而 $W-O_a$ 和 $W-O_t$ 键长依次减小, $W-O_t$ 键长变化比较明显, 依次在 0.2008(13) ~

0.2032(11), 0.1922(10) ~ 0.1995(9) 和 0.1784(9) ~ 0.1845(8) nm 间.

表 2 几种夹心型杂多钨酸阴离子中相关键长(nm)的比较

Table 2 Bond lengths (nm) in several isostructural sandwich-type heteropolytungstates

	$As_2W_{21}^{[15]}$	$Co_3As_2W_{18}^{[9]}$
$W-O_a$	0.229(3) ~ 0.244(5)	0.2333(11) ~ 0.2364(11)
$W-O_{b/c}$	0.190(4) ~ 0.192(2)	0.1775(12) ~ 0.2028(12)
$W-O_d$	0.163(6) ~ 0.186(4)	0.1714(12) ~ 0.1763(14)
$X-O_a$	0.177(4)	0.1790(11) ~ 0.1801(11)
$W-O_t$	—	0.2008(13) ~ 0.2032(11)
	$Cu_3Sb_2W_{18}^{[9]}$	$Co_3Bi_2W_{18}$ (本文)
$W-O_a$	0.2251(10) ~ 0.2356(12)	0.2227(8) ~ 0.2269(8)
$W-O_{b/c}$	0.1785(10) ~ 0.2031(10)	0.1881(9) ~ 0.2010(10)
$W-O_d$	0.1717(15) ~ 0.1750(11)	0.1677(9) ~ 0.1745(9)
$X-O_a$	0.1941(12) ~ 0.1995(9)	0.2123(8) ~ 0.2138(8)
$W-O_t$	0.1922(10) ~ 0.1995(9)	0.1784(9) ~ 0.1845(8)

O_a 是与杂原子相连的氧, $O_{b/c}$ 是 $W-O-W$ 之间桥连的氧, O_d 是端基氧, O_t 是与 M 配位的配位氧.

2.2 红外、紫外可见光谱

IR 中, 题示化合物在 1540, 1501, 1436, 1323, 1262, 1132, 1073, 936, 865, 708 cm^{-1} 处出现特征吸收峰, 其中 1540, 1501, 1436, 1323, 1262, 1132, 1073 cm^{-1} 是咪唑的吸收峰, 936, 865, 708 cm^{-1} 分别与 $W-O_d$, $W-O_{b/c}$ 和 $W-O_t$ 的吸收峰相对应. UV-vis 图谱中, 该化合物在 212, 250, 378, 562, 613, 650 cm^{-1} 分别出现吸收峰, 其中 212 cm^{-1} 处为咪唑和杂多阴离子的 $W-O_d$ 的电荷迁移共同吸收峰 (游离咪唑在 214 cm^{-1} 处出现强的吸收峰), 250 cm^{-1} 处为杂多阴离子

W—O_b 和 W—O_c 的电荷迁移吸收峰, 378, 562, 613 和 650 cm⁻¹ 的吸收与 5 配位的 Co²⁺ 的 d-d 跃迁吸收有关.

2.3 磁学性质

用 SQUID 法对化合物进行了磁性研究. 其自旋交换哈密顿为

$$H = -J[S_1S_2 + S_2S_3 + S_3S_1]$$

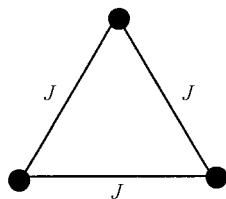


图 4 磁交换作用

Figure 4 Exchange interaction of magnetic clusters

用下式对磁化率数据进行拟合:

$$\chi_m T = T / (T - \theta) [(N^2 g^2 / 4k) (2 + 40x^3/2 + 105x^4 + 168x^{15/2} + 165x^{12}) / (2 + 8x^{3/2} + 9x^4 + 8x^{15/2} + x^{12})]$$

$$x = \exp(J/kT)$$

图 5 示出化合物的摩尔磁化率和有效磁矩随温度变化的实验值和拟合曲线, 由图可见拟合曲线与实验值非常吻合. 最终拟合值为 $\theta = 0.25$ K, $J = 6.90$, $g = 2.10$. 这表明在所测温度范围内化合物中的 Co(II) 三核簇存在着铁磁偶合.

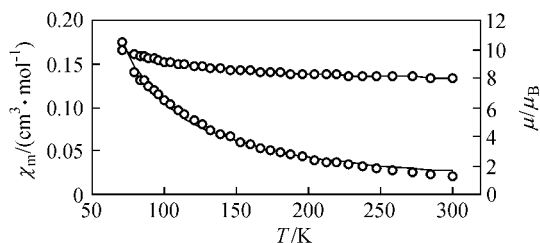


图 5 杂阴离子的 T 对 χ_m 和 μ 关系图

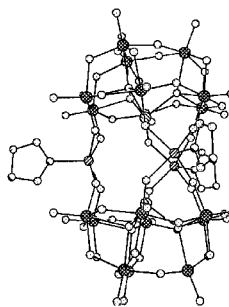
Figure 5 Temperature dependence of χ_m and μ

References

- Wang, E.-B.; Hu, C.-W.; Xu, L. *Introduction to Heteropolyoxometalate Chemistry*, Chemical Industry Press, Beijing, **1998**, p. 16 (in Chinese). (王恩波, 胡长文, 许林, 多酸化学导论, 化学工业出版社, 北京, **1998**, p. 16.)
- Pope, M. T.; Müller, A. *Polyoxometallates: from Platonic Solids to Antiretroviral Activity*, Kluwer, Dordrecht, **1994**.
- Ouahab, L. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1909.
- Baker, L. C. W.; Glick, D. C. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 3.
- Hill, C. L.; Prosser-Mclartha, C. M. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 143, 407.
- Kortz, U.; Al-Kassem, N. K.; Savelieff, M. G.; Al Kadi, N. A.; Sadakane, M. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4742.
- Rusu, D.; Crăciun, C.; Barra, A. L.; David, L.; Rusu, M.; Rosu, C.; Cozar, O.; Marcu, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2879.
- Kortz, U.; Savelieff, M. G.; Bassil, B. S.; Keita, B.; Nadijo, L. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 783.
- Mialane, P.; Marrot, J.; Riviere, E.; Nebout, J.; Herve, G. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 44.
- Katsoulis, D. E.; Pope, M. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1483.
- Bi, L.-H.; Wang, E.-B.; Peng, J.; Huang, R.-D.; Xu, L.; Hu, C.-W. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 671.
- Bi, L.-H.; Huang, R.-D.; Peng, J.; Wang, E.-B.; Wang, Y.-H.; Hu, C.-W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 121.
- Xin, F. B.; Pope, M. T. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1207.
- Sazani, G.; Dickman, M. H.; Pope, M. T. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 939.
- Jeannin, Y.; Martin-Frère, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1664.

(A0304029 ZHAO, X. J.; ZHENG, G. C.)

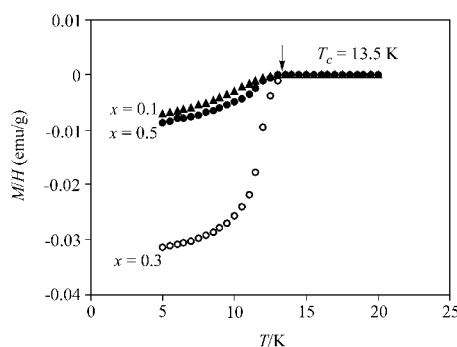
Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Imidazole Coordinated Sandwich-type Bismuth Tungstate $\text{Na}_9[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\}_3\{\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_3(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2\}] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$



The structure of anion $[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\}_3\{\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_3(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2\}]^{9-}$ reveals a sandwich-like arrangement of two $\{\text{BiW}_9\}$ moieties enclosing three $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_3^{2+}$ and three $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})^+$. The polyanion has C_{3v} symmetry. Magnetic data have been fitted assuming that the only exchange-coupled centers are the cobalts, the compound exhibits ferromagnetic coupling with $J = 6.90 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.10$ and $\theta = 0.25 \text{ K}$.

WANG, HuLin; XUE, GangLin; WANG, JiWu; WANG, DaQi; LI, Jun; SHI, QiZhen
Acta Chimica Sinica **2003**, 61(11), 1839

New Electron-doping Method of Layer-Structured Crystals of LiMnCl ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) and their Properties

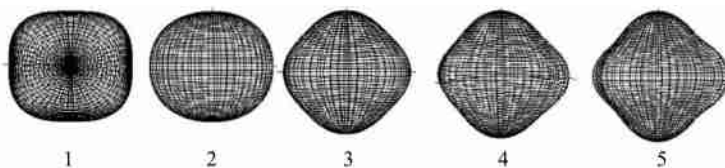


When small amounts of azides (the molar ratio of $\text{NaN}_3/\text{LiMnCl} = 0.3$), are used to react with LiMnCl , the obtained deintercalated compound is a bulk superconductor with a transition temperature of 13.5 K.

ZHU, LiPing; YE, ZhiZhen

Acta Chimica Sinica **2003**, 61(11), 1844

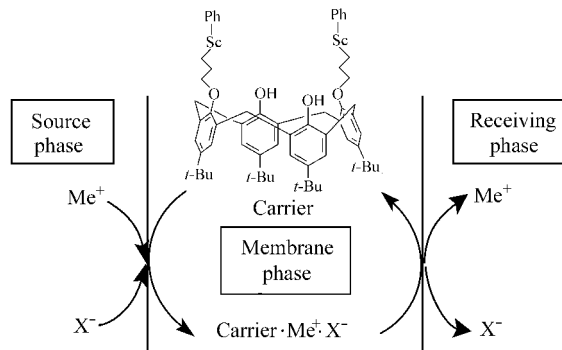
Studies on the Nanocrystalline Co_3O_4 by Wet Synthesis and Its Microstructure



The nanocrystalline Co_3O_4 with different shape and the crystallite size of 4~30 nm were prepared at 50~90 °C and pH = 9~11 using $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ and Co^{2+} ions.

WANG, XinXi; LÜ, GuangLie; ZENG, YueWu; HU, XiuRong; CHEN, LinShen
Acta Chimica Sinica **2003**, 61(11), 1849

A PVC Matrix Supported Liquid Membrane Transport and Molecular Recognition to Metal Ions by Selenium Functionalized Calix[4]arene



A PVC matrix supported liquid membrane transport system was proposed for transport study. The system showed an excellent transport rate for mercury ion by novel selenium function calix[4]arene carrier.

DI, XiaoWei; HE, XiWen; ZENG, XianShun
Acta Chimica Sinica **2003**, 61(11), 1854