

12-钨磷酸钙与丁二酰亚胺加合物的制备和性质研究

丁建平 顾翼东

(复旦大学化学系, 上海 200433)

本文研究了 12-钨磷酸钙与丁二酰亚胺和邻苯二甲酰亚胺的加合反应, 制备了 12-钨磷酸钙的丁二酰亚胺加合物 $\text{Ca}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{NH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 测定了加合物的红外光谱、拉曼光谱和热重差热分析曲线, 用 X 射线粉末衍射方法研究了加合物的结晶学特征。结果表明, 配体丁二酰亚胺以一个羰基氧与金属阳离子配位, 加合物的形成对杂阴离子的 Keggin 结构没有明显影响, 但 WO_6 八面体发生一定的畸变, 其中 $\text{W}-\text{O}_a$ 键减弱, $\text{W}-\text{O}_e$ 键增强。加合物属单斜晶系, 晶胞参数为: $a=25.839(6)$, $b=13.223(2)$, $c=18.438(2)\text{Å}$, $\beta=97.06(2)^\circ$, $V=6251.88\text{Å}^3$, 可能的空间群为 $C_{2h}^5-P2_1/c$ 或 $C_{2h}^2-P2_1/m$ 或 $C_2^2-P2_1$, 品质因子 $F_{30}=54(0.012, 45)$ 。

关键词: 12-钨磷酸钙 丁二酰亚胺 加合物 加合作用

钨钼杂多酸和杂多酸盐与含氧有机试剂反应可制得杂多酸和杂多酸盐的 DMSO 和 DMF 加合物^{*}, 加合物中有机配体不与杂阴离子骨架结构直接发生配位作用, 而是与杂多酸中的质子或杂多酸盐中的阳离子以氢键或配位键作用, 质子钪离子或金属配离子通过离子缔合键与杂阴离子相结合, 并把有机配体束缚在杂阴离子周围, 为了考察有机配体的位阻效应对加合物形成的影响, 我们选择体积较大的丁二酰亚胺和邻苯二甲酰亚胺作为配体, 研究了它们与 12-钨磷酸钙的加合反应, 制备了 12-钨磷酸钙与丁二酰亚胺的加合物, 对其性质进行了表征。

实 验 部 分

一. 12-钨磷酸钙与丁二酰亚胺加合物的制备

30g 12-钨磷酸钙 $\text{Ca}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (简写 CaPW) 溶解于 30ml 热水中, 加入丁二酰亚胺水溶液 (5g / 20ml H_2O), 溶液呈无色, 在 70℃ 下反应 15 分钟, 溶液冷却后过滤, 除去未反应的少量丁二酰亚胺, 滤液静置, 逐渐析出无色透明长条状晶体, 水溶液重结晶。

二. 12-钨磷酸钙与邻苯二甲酰亚胺的加合反应研究

30g 12-钨磷酸钙溶于 30ml 热水中, 加入热的邻苯二甲酰亚胺水溶液 (10g / 30ml H_2O), 溶液呈无色。在 70℃ 下反应半小时, 溶液冷却后析出白色晶体, 红外光谱分析表明其为邻苯二甲酰亚胺。溶液过滤后在低于 20℃ 室温下静置, 逐渐析出无色透明的八面体晶体, 红外光谱和组成分析表明其为 12-钨磷酸钙。结果表明, 邻苯二甲酰亚胺未能与 12-钨磷酸钙发生加合作用。

本文于1988年11月27日收到。

* 将在《高等学校化学学报》上发表。

三.试剂和仪器

丁二酰亚胺和邻苯二甲酰亚胺在水溶液中重结晶后使用,12-钨磷酸钙按文献[3]合成,其他化学试剂为分析纯。

Nicolet 5DX 红外光谱仪, Spex 1403 激光拉曼光谱仪, Lct-2 型高温微分差热天平, Rigaku D/max-rB 型全自动多晶粉末衍射仪(CuK α 射线)。

结果和讨论

一.组成分析

碳、氢、氮元素在 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪上测定,钨、磷元素用重量法测定,钙元素用 EDTA 配位滴定法测定。加合物的化学式为 $\text{Ca}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{NH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 实验值: C, 5.54; N, 1.72; H, 1.00; Ca, 1.62; P, 0.90; W, 63.72; 失重, 15.18。计算值: C, 5.55; N, 1.62; H, 0.99; Ca, 1.74; P, 0.91; W, 63.77; 失重, 15.10。

二.性质表征

12-钨磷酸钙丁二酰亚胺加合物和游离配体的红外光谱、拉曼光谱数据列于表 1 和表 2。结果表明,与杂多酸盐的 DMF 和 DMSO 加合物一样,在 12-钨磷酸钙丁二酰亚胺加合物中配体也不与杂多阴离子的 Keggin 结构直接发生配位作用,而是与阳离子 Ca^{2+} 发生配位,加合物的形成对杂阴离子 Keggin 结构没有明显影响,但 WO_6 八面体发生一定的畸变,其中 $\text{W}-\text{O}_d$ (端基)键稍许减弱, $\text{W}-\text{O}_c$ (面心)键稍许增强。游离丁二酰亚胺在 1771.5 和 1693.7 cm^{-1} 出现 C=O 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰,而在加合物中, C=O 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰分别移到了 1775.0 和 1700.0 cm^{-1} , 同时在 1637.5 cm^{-1} 处还出现另一强的 C=O 振动吸收峰。这表明丁二酰亚胺中的两个 C=O 只有一个与金属阳离子发生了配位,其中起配位作用的 C=O 双键减弱,振动频率降低,而不起配位作用的 C=O 和 C-N 键增强,相应的振动频率稍许增加。Raman 光谱中,由于有机基团的吸收峰强度太弱,只在 1771 cm^{-1} 出现未配位的 C=O 键的振动吸收峰,另外在 520 cm^{-1} 处可以找到 Ca-O 键引起的伸缩振动吸收峰。

TG-DTA 曲线表明,加合物的热分解过程分三步进行:在低于 80 $^{\circ}\text{C}$ 失去全部结晶水,伴有吸热效应,实验失重 3.64%(计算值 3.65%);在 80~160 $^{\circ}\text{C}$ 失去一分子丁二酰亚胺,伴有吸热效应,实验失重 6.55%(计算值 6.51%);在 250~650 $^{\circ}\text{C}$ 失去另外三分子丁二酰亚胺,在 460 $^{\circ}\text{C}$ 左右有机配体剧烈燃烧放热,在 570 $^{\circ}\text{C}$ 左右杂阴离子的 Keggin 结构发生解体,生成产物 CaO、 P_2O_5 和 WO_3 , 实验失重 15.18%(计算值 15.10%)。

三.X 射线结晶学研究

12-钨磷酸钙丁二酰亚胺加合物为多晶态,我们准确测定了加合物的多晶粉末衍射图,用 TREOR 程序^[2] 计算了多晶粉末的晶胞参数,对所有的衍射线进行了指标化,并用 PIRUM 程序^[3] 对晶胞参数进行了最小二乘法修正,结果为:单斜晶系, $a=25.839(6)$, $b=13.223(2)$, $c=18.438(3)$ \AA , $\beta=97.06(2)^{\circ}$, $V=6251.88 \text{ \AA}^3$, 品质因子 $F_{30}=54(0.012, 45)$ ^[4]。粉末衍射线的指标化结果列于表 3。分析衍射指标,在 hkl 类型衍射中无消光现象,表明晶体属简单点阵 P ;在 hho 类型衍射中 h =奇数的衍射系统消光,表明在 (110) 方向上存在 2_1 旋转轴,由此确定晶体的可能空间群为 $C_{2h}^1-P2_1/c$ 或 $C_{2h}^2-P2_1/m$ 或 $C_2^2-P2_1$ 。

研究结果表明,配位体的立体位阻大小对加合物形成具有较大的影响,有机配体的位阻

增大, 与金属阳离子的配位数降低, 如金属离子与 DMF 和 DMSO 的配位数可达到六, 而与丁二酰亚胺的配位数则为 2~3, 但与邻苯二甲酰亚胺则不形成加合物。另外, 由于空间立体位阻的影响, 丁二酰亚胺中的二个 C=O 只有一个与金属离子配位。

表 1 加合物的红外光谱(cm^{-1})Table 1 IR Absorption Frequencies of Adduct and Ligand (cm^{-1})

CaPW	ligand	adduct	assignment
3440.0 s	3451.6 s	3443.4 s	} $\nu_{\text{NH}} + \nu_{\text{OH}}$
	3164.4 s		
	3082.4 s		} ν_{CH}
	2959.4 m		
	2795.3 m		
	1771.9 s	1775.0 s	$\nu_{\text{C}=\text{O}}(\text{as})$
	1693.7 vs	1700.0 vs	$\nu_{\text{C}=\text{O}}(\text{s})$
		1637.5 s	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$
	1428.1 m	1421.9 m	} $\delta_{\text{CH}} + \delta_{\text{NH}}(\text{as})$
	1418.7 m		
	1396.9 m		} $\delta_{\text{CH}} + \delta_{\text{NH}}(\text{s})$
	1375.0 m	1375.0 m	
	1293.7 s	1296.9 m	
	1240.7 m	1246.9 w	} ν_{CH}
	1193.7 s	1190.6 s	
		1081.2 vs	$\nu_{\text{CH}} + \nu_{\text{NH}}$
1081.2 vs		1081.2 vs	$\nu_{\text{P}=\text{O}}$
981.3 vs	934.4 m	981.8 vs	$\nu_{\text{W}-\text{Od}}$
896.9 s	850.0 s	896.9 vs	$\nu_{\text{W}-\text{Ob}}$
809.4 vs	821.9 s	806.3 vs	$\nu_{\text{W}-\text{Oc}}$
668.7 w	650.0 m	646.8 m	} $\delta_{\text{O}-\text{P}-\text{O}}$
593.7 w	556.3 w	596.9 w	
525.0 m		512.5 w	

表 2 加合物的拉曼光谱(cm^{-1})Table 2 Raman Absorption Frequencies of Adduct and Ligand (cm^{-1})

CaPW	ligand	adduct	assignment
	1762 s	1771 m	} $\nu_{\text{C}=\text{O}} + \nu_{\text{CN}}$
	1748 s		
	1686 m		} $\delta_{\text{CH}} + \delta_{\text{NH}}$
	1432 m	1417 m	
	1400 m		
	1224 w		
1010 vs	1004 m	1011 vs	$\nu_{\text{CN}}(\text{as})$
988 s		995 s	$\nu_{\text{W}-\text{Od}}(\text{as})$
928 m		925 m	$\nu_{\text{W}-\text{Od}}(\text{s})$
891 m	852 s	858 m	$\nu_{\text{O}-\text{P}-\text{O}}$
	634 s	645 w	$\nu_{\text{CN}}(\text{s})$
534 m	554 m	545 m	$\nu_{\text{NH}} + \delta_{\text{OCN}}$
		520 w	$\nu_{\text{W}-\text{Ob}}$
233 s		236 s	$\nu_{\text{Ca}-\text{O}}$
218 s		216 s	} $\nu_{\text{W}-\text{Oc}}$
155 s		156 s	
145 s		144 s	

表3 加合物的粉末衍射数据及其衍射指标

Table 3 Observed and Calculated 2θ Values for the Powder Pattern of Adduct (Calculated Data are Given for Multiple -Indexed Lines up to the 31st Observed Line)

h k l	2θ -obs.(°)	2θ -calc.(°)	d -obs.(Å)	I/I_0 -obs.
1 0 1	6.28	6.264	14.064	19.2
0 1 0	6.69	6.679	13.211	8.6
-2 0 1	7.86	7.912	11.236	81.8
0 1 1	8.19	8.243	10.786	100.0
2 0 1	8.89	8.887	9.945	37.0
-1 0 2	9.87	9.849	8.955	22.4
1 0 2	10.64	10.649	8.306	10.5
2 2 0	15.12	15.968	5.857	7.5
4 1 1	16.58	16.603	5.341	8.8
-5 0 1	17.37	17.361	5.101	10.5
3 2 1	17.97	17.973	4.931	7.3
-4 0 3	18.81	18.794	4.714	18.4
-4 2 2	20.80	20.809	4.266	9.9
2 0 4	21.41	21.392	4.147	25.5
1 3 2	22.81	22.826	3.896	9.6
4 3 0	24.50	24.490	3.631	30.2
-1 3 3		24.896		
0 3 3	24.91	24.906	3.572	15.4
5 1 3		24.922		
7 1 0	25.20	25.206	3.531	10.5
3 3 2		25.208		
4 2 3		25.228		
0 1 5		25.229		
-4 0 5	26.49	26.498	3.362	14.2
0 4 1	27.40	27.395	3.252	17.8
0 3 4	28.09	28.090	3.174	10.3
5 1 4		28.482		
-7 2 2	28.50	28.485	3.129	10.5
-5 3 3	29.40	29.400	3.035	14.0
-4 2 5	29.80	29.796	2.996	23.2
7 2 2	30.50	30.510	2.928	12.6
-4 4 1		30.519		
8 1 2	31.40	31.395	2.847	12.3
-9 1 1	31.90	31.888	2.803	11.3
-3 4 3		31.913		
8 2 1		31.915		
1 3 5		32.285		
0 2 6	32.31	32.300	2.769	15.7
-7 2 4		32.316		
-7 3 2		32.328		
1 2 7	34.90	34.897	2.569	12.6
1 1 7		35.571		
1 3 6	35.59	35.586	2.521	13.6
1 5 2		35.601		
6 4 2	36.41	36.409	2.466	10.5

参 考 文 献

- [1] 顾翼东、俞栋民, 复旦学报 (白), 2, 297 (1960).
- [2] Werner, P.-E., *Z. Krist.*, 120, 375 (1964).
- [3] Werner, P.-E., *Arkiv. Kemi.*, 31, 513 (1969).
- [4] Smith, G.S., Snyder, R.L., *J. Appl. Cryst.*, 12, 60 (1979).

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ADDUCT BETWEEN CALCIUM
DODECATUNGSTOPHOSPHATE WITH SUCCINIMIDE

Ding Jianping Gu Yidong

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

This paper reports the synthesis of adduct between calcium dodecatungstophosphate with succinimide. The properties were characterized by IR, Raman spectra, TG-DTA thermal analysis, and X-ray powder diffraction analysis. The compound is monoclinic with crystal data: $a = 25.839(6)$, $b = 13.223(2)$, $c = 18.438(3) \text{ \AA}$, $\beta = 97.06(2)^\circ$, $V = 6251.88 \text{ \AA}^3$. The possible group is $C_{2h}^5-P2_1/c$ or $C_{2h}^2-P2_1/m$ or $C_2^2-P2_1$. The figure of merit $F_{30} = 54 (0.012, 45)$. Because of its large stereo effect, the ligand succinimide coordinates to the cation with only one oxygen of the two C=O bonds, causing the $\nu_{C=O}$ vibration peak splits into three peaks, and the coordination number of cation decreases from six in DMF adducts to three.

Keywords: calcium dodecatungstophosphate succinimide adduct adduction