

固相配位化学反应研究

XXXII. 镍钨硫簇合物的固相合成

高逢君 朱慧珍 忻新泉* 戴安邦

(南京大学配位化学研究所, 南京 210008)

吉文斌 马礼敦

(复旦大学分析测试研究中心, 上海 200433)

本文首次成功地在低热温度下固相反应合成镍钨硫杂核金属簇合物: $((n\text{-Bu})_4\text{N})_2(\text{Ni}(\text{WS}_4)_2)$ 和 $((n\text{-Bu})_4\text{N})_2(\text{Ni}(\text{WOS}_4)_2)$ 。用 EXAFS、IR、UV、元素分析、TG-DTA 等手段对上述化合物进行了表征, 研究了温度、气氛等条件对合成反应的影响。

关键词: 硫代钨酸铵 钨镍原子簇合物 固相反应

近年来, 以四硫代钨酸铵为配体与过渡金属形成的杂核三金属原子簇化合物的研究相当活跃^[1,2]。除个别用固相反应合成同核簇合物的报道外^[3,4], 尚未见文献报道固相合成杂核簇合物。本文从固相配位化学的基本观点出发, 对镍钨硫杂核簇合物的固相合成进行了较系统的研究, 取得了一些有意义的结果。

实 验 部 分

一、试剂

所用的试剂均为 AR 级。

甲醇用金属镁回流蒸出; 异丙醇用活化的分子筛浸泡后蒸出。

$\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 由 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 按文献^[5]方法脱水。

$(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ 按文献^[6]制备。

二、仪器

EXAFS 测定: 复旦大学 FXAS 型 EXAFS 光谱仪, 用透射法收集样品钨的 L_{II} 吸收边及镍的 K 吸收边的强度数据, Ag 靶。

红外光谱: Nicolet 170SX FT-IR 光谱仪, KBr 压片。

电子光谱: 岛津 UV-240 型谱仪, 溶剂为 DMF。

LCT-1 型微量热重差热分析仪。

本文于1989年1月26日收到。

本文受联合国科教文组织, 国家自然科学基金委员会, 国家教委博士点基金会资助, 特此致谢。

• 通讯联系人

三. 合成及标定

1. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]$ (I) 的合成及标定

将 0.35 克 (1.0 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$, 0.078 克 (0.46 mmol) $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 0.48 克 (1.5 mmol) $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$ 混合后研细, 氩气氛中加热 (90℃) 十小时, 得一棕黑色固体. 产物用 40ml CH_2Cl_2 处理、过滤、弃去残渣, 滤液用 40ml 甲醇扩散, 于冰箱中放置五天后析出一棕黑色立方晶体 (I), 过滤后晶体分别用乙醇、乙醚洗涤, 真空干燥器中干燥, 产量 0.25 克, 产率 50%. 簇合物 (I) 易溶于 CH_2Cl_2 、乙腈、丙酮、DMF、DMSO、不溶于苯、石油醚等.

簇合物 (I) 的元素分析结果, IR、UV 光谱数据分别列于表 1 和表 2. 其 EXAFS 结果见图 1 和表 3. 根据上述结果, 我们认为 (I) 的结构为:

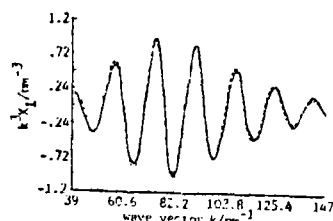
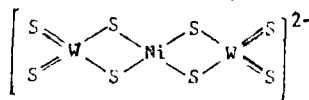


图 1 簇合物 (I) 中 W 的拟合曲线
Fig.1 Simulated curve for W of I

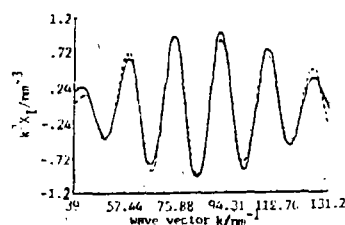


图 2 簇合物 (II) 中 W 的拟合曲线
Fig.2 Simulated curve for W of II

与文献^[1]报道相符.

表 1 元素分析数据*

Table 1 Data of Elemental Analysis

compound	C%	H%	N%	Ni%	W%
$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]$ (I)	32.73 (32.91)	5.76 (6.21)	2.03 (2.40)	4.81 (5.02)	31.20 (31.48)
$(n\text{-Bu})_4\text{N}_2[\text{Ni}(\text{WOS}_4)_2]$ (II)	31.61 (32.03)	5.57 (6.05)	2.00 (2.34)	4.80 (4.89)	30.48 (30.64)

* Data in brackets are calcd.

表 2 化合物的红外光谱、电子光谱数据

Table 2 Infrared and Electronic Spectra Data of Compounds

compound	infrared spectrum (cm^{-1}) $\nu_{\text{O}=\text{W}=\text{O}}$ $\nu_{\text{W}=\text{S}}$ $\nu_{\text{S}=\text{W}=\text{S}}$	electronic spectrum (nm)
$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]$ (I)	451 490	242 289 332 382 425 520
$(n\text{-Bu})_4\text{N}_2[\text{Ni}(\text{WOS}_4)_2]$ (II)	971 449 489	242 289 325(sh) 383 422 520

表 3 化合物的 EXAFS 结果

Table 3 EXAFS Result on the Compounds

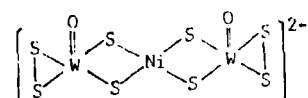
compound	bond	$r(\text{\AA})$	N	$\sigma(\text{\AA})$
$((n\text{-Bu})_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]$ (I)	W=S	2.18	1.8	0.042
	W-S	2.28	2.4	0.062
$((n\text{-Bu})_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{WOS}_4)_2]$ (II)	W=O	2.04	1.1	0.036
	W-S	2.25	1.8	0.048
	W	2.31	1.6	0.055

(r and N stand for bond distance and coordination number respectively, σ is Debye-Wallon factor)

2. $((n\text{-Bu})_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{WOS}_4)_2]$ (II) 的合成及标定

将 0.35 克 (1.0mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ 、0.078 克 (0.46mmol) $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 0.32 克 (1.0mmol) $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$ 混合后研细, 空气氛中加热 (100℃) 15 小时后得棕黑色固体, 固体用 40ml CH_2Cl_2 处理, 过滤, 弃去残渣, 滤液用 100ml 异丙醇扩散, 两天后析出一棕色粉末, 过滤后产物依次用乙醇、乙醚洗涤, 真空干燥得簇合物 (II), 产量 0.32 克, 产率 58%。(II) 易溶于乙醇、 CH_2Cl_2 、丙酮、DMF 及 DMSO, 不溶于苯、石油醚等。

簇合物(II)的元素分析结果, IR 和 UV 光谱数据见表 1 和表 2。其 EXAFS 结果见图 2 和表 3。根据上列结果我们认为(II)的结构为:



与文献⁽⁷⁾相符。

结果和讨论

在合成镍钨硫簇合物的过程中, 为了从固相反应的初产物中纯化所需的簇合物, 我们用 CH_2Cl_2 为溶剂溶解初产物中的簇合物, 而不溶于 CH_2Cl_2 中的原料 $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等仍留在固相中。然后加入甲醇或异丙醇等试剂使簇合物从滤液中析出。为了证实反应不是在液相中进行而是在固相发生, 我们提出如下证据 (参见文献⁽⁸⁾):

1. 比较原料 $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$ 及产物用 CH_2Cl_2 处理前后的红外谱图可知, 固相反应后的红外谱峰不是各原料峰的简单迭加, 而是出现了新的吸收峰, 即 $451\text{cm}^{-1}(\nu_{\text{sym}})$ 和 $491\text{cm}^{-1}(\nu_{\text{asym}})$ 相应于钨硫簇合物中的桥硫和端硫振动峰, 这说明簇合物是固相反应产物。

对照图 3、图 4 可知, 图 4 中的各主要红外谱峰均可在图 3 中找到。只是图 4 中的红外谱峰的强度较图 3 中相应的谱峰强度要强, 可归因于图 4 为纯簇合物的谱图, 图 3 是混合物的谱图。说明簇合物是固相反应产物。

2. 实验证明簇合物(I)的产率与反应时间成近似的正比关系⁽⁸⁾。

3. 本实验室曾报道⁽⁹⁾ $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ 与 $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$ 在 125℃ 空气氛中发生固相反应, 产物

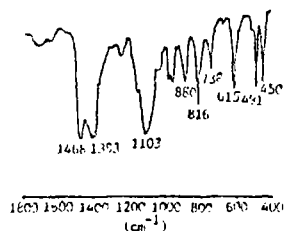


图3 初产物的 IR 图

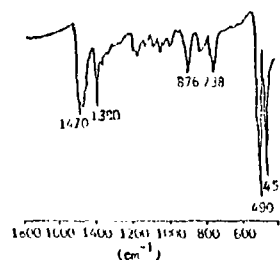
Fig.3 IR of (I) before treating with CH_2Cl_2 

图4 (I)的 IR 图

Fig.4 IR of (I) (pure)

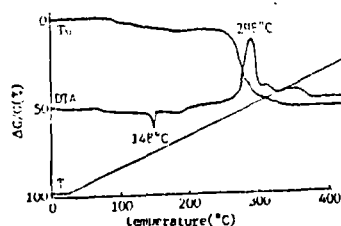


图5 (I)的 TG-DTA 曲线

Fig.5 TG-DTA curve of (I)

是 $((n\text{-Bu})_4\text{N})_2[(\text{S}_2)\text{WO}(\mu\text{-S})_2\text{WO}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]_3$ 在氮气中 130℃ 的产物是 $((n\text{-Bu})_4\text{N})_2[(\text{S}_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{WS}(\mu\text{-S})_2\text{WS}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2)]$ 本文的工作也有类似的结果, 即固相反应的条件 (如温度、气氛等) 不同生成了不同的簇合物, 说明该簇合物并非液相反应生成。实验中发现如果用 Cu_2S 、 CuSO_4 等代替 $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 在相同实验条件下, 无论通多强的空气流也得不到类似的气取代簇合物⁽⁸⁾。把合成簇合物 (II) 的温度提高到 120℃, 固相反应产物是黄色的八面体晶体 $((n\text{-Bu})_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$ ⁽⁹⁾, 如果用 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 La^{3+} 和 VO^{2+} 代替 Ni^{2+} , 则更易得到上述六钨酸。

图 5 是簇合物 (I) 的 TG-DTA 曲线, 其总失重率为 50.0%, 与理论值 50.2% 相吻合, 与文献⁽⁹⁾一致。

参 考 文 献

- (1) Müller, A., Diemann, E., Jostes, R., Rogge, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20**, 934 (1981).
- (2) Müller, A., Ahlborn, E. K., Krickemeyer, E., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **483**, 69 (1981).
- (3) Ahlborn, E., Müller, A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **14**, 573 (1975).
- (4) 朱慧珍、丛容娟、忻新泉、戴安邦、段永恒、马礼敦, *无机化学*, **4**(3), 1 (1988).
- (5) 试剂手册 (第二版), 上海科学技术出版社 (1984)。
- (6) McDonald, J. W., Friesen, G. D., Rosencin, L. D., Newton, W. E., *Inorg. Chim. Acta.*, **72**, 205 (1983).
- (7) 金国新、忻新泉、戴安邦, *南京大学学报 (自然科学版)*, **23**, 718 (1987).
- (8) 高逢君, *南京大学研究生毕业论文*, (1988).
- (9) Hancwald, V. K., Galloway, G., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **476**, 159 (1981).

STUDIES ON SOLID STATE REACTIONS OF COORDINATION COMPOUNDS

XXXII SOLID STATE PREPARATIONS OF POLYNUCLEAR NI-W-S COORDINATION COMPOUNDS

Gao Fenjun Zhu Huizhen Xin Xinquan Dai Anbang

(*Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210008*)

Ji Wenbin Ma Lidun

(*Center of Analysis and Measurement, Fudan University, Shanghai 200433*)

The solid state reactions have been successfully used in the preparations of titled clusters at first. The following clusters have been synthesized: $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]$ and $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{WOS}_4)_2]$. Their structures have been rigorously characterized by extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), vibrational spectroscopy and other physical methods. The influences of temperature, gas, etc. on solid state reactions and TG-DTA curve of the cluster $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]$ have been discussed.

Keywords: thiotungstate tungsten cluster solid state reaction