

11-钨钛合过渡金属杂多酸钾的合成与性质

刘景福 王 炜 王恩波 赵本良 朱志平

(东北师范大学化学系, 长春 130024)

关键词: 11-钨钛杂多化合物 杂多化合物

11-系列不饱和杂多阴离子可作为配体与过渡金属或希土离子生成混合型杂多阴离子^[1-3]。由于这种无机高分子配合物对某些有机合成反应具有催化活性^[4]及抗病毒性能, 新型化合物的合成仍吸引着人们的关注。11-钨钛杂多阴离子除与希土离子生成 $K_{13}[Ln(TiW_{11}O_{39})_2] \cdot xH_2O$ 型化合物外^[5], 也可与过渡金属离子生成混合型杂多阴离子。本文报道了 $K_n[TiW_{11}M(H_2O)O_{39}] \cdot xH_2O$ ($M = Mn^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+}$ 和 Cr^{3+}) 型杂多酸盐的合成与性质。

一. 配合物的合成 将 36.30 克 (0.11 mol) $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 溶于 200ml 水, 向其中加入 10.99ml (0.01 mol) $TiCl_4$, 搅拌, 用冰乙酸酸化溶液至 pH 达 4.5~5.5。微热, 回流 30 分钟至溶液澄清, 然后分步滴加热的含 M 离子 (0.01 mol) 的溶液, 再回流 2-3 小时。冷却后, 冷冻至 0℃ 左右析出油状物, 用温水提纯几次, 再用饱和 KCl 溶液处理, 放置, 有油状物析出, 用有机溶剂固化后抽干, 干燥后密封保存。产率 35~40%。

二. 元素分析结果与阴离子的组成 合成化合物的元素分析结果列于表 1。从表 1 可见, 元素分析结果与给出的阴离子的化学式完全符合。用电导法测得的阴离子的电荷, 与元素分析结果也完全一致。

用分光光度法和电导滴定法测定了杂多阴离子中 M 与 $TiW_{11}O_{39}$ 之摩尔比。结果表明, 在滴定曲线上均在 $M / TiW_{11}O_{39} = 1$ 处出现拐点, 表明在杂多阴离子中 M 与 $TiW_{11}O_{39}$ 之摩尔比为 1:1, 与元素分析结果完全一致。

表 1 元素分析结果

Table 1 Elemental Analysis of the Complexes $K_n[TiW_{11}M(H_2O)O_{39}] \cdot xH_2O$

complex	found (calcd.)		W			
	K		Ti	M	H ₂ O	(%)
$K_3[TiW_{11}Cr(H_2O)O_{39}] \cdot 14H_2O$	6.10(6.07)	63.10(62.97)	1.47(1.49)	1.61(1.62)	8.18(8.40)	
$K_3[TiW_{11}Fe(H_2O)O_{39}] \cdot 13H_2O$	6.13(6.10)	63.40(63.24)	1.49(1.50)	1.75(1.75)	7.89(7.88)	
$K_3[TiW_{11}Co(H_2O)O_{39}] \cdot 12H_2O$	6.18(6.13)	63.82(63.60)	1.49(1.51)	1.81(1.85)	7.27(7.36)	
$K_3[TiW_{11}Mn(H_2O)O_{39}] \cdot 11H_2O$	7.39(7.32)	63.40(63.21)	1.48(1.50)	1.70(1.72)	6.80(6.75)	
$K_3[TiW_{11}Cu(H_2O)O_{39}] \cdot 12H_2O$	7.30(7.25)	62.91(62.72)	1.47(1.49)	1.94(1.97)	7.21(7.26)	
$K_3[TiW_{11}Zn(H_2O)O_{39}] \cdot 12H_2O$	7.31(7.26)	62.86(62.79)	1.47(1.49)	2.00(2.03)	7.05(7.26)	

三.可见光谱 为了确证第二杂原子 M 在合成阴离子中的配位环境,对比考查了 $\text{MTiW}_{11}\text{O}_{39}^{n-}$ 和 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2(3)+}$ 离子的可见光谱,结果见图 1。从图 1 可见, $\text{CuTiW}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{CrTiW}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{FeTiW}_{11}\text{O}_{39}$ 离子的可见光谱分别与其水合离子的可见光谱非常相似,表明 M 在杂多阴离子中的配位环境与在水合离子中一样,也是处于八面体的环境,即 M 在 $\text{MTiW}_{11}\text{O}_{39}$ 杂多阴离子中是处于 $\text{TiW}_{11}\text{O}_{39}$ 空位的八面体位置。通过与结构已确定的类似化合物的可见光谱对比,也得出同样的结论,如 $\text{MnTiW}_{11}\text{O}_{39}$ 和 $\text{MnSiW}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{CoTiW}_{11}\text{O}_{39}$ 和 $\text{CoGeW}_{11}\text{O}_{39}$ 。与水合离子的可见光谱比, $\text{MTiW}_{11}\text{O}_{39}$ 可见光谱中的相应峰位都向长波方向移动,表明 $\text{TiW}_{11}\text{O}_{39}$ 的配场强度比 H_2O 弱。

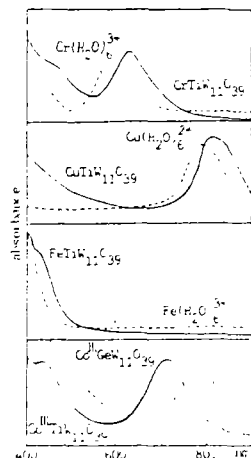


图1 $[\text{MTiW}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$ 和 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{m+}$ 的可见光谱

Fig.1 Visible spectra of $[\text{MTiW}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$ and $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{m+}$

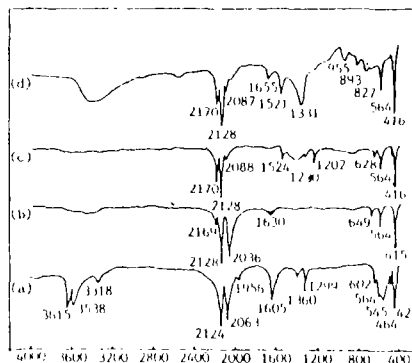


图2 $\text{K}_6[\text{TiW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ 的X射线粉末衍射图

Fig.2 X-ray powder diffraction of $\text{K}_6[\text{TiW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$

四.红外光谱 合成化合物的红外光谱数据及其可能的指认列于表 2。从表 2 可看出,合成化合物的红外光谱都具有 Keggin 结构杂多阴离子所具有四个特征谱带。即 $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_\text{d})$, $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_\text{b}-\text{W})$, $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_\text{c}-\text{W})$ 和 $\nu_{\text{as}}(\text{Ti}-\text{O}_\text{a})$, 这表明合成化合物也具有 Keggin 结构。

五.紫外光谱 与所有 Keggin 型杂多阴离子一样, $\text{MTiW}_{11}\text{O}_{39}$ 杂多阴离子的紫外光谱也存在一个桥氧与钨原子间的荷移跃迁特征峰,其最大吸收波长列于表 2。由表 2 可见,当 M 的价态相同时, M 对荷移跃迁的频率影响不大,但 M (III) 化合物的最大吸收波长大于 M (II) 化合物,这可能与阴离子电荷变化使电子易于跃迁有关。

表 2 $\text{K}_{5(6)}[\text{MTiW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱数据(cm^{-1})

Table 2 IR and U.V. Data for the Complexes $\text{K}_{5(6)}[\text{MTiW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (cm^{-1})

complex	$\nu_{\text{as}}\text{W}-\text{O}_\text{d}$	$\nu_{\text{as}}\text{W}-\text{O}_\text{b}-\text{W}$	$\nu_{\text{as}}\text{W}-\text{O}_\text{c}-\text{W}$		$\nu_{\text{as}}\text{Ti}-\text{O}_\text{a}$	$\delta\text{Ti}-\text{O}$	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$
CrTiW ₁₁	941.2(s)	871.8(s)	778.2(s)	720.2(w)	696.8(m)	516.8(w)	256.2
FeTiW ₁₁	942.2(s)	872.7(s)	786.9(s)	722.3(w)	692.2(m)	516.8(w)	256.8
CoTiW ₁₁	945.1(s)	879.5(s)	771.5(s)	720.5(w)	689.2(m)	517.8(w)	257.0
MnTiW ₁₁	943.1(s)	874.7(s)	788.8(s)	768.5(sh)	688.5(m)	517.2(w)	253.3
CuTiW ₁₁	945.1(s)	875.6(s)	787.8(s)		691.2(m)	517.6(w)	253.3
ZnTiW ₁₁	936.4(s)	870.8(s)	777.3(s)		692.3(m)		253.3
(TBA) ₄ TiW ₁₂ O ₄₀	965 (s)	889(s)	808(s)		751(m)	522(w)	

六.X-射线粉末衍射 MnTiW_{11} 的 X-射线粉末衍射图示于图 2, 其他样品的粉末图与此类似, 表明它们具有相似的结构。它们都在 $2\theta=8$ 和 $2\theta=28$ 附近出现强衍射峰。

参 考 文 献

- (1) Liu Jingfu, Zu Zhiping, Zhao Benliang, Liu Zhao, *Inorg. Chim. Acta*, **164**, 179 (1989).
- (2) Rong Chaoying, Liu Jingfu, Chen Xin, Wang Enbo, *Inorg. Chim. Acta*, **130**, 265 (1987).
- (3) 刘景福、陈新、王恩波, 化学学报, **46**, 1168 (1988).
- (4) Hill, C.L., Brown, Jr.R.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 536 (1986).
- (5) 朱志平、刘景福、赵本良, 高等学校化学学报, **11**, 322 (1990).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF UNDECATUNGSTOTITANATES CONTAINING TRANSITION METAL IONS

Liu Jingfu Wang Wei Wang Enbo

Zhao Benliang Zu Zhiping

(Department of Chemistry, Northeast Normal University Changchun 130024)

The heteropolycomplexes $\text{K}_n[\text{TiW}_{11}\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$) have been prepared and characterized by elemental analysis, UV, VS, IR spectra and X-ray powder diffraction. On the basis of IR, VS spectra and X-ray powder diffraction, the heteropolyanions of $[\text{TiW}_{11}\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ were demonstrated to have the Keggin structure.

Keywords: heteropoly complex undecatungstotitanate complex