

混合型杂多化合物 $M_x[GaW_9M'_3O_{40}] \cdot nH_2O$ 的合成和性质

刘景福 王敬平 瞿伦玉 陈亚光

(东北师范大学化学系, 长春 130024)

本文报道了 $M_x[GaW_9M'_3O_{40}]nH_2O$ ($M' = Mo, V, Ti, Fe(III), Co(II), Ni(II), Mn(II)$; $M = K, Na, Gua, Me_4N, Et_4N, Bu_4N$) 的合成。通过元素分析, 阴离子电荷的确定, 极谱、IR 及 UV 光谱、可见光谱、ESR、磁化率测定对其进行了表征, 并研究了它们在水溶液中对酸碱的稳定性及热稳定性。

关键词: 钨钼杂多化合物 混合型杂多化合物 性质 过渡元素

混合型杂多化合物的研究始于 50 年代。所得化合物含有多种异构体^[1]。到 80 年代经大量的研究发现, 以三缺位杂多阴离子 XM_9O_{34} 为原料合成的混合型杂多化合物不含有位置异构体^[1,2,3]。因此这种方法是得到纯净混合型杂多化合物的理想合成路线。由于某些混合型杂多化合物对烯烃的环氧化反应具有催化活性^[4]及抗病毒性能^[5], 用这种方法合成新化合物的研究受到人们的广泛关注。本文报道了以 $\alpha-GaW_9$ 为母体的 $M_x[GaW_9M'_3O_{40}]$ 的合成、表征及其稳定性的研究。

实 验 部 分

$Na_9[GaW_9O_{34}H_2] \cdot 14H_2O$ 的合成 将 0.041 mole $Ga(NO_3)_3$ 的溶液在不断搅拌下滴加到 0.44 mole $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 的溶液中。调 pH 到 6.0~6.5。在沸水浴中加热 40 分钟, 冷却至 50℃ 以下后, 充分搅拌并加入无水 Na_2CO_3 至 pH 为 8.6。反应片刻, 向溶液中加入 1/4 体积的乙醇, 析出油状物。用无水乙醇处理油状物得白色粉末。产品用化学分析, 热重分析, 极谱进行确证。

$M_3[GaW_9Mo_3O_{40}] \cdot nH_2O$ ($M = K, Gua, Me_4N, Et_4N, Bu_4N$) 的合成 将 10g $Na_9[GaW_9O_{40}] \cdot 14H_2O$ (略记为 $\alpha-GaW_9$) 溶于 50ml 水, 在搅拌下滴加 2.6g $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 的溶液 20ml, 用醋酸调节 pH 至 3~3.5, 沸水浴中加热 1.5 小时。冷却后加入约 2g KCl, 搅拌数分钟。在冰箱中析出黄色针状晶体。产品用热水重结晶。将制得的钾盐溶于水, 分别加入适量的盐酸胍 ($GuaCl$), 四甲基氯化铵 (Me_4NCl), 四乙基氯化铵 (Et_4NCl), 四丁基溴化铵 (Bu_4NBr), 即得到相应的各种盐 (略记为 $M-GaW_9Mo_3$)。

$M_3H_3[GaW_9V_3O_{40}] \cdot nH_2O$ ($M = Me_4N, Et_4N$) 的合成 将 10g $\alpha-GaW_9$ 溶于 50ml 水, 在搅拌下滴加 1.5g $NaVO_3$ 溶液 20ml, 用醋酸调节 pH 至 3.5~4.0, 沸水浴中加热 1.5 小时。冷却后加入适量的 Me_4NCl 或 Et_4NCl , 立即生成沉淀。抽滤, 分别用乙醇和乙醚洗涤沉淀。得橙色粉

末。

(Et₄N)_{3.5}H_{7.5}[GaW₉Ti₃O₄₀] · nH₂O 的合成 将 8g α-GaW₉ 溶于 40ml 水, 在搅拌下滴加 2.9g Ti(SO₄)₂ 的溶液 20ml。调节 pH 为 2.0, 在 50℃ 水浴中加热 1.5 小时。冷却后加入适量 Et₄NCl。以下处理同上。得白色粉末。

Na_xH_y[GaW₉M₃(H₂O)₃O₃₇] · nH₂O [M' = Fe(III), Co(II), Ni(II), Mn(II)] 的合成 将 10g α-GaW₉ 溶于 50ml 水, 在搅拌下滴加化学计量的 M' 盐溶液, 调 pH 至 4.5, 在近沸的水浴中加热 1.5 小时。冷却后滤去不溶物。向滤液中加入等体积的丙酮, 充分搅拌, 在杯底析出油状物。用丙酮处理油状物至非常粘稠。将油状物溶于水, 再加入丙酮又出现油状物。如此处理 3 次。最后将油状物在 70℃ 加热得到块状固体。四种盐的颜色分别为黄棕色(Fe), 紫红色(Co), 绿色(Ni)和橙色(Mn)。

元素分析 钠和钾, 火焰光度法; 钨、辛可宁重量法; 镓, EDTA 容量法; 铁, 重铬酸钾容量法; 钛, 过氧化氢比色法; 钒, 石墨炉法; 水及有机阳离子, 热重分析法。

仪器及试剂 DU-8B 分光光度计(USA, Beckman), Alpha Centavri FT/IR 光谱仪(USA, Mattson), D/Max-III C 自动 X-射线衍射仪(日本理学电机株式会社, 883 型笔录式极谱仪(上海仪器厂), MIB-2 型磁天平(日本), Joel JES-FE-3AX 顺磁共振仪(日本), 4-1 型精密差热天平(北京光学仪器厂), P-E3030 原子吸收分光光度计(USA), 所用试剂均为分析纯。

结果与讨论

元素组成和阴离子电荷 以 AgNO₃ 做为滴定剂的电导滴定实验结果表明, 几种混合型杂多阴离子的电荷按 Mo, V, Ti, Fe, Co, Ni, Mn 的顺序分别为 5, 8, 11, 8, 11, 11, 11。离子交换实验表明, 上述过渡元素的离子均结合在阴离子中, 是不可交换的。由这些化合物的元素分析结果(表 1)可见, 所制得的化合物的化学式与分析结果十分吻合。这些事实表明上述化合物的化学式即为其分子式。

表 1 杂多化合物 GaW₉M₃ 的元素分析数据(计算值)

heteropoly complexes	M(%)	W(%)	M'(%)	H ₂ O(%)
K ₃ [GaW ₉ Mo ₃ O ₄₀] · 10H ₂ O	9.33(9.44)	54.80(54.65)	9.39(9.50)	5.86(5.95)
(Gua) ₃ [GaW ₉ Mo ₃ O ₄₀] · H ₂ O	10.15(10.10)	55.85(55.70)	9.59(9.69)	0.59(0.61)
(Me ₄ N) ₃ [GaW ₉ Mo ₃ O ₄₀] · 4H ₂ O	12.19(12.10)	53.49(53.38)	9.35(9.29)	2.32(2.32)
(Et ₄ N) ₃ [GaW ₉ Mo ₃ O ₄₀] · H ₂ O	19.45(19.58)	49.50(49.83)	8.78(8.67)	0.58(0.54)
(Bu ₄ N) ₃ [GaW ₉ Mo ₃ O ₄₀]	26.65(26.73)	45.35(45.69)	7.88(7.95)	
(Me ₄ N) ₃ H ₃ [GaW ₉ V ₃ O ₄₀] · 3H ₂ O	12.80(12.70)	56.35(56.10)	5.12(5.19)	1.89(1.83)
(Et ₄ N) ₄ H ₄ [GaW ₉ V ₃ O ₄₀] · H ₂ O	16.85(17.01)	54.01(54.13)	4.94(5.00)	0.55(0.59)
(Et ₄ N) _{3.5} H _{7.5} [GaW ₉ Ti ₃ O ₄₀] · H ₂ O	15.09(15.22)	55.46(55.34)	4.75(4.81)	0.64(0.60)
Na ₃ H ₃ [GaW ₉ Fe ₃ (H ₂ O) ₃ O ₃₇] · 15H ₂ O	3.99(3.93)	56.78(56.54)	5.63(5.72)	9.18(9.23)
Na ₇ H ₄ [GaW ₉ Mn ₃ (H ₂ O) ₃ O ₃₇] · 14H ₂ O	5.40(5.46)	56.30(56.05)	5.60(5.70)	8.64(8.54)
Na ₇ H ₄ [GaW ₉ Co ₃ (H ₂ O) ₃ O ₃₇] · 16H ₂ O	5.29(5.37)	55.40(55.15)	5.81(5.89)	9.55(9.60)
Na ₇ H ₄ [GaW ₉ Ni ₃ (H ₂ O) ₃ O ₃₇] · 16H ₂ O	5.35(5.40)	55.65(55.44)	5.95(5.90)	9.52(9.65)

红外光谱 所有化合物的红外光谱数据汇于表 2。图 1 为 Na₃H₃[GaW₉Fe₃(H₂O)₃O₃₇] · 15H₂O 的红外光谱, 为便于比较同时给出 GaW₁₂ 和 α-GaW₉ 的红外光谱。其他盐的红外光谱与其十分相似。由图 1 可见, GaW₉Fe₃ 的谱带形状与 α-GaW₉ 和 GaW₁₂ 的基本一致, 仅在峰位和

峰的数目上稍有差异, 这表明它们具有相同的骨架结构。与 GaW_{12} 相比, 由于 M' 的存在, $GaW_9M'_3$ 的对称性降低, 且存在着不同的桥氧键, 因而在原有的 Keggin 结构振动模式的基础上出现了谱带位移和分裂, 但是与 $\alpha-GaW_9$ 相比, $GaW_9M'_3$ 的光谱劈裂程度有所降低。 $GaW_9M'_3$ 的 $W-O_d$ 键的 ν_{as} 向低波数移动($10-30cm^{-1}$)是由于杂多阴离子的平均负电荷密度(杂多阴离子的负电荷数与杂多阴离子中阳离子数目之比)增加所致。

紫外光谱和可见光谱 $GaW_9M'_3$ 在 260nm 附近给出了 Keggin 结构阴离子 XW_{12} 的特征吸收峰(按 $M'=Mo, V, Ti, Fe, Co, Ni, Mn$ 的顺序, 该峰的 $\lambda_{max}=263.0, 257.5, 260.0, 257.0, 256.5, 256.0, 256.0$)。钴和镍的化合物在可见区产生 $d-d$ 跃迁: 490, 520, 560nm; 582, 690, 725nm。Fe 的 $d-d$ 跃迁峰在 455nm 处以肩峰形式出现。比较 $Fe(H_2O)^{3+}$, GaW_9Fe_3 和 $GaW_{11}Fe$ 的可见光谱(图 2)发现, 它们的吸收曲线形状基本相同, 但摩尔消光系数 ϵ 不同。这说明在三种化合物中, 虽然铁离子的配位环境不同, 但都是八面体配位的。由 GaW_9Fe_3 和 $GaW_{11}Fe$ 在可见光谱中的吸收峰位置不同可以区分两种配合物。

电子自旋共振(ESR) $Na_7H_4[GaW_9Mn_3(H_2O)_3O_{37}] \cdot nH_2O$ 的 ESR 谱给出一对宽峰, $g=2.006$ 。由此可确定该配合物中锰的氧化数为+2; $Mn(II)$ 产生宽峰的原因可能是在 GaW_9Mn_3 中的 Mn^{2+} 离子的浓度较大以及 Mn 原子核的自旋-自旋相互作用较强。

磁化率 室温下测得的 $Na_3H_3[GaW_9Fe_3(H_2O)_3O_{37}] \cdot 15H_2O$ 和 $(Gua)_6[GaW_{11}Fe(H_2O)O_{39}] \cdot 7H_2O$ 的磁化率分别为 7.868 和 $4.285 \times 10^{-6}cm^3g^{-1}$, 由此而得的每摩尔铁的有效磁矩分别为 4.24 和 5.74 (B.M.), 表明这是两种不同的物质。由于铁原子之间存在自旋交换作用, 使得 GaW_9Fe_3 的磁化率降低。

极谱 在 $pH=4.7$ 的缓冲溶液中, 含 $Fe(III), Mn(II), Co(II), Ni(II)$ 的化合物分别在 $-0.85, -0.87, -0.85, -0.84V$ 产生一个 4 电子还原波, 这与母体 $\alpha-GaW_9$ 的还原方式 $[-0.84V(4)]$ 非常相似。由此可以确定该还原波是 $GaW_9M'_3$ 中的 GaW_9 产生的, 即 GaW_9 基团仍为 α -构型。

热稳定性 结合变温红外实验和溶解度实验, 可以将 DTA 曲线上后一放温峰的温度确定为配合物的分解温度 T_d 。按 $M'=Mo, V, Ti, Fe, Co, Ni, Mn$ 的顺序, 四乙基胺盐(Mo, V, Ti)和钠盐的 T_d 分别为 $513.0, 470.6, 444.5, 513.0, 481.0, 485.0, 507.0^\circ C$ 。与 $\alpha-Na_9[GaW_9O_{34}H_2] \cdot nH_2O$ 的分解温度($420^\circ C$)相比可知, 这些混配型杂多配合物的热稳定性较高。

表 2 杂多化合物 $GaW_9M'_3$ 的红外光谱数据(cm^{-1})

Table 2 IR Spectra Data of Complexes $GaW_9M'_3$

complexes	$\nu_{as}(W-O_d)$	$\nu_{as}(W-O_b-W)$	$\nu_{as}(W-O_c-W)$	$\nu_{as}(Ga-O)$
HGaW ₁₂	970	890	780	560
KGaW ₉ Mo ₃	956	883	769 677	576
GuaGaW ₉ Mo ₃	954	880	778 678	565
Me ₄ NGaW ₉ Mo ₃	952	877	774 675	567
Et ₄ NGaW ₉ Mo ₃	951	875	774 676	566
Bu ₄ NGaW ₉ Mo ₃	950	884	778 675	567
Me ₄ NGaW ₉ V ₃	952	879	775 670	556
Et ₄ NGaW ₉ V ₃	949	877	774 669	554
Et ₄ NGaW ₉ Ti ₃	951	878	775 678	550
NaGaW ₉ Fe ₃	946	879	782 670	545
NaGaW ₉ Co ₃	938	872	780 681	535
NaGaW ₉ Ni ₃	939	876	783 671	536
NaGaW ₉ Mn ₃	941	876	765 670	538
$\alpha-GaW_9$	936	870 853	779 739 721	533

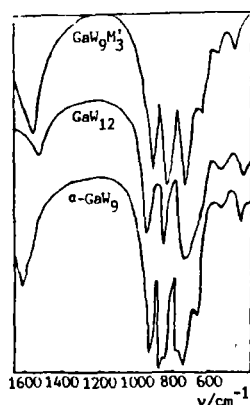


图 1 GaW_{12} , GaW_9Fe_3 和 $\alpha\text{-GaW}_9$ 的红外光谱

Fig.1 IR Spectra of GaW_{12} , GaW_9Fe_3 , $\alpha\text{-GaW}_9$

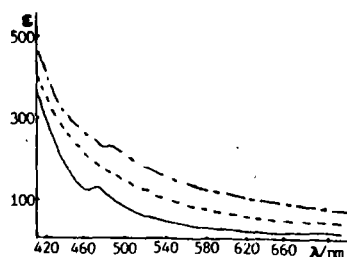


图 2 含铁配合物的可见光谱

Fig.2 Visible Spectra of the complexes Fe

--- GaW_{11}Fe ;
 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$;
 — GaW_9Fe_3

参 考 文 献

- [1] Pope, M.T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, New York(1983).
- [2] Finke, R.G., Rapoko, B., Soxtan, R.T., Domaile, P.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2974(1968).
- [3] Qu Lunyu, Zhang Baojian, Peng Jun, Liu Jingfu, *Transition Met. Chem.*, **13**, 183(1988).
- [4] Hill, C.L., Brown, Jr.R.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 536(1986).
- [5] Herve, M., Sinoussi-Barre, F., Chermann, J.C., Herve, C., Jasmin, C., *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **116**, 222(1983).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TRISUBSTITUTED HETEROPOLY COMPLEXES $\text{M}_x[\text{GaW}_9\text{M}'_3\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Liu Jingfu Wang Jingping Qu Lunyu Chen Yaguang

(Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun, 130024)

Trisubstituted heteropoly complexes $\text{M}_x[\text{GaW}_9\text{M}'_3\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ have been prepared and characterized by elemental analyses, charge determination on anions, polarograph, IR and UV and Vis spectra, ESR and magnetic susceptibility. Their thermal stability and stability in solution have been also examined.

Keywords: trisubstituted heteropoly complex tungstogallate characterization transition element