

实验步骤同上, 但反应是在冰水浴中进行, 产物用 P₂O₅ 真空干燥。

5. α -(TBA)₃[PW₉Mo₂(CH₃SiOSiCH₃)O₃₉]的制备: 按文献^[4]合成 α -K₇[PW₉Mo₂O₃₉] · 19H₂O。取 20g 溶于 100ml 水中, 以下步骤类同于 3。

6. α -(TBA)₄[GeW₁₁(CH₃SiOSiCH₃)O₃₉]的制备: 按文献^[3]合成 α -K₈[GeW₁₁O₃₉] · 12H₂O。其余实验步骤类同于 3。

二、元素分析: TBA 用加热失重法。硅用四氟化硅失重法。钨用辛可宁沉淀法。钼用硫化氢沉淀法。结果见表 1。

表 1 元素分析结果

Table 1 Results of Elemental Analysis(%)

sample	TBA	Si	W	Mo
1 α -(TBA) ₄ [SiW ₉ Mo ₂ (CH ₃ SiOSiCH ₃)O ₃₉]	28.13(28.43)	2.28(2.36)	46.56(46.36)	4.87(5.38)
2 β -(TBA) ₄ [SiW ₉ Mo ₂ (CH ₃ SiOSiCH ₃)O ₃₉]	27.89(28.43)	2.35(2.36)	46.10(46.36)	5.26(5.38)
3 α -(TBA) ₄ [SiW ₁₁ (CH ₃ SiOSiCH ₃)O ₃₉]	27.18(27.09)	2.22(2.25)	54.01(54.00)	
4 β -(TBA) ₄ [SiW ₁₁ (CH ₃ SiOSiCH ₃)O ₃₉]	27.43(27.09)	2.25(2.25)	53.94(54.00)	
5 α -(TBA) ₃ [PW ₉ Mo ₂ (CH ₃ SiOSiCH ₃)O ₃₉]	24.32(25.41)	1.65(1.68)	50.46(49.47)	5.91(5.74)
6 α -(TBA) ₄ [GeW ₁₁ (CH ₃ SiOSiCH ₃)O ₃₉]	26.38(26.77)	1.55(1.48)	53.64(53.37)	

Data in parentheses are the calcd. values.

三、仪器: 用紫外、红外和热分析法对合成的产物予以表征。使用的主要仪器为 UV-240 紫外可见分光光度计 (乙腈作溶剂); 170SX-FTIR 谱仪 (KBr 压片); LCT-1 型微量差热-热重仪。

结 果 和 讨 论

本文把(CH₃Si)₂O当作一种齿顶原子填入空缺型杂多酸阴离子的空缺处, 使成一个完整的 Keggin 结构。实验结果表明, [SiW₉Mo₂(CH₃SiOSiCH₃)O₃₉]⁴⁻远没有 [SiW₁₁(CH₃SiOSiCH₃)O₃₉]⁴⁻稳定。在滴加 CH₃SiCl₃ 时, 溶液因反应热而升温, 故在 1 号样品合成时, 必须使用冷水浴, 否则温度可升到 50℃, 这时反应产物中硅含量就明显降低。在未加(TBA)Br 以前, 溶液中 [SiW₉Mo₂(CH₃SiOSiCH₃)O₃₉]⁴⁻也不很稳定, 若放置时间较长, (CH₃Si)₂O 基团会逐渐失去。但在制备 3 号样品时, 滴加 CH₃SiCl₃ 可以不用冷水浴, 因反应时升温不影响反应结果, 且产物在加(TBA)Br 以前放置 5h 未发现组成有变化。又为了防止 β 向 α 异构体的转变, 前者的合成反应均应在冰水浴中进行。

本文合成的几种化合物均具有 Keggin 结构杂多酸的特征的红外光谱, 但谱图上在 1250-1272 和 1030-1048cm⁻¹ 范围中各有一个峰, 它们分别对应于 $\geq$ Si-CH₃ 和 $\geq$ Si-O-Si $\leq$ 的振动峰, 同时 960cm⁻¹, ν_{as} W-O_{term} 和 800cm⁻¹, ν_{as} W-O-W 振动峰发生分裂, 这说明 CH₃SiOSiCH₃ 基团已经接在 Keggin 结构空缺位置上, 但它不同于一般的齿顶原子, 将引起相邻的 M-O 八面体发生变形, 从而引起相应的红外振动峰发生分裂。本文产物的紫外光谱在 213-217 和 258-268nm 范围中均有明显吸收峰, 它们的紫外光谱类似于 [XW₁₂O₄₀]^{m-} 而不同于 [XW₁₁O₄₀]ⁿ⁻ 的紫外光谱, 这证明(CH₃Si)₂O 基团起一个齿顶原子作用, 已插入空缺位置, 使之成为一个完整的 Keggin 结构杂多酸。

表 2 样品的差热分析结果

Table 2 Results of Differential Thermal Analysis

sample No.	1	2	3	4	5	6
peak	364	330	410	387	320	377
temperature / °C	420	400	497	485	398	470
	556	576	560	548	501	537

从表 2 可以看出, 第一放热峰出现于 330–410℃, 在对应产物的红外谱图中 TBA 特征峰已基本消失, 证明这时 TBA 正开始分解而燃烧, 但燃烧并不完全, 故在 420–497℃ 又出现第二放热峰, 对应产物的红外谱图没有明显变化。第三放热峰出现于 501–576℃, 其对应产物的红外谱中已无 Keggin 特征峰。证明结构已破坏。从表 2 还可以看出 Keggin 结构破坏的温度和中心杂原子的关系比较明显, 杂原子不同热稳定性按 $\text{Si} > \text{Ge} > \text{P}$ 的顺序递减, 而第一放热峰的温度即 TBA 分解燃烧的温度, 除了与杂原子有关外还与齿顶原子种类及异构体种类有关。含 Mo 的杂多酸盐第一放热峰温度比不含 Mo 的温度低, 这可能是 Mo 的氧化还原活性较 W 强引起的。

参 考 文 献

- [1] Knoth, W.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 101(3), 759(1979).
- [2] Herve, G., Teze, A., *Inorg. Chem.*, 16(8), 2115(1977).
- [3] Teze, A., Herve, G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 999(1977).
- [4] Rene, Massart et al., *Inorg. Chem.*, 16(11), 2916, (1977).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

OF $(\text{TBA})_n[\text{XW}_9\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{SiOSiCH}_3)\text{O}_{39}]$

Wang Zhiying Wang Jinxi Xie Jimin Liu Haicheng Chen Rongsan

(Coordination Chemistry Institute,

State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

Six new heteropolyoxometalates have been synthesized. They are $\alpha-(\text{TBA})_4[\text{SiW}_9\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{SiOSiCH}_3)\text{O}_{39}]$, $\beta-(\text{TBA})_4[\text{SiW}_9\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{SiOSiCH}_3)\text{O}_{39}]$, $\alpha-(\text{TBA})_3[\text{PW}_9\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{SiOSiCH}_3)\text{O}_{39}]$, $\alpha-(\text{TBA})_4[\text{SiW}_{11}(\text{CH}_3\text{SiOSiCH}_3)\text{O}_{39}]$, $\beta-(\text{TBA})_4[\text{SiW}_{11}(\text{CH}_3\text{SiOSiCH}_3)\text{O}_{39}]$ and $\alpha-(\text{TBA})_4[\text{GeW}_{11}(\text{CH}_3\text{SiOSiCH}_3)\text{O}_{39}]$. These products have been determined and characterized by elemental analyses, ultraviolet spectrometry, infrared spectrometry and differential thermal analyses–thermogravimetry.

Keywords: heteropolyoxometalate synthesis TBA salt