

钨砷杂多阴离子 $[KAs_4W_{40}O_{140}(M \cdot H_2O)_2]^{n-}$ 中配位水的取代反应

刘景福 郭军 赵本良 徐桂英 崔秀君

(东北师范大学化学系, 长春 130024)

本文报道了 $[KAs_4W_{40}O_{140}(M \cdot H_2O)_2]^{n-}$ 杂多阴离子中配位水的取代反应。在水溶液中, 许多配体, 如 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 、 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 、 SO_3^{2-} 等都能取代配位水形成具有特征颜色的配离子。在水溶液中不能发生的配体取代配位水的反应, 在非极性有机溶剂中却容易发生, 这与配位水分子在非极性有机溶剂中易脱去形成配位不饱和态有关。

关键词: 钨砷杂多阴离子 配位水取代反应

杂多阴离子是一类含氧桥的簇合物, 若用多面体模型表示其结构时, 它们是由许多 MO_6 八面体采取各种不同连结方式组合起来的。对取代型杂多阴离子的晶体结构研究表明, 取代金属大多占据八面体的中心, 在八面体的角顶常有配位水分子^[1]。 $(NH_4)_{23}[NH_4As_4W_{40}O_{140}(Co \cdot H_2O)_2] \cdot 20H_2O$ 的晶体结构测定表明, 在每个钴原子的内配位层都有一个配位水分子^[2]。Backer等曾指出, 杂多阴离子中的配位水分子可被其他配体所取代^[3]。我们发现, 穴状杂多阴离子 $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ 的某些衍生物具有抗艾滋病病毒活性^[4], 这促使我们进一步研究了 $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ 的各种衍生物的化学。本文报道了 $[KAs_4W_{40}O_{140}(M \cdot H_2O)_2]^{n-}$ 杂多阴离子(简记为 $KAs_4W_{40}M_2$, $M = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}$)中配位水的取代反应。

实验部分

一. 仪器与试剂

Varian E-4 电子自旋共振仪, Bruker WM 300 核磁共振仪, Beckman DU-8B 光谱仪。

$Na_{27}[NaAs_4W_{40}O_{140}] \cdot xH_2O$, $K_{23}[KAs_4W_{40}O_{140}(Mn \cdot H_2O)_2] \cdot xH_2O$, $K_{23}[KAs_4W_{40}O_{140}(Co \cdot H_2O)_2] \cdot xH_2O$, $K_{23}[KAs_4W_{40}O_{140}(Ni \cdot H_2O)_2] \cdot xH_2O$, $K_{21}[KAs_4W_{40}O_{140}(Fe \cdot H_2O)_2] \cdot xH_2O$, $K_{23}[KAs_4W_{40}O_{140}(Fe \cdot H_2O)_2] \cdot xH_2O$, 和 $K_{23}[KAs_4W_{40}O_{140}(Cu \cdot H_2O)_2] \cdot xH_2O$, 均按文献[5]方法合成, 产品均经红外和可见光谱复核, 对于原料 $Na_{27}[NaAs_4W_{40}O_{140}] \cdot xH_2O$ 还经 ^{183}W -NMR复核。所有样品的热重和差热分析实验表明, 它们都含有与化学式相符的结构水^[6]。

二. 相转移方法

将杂多阴离子转移至非极性有机溶剂中的一般方法是: 制备浓度大约为 $10^{-2} mol \cdot L^{-1}$ 的杂多酸盐水溶液, 再制备浓度大约为 $0.1 mol \cdot L^{-1}$ 的相转移剂的非极性有机溶剂的溶液, 然后

将等体积的两部分溶液放于分液漏斗中，振荡，静置后分出有机相。相转移剂一般为四庚基溴化铵，甲苯或苯作为非极性有机溶剂。

三.干燥方法

将按上述方法分出的有机相用真空方法除去有机溶剂，再将固体溶于无水甲苯中；或用通入氮气的方法除去有机相中的水⁽⁷⁾。

结果和讨论

一.在水溶液中的配体取代反应

实验表明，在水溶液中许多配体就能与阴离子中的配位水发生取代反应，生成具有特征颜色的配离子。表 1 给出了反应产物的颜色，图 1 是 $KAs_4W_{40}Cu_2(L)_x$ 的可见光谱，表 2 是可见光谱数据。表 1 中括号内的颜色是配体与过渡金属阳离子反应产物的颜色。在大部分情况下，配位水取代反应产物的颜色不同于自由离子与配体直接反应产物的颜色。

表 1 水溶液中取代反应产物的颜色

Table 1 Colors of Replacement Reaction Products in Aqueous Solutions

anions \ ligands	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	SO_3^{2-}	S^{2-}	SCN^-
$KAs_4W_{40}Mn_2$	yellow green (brown ↓)	pale green (white ↓)	no reaction (no reaction)	no reaction (yellowish pink)	no reaction (no reaction)
$KAs_4W_{40}Fe_2^{II}$	yellow green (blue ↓)	deep green (pale blue ↓)	orange yellow (pale yellow)	green (black ↓)	no reaction (no reaction)
$KAs_4W_{40}Fe_2^{III}$	deep green (brown)	yellow green (blue ↓)	orange yellow (red)	green (black ↓)	no reaction (red)
$KAs_4W_{40}Co_2$	deep green (dark red ↓)	wine red (green ↓)	no reaction (no reaction)	brown (black ↓)	no reaction (blue)
$KAs_4W_{40}Ni_2$	yellow green (yellow ↓)	yellow (pale green)	no reaction (gray blue ↓)	brown (black ↓)	no reaction (no reaction)
$KAs_4W_{40}Cu_2$	yellow (brown yellow ↓)	blood green (red green ↓)	deep red (yellow ↓)	brown red (black ↓)	no reaction (black ↓)

表 2 水溶液中 $KAs_4W_{40}M_2(L)_x$ 的电子吸收光谱

Table 2 Electronic Absorption Spectra of $KAs_4W_{40}M_2(L)_x$ in Aqueous Solutions

M	L	peak maxima / nm(molar abs.)	M	L	peak maxima / nm(molar abs.)
Fe ^{II}	H ₂ O	continual absorption	Co	$Fe(CN)_6^{4-}$	490(335), 520(sh), 575(168)
Fe ^{II}	$Fe(CN)_6^{4-}$	778(150)	Co	$Fe(CN)_6^{3-}$	485(27), 528(23), 598(46)
Fe ^{II}	$Fe(CN)_6^{3-}$	778(82)	Cu	H ₂ O	850(156)
Fe ^{III}	H ₂ O	continual absorption	Cu	S^{2-}	continual absorption
Fe ^{III}	$Fe(CN)_6^{4-}$	778(130)	Cu	$Fe(CN)_6^{4-}$	840(85)
Fe ^{III}	S^{2-}	520(sh), 593(166)	Cu	$Fe(CN)_6^{3-}$	475(440)
Co	H ₂ O	480(72), 532(56), 598(118)	Cu	SO_3^{2-}	458(sh), 834(16)
Co	S^{2-}	continual absorption			

abs. = absorptivity, sh. = shoulder,

* The number of ligand L was not analyzed.

曾将一些反应产物的四丁基铵盐离析出并测定了其红外光谱。 $KAs_4W_{40}Cu_2(SO_3^{2-})$ 的 IR 除有杂多阴离子的特征振动峰外，在 $1028cm^{-1}$ 处出现了 $\nu_{S=O}$ 的振动峰，这是 SO_3^{2-} 参与配位

的证据。在 $KAs_4W_{40}Co_2[Fe(CN)_6]^{4-}$ 和 $KAs_4W_{40}Fe_2^{III}[Fe(CN)_6]^{4-}$ 的 IR 谱中除阴离子的振动峰外, 都在 $2058cm^{-1}$ 处观察到了 ν_{CN} 的振动峰, 这表明配体确实参与了取代反应。

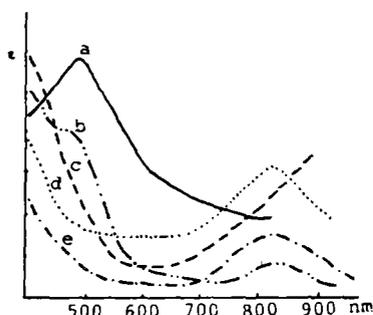


图1 $KAs_4W_{40}M_2(L)_x$ 的可见光谱

Fig.1 Visible spectra of $KAs_4W_{40}M_2(L)_x$

- a. $KAs_4W_{40}Cu_2[Fe(CN)_6]^{4-}$,
- b. $KAs_4W_{40}Cu_2(SO_3^{2-})_2$,
- c. $KAs_4W_{40}Cu_2(S^{2-})_2$,
- d. $KAs_4W_{40}Cu_2(H_2O)_2$,
- e. $KAs_4W_{40}Cu_2[Fe(CN)_6]^{4-}$

一般说来, 在水溶液中配体取代反应的产物不太稳定, 经过一段时间后溶液的颜色就恢复原状, 这是因为在大量水存在条件下不利于配体取代配位水的反应⁽³⁾。

二. 在甲苯中的配体取代反应

向 $KAs_4W_{40}Cu_2$ 水溶液中加入 SCN^- 离子后, 溶液的颜色及可见光谱都没有变化, 表明在水溶液中 SCN^- 并没有取代杂多阴离子中的配位水分子。但是, 若将 $KAs_4W_{40}Cu_2$ 用相转移方法转移至无水甲苯后再与 SCN^- 反应时, 则溶液由浅黄绿色变成红色。若再将反应产物由甲苯转移至水中时(以 $NaClO_4$ 为相转移剂), 溶液的颜色及可见光谱仍恢复原状, 表明溶液由浅黄绿色变成红色是配体取代配位水的结果。图2和表3分别是一些 $KAs_4W_{40}(M \cdot H_2O)_2$ 与 SCN^- 在甲苯中取代反应产物的可见光谱及其光谱数据。

图2 $KAs_4W_{40}M_2(SCN^-)$ 甲苯溶液及 $KAs_4W_{40}M_2$ 水溶液的可见光谱

Fig.2 Visible spectra of $KAs_4W_{40}M_2(SCN^-)$ in toluene and $KAs_4W_{40}M_2$ in aqueous solutions

- a. $KAs_4W_{40}Cu_2(SCN^-)$, b. $KAs_4W_{40}Cu_2(H_2O)_2$,
- c. $KAs_4W_{40}Co_2(SCN^-)$, d. $KAs_4W_{40}Co_2(H_2O)_2$,
- e. $KAs_4W_{40}Fe_2^{III}(SCN^-)$, f. $KAs_4W_{40}Fe_2^{III}(H_2O)_2$

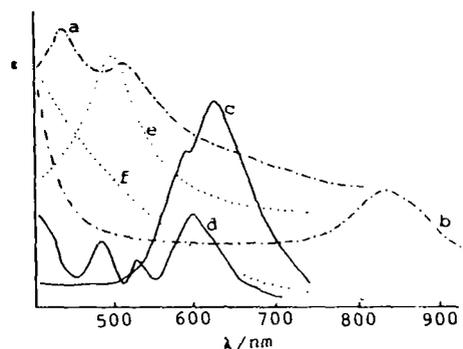


表3 $KAs_4W_{40}M_2(SCN^-)$ 甲苯溶液的可见光谱数据

Table 3 Visible Spectra Data of $KAs_4W_{40}M_2(SCN^-)$ in Toluene

complex	peak maxima / nm (molar absorptivity)
$KAs_4W_{40}Cu_2(SCN^-)$	434(520), 509(440)
$KAs_4W_{40}Cu_2(H_2O)_2$	850(156)
$KAs_4W_{40}Co_2(SCN^-)$	584(182), 623(320)
$KAs_4W_{40}Co_2(H_2O)_2$	480(72), 532(56), 598(118)
$KAs_4W_{40}Fe_2^{III}(SCN^-)$	497(430)
$KAs_4W_{40}Fe_2^{III}(H_2O)_2$	continual absorption

* The number of ligand SCN^- was not determined.

$KAs_4W_{40}Cu_2$ 及 $KAs_4W_{40}Co_2$ 与 SCN^- 反应产物的红外光谱除有 $KAs_4W_{40}M_2$ 的特征振动

峰外,还分别在 2058、821、465 cm^{-1} 处出现含 SCN^- 配合物的特征峰,表明在甲苯中 SCN^- 确与杂多阴离子中的配位水发生了配体取代反应。

除 SCN^- 外,吡啶、 SO_3^{2-} 等配体也能与 $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{Cu}_2$ 、 $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{Co}_2$ 发生取代配位水的反应,如 $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{Cu}_2$ 与 SO_3^{2-} 及吡啶分别生成橙黄色及黄绿色的配合物, $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{Co}_2$ 中加入吡啶后颜色变深,摩尔吸光系数增大。

Katsoulis 报道^[8], $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ 阴离子中的配位水可被 O_2 分子取代而发生氧合反应。为了考查 $\text{KAs}_4\text{W}_{40}(\text{Mn} \cdot \text{H}_2\text{O})_2$ 是否能与 O_2 发生氧合反应,作了下列实验。在 -70°C 下,向 $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{Mn}_2$ 的甲苯溶液通入 O_2 气,溶液由黄变成深红色。再通入 Ar 气并提高温度时,溶液的颜色没发生变化,表明 $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{Mn}_2$ 并未与 O_2 发生氧合反应。将反应产物的四丁基铵盐离子析出并在 CH_3CN 中重结晶后,元素分析的实测值为: N, 1.85, As, 1.97, W, 49.05, Mn, 0.77, 按 $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_{21}[\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}\text{Mn}_2]$ 的计算值为: N, 1.94, As, 1.98, W, 48.63, Mn, 0.73, 其有效磁矩为 $5.09 \times 10^{23} \text{A} \cdot \text{m}^2$, 表明 $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{Mn}_2$ 与 O_2 反应的产物为 Mn^{III} 的衍生物 $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{Mn}_2^{\text{III}}$ 。

三.在甲苯中配位水的脱去

配体取代配位水的反应在非极性有机溶剂中所以能容易与杂多阴离子在有机溶剂中配位状况的变化有关。用相转移方法将 $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{M}_2$ 阴离子转移至甲苯时发现,某些阴离子的电子光谱发生明显的变化。如 $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{Cu}_2$ 从水溶液转移至甲苯时,其电子吸收光谱的最大吸收峰从 850nm 移至 760nm; $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{Co}_2$ 转移至甲苯时,其峰位虽无明显变化,但其相对强度却发生变化,水溶液中的最强峰在甲苯中变成次强峰,水溶液中的次强峰变成最强峰(见图 3 和 4)。若将甲苯中的 $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{Cu}_2$ 或 $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{Co}_2$ 再转移至水中时,其光谱都恢复原状。由此可推知,光谱的变化与杂多阴离子在甲苯中失去配位水有关。

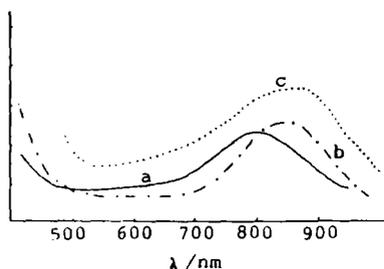


图 3 $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{Cu}_2$ 的可见光谱

Fig.3 Visible spectra of $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{Cu}_2$

- $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{Cu}_2 / \text{toluene}$
- $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2$
- $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{Cu}_2(\text{py}) / \text{toluene}$

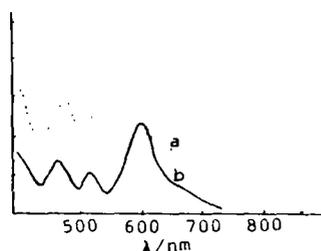


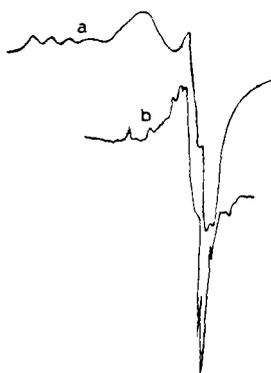
图 4 $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{Co}_2$ 的可见光谱

Fig.4 Visible spectra of $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{Co}_2$

- $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{Co}_2 / \text{toluene}$
- $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2$

$\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{Cu}_2$ 在水及甲苯中的 e.s.r 谱的变化表明, $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{Cu}_2$ 转移至甲苯后其结构确实发生了改变。脱水前的 e.s.r 谱的超精细结构明显, $g_{\perp} = 2.041$, $a_{\perp} = 43.3\text{G}$, $g_{\parallel} = 2.527$, $a_{\parallel} = 76.6\text{G}$, 脱水后, 超精细结构不明显, $g_{\perp} = 2.070$, $a_{\perp} = 46.6\text{G}$ (见图 5)

正由于某些 $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{M}_2$ 阴离子转移至甲苯后, 取代金属离子周围的配位水分子可失去或部分失去形成配位不饱和态, 因而杂多阴离子在甲苯中易与某些配体发生取代或加合反应。

图5 $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{Cu}_2$ 的 e.s.r 谱Fig. 5 e.s.r. spectra of $\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{Cu}_2$

a. before dehydration

b. after dehydration

参 考 文 献

- [1] Pope, M.T., Muller, A., *Angew. Chem., Engl.*, **30**, 34(1991).
- [2] Robert, F., Leyrie, M., Herve, G., Tezc, A., Jeann, Y., *Inorg. Chem.*, **19**, 1746(1980).
- [3] Baker, L.C.M., Figgis, J.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3974(1970).
- [4] Liu, J., Liu, S., Qu, L., Pope, M.T., *Transition Met. Chem.*, **17**, 311(1992).
- [5] Leyrie, M., Herve, G., *Nouv. J. Chim.*, **2**, 233(1978).
- [6] 徐桂英、刘景福, 全国热分析学术报告会论文摘要, 郑州, (1992).
- [7] Katsoulis, D.E., Ph.D. Thesis, Georgetown University (1985).
- [8] Katsoulis, D.E., Pope, M.T., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1483(1989).

**SUBSTITUTION REACTION OF COORDINATED WATER
MOLECULES IN HETEROPOLYTUNGSTOARSENATE
ANIONS $[\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}(\text{M} \cdot \text{H}_2\text{O})_2]^{n-}$**

Liu Jingfu Guo Jun Zhao Benliang Xu Guiying Cui Xiujun

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

The substitution reaction of coordinated water molecules in the $[\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}(\text{M} \cdot \text{H}_2\text{O})_2]^{n-}$ anions has been reported. Many ligands, such as $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, SO_3^{2-} are able to substitute the coordinated water molecules in the title anions forming complexes with characteristic colors in aqueous solution. the substitution reactions of ligands not feasible in aqueous solution take place easily in nonpolar solvent, which is related to that of the dissociation of the water molecules coordinated to the "surface" substituted atoms of the polyanion occurs easily, which leads to coordinatively unsaturated sites on the surface of the heteropolyanion.

Keywords: heteropolytungstoarsenate substitution reaction of coordinated water