

§ 研究简报 §
§ §

过氧多酸研究

II. $K_{12}H_{14}[W(OH)_5(H_2O)(VO(O_2)_2-OH-VO(O_2)_2)_5] \cdot 2H_2O$ 的合成及表征*

张 权** 岳 斌 · 朱思三
金松林 谢高阳***
(复旦大学化学系, 上海 200433)

关键词: 白钨酸 过氧化氢 μ -氧·二[二过氧根·氧合钒(V)]酸盐 氢键

无机过氧化合物作为活性氧源在有机合成反应中显示了独特的催化氧化性能^(1,2), 特别是过氧多酸的应用倍受重视^(3,4). 含过氧根的多钨或多钒酸盐已有多篇报道^(5,6), 合成了多种不同 $W:O_2^{2-}$ 比和 $V:O_2^{2-}$ 比的化合物. 但同时含有钨和钒的过氧化合物还未见报道, 本文从 $KVO_3-K_2WO_4-H_2O_2$ 体系中合成了组成为 $K_{12}H_{14}WV_{10}O_{21}(O_2)_{20} \cdot 2H_2O$ 的过氧化合物, 用元素分析、IR 光谱、UV 光谱、TG-DTG 谱进行了表征, 并推测了该化合物的可能结构.

实 验 部 分

将 $3\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KOH 溶液滴加到 5 克白钨酸⁽⁷⁾ 中至 $\text{pH} = 10$, 把所得的 K_2WO_4 溶液在冰浴条件下加入 25ml 含 1.70 克 KVO_3 和 5.9ml 30% 的 H_2O_2 水溶液中, 过滤后在冰箱中放置过夜, 析出黄色晶体, 用少量冰水和无水乙醇洗涤, 产率为 85%.

Nicolet 5DX Fourier X 型红外光谱仪, 岛津 UV-240 紫外光谱仪, Delta Series TGA7X 型热重分析天平. 所用试剂除 H_2O_2 为 30% 的水溶液外, 其余均为分析纯.

分别用 KCNS 比色法、钨磷钒酸比色法、 $KMnO_4$ 滴定、四苯硼酸钠重量法测定钨、钒、过氧根和钾.

结 果 与 讨 论

一. 化合物的组成:

化合物的元素分析结果列于表 1, 实测值与理论计算值相符合, 表明 W 、 V 、 O_2^{2-} 的摩尔比为 1:10:20.

本文于 1993 年 12 月 25 日收到.

- * 前文见参考文献[5], 国家自然科学基金资助项目.
- ** 复旦大学访问学者, 在锦州医学院工作.
- *** 通讯联系人.

表 1 化合物的元素分析结果(%)

Table 1 Elemental Analysis Data of the Title Compound

	K	W	V	O ₂ ²⁻
found	21.93	8.24	23.02	29.09
calcd.	21.44	8.40	23.27	29.24

二.化合物的热分析:

图 1 为 $K_{12}H_{14}WV_{10}O_{21}(O_2)_{20} \cdot 2H_2O$ 的热分解曲线, 本文所制备的过氧化合物在常温下是稳定的, 172℃ 开始分解, 脱水和过氧根的分解基本上是连续发生的, 第一个吸热峰(214℃) 对应结晶水的失去, 第二个吸热峰(230℃) 对应结构水的失去和过氧根的分解, 约在 320℃ 分解完全, 失重率为 21.8%, 热分解产物确定是 K_2WO_4 和 KVO_3 , 失重率的计算值为 22.0%, 两者相符。

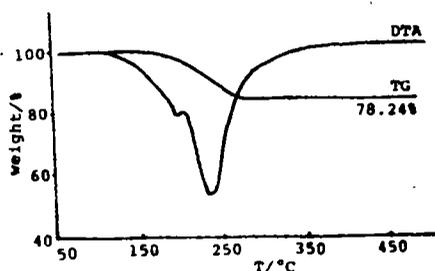


图 1 $K_{12}H_{14}WV_{10}O_{21}(O_2)_{20} \cdot 2H_2O$ 的热分解曲线

Fig. 1 TG and DTG curves of $K_{12}H_{14}WV_{10}O_{21}(O_2)_{20} \cdot 2H_2O$

三.化合物的红外光谱:

表 2 列举了 $K_{12}H_{14}WV_{10}O_{21}(O_2)_{20} \cdot 2H_2O$ 及已知结构 $K_3[HV_2O_{11}] \cdot 2H_2O$ (8) 的红外光谱数据, 并作了大致的归属从中可以看到它们的数据完全相似, 与其他聚合态的过氧钒酸盐不同, 这说明标题化合物中钒的聚合态应类似于 $K_3[HV_2O_{11}] \cdot 2H_2O$, 而且前者的红外数据较后者几乎均向高频发生位移, 这是钨通过氧的配位与钒发生作用所致, 同时从红外光谱的一致性说明标题化合物中的钨氧八面体与钒氧八面体间的作用并不强, 另外还观察到在 1128,

表 2 $K_{12}H_{14}WV_{10}O_{21}(O_2)_{20} \cdot 2H_2O$ 及 $K_3[HV_2O_{11}] \cdot 2H_2O$ 的红外光谱频率(cm^{-1})

Table 2 IR Spectra Data for $K_{12}H_{14}WV_{10}O_{21}(O_2)_{20} \cdot 2H_2O$ and $K_3[HV_2O_{11}] \cdot 2H_2O$

compound	$K_{12}H_{14}WV_{10}O_{21}(O_2)_{20} \cdot 2H_2O$	$K_3[HV_2O_{11}] \cdot 2H_2O$
$\delta(H-O-H)$	1638(w)	1630(w)
$\nu(V_2O-H)$	3189(vs)	3200(vs)
$\delta(V_2O-H)$	1050(w)	1045(w)
$\nu(V=O)$	972(vs), 947(vs)	968(vs), 940(vs)
$\nu(O-O)$	884(vs), 869(vs)	880(vs), 862(vs)
$\nu[V-O-V]$	697(w), 644(vs), 619(vs)	680(w), 630(vs), 605(vs)
$\nu[V(O_2)]$	525(m)	510(m)
WO-H, WO-H ₂	1388(w), 1128(w)	

1388 cm^{-1} 处的振动频率, 这是 $[\text{HV}_2\text{O}_{11}]^{3-}$ 所没有的, 可能是 W-OH 和 W-OH₂ 中的 O-H 振动⁽⁹⁾. 由于钨氧和钒氧振动的区域都在 800~1000 cm^{-1} 内, 且钨与钒的摩尔比为 1:10, 所以 W=O 振动被 V=O 振动所掩盖.

四. 化合物的紫外吸收光谱:

以 H₂O 为参比, 在 220—340nm 范围内测定了 $\text{K}_{12}\text{H}_{14}\text{WV}_{10}\text{O}_{21}(\text{O}_2)_{20} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{K}_3[\text{HV}_2\text{O}_{11}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的紫外吸收光谱, 前者在 320nm 处有一吸收峰($\epsilon = 6.1 \times 10^5$), 而后者则在 314nm($\epsilon = 9.0 \times 10^4$), 吸收强度相差 6 倍多, 结合 IR 数据和热稳定性可以认为 $\text{K}_{12}\text{H}_{14}\text{WV}_{10}\text{O}_{21}(\text{O}_2)_{20} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的钒以 $[\text{HV}_2\text{O}_{11}]^{3-}$ 形式存在, 五个 $[\text{HV}_2\text{O}_{11}]^{3-}$ 通过桥氧靠氢键分别与钨氧八面体结合在一起, 使得吸收峰红移了 6nm, 同时吸收强度也比 $[\text{HV}_2\text{O}_{11}]^{3-}$ 处于分离状态的 5 倍要大. 两个化合物的紫外吸收峰相差不大, 这一电荷转移谱带应归属于钒氧间的电荷转移, 说明钨与钒之间不是直接通过桥氧连接, 所以钨的存在只是使 $[\text{HV}_2\text{O}_{11}]^{3-}$ 的红外振动频率和紫外电荷转移谱带发生一定的位移而没有大的变化.

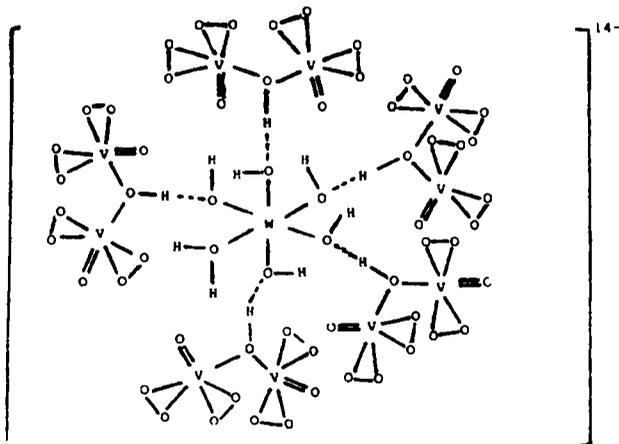


图 2 标题化合物阴离子的可能结构

Fig.2 Structure of $[\text{W}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})(\text{VO}(\text{O}_2)_2-\text{OH}-\text{VO}(\text{O}_2)_2)_5]^{14-}$ anion

由上述的分析并考虑到 W(VI) 的配位特点, 标题化合物的可能的结构如图 2, 其化学式应写成 $\text{K}_{12}\text{H}_2[\text{W}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})(\text{VO}(\text{O}_2)_2-\text{OH}-\text{VO}(\text{O}_2)_2)_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

参 考 文 献

- [1] Prandi, J., *Tetrahedron Lett.*, **27**, 2617(1986).
 [2] Xie, G. Y., Xu, L. X., *ibid.*, **29**, 2967(1988).
 [3] Jacobson, S. E. et al, *J. Org. Chem.*, **44**(6), 921(1979).
 [4] Antonino, A. et al, *J. Molecular Catalysis*, **18**, 177(1983).
 [5] 石晓波、岳 斌、谢高阳等, 高等学校化学学报, **14**(4), 450(1991).
 [6] Petcr, S., *Collection Czechoslovak Chem. Commun.*, **48**, 248(1983).
 [7] 顾翼东、朱思三, 高等学校化学学报, **3**(1), 138(1982).
 [8] Wicghardt, K. et al, *Z. Naturforsch.*, **346**, 242(1979).
 [9] Spitzin, V. I. et al, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **248**, 322(1963).

STUDIES ON PEROXOPOLYOXOMETALATES

II. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF



Zhang Quan Yuc Bin Zhu Sisan

Jin Songlin Xie Gaoyang

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

The mixed metal peroxide, $\text{K}_{12}\text{H}_2[\text{W}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})(\text{VO}(\text{O}_2)_2-\text{OH}-\text{VO}(\text{O}_2)_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, was obtained from the reaction of WPTA, KVO_3 and H_2O_2 . This compound was characterized by elemental analysis, IR spectra, DTA-TG thermal analysis and UV spectra. Its structure was also suggested.

Keywords: white powder tungstic acid(WPTA) hydrogen peroxide
 μ -oxo-bis (oxodiperoxovanadate) hydrogen bond