

Keggin 结构含钒混配型杂多蓝的离析和性质研究

王作屏 任群翔 许林 沈恩洪 王恩波*

(东北师范大学化学系, 长春 130024)

本文利用控制电位电解法首次制备出三元、四元含钒混配型一电子杂多蓝 $K_4H_2[SiV^IVMo_2W_9O_{40}] \cdot 12H_2O$ 和两电子杂多蓝 $K_4H_2[SiV^IVV^VW_9O_{40}] \cdot 11H_2O$, 通过元素分析、IR、UV-可见电子光谱、ESR、XPS 和 X 射线粉末衍射对产物进行了表征和性质研究。结果表明: 杂多酸盐还原为杂多蓝后仍保持 Keggin 结构, 但结构发生畸变, 畸变程度随钒原子数增多而增大。还原电子具有一定的离域性, 并且离域程度与中心杂原子的种类有关。

关键词: 含钒混配型 杂多蓝 电子离域

杂多蓝是一类混合价态配合物, 是由杂多酸及其盐还原后得到的产物。在结构上, 杂多蓝与同类型的杂多酸相似, 但具有与杂多酸不同的重要特性, 在氧化还原催化、分析化学及光化学领域已逐渐显示出重要的应用前景^[1]。同时, 作为混合价态配合物, 新型杂多蓝的合成和性质研究也具有重要的理论意义。迄今为止, 有关 Keggin 结构的二元杂多蓝研究较多^[2, 3], 但对于四元混配型杂多蓝还未见文献报道。本文用控制电位电解法首次制备出三元、四元含钒混配型一电子杂多蓝 $K_4H_2[SiV^IVMo_2W_9O_{40}] \cdot 12H_2O$ 和二电子杂多蓝 $K_4H_2[SiV^IVV^VW_9O_{40}] \cdot 11H_2O$, 通过元素分析、IR、UV-可见光谱、ESR、XPS 和 X 射线粉末衍射对产物进行了表征和性质研究, 得到了一些有意义的信息。

实 验 部 分

一、仪器与测试

电解装置由 WYJ-45A 型直流稳压电源、铜库仑计、UJ24 型高电势直流电位差计和配有除氧装置的供氮系统构成。红外光谱用美国 Mattson 公司 ALPHA CENTAURI FT/IR 光谱仪, KBr 压片。UV-可见光谱用美国 Beckman 公司 DU-70 紫外分光光度计。日本 D_{max} -III C 自动 X 射线衍射仪用于 X 射线粉末衍射测定。XPS 用 ESCALAB-MK II 光电子能谱仪, 在 X 波段工作, 用 DPPH 校准。PLASMA-SPE(I) 电感耦合等离子体发射光谱仪用于元素分析。

所用试剂均为分析纯。

二、杂多蓝的制备

首先按文献[4, 5]方法合成杂多酸盐 $\alpha-K_3H_2[SiV^IVMo_2W_9O_{40}] \cdot 10H_2O$ [简记为 $V_1(0)$] 和

本文于1994年3月30日收到。

国家自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人。

α - $K_4H_3[Si V_3W_9O_{40}] \cdot 13 H_2O$ [简记为 $V_3(0)$]。以此为原料,各准确称取 1 克左右溶于 $pH=2$ 的 50ml 0.2mol/l HCl-KCl-50% 二恶烷中,用 Pt 电极控制电位电解还原,1 电子杂多蓝电位控制在 0.2V(vs, SCE); 2 电子杂多蓝电位控制在 0.15V(vs, SCE), 阴极电解液以氮气流搅拌并除氧,由库仑计指示还原程度,当库仑计表明 0.95 还原电子数(铈量法 1.00)和库仑计表明 2.10 还原电子数(铈量法 2.05)时停止电解。电解结束时将电解液置于真空干燥器中,一周左右析出杂多蓝晶体。重结晶两次分别得到比母体杂多酸(盐)稳定的蓝紫色 $K_4H_2[SiV^{IV}Mo_2W_9O_{40}] \cdot 12H_2O$ [简记为 $V_1(1)$] 和绿色 $K_4H_3[SiV_2^{IV}V^VW_9O_{40}] \cdot 11H_2O$ [简记为 $V_3(2)$] 晶体。元素分析结果见表 1, 结晶水含量通过 DTA 确定。

表 1 $K_4H_2[Si V Mo_2W_9O_{40}] \cdot 12H_2O$ 和 $K_4H_3[Si V_3W_9O_{40}] \cdot 11H_2O$ 的元素分析数据

Table 1 Elemental Analysis of $K_4H_2[Si V Mo_2W_9O_{40}] \cdot 12H_2O$ and $K_4H_3[Si V_3W_9O_{40}] \cdot 11H_2O$

compounds	component	Si%	V%	W%	K%	H ₂ O%
$K_4H_2[SiVMo_2W_9O_{40}] \cdot 12H_2O$		0.97(0.95)	1.80(1.78)	6.57(6.53)	5.39(5.32)	7.29(7.34)
$K_4H_3[SiV_3W_9O_{40}] \cdot 11H_2O$		1.02(0.99)	5.41(5.39)	-	5.63(5.52)	6.97(6.98)

Note: Data in parentheses are calculated values.

结 果 和 讨 论

一、合成

由于 V^{4+} 是弱的配合物形成体^[6], 所以含钒杂多蓝在水溶液中易分解生成 VO^{2+} , 分解速度随含钒量的减少及 pH 值的增加而降低, 这些因素给含钒杂多蓝的合成和分离带来了困难。我们在合成中采用了有机介质, 以稳定杂多蓝的形成。在 $pH=2$ 的 0.2mol/l HCl-KCl-50% 二恶烷介质中, 用控制电位电解还原的方法, 我们制备出含钒一电子杂多蓝 α - $[Si V^{IV}Mo_2W_9]^{6-}$ 和二电子杂多蓝 α - $[Si V_3W_9O_{40}]^{9-}$, 并离析出它们的酸式钾盐晶体。

二、IR 光谱

表 2 是含钒杂多蓝及其相关配合物的红外光谱数据。由表 2 可见, $V_1(0)$ 和 $V_3(0)$ 被还原成为相应的杂多蓝 $V_1(1)$ 和 $V_3(2)$ 以后, 其 $\nu_{as}(Si-Oa)$ 振动频率有所降低, 反映出 Si-Oa 键电子密度有所减小。由于形成杂多蓝后, V^{4+} 离子周围的电子密度增大, 引起阴离子内部电荷分布的不均匀性, 为了抗衡这种不均匀性, 以稳定阴离子结构, 可能会使阴离子中各原子上的电荷密度重新分布, 由此减弱了 Si-Oa 键电子密度。另外, 杂多蓝的形成使阴离子表面电荷密度增加, 这将引起更强的阴离子-阴离子之间的相互作用^[7], 其结果是杂多蓝的 $\nu_{as}(W-Oc-W)$ 振动频率增大。IR 光谱结果表明, $V_1(0)$ 和 $V_3(0)$ 被还原为杂多蓝后, 仍然出现反映 Keggin 结构的特征振动谱带, 但振动谱带位置发生移动, $V_3(2)$ 的 $\nu_{as}(W-Oc-W)$ 振动谱带发生劈裂。这些说明 Keggin 结构虽然被保持, 但发生了结构畸变, 畸变程度随还原程度的增大而增加。

表 2 红外光谱数据 (cm^{-1})

Table 2 IR Spectra Data (cm^{-1})

compounds	abbreviation	$\nu_{as}(W-Od)$	$\nu_{as}(Si-Oa)$	$\nu_{as}(W-Oc-W)$
$K_3H_2[Si V Mo_2W_9O_{40}]$	$V_1(0)$	969	919	779
$K_4H_2[Si V Mo_2W_9O_{40}]$	$V_1(1)$	963	908	784
$K_4H_3[Si V_3W_9O_{40}]$	$V_3(0)$	957	911	780
$K_4H_3[Si V_3W_9O_{40}]$	$V_3(2)$	960	905	797, 752

X 射线粉末衍射结果反映的是杂多蓝固体的二级结构^[8], 和未还原的杂多酸盐相比较, 其最强衍射峰位置基本相似, 并且都出现了反映 Keggin 结构特征的 2θ 角衍射强度, 表明杂多蓝仍然保持 Keggin 结构。

三、紫外-可见区电子光谱

在 $0.5\text{mol/l HCl}-50\%$ 二恶烷介质中测定了紫外-可见光谱。同杂多酸盐一样, 杂多蓝 $V_1(1)$ 和 $V_3(2)$ 都分别在紫外区出现两个荷移跃迁谱带。215nm 处的强吸收峰归属于 $\text{Od} \rightarrow \text{W}$ 荷移跃迁, 250–260nm 范围的弱肩峰是反映 Keggin 结构的特征吸收峰^[2]。

在可见区出现强度很大的吸收峰, 是杂多蓝形成的重要标志。表 3 列出了杂多蓝 $V_1(1)$ 和 $V_3(2)$ 的可见区电子光谱数据。11–16KK 范围内出现的谱带被指认为是价态间跃迁荷移谱带^[9]。 $V_1(1)$ 和 $V_3(2)$ 的还原过程都为 $V^V \xrightarrow{+e} V^{IV}$, W^{VI} 和 Mo^{VI} 没有被还原(已由 ESR 和 XPS 谱证明), 所以 A 谱带和 B 谱带相当于 $V(IV) \rightarrow W(VI)$ 或 $V(IV) \rightarrow V(V)$ 的价态间荷移跃迁, C 谱带是强度很小的肩峰, 被指认为是 $V(IV)$ 的 $d-d$ 跃迁^[10]。

表 3 可见区电子光谱数据

Table 3 Data of Electron Spectra in Visible Region

compounds	abbreviation	band A		band B		band C	
		nm	KK	nm	KK	nm	KK
$K_4H_2[Si V Mo_2 W_9O_{40}]$	$V_1(1)$	804	12.43	656	15.24	490	20.40
$K_4H_3[Si V_3 W_9O_{40}]$	$V_3(2)$	850	11.76	700	14.28	488	20.40

四、XPS 谱

为了考察杂多酸盐被还原成为杂多蓝后的价态变化及内层电子结合能的情况, 我们测定了 $V_3(0)$ 和 $V_3(2)$ 的 X 射线光电子能谱。表 4 列出了各元素离子的内层电子亲和能数据。由表 4 可见, 当 $V_3(0)$ 被二电子还原为杂多蓝 $V_3(2)$ 后, 各元素离子的内层电子结合能都有所降低。这是由于还原电子的进入能引起各元素离子上的电子密度增大, 因此降低了其内层电子结合能, 同时还反映了还原电子不是全部定域在钒原子上, 而是具有一定程度的离域性。图 1 是 $V_3(0)$ 和 $V_3(2)$ 的 XPS 谱中 V_{2p} 峰的放大谱图。从图中看出, $V_3(0)$ 还原为 $V_3(2)$ 后, $V_{2p_{3/2}}$ 以及 $V_{2p_{1/2}}$ 峰增宽, 峰形发生了明显变化, 这是 $V(IV)$ 谱峰和 $V(V)$ 谱峰相迭加的结果。将 $V_3(2)$ 谱分解后, 得到的分裂峰面积之比近似等于 1:2, 相当于杂多蓝 $V_3(2)$ 中 V^{5+} 与 V^{4+} 离子的个数比, 表明二电子杂多蓝 $V_3(2)$ 中含有两个 V^{4+} 离子。

表 4 内层电子结合能数据 (eV)

Table 4 Data of the Combination Energy of Electrons in Inner Shell (eV)

compounds	abbreviation	$V_{2p_{3/2}}$	$V_{2p_{1/2}}$	$W_{4f_{7/2}}$	O1s
$K_4H_3[Si V_3 W_9 O_{40}]$	$V_3(0)$	517.9	521.2	36.1	531.0
$K_4H_3[Si V_3 W_9 O_{40}]$	$V_3(2)$	516.9	520.4	35.8	530.7

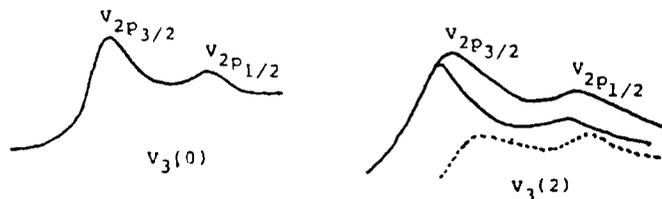


图1 $V_{2p_{3/2}}$ 和 $V_{2p_{1/2}}$ 的 XPS 谱放大图

Fig.1 Enlarged XPS peaks of $V_{2p_{3/2}}$ and $V_{2p_{1/2}}$

五、ESR 谱

杂多蓝是混合价态配合物，通过 ESR 谱研究可获得未偶电子的离域程度以及杂多蓝电子结构的信息。关于杂多蓝 $V_1(1)$ 和 $V_3(2)$ 的室温下 ESR 谱，如图 2 所示，这两个杂多蓝都给出 V^{4+} 离子的各向异性超精细结构信号，无 Mo^{5+} 信号，表明在还原过程中只有 V^{5+} 离子被还原，未偶电子处于非简并的 $b_2(d_{xy})$ 轨道上^[10]。基态波函数可表示为：

$$|b_2\rangle = \alpha |d_{xy}\rangle - \alpha' |\psi_{b_2}\rangle$$

式中 $|\psi_{b_2}\rangle$ 表示具有 b_2 对称性的配体氧 $2P$ 群轨道， $|d_{xy}\rangle$ 表示 V^{4+} 离子的 d_{xy} 轨道， α 和 α' 表示 MO 组合系数， α^2 的物理意义是未偶电子在钒的 d_{xy} 轨道上的几率， α^2 越小表明电子离域程度越大。

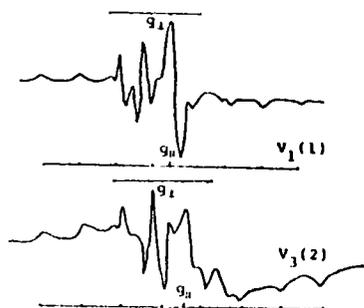


图2 $V_1(1)$ 和 $V_3(2)$ 的 ESR 谱(室温)

Fig.2 ESR spectra of $V_1(1)$ and $V_3(2)$ at room temperature

通过计算可知(见表 5)，这些含钒杂多蓝的 α^2 值接近 1，即未偶电子基本上定域在 V^{4+} 的 $|d_{xy}\rangle$ 轨道上，但有一定程度的离域。

由表 5 可见，随钒原子数的增加，杂多蓝 ESR 谱的 $g_{||}$ 和 g_{\perp} 值有增大的趋势。这表明钒原子的增多引起杂多蓝阴离子中 MO_6 八面体单元的结构畸变程度增加，这也同时反映在 $V_3(2)$ 杂多蓝 IR 谱中出现 $\nu_{as}(W-Oc-W)$ 振动谱带的劈裂。

表 5 含钒杂多蓝的 ESR 谱数据

Table 5 ESR Spectra Data of the Heteropoly Blue with Vanadium

compounds	$g_{ }$	g_{\perp}	$A_{ }$	A_{\perp}	α
$Si V Mo_2 W_9 O_{40}^{5-}$	1.921	1.972	-161.4	-55.23	0.903
$Si V_3 W_9 O_{40}^{7-}$	1.935	1.976	-173.4	-68.26	0.908

参 考 文 献

- [1] 王恩波、许 林, 化学通报 5, 5(1992).
- [2] Pope, M. T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, New York, 101 (1983).
- [3] 王恩波、许 林等, 中国科学, B 辑 11, 1121 (1991).
- [4] 朱建国、王金麟、陈荣三, 南京大学学报, 26, 442(1990).
- [5] 贾向东、柳海澄等, 无机化学学报, 4, 89 (1988).
- [6] Лоломсгнова, Н. А., *Ж. Неорг. Химии*, 8, 2185 (1988).
- [7] Rocchiccioli-Deltcheff, C. et al, *Inorg. Chem.*, 22, 207 (1983).
- [8] 王恩波、赵世良等, 石油化工 10, 615 (1985).
- [9] Fruchart, J. M. et al, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 1627 (1976).
- [10] Sanchez, C. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 3194 (1982).

ISOLATION AND STUDIES ON PROPERTIES OF THE HETEROPOLY BLUES CONTAINING VANADIUM WITH KEGGIN STRUCTURE

Wang Zuoping Ren Qunxiang Xu Lin Shen Enhong Wang Enbo

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

The one-electron heteropoly blue $K_4H_2[SiV^IV Mo_2W_9O_{40}] \cdot 12H_2O$ and the two-electron blue $K_4H_5[SiV_2^IV V^V W_9O_{40}] \cdot 11H_2O$ containing vanadium were prepared with the electrolytic reduction method at controlled voltage. The products were characterized and studied by elemental analyses, IR, UV-visible spectra, ESR, XPS and X-ray powder diffraction determinations. All results showed that after the heteropoly blue was formed the Keggin structure remained in heteropoly blue anion but there was slight distortion. The distortion extent increases with the number of vanadium atom. The reduction electron has slight delocalization. The extent of delocalization is related to the kind of central heteroatom.

Keywords: mixed type containing vanadium heteropoly blue
electron delocalization