

研究简报

三核钼钨簇合物的电化学性质研究

乌云其木格* 王喜贵 吴红英 照日格图 赵斯琴 敖登格日乐

(内蒙古师范大学化学系, 呼和浩特 010022)

合成了四种三核钼钨簇合物 ($[\text{Mo}_3\text{L}]^{2+}$, $[\text{Mo}_2\text{WL}]^{2+}$, $[\text{MoW}_2\text{L}]^{2+}$, $[\text{W}_3\text{L}]^{2+}$, 其中 $\text{L} = [(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$). 并研究了四种簇合物在铂电极上的电化学特性, 结果表明: 在 0.01 mol/L 簇合物的水溶液中, $[\text{Mo}_3\text{L}]^{2+}$, $[\text{Mo}_2\text{WL}]^{2+}$ 出现两个氧化峰, 两个还原峰。 $[\text{W}_3\text{L}]^{2+}$, $[\text{W}_2\text{MoL}]^{2+}$ 则出现三个氧化峰和两个还原峰, 四种簇合物的电化学性质不同, 主要是由于钼钨的外层电子排布不同造成的。

关键词: 三核钼钨簇合物 电化学

钼钨簇合物

Batteer, Wang 等^[1]首次合成了异核三核钼钨簇合物, 照日格图、赵玉英等^[2,3]对三核钼钨簇合物对有机化合物的催化作用进行了研究, 据报道三核钼钨簇合物在某些生物中具有生物活性, 为了丰富这类三核钼钨簇合物和更好地了解它们的性质及在生物体中的作用, 我们利用循环伏安法研究了四种三核钼钨簇合物的电化学性质, 实验证明: 四种三核钼钨簇合物表现出不同的电化学特性。

1 实验部分

1.1 四种三核钼钨簇合物的合成

四种三核钼钨簇合物的合成及结构见文献[4]、[1]。

1.2 电化学实验

1.2.1 仪器和试剂

BAS 100A 电化学分析仪, KNO_3 (AR), 水(二次石英亚沸蒸馏水), 电化学实验采用三电极体系(参比电极为 Ag/AgCl 电极, 辅助电极为直径 0.55 mm, 长 3 cm 铂丝电极, 工作电极面积为 1 mm^2 的铂棒电极)。

1.2.2 电化学实验

配制浓度为 0.01 mol/L 四种三核钼钨簇合物, pH 约为 2, 电导在 $6.5 \sim 6.7 \text{ m}\Omega$ 之间, 支持电解质浓度为 1 mol/L KNO_3 , 测定时通高纯氮气除氧 20 分钟, 在 N_2 的保护下在 $-800 \sim 1300 \text{ mV}$ 之间进行电化学测定。

收稿日期: 1997-10-28。 收修改稿日期: 1998-02-13。

内蒙古科委自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 乌云其木格, 女, 55 岁, 副教授, 研究方向: 同核、异核三核钼钨簇合物合成及性质研究。

2 结果与讨论

2.1 电化学性质

图 1 为 $[\text{Mo}_3\text{L}]^{2+}$ 的循环伏安图, 图中有两个氧化峰 1、4 和两个还原峰 2、3。根据表 1 中数据, 确定上述氧化还原过程为单电子转移过程, 且是准可逆或不可逆过程, 该配合物在溶液中以 $[\text{Mo}_3\text{L}]^{2+}$ 存在, 峰 1 和峰 2 是一对准可逆单电子氧化还原峰, 峰 3 和峰 4 为一对不可逆单电子氧化还原峰, 电极过程见表 2。

图 2 为 $[\text{Mo}_2\text{WL}]^{2+}$ 的循环伏安图, 图中有两个氧化峰 1、4 和两个还原峰 2、3。根据表 1 数据, 确定上述氧化还原过程为单电子转移过程, 且是准可逆或不可逆过程。此化合物的解释同 $[\text{Mo}_3\text{L}]^{2+}$, 电极过程见表 2。

表 1 峰电流、峰电位值

Table 1 Values of Peak Potential and Peak Current

	peak potential (mV)					peak current (μA)				
	peak 1	peak 2	peak 3	peak 4	peak 5	peak 1	peak 2	peak 3	peak 4	peak 5
$[\text{Mo}_3\text{L}]^{2+}$	966	876	-446	-352		143.2	99.4	116.3	48.3	
$[\text{Mo}_2\text{WL}]^{2+}$	1036	841	-409	-325		41.6	25.5	88.7	15.1	
$[\text{W}_3\text{L}]^{2+}$	684	966	867	-440	-375	70.8	58.9	46.1	86.3	45.2
$[\text{MoW}_2\text{L}]^{2+}$	718	1010	904	-406	-320	8.69	64.6	52.3	100.1	64.1

图 3 为 $[\text{W}_3\text{L}]^{2+}$ 的循环伏安图。其有三个氧化峰 1、2、5 和两个还原峰 3、4。根据表 1 数据, 确定上述氧化还原过程为单电子转移过程, 且有准可逆或不可逆过程。该配合物在溶液中以 $[\text{W}_3\text{L}]^{2+}$ 存在, 峰 2 和峰 3 是一对不可逆单电子氧化还原峰。峰 4 和峰 5 为一对准可逆单电子氧化还原峰。我们对峰 1 的产生进行了仔细的研究。发现新配制的测试溶液放置时间少于 40 分钟时, 当从 0→1300 扫描时, 不产生峰 1, 当放置时间大于 40 分钟时, 再扫描就出现氧化峰 1, 且峰 1 与峰 2 是肩并的两个峰。因溶液中不可能生成其它物质, 只有一种可能是 $[\text{W}_3\text{L}]^{2+}$ 和它的聚合体 $[\text{W}_3\text{L}]_n^{2+}$ 之间存在着平衡^[5], 此平衡的建立受时间的控制。另外研究发现此单体和聚合物的平衡受所加负电压的影响, 当加 -550~-650 mV 电压时, 此单体和聚合物的平衡就迅速建立, 溶液中就存在聚合体, 扫描时就产生峰 1, 但在产生氧化峰 1 后, 却没有对应的还原峰, 说明由 $[\text{W}_3\text{L}]_n^{2+}$ 氧化后产生的 $[\text{W}_3\text{L}]_n^{3+}$ 极不稳定, 迅速分解。电极过程见表 2。

表 2 电极过程

Table 2 Electrode Processes

$[\text{Mo}_3\text{L}]^+ \rightleftharpoons [\text{Mo}_3\text{L}]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Mo}_3\text{L}]^{3+}$	$[\text{Mo}_2\text{WL}]^+ \rightleftharpoons [\text{Mo}_2\text{WL}]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Mo}_2\text{WL}]^{3+}$
$[\text{W}_3\text{L}]^+ \rightleftharpoons [\text{W}_3\text{L}]^{2+} \rightleftharpoons [\text{W}_3\text{L}]^{3+}$	$[\text{MoW}_2\text{L}]^+ \rightleftharpoons [\text{MoW}_2\text{L}]^{2+} \rightleftharpoons [\text{MoW}_2\text{L}]^{3+}$
↓ ↑	↓ ↑
$[\text{W}_3\text{L}]_n^{2+} \longrightarrow [\text{W}_3\text{L}]_n^{3+}$	$[\text{MoW}_2\text{L}]_n^{2+} \longrightarrow [\text{MoW}_2\text{L}]_n^{3+}$

图 4 为 $[\text{MoW}_2\text{L}]^{2+}$ 的循环伏安图, 其有三个氧化峰 1、2、5 和两个还原峰 3、4。根据表 1 数据, 确定上述氧化还原过程为单电子转移过程, 且有准可逆或不可逆过程, 表示见后。此化合物的解释同 $[\text{W}_3\text{L}]^{2+}$, 只是产生的氧化峰 1 明显不如 $[\text{W}_3\text{L}]^{2+}$ 产生的大, 且经实验证明 $[\text{MoW}_2\text{L}]^{2+}$ 和 $[\text{MoW}_2\text{L}]^{3+}$ 之间的平衡在不加负电压的情况下需两小时以上才能建立。并间接地证明了我们的推理。

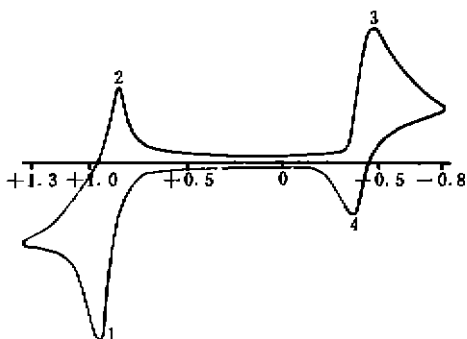


图 1 循环伏安图

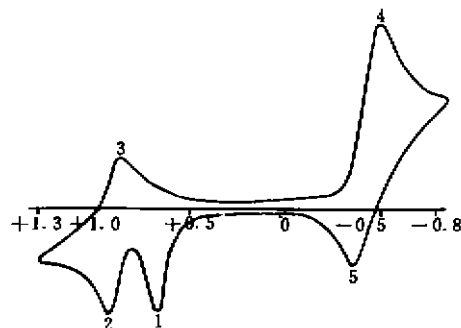
Fig. 1 Cyclic voltammogram of $[\text{Mo}_3\text{L}]^{2+}$ 

图 2 循环伏安图

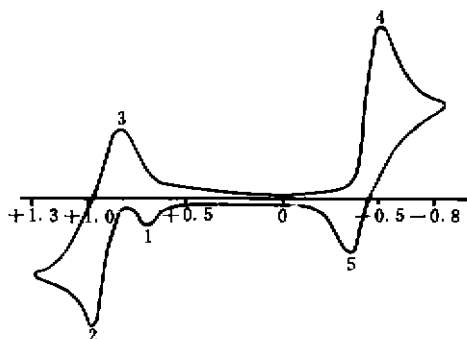
Fig. 2 Cyclic voltammogram of $[\text{Mo}_2\text{WL}]^{2+}$ 

图 3 循环伏安图

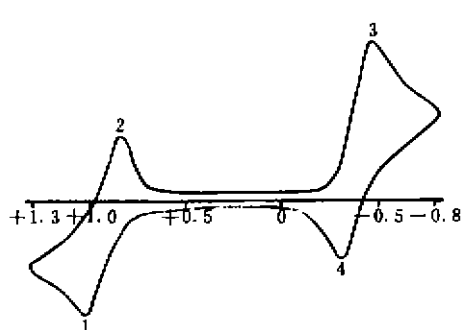
Fig. 3 Cyclic voltammogram of $[\text{W}_3\text{L}]^{2+}$ 

图 4 循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammogram of $[\text{MoW}_2\text{L}]^{2+}$

2.2 讨论

从四种三核钼钨簇合物的循环伏安图的比较可看出, 虽然钼、钨属同族元素, 化学性质很相似, 但由于其最外层 d 轨道电子排布不同, 造成它们形成三核钼钨簇合物时的电化学性质不同。— CH_3COO^- 属强配位体, 与 Mo 、 W 形成配位物后, 属强场配位。 $\text{W}(5d^4, 6s^2)$, 在强场中的电子排布为 $(t_{2g})^4$, 属低自旋化合物, 相应的 $(\text{CFSE})\Delta_o = 1.6$ 。 $\text{Mo}(4d^5, 5s^1)$, 在强场中的电子排布为 $(t_{2g})^5$, 属低自旋化合物 $(\text{CFSE})\Delta_o = 2.0$, 所以 Mo 比 W 形成的三核配合物稳定, W 配合物易自身缔合形成缔合物。且三核钼钨簇合物中, 钨所占的份额越大越易缔合, 随着钨所占的份额减少, 缔合能力和缔合速度都减弱, 这与我们得出的结论完全一致。

参 考 文 献

- [1] Batteer Wang, et al *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 6058.
 [2] 赵玉英、照日格图等, 应用化学, 1992, 9(3), 97.
 [3] 照日格图等, 内蒙古师范大学学报(自然科学版), 1993, 3, 22.
 [4] 乌云其木格等, 内蒙古师范大学学报(自然科学版), 1997, 2, 36.
 [5] Akio, I. et al *Journal of Alloys and Compounds*, 1993, 192, 280-283.

STUDY ON THE ELECTROCHEMISTRY PROPERTY OF THE TRINUCLEAR MOLYBDENUM AND TUNGSTEN CLUSTER COMPOUNDS

WuYun Qimuge Wang Xigui Wu Hongying Zhao Rigetu Zhao Siqin AoDeng Gerile

(Department of Chemistry, Inner Mongolia Normal University, Huhhot, 010022)

Four trinuclear molybdenum and tungsten cluster compounds ($[\text{Mo}_3\text{L}]^{2-}$, $[\text{Mo}_2\text{WL}]^{2-}$, $[\text{MoW}_2\text{L}]^{2+}$, $[\text{W}_3\text{L}]^{2+}$, $\text{L} = [\mu_3\text{-O}]_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3$) were prepared in this paper. Electrochemical behavior of them on platinum were investigated. In 0.01 mol/L water solution, two oxidation peaks and two reduction peaks were found in present of $[\text{Mo}_3\text{L}]^{2+}$ or $[\text{WMo}_2\text{L}]^{2+}$. Three oxidation peaks and two reduction peaks were found in present of $[\text{W}_3\text{L}]^{2+}$ or $[\text{W}_2\text{MoL}]^{2+}$. The results of experiment indicated that the four cluster compounds have different electrochemistry property because there are different out-shell electron configurations for molybdenum and tungsten.

Keywords: trinuclear molybdenum tungsten cluster electrochemistry