

过渡金属取代的钨铝杂多配合物的制备、表征和性质

苏占华¹ 徐学勤¹ 马慧媛¹ 唐晓梅¹ 周百斌^{*,1,2}

(¹ 哈尔滨师范大学化学系, 哈尔滨 150080)

(² 哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

摘要: 用分步设计法合成了以铝为中心原子的过渡元素与钨的三元杂多配合物, 经 ICP、TG 分析确定其化学式为 $K_{4.6,7}[AlM(OH_2)W_{11}O_{39}] \cdot xH_2O$ ($M=V^{5+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}$)。采用 IR、UV、XRD、¹⁸³W 和 ²⁷Al NMR 等对配合物的结构进行了表征, 表明配合物具有 Keggin 结构; 循环伏安法对该系列配合物的氧化还原性质研究表明, 其氧化还原过程为不可逆的两电子还原, 配合物的磁化率测试均表现为顺磁性, 还对其热稳定性进行了讨论。

关键词: 杂多配合物; 过渡元素; 氧化还原性; 磁性; 热稳定性

中图分类号: O614.3⁺1; O614.113

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)05-0647-06

Synthesis, Characterization and Properties of Transition Elements Substituted Aluminoheteropolytungstates

SU Zhan-Hua¹ XU Xue-Qin¹ MA Hui-Yuan¹ TANG Xiao-Mei¹ ZHOU Bai-Bin^{*,1,2}

(¹ Department of Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150080)

(² Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract: Tri-basic heteropolytungstates containing transition elements with Al as central atom have been synthesized by stepwise design. The molecular formulas were confirmed as $K_{4.6,7}[AlM(OH_2)W_{11}O_{39}] \cdot xH_2O$ ($M=V^{5+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}$) by ICP and TG. Their structures were characterized by IR, UV, XRD, ¹⁸³W NMR and ²⁷Al NMR. The results show that the complexes were of Keggin structure. The redox behaviors of these complexes were investigated by cyclic voltammetry as irreversible processes. The magnetic data suggest that the complexes are all paramagnetic. The thermostabilities for the complexes are also discussed.

Key words: heteropolyoxometallates; transition element; redox property magnetic thermostability

含过渡元素杂多配合物的合成和性质研究已有报道^[1-3], 这些化合物在催化化学^[4]、磁化学^[5]、生物医药化学^[6]、光电化学及材料科学^[7-9]等许多领域均有应用, 但至今未见以铝作为中心原子, 第一过渡元素取代的 11-钨杂多配合物的有关报道, 为了进一步研究杂多配合物的合成技术, 解析过渡元素键合规律, 我们在前期工作^[10,11]的基础上, 用分步设计法合成了通式为 $K_{4.6,7}[AlM(OH_2)W_{11}O_{39}]$ (简称为 AlMW₁₁)

的配合物, 采用 IR、UV、XRD、¹⁸³W 和 ²⁷Al NMR 等对其结构进行了表征, 用循环伏安法研究了该系列配合物的氧化还原性质, 还对配合物的磁性、热稳定性进行了研究。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

美国 PE 公司产 1730 型傅立叶红外光谱仪,

收稿日期: 2004-10-10。收修改稿日期: 2005-01-10。

国家自然科学基金(No.20371014), 黑龙江省教育厅科研项目(No.10531070)和哈尔滨市学科后备带头人基金(No.2002AFXXJ050)资助。

*通讯联系人。E-mail: zhou_bai_bin@sina.com

第一作者: 苏占华, 男, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 杂多配合物的合成及特性研究。

KBr压片;日本岛津产 UV-265 型紫外可见分光仪;中国产 ZRY-1P 型综合热分析仪,以 γ - Al_2O_3 作参比;美国产 IRIS 型全谱直读等离子体发射光谱仪;日本产 Rigaku D/max-III 型 X 射线衍射仪,Cu 靶, $\lambda=0.154\,18\,\text{nm}$;中国产 CHI650 型电化学工作站;美国产 Varian Unity-400 型 NMR 谱仪,用 D_2O 的氘信号锁场,用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作外标,测定 ^{27}Al 、 ^{183}W NMR 的化学位移值;中国产 FD-M-A 磁天平。所有试剂均为 A.R.级。

1.2 杂多配合物的合成

以 $\text{K}_7[\text{AlCu}(\text{OH}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 的合成为例:于 100 mL 水中溶解 36.3 g $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$,按照 Al:W=1:11 物质的量的比在搅拌下加入 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Al 稍过量),用 $4\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\,\text{HNO}_3$ 调溶液的 pH 至 5.8~6.0,加热至沸,始终保持溶液的 pH 值,至产生的白色沉淀溶解,将其置入 0~4 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中冷却,滤去不

溶物,把滤液移入分液漏斗中,加入等体积的 95% 乙醇,有无色油状物析出,分离油状物,用 100 mL 水将油状物溶解,在不断搅拌下加热至 90~95 $^{\circ}\text{C}$,逐滴加入含 2.42 g 硝酸铜的微酸性溶液 10 mL,反应 40 min 后,加 15 g KCl 粉末,搅拌 20 min,于 0~4 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中结晶,将晶体重结晶 3 次,得绿色晶体。同法可合成出其它过渡元素杂多配合物,其中含 V^{5+} 、 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 的配合物呈淡黄色, Cr^{3+} 是草绿色, Co^{2+} 为紫色, Ni^{2+} 呈绿色, Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 均为白色。

2 结果与讨论

2.1 元素组成

根据 TG 和 ICP 的测试结果,确定了配合物的组成,元素分析结果见表 1。从表中结果可知,实验值与理论值相吻合。

表 1 $\text{K}_{4.6,7}[\text{AlM}(\text{OH}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{39}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 元素分析数据
Table 1 Elemental analysis data of $\text{K}_{4.6,7}[\text{AlM}(\text{OH}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{39}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$

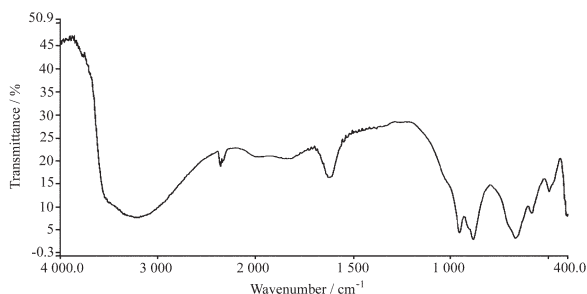
Complex	Found(Cal.) / %				
	K	Al	M	W	H ₂ O
$\text{K}_4[\text{AlV}(\text{OH}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$	4.97(5.08)	0.86(0.79)	1.62(1.64)	64.08(63.94)	8.60(8.47)
$\text{K}_6[\text{AlCr}(\text{OH}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 19\text{H}_2\text{O}$	8.15(8.24)	0.81(0.79)	1.55(1.60)	60.10(60.23)	10.75(10.67)
$\text{K}_7[\text{AlMn}(\text{OH}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 17\text{H}_2\text{O}$	8.23(8.16)	0.81(0.84)	1.66(1.59)	60.71(60.58)	9.77(9.53)
$\text{K}_4[\text{AlFe}(\text{OH}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$	7.30(7.24)	0.84(0.78)	1.75(1.81)	62.79(62.64)	7.86(7.67)
$\text{K}_7[\text{AlCo}(\text{OH}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$	8.27(8.21)	0.82(0.85)	1.77(1.73)	60.96(60.89)	9.27(9.34)
$\text{K}_7[\text{AlNi}(\text{OH}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$	7.92(8.01)	0.78(0.75)	1.71(1.77)	58.42(58.51)	13.06(12.98)
$\text{K}_7[\text{AlCu}(\text{OH}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$	8.42(8.30)	0.83(0.87)	1.97(1.90)	62.07(62.13)	7.46(7.32)
$\text{K}_7[\text{AlZn}(\text{OH}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$	8.08(8.12)	0.80(0.76)	1.92(2.01)	59.55(59.68)	11.18(11.02)
$\text{K}_7[\text{AlCd}(\text{OH}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$	8.18(8.22)	0.80(0.83)	3.36(3.28)	60.32(60.27)	8.63(8.79)

2.2 红外光谱

光谱数据及归属见表 2。 AlNiW_{11} 的 IR 光谱如图 1。

表 2 AlMW_{11} 的 IR 数据
Table 2 IR spectra data of AlMW_{11} (cm⁻¹)

AlMW_{11}	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_{\text{d}})$	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_{\text{b}}-\text{M})$	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_{\text{c}}-\text{M})$	$\delta(\text{O}_{\text{a}}-\text{Al}-\text{O}_{\text{a}})$
AlVW_{11}	939.69	882.47	833.29	709.24
AlCrW_{11}	948.34	884.26	830.45	704.50
AlMnW_{11}	945.52	875.53	828.64	695.38
AlFeW_{11}	943.73	878.78	829.40	669.51
AlCoW_{11}	940.87	877.19	751.46	700.72
AlNiW_{11}	953.43	885.60	812.36	670.68
AlCuW_{11}	952.16	883.52	812.57	692.24
AlZnW_{11}	940.72	883.38	795.98	694.30
AlCdW_{11}	938.65	879.62	809.47	703.13
$\text{AlW}_{12}^{[12,13]}$	955	885	810	770

图 1 AlNiW₁₁ 配合物的 IR 光谱Fig.1 IR spectrum of AlNiW₁₁

从表 2 数据可以看出,该系列配合物 IR 光谱基本相似,均具有 Keggin 结构的四组特征吸收峰,说明具有类似的结构。AlMW₁₁ 的红外吸收峰与具有 Keggin 结构的 K₅AlW₁₂O₄₀(记为 AlW₁₂)谱带相比,均有明显变化:(1) $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_\text{d})$ 的振动频率向低波数发生位移,是由于杂多阴离子负电荷增加而引起的;(2) W-O_b-W 的谱带频率变化较小,而 W-O_c-W 的谱带发生了较大的劈裂,两个劈裂峰的平均差距在 110 cm⁻¹ 左右,远大于 AlW₁₂,这是由于过渡元素的引入,其结构发生变化,分子中相应的键角变小^[14],对称性降低所致;(3) 在 500~420 cm⁻¹ 左右的吸收峰是由 Al-O 的弯曲振动引起的,说明杂多配合物中 AlO₄ 四面体发生了变形,是由于不同过渡元素取代 WO 基团后,过渡元素离子的电荷与半径各异使配合物的对称性与电荷分布不同的结果,表明过渡元素占据了空位,形成了新的配合物。

2.3 紫外与可见光谱

过渡金属 11-钨铝系列杂多配合物的紫外光谱数据见表 3。该系列配合物在 194.0 nm 和 256 nm 左右有两个吸收峰,均为荷移跃迁峰,其中后一个峰为 Keggin 结构的特征吸收峰,与 AlW₁₂ 谱带相比,均向短波方向移动,与 IR 光谱分析结果一致。

表 3 AlMW₁₁ 的 UV 数据

Table 3 UV spectra data of the compounds (nm)

MAIW ₁₁	O _d → W	O _b , O _c → W
VAIW ₁₁	192.8	255.2
CrAlW ₁₁	194.2	256.4
MnAlW ₁₁	194.0	259.7
FeAlW ₁₁	193.4	257.4
CoAlW ₁₁	193.0	258.4
NiAlW ₁₁	193.6	254.8
CuAlW ₁₁	193.2	257.9
ZnAlW ₁₁	193.6	256.4
CdAlW ₁₁	193.6	258.2

2.4 X 射线粉末衍射

图 2 为部分配合物的 XRD 衍射图。在 $0^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ 区间内收集数据,其特征衍射峰主要集中在 2θ 为 $7.5^\circ \sim 11.5^\circ$ 、 $16^\circ \sim 25^\circ$ 、 $28^\circ \sim 40^\circ$,表明该系列配合物具有相似的晶体结构,都保持 Keggin 结构所特有的基本骨架。

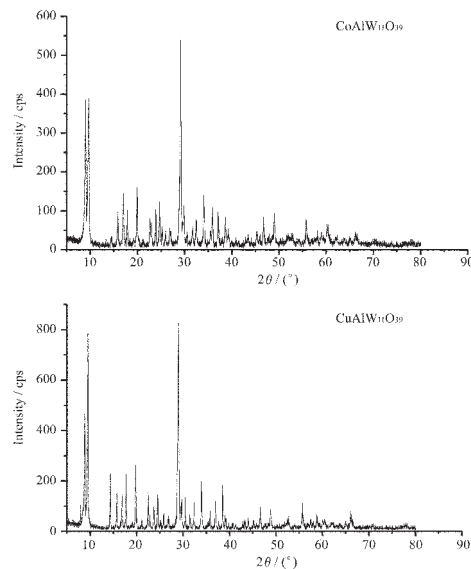
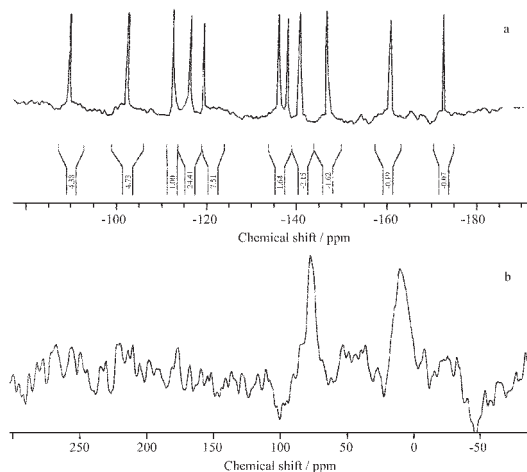


图 2 配合物的 XRD 分析

Fig.2 XRD patterns of the coordination compounds

2.6 ¹⁸³W、²⁷Al 的核磁共振谱

样品 CuNiW₁₁ 中 ²⁷Al 和 ¹⁸³W NMR 谱如图 3 所示。其中 ²⁷Al NMR 的测试以乙酰丙酮铝和 Al(NO₃)₃·9H₂O 的水溶液作为标样(化学位移 $\delta=77.71$ ppm),由图可见 ²⁷Al NMR 只有一个吸收峰,表明样品中铝原子所处的化学环境只有一个,即处于中心四面体

图 3 CuAlW₁₁ 的 ¹⁸³W(a)和 ²⁷Al(b)的 NMR 谱图Fig.3 (a) ¹⁸³W spectrum of CuAlW₁₁(b) ²⁷Al spectrum of CuAlW₁₁

AlO_4 环境中^[15], ^{183}W 的 NMR 谱共有 11 个吸收峰, 其化学位移分别为 $-89.55, -102.28, -112.71, -116.21, -119.92, -136.28, -137.96, -140.80, -146.83, -160.35, -172.27$ ppm, 说明该系列配合物为 β_2 型异构体^[16]。是由于在 Keggin 结构杂多阴离子 $\text{AlW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$ 中, 钨原子的配位环境相同, 其 ^{183}W NMR 谱呈现一个单峰; 当 $\text{AlW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$ 降解失去一个 W-O 基团时, 将生成 α 、 β_1 、 β_2 、 β_3 - $\text{AlW}_{11}\text{O}_{39}^{9-}$ 四种异构体, 若生成 α 、 β_1 、 β_3 - $\text{AlW}_{11}\text{O}_{39}^{9-}$ 时, 其对称性由 Td 降为 Cs, 11 个钨原子处于 6 种不同的环境中, 其 ^{183}W NMR 谱应为 6 个峰值^[9]。而生成 β_2 - $\text{AlW}_{11}\text{O}_{39}^{9-}$ 时为 C_1 对称性, 11 个

钨原子处于 11 种不同的环境中, 特征 ^{183}W NMR 应为 11 个吸收峰, 这与实验结果相符, 说明过渡金属离子是与 β_2 - $\text{AlW}_{11}\text{O}_{39}^{9-}$ 配体结合, 生成了 β_2 - $\text{AlMW}_{11}\text{O}_{39}^{(9-n)}$ -异构体, 证明合成了目标配合物。

2.7 氧化还原性

298 K 时, 将浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的样品, 溶解在 $\text{pH}=4.5$ 的 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ - Na_2SO_4 支持电解质溶液中, 以旋转 Pt 电极作指示电极, Pt 丝为对极, 饱和甘汞电极为参比电极, KNO_3 为盐桥, 以 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速测得了该系列配合物的循环伏安数据, 见表 4。

表 4 AlMW_{11} 的 CV 数据

Complex	$E_{\text{pc}}^{(1)}$	$E_{\text{pa}}^{(2)}$	$\Delta E_p^{(1)}$	$E_{\text{pc}}^{(1)}$	$E_{\text{pa}}^{(2)}$	$\Delta E_p^{(2)}$
$\text{K}_4\text{V}(\text{OH}_2)\text{AlW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	-90.15	191.87	282.02	590.15	822.12	291.97
$\text{K}_6\text{Cr}(\text{OH}_2)\text{AlW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$	-98.22	185.83	284.05	481.97	772.60	290.63
$\text{K}_7\text{Mn}(\text{OH}_2)\text{AlW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	-106.84	186.50	293.38	514.91	780.67	265.76
$\text{K}_6\text{Fe}(\text{OH}_2)\text{AlW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	-88.42	191.88	280.30	485.29	788.75	303.38
$\text{K}_7\text{Co}(\text{OH}_2)\text{AlW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	-90.26	179.42	257.36	490.58	775.60	285.02
$\text{K}_7\text{Ni}(\text{OH}_2)\text{AlW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	-98.22	158.07	256.29	506.78	805.44	298.66
$\text{K}_7\text{Cu}(\text{OH}_2)\text{AlW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	-16.27	117.06	133.87			
$\text{K}_7\text{Zn}(\text{OH}_2)\text{AlW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	-89.24	175.19	264.43	510.15	807.85	297.70
$\text{K}_7\text{Cd}(\text{OH}_2)\text{AlW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	-102.12	182.60	284.72	503.25	788.46	285.21

从表 4 可知, 该系列配合物除 CuAlW_{11} 为一步氧化还原过程外 ($\Delta E_p=133.87 \text{ mV}$), 其余配合物的氧化还原性质基本相似, 均表现为两步两电子的氧化还原过程, 阴极峰与阳极峰的电位差值范围 $\Delta E_p^{(1)}$ $256.29 \sim 293.38 \text{ mV}$, $\Delta E_p^{(2)}$ $265.76 \sim 303.38 \text{ mV}$, 与可逆过程的 ΔE_p 相差较大, 且 $i_{\text{pa}} \neq i_{\text{pc}}$, 说明此氧化还原过程为不可逆过程^[17]。结合 ^{183}W NMR 谱, 说明合成的配合物是 β_2 -异构体。此外, 即使加大扫描的区域也没有出现 M 离子的氧化还原过程 (Cu 除外), 表明这两对氧化还原过程均是由 W-O 骨架上的电子得失所致, 这里的 M 离子只是起到了传递电子的作用。

化合物 AlCuW_{11} 表现出了不同的氧化还原过程, 由表 4 和图 4 可知。该物质在 117.06 mV 处出现了一个极大的氧化峰, 而且是一步两电子的氧化还原过程, 显然, 这与 Cu^{2+} 有关, 用多次的循环扫描可以证实这一点^[18]。其原因可能是 Cu^{2+} 为 d^9 电子构形, 在强配位原子 O 的电场作用下产生很强的畸变, 所以这一配合物的氧化还原过程是发生在 Cu^{2+} 上, 导致 AlCuW_{11} 表现出了这样一种氧化还原过程。

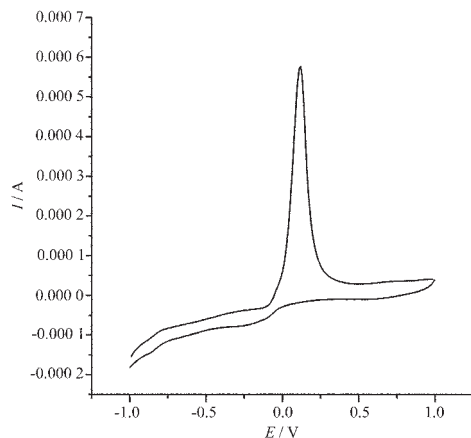


图 4 AlCuW_{11} 的 CV 曲线

Fig.4 Cyclic voltammetry curves of AlCuW_{11}

2.8 磁学性质

用古埃磁天平测量物质的磁化率进而求得永久磁矩和未成对电子数, 这对研究物质结构具有重要意义。在磁场强度为 $0 \sim 0.85 \text{ T}$, 励磁电流工作范围 $0 \sim 8 \text{ A}$, 测定了合成配合物的固有磁矩, 从而判断配键类型。

由表 5 可知,从 M 离子的构型来看,它们都是以六配位的形式成键,表明 M 离子已经进入了杂多阴离子的空位,得到了目标化合物;但这一系列配合物的 M^{n+} 虽然进入了 AlW_{11} 的缺位处,但配合物的磁性 与 M^{n+} 的简单化合物的磁性相似,都为顺磁性;但

由 μ_{eff} 可知,配合物的未成对电子数较简单 M^{n+} 离子的未成对电子数减少了一些,说明过渡金属离子与杂多阴离子发生了键合作用, M^{n+} 确实进入了配体的缺位。

表 5 $AlMW_{11}$ 的磁性质数据
Table 5 Natural magnetic data of $AlMW_{11}$

Complex	$\mu_{\text{eff}} / (\times 9.3 \times 10^{-24} / (\text{A} \cdot \text{m}^{-2}))$	$\chi_M / (\times 10^{-14} / (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}))$	Configuration
$VAlW_{11}$	0	0	sp^3d^2
$CrAlW_{11}$	1.664(1.732)	1.623	d^2sp^3
$MnAlW_{11}$	1.710(1.732)	1.631	d^2sp^3
$FeAlW_{11}$	1.696(1.732)	1.627	d^2sp^3
$CoAlW_{11}$	1.680(1.732)	1.628	d^2sp^3
$NiAlW_{11}$	1.716(1.732)	1.634	sp^3d^2
$CuAlW_{11}$	1.718(1.732)	1.621	sp^3d^2
$ZnAlW_{11}$	0	0	sp^3d^2
$CdAlW_{11}$	0	0	sp^3d^2

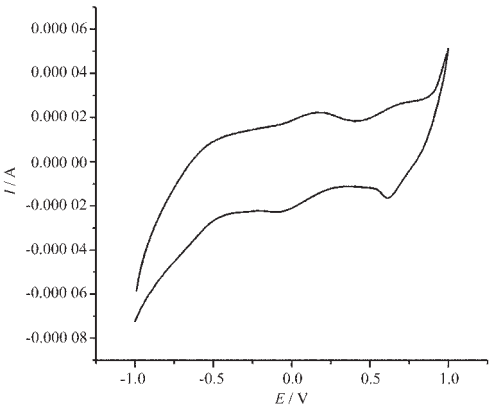


图 5 $AlMnW_{11}$ 的 CV 曲线
Fig.5 Cyclic voltammetry curves of $AlMnW_{11}$

$K_7[AlZn(OH_2)W_{11}O_{39}] \cdot 20H_2O$ 的 TG-DTA 曲线如图 6,从表 6 可以看出:该系列配合物热稳定性相似。图 6 表明,配合物从 32 $^{\circ}C$ 开始失重,为三步失重过程。第一步为 32~201 $^{\circ}C$,对应的 DTA 曲线上在 80.90 $^{\circ}C$ 有一尖锐的吸热峰,此时失重率为 7.21%,失去 15 个沸石水;第二步为 201~395 $^{\circ}C$,DTA 曲线在

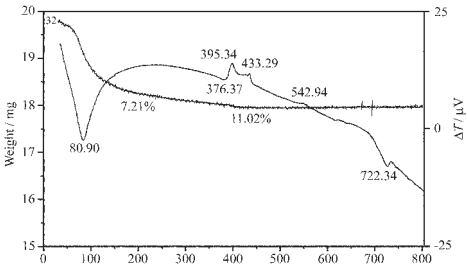


图 6 $K_7Zn(OH_2)AlW_{11}O_{39} \cdot 20H_2O$ 的 TG-DTA 曲线
Fig.6 Curve of TG-DTA of $K_7Zn(OH_2)AlW_{11}O_{39} \cdot 20H_2O$

2.9 热稳定性

该系列配合物的 DTA 分析数据列于表 6 中,

表 6 $AlMW_{11}$ DTA 数据
Table 6 DTA data of $AlMW_{11}$ ($^{\circ}C$)

$AlMW_{11}$	Endothermic peaks / $^{\circ}C$			Exothermic peaks / $^{\circ}C$	
$VAlW_{11}$	82.42	375.33	715.32	435.03	477.36
$CrAlW_{11}$	84.66	376.82	717.90	442.17	485.91
$MnAlW_{11}$	77.65	378.55	728.47	436.76	480.24
$FeAlW_{11}$	86.42	378.43	725.33	447.36	495.68
$CoAlW_{11}$	78.49	381.67	726.14	431.36	483.25
$NiAlW_{11}$	82.83	378.59	719.48	441.96	488.26
$CuAlW_{11}$	81.77	375.84	718.50	430.96	479.87
$ZnAlW_{11}$	80.90	376.37	722.34	395.34	433.29
$CdAlW_{11}$	85.63	383.12	715.76	399.23	427.65

376.37 °C左右有一个小的吸热峰,对应的 TG 曲线有一步失重,失去 5 个组成水;第三步为 395~414 °C,配合物失去 1 个结构水,对应的 DTA 曲线 395.34 °C上有一较强放热峰,说明随着结构水的失去,配合物发生了分解。随着温度的继续升高,TG 曲线无明显变化,走势平稳;DTA 曲线在 722.34 °C左右的吸热峰是样品熔融时的热效应所致^[19]。

3 结 论

本文成功合成了钨铝与过渡金属的系列杂多配合物,运用现代分析技术对其结构进行了表征,确认这一系列配合物为 β_2 -Keggin 结构,并且对这一系列化合物的电化学性质、磁性质和热稳定性进行研究,表明该系列配合物的氧化还原过程为不可逆,配合物的磁性均表现为顺磁性。

参考文献:

- [1] Fatima A R S, Couto Ana M V, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**,**281**:225~228
- [2] WANG En-Bo(王恩波), HU Chang-Wen(胡长文), XU Lin(许 林). *Aconcise Polyxometalate*(多酸化学导论). Beijing: Chemical Industry Press, **1997**.
- [3] WANG Li(王 力), WANG Xiu-Li(王秀丽), HOU Yu(侯煜), et al. *Guangpu Yu Guangpu Fenxi(Spectroscopy and Spectral Nalysis)*, **2004**,**24**(5):613~615
- [4] Pope M T. *Heteropoly and Isopoly Oxopometalates*. Berlin: Sprieger, **1983**.1~38
- [5] HU Chang-Wen(胡长文), HUANG Ru-Dan(黄如丹). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(4):337~344
- [6] Jeffrey T, Rhule, Craig, L Hill, et al. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**(1):327~357
- [7] ZHOU Bai-Bin(周百斌), WEI Yong-De(韦永德), LI Zhong-Hua(李中华). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**(8):761~763
- [8] Bi L H, Wang E B, Peng J, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**,**39**:671~679
- [9] ZHAO Da-Qing(赵大庆), GAO Xin-Feng(高新凤), WU Yi-Jie(吴亦洁), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1994**,**10**(2):155~159
- [10] ZHOU Bai-Bin(周百斌), WEI Yong-De(韦永德), WANG Yu-He(王玉和), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(3):291~294
- [11] CAO Jing-Jing(曹晶晶), ZHOU Bai-Bin(周百斌), MA Hui-Yuan(马慧媛), et al. *Fenzi Kexue Xuebao(J. Mol. Sci.)*, **2004**, **20**(2):41~47
- [12] Nomiya K, Miwa M. *Polyhedron.*, **1983**,**2**(9):955~957
- [13] Fedotov M A, Kazanskii L P. *Izv Akad Nauk SSSR Ser Khim.*, **1988**.200
- [14] Rocchiccioli D C, Thouvenot R J. *Chem. Res(s).*, **1977**,46
- [15] Chauveau F. *Bulletin de LA Societe Chimique de France*, **1986**,**(2)**:214~215
- [16] MA Rong-Hua(马荣华), MA Ling(马 玲), LIU Chun-Tao(刘春涛), et al. *Yingyong Huaxue(Chinese J. Applied Chemistry)*, **2004**,**21**(3):256~260
- [17] Sadadane M, Steckhan E. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**(1):219~237
- [18] LI Guo-Ping(李国平), ZHU Tuan(朱 团), YANG Chun-Guang(杨春光). *Guangpu Shiyanshi(Chinese. J. Spectroscopy Laborator.)*, **2001**,**18**(2):226~230
- [19] Lunk H I, Tsuvaev V R, Snitsy V I, et al. *SSSK*, **1979**,**247**(1):121~123