

文章编号 :10009-038X(2000)03-0265-05

含有机硫配体的三元钨杂多化合物的制备及表征^{*}

刘士荣,谢为民

(无锡轻工大学化学与材料工程学院,江苏无锡 214036)

摘 要 :研究了缺位取代的三元钨杂多化合物配位水被有机硫配体取代的杂多化合物的制备.用二步合成法首次制备了 2 种晶体 $[(C_4H_9)_4N]_4H_2SiW_{11}O_{39}CuS(CH_3)_2$ 和 $[(C_4H_9)_4N]_4H_2SiW_{11}O_{39}ZnS(CH_3)_2$. 通过电子光谱、拉曼和红外光谱、核磁共振谱、热分析等对其进行了表征.

关键词 :杂多阴离子 ;有机硫配体 ;表征

中图分类号 :O614.613 文献标识码 :A

Synthese and Characterization of Substituted Heteropolytungstates With Keggin Structure Containing Organic Sulphur ligand

LIU Shi-rong, XIE Wei-min

(School of Chemical and Material engineering, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

Abstract : In this paper, two compounds have been prepared in which coordination water ligand of heteropolytungstates containing two kinds of heter atoms was substituted by organic sulphur ligand. The molecular formulas are $[(C_4H_9)_4N]_4H_2SiW_{11}O_{39}CuS(CH_3)_2$ and $[(C_4H_9)_4N]_4H_2SiW_{11}O_{39}ZnS(CH_3)_2$ respectively. They have been characterized by UV and VS spectra, IR and Raman spectra, 1H -NMR spectra, TG-DTA analysis, and so on. These compounds possess Keggin structure. The substituted reaction of coordination water ligand is reversible.

Key words : heteropolyanion ; organic sulphur ligand ; characterization

20 世纪 70 年代以来, Baker 等学者^[1,2]分别报道制备了通式为 $[XW_{11}O_{39}M(H_2O)]^{n-}$ 的缺位取代的杂多化合物,其中 $X = Si^{4+}, P^{5+}, M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}$ 等. 研究发现, M 以 MO_6 八面体形式填充在杂多阴离子的空位位置上,具有典型的 Keggin 结构. 同时,由于 M 的极化力小于 W,而使端基氧的双键性明显减弱而被拉长. 这种端基氧在溶液中吸引氢质子,结果与 M 配位的第六配体成为水分子配体. 随后发现与 M 配位的水配体在一定条

件下可以被其它单齿配体取代^[3],如 NH_3 , 卤素离子,吡啶等. 1984 年, Pope 等^[4]通过相转移技术研究在有机溶剂中水分子配体被 SO_2 取代的可能性. 1994 年,王恩波等^[5]研究了杂多阴离子在非极性溶剂中与无机小分子 NO 的配位反应. 由于缺位取代的三元杂多化合物中金属离子发生配体取代的位置具有确定性,通过制备水分子配体被取代的杂多化合物,不仅可以丰富杂多化合物的类型,同时对于金属卟啉化学,杂多化合物催化机理研究也是有

* 收稿日期:1999-12-13,修订日期:2000-03-15.

作者简介:刘士荣(1961 年 5 月生),男,江苏无锡人,工学硕士,副教授.

意义的。

作者报道在有机溶剂中制备 $[(C_4H_9)_4N]_4H_2SiW_{11}O_{39}CuS(CH_3)_2$ 晶体和 $[(C_4H_9)_4N]_4H_2SiW_{11}O_{39}ZnS(CH_3)_2$ 晶体. 并对它们进行了表征. 同时对其它含有机硫配体参加取代反应的可能性进行了一些探索.

度计 : 水或乙腈为参比 , 波长范围 400~950 nm

日本日立 180-80 偏振塞曼原子吸收分光光度计 : 光谱纯物质作标准曲线.

瑞士 WPLOOSY 100 核磁共振波谱仪 : TMS 为内标 , CD_3CN 为溶剂.

日本 Rigaku D/max-rB 转靶 X-衍射仪 : Cu 靶.

1 实验部分

1.1 主要化学试剂

Na_2WO_4 , Na_2SiO_3 , KCl , $[(C_4H_9)_4N]Br$, Cu $(NO_3)_2$, $ZnSO_4$, HCl , 乙腈 , 乙醇等均为国产分析纯试剂 , $S(CH_3)_2$ 为进口分析纯试剂.

1.2 组成分析方法

钨、硅 : HCl-辛可宁重量法分析 ; 钾 : 四苯硼酸钠重量法 ; 铜、锌 : 比色法分析 , 同时用原子吸收光度法分析 , 两者偏差不超过 2.0% ; 碳、氢、氮 : 意大利 Carlo Erball06 型元素分析仪分析 ; 水份 : 恒重量法测定 , 同时参照热重分析数据.

1.3 仪器及测试条件

日本 Nicolet 20sx 型红外光谱仪 : KBr 压片 , 波数范围 400~4 000 cm^{-1} .

Ramalog1 403 型激光拉曼光谱仪 : 激光电源波长 514.5 nm , 功率 170 mW , 双单色仪狭缝宽度 300 μm , 毛细管装样 , 波数范围 400~1 100 cm^{-1} ;

国产 CRY-1 差热分析仪 , WRT-1 型微量热天平 : TG : 氮气氛 , 升温速度 10 $^{\circ}C/min$, Al 坩埚 , DTA : 空气氛 , $\alpha-Al_2O_3$ 参比 , Al_2O_3 坩埚 , 升温速度 10 $^{\circ}C/min$, 温度从室温至 600 $^{\circ}C$.

Shimadzu UV-365 型紫外可见自动记录分光光度计 : 水或乙醇为参比 , 波长范围 200~300 nm.

Shimadzu UV-300 型紫外可见自动记录分光光

1.4 杂多化合物的制备

1.4.1 $K_8SiW_{11}O_{39}$ 制备 参照文献 [6] 制备 , 在热水中重结晶二次 , 空气中干燥 , 保存 , 经 IR 谱证实与文献一致.

1.4.2 $K_6SiW_{11}O_{39}Cu(H_2O) \cdot 13H_2O$ 和 $K_6SiW_{11}O_{39}Zn(H_2O) \cdot 15H_2O$ 制备 将 $K_8SiW_{11}O_{39}$ 和 $Cu(NO_3)_2$ (或 $ZnSO_4$) 按物质的量之比为 1 : 1 混合 , 温热搅拌 , 在水浴中蒸发浓缩后放入冰箱冷却 , 直至有浅绿色 (或无色) 晶体析出 , 真空抽滤后在热水中重结晶二次 , 空气中干燥 , 保存.

1.4.3 $[(C_4H_9)_4N]_4H_2SiW_{11}O_{39}Cu(H_2O)$ 和 $[(C_4H_9)_4N]_4H_2SiW_{11}O_{39}ZnS(H_2O)$ 制备 将 $KSiWCu$ (或 $KSiWZn$) 溶解并加热至 50 $^{\circ}C$ 左右 , 缓慢滴加过量的 $[(C_4H_9)_4N]Br$ 浓溶液 , 剧烈搅拌 13~15 h , 其间不断补充 $[(C_4H_9)_4N]Br$ 浓溶液 . 待沉淀完全后 , 抽滤 , 沉淀用蒸馏水洗至滤液加 1 滴 $AgNO_3$ (0.10 mol/L) 后无浑浊 . 乙腈为溶剂重结晶 , 得到蓝 (或白色) 晶体 , 用乙醇 , 乙醚洗涤后干燥保存.

1.4.4 $[(C_4H_9)_4N]_4H_2SiW_{11}O_{39}ZnS(CH_3)_2$ 和 $[(C_4H_9)_4N]_4H_2ZnW_{11}O_{39}ZnS(CH_3)_2$ 制备 将 $Bu_4NHSiWCu$ (或 $Bu_4NHSiWZn$) 溶于乙腈中 , 升温至 40~50 $^{\circ}C$, 加入过量 $S(CH_3)_2$, 在回流下搅拌 4~5 h , 滤去少量沉淀 , 滤液在真空下浓缩至有绿色晶体 (或白色) 析出 , 晶体用乙醇 , 乙醚洗涤 , 空气中干燥保存.

表 1 化合物元素分析值
Tab.1 Elemental analysis data of compounds

化学式	C	H	N	W	Si	Cu	Zn
$[(C_4H_9)_4N]_4H_2SiW_{11}O_{39}Cu(H_2O)$	20.11 (20.71)	3.89 (3.94)	1.51 (1.51)	53.84 (54.28)	0.63 (0.75)	1.72 (1.70)	
$[(C_4H_9)_4N]_4H_2SiW_{11}O_{39}Zn(H_2O)$	20.02 (19.96)	3.70 (3.79)	1.52 (1.46)	53.82 (54.25)	0.62 (0.73)		1.75 (1.70)
$[(C_4H_9)_4N]_4H_2SiW_{11}O_{39}CuS(CH_3)_2$	20.39 (21.00)	3.91 (4.03)	1.49 (1.63)	52.27 (53.64)	0.64 (0.75)	1.70 (1.69)	
$[(C_4H_9)_4N]_4H_2SiW_{11}O_{39}ZnS(CH_3)_2$	20.06 (21.00)	3.90 (4.03)	1.58 (1.48)	52.82 (53.62)	0.66 (0.74)		1.72 (1.73)

注 : 括号内的数值为理论值

1.4.5 化合物组成分析 化合物组成分析见表 1 , 其中括号内数值为理论值 . 由于化合物中硫含量极

低 , 定量分析相当困难 , 所以用 Lassaigne 法定性检定 . 含硫杂多化合物定性检定结果为阳性 .

万方数据

1.4.6 制备讨论 作者曾试图采用相转移方法制备目标化合物,但结果不理想.经过探索采用了二步合成法,并且发现溶液浓度对制备影响很大.只有在浓溶液中,且快速挥发结晶,才能制备得到目标化合物.在稀溶液中,水分子配体被硫醚配体的取代是可逆的.实验还选择了噻吩等考察发生取代反应的可能性,结果表明噻吩不能取代配位水.这说明取代配位水有一定的位阻效应,某些体积稍大的含硫配体难以参与配位.

2 表征和讨论

2.1 电子光谱

杂多化合物的 UV-VS 光谱见图 1 图 2. 由

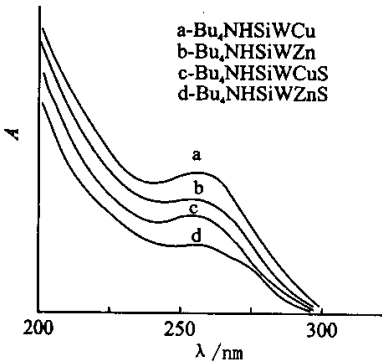


图 1 杂多化合物的 UV 谱

Fig.1 UV spectra of the compounds

图 1 可见,各种杂多化合物均在紫外区出现 Keggin 结构杂阴离子 $W \leftarrow O$ 电子转移吸收带($\epsilon = 10^4 \sim 10^5$, $\lambda_{max} = 252$ nm).在杂多化合物中,由于受到强

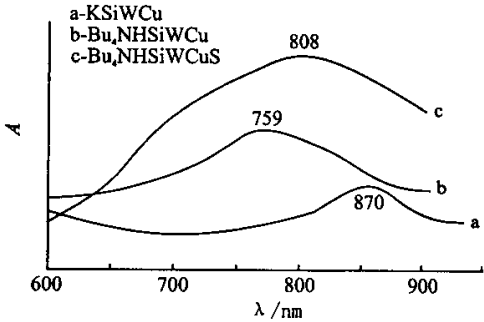


图 2 杂多化合物的 VS 谱

Fig.2 VS spectra of the compounds

的 Keggin 结构吸收带的掩盖而不呈现游离的 $(CH_3)_2S-Cl$ ($\epsilon = 140$, $\lambda_{max} = 229$ nm)特征吸收带.它表明硫醚取代水后,杂阴离子结构基本没有变化.

由图 2 可见, $Bu_4NHSiWCu$ 在乙腈溶剂中测得的 Cu^{2+} d-d 跃迁最大吸收在 759 nm,与 $KSiWCu$ 的最大吸收相比明显紫移,初步认为这是溶剂化的作用.但 $Bu_4NHSiWCuS$ 的 Cu^{2+} d-d 跃迁最大吸收在 808 nm 左右,发生了红移.这是因为 $(CH_3)_2S$ 是比 H_2O 更弱的配体, $(CH_3)_2S$ 取代 H_2O 以后,由于场强减弱,分裂能减小,吸收光谱移向长波长.这一结果提供了 $(CH_3)_2S$ 取代 H_2O 配体而参与成键的重要信息.

2.2 红外光谱及拉曼光谱

测定了杂多化合物及相关化合物的 IR 谱.它们的主要吸收峰及指认见表 2.

表 2 IR 光谱主要吸收峰

Tab.2 Absorbing peak data of Infra-red spectra of the compounds

$(CH_3)_2S$	$[Bu_4N]Br$	$K_4SiW_{12}O_{40}$	$Bu_4NHSiWCuS$	$Bu_4NHSiWZnS$
		3400(m $\nu-OH$)	3410	3410
		2960($s \nu_{as}-CH_3$)	2960	2960
		2860(m ν_s-CH_3)	2860	2870
		1620(m $\delta O-H$)	1620	1620
		1453($s \delta_{as}-CH_3$)	1480	1481
		1367(m δ_s-CH_3)	1380	1380
		1150~1020(m $\nu C-N$)	1150~1060	1150~1060
		1020(m), 984(s) ($\nu_{as} M-D_d$)	1000, 957	1000, 956
		930($s \nu Si-O_a$)	907	904
		885(m $\nu_s M-O_b-M$)	878	879
		792(m $\nu M-O_c-M$)	800	802
			737	735
700-600($w \nu C-S$)		535(m), 515(m) ($\delta O-Si-O$)	535, 477 弱	735, 475

IR 光谱表明,硫醚取代杂多化合物中的配位水后,杂阴离子的 Keggin 结构骨架保持基本不变,在

735 cm⁻¹和 737 cm⁻¹处分别出现的一弱峰,被指认为 ν_{C-S} ,同时测定了 Bu₄NHSiWCuS 的 Raman 光谱,图谱显示在 735 cm⁻¹附近出现一中等强度峰,可确认是 C—S 伸缩振动.它再次提供了 $\Sigma(CH_3)_2$ 取代 Cu²⁺ 上的 H₂O 配体而参与成键的信息.

2.3 核磁共振谱

测定了杂多化合物的¹H-NMR 谱,化学位移见表 3.为便于比较,同时列出了 Bu₄NBr 和 $\Sigma(CH_3)_2$ 的化学位移值.

由表 3 可见,含硫杂多化合物中阳离子的¹H-NMR 与游离的 Bu₄NBr 谱基本相似.它说明阳离子

处于杂多阴离子外界,依靠静电引力与杂多阴离子结合.同时,杂多化合物中 S—CH₃ 的化学位移有所增加.这是因为 S 与 Cu²⁺(或 Zn²⁺)配位后,S 的吸电子性增加,诱导效应增强,使 S—CH₃ 质子周围的电子云密度减小,化学位移移向低场.由于在杂多化合物中,两个—CH₃ 的化学环境相同,¹H-NMR 只出现一个单峰,¹H-NMR 谱在 δ 为 7.21、7.96 处出现两个单峰,被认为是酸式盐中 H⁺ 与 Keggin 结构骨架上的氧形成氢键后产生的化学位移,它表明制备得到的是酸式盐,并且两个氢质子的化学环境是不同的.

表 3 化合物的¹H-NMR 化学位移值
Tab.3 Chemical shift date in ¹H-NMR

化合物	¹ H
$[CH_3CH_2CH_2CH_2-N(CH_2CH_2CH_3)_3]Br$ a b b c	a 1.01 b 1.19~2.10 c 3.42
CH ₃ —S—CH ₃	2.06
Bu ₄ NHSiWCu	1.00 1.20~2.02 3.3 7.21 7.96
Bu ₄ NHSiWCuS	1.00 1.20~2.00 3.2 2.57 7.21 7.96
Bu ₄ NHSiWZnS	1.00 1.20~2.00 3.2 2.57 7.21 7.96

2.4 热失重-差热分析

杂多化合物的 TG-DTA 分析结果见图 3 和图 4.

是破坏 Keggin 结构的强放热反应. Bu₄NHSiWCu 在所测温度范围内,Keggin 结构尚未破坏.由此可见 $\Sigma(CH_3)_2$ 配位以后杂多化合物的热稳定性有所下降.由图 3 和图 4 还可知,Bu₄NHSiWZnS 的热稳定性比 Bu₄NHSiWCuS 略差.

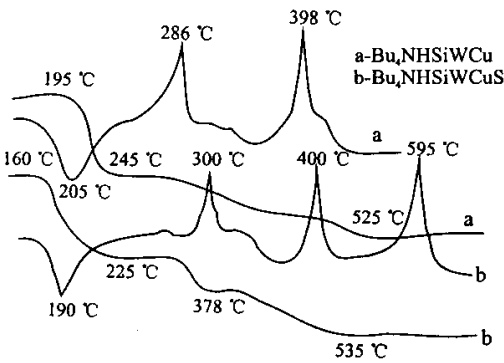


图 3 含 Cu 杂多化合物的 TG-DTA 谱
Fig.3 TG-DTA spectra of contained Cu compounds

以图 3 为例可见,Bu₄NHSiWCuS 的热分解过程一般分三步进行.第一步在 160~225 °C 之间,化合物失去部分有机阳离子,此阶段失重 11.9%,相应于 2 分子(Bu₄N)⁺,过程中伴随吸热效应.第二步,第三步在 225~535 °C 之间,化合物失去部分有机阳离子和配体,但这两步热分解过程不能完全分开,总失重 14.2%,相当于 2 分子(Bu₄N)⁺和 1 分子 $\Sigma(CH_3)_2$.过程伴随着有机基团的氧化燃烧反应,在 DTA 曲线上呈现较强的放热峰.杂多化合物在 600 °C 左右出现很强的放热峰,质量没有变化,认为

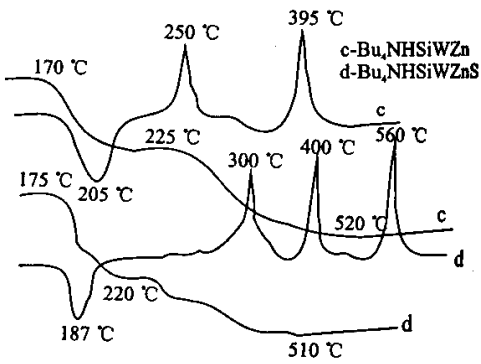


图 4 含 Zn 杂多化合物的 TG-DTA 谱
Fig.4 TG-DTA spectra of contained Zn compounds

此外,还测定了杂多化合物的 X-RAY 谱,实验结果表明,含硫配体取代后的杂多化合物晶形没有发生很大变化,结晶度良好.

3 结 论

制备了 $[(C_4H_9)_4N]_2H_2SiW_{11}O_{39}Cu\Sigma(CH_3)_2$ 和 (下转第 272 页)

(上接第 268 页)

$[(C_4H_9)_4N]_4H_2SiW_{11}O_{39}Zn(CH_3)_2$ 晶体并进行了表征. 结果表明: 它们基本保持了杂阴离子的 Keggin 结构, 热稳定性较高, 形成的铜硫键和锌硫键具有一定的共价性. 在制备条件下得到的是大阳离子

的酸式盐, 其质子容易在溶液中和 Keggin 结构骨架上的氧形成弱氢键. 在稀溶液中, 水分子配体被硫醚配体的取代是可逆的.

参考文献

- [1] BAKER C W, POPE M T. A new General Structural Category of Hetero Polyelectrolytes: Unusual Magnetic and Thermal Contraction Phenomena [J]. **J Am Chem Soc**, 1966, 88(10): 2329~2334
- [2] ZONNEVILDE F, TOURNEAU C W. Preparation and Characterization of Iron(II)- and Rhodium(III)-containing Heteropolytungstates: Identification of Novel Oxo-Bridged Iron(III) Dimers [J]. **Inorg Chem**, 1982, 21: 2751~2756
- [3] BAKER C W, FIGGIS J S. A new Fundamental Type of Inorganic Complex: Hybrid between Heteropoly and Conventional Coordination Complex: Possibilities for Geometrical Isomerisms in 11-, 12-, 17-, and 18-Heteropoly Derivatives [J]. **J Am Chem Soc**, 1970, 92(12): 3794~3800.
- [4] KATSOULIS D E, POPE M T. New Chemistry for Heteropolyanions in Anhydrous Nonpolar Solvents: Coordinative Unsaturation of Surface Atoms, polyanion Oxygen Carriers [J]. **J Am Chem Soc**, 1984, 106: 2737~2740
- [5] 王恩波, 刘霞, 王作屏等. 杂多阴离子相转移化学 [IV] [J]. 高等学校化学学报, 1991, 12(9): 1285~1287
- [6] POPE M T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates [M]. New York: Springer-Verlag, 1983.

(责任编辑 朱 明)