

α -和 β - $K_6H[GeW_9V_3O_{40}]\cdot xH_2O$ 的合成及其 ^{51}V 和 ^{183}W 核磁共振研究

刘景福* 赵本良

荣超英 Pope, M. T.

(东北师范大学化学系, 长春, 130024)

(美国乔治城大学化学系, 华盛顿, 20057)

本文报道了 α -和 β - $K_6H[GeW_9V_3O_{40}]\cdot xH_2O$ 的合成及其 ^{51}V 和 ^{183}W NMR研究。 ^{51}V NMR谱只有一个单峰, ^{183}W NMR谱中有两个峰, 相对强度为2:1, 其 $^2J_{W-O-W}$ 耦合常数分别为19.35和16.73 Hz, 表明其阴离子分别为A型 α -和 β -Keggin结构, 即三个 VO_6 八面体是角顶共用。

关键词: 九钨三钒钨酸盐, 三取代Keggin杂多阴离子, ^{183}W NMR, ^{51}V NMR.

杂多酸(盐)可作为酸型、氧化型或双功能型催化剂应用于许多有机合成反应^[1]。作为催化剂应用较多的是Keggin和Dawson型杂多阴离子。近年来, 其取代型阴离子的催化性能日益受到重视, 但研究较多的是单取代的Keggin和Dawson阴离子^[2,3]。我们致力于三取代Keggin阴离子的合成及其催化性能的研究, 曾报道了一些三取代12-钨硅酸盐的合成及其性质^[4,5]。本文报道了 α -和 β -九钨三钒钨酸盐的合成及其 ^{51}V 和 ^{183}W 核磁共振研究结果。

实 验

试剂与仪器

α - $Na_{10}GeW_9O_{34}\cdot 18H_2O$ 和 β - $Na_9HGeW_9O_{34}\cdot 23H_2O$ 按文献[6]合成, 其极谱半波电位符合文献值。所用其它试剂均为分析纯试剂。

^{183}W 和 ^{51}V NMR用Bruker WP 300核磁共振仪记录, 红外光谱和电化测量分别用Alpha Centauri红外光谱仪和Mckee电化分析仪测量。

化合物的制备

β - $K_6H[GeW_9V_3O_{40}]\cdot 9H_2O$ 将 $NaVO_3$ (1.3g, 10.7 mmol)溶于180 mL热水, 待冷却至室温时加入3.5 mL $6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{HCl}$, 使溶液pH达1.5左右。在剧烈搅拌下, 分批加入 β - $Na_9HGeW_9O_{34}\cdot 23H_2O$ (10.0g, 3.6 mmol)溶液的颜色由浅黄逐渐变为酒红色。加完 β - $Na_9HGeW_9O_{34}$ 再搅拌15 min后, 加入固体KCl(12g), 溶液仍为酒红色透明。加入甲醇, 使溶液体积达到近400 mL, 产生酒红色沉淀。过滤后, 将沉淀在热的20 mL水和10 mL甲醇的混合液中(pH约1.5)重结晶一次, 产量为7g。 $GeH_{19}K_6O_{49}V_3W_9$ (计算值: K, 8.04; W, 56.72; V, 5.24; H_2O , 5.55。实测值: K, 7.61; W, 55.98; V, 5.89; H_2O , 5.10)。 $\nu_{\max}(\text{KBr})$: $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{Od})$ 960s, $\nu_{\text{as}}(\text{Ge}-\text{Oa})$ 822s, $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{Ob}-\text{W})$ 889s, $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{Oc}-\text{W})$ 766 vs, 649 w cm^{-1} 。 δ_{av} : -563.5 ppm; δ_{avW} : -97.3, -100.9 ppm, 相对强度 2:1, $^2J_{W-O-W}$ =16.7 Hz。

α - $K_6H[GeW_9V_3O_{40}]\cdot 10H_2O$ 将 $NaVO_3$ (1.3g, 10.7 mmol)溶于180 mL热水, 待冷却至室温后加入3.5 mL $6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{HCl}$, 使溶液pH达1.5。在剧烈搅拌下分批加入 α - $Na_{10}Ge$ ·

W_9O_{34} (10.0g, 3.6 mmol) 后, 再搅拌 15 min, 加入 12g 固体 KCl, 溶液仍为红色透明. 加入甲醇使溶液体积达近 400 mL, 产生沉淀. 过滤后再在热的 20 mL 水和 10 mL 甲醇混合液 (pH ~ 1.5) 中重结晶, 产量为 6.7 g. $GeH_{21}K_6O_{50}V_8W_9$ (计算值: K, 7.99; W, 56.37; V, 5.20; H_2O , 6.13. 实测值: K, 7.59; W, 56.24; V, 5.63; H_2O , 6.21), $\nu_{max}(KBr)$: $\nu_{as}(W-Od)$ 957 s, $\nu_{as}(Ge-Oa)$ 824 s, $\nu_{as}(W-Ob-W)$ 880 s, $\nu_{as}(W-Oc-W)$ 764 rs, 640 w cm^{-1} . δ_{as} : -565.7 ppm , δ_{asw} : -74.2 , -112.8 ppm . 相对强度为 2:1, $^2J_{W-O-W}$ 为 19.4 Hz.

元素分析数据是由美国 E+R 微量分析实验室完成的.

结果和讨论

阴离子的结构 α -和 β - $K_6H[GeW_9V_8O_{40}]$ (简记为 α -和 β - GeW_9V_8) 的红外光谱都呈现出 Keggin 杂多阴离子所具有的 $\nu_{as}(W-Od)$, $\nu_{as}(Ge-Oa)$, $\nu_{as}(W-Ob-W)$ 和 $\nu_{as}(W-Oc-W)$ 四种基本特征振动峰, 表明合成化合物的阴离子也具有 Keggin 结构. 与 α -和 β - $K_4[GeW_{12}O_{40}]$ 的 IR 谱^[7] 相比, V 的取代使 $W-Oc-W$ 振动峰裂分为两个峰, 这与其它三取代 Keggin 杂多阴离子的 IR 谱是一致的^[4].

α -和 β - GeW_9V_8 的 ^{51}V NMR 谱中都只有一个单峰, 表明在合成化合物的阴离子中 V 原子的配位环境都是相同的, 这与 A 型 Keggin 杂多阴离子的结构是一致的. 其化学位移值与 A- SiW_9V_8 的化学位移值 -566 ppm ^[8] 十分相近.

(A)

(B)

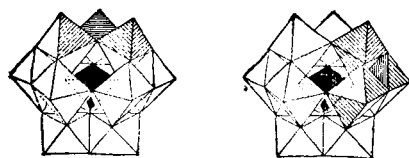


图1 (A) α - β - $[GeW_9V_8O_{40}]^{7-}$ 和 (B) β - β - $[GeW_9V_8O_{40}]^{7-}$ 的多面体表示
带阴影的八面体表示钒原子

α -和 β - GeW_9V_8 的 ^{183}W NMR 谱都是由两个峰组成的, 其相对强度为 2:1, 表明在合成化合物的阴离子中有两种配位环境的 W 原子, 处于不同配位环境的 W 原子数之比为 2:1. α -和 β - $GeW_9V_8O_{34}^{10-}$ 都是三空位的杂多阴离子^[9]. 在 α -和 β - GeW_9V_8 中, 若 V 原子占据 GeW_9 中三个空位位置时, 其阴离子结构有两种可能性, 一为 A 型结构, 即三个 VO_6 八面体采取角顶共用; 另一种为三个 VO_6 八面体采取边共用的 B 型结构^[9]. 只有当 SiW_9V_8 为 A 型结构时, 才能 6 个 W 原子在带上, 3 个 W 原子在帽上 (见图 1), 有两种配位环境的 W 原子. 所以, 根据 α -和 β - GeW_9V_8 的

^{183}W 和 ^{51}V 核磁共振谱可得出结论, 合成化合物的阴离子具有 A 型 Keggin 阴离子的结构, 即三个 VO_6 八面体是角顶共用的.

利用 ^{183}W NMR 谱中的 $^2J_{W-O-W}$ 耦合常数也可区分 A 或 B 型结构. 若为 A 型结构时, 其 $^2J_{W-O-W}$ 较大, 一般为 13~30 Hz, 若为 B 型结构时, 其 $^2J_{W-O-W}$ 较小, 一般为 5~12 Hz^[10]. α -和 β - GeW_9V_8 的 $^2J_{W-O-W}$ 分别为 19.4 和 16.7 Hz, 也表明其阴离子均为 A 型结构, 即分别为 A α 和 A β Keggin 结构.

氧化还原性质 用循环伏安方法研究了合成化合物的氧化还原性质. 图 2 是 β - GeW_9V_8 在 pH 3 时的 CV 图, 从中可见, 阴离子的还原包括 V 原子和 W 原子两个还原过程. 由于 Keggin 结构杂多阴离子中 W 的还原过程已有不少报道^[9], 这里只讨论 V 的还原过程. 表 1 给出 α -和 β - GeW_9V_8 在不同 pH 下 V 的还原峰电位 (相对于 SCE), 图 3 是每个还原峰电位随 pH 变化的曲线图. 循环伏安图形在实验的 pH 基本不变, 表明阴离子在此 pH 范围是稳定的.

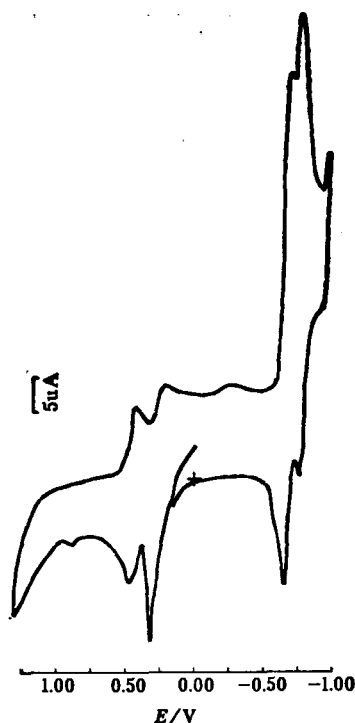


图2 $\alpha\text{-GeW}_9\text{V}_3$ 的循环伏安图
 $\text{pH}=3.0$, $c \sim 5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 扫速 $2.0 \text{ V} \cdot \text{min}^{-1}$

$\alpha\text{-}$ 和 $\beta\text{-GeW}_9\text{V}_3$ 的 CV 图中都有三个 V 原子的还原峰, 由控制电位还原实验确定, 它们对应于三个 V 原子的 $\text{V(V)} \rightarrow \text{V(IV)}$ 还原过程. 将 0.3019 g ($10.4 \mu\text{mol}$) $\beta\text{-GeW}_9\text{V}_3$ 溶于 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 ($\text{pH}=3$) 以 Hg 为阴极, Pt 网为阳极, 甘汞电极为参比电极, 在 N_2 气氛下分别在 -0.05 和 -0.28 V 进行控制电位还原. 还原终了时的电子数(直接读数)分别为 105 和 $203 \mu\text{eq}$, 证明 V 原子还原过程中第一和第二个还原峰均为单电子还原过程, 理论值与实测值之比 ($\mu\text{mol}/\mu\text{eq}$) 分别为 1.01 和 0.98 .

表1 $\alpha\text{-}$ 和 $\beta\text{-GeW}_9\text{V}_3$ 在不同 pH 下循环伏安还原峰电位数据 (V)

pH	$\alpha\text{-GeW}_9\text{V}_3$			$\beta\text{-GeW}_9\text{V}_3$		
	$\text{V(V)} - \text{V(IV)}$			$\text{V(V)} - \text{V(IV)}$		
3.0	0.38	0.20	-0.28	0.38	0.20	-0.27
4.0	0.33	0.10	-0.43	0.33	0.07	-0.43
4.7	0.30	0.07	-0.45	0.30	0.05	-0.48
6.0	0.25	0.00	-0.49	0.28	0.00	-0.49
6.9	0.20	-0.02	-0.50	0.23	-0.02	-0.48

$c \sim 5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 扫速 2.0 V/min .

从表1和图3可见, 每个还原峰电位都随 pH 升高移向负值, 表明还原过程伴随着质子化作用; 第一和第二个还原峰电位与 pH 呈直线关系, 其斜率为 -0.060 V/pH , 表明在还原过程中每一个电子加合一个质子, 而且这两个还原过程是可逆的, 第三个还原峰电位对 pH 的斜率偏离理论值 -0.059 V/pH 较远, 为不可逆过程.

用控制电位还原方法可将 $\alpha\text{-}$ 和 $\beta\text{-GeW}_9\text{V}_3$ 的单电子和双电子还原产物离析出来, 其合

成方法及还原产物的性质将另文报道。

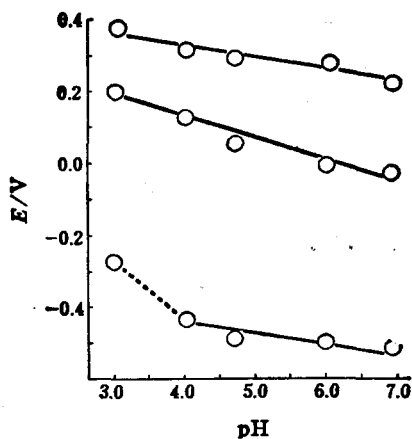


图 3 (a) α - GeW_9V_3 的还原峰电位与 pH 关系

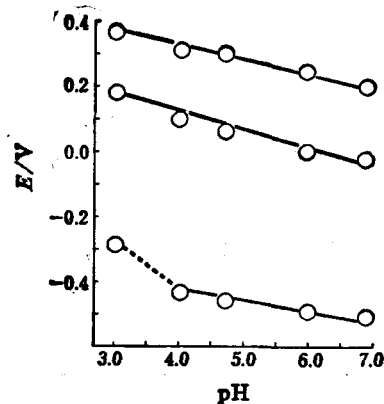


图 3 (b) β - GeW_9V_3 的还原峰电位与 pH 关系

参 考 文 献

- [1] Pope, M. T.; Muller, A., *Angew. Chem., Int. Engl.*, **1991**, *30*, 34.
- [2] Hill, C. L.; Brown, Jr. R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 536.
- [3] Neumann, R.; Abu-Gnim, C., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1324.
- [4] Liu, J.-F.; Pope, M. T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 1901.
- [5] Qu, L.-Y.; Zhang, B.-J.; Peng, J.; Liu, J.-F., *Transition Met. Chem.*, **1988**, *13*, 183.
- [6] Herve, G.; Teze, A., *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 2115.
- [7] Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Fournier, M.; Fanck, R.; Thouvenot, R., *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 207.
- [8] Harmalkar, S. P.; Leparulo, M. A.; Pope, M. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 4386.
- [9] Pope, M. T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, New York, **1983**.
- [10] Finke, R. G.; Rapko, B.; Saxton, R. J.; Domaille, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 3947.

Synthesis and ^{51}V and ^{183}W NMR Study of α - and β - $\text{K}_6\text{H}[\text{GeW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Liu, Jing-Fu* Zhao, Ben-Liang

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

Rong, Chao-Ying Pope, M. T.

(Department of Chemistry, Georgetown University, Washington DC, 20057, U. S. A.)

Abstract

The trivanadium-substituted polyoxoanions A- α and A- β - $\text{K}_6\text{H}[\text{GeW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ have been synthesized from their lacunary precursors α - and β - $\text{GeW}_9\text{O}_{34}^{10-}$, and characterized by elemental analysis, IR, cyclic voltammogram and ^{51}V and ^{183}W NMR. ^{183}W NMR spectra of the title anions consist of two lines (intensity ratio 2:1) as expected for the O_{36} structures of the trisubstituted A α - and A β -Keggin anions. The $^2J_{\text{W-O-W}}$ couplings of title anions exhibits sharper lines (19.35 and 16.73 Hz respectively), confirming the A-type $[\text{GeW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]^{7-}$ structure, that is the new complexes contain the substituted vanadium in adjacent corner-shared octahedra of α - and β -Keggin structures respectively.