

研究简报

0641.4 含 Dawson 结构杂多钨磷(砷)酸电荷转移
配合物的合成、结构与性质

Dawson结构

柳士忠* 王 峥 库宗军 张卫华

(湖北大学化学与材料科学学院, 武汉 430062)

关键词: 杂多酸 十八-钨二磷(砷)酸 电荷转移配合物
分类号: O614.61

钨 磷 砷

近年来,有机-多金属氧酸盐电荷转移配合物由于有特殊的光、电、磁性质在催化、功能材料及药物化学等领域受到研究者的广泛关注^[1]。自从1988年法国的 L. Ouahab^[2]首次报道(TTF)₆PW₁₂O₄₀(Et₄N)₂的合成以来,已见报道的多金属氧酸盐仅限于 Anderson-Evanse、Lindquist 和 Keggin 结构的多阴离子,对它们功能性质的系统研究也未见文献报道。为了研究阴离子的大小和形状对标题化合物功能性质的影响,作者在以前工作的基础上^[3,4],首次以 Dawson 结构杂多钨磷(砷)酸为电子受体,六种含有共轭 π 键的液态有机化合物为电子给体,合成了八种新型标题化合物,并报道了它们的结构和性质研究的结果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

MOD1106 型 C、H、N 元素分析仪。澳大利亚立柏-8410 型电感耦合等离子体发射光谱仪。美国 PE 公司 TGA7 型热重分析仪。Nicolet 170 型 FTIR 光谱仪, KBr 压片。江苏电分析仪器厂 XJP-821(B) 型新极谱仪。JM-01 型悬汞电极为工作电极, Pt 丝为对极, Ag-AgCl 电极为参比电极。固体电导率的测定在自行设计的电路中进行,用上海长春仪表厂 WYZ50V-6A 型晶体管稳压电源,上海新华仪表厂 C19V 型电压表。上海仪表厂 AC15-1 型直流复射式检流计。JES-FE-3AX ESR 分光计。Siemens P4 X-射线四圆衍射仪。

H₆P₂W₁₈O₆₂ · nH₂O 和 H₆As₂W₁₈O₆₂ · nH₂O 的合成参照文献^[3]的方法进行,所用试剂均为分析纯。

1.2 电荷转移配合物的合成

以 8-羟基喹啉(Oxin), 吡啶(Py), 甲苯(Tol), 苯胺(A), N,N-二甲基苯胺(DMA), N,N-二乙基苯胺(DEA), H₆P₂W₁₈O₆₂ · nH₂O 和 H₆As₂W₁₈O₆₂ · nH₂O 为原料合成标题配合物。以

收稿日期: 1998-08-20, 收修改稿日期: 1999-02-06。

国家自然科学基金(No. 2967011)和湖北省自然科学基金(No. 965035)资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 柳士忠, 男, 58 岁, 教授, 研究方向: 多酸化学。

(OxinH)₆P₂W₁₈O₆₂ · 20H₂O 的合成为例, 取 8-羟基喹啉 2.4 mmol 溶于 30 mL 乙醇中, 搅拌下缓慢滴加到含 0.4 mmol H₆P₂W₁₈O₆₂ · nH₂O 的 30 mL 乙醇中, 搅拌 15 min, 过滤沉淀, 在 1:4 的 DMF-H₂O 的混合溶剂中重结晶得到黄色晶体。其余七种配合物的合成方法与上述类似。其中 (PyH)₄P₂W₁₈O₆₂ · 2DMF · 4H₂O 为白色晶体, (ToIH)₄H₂W₁₈O₆₂ · 8DMF 为黄色晶体, (AH)₆P₂W₁₈O₆₂ · 2A · 2H₂O 为绿色晶体, (DMAH)₆P₂W₁₈O₆₂ · DMA · DMF · 2H₂O 为灰色晶体, (DEAH)₆P₂W₁₈O₆₂ · 2DMF · H₂O 为白色晶体, (PyH)₄As₂W₁₈O₆₂ · 2DMF · 2H₂O 为浅黄色晶体, (DMAH)₆As₂W₁₈O₆₂ · DMF · H₂O 为黄绿色晶体。合成配合物均有光敏性, 重结晶和干燥都需避光。

1.3 组成和晶体结构

标题配合物钨、磷、砷的分析用 ICP 法, C、H、N 的分析用 C、H、N 元素分析法, 水用 TG 分析法, 其结果见表 1。

表 1 标题配合物的元素分析数据
Table 1 Elementary Analytical Data of the Title Complexes (Calcd., %)

complexes	C	H	N	P	As	W
(OxinH) ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂ · 20H ₂ O(1)	11.66 (11.50)	1.74 (1.56)	1.59 (1.49)	1.23 (1.10)	—	58.91 (58.79)
(PyH) ₄ P ₂ W ₁₈ O ₆₂ · 2DMF · 4H ₂ O(2)	8.71 (8.54)	1.29 (1.15)	2.36 (2.22)	1.41 (1.23)	—	65.38 (65.50)
(ToIH) ₄ H ₂ P ₂ W ₁₈ O ₆₂ · 8DMF(3)	11.72 (11.73)	1.66 (1.65)	2.13 (2.11)	1.21 (1.17)	—	62.41 (62.28)
(AH) ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂ · 2A · 2H ₂ O(4)	11.36 (11.18)	1.46 (1.28)	2.28 (2.17)	1.31 (1.20)	—	64.40 (64.29)
(DMAH) ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂ · DMA · DMF · 2H ₂ O(5)	13.47 (13.29)	1.98 (1.76)	2.31 (2.10)	1.38 (1.16)	—	62.37 (62.16)
(DEAH) ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂ · 2DMF · H ₂ O(6)	14.67 (14.59)	2.28 (2.06)	2.27 (2.06)	1.25 (1.14)	—	61.97 (60.99)
(PyH) ₄ As ₂ W ₁₈ O ₆₂ · 2DMF · 2H ₂ O(7)	8.65 (8.44)	1.26 (1.05)	2.37 (2.19)	—	3.16 (2.93)	64.82 (64.69)
(DMAH) ₆ As ₂ W ₁₈ O ₆₂ · DMF · H ₂ O(8)	11.80 (11.61)	1.61 (1.42)	1.98 (1.86)	—	2.96 (2.84)	62.95 (62.81)

X-射线四圆衍射晶体结构分析(OxinH)₆P₂W₁₈O₆₂ · 20H₂O 得到以下晶体参数: 三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, $a=1.4659(5)$, $b=2.0459(8)$, $c=2.1153(4)$ nm, $\alpha=90.01(3)$, $\beta=83.95(2)$, $\gamma=89.05(3)^\circ$, $V=6.3393(35)$ nm³。

2 结果和讨论

2.1 溶解性

八种配合物在室温均难溶于水、乙醇、乙醚、丙酮、甲苯、二氯乙烷、氯仿、石油醚、吡啶、四氢呋喃、1,4-二氧六环和乙腈等有机溶剂, 但易溶于 N,N-二甲基甲酰胺。

作者选择 DMF-H₂O 混合溶剂溶解八种配合物。确定混合溶剂体系比的方法为: 称取 0.1 g 试样, 加入一小试管中, 用酸式滴定管缓慢加入 DMF 至试样完全溶解, 然后滴加水至浑浊, 再

加 1 滴 DMF, 算出所耗 DMF 和 H₂O 的体积, 即为溶解试样的混合溶剂比。如 (OxinH)₆P₂W₁₈O₆₂ · 20H₂O、(AH)₆P₂W₁₈O₆₂ · 2A · 2H₂O、(DMAH)₆P₂W₁₈O₆₂ · DMA · DMF · 2H₂O、(PyH)₆As₂W₁₈O₆₂ · 2DMF · 2H₂O 溶于 1 : 4 的 DMF-H₂O、(DMAH)₆As₂W₁₈O₆₂ · DMF · H₂O 溶于 1 : 2 的 DMF-H₂O; (TolH)₄H₂P₂W₁₈O₆₂ · 8DMF 溶于 1 : 5 的 DMF-H₂O 中。

2.2 红外光谱

在室温下, 测定了八种配合物的 IR 光谱, 主要谱带的鉴别见表 2。

表 2 化合物的红外光谱数据

Table 2 IR Data of the Compounds

complexes	$\nu_{\text{X-Oa}}$	$\nu_{\text{W=Od}}$	$\nu_{\text{W-Ob-W}}$	$\nu_{\text{W-Oc-W}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C'-N}}$
H ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂	1091.3	962.1	913.2	778.5			
(OxinH) ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂ · 20H ₂ O	1019.4	958.0	912.2	790.7			
(PyH) ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂ · 2DMF · 4H ₂ O	1089.9	959.1	913.0	778.8, 742.7			
(TolH) ₄ H ₂ P ₂ W ₁₈ O ₆₂ · 8DMF	1089.6	958.7	913.5	786.6			
(AH) ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂ · 2A · 2H ₂ O	1089.8	956.4	906.3	784.3			
(DMAH) ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂ · DMA · DMF · 2H ₂ O	1089.9	958.7	907.4	786.6			
(DEAH) ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂ · 2DMF · H ₂ O	1090.5	959.5	908.6	794.1	1600.4	1492.0	1386.3 1299.9
						1471.8	
(PyH) ₆ As ₂ W ₁₈ O ₆₂ · 2DMF · 2H ₂ O	868.5, 830.0	968.3	890.1	793.0			
(DMAH) ₆ As ₂ W ₁₈ O ₆₂ · DMF · H ₂ O	867.3, 892.0	966.2	889.4	798.2			
			865.3				
H ₆ As ₂ W ₁₈ O ₆₂	865.3, 827.1	970.1		767.3			
			827.1				
					1610.2		
DEA					1520.1	1350.0	1270.4
					1470.3		

在 700~1100 cm⁻¹ 范围内, 标题配合物中的杂多阴离子有四种特征振动峰, 且峰位相近, 说明它们仍保持有 Dawson 结构。杂多阴离子被还原后, 因结构发生畸变, 使 $\nu_{\text{X-Oa}}$ (X=P、As), $\nu_{\text{W=Od}}$, $\nu_{\text{W-Ob-W}}$ 发生了红移, $\nu_{\text{W-Oc-W}}$ 振动峰发生了蓝移, 分别对应 X-Oa 键、W=Od 键和 W-Ob-W 键强度减弱, W-Oc-W 键强度增强。游离的 N,N-二乙基苯胺在 1610.2、1520.1 和 1470.3 cm⁻¹ 处出现 C=C 键的特征振动吸收峰, 在电荷转移配合物中 C=C 键的振动频率红移至 1600.4、1492.0 和 1471.8 cm⁻¹, 表明它的键强度减小, 但 C-N 键和 C-N' 键振动频率由 1350.0 和 1270.4 cm⁻¹ 蓝移至 1386.3 和 1299.9 cm⁻¹, 则对应键强度增大。由此表明有机给体与杂多酸受体之间发生了相互作用, 形成了电荷转移配合物。

2.3 还原电子数的测定

将淡黄色标题化合物(1)粉末用 450W 高压汞灯照射 2 h, 样品变蓝。在 pH=1~2 范围内用 KMnO₄ 溶液滴定法^[4]测得 W(V) 与标题化合物的物质的量之比为 1.05W(V)/[P₂W₁₈O₆₂]⁹⁻, 因此可以确定标题化合物为单电子杂多蓝。

2.4 ESR 谱

图 1 为标题化合物在不同温度下的 ESR 谱。由室温 ESR 谱求得 g=1.913, 为 Mo⁵⁺ 的顺磁信号, 这是由于在 H₆P₂W₁₈O₆₂ 中含有少量的 Mo⁶⁺ (约 0.005%), 在还原条件下, 它们具有选择电子俘获的特性^[4], 在室温时, 没有观察到 W⁵⁺ 的顺磁信号, 但在 77K ESR 谱中有 W⁵⁺ 的顺磁

信号。与室温相比,在 77K 出现了 Mo^{5+} 的精细结构,求得 Mo^{5+} 的 $g_{\parallel} = 1.910$, $g_{\perp} = 1.929$, W^{5+} 的 $g_{\perp} = 1.868$, $g_{\parallel} = 1.830$, $g = 1.844$, 表明杂多阴离子形成混合价单电子杂多蓝,未偶电子位于 B 型(赤道位置) WO_6 金属原子上^[7]。

2.5 电化学性质

以悬汞电极为工作电极,铂丝为对极, $Ag - AgCl$ 为参比电极在 298K、 $pH = 4.7$ 的 $HAc - NaAc$ 缓冲溶液中测得标题配合物的极谱和伏安数据见表 3。

由表可见,在水溶液中标题配合物与母体杂多酸有类似的还原方式,均显示出三步单电子或三步 1、2、1 电子的还原过程。

测定了 $(OxinH)_6P_2W_{18}O_{62}$ 在 $DMF + 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ TBAP(高氯酸四丁基铵)介质中的循环伏安曲线,获各步还原峰电位差大于 50 mV,且峰电位差随扫速增加而增大,峰电流与扫速的 1/2 次方成正比,说明各步反应为扩散

控制的单电子准可逆反应,各步电子转移反应可表示为:

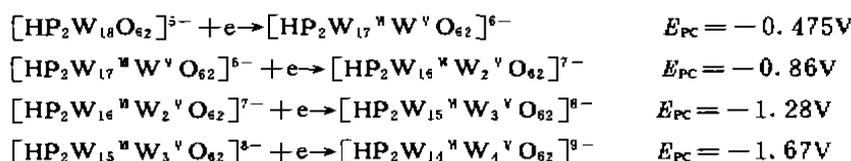


表 3 配合物的电化学参数

Table 3 Electro. Chemistry Parameter of the Title Complexes

complex	E_{pa}/V	E_{pc}/V	$\Delta E_p/mV$	$n = \frac{59}{\Delta E_p}$	$E_{1/2}/V$
$H_6P_2W_{18}O_{62}$	-0.302	-0.361	59	1	-0.340
	-0.440	-0.485	45	2	-0.465
	-0.660	-0.780	120	1	-0.741
$H_4P_2W_{18}O_{62} \cdot 6C_9H_7NO \cdot 20H_2O$	-0.320	-0.375	55	1	-0.355
	-0.410	-0.475	68	1	-0.470
	-0.705	-0.785	80	1	-0.790
$H_2P_2W_{18}O_{62} \cdot 4C_7H_8 \cdot 8DMF$	-0.332	-0.390	58	1	-0.360
	-0.511	-0.541	30	2	-0.525
	-0.711	-0.790	79	1	-0.765
$H_4P_2W_{18}O_{62} \cdot 8C_8H_7N \cdot 2H_2O$	-0.330	-0.395	65	1	-0.415
	-0.455	-0.511	56	1	-0.540
	-0.703	-0.791	88	1	0.790
$H_4P_2W_{18} \cdot 6C_{10}H_{10}N \cdot 2DMF \cdot 2H_2O$	-0.180	-0.210	30	2	-0.200
	-0.440	-0.495	55	1	-0.475
	-0.720	-0.790	70	1	-0.775

注:扫描范围从 0 → -1.0V,扫速为 100 mV/s,电解液需预先通氮除氧处理

该体系还原电位要负于质子体系中的还原电位,由于质子体系中产物的稳定性使得还原

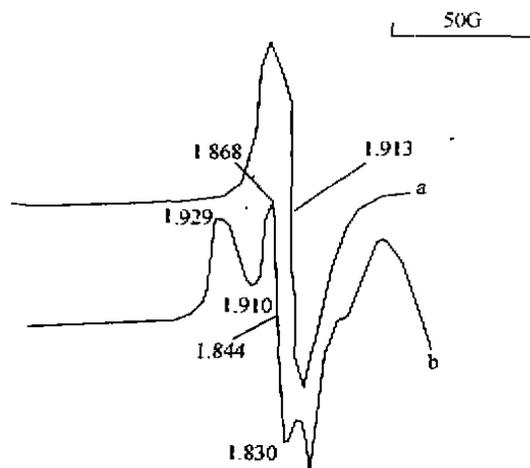


图 1 在不同温度下标题化合物的 ESR 谱
Fig. 1 ESR spectrum of the titel compound at different temperature
The powder sample was irradiated for 12 min by Hg lamp

电位正移,更易于还原。

2.6 导电性

标题配合物先将固体粉末压片,再装入等径玻璃样品管中(样品厚度 1 cm),两侧衬以洁净铂电极片,再夹在自制样品架上,然后用自组装电导率测试装置测定电导率,测量范围可达 $10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。测得各化合物的室温电导率 σ 值范围为 $1.2 \times 10^{-8} - 3.6 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,表明它们为弱的半导体。

参 考 文 献

- [1] Pope M. T., Muller A. *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1994, p245.
- [2] Ouahab L., Bencharif M., Grandjean D., Acad C. R. Sci. Paris, 1988, 307 II, 749.
- [3] LIU Shi-Zhong(柳士忠), WANG Zheng(王 峥), KU Zong-Jun(库宗军), JIN Su-Rong(靳素荣) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem)*, 1999, 15(1), 121.
- [4] LIU Shi-Zhong(柳士忠), KU Zong-Jun(库宗军), WANG Zheng(王 峥), CHEN Jing-Yang(陈晋阳) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem)*, 1999, 15(2), 363.
- [5] (1) Wu H. J. *Biol. Chem.*, 1920, 43, 189.
(2) Acerte F. *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 1487.
- [6] YUE Bin(岳 斌), ZHU Si-San(朱思三), XIE Gao-Yang(谢高阳), GU Yi-Dong(顾翼东) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem)*, 1992, 8, 219.
- [7] Brown D. B. *Mixed Valence Compounds*, Reidel publisher, 1980, 376.
- [8] Weakley T. J. R. *Structure and Bonding*, Springer-Verlag, Berlin, 1974, 18, 131.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF CHARGE-TRANSFER COMPLEX BASED ON CONTAINING TUNGSTOPHOSPHORIC (-ARSENIC) HETEROPOLYACID WITH DAWSON STRUCTURE

LIU Shi-Zhong WANG Zheng KU Zong-Jun ZHANG Wei-Hua
(Faculty of Chemistry and Material Science, Hubei University, Wuhan 430062)

Eight new organo-polyoxoinetalate charge transfer complexes $(\text{DH})_6\text{X}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot (\text{solv})_n$ ($\text{D} = \text{Ox}$ -in(8-hydroxyquinoline), Py(Pyridine), Tol(toluene), A(aniline), DMA(N,N-dimethylaniline), DEA(N,N-diethylaniline), $\text{X} = \text{P}, \text{As}$; $\text{solv} = \text{DMF}, \text{H}_2\text{O}$) was synthesized and characterized by using elemental analysis, IR, ESR. Polarography, CV. Conductivity measurement, and X-ray circle diffraction. The results showed that the crystal of $(\text{H}_2\text{quinH})_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ is Triclinic Crystal System, Space group $P\bar{1}$, with $a = 1.4659(5)$, $b = 2.045(8)$, $c = 2.1153(4)$ nm, $\alpha = 90.01(3)^\circ$, $\beta = 87.95(2)^\circ$, $\gamma = 89.05(3)^\circ$, $V = 6.3393(35)$ nm³. This shows that under the irradiated title compound charge transfer between the organic donor and polyoxometalate anion has taken place.

Polarography and cyclic Voltammetry show that the $(\text{H}_2\text{quinH})_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ undergoes three one-electron reversible reduction steps in aqueous solution and four one-electron quasi-reversible reduction in DMF. Room temperature Conductivities of eight the title compounds ranging from 1.2×10^{-8} to $3.6 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ showed weak semiconducting behaviors.

Keywords: heteropolyacid 18-tungstodiphosphoric (-arsenic) acid charge-transfer complex