

有机金属衍生物 α, β -[(RSn)₃GeW₉O₃₇]⁷⁻ 的合成与性质研究

杨启华 戴慧聪 向沐光 刘景福*

(东北师范大学化学系, 长春 130024)

本文报道了 α, β -M₄H₃[(RSn)₃GeW₉O₃₇] · nH₂O (M = Bu₄N⁺, Me₄N⁺; R = Bu, Ph) 杂多配合物的合成、表征及催化性能研究、元素分析、红外光谱和紫外光谱、¹H、¹¹⁹Sn 和 ¹⁸³W 核磁共振谱、激光飞行时间 (TOF) 质谱和极谱数据表明, 这些新化合物为三取代的 Keggin 结构, 三个 (RSn)³⁺ 属不同的 M₃O₁₃ 单元并且彼此共角相连, 标题杂多化合物主要以单体形式存在且对烯烃环氧化反应具有催化活性。

关键词: 有机金属衍生物 TOF 烯烃环氧化 Keggin

杂多化合物以其独特的结构特征和物理化学性质已成为一类具有广阔的应用前景的催化剂、电子显微镜“着色剂”以及分析试剂等^[1]。近年来, 它们在医药、无机材料等方面的应用取得很大进展^[2]。含有机集团的杂多化合物以其独特性能引起人们重视^[3]。由于 Sn 的半径与 W 相近, 有机锡取代的杂多化合物已有研究^[4]。但有机锡三取代钨钼酸盐尚未见报道。为了深入研究该类化合物的性能及应用, 我们合成了杂多化合物 α, β -[(RSn)₃GeW₉O₃₇]⁷⁻。

1 实验部分

1.1 合成

1.1.1 原料的合成 按文献^[5]的方法合成了原料 α -Na₁₀[GeW₉O₃₄] · nH₂O 和 β -Na₉H[GeW₉O₃₄] · nH₂O (简称为 α, β -GeW₉), 用红外光谱和极谱进行检验。RSnCl₃ 按文献^[6]方法合成。

1.1.2 α -M₄H₃[(RSn)₃GeW₉O₃₇] · nH₂O (M = Me₄N⁺, Bu₄N⁺; R = Bu, Ph) 的合成。

将 0.6 ml (3 mmol) RSnCl₃ 溶于 60 ml 水中, 用乙酸钠将 pH 调至 1.6~1.8, 搅拌下分批加入 α -GeW₉ (2.9 g, 1 mmol)。用乙酸钠调溶液 pH 值为 4.8~5.2。于 80℃ 下搅拌 1 小时, 过滤, 向滤液中加 Me₄NCl 或 Bu₄NBr, 抽滤, 将产品在热水或乙腈中重结晶, 产率 58%。

1.1.3 β -M₄H₃[(RSn)₃GeW₉O₃₇] · nH₂O (M = Me₄N⁺, Bu₄N⁺; R = Bu, Ph) 的合成

合成方法同上, 加入 β -GeW₉ 后将溶液 pH 值调至 4.8, 于室温下搅拌 1 小时, 产率 52%。

1.2 实验仪器和分析方法

美国 Beckman Du-8B 分光光度计 (水溶液), 美国 Alpha Centauri FT-IR 光谱仪 (4000—200 cm⁻¹, KBr 压片), 西德 Bruker AC 80 WB 核磁共振仪 (D₂O 溶剂测 ¹H), 美国 Unity-400 WB 核磁

收稿日期: 1997-04-28。 收修改稿日期: 1997-09-10。

* 通讯联系人。

国家自然科学基金资助课题。

第一作者: 杨启华, 女, 28 岁, 博士; 研究方向: 多酸化学。

共振仪(乙腈, 测 ^{119}Sn 和 ^{183}W)、美国 384B 型极谱分析仪(水溶液, 303A 型电极)、美国 LDI-1700 型激光飞行时间质谱仪(水溶液)、北京 4-1 型精密差热天平(参比物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)、美国 PE3030 原子吸收分光光度计、美国 Perkin-Elmer 公司 PE 2400 C、H、N 元素分析仪。

用原子吸收分光光度计测钨、锗、锡。用 2400 型元素分析仪测 C、H、N。由热重法测水含量。

所用试剂均为分析纯。

2 结果与讨论

2.1 组成分析

最佳反应条件下合成的配合物的元素分析结果与计算值接近(表 1)。

表 1 元素分析数据*

Table 1 Analytical Data*

compounds	Sn	W	Ge	C	H	N	H ₂ O
$\alpha\text{-(Me}_4\text{N)}_4\text{H}_3[(\text{PhSn})_3\text{GeW}_9\text{O}_{37}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	10.49 (10.52)	49.01 (48.88)	2.12 (2.14)	12.68 (12.05)	1.90 (1.86)	1.69 (1.65)	5.58 (5.32)
$\beta\text{-(Me}_4\text{N)}_4\text{H}_3[(\text{PhSn})_3\text{GeW}_9\text{O}_{37}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	10.63 (10.58)	49.59 (49.14)	2.01 (2.16)	12.78 (12.12)	1.91 (1.87)	1.99 (1.66)	5.26 (4.81)
$\alpha\text{-(Bu}_4\text{N)}_4\text{H}_3[(\text{PhSn})_3\text{GeW}_9\text{O}_{37}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	9.16 (9.14)	42.75 (42.48)	1.82 (1.86)	25.89 (25.26)	4.23 (4.08)	1.46 (1.44)	0.44 (0.41)
$\beta\text{-(Bu}_4\text{N)}_4\text{H}_3[(\text{PhSn})_3\text{GeW}_9\text{O}_{37}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	9.15 (9.14)	42.77 (42.68)	1.82 (1.86)	25.86 (25.26)	4.23 (4.08)	1.44 (1.44)	0.45 (0.41)
$\alpha\text{-(Me}_4\text{N)}_4\text{H}_3[(\text{BuSn})_3\text{GeW}_9\text{O}_{37}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	10.42 (10.48)	48.35 (48.70)	2.15 (2.14)	10.16 (9.89)	2.29 (2.21)	1.68 (1.65)	7.91 (7.42)
$\beta\text{-(Me}_4\text{N)}_4\text{H}_3[(\text{BuSn})_3\text{GeW}_9\text{O}_{37}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	10.40 (10.37)	48.56 (48.19)	2.10 (2.11)	10.08 (9.79)	2.26 (2.18)	1.65 (1.63)	8.52 (8.39)
$\alpha\text{-(Bu}_4\text{N)}_4\text{H}_3[(\text{BuSn})_3\text{GeW}_9\text{O}_{37}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9.26 (9.24)	43.18 (42.94)	1.86 (1.88)	24.02 (23.67)	4.52 (4.44)	1.52 (1.45)	0.98 (0.93)
$\beta\text{-(Bu}_4\text{N)}_4\text{H}_3[(\text{BuSn})_3\text{GeW}_9\text{O}_{37}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9.27 (9.24)	43.21 (42.94)	1.86 (1.88)	24.04 (23.67)	4.51 (4.44)	1.50 (1.45)	0.97 (0.93)

* There are calculated values in parenthesis.

2.2 红外光谱与紫外光谱

由表 2 可见, 配合物的红外光谱与 GeW_{12} 光谱相似, 这表明新化合物具有相似的 keggin 骨架, 但由于受取代有机集团的影响, 与 $\text{GeW}_{12}^{[17]}$ 相比, 新化合物各键的振动频率发生不同程度的红移, 这是由于配位效应和平均负电荷密度增加所致; $\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$ 键的振动吸收峰发生劈裂, 这是由于有机集团的取代降低了杂多阴离子的对称性。Ge-O_s 键被 $\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$ 和 $\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$ 键的变宽所掩盖。

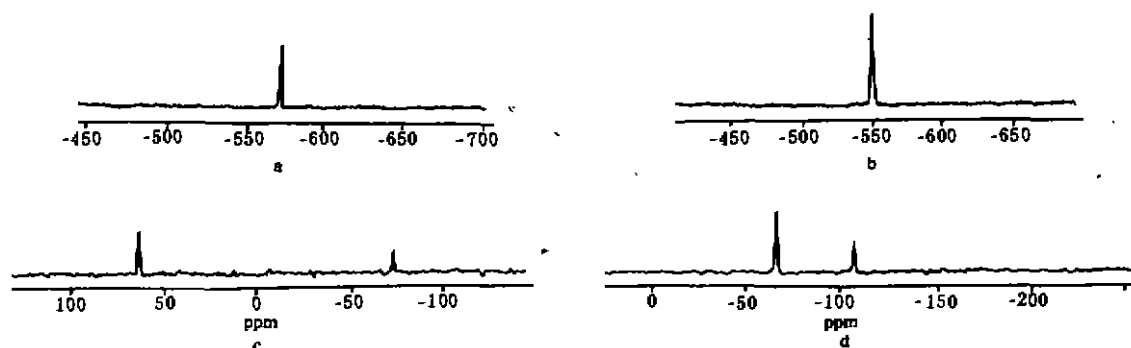
在 200~400 nm 范围内, 配合物分别给出两个 Keggin 结构阴离子的特征吸收峰, 在 260 nm 附近的吸收峰是由 $\text{O}_{b/c} \rightarrow \text{W}$ 荷移跃迁产生的, 而另一个为 $\text{O}_a \rightarrow \text{W}$ 荷移跃迁吸收峰。 β -异构体 $\text{O}_{b/c} \rightarrow \text{W}$ 特征吸收峰较 α 异构体红移 8 nm 左右, 我们可据此判断 α 和 β 异构体。

表2 杂多化合物的红外(cm^{-1})和紫外(nm)光谱数据Table 2 IR Vibration Frequencies (cm^{-1}) and UV Maxima (nm)

compounds	ν_{as}				UV_{max}
	W-O ₄	W-O ₆ -W	Ge-O ₆	W-O ₆ -W	
α -(PhSn) ₃ GeW ₉ -Me ₄ N	953	880		796, 758	201, 261
β -(PhSn) ₃ GeW ₉ -Me ₄ N	957	875		811, 751	202, 268
α -(PhSn) ₃ GeW ₉ -Bu ₄ N	954	876		812, 748	
β -(PhSn) ₃ GeW ₉ -Bu ₄ N	959	881		812, 741	
α -(BuSn) ₃ GeW ₉ -Me ₄ N	955	881		798, 755	201, 260
β -(BuSn) ₃ GeW ₉ -Me ₄ N	958	877		810, 752	203, 269
α -(BuSn) ₃ GeW ₉ -Bu ₄ N	956	878		814, 749	
β -(BuSn) ₃ GeW ₉ -Bu ₄ N	959	881		814, 746	

2.3 ^{119}Sn 、 ^{183}W 和 ^1H 核磁谱

在 ^{119}Sn NMR 谱上, α 、 β -(PhSn)₃GeW₉ 给出一个尖锐吸收峰(图 1a, b), 化学位移分别为(α)-571.18 和(β)-550.2 ppm。单峰表明在每个配合物中, 三个锡原子的化学环境相同。

图1 α 、 β -(PhSn)₃GeW₉O₃₇]-Bu₄N 的核磁, 溶剂: 乙腈Fig. 1 ^{119}Sn and ^{183}W NMR of α 、 β -(PhSn)₃GeW₉O₃₇]-Bu₄N in CH₃CN

^{119}Sn of a(α), b(β); ^{183}W of c(α), d(β)

在 ^{183}W NMR 谱上 α 、 β -(PhSn)₃GeW₉O₃₇]⁻ 产生两个峰面积比为 2:1 的锐峰, 它们的化学位移分别为 α 型 63.673(2) 和 -73.06(1) ppm; β 型 -66.69(2) 和 -107.84(1) ppm(图 1c, d)。这表明阴离子中的钨原子可分两组, 与有机锡相邻的六个钨原子为一组, 远离有机锡的三个钨原子为一组, 由于有机集团的存在, 在位置不同的两组钨原子周围的电子分布出现差异(电子的各向异性), 因而导致第一组钨原子信号向低场移动, (α -GeW₁₂ 的化学位移为 -81.9 ppm^[8]) 另一组钨原子的信号向高场移动, α 异构体的两个信号相距较远, 而 β 异构体的两个信号相距较近, 这可能是由于阴离子构型不同所致。

^1H 核磁谱 α 、 β -(PhSn)₃GeW₉O-Me₄N 在水溶液中的 ^1H 核磁谱在化学位移 7.51(3), 7.85(2) (α 型) 和在 7.50(3), 7.88(2) (β 型) 出现苯环的特征峰。

2.4 TOF 质谱

α 、 β -(PhSn)₃GeW₉-Me₄N 在水溶液中的正向 TOF 质谱(图 2)表明, 在 3360 附近出现的强吸收峰对应的是 (Me₄N)₄H₃[(PhSn)₃GeW₉O₃₇] 的分子量。由此我们可以看出, 杂多配合物主要

以单体形式存在,在更高 m/z 区域出现的均匀分布的几组峰可能是由于[(Ph(Sn)₃GeW₉O₃₇)]_n。碎片由于离子的相互吸引结合而成^[9]。化合物的 TOF 质谱表明化合物主要以单体形式存在。

2.5 极谱

在 298K 下,在 0.5 mol · cm⁻³ NaAc-HAc 缓冲溶液中测试了杂多配合物的极谱半波电位(见表 3),从上述数据中可看出:

(1)杂多配合物的还原包括钨的还原和锡的还原,与 PhSnCl₃ 在硫酸水溶液(pH=2)中的氧化还原行为相比,第一个峰是 Sn^{IV}-Sn^{II} 的还原峰;(2) α 型杂多配合物的钨还原形为与其母体 α -GeW₉ 有所不同,受 Sn^{IV}-Sn^{II} 还原的影响,两步两电子的钨还原过程变为一步四电子的还原过程;(3) β -型杂多配合物的钨还原过程与其母体 β -GeW₉ 相似,即进行两步两电子的钨还原过程;(4)钨的还原与溶液的 pH 值有关,说明还原过程中伴随有质子。

表 3 杂多化合物的极谱半波电位值(V)

Table 3 Half-Wave Potentials of the Title Anions (V)

anions ^a		pH			
		3.8	4.2	4.7	5.2
α -(PhSn) ₃ GeW ₉	Sn ^{IV} -Sn ^{II}	-0.840	-0.844	-0.844	-0.876
	W ^{VI} -W ^V	-0.876(4)	-0.912(4)	-0.952(4)	-0.996(4)
β -(PhSn) ₃ GeW ₉	Sn ^{IV} -Sn ^{II}	-0.784	-0.784	-0.812	-0.832
	W ^{VI} -W ^V	-0.905(2)	-0.916(2)	-0.928(2)	-0.941(2)
α -(BuSn) ₃ GeW ₉	Sn ^{IV} -Sn ^{II}	-1.026(2)	-1.056(2)	-1.092(2)	-1.129(2)
	W ^{VI} -W ^V	-0.828	-0.844	-0.844	-0.846
β -(BuSn) ₃ GeW ₉	Sn ^{IV} -Sn ^{II}	-0.902(4)	-0.926(4)	-0.960(4)	-0.996(4)
	W ^{VI} -W ^V	-0.824	-0.825	-0.836	-0.841
	W ^{VI} -W ^V	-0.928(2)	-0.943(2)	-0.962(2)	-0.981(2)
		-1.056(2)	-1.068(2)	-1.084(2)	-1.099(2)

^a All the heteropolycomplexes are (CH₃)₄N⁺ salts.

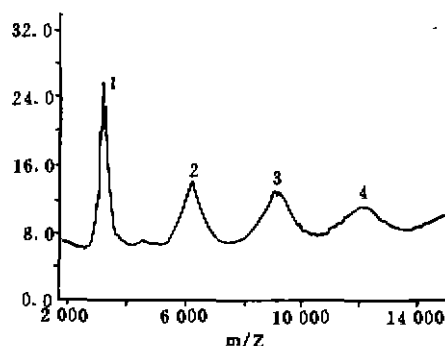


图 2 α -[(PhSn)₃GeW₉O₃₇]⁷⁻-Me₄N 的 TOF 谱,溶剂为 H₂O

Fig. 2 TOF mass spectrum of α -[(PhSn)₃GeW₉O₃₇]⁷⁻-Me₄N in H₂O

2.6 杂多化合物催化烯烃环氧化

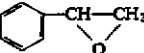
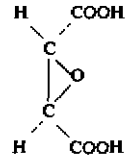
杂多化合物催化烯烃环氧化数据列于表 4。产品用¹³C 进行表征,并用液相色谱测定。试验表明在缺少催化剂或氧化剂的情况下反应不能进行。初步试验表明杂多化合物对烯烃环氧化具有催化活性。

表4 杂多化合物的催化活性探讨^aTable 4 Catalytic Oxygenation Survey of the Title Anions^a

catalyst	oxidant	substrate	yield(%)	
			epoxide ^c	PhI
α -(PhSn) ₃ GeW ₉ -Me ₄ N	PhIO	cyclohexene	34.6	45.2
	PhIO	styrene	38.1	49.6
	H ₂ O ₂ (30%)	maleic acid ^b	84.7	
β -(PhSn) ₃ GeW ₉ -Me ₄ N	PhIO	cyclohexene	32.2	40.7
	PhIO	styrene	30.9	44.1
	H ₂ O ₂ (30%)	maleic acid ^b	86.5	
α -(BuSn) ₃ GeW ₉ -Me ₄ N	PhIO	cyclohexene	29.8	40.1
	PhIO	styrene	31.3	43.8
	H ₂ O ₂ (30%)	maleic acid ^b	78.9	
β -(BuSn) ₃ GeW ₉ -Me ₄ N	PhIO	cyclohexene	32.3	42.3
	PhIO	styrene	28.4	40.6
	H ₂ O ₂ (30%)	maleic acid ^b	80.5	

a. Reaction condition for alkene epoxidation: substrate, 1 mmol; catalyst, 0.002 mmol; PhIO, 5 mmol; solvent 4 ml of CH₂Cl₂ + CH₃CN(1:1); reaction time, 2 h; reaction temperature, room temperature

b. The experimental procedure was performed according to literature^[18].

c. Epoxide products:  for cyclohexene;  for styrene;  for maleic acid.

参 考 文 献

- [1] Pope, M. P. *Heteropoly and Isopoly Oxomolates*, Springer-Verlag, New York, 1983.
- [2] Vogel, A. L. *A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis*, 3rd edn. Wiley, New York, 1966.
- [3] Dredzon, M. A. *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 4682.
- [4] Knoth, W. H.; Domailie, P. J.; Farlee, R. D. *Organometallic*, 1985, 4, 62.
- [5] Herve, G.; Teze, A. *Inorg. Chem.*, 1877, 10, 2115.
- [6] Verdonck, L.; van der Keien, G. P. *Bull. Soc. Chim. Belges*, 1985, 74, 361.
- [7] Thonvenor, R. *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 598.
- [8] Acenete, R.; Hammer, C. F.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 5385.
- [9] Judeinstein, P.; Deprum, C.; Nadjo, L. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1991, 1991.
- [10] Wang, X. H. (王晓红), *Master Dissertation of Northeast Normal University*(东北师范大学硕士论文), 1995, 28.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ORGANOTIN-CONTAINING α, β -[(RSn)₃GeW₉O₃₇]⁷⁻ HETEROPOLYTUNGSTATES

Yang Qihua Dai Huicong Xiang Muguang Liu Jingfu

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

Heteropolytungstates α, β -[(RSn)₃GeW₉O₃₇] • nH₂O (M = Bu₄N⁺, Me₄N⁺; R = Bu, Ph) have been prepared and characterized by elemental analysis, IR, UV spectroscopy, ¹H, ¹¹⁹Sn and ¹⁸³W NMR, Polarography and Time of Flight (TOF) mass spectroscopy. ¹⁸³W NMR of the title anion indicates the new complexes have Keggin structure with three substituted (RSn)⁴⁺ groups occupying the vacant sites in a triad of corner-sharing RSnO₆ octahedron. The TOF spectra show the title anions exist as monomers. Catalytic activity of the title anions for olefin epoxidation is also survived.

Keywords: organotin TOF olefin epoxidation Keggin