

Keggin 型硅取代钨钴酸盐 $[Co^{III}W_{11}O_{40}(SiOH)_2]^{5-}$ 的合成和表征

张建平, 杨 春

(南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 以 $Co^{III}W_{11}$ 和 TEOS 为原料, 在乙醇-水混合溶剂中首次合成了 Keggin 型硅取代的钨钴酸盐 $[Co^{III}W_{11}O_{40}(SiOH)_2]^{5-}$. 用 IR、UV-vis、TG-DTA 和元素分析技术对样品进行了结构和组成表征. 表征结果显示, 两个 SiOH 基团进入了 $Co^{III}W_{11}$ 的空位, 并形成了 Si-O-Si 桥, 产物的对称性介于饱和与缺位结构之间. 同时, 考察了反应条件对合成产物的影响. 结果表明, pH 和乙醇-水的对比对合成产物的影响很大. 酸度与醇用量须有一个合适的匹配, 只有在 pH=1, $V_{EtOH}:V_{H_2O}=2:1$ 的条件下, 才能得到高产率和高纯度的产物.

[关键词] 钨钴酸盐, 硅取代, Keggin 结构, 合成与表征

[中图分类号] O611.4 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2013)03-0048-05

Synthesis and Characterization of Silanol Derivative of Keggin Tungstocobaltate $[Co^{III}W_{11}O_{40}(SiOH)_2]^{5-}$

Zhang Jianping, Yang Chun

(School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: The Keggin-type silanol substituted tungstocobaltate $[Co^{III}W_{11}O_{40}(SiOH)_2]^{5-}$ was synthesized for the first time by using $Co^{III}W_{11}$ and TEOS as start materials in an ethanol-water mixing solvent. The structure and composition of the products were characterized by IR, UV-vis, TG-DTA and elemental analysis techniques. The results showed that two Si atoms were inserted into the vacancy of $Co^{III}W_{11}$ and a Si-O-Si bridge was formed between two Si atoms. The symmetry of the product is between saturated and vacant Keggin structure. Moreover, the effect of synthesis conditions on the product was also investigated. It is demonstrated that the pH and the volume ratio of ethanol to water greatly influence the yield and the purity of the product. A proper matching of acidity and ethanol dosage is necessary. The product with good yield and high purity was obtained under pH=1 and $V_{EtOH}:V_{H_2O}=2:1$.

Key words: tungstocobaltate, silanol substituted, Keggin structure, synthesis and characterization

多金属氧酸盐(POM)是一类功能优异的无机簇型配合物,在催化、医药、光色、电色材料、磁性材料、以及燃料电池等领域都有应用,并引起人们的广泛关注.在材料领域,POM的应用很大程度上取决于“POM基材料”的构建,即将POM通过化学键引入有机或无机基质.而用有机功能化的方法在POM表面修饰官能基团,并由此将其引入有机聚合物或无机网络是构建POM基材料的一个有效途径.近年来,基于文献报道的硅取代型POM的合成,我们发展了一条在缺位的POM(如 XW_{11} , $X=Si, P$)表面修饰 $(SiOH)_2$ 基团的路线,由此制备了系列 $(SiOH)_2$ 取代的POM化合物.这些化合物可通过与硅基基质(如 SiO_2 , 硅基介孔分子筛)表面SiOH的缩合,被引入到硅基无机网络中,得到单分子层分散且与表面共价键联的新型POM催化材料^[1-3].然而迄今为止,硅取代型POM的合成主要限于钨硅酸盐^[4,5]和钨磷酸盐^[6],前者可在水溶液中合成,后者则是在乙腈溶液中经固-液相转移反应合成的.

收稿日期:2012-09-22.
基金项目:江苏省高校优势学科建设工程资助项目.
通讯联系人:杨春,教授,研究方向:多相催化. E-mail: yangchun@njnu.edu.cn

以过渡元素 Co 为中心原子的钨钴酸盐自其合成以来就受到人们的关注,它们不仅具有磁性和氧化-还原性,而且中心 Co 原子可逆的氧化-还原不会引起 POM 结构的变化. 这样的性质已使它们成为氧化剂、氧化-还原催化剂和磁性材料. 如果能得到 $(\text{SiOH})_2$ 取代的钨钴酸盐,就可以将它们通过化学键引入到无机基质中,从而合成制备新型的 POM 基材料. 然而硅取代的钨钴酸盐至今未见报道. 鉴此,本文由 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 为前驱体,在乙醇-水混合溶剂中首次合成了 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}(\text{SiOH})_2$ 化合物,对其结构进行了表征,并对合成条件(混合溶剂中乙醇-水的配比以及体系的 pH 值)进行了考察和研究.

1 实验部分

1.1 样品合成

1.1.1 饱和钨钴酸盐 $\text{KCo}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ 和 $\text{TBA}\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ 的合成

$\text{KCo}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ (黄色固体)的合成参照文献[7]进行,由 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 KCl 先在近中性条件下合成中间产物 $\text{K}_8\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}$,再经 H_2SO_4 酸化和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化制得. 元素分析结果(括号中为理论值):K 6.12(6.13);Co 1.77(1.85);W 69.0(69.1)wt%,对应的分子式为 $\text{K}_5\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. 将 $\text{KCo}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ 溶于水,加入 5 当量的四丁基溴化铵(TBABr),得其 TBA 盐($\text{TBA}\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$,黄色固体).

1.1.2 缺位钨钴酸盐 $\text{KCo}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 的合成

$\text{KCo}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ (橙红色固体)的合成参照文献[8]的方法,由 $\text{KCo}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ 在 KAc 的作用下降解得到. 元素分析结果(括号中为理论值):K 9.86(10.75);Co 1.80(1.80);W 61.5(61.8)wt%,对应的分子式为 $\text{K}_9\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}\text{O}_{39} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

1.1.3 $(\text{SiOH})_2$ 取代钨钴酸盐 $\text{TBA}\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}(\text{SiOH})_2$ 的合成

1.2g(0.37 mmol) $\text{KCo}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 溶于 48 mL 乙醇-水(体积比=2:1)的混合溶剂中,得橙红色悬浊液,剧烈搅拌下加入约 0.31 mL(1.46 mmol)正硅酸乙酯(TEOS). 用 1 mol/L HCl 调节溶液的 pH \approx 1,溶液澄清. 然后室温下搅拌 20 h,得橙黄色溶液. 滤去微量不溶物,滤液中加入 3.0 mmol(约 8.1 当量)四丁基溴化铵(TBABr),生成橙黄色的 TBA 盐沉淀,过滤,水洗,空气中晾干. 产物溶于乙腈,再加水析出,如此重复 2~3 次进行提纯,产率约 75%. 产物的元素分析和 TG 结果如下(括号内为理论值):W 53.25(53.13);Si 1.97(1.48);Co 1.57(1.55);C 19.9(20.2);H 3.79(3.82);N 0.43(1.47); H_2O 0.60(0.61)wt%,对应的分子式为 $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4\text{HCoW}_{11}\text{O}_{40}(\text{SiOH})_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ (记作 $\text{TBA}\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}(\text{SiOH})_2$).

为了考察合成条件的影响,本文还在一系列不同的 pH 和不同的乙醇-水配比下进行了合成,合成过程与上述相似.

1.2 样品表征

IR 谱测量用 Tensor-27 型 FT-IR 光谱仪(德国 Bruker 公司)进行, KBr 压片,扫描范围为 4000~400 cm^{-1} . 样品水溶液(2×10^{-5} mol/L)的 UV-vis 谱用 Cary 50 型紫外/可见分光光度计(美国 Varian 公司)测量,扫描范围为 200~800 cm^{-1} . TG-DTA 用 Diamond TG/DTA 热分析仪(美国 Perkin-Elmer 公司)测量,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. C、H、N 元素分析用 Elementar Vario EL III 型元素分析仪(德国 Elementar 公司)测量,其他元素分析采用 Intrepid II 型等离子原子发射光谱仪(美国 Thermo Elemental 公司)测量.

2 结果与讨论

在与正硅酸乙酯(TEOS)的反应中,缺位的 Keggin 型多金属氧酸盐 XW_{11} ,可以进攻 TEOS 中的 Si 原子,发生亲核取代反应. 两个 Si 原子插入空位,生成取代型衍生物 $\text{XW}_{11}(\text{SiOH})_2$. 然而,对 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 来说,这一反应将面临两个问题:(1)一方面反应必须在较高的酸度下进行. 因为酸度较低时,TEOS 水解后的聚合速度增加,有相当部分会自身缩聚成为 SiO_2 类聚合物^[9]. 另一方面 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 阴离子在溶液中的稳定性较差,其稳定的 pH 范围(5.5~7.0)较窄^[8],在较高的酸度下, $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 会转化为 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$. 因此选择合适的 pH 是一个关键.(2)TEOS 在水溶液中的溶解度很低,与水中的 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 相遇并反应需要一定的时间,这就有可能导致稳定性差的 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 来不及与 TEOS 反应而优先转化为 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$. 鉴此,我们采用乙醇-水混合

溶剂,增加 TEOS 在溶液中的溶解度,并控制反应体系的 pH,使 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 在转化为饱和结构之前能够快速与 TEOS 相遇并反应.

图 1 示出了样品在多金属氧酸盐指纹区($1\,000\sim400\text{ cm}^{-1}$)的 IR 谱图.由图可见,具有饱和结构的 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ (图 1a)有 4 个特征峰: $942\text{ cm}^{-1}(\nu(\text{W-O}_d))$ 、 $871\text{ cm}^{-1}(\nu(\text{W-O}_b))$ 、 $775\text{ cm}^{-1}(\nu(\text{W-O}_c))$ 、 $442\text{ cm}^{-1}(\delta(\text{O-Co-O}))$ ^[8,10].降解为缺位的 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 后(图 1b), $\nu(\text{W-O}_d)$ 向低波数方向移动, $\nu(\text{W-O}_b)$ 、 $\nu(\text{W-O}_c)$ 以及 $\delta(\text{O-Co-O})$ 均发生分裂. $\nu(\text{W-O}_b)$ 和 $\delta(\text{O-Co-O})$ 分裂为两峰, $\nu(\text{W-O}_c)$ 分裂为 3 个峰,与 Bas-Serra 等报道的结果^[8]一致.这样的谱带分裂是由于从饱和 \rightarrow 缺位,阴离子对称性降低的缘故.

当缺位结构中引入 $(\text{SiOH})_2$ 后,产物颜色由 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 的橙红色转变为橙黄色,其 IR 谱(图 1c)虽也显示代表 Keggin 结构的 $\nu(\text{W-O}_d)$ 、 $\nu(\text{W-O}_b)$ 、 $\nu(\text{W-O}_c)$ 和 $\delta(\text{O-Co-O})$ 等吸收带,但已与 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 和 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ 的 IR 谱明显不同:首先,与 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 相比,产物的 $\nu(\text{W-O}_d)$ 和 $\delta(\text{O-Co-O})$ 均向高波数方向移动,接近饱和结构的位置;且 $\nu(\text{W-O}_c)$ 和 $\delta(\text{O-Co-O})$ 带的分裂也有所缓解.这些都表明 $(\text{SiOH})_2$ 基团插入 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 的空位,使得缺位结构趋于饱和,阴离子的对称性提高.但是, $\nu(\text{W-O}_b)$ 带仍然分裂, $\nu(\text{W-O}_c)$ 带在低波数一侧也存在一个精细结构的峰,表明产物的对称性仍然不如饱和结构,应介于缺位和饱和结构之间.其次,产物在 $1\,100\sim1\,000\text{ cm}^{-1}$ 区出现两个新吸收带($1\,046\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,016\text{ cm}^{-1}$),归属于 Si-O-Si 伸缩振动,与文献报道的 $\text{PW}_{11}(\text{SiR})_2$ 和 $\text{SiW}_{11}(\text{SiR})_2$ 中 Si-O-Si 带的位置(分别为 $1\,112\text{ cm}^{-1}$ ^[3,6] 和 $1\,050\text{ cm}^{-1}$ ^[1,3,11])接近,这是由于产物中插入的两个 Si 原子之间形成了 Si-O-Si 桥的缘故.由此可推断 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}(\text{SiOH})_2$ 化合物的结构与 $\text{PW}_{11}(\text{SiR})_2$ 和 $\text{SiW}_{11}(\text{SiR})_2$ 相似,见图 2.但与 $\text{PW}_{11}(\text{SiR})_2$ 和 $\text{SiW}_{11}(\text{SiR})_2$ 相比, $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}(\text{SiOH})_2$ 中 Si-O-Si 带发生分裂,其原因可能是 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}$ 系列化合物对称性更差的缘故(文献报道 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}$ 化合物中的 CoO_4 四面体不具有 T_d ,而具有 D_2 对称性^[12]).

进一步,我们考察了反应条件的影响.图 3 是在不同 pH 的乙醇-水(体积比=2:1)溶剂中合成的产物的 IR 谱图.当溶液酸度较低时($\text{pH}=5$),反应混合物为橙红色悬浊液,这是因为橙红色的反应物 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 在此酸度下基本不溶的缘故.反应 20 h 后滤除橙红色的滤渣(图 3a),溶液用 TBABr 沉淀不出产物. $\text{pH}=3,4$ 时的情况与此相似,产物也非常少.这不仅是因为 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 难溶于反应体系,也因为在此低酸度下 TEOS 容易自身水解缩聚^[9],难以以游离态的形式插入 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 的空位,生成 $(\text{SiOH})_2$ 取代产物.酸度增加后($\text{pH}=1,2$), $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 大量溶解或完全溶解,溶液变为橙黄色,反应后沉淀出的产物的 IR 谱(图 3b,c)显示,在这样的酸度下能得到 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}(\text{SiOH})_2$. $\text{pH}\leq 0$ 后,溶液变为黄色,所得产物的 IR 谱见图 3d,e.可见产物 $\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_b)$ 、 $\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_c)$ 带的分裂逐渐消失, $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ 带的强度也逐渐减小,谱图越来越接近 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$,表明在高酸度下, $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 优先转变为饱和结构的 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$,得不到或得不到纯的目标产物.

图 4 是在 $\text{pH}=1$ 的条件下,改变乙醇和水的配比(保持溶剂总体积不变)所得产物的 IR 谱.当溶剂中不含乙醇时,反应物 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 完全溶解,溶液呈黄色,所得产物的 IR 谱(图 4a)显示其为饱和结构的 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$.随着乙醇含量增加(图 4b \rightarrow e),溶液颜色逐渐变为橙黄色,产物的 IR 谱也显示 $\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_b\text{-W})$ 和 $\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_c\text{-W})$ 带的分裂程度逐渐增加, $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ 带的强度逐渐增强,至 $V_{\text{EtOH}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=2:1$ 时已完全生成 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}(\text{SiOH})_2$.这显然是由于乙醇的加入,增加了 TEOS 在溶液中的溶解度,使 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 在转化为饱和结构之前可以与之接触并反应的结果.然而,随着乙醇用量的进一步增加,反应物 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 的溶解度降低,少量不溶的 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 遇酸后立即形成饱和结构的 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ 并溶解于溶液中,导致产物纯度下降.当全部使用乙醇做溶剂时(图 4f),大量的

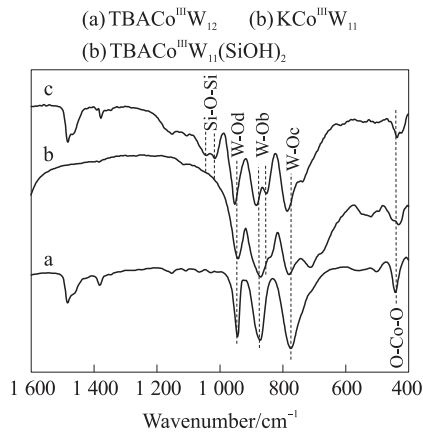


图 1 样品的 IR 谱图
Fig. 1 IR spectra of tungstocobaltate samples

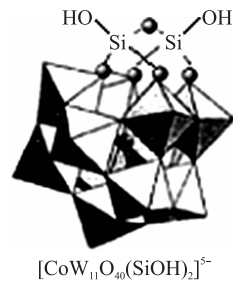


图 2 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}(\text{SiOH})_2$ 的结构示意图
Fig. 2 Structure scheme of $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}(\text{SiOH})_2$

$\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 不能溶解,遇酸后形成 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ 并溶解,最终被 TBABr 沉淀下来,导致产物主要为 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$.

- (a) pH=5 时的红色滤渣
(b) pH=2 时的产物(主要是 $\text{TBACo}^{\text{III}}\text{W}_{11}(\text{SiOH})_2$)
(c) pH=1 时的产物($\text{TBACo}^{\text{III}}\text{W}_{11}(\text{SiOH})_2$)
(d) pH=0 时的产物($\text{TBACo}^{\text{III}}\text{W}_{11}(\text{SiOH})_2$ 与 $\text{TBACo}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ 的混合物)
(e) pH<0 时的产物(主要为 $\text{TBACo}^{\text{III}}\text{W}_{12}$)

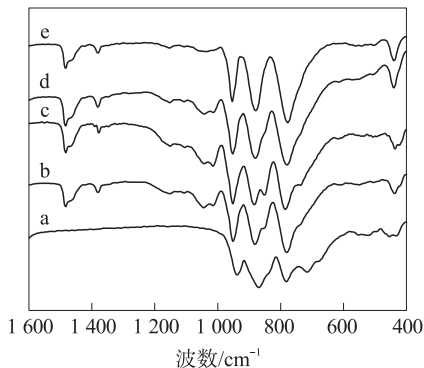


图3 不同 pH 下合成的产物的 IR 谱图 ($V_{\text{EtOH}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=2:1$)

Fig. 3 IR spectra of products under different pH

($V_{\text{EtOH}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=2:1$)

- (a) $V_{\text{EtOH}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=0:1$ 时的产物($\text{TBACo}^{\text{III}}\text{W}_{12}$)
(b) $V_{\text{EtOH}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=1:4$ 时的产物(混合物)
(c) $V_{\text{EtOH}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=1:2$ 时的产物(混合物)
(d) $V_{\text{EtOH}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=2:1$ 时的产物($\text{TBACo}^{\text{III}}\text{W}_{11}(\text{SiOH})_2$)
(e) $V_{\text{EtOH}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=4:1$ 时的产物(主要为 $\text{TBACo}^{\text{III}}\text{W}_{11}(\text{SiOH})_2$)
(f) $V_{\text{EtOH}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=1:0$ 时的产物(主要为 $\text{TBACo}^{\text{III}}\text{W}_{12}$)

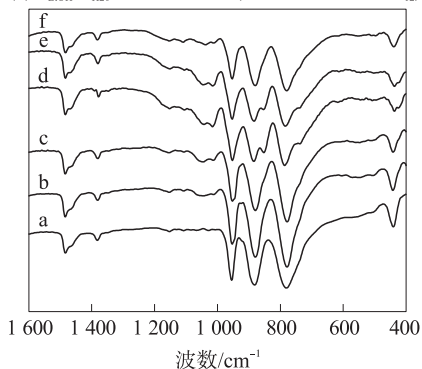


图4 不同乙醇-水配比下合成产物的 IR 谱图 (pH=1)

Fig. 4 IR spectra of products under different ratio

of ethanol to water (pH=1)

由此可见,酸度高(pH 低)时, $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 易转化为 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$;酸度低(pH 高)时, $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 难溶,产物的产率低甚至无产物生成.醇用量少,TEOS 不易溶解,导致 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 优先转化为 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$;醇用量大, $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 难溶,且产物纯度低.因此,醇用量与酸度须有一合适的匹配,在 $\text{pH}=1, V_{\text{EtOH}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=2:1$ 的条件下, $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 全部溶解,并生成高纯度的 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}(\text{SiOH})_2$ 产物.

图5示出了样品的 UV-vis 谱.饱和结构的 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ 在 262 nm 处有 1 强的吸收峰(图5c),归属于 $\text{O}_{\text{b/c}} \rightarrow \text{W}$ 的配体-金属荷移跃迁(LMCT)^[13].而在缺位的 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 中,这一吸收带减弱,以“肩”的形式出现(图5a),与先前的报道^[8]一致.这是由于从饱和→缺位结构,阴离子对称性降低,负电荷密度增加的缘故^[14]. $(\text{SiOH})_2$ 取代后,262 nm 峰的强度又有所增强,但仍不及 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$,介于 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ 和 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 之间,与一些取代型 POM 的 UV 特征相似.这也再一次说明 $(\text{SiOH})_2$ 产物的对称性介于缺位和饱和结构之间.将图5中 300~800 nm 区的 UV-vis 谱放大得到图6,可见各样品在 ~390 nm 处有一吸收峰.这是四面体 Co^{III} 与配体 O 原子间的荷移跃迁($\text{O}_{\text{a}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$)引起的^[8,10,13],是中心 3 价 Co 原子的特征,表明合成过程中 Co 原子的价态保持不变.

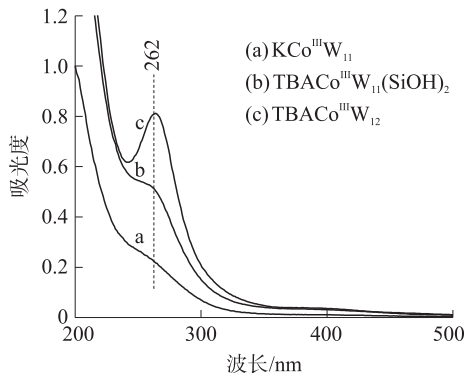


图5 样品水溶液(2×10^{-5} mol/L)的 UV-vis 谱图

Fig. 5 UV-vis spectra of samples in aqueous solution

(2×10^{-5} mol/L)

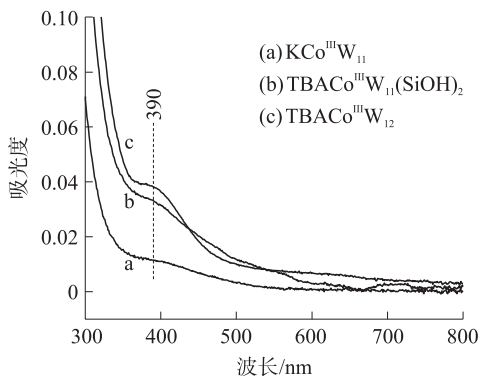


图6 样品水溶液的 UV-vis 谱图(图5纵坐标放大)

Fig. 6 UV-vis spectra of samples in aqueous solution

(Y-coordinate expansion from Fig. 5)

图7示出了 $\text{TBACo}^{\text{III}}\text{W}_{11}(\text{SiOH})_2$ 的 TG-DTA 谱.其中第一个失重台阶出现在 109 °C 以下,失重率为 0.6%,对应于 $\text{TBACo}^{\text{III}}\text{W}_{11}(\text{SiOH})_2$ 分子中 1.3 个结晶水的脱除,相应地在 DTA 曲线上也有一个很小的吸热峰.第二个失重台阶出现在 200~500 °C 区间,失重量较大,主要由该化合物中 TBA 阳离子的分解脱除

所致,并对应于 DTA 曲线上第一个放热峰(有机物氧化分解产生的热效应).在此台阶的尾部 DTA 曲线出现了第二个放热峰(~430 ℃),这对应于 POM 阴离子的结构热解.此 TG 台阶的总失重率为 27.1%,与 TBA 阳离子的脱除及结构热解中少量水的失去一致.

3 结论

本文采用乙醇-水混合溶剂,以 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 为原料,TEOS 为硅源,在酸性条件下成功合成了硅取代的钨钴酸盐衍生物 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}\text{O}_{40}(\text{SiOH})_2^{5-}$,表征结果显示,两个 SiOH 基团进入了 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}$ 的空位,并形成 Si-O-Si 桥,得到与先前报道的硅取代钨硅酸盐和钨磷酸盐相似的结构.对反应条件的考察表明,pH 和乙醇-水的配比对合成产物的影响很大.只有在 $\text{pH}=1, V_{\text{EtOH}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=2:1$ 的条件下,才能得到高产率和高纯度的产物.

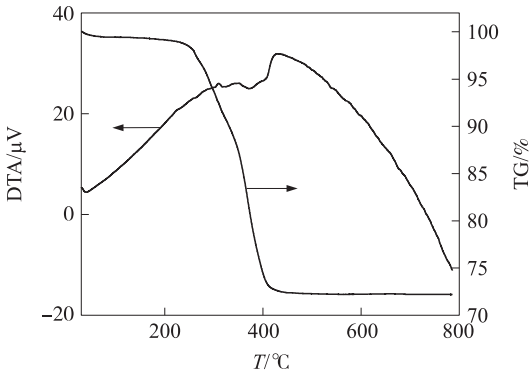


图 7 TBA $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}(\text{SiOH})_2$ 的 TG-DTA 谱

Fig. 7 TG-DTA curves of $\text{TBACo}^{\text{III}}\text{W}_{11}(\text{SiOH})_2$

[参考文献]

[1] Zhang R F, Yang C. A novel polyoxometalate-functionalized mesoporous hybrid silica: synthesis and characterization [J]. J Mater Chem, 2008, 18(23): 2 691-2 703.

[2] 王金娥,杨春. 二次嫁接法合成多金属氧酸盐/介孔分子筛杂化材料[J]. 化学学报, 2009, 67(4): 271-275.

[3] Luo X J, Yang C. Photochromic ordered mesoporous hybrid materials based on covalently grafted polyoxometalates [J]. Phys Chem Chem Phys, 2011, 13(17): 7 892-7 902.

[4] Knoth W H. Derivatives of heteropolyanions. 1. organic derivatives of $\text{W}_{12}\text{SiO}_{40}^{4-}$, $\text{W}_{12}\text{PO}_{40}^{3-}$ and $\text{Mo}_{12}\text{SiO}_{40}^{4-}$ [J]. J Am Chem Soc, 1979, 101(3): 759-760.

[5] Ammari N, Hervé G, Thouvenot R. A new class of organosilyl derivatives of polyoxoanions: attachment of alkyl- and arylsilyl groups on trivacant tungstosilicate [J]. New J Chem, 1991, 15(8/9): 607-608.

[6] Agustin D, Dallety J, Coelho C, et al. Synthesis, characterization and study of the chromogenic properties of the hybrid polyoxometalates $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{SiR})_2\text{O}]^{3-}$ ($\text{R} = \text{Et}$, $(\text{CH}_2)_n\text{CH} = \text{CH}_2$ ($n = 0, 1, 4$), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$) [J]. J Organometallic Chem, 2007, 692(4): 746-754.

[7] Baker L C W, McCutcheon T P. Heteropoly salts containing cobalt and hexavalent tungsten in the anion [J]. J Am Chem Soc, 1956, 78(18): 4 503-4 510.

[8] Bas-Serra J, Todorut I, Casañ-Pastor N, et al. Synthesis and characterization new Keggin based structure tungstocobaltates: $\text{K}_9[\text{Co}^{3+}\text{W}_{11}\text{O}_{39}]$ and vanadium derivatives, $\text{K}_8[\text{Co}^{2+}\text{W}_{11}\text{V}^{4+}\text{O}_{40}]$, $\text{K}_7[\text{Co}^{2+}\text{W}_{11}\text{V}^{5+}\text{O}_{40}]$, and $\text{K}_6[\text{Co}^{3+}\text{W}_{11}\text{V}^{5+}\text{O}_{40}]$ [J]. Synth React Inorg Met-Org Chem, 1995, 25(6): 869-882.

[9] 余锡宾,吴虹. 正硅酸乙酯的水解、缩合过程研究[J]. 无机材料学报, 1996, 11(4): 703-707.

[10] Nomiya K, Kobayashi R, Miwa M. An improved preparation and characterization of tetrahedral Co^{II} and Co^{III} complexes with dodecatungstate as the tetrahedral ligand [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1983, 56(8): 2 272-2 275.

[11] Judeinstein P, Deprun C, Nadjó L. Synthesis and multispectroscopic characterization of organically modified polyoxometalates [J]. J Chem Soc Dalton Trans, 1991(8): 1 991-1 997.

[12] Kojima K, Matsuda J, Kojima N, et al. Optical and ESR spectra for high-spin tetrahedral complexes of $\text{Co}(\text{III})$ and $\text{Co}(\text{II})$ in Keggin-structure heteropolytungstate [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1987, 60(9): 3 213-3 217.

[13] Kojima K, Matsuda J. Absorption spectra of tetrahedral $\text{Co}(\text{III})$ and $\text{Co}(\text{II})$ complexes in heteropolytungstates [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1985, 58(3): 821-825.

[14] 王恩波,刘连利,沈恩洪,等. 含 2A 主族元素杂多钨酸盐的合成及性质[J]. 应用化学, 1991, 8(5): 13-16.

[责任编辑:顾晓天]