

羧酸氧钒 (IV) 配合物的合成及表征^{*}

郑臣谋 罗裕基 黄坤耀

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘要 合成了三水乳酸氧钒 (IV)、二水苹果酸氧钒 (IV)、己二酸氧钒 (IV) 和二苹果酸氧钒 (IV) 铵 4 种羧酸氧钒 (IV) 配合物, 应用元素分析、热分析和红外光谱分析对它们的结构进行表征. 较详细地讨论了它们的红外光谱.

关键词 羧酸氧钒 (IV) 配合物, 热分析, IR 光谱

分类号 O 614

羧酸氧钒 (IV) 配合物的种类不同, 在惰性气氛中热分解产物也不同, 其中己二酸氧钒 (IV) 在较低的温度下分解生成 V_4O_{11} ^[1]. 本文合成三水乳酸氧钒 (IV) ($VO [CH_2CH(OH)CO_2]_2 \cdot (H_2O)_2$), 1) 二水苹果酸氧钒 (IV) ($VO [CO_2CH(OH)CH_2CO_2]_2 \cdot (H_2O)_2$), 2) 己二酸氧钒 (IV) ($VO (CO_2(CH_2)_4CO_2)_2$), 3) 和二苹果酸氧钒 (IV) 铵 ($(NH_4)_2 [VO (CO_2CH(OH)CH_2CO_2)_2]$), 4) 4 种羧酸氧钒 (IV) 配合物. 通过元素分析、DTA 和 TG 及 IR 分析表征了它们的结构. 根据群论归属了它们的主要键振动光谱. 根据归属 IR 光谱讨论了它们的热分解行为.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$VOCl_3$ 的制备见文献 [2]. C, H, N 用常规分析. 钒用硫酸亚铁铵容量法测定. 热分析在氩气氛下在 PCT-1 型差热天平进行. IR 分析用 5DX IR 光谱仪测量.

1.2 三水乳酸氧钒 (IV) (1) 的合成

在 CO_2 保护下 (所有操作均在 CO_2 保护下进行) 向 $VOCl_3$ 溶液滴加氨水至 $pH=7$ 得 $VO(OH)_2$ 沉淀, 抽滤, 用驱除了氧的蒸馏水 (所用蒸馏水均经驱氧) 洗至无 Cl^- , 加入等摩尔量乳酸微热溶解得墨色溶液. 浓缩至有晶膜出现, 冷却后加入丙酮即析出蓝色晶体. 抽滤并用丙酮洗涤晶体, 再在真空干燥箱内干燥. 产物在空气中易氧化和吸湿. 元素分析: $VO(C_3H_5O_3)_2 \cdot 3H_2O$, 计算值 ($w\%$): C 24.07, H 5.39, V 17.03, 测量值 ($w\%$): C 24.07, H 5.43, V 17.14.

* 广东省自然科学基金资助项目

收稿日期: 1995-08-01 郑臣谋, 男, 50 岁, 副教授

1.3 二水苹果酸氧钒 (IV) (2) 的合成

方法基本同上, 洗涤溶剂改用乙醇. 产物为蓝色晶体, 在空气中吸湿, 氧化颜色变暗. 元素分析: $\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 计算值 ($w\%$): C 20.44, H 3.43, V 21.67, 测量值 ($w\%$): C 21.08, H 3.33, V 21.35.

1.4 己二酸氧钒 (IV) (3) 的合成

将 VOCl_2 溶液慢慢滴入己用氨水转化成水溶性的己二酸铵溶液中, 然后浓缩蒸干并维持 $130\sim 150^\circ\text{C}$ 直至 NH_4Cl 全部逸出, 再水洗至无 Cl^- 并用乙醇洗涤后烘干, 产物为淡黄色块状物. 元素分析: $\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)$, 计算值 ($w\%$): C 34.12, H 3.78, V 24.17, 测量值 ($w\%$): C 34.13, H 3.83, V 24.25.

1.5 二苹果酸氧钒 (IV) 铵 (4) 的合成

用苹果酸将 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 溶解并滴加氨水, 浓缩至粘稠状后在 110°C 鼓风干燥. 产物用无水乙醇在振荡器上振荡 2 h, 抽滤后再用无水乙醇和乙醚洗涤得到暗绿色晶体. 元素分析: $(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)_2$, 计算值 ($w\%$): C 26.16, H 4.36, V 13.90, N 7.63, 测量值 ($w\%$): C 26.30, H 4.66, V 13.89, N 7.59.

2 结果与讨论

2.1 脱水热分解过程

热分析结果列于表 1. 表 1 表明, 1 在 80°C 失去 1 个结晶水. 在 156°C 时再失去 1 个配位水, 另 1 个配位水在 173°C 时随整个分子的分解一起失去而未能观察到独立的失水峰. 2 在 124°C 失去 1 个配位水, 另 1 个配位水在 272°C 随同苹果酸根的 $\alpha\text{-OH}$ 基脱去的 1 个水一起失去, 这 2 种化合物更高温度的反应本文不予研究, 它们跟另 2 种配合物一样发生钒的还原反应.

表 1 羧酸氧钒 (IV) 配合物的热分析结果

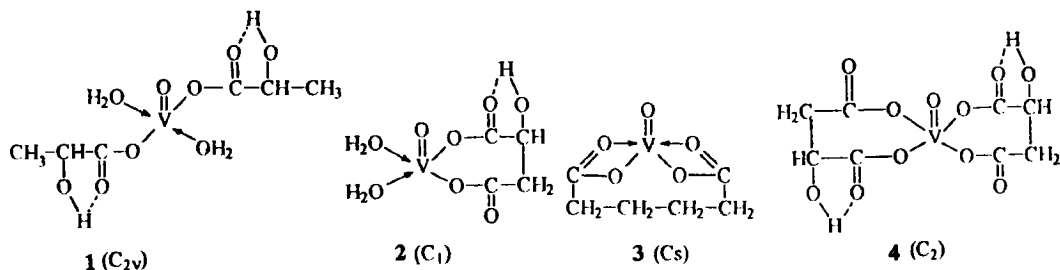
化 合 物	失重温区 ^① ($^\circ\text{C}$)	中 间 物	$w\%$ ^②	
			计算	实测
1	61~ 140 (80)	$\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	93.99	93.99
	142~ 172 (156)	$\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	87.98	87.92
2	74~ 195 (124)	$\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$	92.34	91.00
	197~ 337 (272)	$\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)$	77.02	77.04
3	234~ 470 (438)	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{C}$	/	54.08
4	41~ 616 (204)	$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{C}$	/	53.64

① 括号内的数字为 DTA 温峰; ② $w = w_{\text{中间物}} / w_{\text{样品}}$

2.2 羧酸氧钒 (IV) 配合物的 IR

表 2 对 4 种羧酸氧钒 (IV) 配合物的重要 IR 谱给予归属并以乳酸为例作为对照. VO^3+ 配合物多数是 5 配位四方锥型结构^[3], 下面写出 4 种化合物结构式及所属点群, 其中 1 略去

结晶水, 4略去 NH 和电荷. 这些分子对称性很低且结构复杂, 将产生很多对称性相同且能量相近似的振动而发生偶合, 结果是多数吸收峰含有几种振动成分, 但经群论分析并参照具体键的振动频率, 我们能对重要的振动进行指定.



与乳酸对照, 1增加了 1578 p^{-1} 的极强峰, 这是 $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$ 和 δ (结晶水) 重迭峰. 典型 δ (结晶水) 在 $1630\sim 1600 \text{ p}^{-1[5]}$, 1的 $\delta(\text{H}_2\text{O})$ 较小表明结晶水与分子中其他基团存在氢键. 结晶水随周围环境的影响还出现摇摆 (rock) 峰, 据 [5] 可指定 606 p^{-1} 为结晶水的摇摆峰. 1属于 C_{2v} 点群, 以 2个配位水平面摇摆振动 (rock) 的子集为基的可约表示包含 $A_1 + B_1$ 不可约表示, 它们均具有红外活性, 指定为 867.5 和 $773 \text{ p}^{-1[4,5]}$. 2个配位水还有非平面摇摆振动 (wag), 它们是 $A_2 + B_2$ 表示, 其中 A_2 是拉曼活性, B_2 为红外活性, 故只有 $606 \text{ p}^{-1[5]}$ 1个峰. 此峰与结晶水的 rock峰重迭, 所以在 4个化合物所有低频吸收峰中它的强度最大. 2是 C_1 点群, 群论上它应各有 2个配位的 rock和 wag峰, 见表 2 上述红外分析与热分析结果一致, 或者说热分析结果帮助了对红外光谱的指定. 1的配位水的 rock峰及 wag峰的波数均较 2的大, 表明 1的配位水的配价键较 2的弱, 故 1失去第一个配位水的温度 (172°C) 比 2的 (195°C) 低, 开始失去第二个配位水的温度 (173°C) 也比 2的 (197°C) 低.

1与乳酸一样在 $3500\sim 3000 \text{ p}^{-1}$ 具有氢键型的 $\text{O}-\text{H}$ 振动峰, 且两者的 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 几乎相等, 表明羰基氧没有配位到钒上而是与 $\alpha-\text{OH}$ 基形成氢键. 从 $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-)$ 的差值看, 差值较大时羧基是单齿配位基, 差值较小时为双齿配位基, 差值中等时为双齿桥基配位基^[5]. 1的 $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ 是 103 p^{-1} , 接近双齿桥基型的值, 这是乳酸基内形成氢键所致而不是生成双核配合物 (见下). 2的情形与 1相似, 但它的 $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ 是 120 p^{-1} , 因为它分子中比 1多了 1个单齿羧基. 4的 $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ 是 220 p^{-1} , 是典型的单齿结构, 因为它的分子中有 2个单齿羧基. 3的 $\nu(\text{CO}_2^-)$ 是 1700 p^{-1} , 等于己二酸的 $\nu(\text{CO}_2^-)$. 己二酸中存在分子内氢键, 但 3并没有氢键, 这是 3的羰基配位到钒上的证据, 但其强度较弱, 相当于己二酸的氢键. 3的 $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ 为 88 p^{-1} , 已属双齿羧基的 $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ 值. 考虑到 VO^{2+} 的通常配位数是 5^[3], 故 3的双齿结构是合理的.

4种配合物的 $\nu(\text{V}=\text{O})$ 均在 980 p^{-1} 附近, 表明它们都以单体存在而没聚合^[4,6], 其大小次序是: $3(990) > 1(985) > 2(975) = 4(975)$. $\text{V}=\text{O}$ 双键中包含 $p-d\pi$ 键, 若钒的 d 电子密度增大将削弱氧的 p 电子与它键合, 结果使 $\text{V}=\text{O}$ 键振动频率减小. 3的羰基与钒配位较弱, 钒的 d 电子密最小, 它的 $\nu(\text{V}=\text{O})$ 最大. 1的水配位键强度小于 2, 它的 $\nu(\text{V}=\text{O})$ 大于 2. 2和 4的差别是 2中的 2个水被苹果酸根代替, 而两者的 $\nu(\text{V}=\text{O})$ 相等, 这意味着水的配位能力与苹果酸根相同.

$\text{V}-\text{O}$ 键振动频率在 $531\sim 368 \text{ p}^{-1}$ 之间^[5,6]. 对于 1, 4个 $\text{V}-\text{O}$ 振子包含 $2A_1 + B_1 +$

参 考 文 献

- 1 罗裕基, 郑臣谋, 黄坤耀. 羧酸氧钒在惰性气氛中的热分解特性研究. 中山大学学报 (自然科学版), 1988, (1): 115
- 2 李鹏举, 郑臣谋, 黄坤耀等. 掺钼 (V) 的氧钒 (IV) 碱式碳酸铵的合成和热分解制备 $V_{1-x}MoO_2$. 中山大学学报 (自然科学版), 1987, (3): 121
- 3 Rice D A. Vanadium coordination chemistry reviews. *Coord Chem Rev*, 1982, 45 67
- 4 Sathyanarayana D N, Patel C C. Simple malonate and maleate complexes of oxovanadium (IV). *Bull Chem Soc Japan*, 1967, 40 (4): 794
- 5 Kazuo N. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York: Ohn Wiley & Sons, 1977. 226~ 238
- 6 Sathyanarayana D N, Patel C C. Malonate and maleate complexes of anionic oxovanadium (IV). *Indian J Chem*, 1968, 6 523

Synthesis and Characterization of Oxovanadium (IV) Carboxylate Coordination Compounds

Zheng Chenmou Luo Yuji Huang Kunyao*

Abstract $VO[(CH_2CH(OH)CO_2)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$, $VO[CO_2CH(OH)CH_2CO_2(H_2O)_2]$, $VO(CO_2(CH_2)_4CO_2)$ and $(NH_4)_2[VO(CO_2CH(OH)CH_2CO_2)_2]$ were synthesized and characterized by elemental analyses, DTA, TG and IR. Their infrared frequencies were discussed and assigned applying group theory. Thermal decomposition processes of the compounds were also discussed according to assigned infrared frequencies of certain bonds of the compounds.

Keywords oxovanadium (IV) carboxylate coordination compounds, thermal decomposition, infrared frequencies

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275