

六钨酸四丁基铵盐和异丙醇体系的 催化氧化反应的 ESR 研究 II.

杨辰 严小敏 郭时清
(复旦大学分析测试中心, 上海 200433)

关键词: 六钨酸四丁基铵盐 电解反应 ESR

前 言

近年来, 关于同多酸、杂多酸及其盐类的光催化研究报道较多^[1,2], 而用电解方法研究它们的催化反应则很少见报道^[3]。本文采用恒电位电解条件, 将六钨酸四丁基铵中的钨(VI)还原成钨(V), 再考察其催化异丙醇的氧化反应。结果表明, $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 非但具有光化学活性^[4], 也具有电化学活性。我们用电子自旋共振和自旋捕捉相结合的方法, 检测到反应过程中产生的自由基中间体。用计算机模拟方法确定其结构, 因而对机理的讨论更为清楚。

实 验 部 分

一. 试剂, ESR 测定以及 IR 测定均见前文^[4]。

二. 电解反应: 本实验所用电解池可直接插入 ESR 仪的谐振腔中进行测试。在含有 $0.01\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}(\text{NBu}_4)_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ 、 $0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 异丙醇和 $0.01\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ PBN 的乙腈溶液中, 通入高纯 N_2 以除去溶液中的氧。然后在氮气氛围保护下, 将适量溶液转移到电解池中, 装入 ESR 仪的谐振腔内。扁平池平面垂直于磁场。将电解池联接恒电位仪, 即可开始观察电解反应。

结 果 与 讨 论

$(\text{NBu}_4)_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ 的循环伏安扫描图中显示二个还原台阶, 其电位在 -0.75V vs AgCl/Ag 时为 1e 还原过程, 即 $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-} + \text{e} \rightarrow \text{W}_6\text{O}_{19}^{3-}$; 在 -1.10V vs AgCl/Ag 时为 2e 还原过程。我们希望观察待研究体系 1e 还原过程, 所以将 -0.800V vs S.C.E 作为恒电位电解的条件。

首先在相同的条件下比较了空白 I、II、III^[4] 三种乙腈溶液的电解试验。空白 I、II 溶液的电解反应均未观察到 ESR 信号, 曾有报道^[3], 当用 TBAHFP 作支持电解质时, PBN 在乙腈中的惰性范围为 $+1.44\text{V} \sim -2.31\text{V}$ 。空白 III 溶液经电解产生如图 1 的 ESR 信号。与光解体系类似, 我们认为这是 PBN 捕捉了一个中心核自旋数为零的自由基和 $\text{H}\cdot$, 谱图中显示的是这二种自旋加合物的 ESR 信号的迭加。所产生的自由基来自阳离子部分, $\text{NBu}_4^+ + \text{e} \rightarrow [\text{NBu}\cdot]^+ + \text{H}\cdot + \text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}_3$, 而在光辐照条件下没有 $\text{H}\cdot$ 产生。

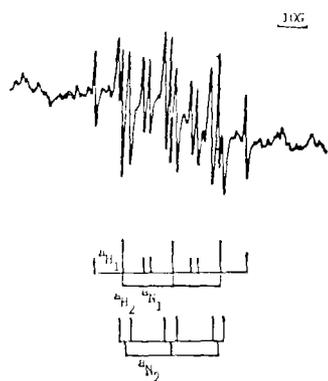


图1 空白Ⅲ乙腈溶液经电解反应90分钟产生的ESR谱
Fig.1 ESR spectrum of blank III in acetonitrile solution
observed using electrolysis for 90 min

In fig: $a_{N_1} = a_{N_2} = 14.9\text{G}$; $a_{H_1} = 8.5\text{G}$, $a_{H_2} = 3.7\text{G}$

人们通常用 NBU_4^+ 盐作电化学实验中的支持电解质，是基于它的电化学惰性。ESR 测定结果表明， $(\text{NBU}_4)_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ 在 -0.800V vs S.C.E 恒电位电解时有极微量的分解。用常规的检测手段是无法观察到这一现象的。

对于 $(\text{NBU}_4)_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ +异丙醇+PBN 的乙腈溶液，其电解反应随时间变化的 ESR 信号见图 2。显然，电解反应的速度与光解相比要慢些，电解 15 分钟时才出现 ESR 信号。

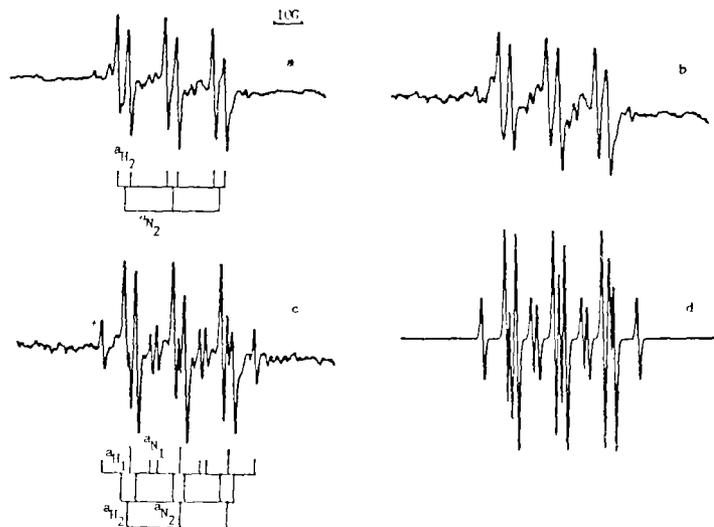


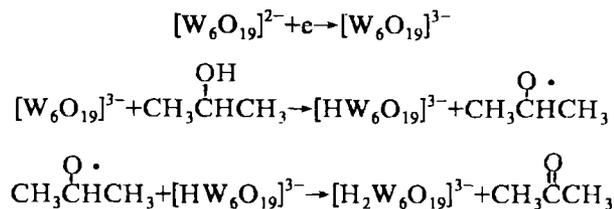
图2 $(\text{NBU}_4)_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ +异丙醇+PBN 的乙腈溶液经不同时间电解产生的 ESR 谱

Fig.2 ESR spectra of title compound and PBN in acetonitrile observed using electrolysis for various time a)90min, b)150min, c)180min, d)simulated

In fig. $a_{N_1} = a_{N_2} = 15.2\text{G}$; $a_{H_1} = 8.5\text{G}$, $a_{H_2} = 3.7\text{G}$

将待研究体系与空白Ⅲ经 90 分钟电解出现的 ESR 信号作比较，发现它们并不相同。图 2a 中未显示有 $\text{H}\cdot$ ，表明当有醇存在时，阳离子的分解尚未进行。这时的谱图是典型的 PBN 捕捉到中心核自旋数为零的自由基信号。我们认为这是异丙醇氧化过程中产生的自由基。¹⁾

光解反应相同, 此时捕捉到的应是 $\text{CH}_3\overset{\text{O}\cdot}{\text{C}}\text{HCH}_3$ 。它的平衡产物 $\text{CH}_3\overset{\text{OH}}{\text{C}}\text{CH}_3$ 要待反应时间足够长时, 才能达到检出量。此时的反应历程如下:



90 分钟以后, 阳离子 NBu_4^+ 参与了电解反应, 到 180 分钟时反应已趋平衡, 此时已有 $\text{H}\cdot$ 产生。图 2c 中可看到信号强度为 1:2:1 的一组三重峰, 这是 PBN 捕捉到 $\text{H}\cdot$ 产生的。图 2d 是对图 2c 的计算机模拟谱。将电解 42 小时产物进行红外测定, 观察到 $1701.1, 1701.9$ 和 1718.6cm^{-1} 处有 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰, 证实氧化物丙酮存在, 溶液呈蓝绿色表明钨 (V) 的存在。

参 考 文 献

- [1] Ioannidis, A., Papaconstantinou, E., *Inorg. Chem.*, **24**, 439 (1985).
- [2] Nomiya, K., Sugic, Y., Miyazaki, T., Miwa, M., *Polyhedron*, **5**(7), 1267 (1986).
- [3] Klima, J., Ludvik, J., Volke, J., Kyikava, M., Skala, V., Kuthan, J., *J. Electroanal. Chem.*, **161**, 205 (1984).
- [4] 杨辰、严小敏、郭时清, *无机化学学报*, **8**(3), (1992).

ESR STUDY ON THE CATALYTIC OXIDATION IN SYSTEM OF TETRABUTYLAMMONIUM HEXATUNGSTATE AND ISOPROPYL ALCOHOL II.

Yang Chen Yan Xiaomin Guo Shiqing

(Center of Analysis and Measurement, Fudan University, Shanghai 200433)

Under electrolysis condition, the active radical media generated in system of tetrabutylammonium hexatungstate and isopropyl alcohol were detected in situ, using spin-trapping with ESR technique. The chemical structure of some radicals was confirmed through computer simulation. The mechanism of the reaction was also discussed.

Keywords: tetrabutylammonium hexatungstate electrolysis ESR