

α -和 β - $K_7[SiW_9O_{37}Fe_3(H_2O)_3] \cdot xH_2O$ 的合成及其 在有机溶剂中的反应

刘景福 赵本良 王富权 徐桂英 詹孝鹏

(东北师范大学化学系, 长春 130024)

本文报道了从三缺位杂多阴离子 α -和 β - $SiW_9O_{34}^{10-}$ 合成 α -和 β - $[SiW_9O_{37}Fe_3(H_2O)_3]^{7-}$ 的钾盐的方法。FAB—负离子质谱表明, 阴离子在溶液中主要是以单体形式存在, 二聚体微量。阴离子中的配位水分子在甲苯中可被 SCN^- 等配体取代生成具有特征颜色的配离子。标题化合物具有催化 PhIO(亚碘酰苯) 环氧化反式—二苯乙烯、苯乙烯、环己烯生成相应环氧化物的性质。

关键词: 九钨三铁硅酸钾 三取代 Keggin 杂多阴离子 配位水取代反应

近年来, 取代型杂多阴离子的催化性能日益受到关注。Hill^[1]、Finke^[2]、Neumann^[3]分别报道了过渡金属—取代的 $PW_{11}M$ 、 $P_2W_{17}M$ 和 $SiW_{11}Ru$ 具有催化烯烃环氧化的性能。我们发现, 三取代的 Keggin 杂多阴离子也具有同样性质。本文报道了 α -和 β - $[SiW_9O_{37}Fe_3(H_2O)_3]^{7-}$ 杂多阴离子在有机溶剂中的配体取代反应及其催化 PhIO 环氧化烯烃的性质, 为研究有机物氧化反应提供了新的催化剂选择。

实 验 部 分

一. 仪器与试剂

Cary14 光谱仪, McKee—Pedersen 电化分析仪。

β - $Na_9HSiW_9O_{34} \cdot 23H_2O$ 和 α - $Na_{10}SiW_9O_{34} \cdot 18H_2O$ (分别记为 β - SiW_9 和 α - SiW_9) 按文献^[4]方法合成, 其极谱半波电位符合文献值。 $Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2Cl$ 按文献^[5]合成。

二. 化合物的合成

β - $K_7[SiW_9O_{37}Fe_3(H_2O)_3] \cdot 7H_2O$ 将 1.99g(3mmol) $Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2Cl$ 溶于 150ml $0.5mol \cdot dm^{-3}$ 乙酸—乙酸钠缓冲溶液(pH6.5), 在剧烈搅拌下分批加入 8.54g(3mmol) β - SiW_9 后, 在 50℃ 加热 15min。冷却至室温后, 加入约 0.5g KCl, 产生红棕色混浊物。滤除后加入 5g KCl, 产生绿色沉淀。将沉淀在热水中重结晶, 得 6.9g 浅绿色晶体。由于钾的分析常低于预期值, 将制得的化合物溶于水, 使其通过钾型离子交换树脂柱。元素分析实测值(计算值, %): W 57.60(57.13); Fe 5.81(5.78); K 9.38(9.45); Si 0.96(0.97); H_2O 4.09(3.90)。

α - $K_6H[SiW_9O_{37}Fe_3(H_2O)_3] \cdot 8H_2O$ 将溶于 200ml 水的 21.57g (53mmol) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶液与 400ml $0.5mol \cdot dm^{-3}$ 乙酸—乙酸钠缓冲溶液(pH 6.5)混合后, 在 70℃ 分批加入

45.0g (16mmol) α - SiW_9 。加完后, 在 80°C 继续搅拌反应 1h。冷却后, 使其通过钠型离子交换树脂柱, 除去未反应的 Fe^{3+} 离子。向流出液中加入 19g 溶于 50ml 水的 KCl 溶液, 产生细沉淀。用膜过滤器过滤后, 在热水中重结晶, 产率 50%。元素分析实测值: W 57.52 (57.53); Fe 6.14 (5.83); K 7.80 (8.16); H_2O 8.35 (6.89)。

元素分析是由美国 E+R 微量分析实验室完成的。

结 果 与 讨 论

一.FAB—负离子质谱

Teze 报道^[6], 一取代的 $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{OH})]^{6-}$ 阴离子在溶液中存在二聚体 $[(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe})_2\text{O}]^{12-}$ 。为了确定三取代的 $[\text{SiW}_9\text{O}_{37}\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{7-}$ (记为 SiW_9Fe_3) 在溶液中的存在状况, 测定了 α - SiW_9Fe_3 在水—甘油溶液中的 FAB—负离子质谱(图 1)。从图 1 可见, α - SiW_9Fe_3 在溶液中主要以单体形式存在, 二聚体微量。

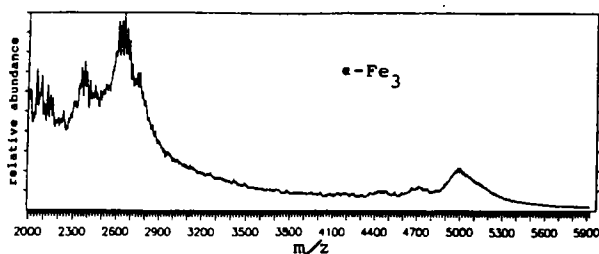


图 1 $\text{K}_6\text{H}[\text{SiW}_9\text{O}_{37}\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ 的 FAB 负离子质谱

Fig.1 Liquid secondary ion mass spectra in the negative mode of α - $\text{K}_6\text{H}[\text{SiW}_9\text{O}_{37}\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

二.电子吸收光谱

按 Tanabe—Sygano 或 Orgel 能级图推测, 八面体 d^5 高自旋 $\text{Fe}(\text{III})$ 配合物可存在 ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(G)$, ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$, ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$, ${}^4E_g(G)$ 和 ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(O)$ 跃迁, 但对同一种化合物来说, 常常观察不到所有的这四种跃迁。

β - SiW_9Fe_3 的电子吸收光谱数据列于表 1, 为了通过对比指认其峰位, 同时列举了一些三铁醋酸盐^[7]的电子吸收光谱数据。从表 1 可见, 所列化合物的吸收峰位都相似, 预计杂多阴离子的晶体场参数也与其相近。因此 β - SiW_9Fe_3 的电子吸收光谱也可按同样方式进行指认, 即三个吸收峰分别对应于 ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$, ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(G)$ 和 ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(O)$ 跃迁, 其实测值与计算值基本相符。在 β - SiW_9Fe_3 的电子吸收光谱中没观察到对应于 ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$, ${}^4E_g(G)$ 的跃迁。这可能与被荷移跃迁掩盖有关。

表 1 一些三核 Fe(III)化合物和 $\beta-[SiW_9O_{37}Fe_3(H_2O)_3]^{7-}$ 的光谱数据

compound	${}^4T_{1g}$		${}^4T_{2g}$		${}^4A_{1g}, {}^4E_g$		${}^4T_{2g}$	
	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
$Fe_3O(HCO_2)_7(H_2O)_2$ ^a	10.5	10.82	15.4	14.9	19.9	19.0	21.8	22.2
$[Fe_3O(CH_3CO_2)_6(H_2O)_3]Cl$ ^b	10.10	10.17		14.2	19.3	19.2	22.1	21.6
$[Fe_3O(ClCH_2CO_2)_6(H_2O)_3]ClO_4$ ^c	9.95	9.98		14.0	19.2	19.2	22.0	21.5
$[SiW_9O_{39}\{Fe(H_2O)\}_3]^{7-}$	10.5		15.5				22.6	

- a $D_q = 1100\text{cm}^{-1}$, $C/B = 4.0$, $B = 660\text{cm}^{-1}$
- b $D_q = 1100\text{cm}^{-1}$, $C/B = 4.0$, $B = 640\text{cm}^{-1}$
- c $D_q = 1120\text{cm}^{-1}$, $C/B = 4.0$, $B = 640\text{cm}^{-1}$

三.氧化还原性质

用极谱法研究了 α -和 β - SiW_9Fe_3 的氧化还原性质。表 2 列出了 β - SiW_9Fe_3 在不同 pH 的极谱半波电位数。经恒电位电解实验确定，第一个极谱波相应于 $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$ 的还原，参与的电子数测定值为每摩尔杂多阴离子 2.89 摩尔。第二和第三个波对应于两个一步 2 电子 W 还原过程。 β - SiW_9Fe_3 的极谱半波电位随 pH 升高而负移，表明在 W 还原过程伴随着质子化作用。 E_1 与 pH 呈直线关系，其斜率约为 $-0.090V/pH$ ，表明在 W 还原过程中每一个电子加合两个质子。 α - SiW_9Fe_3 除存在 Fe^{III} 的还原外，经历一个一步 4 电子 W 还原过程。

表 2 β - SiW_9Fe_3 的极谱半波电位(V)

Table 2 Polarographic Half Wave Potentials of β - SiW_9Fe_3 (V)				
pH	$Fe^{III}-Fe^{II}$	W^VI-W^V		
4	-0.12	-0.73	-0.82	
5	-0.20	-0.81	-0.90	
6	-0.29	-0.90	-0.99	

四.晶胞参数

经测定， β - $K_7[SiW_9O_{37}Fe_3(H_2O)_3]$ 属 $P3ab$ 空间群， $Z = 8$ ， $a = 21.06$ ， $b = 37.75$ ， $c = 13.00$ 。

五.在甲苯中的配体取代反应

根据元素分析和热重分析， β - SiW_9Fe_3 有三个配位水分子。首先用易与 $Fe(III)$ 作用的 SCN^- 、 SO_3^{2-} 、 $Fe(CN)_6^{4-}$ 等配体在水溶液中取代配位水分子。向 100ml $5 \times 10^{-3}mol/l$ β - SiW_9Fe_3 水溶液中分别加入 10ml 1mol/l $KSCN$ 、 Na_2SO_3 和 $K_4[Fe(CN)_6]$ ，并使混合物在 50℃ 加热 1h。结果表明，溶液的颜色及可见光谱都没有变化，说明在水溶液中 SCN^- 等配体并没有取代 β - SiW_9Fe_3 杂多阴离子中的配位水分子。但是，若将 β - SiW_9Fe_3 用相转移方法(四庚基溴化铵作相转移剂)转移至无水甲苯后再与 SCN^- 等反应时，则取代反应就能发生。用相转移方法分别将 1mol/l SCN^- 和 β - SiW_9Fe_3 转移至无水甲苯，然后向 10ml β - SiW_9Fe_3 的甲苯溶液中加入 1ml SCN^- 甲苯溶液，混合物的颜色则由黄绿色变成浅蓝色。若再将反应混合物由甲苯转移至水相时(高氯酸钠作相转移剂)，溶液的颜色及可见光谱仍恢复原状，表明溶液变蓝色是配体取代配位水的结果。图 2 是 β - SiW_9Fe_3 分别与 SCN^- 、顺丁烯二酸在甲苯中反应

产物的可见光谱。图 3 是 α - SiW_9Fe_3 分别与 SCN^- 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 反应产物的可见光谱。实验结果表明, α -和 β - SiW_9Fe_3 杂多阴离子中的配位水分子在非极性有机溶剂中易被一些配体所取代。

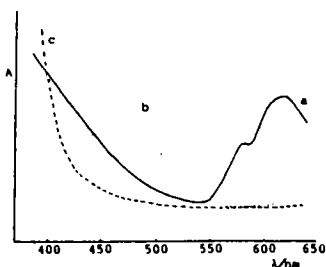


图 3 α - SiW_9Fe_3 的可见光谱

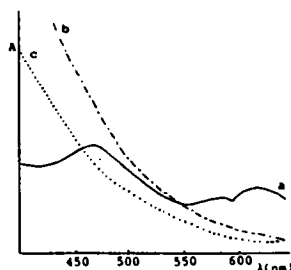
Fig.3 Visible spectra of α - SiW_9Fe_3

- (a) α - $\text{SiW}_9\text{Fe}_3(\text{SCN})_x$ λ_{max} 475, 590, 625 nm;
 (b) α - SiW_9Fe_3 ;
 (c) α - $\text{SiW}_9\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_x$, in toluene;

图 2 β - SiW_9Fe_3 的可见光谱

Fig.2 Visible spectra of β - SiW_9Fe_3

- (a) β - $\text{SiW}_9\text{Fe}_3(\text{SCN})_x$ λ_{max} 588, 627 nm;
 (b) β - $\text{SiW}_9\text{Fe}_3(\text{maleic acid})_x$ λ_{max} 385, 471 nm;
 (c) β - SiW_9Fe_3 in toluene



当 β - SiW_9Fe_3 杂多阴离子转移至甲苯时, 其 440 nm 处的吸收峰消失, 表明取代原子上的配位水分子在非极性有机溶剂中可脱去, 导致配位位置的不饱和, 从而易发生配体取代或加合反应。此结果与其他杂多阴离子呈现的现象是一致的^[8]。

六. 催化 PhIO 环氧化烯烃的性质

研究了 α -和 β - SiW_9Fe_3 催化 PhIO 环氧化反式一二苯乙烯、环己烯及苯乙烯的性质。选择 PhIO 作氧化剂是因此类反应研究较多, 便于比较。反应产物用液相色谱分析, 环氧化物的标样都是 Aldrich 公司产品, 未作进一步处理。环氧化物的产率基于氧化剂的消耗计算。实验表明, 氧化剂不能直接将烯烃氧化, 但加入催化剂量的 α -和 β - SiW_9Fe_3 时, 反应就可进行。表 3 列举了部分实验结果及同类反应的文献值。从表 3 可见, SiW_9Fe_3 具有催化 PhIO 转移氧原子至烯烃的能力。

表 3 杂多阴离子催化 PhIO 环氧化烯烃的对比

Table 3 Comparison for Epoxidation of Olefins by PhIO Catalyzed by Various Heteropolyanions

olefin	catalyst	yield of epoxide	reference
trans-stilbene	β - SiW_9Fe_3	53	this work
styrene	β - SiW_9Fe_3	34	this work
cyclohexene	β - SiW_9Fe_3	31	this work
cyclohexene	$\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Fe}$	13	[2]
cyclohexene	PW_{11}Fe	none	[1]

Condition: substrate, 0.1 mmol; heteropolyanion, 0.0004 mmol; oxidant, 0.5 mmol; solvent, $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CH}_3\text{CN}$ (1 : 1), 4 ml; time, 2 h.

致谢: 美国 Massachusetts Institute of Technology 的 C. E. Costello 教授帮助做 FAB—质谱, 谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Hill, C.L., Brown, R.B., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 536(1986).
- [2] Mansuy, D., Partoli, J.F., Battioni, P., Lyon, D.K., Finke, R.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7222(1991).
- [3] Neumann, R., Abu-Gnim, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6025(1990).
- [4] Herve, G., Teze, A., *Inorg. Chem.*, **16**, 2115(1977).
- [5] Earnshaw, A., Figgis, B. N., Lewis, J., *J. Chem. Soc.*, (A), 1656(1966).
- [6] Teze, A., Souchay, P., C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C, **276**, 1525(1973).
- [7] Dubicki, L., Martin, R. L., *Austral. J. Chem.*, **22**, 701(1969).
- [8] Katsoulis, D. E., Pope, M. T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1483(1989).

SYNTHESIS OF α -AND β - $K_7[SiW_9O_{37}Fe_3(H_2O)_3] \cdot xH_2O$ AND ITS REACTION IN ORGANIC SOLVENT

Liu Jingfu Zhao Benliang Wang Fuquan Xu Guiying Zhan Xiaopeng

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

The synthesis and reaction in organic solvent of α - and β - $K_7[SiW_9O_{37}Fe_3(H_2O)_3] \cdot xH_2O$ are reported. Coordination molecules of water for both α - and β - $[SiW_9O_{37}Fe_3(H_2O)_3]^{7-}$ anions can be substituted with those ligands that have large affinity for Fe(III) such as SCN^- in toluene. The title heteropolyanions have an ability to catalyze the epoxidation of olefin by PhIO.

Keywords: triferro-nonatungstosilicate trisubstituted Keggin heteropolyanion