

铌和过氧铌取代 Dawson 结构钨磷杂多 配合物的氧化还原性质研究

龚 剑 李国平 王富权 瞿伦玉*

(东北师范大学化学系, 长春 130024)

本文用电化学方法研究了铌和过氧铌一、三取代 Dawson 结构杂多配合物: $\alpha_2\text{-M}_x\text{H}_y\text{P}_2\text{W}_{15}\text{NbO}_{62} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-1, 2, 3-M}_x\text{H}_y\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\alpha_2\text{-M}_x\text{H}_y\text{P}_2\text{W}_{17}(\text{NbO}_2)\text{O}_{61} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-1, 2, 3-M}_x\text{H}_y\text{P}_2\text{W}_{15}(\text{NbO}_2)_3\text{O}_{59} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{K}$, TMA, TEA 和 TBA) 共十六种盐的氧化还原性质. 实验结果表明: 含  配合物中 O_2^{2-} 的不可逆还原波出现在 $-0.2 \sim -0.3\text{V}$ 附近, 它的存在明显地增强了配合物的氧化性能. 配合物的氧化能力随取代铌原子数目的增加而减小.

关键词: Dawson 结构 过氧铌钨磷杂多酸盐 氧化还原

杂多酸(盐)及其衍生物可作为氧化型、酸型、或双功能催化剂⁽¹⁾, 其氧化性可通过组份元素的变更而改变. 含过氧金属离子取代的 Dawson 结构杂多阴离子的氧化还原性质至今未见报道, 它在催化以 H_2O_2 为氧化剂的烯丙基环氧化反应中具有很高的活性和选择性⁽²⁾, 因而研究其氧化还原性有重要意义. 本文在合成了一、三铌取代和过氧铌取代 Dawson 结构钨磷杂多酸衍生物的基础上, 在取代原子数目、抗衡阳离子、过氧离子的存在等对配合物氧化能力的影响进行了研究.

实 验 部 分

一、仪器

BAS-100A 电分析系统(美国 BAS 公司); PL-10 数字式绘图仪(美国 HOUSTON 公司); M303A 静汞滴电极(美国 PRINCETON 公司). 工作电极为汞电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为 Pt 丝. PHS-2 型酸度计. 通氮除氧, 25°C 下, 在支持电解质为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc-NaAc}$, 样品浓度均为 $1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 循环伏安皆为 $\text{pH}=5.2$ 条件下测得, 表中所给均为 K 盐的极谱和循环伏安数据.

二、样品

样品的制备和结构研究见文献[3], 一取代均为 α_2 型异构体, 三取代为 $\alpha\text{-1, 2, 3}$ 位(极位)位异构体. 以下从略.

收稿日期: 1994-07-12.

国家自然科学基金资助项目.

* 通讯联系人.

第一作者: 龚剑, 男, 32 岁, 研究生, 现在吉林市吉林医学院化学室工作. 研究方向: 取代型杂多化合物.

$K_6H (P_2W_{17}NbO_{62}) \cdot 6H_2O$ 、 $(TMA)_6H (P_2W_{17}NbO_{62}) \cdot 4H_2O$ 、 $(TEA)_7 (P_2W_{17}NbO_{62}) \cdot 2H_2O$ 、 $(TBA)_6H (P_2W_{17}NbO_{62})$ (记为 $P_2W_{17}Nb$); $K_7 (P_2W_{17}(NbO_2)O_{61}) \cdot 8H_2O$ 、 $(TMA)_5H_2 (P_2W_{17}(NbO_2)O_{61}) \cdot 30H_2O$ 、 $(TEA)_7 (P_2W_{17}(NbO_2)O_{61}) \cdot 2H_2O$ 、 $(TBA)_7 (P_2W_{17}(NbO_2)O_{61})$ (记为 $P_2W_{17}(NbO_2)$); $K_7H_2 (P_2W_{15}Nb_3O_{62}) \cdot 30H_2O$ 、 $(TMA)_6H_3 (P_2W_{15}Nb_3O_{62}) \cdot 2H_2O$ 、 $(TEA)_8H (P_2W_{15}Nb_3O_{62}) \cdot H_2O$ 、 $(TBA)_8H (P_2W_{15}Nb_3O_{62})$ (记为 $P_2W_{15}Nb_3$); $K_8H (P_2W_{15}(NbO_2)_3O_{59}) \cdot 12H_2O$ 、 $(TMA)_7H_2 (P_2W_{15}(NbO_2)_3O_{59}) \cdot 2H_2O$ 、 $(TEA)_7H_2 (P_2W_{15}(NbO_2)_3O_{59}) \cdot H_2O$ 、 $(TBA)_8H (P_2W_{15}(NbO_2)_3O_{59})$ (记为 $P_2W_{15}(NbO_2)_3$)。其中 $TMA = (CH_3)_4N^+$, $TEA = (C_2H_5)_4N^+$, $TBA = (C_4H_9)_4N^+$ 。

结果与讨论

一、 $\alpha_2-P_2W_{17}Nb$ 与 $\alpha-P_2W_{15}Nb_3$

杂多配合物在电化学分析中通常在电极上都可以发生可逆的或不可逆的还原反应,其极谱图可用作指纹鉴定。对于取代型杂多配合物而言,若取代原子不易还原,通常与原母体具有相近的波形和 $E_{1/2}$,且一般不出现新的还原波,这说明取代后与母体保持同样的还原方式和类似的结构。若取代原子易还原,则波形和波数与母体相比通常要有一定的改变。 $\alpha_2-P_2W_{17}Nb$ 的 $E_{1/2}$ 和波形与母体 $\alpha_2-P_2W_{17}$ 极为相似(见表 1)。但都有部分负移,这是引入了铈原子所致,

表 1 $P_2W_{18-n}Nb_n(n=1,3)$ 的极谱数据 $E_{1/2}(V)^*$
Table 1 Polarographic Data of $P_2W_{18-n}Nb_n(n=1,3)$

compound	wave I	wave II	wave III
$\alpha_2-P_2W_{17}Nb$	-0.44(2e)	-0.65(2e)	-0.88(2e)
$\alpha_2-P_2W_{17}^{(4)}$	-0.44(2e)	-0.59(2e)	-0.85(2e)
$\alpha-P_2W_{15}Nb_3$	-0.51(2e)	-0.66(2e)	-0.89(2e)
$\alpha-P_2W_{15}^{(4)}$	-0.52(4e)	-0.78(2e)	

* pH of base solution is 4.7

在 $0 \sim -1V$ 范围内没有出现新的还原波,说明 $\alpha_2-P_2W_{17}Nb$ 保持着与母体相似的还原方式和结构,同时也说明 Nb 不易还原。对于 $\alpha-P_2W_{15}Nb_3$ 表中给出了三步还原,较母体 $\alpha-P_2W_{15}$ 多一个还原波,说明 Nb 的存在影响着母体的还原方式,尽管 Nb 不参加还原,但由于引入了铈原子,使其第一个原本 4e 的还原波发生了分裂,变成二个 2e 还原波。不同 pH 值下,两种阴离子的 $E_{1/2}$,除第一波分别保持在 -0.42V 和 -0.47V 附近外,其余波均随 pH 值的升高而负移(见表 2),这说明后两步还原过程为得电子同时加合质子过程。用恒电位电解方法测得二种阴离子的三个波的还原电子数均为 2e,即都是三步二电子还原。两种杂多阴离子在不同扫速下的循环伏安数据见表 3。其 ΔE_p 随扫速变化不大,可视两种阴离子的三个还原波为可逆波,对于可逆电极反应, $E_{1/2}$ 对 pH 的斜率 $\partial E_{1/2} / \partial pH$ 为 $-0.059m / n$ (m 和 n 分别为参加反应的质子数和电子数),以 $E_{1/2} \sim pH$ 作图(见图 1),由斜率 $-0.059m / n$ 求得二种阴离子的后二步还原同时都加合二个质子,即:

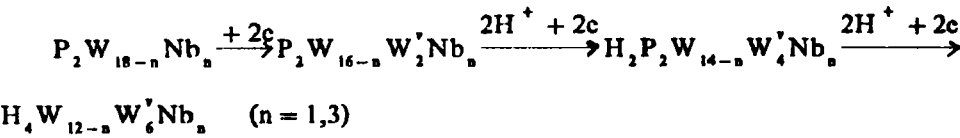


表 2 $\text{P}_2\text{W}_{18-n}\text{Nb}_n(n=1, 3)$ 在不同 pH 值下的 $E_{1/2}(\text{V})$

Table 2 Polarographic Data of $\text{P}_2\text{W}_{18-n}\text{Nb}_n(n=1, 3)$, pH = 3.7~5.7						
pH	$\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Nb}$			$\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3$		
	wave I	wave II	wave III	wave I	wave II	wave III
3.7	-0.46	-0.59	-0.83	-0.47	-0.62	-0.85
4.2	-0.37	-0.62	-0.86	-0.43	-0.63	-0.86
4.7	-0.44	-0.64	-0.88	-0.51	-0.66	-0.89
5.2	-0.43	-0.67	-0.91	-0.48	-0.68	-0.91
5.7	-0.39	-0.70	-0.94	-0.48	-0.72	-0.94

表 3 $\text{P}_2\text{W}_{18-n}\text{Nb}_n(n=1, 3)$ 的循环伏安数据(V)

Table 3 Cyclic Voltammetric Data of $\text{P}_2\text{W}_{18-n}\text{Nb}_n(n=1, 3)$										
compound	speed (mV / s)	wave I			wave II			wave III		
		E_{pc}	E_{pa}	ΔE_p	E_{pc}	E_{pa}	ΔE_p	E_{pc}	E_{pa}	ΔE_p
$\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Nb}$	50	-0.492	-0.453	0.039	-0.722	-0.676	0.046	-0.971	-0.888	0.083
	100	-0.495	-0.458	0.037	-0.720	-0.679	0.041	-0.976	-0.894	0.082
	200	-0.516	-0.476	0.040	-0.720	-0.678	0.042	-0.984	-0.886	0.098
$\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3$	50	-0.620	-0.510	0.110	-0.731	-0.685	0.046	-0.968	-0.915	0.053
	100	-0.617	-0.511	0.106	-0.727	-0.688	0.039	-0.971	-0.910	0.061
	200	-0.615	-0.507	0.108	-0.727	-0.688	0.039	-0.986	-0.905	0.081

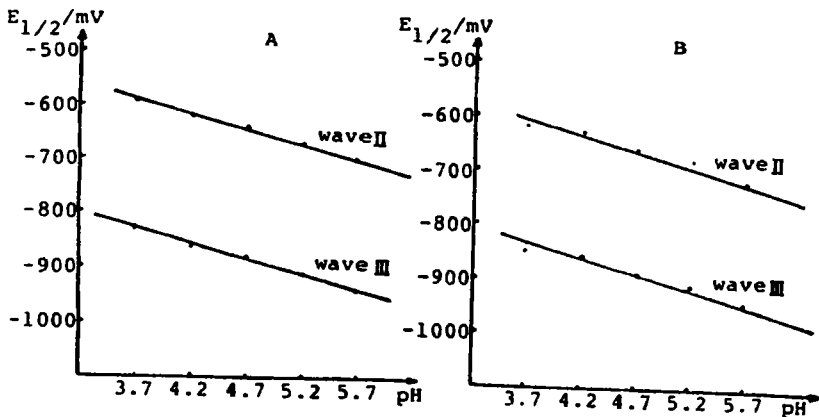


图 1 $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Nb}$ (A)与 $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3$ (B)的 $E_{1/2}\sim\text{pH}$ 关系

Fig. 1 $E_{1/2}\sim\text{pH}$ relation of $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Nb}$ (A) and $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3$ (B)

由表 2 可知,无论哪一个波,其铌的三取代 $E_{1/2}$ 较一取代的 $E_{1/2}$ 都有微小的负移,可见随着取代原子数目的增多其氧化能力略有减弱,这是由于取代原子数目增多其配合物的碱度增大,表面负电荷密度增大的原因所致。

二、 α_2 - $P_2W_{17}(NbO_2)$ 与 α - $P_2W_{15}(NbO_2)_3$

两种阴离子不同 pH 值下的 $E_{1/2}$ 见表 4,它们都具有四个还原波,恒电位电解法测得两种阴离子的四个还原波均为 $2e$ 还原波,由不同扫速下循环伏安数据(表 5)和 CV 图(图 2)可知:第一波为不可逆波,是过氧离子 O_2^{2-} 的还原波^[5],第二波为准可逆过程,三、四波为可逆波。由于随着 pH 值的增加,后二波的 $E_{1/2}$ 负移,说明后二步还原的同时获得质子。作图求得 $\partial E_{1/2} / \partial pH$ (见图 3),由 $-0.059m/n$ 可知二种阴离子的后两步还原的同时需加合 $m=2$ 个质子。三取代配合物的 $E_{1/2}$ 与一取代配合物的相应 $E_{1/2}$ 比较,都发生了部分负移,说明氧化能力 $P_2W_{17}(NbO_2) > P_2W_{15}(NbO_2)_3$ 。

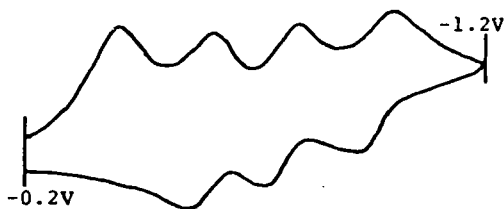
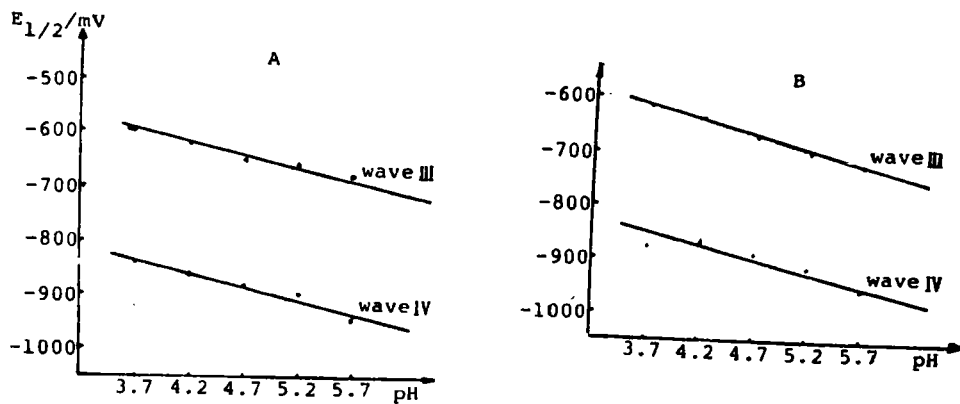
同种阴离子的各种盐(K、TMA、TEA、TBA)的 $E_{1/2}$ 基本相同,说明抗衡阴离子对 $E_{1/2}$ 基本没有影响。

表 4 pH=3.7~5.7 间 $P_2W_{18-n}(NbO_2)_n(n=1,3)$ 的极谱数据 $E_{1/2}(V)$
Table 4 Polarographic Data of $P_2W_{18-n}(NbO_2)_n(n=1,3)$ pH=3.7~5.7

pH	α_2 - $P_2W_{17}(NbO_2)$				α - $P_2W_{15}(NbO_2)_3$			
	wave I	wave II	wave III	wave IV	wave I	wave II	wave III	wave IV
3.7	-0.22	-0.43	-0.60	-0.84	-0.23	-0.48	-0.62	-0.88
4.2	-0.20	-0.37	-0.62	-0.86	-0.40	-0.51	-0.64	-0.87
4.7	-0.21	-0.35	-0.65	-0.88	-0.39	-0.52	-0.67	-0.89
5.2	-0.18	-0.35	-0.66	-0.90	-0.35	-0.54	-0.70	-0.91
5.7	-0.16	-0.32	-0.68	-0.95	-0.32	-0.56	-0.72	-0.95

表 5 $P_2W_{18-n}(NbO_2)_n(n=1,3)$ 的循环伏安数据(V)
Table 5 Cyclic Voltammetric Data of $P_2W_{18-n}(NbO_2)_n(n=1,3)$

compound	speed (mV/s)	wave I			wave II			wave III			wave IV		
		E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p	E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p	E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p	E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p
α_2 - $P_2W_{17}(NbO_2)$	50	-0.264	-	-	-0.414	-0.270	0.144	-0.698	-0.645	0.053	-0.934	-0.869	0.065
	100	-0.281	-	-	-0.418	-0.231	0.187	-0.694	-0.647	0.047	-0.931	-0.867	0.064
	200	-0.270	-	-	-0.423	-0.219	0.104	-0.692	-0.647	0.045	-0.932	-0.868	0.064
α - $P_2W_{15}(NbO_2)_3$	50	-0.405	-	-	-0.604	-0.564	0.040	-0.778	-0.730	0.048	-0.985	-0.923	0.062
	100	-0.395	-	-	-0.606	-0.568	0.038	-0.776	-0.734	0.042	-0.983	-0.931	0.052
	200	-0.407	-	-	-0.603	-0.579	0.024	-0.776	-0.731	0.045	-0.983	-0.924	0.059

图2 $P_2W_{15}(NbO_2)_3$ 的循环伏安曲线Fig. 2 Cyclic-voltammogram of $P_2W_{15}(NbO_2)_3$ 图3 $P_2W_{17}(NbO_2)(A)$ 与 $P_2W_{15}(NbO_2)_3(B)$ 的 $E_{1/2} \sim pH$ 关系Fig. 3 $E_{1/2} \sim pH$ relation of $P_2W_{17}(NbO_2)(A)$ and $P_2W_{15}(NbO_2)_3(B)$

三、 $P_2W_{17}Nb$ 与 $P_2W_{17}(NbO_2)$ 、 $P_2W_{15}Nb_3$ 与 $P_2W_{15}(NbO_2)_3$

从以上数据分析可以看到, 过氧铌取代配合物的 $E_{1/2}$ 比铌取代配合物的 $E_{1/2}$ 在 $-0.3V$ 附近多出一个还原波, 经恒电位电解法测得它是 $2e$ 不可逆还原波, 被视为 O_2^{2-} 的还原波。总体上看, 此波随着 pH 值的增大而正移, 即 pH 值增大其氧化能力增强。此波的存在对离其较近的第二波有一定的影响, 而对第三、第四波基本无影响。如 $\alpha_2-P_2W_{17}Nb$ 与 $\alpha_2-P_2W_{17}(NbO_2)$ 相比, $-0.3V$ 左右 O_2^{2-} 还原波的存在, 使得原来的第一波正移, 同时变成不可逆; $\alpha-P_2W_{15}Nb_3$ 与 $\alpha-P_2W_{15}(NbO_2)_3$ 相比, 尽管 O_2^{2-} 还原波的存在, 没能使原来的第一波正移(可能与母体 $\alpha-P_2W_{15}$ 第一波的分裂有关), 但同样使原来可逆还原的第一波变为不可逆还原。

综上所述, 引入 Nb 原子基本上不改变母体还原的总电子数, 但可部分改变其还原方式, 当有 O_2^{2-} 存在时, 在 $-0.3V$ 左右有一特殊的不可逆还原波, 它的存在增强了杂多阴离子的氧化能力, 可望在催化烯烃环氧化的有机反应中提高其催化活性。

参 考 文 献

- [1] 翟伦玉、刘景福, 自然杂志, 9, 21(1986).
- [2] Drooge, M. W., Finke, R. G., *J. Mol. Catal.*, 69, 323(1991).
- [3] 翟伦玉、龚 剑等, 第二届全国配位化学会议论文摘要集, 232 页, (1993).
- [4] Contant, R., *Inorg. Synth.*, 27, 104(1990).
- [5] Pope, M. T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Spring-Verlay, New York, p. 133(1983).

STUDY ON REDOX PROPERTY OF NIOBIUM AND PEROXYNIOBIUM SUBSTITUTED TUNGSTOPHOSPHATES WITH DAWSON STRUCTURE

Gong Jian Li Guoping Wang Fuquan Qu Lunyu
(Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

The studies on redox properties of niobium and peroxyniobium substituted tungstophosphoric heteropoly complexes with Dawson structure: $\alpha_2\text{-M}_4\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{17}\text{NbO}_{62} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-1,2,3-M}_4\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\alpha_2\text{-M}_4\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{17}(\text{NbO}_2)\text{O}_{61} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $\alpha\text{-1, 2, 3-M}_4\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{15}(\text{NbO}_2)_3\text{O}_{59} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{TMA}, \text{TEA}, \text{TBA}$) in aqueous solution were made by electrochemistry methods. The experiment results indicate that reduced waves of peroxyions are in the range of 0.2–0.3V, the presence of peroxyniobium(NbO_2) increases the oxidizing power of heteropoly complexes; the oxidizing power of complexes decreases as niobium atom number increases.

Keywords: Dawson structure peroxyniobotungstophosphate redox property