

十一钨钛杂多酸盐 $M_nXW_{11}TiO_{40}$ ($X=Si, B, Zn$) 的合成及其氧化还原性质

陈亚光 朱志平 赵玉英 吴洪达 李顺玉 刘景福

(东北师范大学化学系, 长春 130024)

本文报道了十一钨钛杂多酸盐 $M_nXW_{11}TiO_{40} \cdot xH_2O$ ($X=B, Si, Zn$; $M=K, H$) 的合成方法及其氧化还原性质。三种杂多酸盐的 ^{183}W NMR 谱均是六线谱, 表明其阴离子仍保持 Keggin 结构。合成的化合物对烯烃环氧化反应具有催化作用。

关键词:

十一钨钛杂多酸盐

氧化还原

合成

杂多酸

分类号:

O614.4

杂多化合物的组成改变能调变其酸性、氧化还原性质等, 因此, 混合型杂多化合物的研究近二十年来十分活跃。钛的杂多化合物由于其独特的光催化活性^[1]和抗病毒活性受到人们的重视。据报道, $PW_{10}Ti_2O_{40}^{10-}$ 的盐可能作为抗艾滋病药物^[2]。目前, 在单取代钛的杂多化合物中, 文献已有报道的只有 $PW_{11}Ti^{[3]}$ 及 $P_2W_{11}Ti^{[4]}$ 。本文继报道了 $FeW_{11}Ti$ 、 $CrW_{11}Ti$ ^[5] 及 $CoW_{11}Ti$ ^[6] 后, 报道以 B、Si 和 Zn 为中心原子的十一钨钛杂多化合物的合成、表征及其氧化还原性质, 为研究钛杂多化合物的应用提供化合物的选择。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Alpha-Centauri 红外光谱仪, Model 384B 极谱仪, DU-8B Beckman 分光光度计, Unity-400 核磁共振仪, Leeman Labs 等离子体发射光谱仪, PE3030 原子吸收分光光度计, 723 型分光光度计。

所用试剂均为分析纯级。

1.2 化合物的制备

1.2.1 十一钨钛硅酸盐 $K_3SiW_{11}TiO_{40} \cdot 16H_2O$ 的制备

按文献^[7]方法制备 $\alpha-K_3SiW_{11}O_{39} \cdot 13H_2O$ 的制备。

将 6 g (1.86 mmol) SiW_{11} 溶于 50 ml 水中, 滴加含 0.5 g (2.1 mmol) 硫酸钛的硫酸溶液 10 ml, 搅拌 0.5 h, 加入固体 KCl 2 g (27 mmol)。在 4℃ 下放置至析出白色晶体。产品在水中重结晶, 产率约为 66%。

收稿日期: 1998-01-26。 收修改稿日期: 1998-05-05。

国家自然科学基金(No. 29571008)资助项目。

通讯联系人。

第一作者: 陈亚光, 女, 42 岁, 博士, 副教授, 研究方向: 多酸化学。

1.2.2 十一钨钛硼酸盐 $K_6HBW_{11}TiO_{40} \cdot 14H_2O$ 的制备。

按文献^[8]方法合成 $\alpha-K_7BW_{11}O_{39}H_2 \cdot 13H_2O$ (略记为 BW_{11}), 用极谱和红外光谱检验。

将 6 g (1.91 mmol) BW_{11} 分批地加到剧烈搅拌的硫酸钛 (0.5 g, 2.1 mmol) 的硫酸溶液 (50 ml) 中, 全部加入后继续搅拌 0.5 h。滤除少量不溶物。向滤液中加入 KCl 饱和溶液 10 ml (2.4 g, 32 mmol)。于 4℃ 下放置到析出白色固体。产物在 pH=5.5 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中重结晶, 产率 36%。

1.2.3 十一钨钛锌酸盐 $K_5H[H_2ZnW_{11}O_{40}Ti] \cdot 35H_2O$ 的制备

将 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (36.3 g, 0.11 mol) 溶于 100 ml 水, 用冰醋酸调溶液的 pH 值至 6.3。将溶液加热至 80℃, 加入 $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ 溶液 10 ml (2.2 g, 0.01 mol), 在搅拌中滴入硫酸钛 (4.8 g, 20 mmol) 的硫酸溶液 (pH=1)。过滤后, 加入固体 KCl (15 g, 0.2 mol)。产品在热水中重结晶, 产率 54%。

1.2.4 十一钨(过氧钛)硅酸盐 $K_6[SiW_{11}O_{39}(TiO_2)] \cdot 12H_2O$ 的制备

向 $K_6[SiW_{11}TiO_{40}]$ (2 g, 0.69 mmol) 的溶液中滴加 6 ml 1.5 mol·L⁻¹ 的 H_2O_2 溶液, 室温反应 15 min 后, 加入少许固体 KCl。在 4℃ 下放置, 析出橙黄色晶体。

1.3 化学分析

钨用 8-羟基喹啉-丹宁酸-甲基紫重量法, 钛用 H_2O_2 分光光度法, 钾用原子吸收光谱法, Si、B、Zn 用等离子体发射光谱法测定。水含量用热重法测定。过氧离子用碘化钾-硫代硫酸钠滴定法测定。分析结果列于表 1。

表 1 元素分析数据
Table 1 Elemental Analysis Data

	K	X	W	Ti	O ₂ ²⁻	% H ₂ O
$K_6[SiW_{11}TiO_{40}] \cdot 16H_2O$	7.4 (7.2)	0.90 (0.86)	61.4 (62.0)	1.5 (1.5)		8.7 (8.4)
$K_6[HBW_{11}TiO_{40}] \cdot 14H_2O$	7.6 (7.3)		63.7 (63.0)	1.5 (1.5)		8.7 (8.1)
$K_5H[H_2ZnW_{11}TiO_{40}] \cdot 35H_2O$	5.3 (5.4)	1.9 (1.8)	56.1 (56.1)	1.4 (1.3)		17.9 (18.0)
$K_6[SiW_{11}O_{39}(TiO_2)] \cdot 12H_2O$	7.4 (7.3)	0.80 (0.87)	63.3 (63.1)	1.4 (1.5)	0.95 (1.0)	6.8 (6.7)

calculation value in parentheses

2 结果与讨论

2.1 阴离子的结构表征

标题杂多阴离子的结构用不同的谱学方法进行了研究。

标题化合物的红外振动频率数据列于表 2。

由表 2 可见: (1) 与 SiW_{12} 、 BW_{12} 及 ZnW_{12} 的 IR 谱对比, 标题化合物的 IR 谱显示出 Keggin 型杂多阴离子的特征峰, 表明合成化合物仍保留 Keggin 结构的基本骨架。(2) 由于钛原子的取代及阴离子负电荷的增加, 使 W-Oc-W 键的吸收峰发生劈裂。这是取代型杂多阴离子的 IR 谱常见的现象。

标题化合物的紫外光谱数据列于表 3。合成化合物在紫外光谱区呈现出两个强的荷移跃迁峰。能量较高的吸收峰归属于 $Od \rightarrow W$ 跃迁, 能量较低的为 $O(b/c) \rightarrow W$ 跃迁。从两个吸收峰的

最大吸收峰位可知,合成化合物的阴离子具有 Keggin 结构。因为具有 Keggin 结构的杂多阴离子的紫外光谱的特征吸收峰出现在 190 nm 和 260 nm 附近^[10]。

表 2 化合物的红外光谱数据

Table 2 IR Data of Compounds

compounds	$\nu_{as}(W-O_d)$	$\nu_{as}(X-O_a)$	$\nu(W-O_b-W)$	$\nu(W-O_c-W)$
$SiW_{11}Ti$	968	913	870	851, 784
$BW_{11}Ti$	956	915	895	795, 828
$ZnW_{11}Ti$	933	890	857	690, 757
$\alpha-SiW_{12}^{2-}$	980	925	894, 828	780
$\alpha-BW_{12}$	960	914	902	810
ZnW_{12}	940		874	766

表 3 化合物的紫外光谱数据

Table 3 UV Data of Compounds

compound	$SiW_{11}Ti$		$BW_{11}Ti$		$ZnW_{11}Ti$	
peak maxima/nm	195	259	198	267	196	260
molar absorptivity	8.7×10^4	4.1×10^4	8.5×10^4	3.9×10^4	8.5×10^4	4.0×10^4

合成化合物的 ^{183}W NMR 谱示于图 1。这些化合物的 ^{183}W NMR 谱都是由六线峰组成的。具有 Keggin 结构的杂多阴离子 SiW_{12} 、 BW_{12} 和 ZnW_{12} 由于在阴离子中钨原子的配位环境的等同性,其 ^{183}W NMR 谱呈现一个单一峰。当 XW_{12} 降解失去一个 WO 基而生成 $XW_{11}O_{39}$ 阴离子时,其对称性由 T_d 降为 C_s , 它的特征的 ^{183}W NMR 谱就是六线谱^[10]。合成化合物的 ^{183}W NMR 谱表明,取代金属钛原子占据 XW_{11} 阴离子的八面体空位,生成具有 Keggin 结构的杂多阴离子。

2.2 氧化还原性质

$SiW_{11}Ti$ 和 $ZnW_{11}Ti$ 在不同 pH 时的 CV 数据及 CV 图分别列于表 4 和图 2。为比较起见也列入了 SiW_{11} 、 BW_{11} 和 PW_{11} 的数据。由此可见:(1) XW_{11} 在 0~1.1 V 范围内,其 CV 图呈现两对峰,对应于两步两电子钨还原过程^[7]。在相同的条件下, $XW_{11}Ti$ 的 CV 图又出现一对新峰。为确定此对新峰的归属,对 $SiW_{11}Ti$ 和 $ZnW_{11}Ti$ 分别在 -0.6 和 -0.7 V 进行了恒电位电解,电解 2 h 后,电解液从无色变为紫色,其可见光谱在 550 nm 出现吸收峰。在电解过程中所消耗的库仑电量相当于转移一个电子,由此可确定此对新峰归属为 $XW_{11}Ti$ 阴离子中

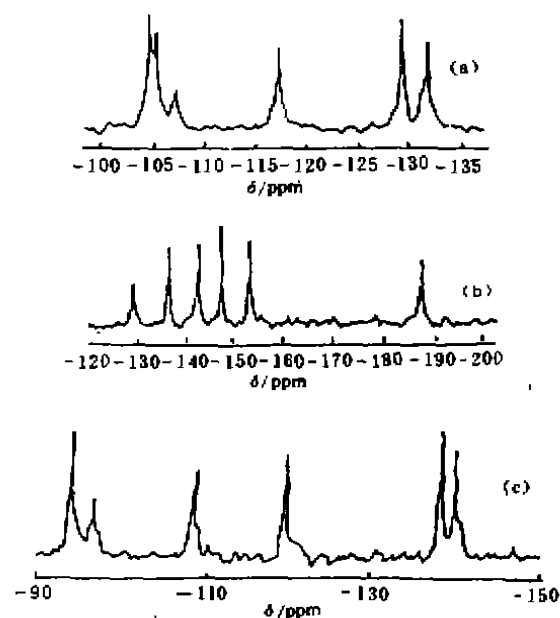


图 1 $SiW_{11}Ti$ (a)、 $BW_{11}Ti$ (b) 和 $ZnW_{11}Ti$ (c) 的 ^{183}W NMR 谱

Fig. 1 ^{183}W NMR spectra of $SiW_{11}Ti$ (a), $BW_{11}Ti$ (b) and $ZnW_{11}Ti$ (c) chemical shifts (δ /ppm) are a: -104.8, -105.6, -107.4, -117.5, -129.5, -131.9
b: -129.5, -136.7, -143.3, -148.1, -154.0, -187.5
c: -93.2, -93.6, -108.0, -119.0, -137.9 and -139.7

Ti(IV) 的还原。另两对峰对应于 W(VI) 的还原。(2) XW_{11} 的两步两电子钨的还原是可逆的,但

$XW_{11}Ti$ 的峰电位差变化较大,有的明显偏差可逆反应的峰电位差,可认为 $XW_{11}Ti$ 中 $W(VI)$ 的还原已由 XW_{11} 中的可逆反应变为半可逆反应。(3)在 $pH 4.7 \sim 6.2$ 范围内,随溶液 pH 增加,两个峰的阴极峰电位移向负值,表明钨的还原伴随着杂多阴离子的质子化。

表 4 化合物的循环伏安数据

Table 4 CV Data of Compounds

pH	$E_p(mV)$	SiW ₁₁		PW ₁₁		BW ₁₁	
4.7	c	747	902	730	858	836	962
	a	713	871	700	828	800	944
	ΔE_p	34	31	30	30	36	18
pH	$E_p(mV)$	SiW ₁₁ Ti		ZnW ₁₁ Ti			
3.7	c	714	925	721		818	
	a		800	689		766	
4.2	c	747	943	771		857	
	a	682	838	736		807	
4.7	c	630	979	687	812	906	
	a	579	878	656	768	858	
5.2	c	642	1008	694	856	966	
	a	577	925	674	811	914	
5.7	c	672	1043	700	888	1006	
	a	573	747	696	810	952	

2.3 过氧化物的生成和性质

$XW_{11}Ti$ 均能与 H_2O_2 溶液作用生成黄色溶液。现以 $SiW_{11}Ti$ 为例表征其与 H_2O_2 反应产物的性质。

$SiW_{11}Ti$ 与 H_2O_2 反应产物[记为 $SiW_{11}(TiO_2)$]的电子吸收光谱示于图 3。从图 3 可见,

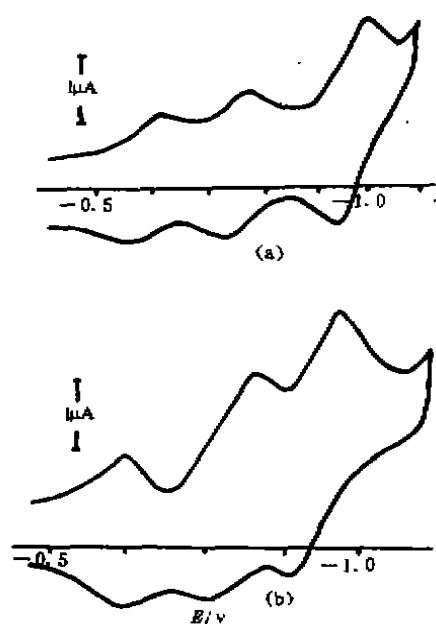


图 2 $SiW_{11}Ti$ (a)和 $ZnW_{11}Ti$ (b)的 CV 曲线
Fig. 2 CV curves of $SiW_{11}Ti$ (a) and $ZnW_{11}Ti$ (b)
scanning rates $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $pH \approx 5.2$

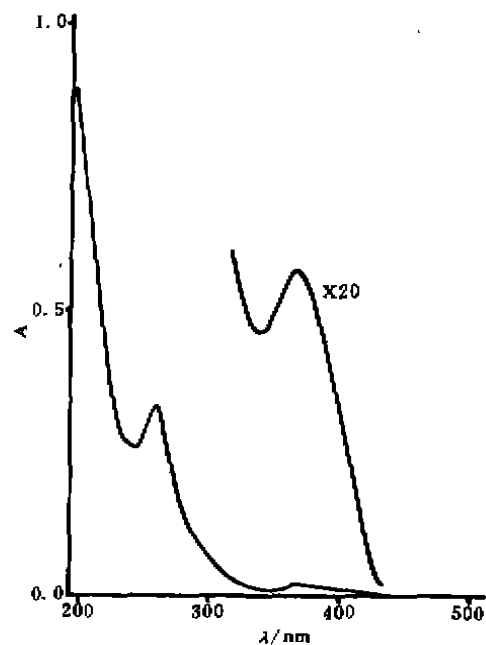


图 3 $SiW_{11}(TiO_2)$ 的电子光谱
Fig. 3 Electronic spectrum of $SiW_{11}(TiO_2)$

$SiW_{11}(TiO_2)$ 的电子吸收光谱除在 198 和 259 nm 处存在与 $SiW_{11}Ti$ 相似的两个 $O \rightarrow W$ 荷移跃迁峰外, 还在 387 nm 处呈现一个吸收峰。为确定此吸收峰的归属, 测定了 $CoW_{11}Ti$ 、 $TiW_{11}Co$ 、 $SiW_{11}Ti$ 、 $Ti(SO_4)_2$ 及 SiW_{11} 分别与 H_2O_2 溶液混合后的电子吸收光谱, 结果表明, 只有含 Ti 的化合物与 H_2O_2 作用后才产生峰位相似的吸收峰, 这表明 $SiW_{11}(TiO_2)$ 的吸收峰是由于过氧离子与 Ti(IV) 结合, 而不是与 W 结合产生的。这与 $SiW_{11}(TiO_2)$ 的分析数据也是吻合的。

对比 $SiW_{11}Ti$ 和 $SiW_{11}(TiO_2)$ 的 IR 光谱可知, $SiW_{11}(TiO_2)$ 的 IR 光谱除存在与 $SiW_{11}Ti$ 相似的红外吸收频率外, 还存在吸收频率为 713 和 613 cm^{-1} 的吸收带, 这些吸收带是与过氧钛键相联系的。 $PW_{11}(TiO_2)$ 的过氧钛吸收峰出现在 713 和 620 cm^{-1} 处^[1]。 $SiW_{11}(TiO_2)$ 的 IR 光谱表明, 此过氧阴离子仍保持着 Keggin 结构。

$SiW_{11}(TiO_2)$ 的 ^{181}W NMR 谱也是由 6 个峰组成的, 其化学位移值分别为 -104.0, -110.2, -114.4, -129.8, -131.0, -142.2。这表明 $SiW_{11}Ti$ 与 H_2O_2 作用生成 $SiW_{11}(TiO_2)$ 后, 其阴离子结构没有改变, 仍保持 C_s 对称性。

$SiW_{11}Ti$ 和 $SiW_{11}(TiO_2)$ 的导数脉冲伏安数据 (DPV) 列于表 5, 从表 5 可见, $SiW_{11}(TiO_2)$ 的还原电位与 $SiW_{11}Ti$ 区别不大, 表明阴离子加合过氧离子后, 对 W 的还原几乎没有影响, 只是在正电位 0.9~1.0 V 之间多一个过氧离子还原峰。因此 $SiW_{11}(TiO_2)$ 具有氧化性。当 $SiW_{11}(TiO_2)$ 与 Ph_3P 作用时, Ph_3P 被氧化成 Ph_3PO (^{13}C NMR 确认), 而过氧阴离子逐渐被还原成 $SiW_{11}Ti$ 。 $SiW_{11}(TiO_2)$ 与 Ph_3P 反应过程中可见光谱的变化示于图 4。

由于 $XW_{11}Ti$ 易与 H_2O_2 作用生成 $XW_{11}(TiO_2)$, 而后者又具有氧化性, 因此可将 $XW_{11}Ti$ 用于 H_2O_2 氧化体系作为氧原子的转移剂。表 6 概述了 $ZnW_{11}Ti$ 作为氧原子转移剂在烯烃环氧化反应中的催化作用。实验表明, 若无催化剂时, 此反应不能发生。

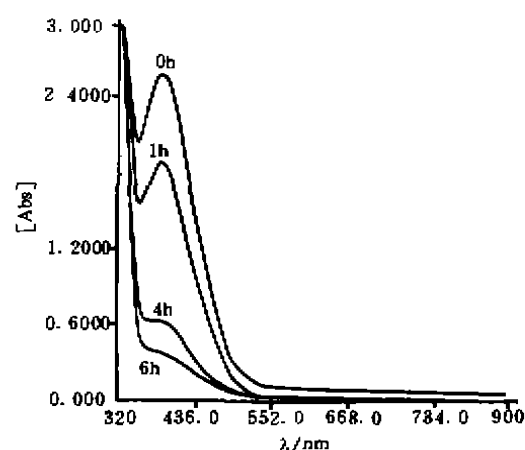


图 4 $SiW_{11}(TiO_2)$ 和 Ph_3P 反应液的可见光谱
Fig. 4 Visible spectrum of reaction solution of $SiW_{11}(TiO_2)$ and Ph_3P

表 5 $SiW_{11}(TiO_2)$ 和 $SiW_{11}Ti$ 的导数脉冲伏安的峰电位
Table 5 DPV Peak Potentials (V) of $SiW_{11}(TiO_2)$ and $SiW_{11}Ti$

pH	$SiW_{11}(TiO_2)$			$SiW_{11}Ti$	
	1	2	3	1	2
3.7	0.932	-0.720	-0.930	-0.721	-0.932
4.2	0.952	-0.750	-0.976	-0.752	-0.976
4.7	0.964	-0.800	-1.008	-0.776	-1.004
5.2	0.984	-0.828	-1.040	-0.801	-1.040
5.7	0.980	-0.828	-1.072	-0.821	-1.072

表 8 ZnW_{11}Ti 的催化氧化作用Table 8 Catalytic Oxygenation Substrate Survey for ZnW_{11}Ti ^a

substrate	oxidant	catalyst	main product	yield / %
cyclohexene	phlo	ZnW_{11}Ti	epoxide	80
styrene	phlo	ZnW_{11}Ti	styrene oxide	67
trans-stilbene	phlo	ZnW_{11}Ti	trans-stilbene oxide	78
allyl alcohol	30 % H_2O_2	ZnW_{11}Ti	glycerol ^b	90
maleic acid	30 % H_2O_2	ZnW_{11}Ti	cis-epoxy succinate	77

^aReaction condition for alkene epoxidation: substrate; oxidant; catalyst = 500 : 10 : 1 (mole); solvent: 4 ml of CH_2Cl_2 + MeCN (1 : 1); reaction time 2 h; room temperature

^bExperimental procedure was performed according to literature methods of [12] and [13].

参 考 文 献

- [1] Yamase T., Sugeta M. *Inorg. Chem. Acta*, **1990**, **172**, 131.
- [2] Toke Y. *Antarct. Res.*, **1981**, **15**, 113.
- [3] Knoth W. H., Dornaille P. J. *Inorg. Chem.*, **1983**, **22**, 198.
- [4] Keans J. F. W., Ugan M. D., Lu Y. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, **107**, 6714.
- [5] CHEN Ya-Guang, LIU Jing-Fu *Polyhedron*, **1996**, **15**, 343.
- [6] CHEN Ya-Guang, LIU Jing-Fu *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **1987**, **27**, 239.
- [7] Teze A., Herve G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1977**, **39**, 999.
- [8] FU Guo-Yi (付国义), WANG En-Bo (王恩顺), LIU Jing-Fu (刘景福) *Yingyong Huaxue (Chinese Applied Chemistry)*, **1989**, **8**, 16.
- [9] Rocchiccioli-Deltcheff C., Fournier M., Franck R. *Inorg. Chem.*, **1983**, **22**, 207.
- [10] Acerete R., Hammer C. F., Baker L. C. W. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, **104**, 5384.
- [11] Yamase T., Ozeki T., Motomura S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**, **65**, 1453.
- [12] Drooge M. W., Finke R. G. *J. Mol. Catal.*, **1981**, **80**, 323.
- [13] Watanabe M., Kasano K., Uemura M. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp* 63 14, 778, **1988**.

SYNTHESIS AND REDOX PROPERTIES OF UNDECATUNGSTOTIT- ANO HETEROPOLY COMPOUNDS $\text{M}_x\text{XW}_{11}\text{TiO}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Si}, \text{B}, \text{Zn}$; $\text{M}=\text{K}, \text{H}$)

CHEN Ya-Guang ZHU Zhi-Ping ZHAO Yu-Ying WU Hong-Da LI Sun-Yu LIU Jing-Fu
(Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

Synthetic method and redox properties of undecatungstotitanoheteropoly compounds $\text{M}_x\text{XW}_{11}\text{TiO}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Si}, \text{B}, \text{Zn}$; $\text{M}=\text{K}, \text{H}$) were reported here. Their ^{183}W NMR spectra all consist of six lines, showing that the anions in the compounds have Keggin structure. And these compounds can catalyze epoxidation reaction of olefine

Keywords: undecatungstotitanoheteropoly compounds redox property synthesis